

### 3. N<sub>2</sub>O 생성 및 제거 기술 (2)

정 순 관

질산제조 공정에서 발생하는 아산화질소(N<sub>2</sub>O)를 제거하는 공정은 적어도 90% 이상의 N<sub>2</sub>O 분해 효율과 반응물로 사용되는 NO의 손실이 0.2% 이내를 만족하여야 한다. 전절의 [그림 2-3]에서와 같이 질산공정에서 배출되는 N<sub>2</sub>O를 제거할 수 있는 영역은 4곳이며 적용할 수 있는 기술은 순서에 따라 다음과 같다.

- 암모니아 산화를 위한 버너에서 생성되는 N<sub>2</sub>O를 원천적으로 줄이는 기술. 이 기술은 버너 혹은 산화촉매의 변경을 통해 가능.
- 암모니아 산화장치와 흡수탑 사이에서 NO<sub>x</sub>와 같은 유용한 중간물질에 포함되어 있는 N<sub>2</sub>O 제거 기술. 암모니아 산화 촉매 후단의 고온영역에 해당.
- 흡수탑 후단 및 expander 사이의 tail-gas에 포함되어 있는 N<sub>2</sub>O를 분해하는 기술. 온도와 압력을 고려할 때 N<sub>2</sub>O 저감 기술을 적용할 수 있는 최적 위치
- 배출구전 tail-gas중 포함되어 있는 N<sub>2</sub>O 제거 기술

이 중 N<sub>2</sub>O를 가장 효과적으로 저감할 수 있는 세 번째 위치에 대한 기술을 자세히 살펴보면 다음과 같다. tail-gas expander 전단에 N<sub>2</sub>O 제거 장치를 설치하는 것은 질산제조 공정의 핵심 공정인 암모니아 산화 공정과 흡수탑에 아무런 영향을 주지 않기 때문에 가장 바람직한 공정으로 볼 수 있다. tail-gas에는 N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등이 포함되어 있으며 정상상태에서 조업된 공정의 경우 아래 <표 3-1>과 같은 tail-gas 조성을 보인다.

<표 3-1> 질산제조 공정의 NO<sub>2</sub> 흡수탑 후단의 tail-gas 조성<sup>1)</sup>

Gas	Concentration	Typical value
NO <sub>x</sub> (ppm)	100-3500	200
N <sub>2</sub> O (ppm)	300-3500	1500
O <sub>2</sub> (vol.%)	1-4	2.5
H <sub>2</sub> O (vol.%)	0.3-2	0.5

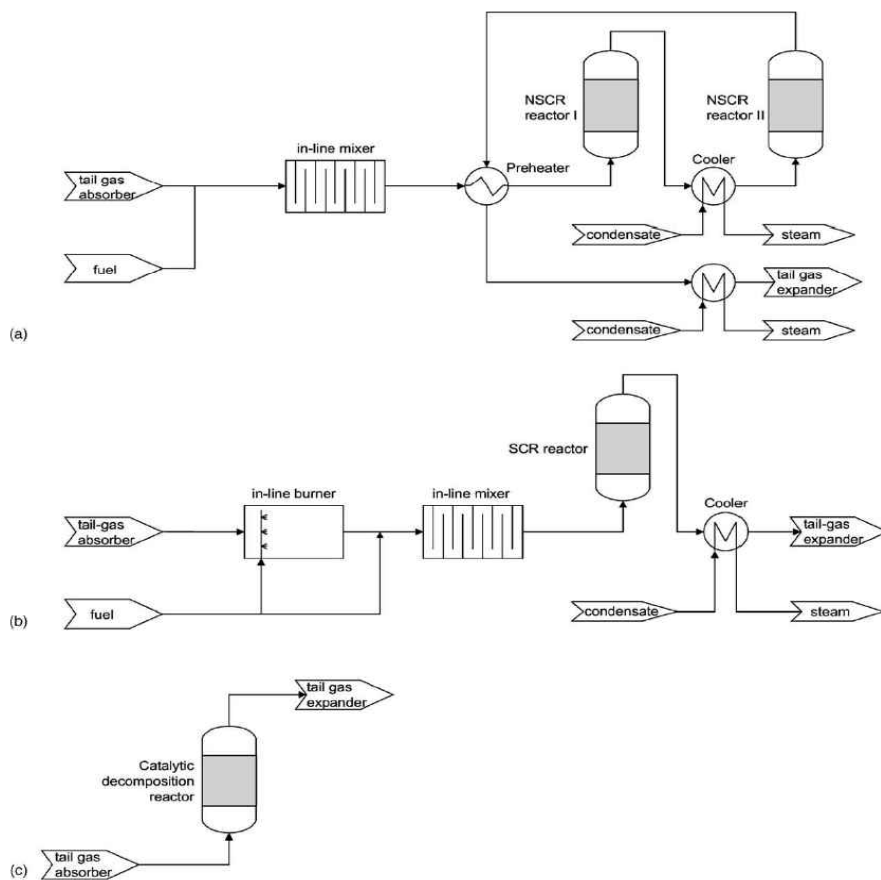
\*1500t HNO<sub>3</sub>/day, tail gas flow: 200,000 Nm<sup>3</sup>/hr

