

이산화탄소 포집 및 전환기술 기초연구 개발

연구기획 2021-076호

이산화탄소 포집 및 전환기술 기초연구 개발

지은이 심영종 경대승 나인욱 김영민 안한근 최상익 장석호 정환수 조용철 이석헌 오인환 김형석

발행인 황희연

발행처 한국토지주택공사 토지주택연구원

편 집 심영종 경대승 나인욱 김영민

주소 (우)34047 대전광역시 유성구 엑스포로 539번길 99

전화/전송 042) 866-8426 / 866-8430

전자우편 yjsim@lh.or.kr

홈페이지 <http://lhi.lh.or.kr>

- 이 출판물은 우리 공사의 업무상 필요에 의하여 연구·검토한 기초자료로서 공사나 정부의 공식적인 견해와 관계가 없습니다.
- 우리 공사의 승인 없이 연구내용의 일부 또는 전부를 다른 목적으로 이용할 수 없습니다.

연구기획 2021- 076

이산화탄소 포집 및 전환기술 기초연구 개발

Fundamental Research on CO₂ capture and
utilization technology



참여연구진

공동연구총괄

심영종 한국토지주택공사 토지주택연구원 건설기술연구실 연구위원
경대승 울산대학교 건설환경공학부 교수(전 토지주택연구원 수석연구원)
나인옥 한국과학기술연구원 환경복지연구센터 책임연구원

참여연구진(가나다순)

김영민 한국토지주택공사 토지주택연구원 스마트도시연구실 연구원
안한근 한국토지주택공사 도시기반처 차장
장석호 한국토지주택공사 대구경북지역본부 부장
정환수 한국토지주택공사 공공주택설비처 차장
최상익 한국토지주택공사 도시기반처 차장
조용철 한국토지주택공사 도시기반처 차장
이석현 한국과학기술연구원 물자원순환연구센터 책임연구원
오인환 한국과학기술연구원 국가기반기술연구본부 책임연구원
김형석 한국과학기술연구원 에너지저장연구단 책임연구원

연구심의위원회(가나다순)

박노석 경상대학교 토목공학과 교수(위원장)
강석태 KAIST 건설환경공학과 교수
권태혁 KAIST 건설환경공학과 교수
문충만 대전세종연구원 지속가능연구실 책임연구위원
안용태 경남과학기술대학교 에너지공학과 교수
윤여명 충북대학교 환경공학과 교수
이은엽 한국토지주택공사 토지주택연구원 스마트도시연구실 센터장
최종수 한국토지주택공사 토지주택연구원 건설기술연구실 연구위원

연구 요약

□ 연구배경

- LH 에너지사업단에서 운영하는 도시열병합 발전시설(대전도안, 아산탕정)의 최근 5년간(2015-2020) 운영 과정에서 누적 20만톤 CO₂ eq 이상의 온실가스가 정부할당량 이상으로 배출되고 있음
- 탄소배출권 거래제도에 의거 하여 초과 배출량에 대한 비용(2~4만원/톤)이 발생하고 있으며, 열병합 발전시설 수요자 지속적 증가로 향후 비용 부담이 더욱 심화될 것으로 전망됨
- 따라서, 효율적인 온실가스 감축을 통한 비용 저감을 위해서는 고정 연소에 의한 직접 배출을 방지하고 제어할 수 있는 기술개발 및 현장적용이 시급함

□ 연구목적

- 탄소배출권 거래비용 발생저감 및 고부가가치 물질 전환을 위한 핵심기술 기초연구

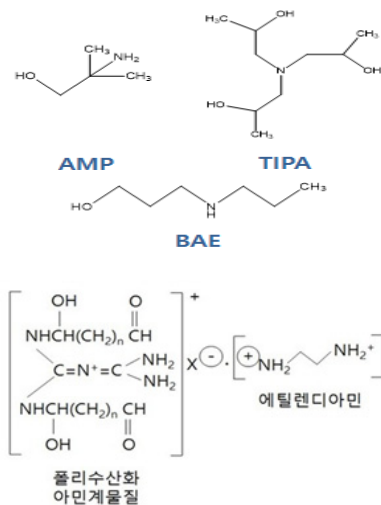
□ 연구내용

- CO₂ 선택적 포집 및 분리
 - CO₂ 액상 포집 흡수제 성능 개선
 - 흡수제 재생온도 완화 (기존 120℃ → 90℃) : 에너지 사용량 저감
 - 포집 공정 mini-pilot 설계, 제작 및 시운전 : 배가스 1Nm³/hr 규모, CO₂ 포집율 90% 이상, 흡수제 탈기(재생)온도 90℃ 이하

