

## 해설

# 질산제조 플랜트 N<sub>2</sub>O 제거용 촉매기술: 적용위치별 기술옵션

김 문 현\*

대구대학교 환경공학과

(2011년 10월 5일 접수; 2011년 11월 11일 수정; 2011년 12월 9일 채택)

## Catalytic Technologies for Nitric Acid Plants N<sub>2</sub>O Emissions Control: In-Duct-Dependent Technological Options

Moon Hyeon Kim\*

Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

(Manuscript received 5 October, 2011; revised 11 November, 2011; accepted 9 December, 2011)

### Abstract

A unit emission reduction of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) from anthropogenic sources is equivalent to a 310-unit CO<sub>2</sub> emission reduction because the N<sub>2</sub>O has the global warming potential (GWP) of 310. This greatly promoted very active development and commercialization of catalysts to control N<sub>2</sub>O emissions from large-scale stationary sources, representatively nitric acid production plants, and numerous catalytic systems have been proposed for the N<sub>2</sub>O reduction to date and here designated to Options A to C with respect to in-duct-application scenarios. Whether or not these Options are suitable for N<sub>2</sub>O emissions control in nitric acid industries is primarily determined by positions of them being operated in nitric acid plants, which is mainly due to the difference in gas temperatures, compositions and pressures. The Option A being installed in the NH<sub>3</sub> oxidation reactor requires catalysts that have very strong thermal stability and high selectivity, while the Option B technologies are operated between the NO<sub>2</sub> absorption column and the gas expander and catalysts with medium thermal stability, good water tolerance and strong hydrothermal stability are applicable for this option. Catalysts for the Option C, that is positioned after the gas expander thereby having the lowest gas temperatures and pressure, should possess high deN<sub>2</sub>O performance and excellent water tolerance under such conditions. Consequently, each deN<sub>2</sub>O technology has different opportunities in nitric acid production plants and the best solution needs to be chosen considering the process requirements.

**Key Words** : Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O), Nitric acid plants, Catalytic emission controls, Process-gas options, Tail-gas options

### 1. 서론

아산화질소(N<sub>2</sub>O)는 독성이 없고, 대도시의 대기 내에서 일어나는 광화학스모그반응과는 무관하기 때문

에 대기오염물질에 포함시키지는 않고 있으며 우리나라를 포함해 미국, 유럽연합 등의 선진국에서도 이에 대한 배출허용기준과 같은 법적 규제제도는 실행되지 않고 있다(Yang과 Kim, 2006). N<sub>2</sub>O는 유엔기후변화협약의 부속의정서인 교토의정서(Kyoto Protocol)에서 지구온난화를 방지하기 위해 규정된 6 종류의 온실가스 - 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 메탄(CH<sub>4</sub>), 아산화질소(N<sub>2</sub>O), 수소불화탄소(HFCs), 과불화탄소(PFCs), 육

\*Corresponding author : Moon Hyeon Kim, Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea  
Phone: +82-53-850-6693  
E-mail: moonkim@daegu.ac.kr

불화황(SF<sub>6</sub>) - 중의 하나이고, 동 의정서에 의해 선진국들은 Phase I(2008 ~ 2012년) 기간에 온실가스 배출량을 1990년 대비 평균 5.2%를 의무적으로 감축해야 한다(Wigley, 1998; UN, 1998). 2002년 11월 8일에 비준한 우리나라는 1997년 교토의정서 채택 당시에 개도국으로 분류되어 Phase I(2008 ~ 2012)에서는 온실가스 의무감축량을 면제받았으나(Kim, 2008), Phase II(2013 ~ 2018년)에서는 면제국 지위 유지여부가 불투명한 상태이다.

N<sub>2</sub>O는 토양이나 물 속의 박테리아에 의해 nitrate가 분해되는 과정, open burning에 의한 바이오매스 연소 등과 같은 자연 발생원(natural source) 외에도, 비료살포 등을 포함하는 농업활동, 화학산업(질산, 아디픽산, 카프로락탐 제조 플랜트 등), 연소시설, 자동차, 하·폐수처리시설 등의 인위적인 배출원(anthropogenic source)으로부터의 발생량(Perez-Ramirez 등, 2002, 2003)이 전체의 약 35% 정도를 차지한다. CO<sub>2</sub>의 지구온난화지수(global warming potential, GWP)를 1로 나타낼 때, N<sub>2</sub>O의 GWP 값은 310이므로, 상기의 배출원들로부터 발생한 N<sub>2</sub>O가 대기 중에 존재할 때 지구온난화를 유발하는 효과는 CO<sub>2</sub>에 비해 310배이다(IPCC, 2001; Perez-Ramirez 등, 2002). CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O의 GWP 값들과 이들의 분자량에 기초할 때, 산업공정들로부터 배출되는 N<sub>2</sub>O를 1 톤 저감한다면 이는 CO<sub>2</sub>를 310 톤 저감하는 것과 동일하다. 이러한 사실은 N<sub>2</sub>O 배출감축을 통해 막대한 양의 CO<sub>2</sub> 감축효과를 달성할 수 있음을 의미하므로, 상기의 인위적인 주요 N<sub>2</sub>O 배출원들 중에서도 특히 N<sub>2</sub>O 배출량이 많고 이의 제거를 위한 배출제어기술을 적용하기에 상대적으로 용이한 질산, 아디픽산, 카프로락탐 제조 플랜트 등과 같은 화학산업분야에서 N<sub>2</sub>O 제거용 촉매기술에 대한 관심이 집중되었다.