이 영역에서 N<sub>2</sub>O를 제거하기 위한 장치를 설치하는데 가장 중요한 변수 중의 하나

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

는 온도와 압력이다. 암모니아 산화장치 및 주변 장치에 영향을 받으나 250~500°C 온도 범위와 3~13 bar의 압력 범위를 갖는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 낮은 압력의 암모니아 산화장치는 tail-gas 온도가 낮으며 높은 압력의 암모니아 산화장치는 tail-gas 온도가 높은 것으로 알려져 있다. 최근에 건설되는 높은 압력의 암모니아 산화장치가 장착된 공정은 상기영역에서 400~500°C 온도 범위를 보인다. 이 영역에서 N<sub>2</sub>O를 제거하기 위해 적용할 수 있는 기술은 다음과 같으며 이는 휘발성 유기화합물제거와 같이 일반적인 대기오염물 저감 기술과 유사하다.

- ① 열분해 공정 (Thermal decomposition)
- ② 비선택적 촉매 환원 공정 (NSCR: Non-selective catalytic reduction)
- ③ 선택적 촉매 환원 공정 (SCR: Selective catalytic reduction)
- ④ 직접 촉매 분해 공정 (Direct catalytic decomposition)



[그림 3-1] 각 장치별 설치 개략도 (a) dual-staged NSCR (b) SCR (c) direct N<sub>2</sub>O decomposition. 2)

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

### ① 열분해 공정

열분해 공정은 가장 단순한 공정으로 적어도 1500 ppm 이상의  $N_2O$ 가 존재하는 상황에서 온도를 850~1000°C 까지 상승시켜 열에 의해  $N_2O$ 를 분해하는 공정이다.  $N_2O$  분해시 발생하는 열이 거의 없기 때문에 천연가스 연소와 같이 지속적으로 열원을 공급해야하는 단점이 있다. 처리 장치 측면에서 가장 간단하기는 하나 대용량의 열교환 장치가 필요하고 운영비가 과도하게 소모되는 단점이 있어 바람직한 공정은 아닌 것으로 평가된다.