- 포집 CO₂ 고부가가치 물질 전환 및 활용
 - 고부가가치물질 전환 SMART 촉매 개발 : CO₂ 이용 프로필렌 카보네이트 전환
 - SMART 촉매 성능 향상
- 환경·경제성 평가 및 사업화 가이드라인 제시
 - 전과정평가기법(LCA)을 활용한 이산화탄소 포집 및 전환기술의 효용성 평가
 - 포집·전환물질의 국내외 시장조사 및 수요방안 제시

□ (연구결과1) CO₂ 선택적 포집 및 분리

- 기존 재생온도 (120℃) 대비 저온인 90℃에서 재생이 가능한 신규 흡수제를 개발하고, LH 아산에너지사업단에 파일럿 장치를 설계 제작하여 배가스 1.6Nm³/hr, 이산화탄소 농도 3.3%에 적용한 결과, 이산화탄소 92% 제거율과 90℃에서 재생이 가능함을 확인함
 - * “이산화탄소 포집용 고성능 흡수제 조성물 및 그 제조방법” 한국, 미국, 유럽 특허 LH-KIST 공동 출원 중

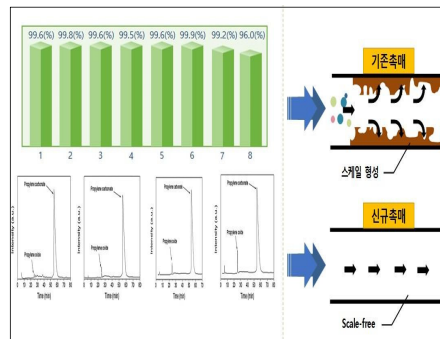
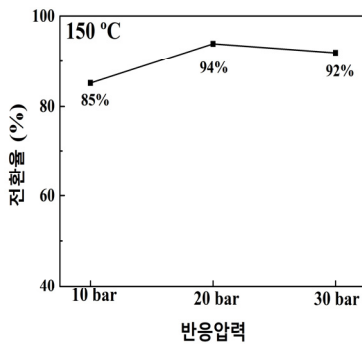
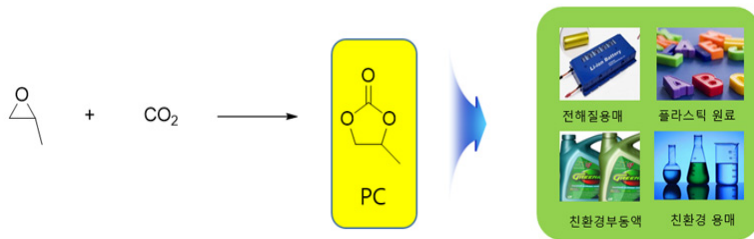


- 국토부 신규과제 수주가 확정되어 올해 ('21년) 부터 본 원천기술을 확대 적용, 배가스 3~4Nm³/hr 처리용 장치로 실증 예정임

□ (연구결과2) 포집 CO₂ 고부가가치 물질 전환 및 활용

- 전량 해외에서 수입하고 있는 프로필렌 카보네이트 제조 (이차전지 전해질, 페인트 희석제, 화장품 첨가제 등으로 활용)

* 기존 제조 반응조건(180℃, 100기압, 8시간)보다 온화한 조건에서 (150℃, 20기압, 4시간) 수율 94% 나타냄



- (연구결과3) 시스템 환경·경제적 평가
 - 탄소 포집 및 전환 기술 도입 시 시스템 전반의 환경·경제성을 정량적으로 평가하기 위한 모델링 접근 방식으로 전과정평가(LCA)를 활용함
 - 프로필렌 카보네이트, 포름산, 폴리에틸렌 생산은 전과정평가 측면에서 온실가스 감축 효과가 존재하며, 이를 바탕으로 비즈니스 모델 수립이 가능할 것으로 판단됨