인위적인 N<sub>2</sub>O 총배출량의 50%는 상술한 농업활동으로부터 발생되고, 나머지 50%는 질산제조공정, 아디픽산 제조공정, 카프로락탐 제조공정, 화석연료 연소, 바이오매스 연소, 하·폐수처리 등이 차지한다(Perez-Ramirez 등, 2002, 2003). 이 중에서 농업활동, 바이오매스 연소, 하수처리의 경우에는 N<sub>2</sub>O 배출제어를 위한 기술적용이 현실적으로 어려운 측면이 있지만, 질산제조공정, 아디픽산 제조공정, 카프로락탐

제조공정, 화석연료 연소공정 등과 같은 N<sub>2</sub>O 배출원들은 효과적인 배출제어기술을 적용할 수 있다(Kim, 2011). N<sub>2</sub>O 배출제어기술의 적용이 가능한 상기의 주요 배출원들로부터 배출되는 배기가스의 조성과 특성에 대해서는 이미 상세한 조사와 분석이 수행되었고(Kim, 2011), 배출원별 deN<sub>2</sub>O 기술의 적합성 여부는 일차적으로 배기가스의 조성과 특성에 의해 좌우된다. 또한, N<sub>2</sub>O 배출량이 매우 큰 대규모 고정원에 해당하는 아디픽산 및 질산 제조 플랜트로부터의 N<sub>2</sub>O 저감을 위한 여러 기술들 중 전자에 적합한 배출제어 기술들에 대해서는 선행연구에서 상세히 다루었다(Kim, 2011). 따라서, 본 연구에서는 또 하나의 대규모 N<sub>2</sub>O 배출시설에 해당하는 질산제조공정에서의 N<sub>2</sub>O 생성 메커니즘을 포함해 배출제어를 위한 적용 위치별 최적의 기술옵션들을 다루고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

본 연구에서는 지금까지 보고된 문헌들을 중심으로, 상기의 주요 논제들을 살펴보고 질산제조 플랜트에 적용되고 있는 기존의 N<sub>2</sub>O 배출제어용 촉매기술들의 현황, 문제점, 기술옵션별 촉매로서의 요구사항 등을 분석하고자 한다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 질산제조 플랜트 공정

전 세계적으로 생산되는 질산은 2010년 기준으로 연간 55 백만 톤에 이르고, 이 중 80% 정도는 질산암모늄(ammonium nitrate)과 칼슘질산암모늄(calcium ammonium nitrate)같은 비료제조를 목적으로 소비되고 있다(Glauser, 2011). 50~65%의 묽은 질산 또는 농질산(concentrated nitric acid, 68%)과 같은 최종적인 제품의 종류, 질산 제조공정별 반응기 압력 등에 따라 질산제조 플랜트의 구체적인 공정 구성요소들은 달라지지만, 단순화된 질산제조 플랜트의 기본적인 공정은 Fig. 1로 도식화할 수 있다.

질산제조 플랜트에서 가장 중요한 부분을 차지하는 공정은 NH<sub>3</sub> 산화반응기인데, Pt-Rh으로 이루어진 gauze형(gauze) 반응기를 사용하고 있다(EFMA, 2000;

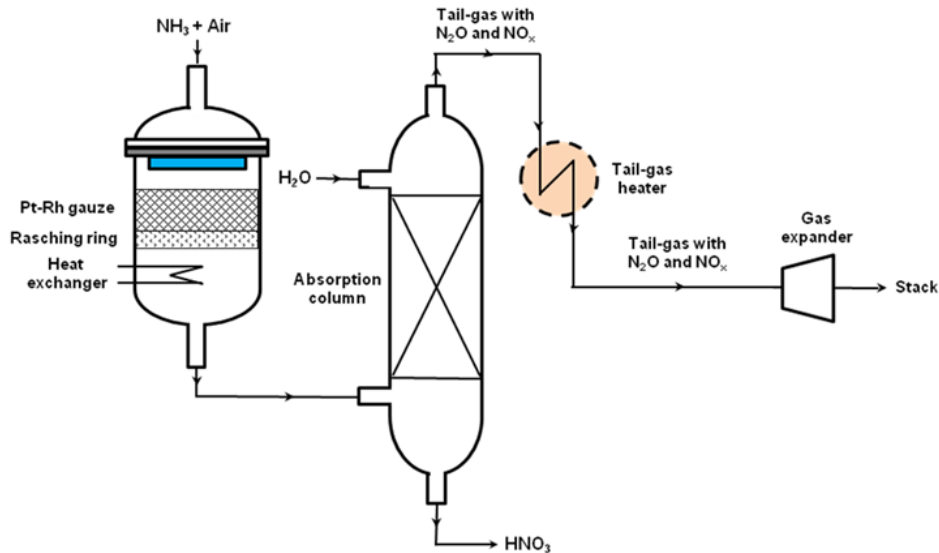


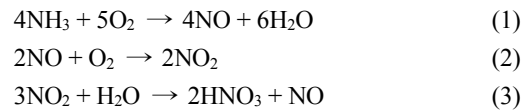
Fig. 1. A simplified schematic of nitric acid production plants.

EPA, 2010). Fig. 1에 주어진 바와 같이, 고온의 Pt-Rh 가우즈 표면에서 air에 의해 NH<sub>3</sub>가 산화되고, 이때 발생하는 열을 회수할 수 있는 열교환기가 가우즈 반응기 아래에 위치한다. NH<sub>3</sub> 산화에 의해 생성된 NO는 NO<sub>2</sub>로 산화된 후에 흡수탑에서 물에 의해 흡수되어 질산이 만들어지는 흡수공정이 존재하고, 흡수탑을 통과함으로써 온도가 낮아진 배기가스는 그 후단에 설치된 tail-gas 가열기에 의해 승온되어 최종적으로 gas expander를 통과하여 굴뚝으로 배출되어진다. 상술한 바와 같은 전체 질산제조 플랜트에서 일어나는 공정별 주요 반응들과 이로부터 발생하는 주요 대기 오염물질 발생에 관한 내용들은 아래에서 구체적으로 다루고자 한다.

### 3.2. 질산제조반응과 N<sub>2</sub>O 배출

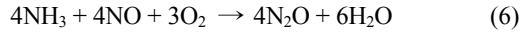
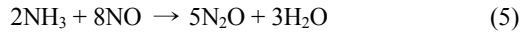
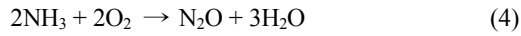
앞서 주어진 전형적인 질산제조 플랜트 공정에서 질산이 제조되는 과정은 크게 세 가지 반응들로 구성 되어 있고, 각각의 반응은 Fig. 1의 질산제조공정 흐름도를 따라 진행된다. 먼저 고온(750~950°C) 및 고압(단일압력 플랜트의 경우 1~13 bar, 이중압력 플랜트의 경우 1~6.5 bar) 조건 하에서 운전되는 가우즈형 Pt-Rh 촉매반응기(전형적으로 90% Pt와 10% Rh) 내부로 NH<sub>3</sub>와 air가 통과하면서 반응 (1)에 따라 NH<sub>3</sub>는

매우 높은 선택성을 유지하면서 NO로 산화된다 (EPA, 2010; Perez-Ramirez 등, 2003).



