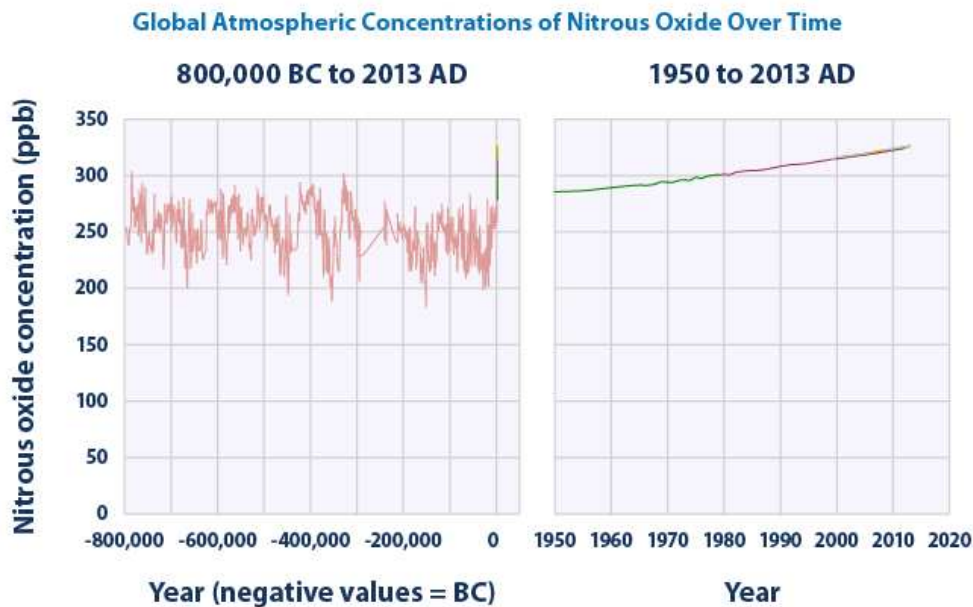


2. N₂O 생성 및 제거 기술 (1)

정 순 관

일명 웃음가스로 알려진 아산화질소(N₂O, Nitrous oxide)는 오랜 기간 동안 무해한 물질로 알려져 왔다. 그러나 1990년대부터 N₂O가 지구온난화 및 오존층 고갈의 원인으로 작용한다는 사실이 알려지면서 이를 제거하기 위한 많은 노력들이 진행 중이다. N₂O의 lifetime은 약 150년으로 길기 때문에 지구온난화지수는 310으로 CO₂의 310배, CH₄의 15배에 달한다. 대기상의 N₂O 농도는 산업화 이전 285 ppbv 수준에서 2010년 기준 약 320 ppbv를 상회하고 있는 것으로 보고되고 있다. 이는 산업화 이전대비 약 10% 이상 증가한 것을 의미하며 더욱이 매년 0.2~0.3% 비율로 증가하고 있는 것이 더욱 큰 문제라 할 수 있다.