- 기대효과
 - LH 에너지사업단 열병합시설 운영현장 CO₂ 발생저감 및 고부가가치 화학물질 전환을 통한 LH 위상제고 및 사업수지 개선에 기여
 - 신기후체제에 효과적인 대응 전략으로 활용 가능하며, 국가산업단지, 해외 신도시 개발현장 적용 등을 통해 향후 LH 신규 가치 창출에 기여

주제어 이산화탄소 포집 및 전환 SMART 촉매 Pilot 시스템 시스템 가이드라인

차 례

제1장 서론	1
1. 연구배경 및 목적	3
2. 연구범위 및 방법	7
3. 연구의 차별성	10
제2장 CO₂ 선택적 포집 및 분리	17
1. 연구개요	19
2. 실험방법 및 결과	22
제3장 포집 CO₂ 고부가가치 물질전환 및 활용	33
1. 연구개요	35
2. 실험방법 및 결과	39
제4장 시스템 환경·경제성 평가	55
1. 분석방법	57
2. CCU 기술별 LCA 평가	61
3. CCU 기술별 온실가스 감축효과 분석	70

제5장 결론	73
1. CO ₂ 선택적 포집 및 분리	75
2. 포집 CO ₂ 고부가가치 물질 전환 및 활용	75
3. 시스템 환경·경제적 평가	76
참고 문헌	92

표 차례

〈표 1-1〉 LH 사업장별 온실가스 배출량 현황	4
〈표 1-2〉 LH 에너지사업단 온실가스 배출현황	5
〈표 1-3〉 CO ₂ 포집 국내외 선행연구 내용	11
〈표 1-3〉 CO ₂ 포집 국내외 선행연구 내용 (계속)	12
〈표 1-4〉 주요 CO ₂ 화학적 전환 유망기술 : 투자 우선순위	13
〈표 1-5〉 CO ₂ 화학적 전환 연구동향	15
〈표 2-1〉 신규 흡수제 성능 비교	24
〈표 2-2〉 Pilot 포집 장치 운전조건 및 성능 요약	28
〈표 3-1〉 기존 기술 반응 비교	38
〈표 3-2〉 PC 합성 Batch 반응조건	41
〈표 3-3〉 GC/MS 및 분석조건	41
〈표 3-4〉 PC 합성 연속반응 조건	44
〈표 4-1〉 전과정평가 수행개요	60
〈표 4-2〉 CO 생산 관련 전과정평가 결과 (RWGS)	65
〈표 4-3〉 CO 생산 관련 전과정평가 결과 (DRM)	65
〈표 4-4〉 포름산 생산 관련 전과정평가 결과 (전기화학적 환원)	66
〈표 4-5〉 포름산 생산 관련 전과정평가 결과 (수소화)	66
〈표 4-6〉 메탄올 생산 관련 전과정평가 결과	67
〈표 4-7〉 메탄 생산 관련 전과정평가 결과	67
〈표 4-8〉 에탄올 생산 관련 전과정평가 결과	68

〈표 4-9〉 디메틸에테르 생산 관련 전과정평가 결과	68
〈표 4-10〉 폴리올 생산 관련 전과정평가 결과	69
〈표 4-11〉 프로필렌 카보네이트 생산 관련 전과정평가 결과	69
〈표 4-12〉 기술별 온실가스 저감량 비교분석	70