### ② 비선택적 촉매 환원 공정

연소로에 포함되어 있는  $NO_x$ 를 제거하기 위해 개발된 NSCR 공정은  $N_2O$  제거에도 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 환원제는 수소, 천연가스, 납사 등이 사용된다. 이러한 환원제는 우선 tail-gas 중의 산소와 반응하여 소모 시킨 후  $NO_x$ ,  $N_2O$ 에 포함되어 있는 산소를 소모함으로써  $N_2O$ 를 질소로 전환시킨다.  $N_2O$ 를 90% 이상 환원시킨다는 보고도 있으나 일반적으로  $NO_x$ 에 대하여 90%,  $N_2O$ 에 대하여 70% 정도의 환원효율을 보인다고 한다. 반응개시 온도는 수소를 환원제로 사용할 경우 200~300°C, 메탄을 환원제로 사용할 경우 450~500°C로 환원제 특성에 의존한다. Tail-gas 중 산소 농도에 따라 3 vol.% 이하는 1단 NSCR 공정, 이상은 2단 NSCR 공정의 설치가 효과적이며 심한 발열반응이기 때문에 NSCR 후단에 냉각 장치 및 열회수 장치가 필요하다. NSCR 공정은  $N_2O$  제거에 확실한 효과를 보이는 공정을 알려져 있으며 GIAP사에 의해 미국과 러시아의 질산 공정에 적용되고 있다. 그러나 장치 구동을 위한 연료 소모가 많고 CO와 같은 부산물이 많이 생성되기 때문에  $N_2O$ 를 제거하기 위한 최선의 방법이라고는 볼 수 없다.

### ③ 선택적 촉매 환원 공정

선택적 촉매 환원 공정은 환원제로 프로판( $C_3H_8$ ), 프로펜( $C_3H_6$ ), 천연가스, LPG( $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_{10}$  등의 혼합물), 암모니아 등을 사용하며 환원제에 따라 사용되는 촉매가 달라진다. SCR 반응은 300~500°C의 넓은 조업조건을 가지며 tail-gas 온도보다 반응개시 온도가 높기 때문에 tail-gas의 가열이 필요하다. 그러나 반응이 발열반응으로서 NSCR에 비하여 필요로 하는 열에너지가 작다.

SCR 반응은 탄화수소계열을 환원제로 한 철촉매(Fe based zeolite, ZSM-5)가 주로 연구되어져 왔다. Fe-zeolite계는 발열반응임에도 높은 온도, 높은 압력, 높은 환원제 농도 및 낮은 공간속도에서 우수한 효율을 보이는 것으로 나타났다. 높은 압력에서는 환원제로 사용되는 탄화수소의 slip이 작으며 부산물인 CO의 생성이 작다는

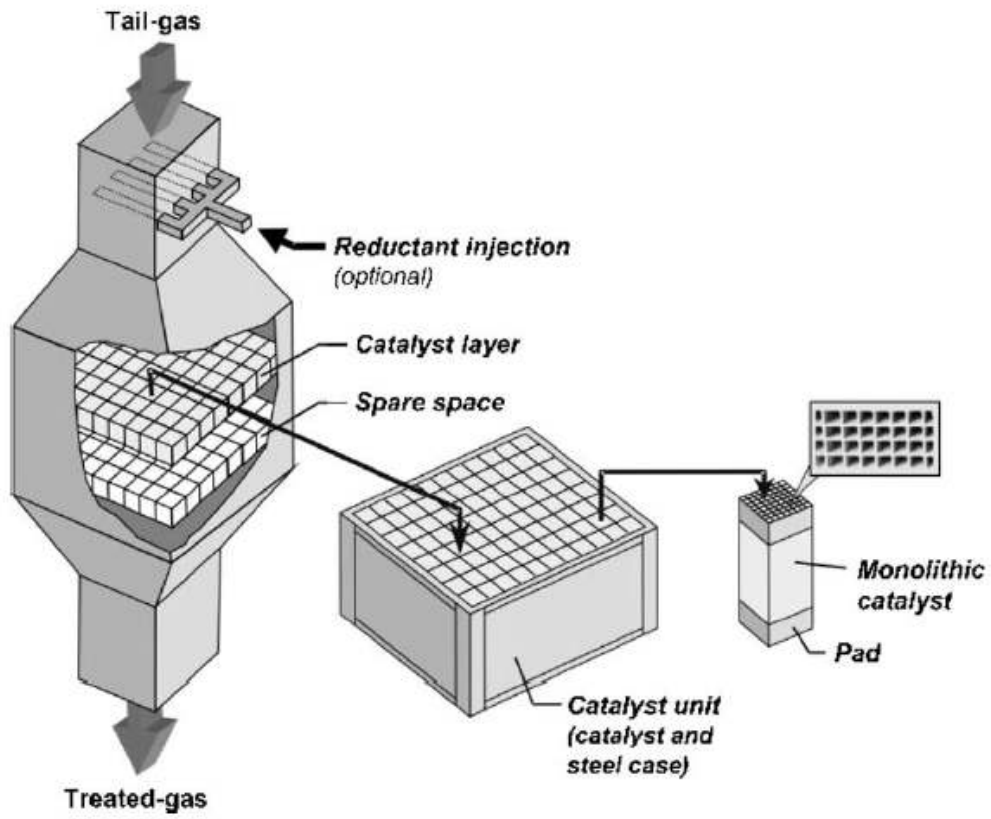
장점이 있으나  $N_2O$  대신 산소와 반응하여 촉매 선택도가 감소하는 단점이 있다. 이는 사용되는 환원제의 양의 증가를 의미하기 때문에 각 조업조건에 따라 최적상태를 분석하는 것이 필요하다. 프로판, 프로텐, LPG를 환원제로 이용할 경우 Fe-ZSM-5 촉매는 낮은 온도 조건에 유리하며 메탄을 환원제로 이용할 경우 높은 온도에서 우수한 효율을 보이는 것으로 알려져 있다.