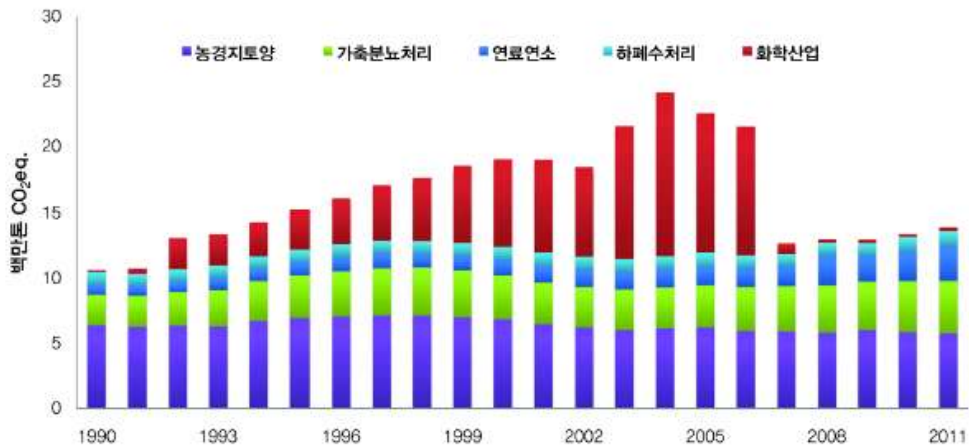
[그림 2-1] 시대별 대기중 N₂O 농도 변화¹⁾

온실효과 기여도가 전체 온실가스 중 약 6.9%이며, Non-CO₂중에서는 약 28%를 차지하는 N₂O는 2010년 기준 전 세계적으로 약 3,166 MtCO₂eq. 이 배출되었으며, 주요 배출원은 농업(2,897 MtCO₂eq.), 산업(118 MtCO₂eq.), 에너지 (54 MtCO₂eq.), 폐기물(97 MtCO₂eq.)순으로 농업분야가 가장 큰 비중을 차지한다²⁾. 우리나라에서는

1) EPA, "Climate Change Indicators in the United States",
<http://www.epa.gov/climatechange/science/indicators/ghg/ghg-concentrations.html>

2) EPA, Global Anthropogenic Non-CO₂ Greenhouse Gas Emissions: 1990 -2030 (2012)

2011년 기준 전체 온실가스 배출량 624.0 백만톤 CO₂eq. 중 N₂O는 약 2.1%의 비중으로 14.7 백만톤 CO₂eq.를 배출하였으며 1990년 대비 37.7%, 2010년 대비 3.7%의 증가율을 보였다.³⁾ 분야별 N₂O 발생 비중은 농업 분야가 66.5%로 가장 크고 다음으로 에너지 분야 18.9%, 폐기물 분야 10.2%, 산업공정 분야 4.3% 순이다. 2011년의 N₂O 배출 추이를 분야별로 보면 N₂O 배출 비중이 가장 높은 농업 분야는 1990년보다 11.9% 증가했으며 이 중 가축분뇨처리 부분의 증가기여도가 가장 크다. 에너지 분야의 N₂O 배출량은 1990년에 비해서 257.4% 증가했고 폐기물 분야는 50.5% 증가했다. 산업공정 분야는 293.2%가 증가했으나 배출량 비중이 적어 실제 배출 증가량은 미미하다. 또한 2010년에 비해서는 에너지 분야의 에너지산업 부문이 26.7%, 산업공정 분야의 화학산업 부문이 48.8%로 가장 많이 증가하였고, 농업 분야는 거의 비슷하며, 폐기물 분야는 소폭 감소하였다.



[그림 2-2] 우리나라 N₂O 배출원별 배출량 추이³⁾

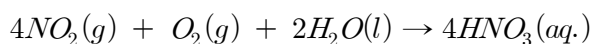
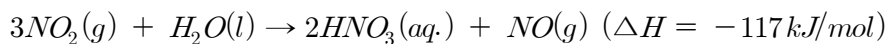
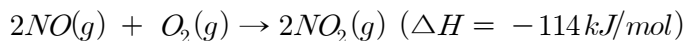
가장 많은 N₂O 배출원인 농업분야는 토양 경작과 질소비료의 사용이 주된 요인이나 아주 작은 양이 배출되며 통제할 수 없을 정도의 넓은 영역에서 배출되고 이에 대한 확산도 자료 부족, 배출원에 대한 높은 불확도(uncertainty), 배출 저감 기술의 미비로 실질적인 저감이 어려운 실정이다. 따라서 단기간에 N₂O를 저감할 수 있는 분야는 화학공정 분야와 에너지 산업 분야이다. 화학산업분야에서 주로 N₂O를 배출하는 주요 공정은 아디프산(adipic acid)제조와 질산(nitric acid)제조 공정이다. 그 외 카프로락탐(carprolactam), 글리옥살(glyoxal), 아크릴로니트릴(acrylonitrile) 제조 공정이나 질산 혹은 암모니아를 이용하여 2차 제품을 만드는 공정을 들 수 있다. 석탄, 폐기물 연소 등과 같은 대규모 고정원에서 배출되는 N₂O는 배출총량은 많으나 정량화되지 않은 단점이 있으며, 자동차와 같은 이동원에서의 배출량 평가

3) 온실가스종합정보센터 “2013 국가온실가스 인벤토리 보고서” (2014)