그림 차례

[그림 1-1] 신기후체제 국가별 대응책 마련	3
[그림 1-2] CO ₂ 흡수 메커니즘 및 연속 포집 공정 ²	7
[그림 1-3] CO ₂ 고부가가치 물질 전환 촉매 개발	8
[그림 1-4] CCU 기술 전과정평가	9
[그림 1-5] 프로필렌 카보네이트 반응식	15
[그림 2-1] 습식 CO ₂ 포집 공정 개념도	19
[그림 2-2] 알칸올아민 기본 구조	20
[그림 2-3] 1차, 2차, 3차 아민의 구분	20
[그림 2-4] 흡수제 제조, 흡수제 재생 실험 장치	22
[그림 2-5] 신규 흡수제 포집 성능 비교 결과	23
[그림 2-6] 신규 흡수제 탈기 성능 비교 결과	23
[그림 2-7] 연속식 test 실험조건 및 장치 사진	25
[그림 2-8] 연속식 test 실험결과	26
[그림 2-9] Pilot 장치 설계도	27
[그림 2-10] Pilot 장치 사진	27
[그림 2-11] Pilot 장치 17일 운전결과	28
[그림 2-12] Pilot 장치 온라인 제어 화면	29
[그림 2-13] 흡수탑 높이에 따른 온도 분포	30
[그림 2-14] 탈기조의 온도 그래프	31
[그림 2-15] 신규 흡수제 부식도 비교	32

[그림 3-1] 폴리아민계 고분자 불균일계 촉매: 구조식 및 FT-IR 분석 ...	36
[그림 3-2] 폴리아민계 고분자 불균일계 촉매 선행연구 결과	37
[그림 3-3] 폴리아민계 고분자 불균일계 촉매 합성 전략 및 PC 합성 메커니즘 ..	39
[그림 3-4] Batch-type 촉매 성능 테스트 장치	40
[그림 3-5] 공정개요도	43
[그림 3-6] 연속식 촉매 성능테스트 장치 사진	44
[그림 3-7] 반응온도 및 반응압력에 따른 전환율	45
[그림 3-8] 신규 불균일계 촉매 사용을 통한 스케일 생성 방지 개요도 ...	46
[그림 3-9] 합성 및 제품 PC 색도 비교	47
[그림 3-10] 촉매의 주사전자현미경 (SEM) 사진	48
[그림 3-11] X선 회절 패턴 (XRD) 결과	49
[그림 3-12] 열중량 분석법 (TGA) 결과	50
[그림 3-13] 라만 분광법 분석 결과	51
[그림 3-14] FT-IR 분석 결과	52
[그림 3-15] XPS 분석 결과	53
[그림 4-1] LCA 기본구조	57
[그림 4-2] CCU 기술과 종래 기술 비교분석 모식도	58
[그림 4-3] CCU 기술 LCA 기능 단위 선정 알고리즘	59
[그림 4-4] CCU 기술 시스템 경계 선정 알고리즘	59
[그림 4-5] 프로필렌 카보네이트 생산 공정도	63

제1장 서론

1. 연구배경 및 목적

- 탄소배출 증가에 따른 기후변화에 대응하기 위한 전세계의 협력적 움직임 속에 신기후체제(Post-2020) 출범 및 주요 참여국의 탄소 배출 규제 강화
- 한국은 2030년까지 BAU(온실가스 배출전망치: 8억 5천 60만톤) 대비 37%를 감축하기 위해 산업, 수송, 건물, 폐기물·농업, 발전 부문에서 적극적인 전략마련



[그림 1-1] 신기후체제 국가별 대응책 마련

- LH 사업장별 온실가스 배출량은 매년 증가하고 있으며, 2019년 기준 전체 온실가스 배출량의 약 87%는 열병합발전시설(집단에너지)에서 발생함

〈표 1-1〉 LH 사업장별 온실가스 배출량 현황

구 분	사 업 장	온실가스 배출량(tCO ₂)								
		2019년	2018년	2017년	2016년	2015년	2014년	2013년	2012년	2011년
집단에너지	아산	101,619	108,834	76,490	54,886	41,019	41,418	46,421	57,402	34,837
	대전	73,193	74,923	69,301	61,408	55,089	47,401	47,834	44,135	30,206
소 계		174,812	183,757	145,791	116,294	96,108	88,819	94,255	101,537	65,043
지역본부	본사	10,677	8,463	6,998	6,772	4,726	-	-	-	-
	구분사(매각)	-	-	-	-	1,696	7,538	7,873	8,770	8,233
	서울	898	786	793	763	740	749	572	693	664
	부산	365	388	379	355	304	267	288	325	326
	인천	1,549	1,577	1,372	1,450	2,099	2,617	2,458	1,517	1,345
	경기	4,487	4,447	4,364	4,465	4,227	474	1,890	1,363	1,064
	강원	727	1,253	1,114	1,245	1,219	1,315	1,372	1,433	980
	충북	561	292	181	187	182	189	291	296	311
	대전충남	3,132	3,036	2,564	2,492	2,407	1,805	2,444	2,768	2,860
	전북	1,135	1,127	917	1,001	1,076	1,315	1,047	1,153	71
	광주전남	978	1,095	884	899	812	833	883	909	1,026
	대구경북	986	1,035	1,004	937	923	863	1,055	1,095	1,124
	경남	581	706	433	400	353	343	351	409	434
	제주	198	186	197	183	164	174	195	222	216
화성사업본부	129	104	-	-	-	-	-	-	-	
소 계		26,403	24,495	21,200	21,149	20,928	18,482	20,719	20,953	18,654
합 계		201,215	208,252	166,991	137,443	117,036	107,301	114,974	122,490	83,697