#### ④ 직접 촉매 분해 공정

촉매에 의한  $N_2O$ 의 직접 분해 공정은 NSCR 혹은 SCR 공정에 사용되는 고가의 환원제를 사용하지 않으며 환원제의 slip이나 환원제의 부반응에 의한 부산물이 생성되지 않기 때문에 경제적인 공정을 구현할 수 있다. 그러나 현재까지는 상용공정 조건에서 환원제 없이  $N_2O$ 를 분해할 수 있는 어떤 촉매도 보고된 예가 없다.

실험실 규모의 연구결과를 토대로 한 문헌에서는 Cu, Co, Ni 등의 전이금속, Ph, Ru, Pd 등의 귀금속을 ZnO,  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  등의 다양한 지지체에 분산시켜 사용할 경우 효과가 있다는 주장을 하였으나 주로  $N_2O/He$  분위기하에서 진행된 연구였으며 tail-gas에 포함된 산소, 질소산화물, 수분 등에 의해 심하게 비활성화 되는 것으로 보고되고 있다. 현재까지의 연구결과로는 실공정과 유사한 온도, 압력, 공간속도, 농도 등을 기준으로  $423^\circ C$  이하의 온도에서 적용 가능한 촉매는 없는 것으로 나타났으며 그 이상의 온도에서는 적용 가능할 수 있을 것으로 판단하고 있다.

상기에서 제시한 촉매들의 평가는 주로 실험실 규모의 고정층 반응기에서 입자 혹은 펠렛 형태 촉매를 이용하여 진행된다. 그러나 고정층 반응시스템은 압력 손실이 크기 때문에 실제 공정에는 적용할 수 없다. 따라서 촉매 반응에 있어서는 반응 효율을 증가시키는 것과 동시에 압력 손실 때문에 발생하는 에너지 손실과 안전 문제를 해결하기 위해 촉매 형태의 설계가 중요한 변수 중의 하나로 부각된다. 촉매 활성은 입자상 형태를 띠는 것이 가장 유리하나 압력손실 때문에 하니컴 형태 촉매를 사용한다. 4 기압의 tail-gas에서 지름 6 mm 촉매의 압력 손실이 200 cpsi 하니컴 형태 촉매 보다 약 10배 정도 큰 것으로 보고되고 있다. 따라서 촉매 활성 (intrinsic catalytic activity), 촉매유효성 (catalytic effectiveness), 압력 강하 (pressure drop)을 최적화할 수 있는 촉매 형태 개발이 필요하다. 이를 위해 다양한 형태의 하니컴 형태 촉매 반응시스템이 개발 중이며 촉매 활성 유지와 함께 내부 표면의 활성점으로 반응물의 물질전달을 증가시키기 위한 연구개발이 진행 중이다.



[그림 3-2] 일반적인 하니컴 촉매 반응시스템 구조도.<sup>2)</sup>