NH<sub>3</sub> 산화반응으로부터 생성된 NO는 반응 (2)에 따라 가우즈 반응기 하단의 열교환기 영역을 지나면서 잔여 O<sub>2</sub>와 반응하여 NO<sub>2</sub>로 된 후, NH<sub>3</sub> 산화반응기를 완전히 통과하여 흡수탑에 도달하면 물에 흡수되어 원하는 묽은 질산이 제조된다(반응 3). 질산제조반응의 열역학적인 측면에서 볼 때, 상기의 반응 (1)은 상대적으로 저압고온 조건에서 유리한 반면에, 반응 (2)와 (3)은 고압저온에서 유리하므로 질산제조공정 흐름도상에서 적합한 온도와 압력을 제어해 줄 필요성이 있다(EPA, 2006).

상기의 질산제조반응이 일어나는 동안에 N<sub>2</sub>O와 NO<sub>x</sub>(NO + NO<sub>2</sub>)가 대기오염물질로 배출되는데, NO<sub>x</sub>는 반응 (3)에서 생성된 NO와 흡수탑에서 미처 흡수되지 못한 NO<sub>2</sub>로부터 유래한다. N<sub>2</sub>O는 주로 아래와 같은 반응들을 통해 질산제조공정에서 배출된다 (EPA, 2010; Perez-Ramirez 등, 2003).



반응 (4-6)은 질산제조공정에서 일어나는 대표적인 부반응들이며 이들은 억제 또는 최소화되어야 할 반응들이다. 반응 (4)는 반응 (1)과 동시에 Pt-Rh gauze 표면에서는 일어날 수 있으며, 반응 (5)와 (6)은 반응 (1)에 의해 생성된 NO와 반응 (1)에서 미처 산화되지 못한 NH<sub>3</sub>간의 반응에 의해 일어날 수 있다.

상기의 부반응들에 의해 발생될 수 있는 N<sub>2</sub>O의 배출농도는 제조공정에서 사용되는 압력, 온도, gauze형 촉매의 조성(Pt/Rh 비율 등) 및 사용시간, 공간속도, NH<sub>3</sub> 산화반응기 내에서의 체류시간, 촉매반응기의 디자인 등에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다 (EFMA, 2000; Perez-Ramirez 등, 2003). 특히, 질산제조공정에서의 N<sub>2</sub>O 배출농도는 흡수탑 전·후에서 크게 달라지는데, NH<sub>3</sub> 산화반응을 위한 Pt-Rh gauze 반응기에서부터 열교환기까지의 영역, 흡수탑 후단에서부터 gas expander까지의 영역 및 gas expander 이후의 영역으로 구분할 수 있다(Fig. 1). 일반적으로, 첫째 영역을 “process-gas”, 두 번째 영역을 “tail-gas”, 세 번째 영역을 “end-of-pipe-gas”라고 지칭하는데 (Hevia와 Perez-Ramirez, 2008; Perez-Ramirez 등, 2003), Table 1에서 보듯이, 이들 영역에서의 조성들은 커다란 차이점을 갖는다.

Process-gas는 흡수탑을 통과하기 전이므로 NH<sub>3</sub> 산화반응에 의해 생성된 NO의 농도가 95~97%이고, gauze형 촉매반응기 내에서 부반응으로 생성된 N<sub>2</sub>O가 1.5~2.5% 정도 포함되어 있다. 따라서, process-gas

내에 포함된 N<sub>2</sub>O를 제거할 수 있는 촉매기술에 초점을 둔다면, 이처럼 % 수준의 N<sub>2</sub>O 제거에 효과적이고, 촉매로서 요구되는 물성들 중에 고온에서의 열안정성(thermal stability)과 수열안정성(hydrothermal stability)을 최우선적으로 고려하여야 한다. Tail-gas의 경우에는 300~3,500 ppm N<sub>2</sub>O가 배기가스 내에 포함되어 있으며, 이 외에도 흡수탑에서 H<sub>2</sub>O에 의해 미처 흡수되지 못한 100~3,500 ppm의 NO<sub>x</sub>가 공존하므로 촉매기술 적용측면에서 이를 동시에 제거할 수 있거나 이의 영향을 최소화할 수 있는 방안이 요구된다. 또한 tail-gas 내에는 2~4% O<sub>2</sub> 및 0.3~3% H<sub>2</sub>O가 공존하고 있기 때문에 이들에 대한 내구성을 갖는 촉매개발이 요구되고 있다. End-of-pipe-gas는 tail-gas와 유사한 조성을 갖지만, gas expander 후단이므로 배기가스의 온도는 상대적으로 낮다.

### 3.3. 질산제조 플랜트에 적용 가능한 deN<sub>2</sub>O 촉매기술 옵션 및 요건

상술하였듯이, 질산제조 플랜트로부터 발생하는 N<sub>2</sub>O 배출농도는 공정도상의 위치에 따라 크게 달라질 수 있는데, 이 뿐만이 아니라 공정도상의 위치에 따라 공존가스의 조성, 공정온도, 공정압력 등이 현저하게 달라지므로 deN<sub>2</sub>O 촉매기술의 적용성, 적합성 등도 크게 영향을 받는다. 따라서, 이러한 공정변수들과 위치별 N<sub>2</sub>O 배출농도의 차이점을 명확하게 인식하여 공정위치별로 최적의 촉매기술을 선택하거나 신규 촉매공정을 개발할 필요성이 있다. Fig. 2는 전형적인 질산제조 플랜트에서 deN<sub>2</sub>O 촉매기술을 적용할 수 있는 위치들을 개략적으로 보여주고 있다.

**Table 1.** A composition of gas streams in nitric acid production plants (Blanco et al., 1993; EFMA, 2000; MHSPE, 2001; Perez-Ramirez et al., 2003; Ruszak et al., 2008)

Stream	N <sub>2</sub> O (ppm)	NO (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
Process-gas	1.5~2.5 <sup>a</sup>	95~97 <sup>a</sup>	-	-
Tail-gas	300~3,500	100~3,500 <sup>b</sup>	1~4	0.25~3

Note. “-”: no data or not applicable; NO<sub>x</sub>: NO + NO<sub>2</sub>.