- LH 에너지사업단(대전, 아산)에서 운영하는 열병합발전시설 온실가스 배출량은 수요량 증가에 따라 매년 상승하고 있음

〈표 1-2〉 LH 에너지사업단 온실가스 배출현황

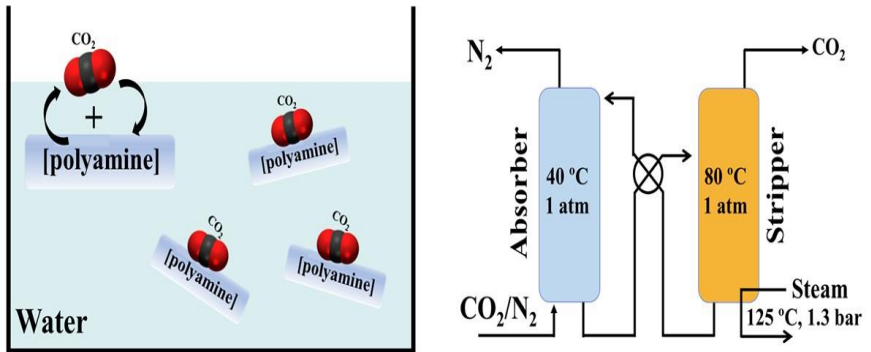
구분	2015	2016	2017	2018	2019	2020	합계
사업장배출량	96,108	116,294	145,791	183,757	174,812	218,847	935,609
정부할당량	84,554	72,746	69,029	94,424	94,424	94,424	509,601
추가할당량	30	14,499	47,623	30,892	27,000	27,000	147,044
상쇄배출권	0	8,999	0	18,375	21,307	21,884	70,565
부족분	-11,524	-20,050	-29,139	-40,066	-32,081	-75,539	-208,399

- 열병합 발전시설(대전도안, 아산탕정)의 최근 5년간(2015-2020) 운영 과정에서 누적 20만톤 CO₂ eq 이상의 온실가스가 정부할당량 이상으로 배출되고 있음
- 탄소배출권 거래제도에 의거 하여 초과 배출량에 대한 비용(2~4만원/톤)이 발생하고 있으며, 열병합 발전시설 수요자 지속적 증가로 향후 비용부담이 더욱 심화될 것으로 전망됨
- 열병합 발전시설에서 발생하는 온실가스는 LNG 고정연소에 따른 직접 배출(scope-1)과 전력사용에 기인한 간접배출(scope-2)로 구성되며, 이 중 직접배출이 전체 배출량의 97%를 차지함 (CO₂ 직접배출: 92%)

- 따라서, 효율적인 온실가스 감축을 통한 비용 저감을 위해서는 고정 연소에 의한 직접 배출을 방지하고 제어할 수 있는 기술개발 및 현장적용이 시급함
- CCU(Carbon Capture & Utilization, CO₂ 포집 및 전환)는 포집한 CO₂ 를 유용한 자원으로 활용하여 부가가치가 높은 탄소화합물 (Value-added Chemicals)로 전환하는 기술로 각광받고 있음
- 정부는 혁신적 온실가스 감축수단인 CCU 등 탄소자원화 기술의 상세 추진 전략을 제시하고 2020년까지 총 475억원을 투자함. 추가로 2050 탄소중립 추진전략을 수립하여 향후 대규모 기술개발 및 실증을 추진할 예정임
- LH 차원에서 온실가스를 저감하고 고부가 가치를 창출할 수 있는 기술을 개발함으로써 新기후체제에 효과적으로 대응하고, 관련분야를 선도할 수 있을 것으로 판단됨으로 본 과제의 시의성은 매우 높음

