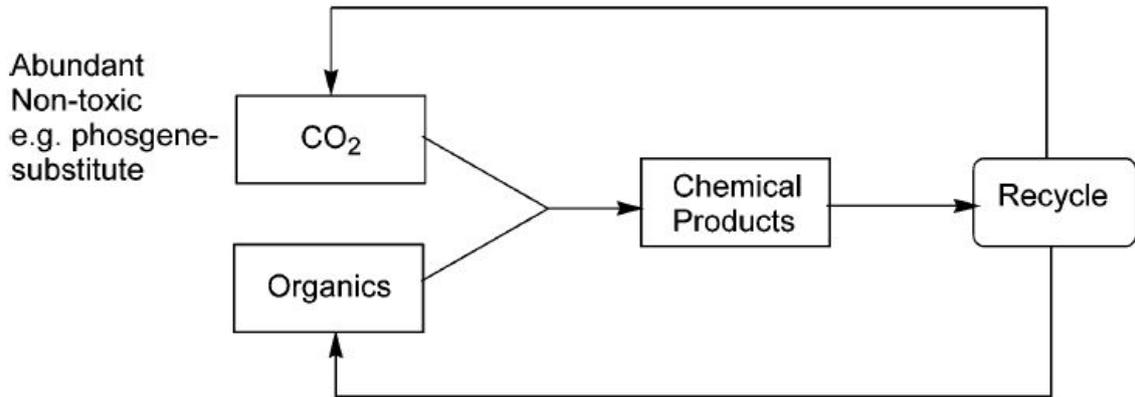


7. 화학적 CO₂ 전환기술

화학제품을 생산하는데 있어 재생가능 원료(renewable resources)의 사용은 지속 성장 사회를 위한 선결조건으로 볼 수 있다. 이러한 의미에서 이산화탄소는 무독성이며, 존재 양이 풍부하고, 경제적이기 때문에 유용한 재생가능 원료로 분류된다.



[그림 7-1] CO₂의 유용자원화 기술 개략도.

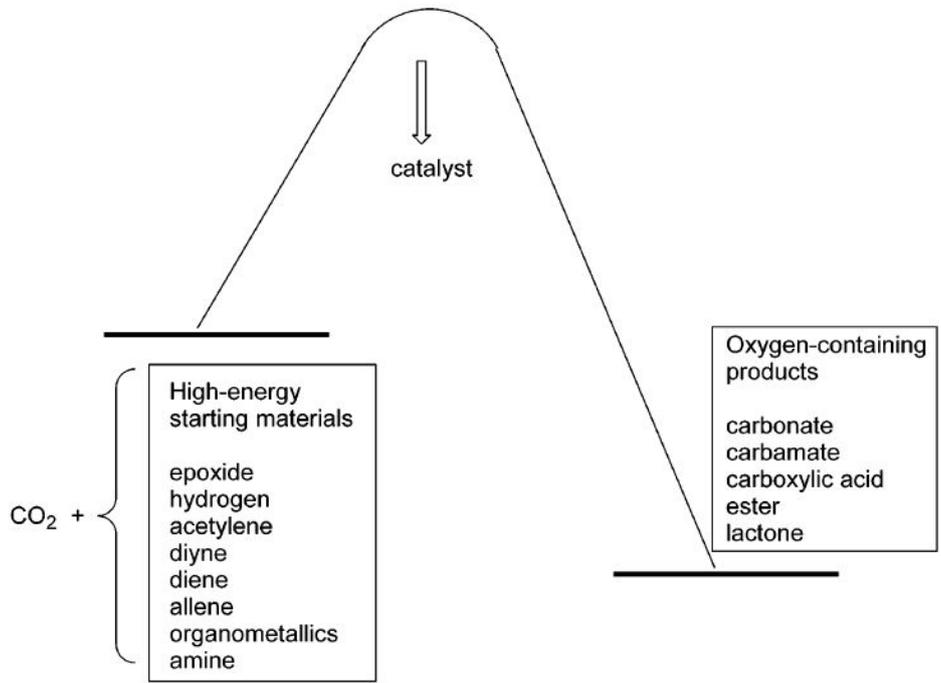
그러나 이산화탄소는 가장 안정된 상태로 존재하기 때문에 이를 이용한 산업공정 예를 찾아보기는 쉽지 않다. 즉 이산화탄소를 원료로 사용하기 위해서는 많은 양의 에너지가 필요하다는 것을 의미한다. 안정된 이산화탄소를 화학제품의 원료로 사용하기 위해서는 다음과 같은 4가지의 방법론을 제시할 수 있다.