<sup>a</sup> In %.

<sup>b</sup> As of NO<sub>x</sub> with NO<sub>2</sub>/NO ratios near 1.

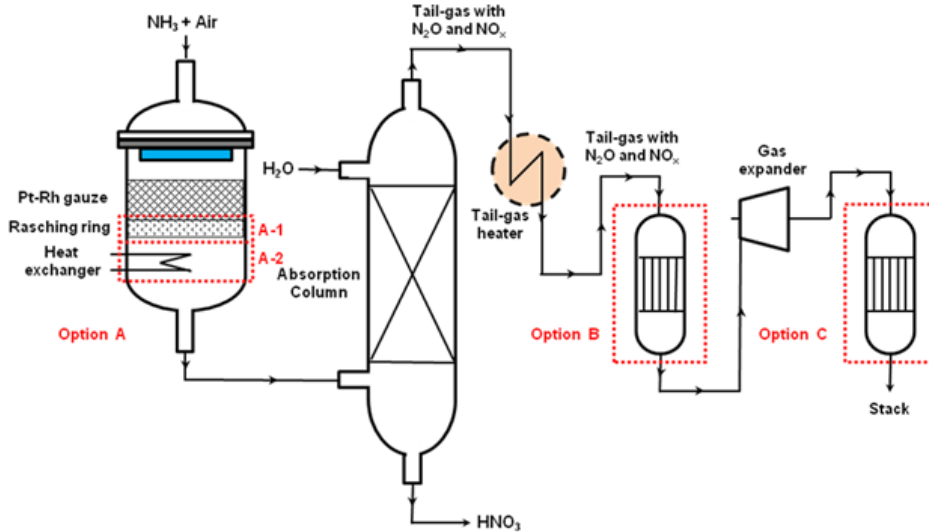


Fig. 2. Catalytic process options for abating N<sub>2</sub>O from nitric acid production plants.

Option A의 경우에는 process-gas 공정에 해당하므로 % 수준의 N<sub>2</sub>O 농도를 효과적으로 제거할 수 있는 있어야 하고(Table 1 참조), 800°C 이상의 고온에서도 강한 내구성을 갖는 촉매물성이 요구된다. Tail-gas 공정에 해당하는 Option B는 흡수탑 후단에 위치하므로, Table 1에 주어져 있듯이 N<sub>2</sub>O의 배출농도(300~3,500 ppm)는 크게 낮아졌으나, 배기가스의 온도는 Option A에 비해 많이 낮다. 이렇게 낮아진 온도 때문에 촉매선정 시에 Option A에서 요구되는 것과 같은 고온에서의 열안정성은 고려할 필요성이 없어졌으나, 여전히 400°C 이상의 배기가스 온도를 유지하고 있을 뿐만 아니라 0.3~3%의 H<sub>2</sub>O이 공존하므로 해당 온도에서의 높은 반응활성과 강한 수열안정성을 갖는 deN<sub>2</sub>O 촉매들이 요구된다. End-of-pipe-gas 내의 N<sub>2</sub>O 제거를 위한 Option C에서는 tail-gas와 유사한 조성을 갖지만, gas expander 후단이므로 배기가스의 온도(100~300°C)는 가장 낮으므로 이와 같은 저온에서의 고효성을 갖는 deN<sub>2</sub>O 촉매를 요구할 것이다.

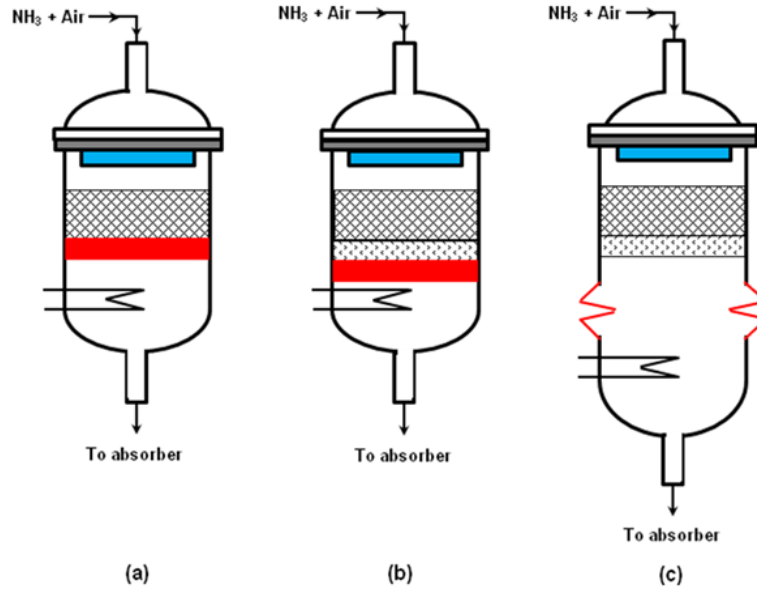
### 3.4. 옵션별 deN<sub>2</sub>O 기술

질산제조 플랜트로부터 배출되는 N<sub>2</sub>O를 효과적으로 제거하기 위한 deN<sub>2</sub>O 촉매기술들을 적용하고자 할 때에, NH<sub>3</sub> 산화에서부터 배기가스 배출단계에 이

르는 총괄공정에서 각 공정별 서로 다른 가스 온도, 조성, 압력 등 때문에 어느 곳에 해당 기술을 적용할 것인가에 따라 기술의 구성과 촉매로서 요구되는 특성을 사전에 충분히 고려할 필요성이 있다. 아래에서는 각 옵션별 적용할 수 있는 deN<sub>2</sub>O 기술들의 주요 내용과 한계를 다루고자 한다.

#### 3.4.1. Option A에 적합한 deN<sub>2</sub>O 기술

Fig. 3에서는 Option A에 적용 가능한 deN<sub>2</sub>O 기술들을 보여주고 있는데, deN<sub>2</sub>O 촉매기술을 적용하기 위해서 가장 중요한 것은 800°C 이상의 고온에서 강한 열안정성을 장기간 유지할 수 있는 촉매물성이고 촉매 그 자체의 활성은 고려할 요소가 아니다. 이러한 이유는 Option A는 NH<sub>3</sub> 산화반응기 내부에서도 Pt-Rh 가우즈 바로 아래에 해당하고, 여기에서 process-gas 내의 N<sub>2</sub>O 농도는 1.5~2.5% 정도의 수준인데(Perez-Ramirez 등, 2003; Ruzak 등, 2008), N<sub>2</sub>O 분해반응 그 자체가 매우 심한 발열반응이기 때문이다. 또한, 이러한 고온조건에서는 N<sub>2</sub>O가 비교적 쉽게 열분해(thermal decomposition)되기 때문에 이러한 특성을 deN<sub>2</sub>O 기술로 활용할 수 있다.