2. 연구범위 및 방법

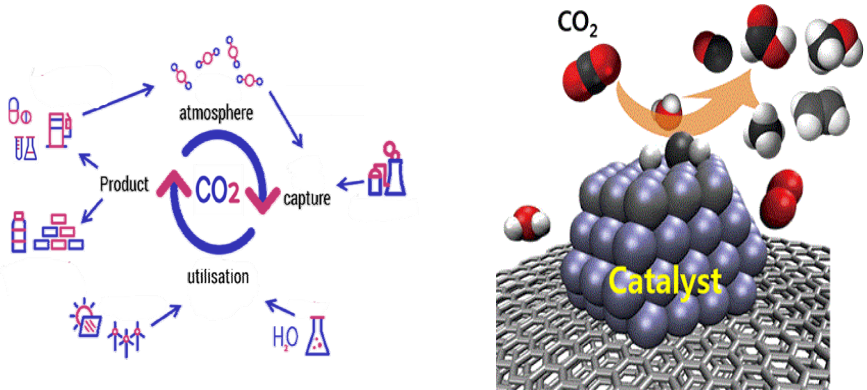
- 본 연구는 I 단계_CO₂ 선택적 포집 및 분리, II 단계_포집 CO₂ 고부가가치 물질 전환 및 활용, III 단계_시스템 환경·경제성 평가로 구성하여 추진
- [1단계] CO₂ 액상 포집 고분자 흡수제 성능 개선
 - 단위 질량당 CO₂ 흡수량, 흡수 속도, 흡수제 재생 용이성 등
 - 흡수제 재생온도 완화 (기존 120°C→ 90°C) : 에너지 사용량 저감
 - 포집 공정 mini-pilot 설계·제작 및 시운전
 - CO₂ 포집율 90% 이상, 흡수제 탈기(재생)온도 90°C 이하
 - 배가스 1Nm³/hr 규모 mini-pilot 설계·제작 및 시운전 (성능검증 및 개선)



[그림 1-2] CO₂ 흡수 메커니즘 및 연속 포집 공정

○ [2단계] 고부가가치 물질 전환 SMART 촉매 개발

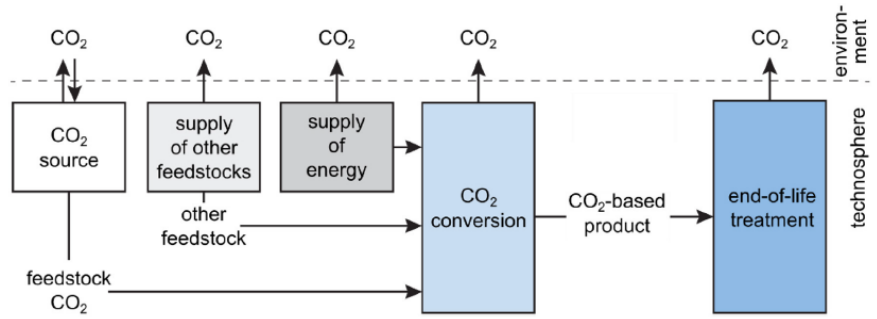
- Propylene Carbonate(페인트 희석제, 전지 전해질, 화장품 첨가제 원료) 전환
- SMART 촉매 성능 향상
 - 경제성 향상 : 3~5만원/kg → 1만원/kg 이하
 - 촉매효율 개선 : 수율 80~90% → 95% 이상
 - 반응조건 완화 : 100기압 → 20기압, 180℃ → 130℃, 8시간 → 5시간
 - 촉매수명 개선 : 재사용 불가 → 10회 이상 재사용