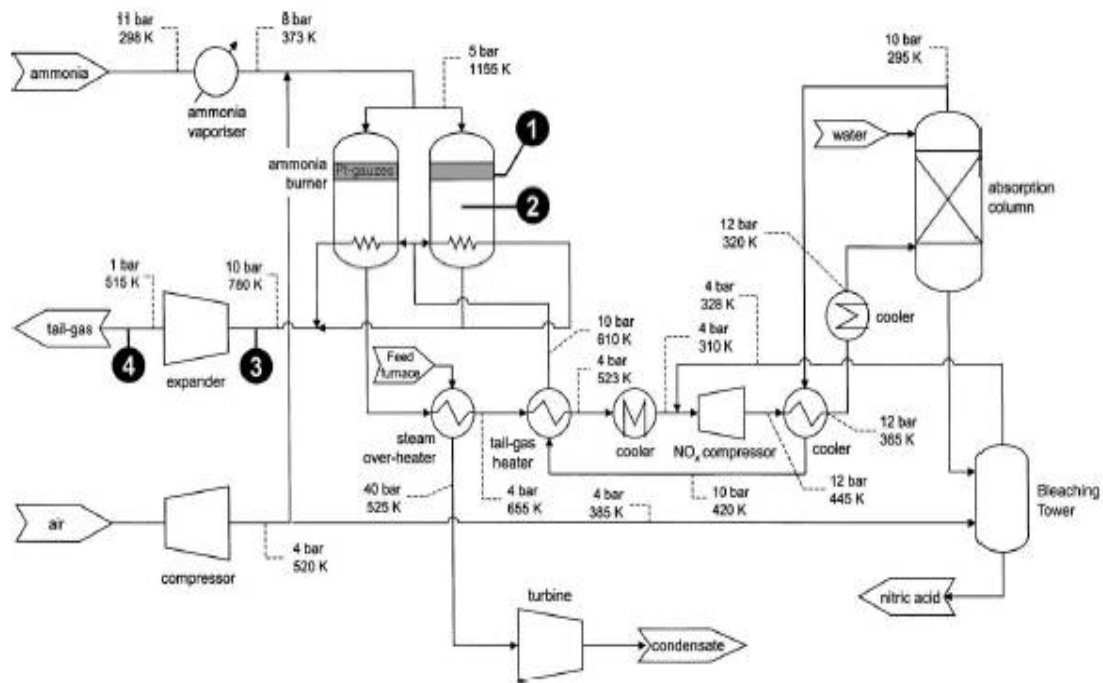
는 불확도가 매우 큰 것으로 인식되고 있다. 따라서 N₂O 가스를 현재 기술수준에서 저감할 수 있는 영역은 아디프산과 질산 제조 공정인 것으로 평가된다.

두 배출원 중 아디프산 제조 공정에서 배출되는 N₂O가스의 제거 공정은 상업적으로 활성화되어 있다. 아디프산 공정의 배가스에 포함되어 있는 N₂O 가스의 농도는 약 25 ~ 40 vol%로 매우 크며, 이를 제거하기 위한 열적 혹은 촉매이용 제거 공정이 유용하게 적용되고 있다. N₂O의 분해 반응은 발열반응으로 35 vol%의 N₂O 가스를 대상으로 할 경우 반응영역의 온도가 약 670℃까지 상승한다. 이러한 영역에서 우수한 활성을 보이는 다양한 촉매들이 존재하기 때문에 다른 공정 대비 용이하게 N₂O를 처리할 수 있는 공정을 설치할 수 있다. 그러나 다른 공정에서는 배가스 중의 N₂O 농도가 0.05~0.5 vol% 정도로 낮으며, 온도 영역이 500℃ 이하로 낮고, 촉매 비활성화의 영향이 될 수 있는 O₂, H₂O, NO_x, SO₂등이 존재하기 때문에 아디프산 공정에 적용한 N₂O 제거 시스템을 활용할 수 없다. 아디프산 제조 공정과 질산 제조 공정을 결합한 특정 공정에서 배출되는 N₂O 가스를 제거하는 공정을 BASF에서 상용화하였으나 아디프산 공정은 N₂O 제거에 있어서는 특이한 케이스로 볼 수 있다. 따라서 현재의 연구 추세는 배가스 중 포함되어 있는 N₂O 농도가 낮은 공정에서 배출되는 N₂O를 제거하는 분야에 집중되어 있다.