**Fig. 3.** Option A technologies for reduction in  $N_2O$  emissions from nitric acid production plants: (a) Replacement of the gauze support to  $deN_2O$  catalysts; (b) Insertion of  $deN_2O$  catalysts below the gauze support; (c) Extension of the  $NH_3$  oxidation chamber.

#### 3.4.1.1. Option A-1 촉매분해기술

Fig. 3(a)와 (b)에서는 Fig. 2의 Option A-1에 적용할 수 있는 촉매기술의 예를 도식적으로 보여주고 있다. Fig. 3(a)의 촉매기술은 Pt-Rh gauze 바로 아래에 위치하는 gauze 지지층(Fig. 1)을  $deN_2O$ 용 촉매로 교체하는 것이다. Table 2에 주어져 있듯이, 본  $deN_2O$  기술을 적용할 경우 촉매로서 요구되는 물성들 중에 핵심적인 것은 고온( $800\sim 950^\circ C$ )에서의 열안정성 외에도  $N_2O$ 만을 선택적으로 촉매분해(catalytic decomposition)시킬 수 있는 매우 높은 선택성이다. 이와 같은 선택성이 요구되는 이유는 촉매가 설치되는 바로 위의 Pt-Rh

gauze 표면에서  $NH_3$  산화반응에 의해 생성된 95~97% NO가 1.5~2.5%  $N_2O$ 와 함께 공존할 뿐만 아니라(Table 1), 상기와 같은 고온의 조건에서 NO는 열역학적으로 불안정하기 때문이다(Perez-Ramirez 등, 2003). Option A-1을 적용하는  $deN_2O$  기술의 단점은 고온으로 인해 촉매들의 활성성분이 소결(sintering)되어 촉매수명이 상대적으로 짧다는 것이다. Fig. 3(b)는 gauze형 촉매 지지층을 그대로 두고, 바로 그 아래에 추가적으로 직접분해용 촉매모듈을 삽입하는 경우인데, 촉매에 요구되는 물성 등은 Fig. 3(a)와 거의 유사하다. 이러한 기술들에 대한 요구조

**Table 2.** Option A-1 technologies for abating  $N_2O$  from nitric acid production plants

Technology	Catalyst	$deN_2O$ (%)	Requirements and problems
Decomposition	Different types <sup>a</sup>	70~90	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Catalysts selective highly to decompose <math>N_2O</math> in the presence of <math>NO_x</math> (95~97%)</li> <li>• High temperatures (<math>800\sim 950^\circ C</math>)</li> <li>• Thermal stability of catalysts at such high temperatures</li> <li>• Relatively short lifespan of <math>deN_2O</math> catalysts due to sintering at the high temperatures</li> </ul>

<sup>a</sup> See Table 3.

건과 문제점들은 Table 2에 요약되어 있으며, 실제 질산제조 플랜트 현장에서 Option A-1(Fig. 3(a) 또는 (b))를 적용함으로써 얻어질 수 있는 N<sub>2</sub>O 제거율은 70~90% 정도이다(Table 2).

상술한 Option A-1에 적합한 촉매들은 여러 종류들이 개발되어 상용화되었으며, 대표적인 상용 deN<sub>2</sub>O 촉매들의 종류, 반응온도, 기술개발사 등은 Table 3에 적시되어 있다. 상용 N<sub>2</sub>O 제거 촉매공정을 공급하고 있는 회사별로 서로 다른 촉매들을 사용하고 있는데, 대표적으로 BASF는 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용하고 있고, Yara International은 Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>를, Johnson Matthey는 La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>를 촉매로 사용하고 있다(EPA, 2010; MHSPE, 2001; Perez-Ramirez 등, 2003; Ruzsak 등, 2008).

**Table 3.** Commercial N<sub>2</sub>O decomposition catalysts for Option A-1 systems

Catalyst	Temp. (°C)	Commercialized by
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800~950	BASF
Co <sub>2</sub> AlO <sub>4</sub> /CeO <sub>2</sub>	800~950	Yara International
La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	800~950	Johnson Matthey
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CeO <sub>2</sub>	890	Norsk Hydro Agri
Supported Rh, Pd	800~950	Heraeus

앞서 강조하였듯이, 질산제조 플랜트에서 deN<sub>2</sub>O 촉매가 적용되는 공정위치 때문에 이들 상용촉매 모두 800~950°C의 운전온도에 적합해야만 한다. Option A-1에 적용할 수 있는 상기의 촉매공정들은 신규설비 외에 기존 질산제조 플랜트에도 용이하게 적용할 수 있을 뿐만 아니라 상대적으로 투자비와 운전비가 낮다는 장점이 있다. 반면에, BASF 및 Norsk Hydro Agri에 의해 실제 현장에 적용된 촉매공정에서 확인되었듯이, 상대적으로 매우 높은 압력손실이 발생하는 단점이 가지고 있다(Ovchinnikova 등, 2009; Perez-Ramirez 등, 2003).

3.4.1.2. Option A-2 열분해기술

800°C 이상의 고온에서 N<sub>2</sub>O가 갖는 열적 불안정성의 특성을 이용하여 촉매를 사용하지 않고 NH<sub>3</sub> 산화반응기 내부에서의 체류시간을 증가시켜 N<sub>2</sub>O를 단순

열분해(thermal decomposition)로 제거하고자 하는 기술이 Fig. 3(c)에 주어져 있다(Fig. 2의 Option A-2에 해당). 이 영역에서의 process-gas 온도와 압력은 각각 850~950°C 및 1~13 bar 범위에 있고(EPA, 2010; Perez-Ramirez 등, 2003), 이러한 조건(특히, 온도)에서는 N<sub>2</sub>O가 준안정 상태(metastable state)의 특성을 갖기 때문에 Fig. 3(c)에서와 같이 NH<sub>3</sub> 산화반응기 내부의 가우즈형 촉매 지지층 바로 아래를 확장해 줌으로써 이곳에서의 체류시간을 1~3 초 증가시켜 N<sub>2</sub>O의 열분해를 촉진시킨다(Fareid 등, 1993; MHSPE, 2001). 이러한 열분해기술을 적용하였을 때, 70% 정도의 deN<sub>2</sub>O 효율을 얻을 수 있었으나(Fareid 등, 1993), 90% 이상의 N<sub>2</sub>O 제거율을 달성하기는 어렵고 5~6% 정도의 투자비 증가를 가져올 뿐만 아니라(Perez-Ramirez 등, 2003) 기존 질산제조 플랜트에는 적용할 수 없기 때문에 신규설비에만 적용할 수 있다는 커다란 단점이 있다.