- ① 수소, 유기금속과 같은 높은 에너지를 지닌 물질을 출발 물질로 사용한다.
- ② 유기 카보네이트 같은 적은 에너지로 합성할 수 있는 목표를 설정한다.
- ③ 생성물의 특정 물질을 제거함으로써 반응 평형이 생성물로 진행되게 한다.
- ④ 외부에서 빛이나 전기 같은 물리적 에너지를 공급한다.

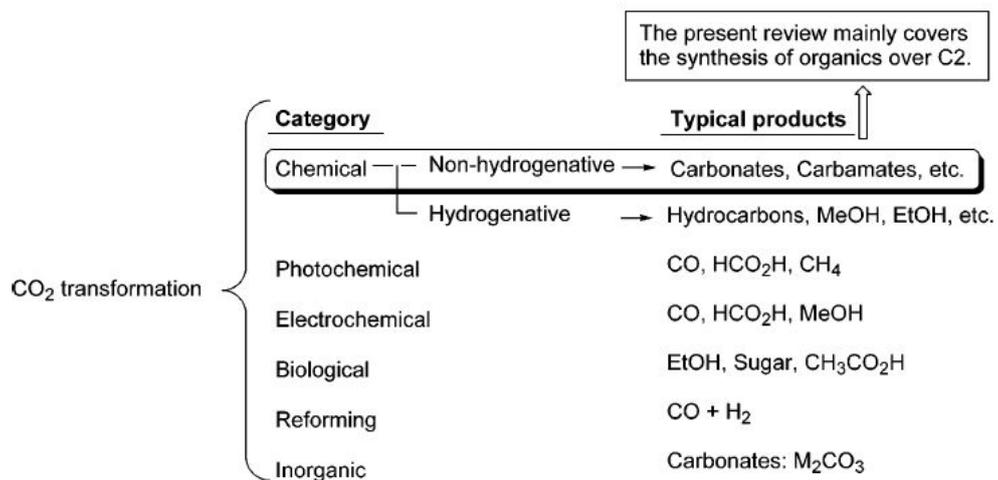
반응에 따라 적절한 방법론을 선정하여 전체 반응이 자발적으로 진행하게 만들어야 한다 [그림 7-2].

많은 연구자들은 [그림 7-3]과 같이 광반응이나 천연가스와 이산화탄소를 이용한 합성가스 생산과 같이 이산화탄소를 원료로 이용하여 유용한 화학물질을 만드는 연구를 수행하고 있다. 현재까지 이산화탄소를 이용하여 제조하는 품목은 일산화탄소, 개미산과 같이 작은 분자량을 갖는 물질이 대부분이다. 일반적으로 이산화탄소는 열역학적이거나 속도론적으로 매우 안정한 물질이기 때문에 이의 화학적 전환은 어려운 것으로 인식되고 있다. 그러나 이산화탄소 중의 탄소는 전자가 부족한 상태이기 때문에

전자를 공급할 수 있는 물질과 쉽게 반응한다. 즉, 염기성을 띠는 물질과 쉽게 반응하는 산성 물질로 볼 수 있다. 이산화탄소를 포집하는 흡수제가 pH 10 이상의 염기성 용액(아민류, 암모니아, 아미노산염 등)인 이유와 맥락을 같이 한다.



[그림 7-2] 이산화탄소를 이용한 유기물 합성.

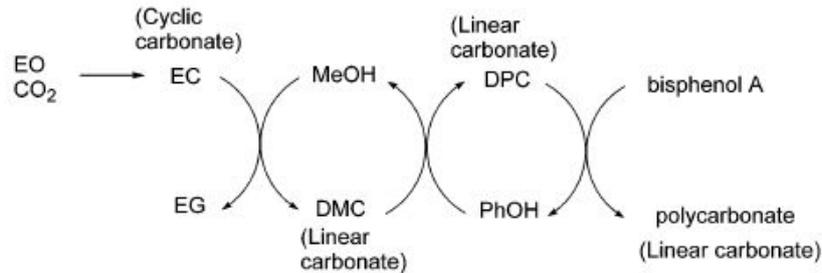


[그림 7-3] 이산화탄소 전환 기술 분류.