질산제조 공정은 독일 화학자 Wilhelm Ostwald의 이름을 딴 Ostwald 공정이 대표적이다. 이 공정은 아래 반응식과 같이 암모니아를 pd 혹은 Rh 촉매상에서 반응시켜 일산화질소(NO, Nitric oxide)를 얻고 이를 산소와 반응시켜 이산화질소(NO₂, Nitrogen dioxide)를 생성한 후 물과 반응시켜 질산을 생성한다. 생성된 질산은 증류를 통해 52~68% 정도로 농축시켜 사용한다. 최종 반응에서 부산물로 생성된 일산화질소는 순환시켜 반응물로 사용한다.



N₂O의 제거를 위해서는 질산 제조 공정 중 어떤 단위공정에서 N₂O가 배출되는지 분석하는 일이 선행되어야한다. 질산 제조 공정은 다음 [그림 2-3]과 같이 전형적으로 암모니아 연소에 의해 발생한다. N₂O가 생성되면 흡수탑 혹은 배가스의 질소산화물을 제거하기 위한 SCR 촉매층 등 하부 단위공정에서 아무런 반응 없이 외부로 유출된다.



[그림 2-3] 질산제조 공정 흐름도 및 N₂O 생성 영역⁴⁾

암모니아의 촉매 산화반응은 온도에 의존하기는 하지만 다음 그림과 같이 다양한 경로로 반응이 진행될 수 있다.

Reaction		ΔH (kJ mol ⁻¹)	K_{eq}
$NH_3 + 1.25O_2 \rightarrow NO + 1.5H_2O$	(1)	-227	3.2×10^{12}
$NH_3 + O_2 \rightarrow 0.5N_2O + 1.5H_2O$	(2)	-275	1.3×10^{12}
$NH_3 + 0.75O_2 \rightarrow 0.5N_2 + 1.5H_2O$	(3)	-318	7.5×10^{15}
$NH_3 + 4NO \rightarrow 2.5N_2O + 1.5H_2O$	(4)	-469	3.1×10^{10}
$NH_3 + NO + 0.75O_2 \rightarrow N_2O + 1.5H_2O$	(5)	-324	5.0×10^{11}
$NH_3 + 1.5NO \rightarrow 1.25N_2 + 1.5H_2O$	(6)	-453	8.3×10^{20}
$NO \rightarrow 0.5N_2 + 0.5O_2$	(7)	-90	2.3×10^3
$NH_3 \rightarrow 0.5N_2 + 1.5H_2$	(8)	+46	4.6×10^3
$N_2O \rightarrow N_2 + 0.5O_2$	(9)	-82	6.9×10^9
$N_2O + 0.5O_2 \rightarrow 2NO$	(10)	+96	6.4×10^0

Thermodynamic data (enthalpy and equilibrium constant) at 1173 K and 1 bar. Enthalpy expressed per mol of NH₃ except for reactions (7) (per mol of NO) and reactions (9) and (10) (per mol of N₂O).

[그림 2-4] 암모니아 산화 반응 경로⁴⁾

200~1000°C 영역에서 촉매가 없을 경우 암모니아 산화는 질소로 전환되는 것이 열역학적인 우위를 보인다. 그러나 촉매가 존재할 경우 온도에 따라 다양한 생성물

4) J Perez-Ramirez et. al., Applied Catalysis B: environmental 44, 117-151 (2003).

이 발생한다. 150~200℃의 저온 영역에서는 질소가 유일한 생성물로 알려져 있으며 그 이상의 온도에서 N₂O의 생성이 시작되며 온도에 따라 증가하는 경향 보이고 400℃에서 최대값을 보인 후 감소한다. 질산 제조에 유용한 NO는 300℃부터 생성되기 시작하여 온도 증가에 따라 발생량이 증가하는 경향을 보인다. 산업공정에서는 pt-gauzes하에서 약 95~97%의 NO 수율을 보이며, N₂O와 N₂는 각각 1.5~2.5%, 4~4.5% 수준의 수율을 보이는 것으로 알려져 있다⁵⁾.

5) Best available techniques for pollution prevention and control in the European fertilizers industry: Production of nitric acid (2000).