3.4.2. Option B에 적합한 deN<sub>2</sub>O 촉매기술

질산제조 플랜트 총괄공정상에서 볼 때, Option B는 tail-gas 공정조건에 해당하고 NO 흡수용 흡수탑 후단에 있는 배기가스 가열기와 gas expander 사이에 위치하므로(Fig. 2), Option A에 비해 상대적으로 배기가스의 온도가 낮기 때문에 Option A-1에서처럼 단순 열분해와 같은 기술을 적용하기는 어렵다. 이러한 이유로 인해 Option B에 적용할 수 있는 상용기술들은 배기가스의 온도범위(단일압력 플랜트: 200~350°C, 이중압력플랜트의 경우: 400~500°C)에서 우수한 활성성을 담보할 수 있어야 하는데, 대표적으로는 환원제를 사용하지 않는 촉매분해와 적합한 환원제(NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 등)를 사용하는 촉매환원(catalytic reduction) 기술들로 대별해 볼 수 있다. 촉매환원기술은 다시 적용하고자 하는 공중조건에서 사용되는 환원제와 N<sub>2</sub>O간의 환원반응에 있어서 양론비적 선택성이 있느냐에 따라 비선택적촉매환원(non-selective catalytic reduction, NSCR)과 선택적촉매환원(selective catalytic reduction, SCR)으로 구분되어진다. 이와 같은 대표적인 tail-gas N<sub>2</sub>O 제거용 상용촉매기술들의 요구조건, 문제점, 촉매종류, 제거효율, 적용온도 등은 Table 4에 수록되어 있다.

**Table 4.** Option B technologies for abating N<sub>2</sub>O from nitric acid production plants

Technology	Catalyst	DeN <sub>2</sub> O (%)	Requirements and problems	Commercialized by
Decomposition	Fe-zeolites	> 80	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Medium temperatures (430~500°C)</li> <li>• Catalysts stability at such temperatures</li> </ul>	Uhde <sup>a</sup> and Sud Chemie
NSCR	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 70	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reducing agents, representatively CH<sub>4</sub></li> <li>• High temperatures (450~650°C)</li> <li>• Large CO<sub>2</sub> and CO emissions</li> <li>• Catalysts stability at such temperatures</li> <li>• Exotic materials for a gas expander</li> <li>• High energy and maintenance costs</li> </ul>	CRI <sup>b</sup>
SCR	Fe-zeolites	40	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Medium temperatures (390~450°C)</li> <li>• Reducing agents such as NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, etc</li> <li>• CO<sub>2</sub>, CO and unburned hydrocarbons emissions</li> </ul>	Uhde <sup>a</sup> and Sud Chemie

Note. NSCR: non-selective catalytic reduction; SCR: selective catalytic reduction.

<sup>a</sup> In the ThyssenKrupp Group.

<sup>b</sup> In the CRI/Criterion that is an affiliate of Royal Dutch Shell Group.

Tail-gas 촉매분해기술을 적용하여 N<sub>2</sub>O를 제거할 경우, process-gas 촉매분해(Option A-1)보다 훨씬 낮은 온도에서 이루어지기 때문에 촉매의 sintering이나 열안정성 측면에서 매우 유리하기는 하지만, 산업적으로 원하는 수준의 deN<sub>2</sub>O 촉매활성을 얻기 위해서는 400°C 이상의 배기가스 온도가 요구되고 있다(EPA, 2010; Giecko 등, 2008; MHSPE, 2001; Perez-Ramirez 등, 2003). Fe-zeolite들이 주로 사용되고 있는데, 특히 이들 중에 Uhde/Sud Chemie에 의해 개발된 Fe-ZSM-5가 대표적이며, 430~500°C의 반응 온도에서 80% 이상의 N<sub>2</sub>O 제거율을 얻을 수 있다(Table 4). Tail-gas 촉매분해에 적용되는 온도가 process-gas 분해법에 비해 상당히 낮지만, 원하는 수준의 반응활성을 달성하기 위해서는 실질적으로는 480°C 이상의 반응온도가 요구되고 있다. 본 촉매분해법을 적용할 경우, Table 1에 주어져 있듯이 tail-gas 내에 공존하는 NO<sub>x</sub>(100~3,500 ppm)는 제거할 수 없는데, 이러한 사실이 단점으로 작용하지는 않는다. 왜냐하면, NO<sub>x</sub> 제거를 위한 상용촉매공정으로 널리 사용되는 SCR 기술을 deN<sub>2</sub>O 촉매공정 후단에 추가적으로 적용하면 되기 때문이다(Kim과 Ham, 2010).