이산화탄소를 이용한 유용한 화학물질 제조는 생물학적 전환에 비해 그 대상의 수가 많은 편이다. 본 고에서는 주요 화합물에 대한 일부 예를 제시하겠다.

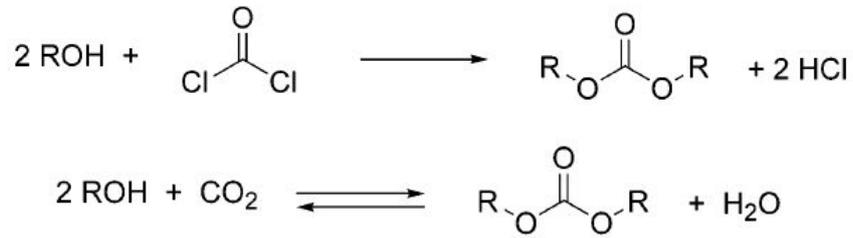
7.1 이산화탄소와 메탄올을 이용한 디메틸 카보네이트 (dimethyl carbonate) 합성

유기 카보네이트는 고리형(cyclic)과 선형(linear) 물질로 크게 분류할 수 있다. 두 물질은 각 분자마다 3개의 산소를 가지고 있기 때문에 이산화탄소를 출발 물질로 사용하여도 열역학적 관점에서 타당한 것으로 인식되고 있다. 산업적으로 중요한 유기 카보네이트는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate : EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate : PC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate : DMC), 디페닐 카보네이트 (diphenyl carbonate : DPC)를 들 수 있다. EC, DPC, DMC는 non-phosgene 공정에 사용되어 폴리카보네이트를 제조하는 중간물질로써 유용하게 사용된다.



[그림 7-4] 이산화탄소 이용 폴리카보네이트 제조 공정.

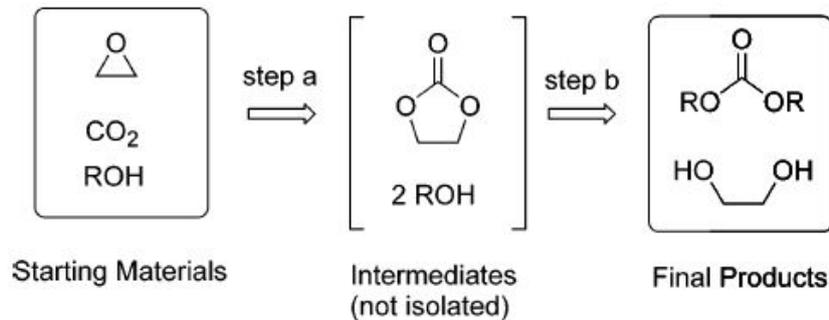
또한 EC, PC, DMC는 리튬이온 전지의 전해질로써 이용되고 있다. DMC는 연료 첨가제로써 우수한 특성을 보이고 있어 많은 연구가 이루어지고 있는 물질이다. 현재 많이 사용되고 있는 폴리카보네이트와 폴리우레탄을 제조하는데 사용되는 포스젠을 대체할 수 있는 물질을 개발하기 위한 많은 연구개발이 진행 중이다. 폴리카보네이트는 엔지니어링 플라스틱 제조에 사용되며 2008년 전 세계적으로 약 2천만톤이 사용되고 있으며 연 5~10% 증가율을 보이고 있다. 포스젠을 중간물질로 이용한 공정은 폴리카보네이트 제조의 약 80~90%를 차지하고 있다. 이러한 포스젠 이용 공정은 화학무기로 사용될 수 있을 정도의 높은 독성과 부산물로 생성되는 염산의 처리가 큰 문제점이다. 이를 이산화탄소로 대체할 경우 전혀 독성이 없을 뿐 아니라 부산물로는 적은양의 물만 생성되기 때문에 환경적으로 문제가 거의 없는 공정이다. 그러나 이산화탄소를 이용한 공정은 열역학적으로 반응물이 안정하여 원활한 반응 진행을 위해서는 생성물 중 물을 제거하거나 고압의 이산화탄소를 사용하여야 하는 단점이 있다.