[그림 1-3] CO₂ 고부가가치 물질 전환 촉매 개발

○ [3단계] 시스템 환경·경제성 평가

- CO₂ 포집 및 전환(CCU) 기술 전과정 인벤토리(LCI) DB 구축
- 전과정평가기법(LCA)을 활용한 CCU 기술 효율성 및 환경성 평가
- 시스템 개선 사항 및 현장 적용 방안 도출



[그림 1-4] CCU 기술 전과정평가

- 본 LH-KIST 공동 연구 과제 수행을 통해 도출된 성과물을 바탕으로 향후 LH 에너지사업단 현장에 적용 가능한 CCU 공정 도입 추진 예정

3. 연구의 차별성

- 현재 혼합가스로부터 이산화탄소를 포집하는 대표적인 방법은 아민 수용액을 이용한 흡수법으로 알려져 있음
- 상기 기술은 실증 단계에 진입하였으나, 현 기술 수준에서 에너지 소비가 아직도 크고, 이로 인해 포집 비용이 상승하여 상용화하는데 장애요인으로 작용하고 있는 실정
- 에너지 소비량과 포집 비용의 주원인인 흡수제를 재생하기 위해 사용되는 에너지 소비량이며, 전체 에너지 소비의 75%를 차지하는 재생에너지 절감을 위한 기술개발이 활발히 이루어지고 있음
- 개량 아민 흡수법의 경우, 미국, 일본 등 해외기술과 기술격차가 거의 없을 정도로, 발전되어 있으며, 실증을 위해서는 추가 연구가 필요한 상황
- 현재까지 에너지기술연구원, 전력연구원을 중심으로 포집 기술에 대한 연구에 집중되었으나, 이용기술이 뒷받침되지 않는 한 CO₂ 감축효과는 기대하기 어렵다는 것을 공감하고, 이용기술의 중요성이 부각되기 시작함
- 본 기술(cyclic carbonate 합성)은 원료물질인 에폭시 물질에 이산화탄소 첨가반응 (CO₂ cycloaddition)으로, 他 이산화탄소 자원화 기술 대비 열역학적으로 매우 유리한 기술임. 반응조건이 온화하여 현실적인 연구사업의 성공 가능성이 가장 높은 기술임

〈표 1-3〉 CO₂ 포집 국내외 선행연구 내용

연구수행 기관	연구개발의 내용	연구개발성과의 활용현황
Heldebrante (미국)	무수 조건 하에서 초염기/알콜 혼합물을 CO ₂ 포집 적용 최초 발표	<ul style="list-style-type: none"> · Superbase/알코올 또는 superbase/아민과 같은 전환 가능한 이온성 액체는 조용매 없이도 CO₂ 를 효과적으로 흡수함 · 이러한 전환가능한 이온성 액체는 낮은 비열로 재생에너지의 축소가 가능하지만, 흡수액 분자의 비점이 낮은 단점이 있음
Oak Ridge National Lab, Georgia Tech 합동 연구팀	초염기/알콜 혼합물을 기반으로 한 CO ₂ 흡수제 개발	<ul style="list-style-type: none"> · 100도 이하에서 역반응을 할 수 있어 에너지 소비가 낮음 · 아미딘의 수화안정성이 낮고 증발에 의한 부식성 및 흡수제 손실을 막을 수 없음 · 실제 배가스 조건에서의 재생효율이 낮음 · 또한 superbase/알콜 흡수제의 CO₂ 흡수 시 발생 할 수 있는 높은 점도 해결 필요
Joan F. Brennecke (미국)	아미노산 음이온(amino acid anion)에 기초한 이온성 액체	<ul style="list-style-type: none"> · 흡수제 몰 당 약 0.9몰을 흡수하지만, 중량용량이 약 6% 정도로 낮음 · 점도가 매우 높아 CO₂ 흡수 속도가 느림
Heldebrante (미국)	알콜과 초염기가 한 분자에 포함되어 있는 알카놀아미딘, 알카놀 구아니딘 제조	<ul style="list-style-type: none"> · 점성을 낮추고, 재생 온도에서 비극성 용매를 혼합하여 재생온도를 낮추는 (Polarity swing)법을 발표 · 수분의 유입 시 발생하는 문제 및 제한적인 재생 조건 등은 한계임
Yang (중국)	아미딘/구아니딘 superbase와 polyethylene glycol 혼합물	<ul style="list-style-type: none"> · Amine과 이산화탄소를 urea 화합물로 전환