앞서 기술한 바와 같이, tail-gas 내에는 300~3,500 ppm N<sub>2</sub>O 외에도 100~3,500 ppm 정도의 NO<sub>x</sub>가 같이

존재하므로(Table 1), 이들을 동시에 제거할 목적으로 오래 전부터 널리 사용되어 온 것이 NSCR 기술이다. 이 기술은 gas expander 전단에 설치된 tail-gas 가열기로 배기가스를 승온(450~650°C, 효과적인 deN<sub>2</sub>O를 위해서는 550°C 이상)한 후에 환원제(거의 대부분이 천연가스인 CH<sub>4</sub> 사용)를 과량으로 투입하여 N<sub>2</sub>O와 NO<sub>x</sub>를 동시에 제거하는데(EFMA, 2000; MHSPE, 2001; Perez-Ramirez 등, 2003), 통상 이들에 대한 제거효율은 각각 70 및 90% 이상이고, CRI에 의해 상용화된 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 가장 널리 사용되고 있다(Table 4). 그러나, 본 기술은 상대적으로 고온의 배기가스 조건이므로 촉매의 열적 안정성이 높아야 하고, 과량의 CH<sub>4</sub>를 투입해야 하기 때문에 운전비가 매우 높을 뿐만 아니라 이로 인해 지구온실가스인 CO<sub>2</sub>를 대량으로 발생시킨다는 문제점이 있다. 또한, NSCR 설비에서의 심한 발열반응으로 인해 설비후단에서 배기가스의 온도가 800°C를 초과할 수도 있고, 이럴 경우 gas expander의 기계적 요구특성에 문제가 발생할 수 있다(MHSPE, 2001). H<sub>2</sub>(순수 H<sub>2</sub> 또는 NH<sub>3</sub> 플랜트 purge gas로 사용되는 H<sub>2</sub>)를 환원제로 사용할 경우에는 300°C 정도의 배기가스 온도를 요구하므로(EFMA, 2000), 별도의 승온을 필요로 하지 않는기 때문에 대량의 배기가스 재가열에 따른 추가적인 비용



증가를 피할 수 있는 장점이 있다.

최근 Uhde/Sud Chemie에 의해 상용화된 Fe-zeolite(ferrierite, ZSM-5) 촉매상에서 NH<sub>3</sub> 및 탄화수소(CH<sub>4</sub> 등) 환원제로 사용하는 SCR 기술을 적용하여 N<sub>2</sub>O와 NO<sub>x</sub>의 동시제거를 시도한 바에 의하면(EPA, 2010; Hevia와 Perez-Ramirez, 2008; Perez-Ramirez 등, 2003), 40% 정도의 N<sub>2</sub>O 제거율과 90% 이상의 NO<sub>x</sub> 제거율을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다(Table 4). 이 기술은 단일촉매공정(single catalytic process)으로 N<sub>2</sub>O/NO<sub>x</sub> 동시제거를 실현할 수 있다는 커다란 장점이 있으나, 여전히 390~450°C의 높은 반응온도를 요구하고 있고 달성할 수 있는 N<sub>2</sub>O 제거율(420°C에서 40%)은 실제 질산제조 플랜트에서 산업적으로 요구하는 수준에는 미치지 못하고 있다.

발전소, 산업용 보일러, 소각로 등으로부터 배출되는 NO<sub>x</sub>를 효과적으로 제거하기 위한 목적으로 NH<sub>3</sub>를 환원제로 하는 NH<sub>3</sub>-SCR 탈질공정들이 널리 사용되어 왔고, 이를 위한 SCR 촉매로는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>가 가장 대표적이다(Kim과 Ham, 2010). 질산제조 플랜트의 경우에도 tail-gas 내에 존재하는 NO<sub>x</sub>를 배출허용기준 이하로 제거하기 위하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 설치·운전하고 있으므로, 이 촉매를 그대로 활용하여 N<sub>2</sub>O와 NO<sub>x</sub>를 동시에 제거하고자 하는 노력들이 꾸준히 시도되어왔으나, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서 N<sub>2</sub>O는 제거되지 않는 것으로 나타났다(EPA, 2006). 따라서, 질산제조 플랜트에서 발생하는 N<sub>2</sub>O를 제거하기 위해서는 기존에 설치·운전되고 있는 NH<sub>3</sub>-SCR 탈질공정용 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매 전단 또는 후단에 별도의 deN<sub>2</sub>O용 촉매를 설치해야만 할 것이다.

#### 3.4.3. Option C에 적합한 deN<sub>2</sub>O 촉매기술

Option B에 적합한 deN<sub>2</sub>O 촉매기술들은 이론적으로는 end-of-pipe-gas 내에서 N<sub>2</sub>O를 제거하기 위한 Option C에 적용할 수 있는데(MHSPE, 2001; Perez-Ramirez 등, 2003), 본 기술의 가장 큰 장점은 gas expander 후단에 적용하므로 질산제조 플랜트에 설치되어 있는 기존의 gas expander에 대한 개조작업 등이 요구되지 않는다는 것이다. Gas expander 후단에 적용되는 Option C deN<sub>2</sub>O 기술은 상대적으로 매우 낮

은 배기가스의 압력(1 bar)과 온도(단일압력 플랜트: 100~200°C, 이중압력 플랜트: 200~300°C)를 갖기 때문에(Perez-Ramirez 등, 2003; van den Brink 등, 2001), 이러한 조건에서 산업적으로 요구되는 deN<sub>2</sub>O 성능을 충분히 달성하기 위해서는 매우 우수한 deN<sub>2</sub>O 촉매가 필수적이고 배기가스 재가열을 위한 예열기 설치와 적합한 환원제 사용이 요구된다.

Option C를 위해 NSCR deN<sub>2</sub>O 기술을 적용할 경우에, 설치되는 예열기의 용량과 크기는 Option B 기술에서 사용되는 것보다 더 커야만 만족스러운 N<sub>2</sub>O 제거효율을 달성할 수 있다. Option B에서 상술된 SCR 기술 또한 Option C에 적용할 수 있는데, NH<sub>3</sub>나 탄화수소를 환원제로 사용하여 Fe-zeolite 촉매상에서 원하는 수준의 N<sub>2</sub>O 제거율을 얻기 위해서는 배기가스의 온도를 최소한 350°C 이상으로 재가열해주어야 한다. 이때 환원제로 여러 종류의 탄화수소를 사용할 수 있으나, CH<sub>4</sub>은 바람직하지 않은데 그 이유는 상대적으로 낮은 배기가스 온도로 인해 미반응 CH<sub>4</sub> slip이 매우 높기 때문이다(van den Brink 등, 2001). 촉매분해법을 Option C에 적용하고자 한다면 배기가스의 온도를 최소한 400°C 이상으로 가열해주어야 하므로 추가적인 운전비용의 증대를 유발한다.