[그림 7-5] 폴리카보네이트 제조를 위한 포스겐공정과 이산화탄소 이용 공정 비교.

7.2 고리형 카보네이트를 이용한 DMC 합성

이산화탄소와 에폭시를 반응시키면 alkylene carbonate가 생성되며 과잉의 메탄올하에서 실시간으로 ester와 반응시키면 DMC가 생성된다. 이는 [그림 7-5] 반응에서 문제점인 물이 생성되지 않기 때문에 DMC 생성 수율이 높은 장점이 있다. 또한 부산물로 생성되는 1,2-diols 는 반응물로 사용되기 때문에 이를 순환시켜 사용할 수 있다. 단점으로는 재순환시키기는 하지만 부산물인 1,2-diols의 분리, 에폭시 고리의 열림(ring opening)에 의한 부반응과 높은 전환율을 얻기 위해 많은 양의 알코올이 필요한 단점이 있다. 이 반응의 효율을 증가시키기 위해서는 MgO, KI, K₂CO₃, KOH 와 같은 염기성 물질이 촉매로 사용된다.

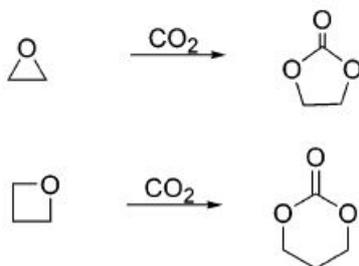


[그림 7-6] 이산화탄소와 에폭시를 이용한 폴리카보네이트 합성.

7.3 고리형 카보네이트 합성

이산화탄소에 oxirane과 oxetane을 첨가하여 5 혹은 6개의 탄소를 가진 고리형 카보네이트를 제조할 수 있다. 선형 DMC와 같이 고리형 카보네이트는 폴리카보네이트, 리튬이온 전해질로 사용되며 그린 솔벤트로 사용할 수 도 있다. 산업적으로 5개의 탄소를 가진 고리형 카보네이트제조에 이산화탄소의 이용은 이미 1950년대부터 시작되었다. 또 다른 공정은 Nb 촉매를 이용하여 이산화탄소와 올레핀을 반응시켜

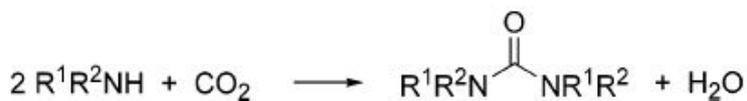
고리형 카보네이트를 제조하는 것이다.



[그림 7-7] 이산화탄소와 oxirane을 이용한 고리형 화합물 제조.

7.4 우레아 및 우레탄 합성

이산화탄소는 친핵성물질과 쉽게 반응한다. 일례로 산업체에서는 암모니아와 이산화탄소를 반응시켜 암모니아를 생산한다. 이 반응은 생성된 물을 적절히 제거하는 기술이 중요 변수로 나타난다. 최근에는 친수성 이온성액체를 사용하여 N,N'-dialkylurea를 제조하는 과정 중 생성된 물을 제거하는 공정이 개발되었다. 이산화탄소를 1차 혹은 2차 아민과 반응시킬 경우 carbamic acid가 생성된다. 생성된 carbamic acid는 할라이드화합물과 같은 친전자체와 반응하여 우레탄을 생성한다. 우레탄 합성에는 다양한 homogeneous 혹은 heterogeneous 촉매가 사용되며 Ti가 담지된 메조포러스 실리카가 효과적인 것으로 보고되고 있다. 우레탄 제조에 사용되는 할라이드 물질을 알코올로 대체할 경우 부산물로 유기할라이드 물질인 아민 물이 생성되기 때문에 환경친화적인 공정으로 변화된다. 이 경우 물을 제거하는 것이 반응 수율을 증가시키는 중요 변수이며 dialkyl carbonate 합성을 위해 개발된 ketal을 사용할 경우 효과적으로 물을 제거할 수 있는 것으로 나타났다.

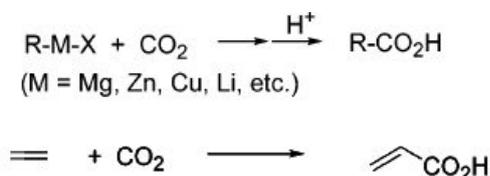


[그림 7-8] 이산화탄소를 이용한 우레아와 우레탄 합성.

7.6 Carboxylic산 합성

카보네이트와 이산화탄소를 반응시키면 쉽게 carboxylic 산을 합성할 수 있다. 그리냐르 시약 (Grignard reagents), 알킬 리튬, 메틸렌 화합물과 같은 친전자성 탄소

를 가진 물질은 비교적 쉬운(mild) 조건하에서 이산화탄소를 공격하여 carboxylic산을 생성한다. 이때 팔라듐과 로듐이 촉매로 사용된다. 전형적인 불포화 carboxylic산인 아크릴산은 흡수용 고분자로써 산업체에 널리 사용되고 있는 물질이다. 아크릴산은 프로필렌의 산화에 의해 생성된다. 이를 에틸렌과 이산화탄소를 이용하여 직접적으로 합성한다면 반응이 열역학적으로 타당하기 때문에 매우 바람직한 공정이라고 볼 수 있다. 문제는 적절한 촉매를 개발하는 일이다. 최근에 몰리브덴 합성 촉매가 효율을 크게 증진 시킨다고 보고되었다.



[그림 7-9] 이산화탄소를 이용한 카르복실산과 아크릴산 합성.

7.7 연구 동향

1990년대는 화학적 이산화탄소 전환기술은 이산화탄소를 이용한 온실가스 저감 수단으로 기술개발이 이루어 졌으나 최근에는 에너지 효율 향상의 관점에서 연구가 이루어지고 있다. 이산화탄소를 원료로 하여 메탄올, DME, 엔지니어링 플라스틱 모노머 등의 개발을 위한 화학적 변환 연구가 관심을 가지고 추진되는 단계라 볼 수 있다. 우리나라는 1990년 중반 기후변화 이슈가 시작되면서 이산화탄소를 활용하자는 취지에서 연구개발이 활발히 진행되었으나, 기후변화대응 수단으로서의 화학적 변환은 그 파급도가 크지 않아 R&D 투자가 활발히 이루어지지 못하였다. SK 이노베이션에서는 2008년 아주대 이분열교수팀으로부터 특허 이전을 받아 이산화탄소를 원료로 플라스틱을 생산하는 일명 ‘그린 폴 (Green Pol)’을 개발하고 있으며 현재 대량 생산을 위한 공정 격상연구를 진행 중이다. 2011년 KOREA CCS2020사업의 지원을 받아 아주대, 서울대를 중심으로 ‘이산화탄소의 폴리카보네이트/폴리에스터로의 혁신적 전환 촉매기술’개발을 진행 중이나 CCS, 이산화탄소의 생물학적 전환에 비하여 연구개발이 저조한 편이다.

이산화탄소의 화학적 전환연구의 현 상황은 이산화탄소를 원료로 사용하는 신 공정 개발, 촉매 개발, 인공 광합성과 같은 융합기술 개발 등이 이루어지고 있으나 새로운 breakthrough 기술이 나타나지 않은 기초 연구 단계에 머물러 있다고 평가된다.

7.8 향후 전망

화학 산업에서 이산화탄소와 같은 재생가능 원료의 사용은 안정적인 원료의 공급 측면에서 매우 매력적인 연구 분야이다. 그러나 이산화탄소의 화학적 고정화가 지구 온난화 방지에 기여한다는 측면을 부각시키기는 다음의 3가지 이유로 어려울 것으로 판단된다. 첫 번째 이산화탄소의 화학적 고정화는 이산화탄소 전환을 위해 에너지를 사용하며 이는 필연적으로 이산화탄소를 배출시키기 때문에 온실가스 저감 효과가 작거나 더 많은 온실가스를 생성할 수도 있다. 두 번째 전 세계에서 화학적 고정화에 의하여 제거되는 온실가스 양은 배출되는 이산화탄소양에 비하여 아주 작은 양이다. 마지막으로 이산화탄소를 포함하고 있는 유기물이 폐기될 때 이산화탄소를 배출한다. 즉 배출되는 이산화탄소를 일정기간 저장하는 것이지 완전한 격리를 의미하지는 않는다. 따라서 이산화탄소의 화학적 전환은 온실가스 감축 측면보다는 안정된 원료를 공급받을 수 있다는 측면에서 접근하는 것이 타당한 것으로 사료된다.