## 4. 결론

N<sub>2</sub>O 1 단위감축량은 CO<sub>2</sub> 310 단위감축량에 해당하므로 질산제조 플랜트와 같은 대규모 N<sub>2</sub>O 배출원으로부터의 N<sub>2</sub>O 배출저감을 위하여 다양한 촉매기술들이 개발·상용화되었다. 질산제조 플랜트용 deN<sub>2</sub>O 촉매기술들의 적용성과 정합성 여부는 해당 촉매공정을 어느 위치에 설치·운전하느냐에 의해 좌우된다. 왜냐하면, 적용하고자 하는 위치에 따라 N<sub>2</sub>O를 함유하는 가스의 온도, 조성, 압력 등이 현저히 달라지고, 이로 인해 deN<sub>2</sub>O 상용촉매들에 요구되는 deN<sub>2</sub>O 활성, 선택도, 열안정성, 수열안정성 등이 결정되어지기 때문이다. NH<sub>3</sub> 산화반응기 내부에 설치되는 Option A용 deN<sub>2</sub>O 촉매들은 고온에서의 열안정성과 높은 선택도 요건을 충족시켜야 하지만, 매우 높은 반응온도이므로 촉매로서의 deN<sub>2</sub>O 활성은 크게 문제가 되지 않는다. Option B에 적합한 촉매들은 중온에서의 열

안정성, 물에 대한 내구성 및 수열안정성이 요구되는데, 이는 해당 기술이 NO<sub>2</sub> 흡수탑과 gas expander 사이에 위치하기 때문이다. Gas expander 후단에서 운전되는 Option C 배출제어기술은 상대적으로 가장 낮은 배기가스 온도이고 H<sub>2</sub>O를 함유하므로 높은 deN<sub>2</sub>O 활성과 물에 대한 강한 내구성을 갖는 촉매를 필요로 한다. 따라서, 질산제조공정의 특성을 충분히 고려한 후 촉매로서 요구되는 특성들을 감안하여 최적의 기술옵션을 선택하는 것이 질산제조 플랜트로부터 배출되는 N<sub>2</sub>O 제거용 촉매기술의 핵심이다.

### 감사의 글

본 연구는 2011년 한국연구재단 일반연구자지원 사업 기본연구지원사업에서 지원된 재원(Grant #: 2011-0009889)의 일부로 수행되었다.

### 참 고 문 헌

- Blanco, J., Avila, P., Marzo, L., 1993, Low temperature multibed SCR process for tail gas treatment in nitric acid plant, *Catal. Today*, 17, 325-332.
- EFMA, 2000, Best available technologies for pollution prevention and control in the European fertilizer industry, Booklet No. 2 of 8: Production of nitric acid, European Fertilizer Manufacturers' Association, Brussels, Belgium, 1-36.
- EPA, 2006, Industrial processes (Chapter IV), in Global mitigation of non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases, EPA-430-R-06-005, Washington DC, USA, 1-14.
- EPA, 2010, Available and emerging technologies for reducing greenhouse gas emissions from the nitric acid production industry, Sector Policies and Programs Division, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, USA, 1-27.
- Fareid, E., Kongshaug, G., Hjernevik, L., Nirisen, O., 1993, Method by reduction of nitrogen oxide, EP 0359286.
- Hevia, M. A. G., Perez-Ramirez, J., 2008, Assessment of the low-temperature EnviNO<sub>x</sub><sup>®</sup> variant for catalytic N<sub>2</sub>O abatement over steam-activated FeZSM-5, *Appl. Catal. B*, 77, 248-254.
- IPCC, 2001, Climate change 2001: The scientific basis. Contribution of the working group I to the 3<sup>rd</sup> assessment report of the IPCC, Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., van der Linden, P. J., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C. A. (eds), Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 1-881.
- Giecko, G., Borowiecki, T., Gac, W., Kruk, J., 2008, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the N<sub>2</sub>O decomposition in the nitric acid industry, *Catal. Today*, 137, 403-409.
- Glauser, J., 2011, CEH Report: Nitric Acid, Chemical Economics Handbook, SRI Consulting, Abstract (<http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/757.8000/>).
- Kim, M. H., 2011, Emission control technologies for N<sub>2</sub>O from adipic acid production plants, *J. Environ. Sci.*, 20, 755-765.
- Kim, M. H., 2008, HCCI combustion engines with ultra low CO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions and new catalytic emission control technology, *J. Environ. Sci.*, 17, 1413-1419.
- Kim, M. H., Ham, S. W., 2010, Determination of N<sub>2</sub>O emissions levels in the selective reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> over an on-site-used commercial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst using a modified gas cell, *Top. Catal.*, 53, 597-607.
- MHSPE(Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment), 2001, Reduction of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) in the nitric acid industry, Netherlands, 1-21.
- Ovchinnikova, E. V., Chumachenko, V. A., Piryutko, L. V., Kharitonov, A. C., Noskov, A. S., 2009, Detoxication of nitrose gases formed in the production of adipic acid: The two-stage catalytic cleaning process, *Catal. Ind.*, 1, 76-84.
- Perez-Ramirez, J., Kapteijn, F., Mul, G., Moulijn, J. A., 2002, Highly active SO<sub>2</sub>-resistant ex-framework FeMFI catalysts for direct N<sub>2</sub>O decomposition, *Appl. Catal. B*, 35, 227-234.
- Perez-Ramirez, J., Kapteijn, F., Schoffel, K., Moulijn, J. A., 2003, Formation and Control of N<sub>2</sub>O in nitric acid production: Where do we stand today, *Appl. Catal. B*, 44, 117-151.
- Ruszek, M., Inger, M., Witkowski, S., Wilk, M., Kotarba, A., Sojka, Z., 2008, Selective N<sub>2</sub>O removal from the process gas of nitric acid plants

- over ceramic 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, Catal. Lett., 126, 72-77.
- UN, 1998, Kyoto Protocol to the United Nations framework convention on climate change, United Nations, New York, USA, 1-20.
- van den Brink, R. W., Booneveld, S., Pels, J. R., Bakker, D. F., Verhaak, M. J. F. M., 2001, Catalytic removal of N<sub>2</sub>O in model flue gases of a nitric acid plant using a promoted Fe zeolite, Appl. Catal. B, 32, 73-81.
- Wigley, T. M. L., 1998, The Kyoto Protocol: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and climate implications, Geophys. Res. Lett., 25, 2285-2288.
- Yang, W. H., Kim, M. H., 2006, Catalytic reduction of N<sub>2</sub>O by H<sub>2</sub> over well-characterized Pt surfaces, Korean J. Chem. Eng., 23, 908-918.