〈표 1-3〉 CO₂ 포집 국내외 선행연구 내용 (계속)

연구수행 기관	연구개발의 내용	연구개발성과의 활용현황
Wang (중국)	superbase와 알코올기를 가진 이온성액체 mixture	<ul style="list-style-type: none"> · 이온성 액체를 사용하였기 때문에 휘발성이 완화되었으며, CO₂의 흡수속도가 빠름 · 활성 손실을 최소화하며 재사용이 가능함 · N₂/Ar 기체를 흘리며 가열하여 재생
Joan F. Brennecke (영국)	이온성 액체(Ionic Liquid)를 CO ₂ 흡수제로 사용	<ul style="list-style-type: none"> · 흡수제의 구조를 조율하여 흡수율의 변화시킬 수 있지만, 낮은 흡수율을 보임 · 가격이 높을 뿐 아니라 점도와 환경적인 면에서도 단점이 지적됨
Philip G. Jessop (캐나다)	상변이형 흡수제(phase-changing absorbent)	<ul style="list-style-type: none"> · 흡수 시 이온강도 변화에 따른 극성 차이를 이용함 · CO₂ 흡수량이 높지 않다는 단점이 있음
광주과학기술원 (GIST)	초염기/알콜/극성용매 혼합물	<ul style="list-style-type: none"> · 비수소결합성 극성용매가 탄산이온을 불안정화 시키고, 수소결합성 용매는 안정화시키는 원리를 이용해 용액의 흡수능과 흡수재생온도 제어
경희대	3급아미노알콜/에틸렌 글리콜 용액	<ul style="list-style-type: none"> · CO₂와 가역적으로 반응, 양쪽 이온성 카보네이트(zwitterionic carbonate)를 생성 · 알카놀아민 수용액보다 더 낮은 온도에서 CO₂ 탈착이 일어날 수 있음을 보임

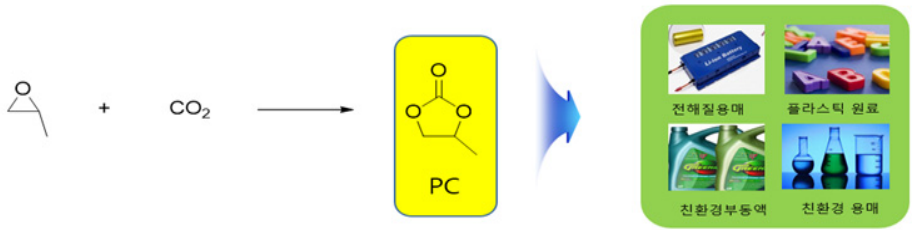
- 본 기술은 CO₂의 구조가 카보네이트 구조와 유사해 CO₂의 분자 구조를 거의 그대로 화학반응에 활용할 수 있음
- CO₂ 첨가 (addition) 반응이라고도 불리는 이 반응은 CO₂ 분자를 인위적으로 완전히 분해하지 않아도 되기 때문에, 고온·고압의 고에너지가 소모되지 않음

- 반응 조건 : 100℃, 발열반응, 20~30기압 내외, 他 이산화탄소 자원화기술 例 (메탄올 합성) : 700~800℃, 흡열반응
- CO₂ 를 활용한 알킬렌 카보네이트 제품 생산 공정은 他 이산화탄소 자원화기술 대비 폐수 및 부산물 발생이 거의 없는 친환경 공정
 - 이산화탄소 광물화 : 제강슬래그 등 산업폐기물에서 무기물질을 용출분리를 위해 약품투입, 반응 등으로 인해 현재 경제성이 없는 실정으로 알려져 있음

〈표 1-4〉 주요 CO₂ 화학적 전환 유망기술 : 투자 우선순위

1. Cyclic Carbonate	<ul style="list-style-type: none"> • 폴리카보네이트 (365만톤/년) 및 폴리우레탄 (1,500만톤/년) 원료 • 국내기술/제품수입 (EC 20만톤/PC 1천톤), CO₂ 활용효과 큼, 반응조건 온화 • 현실적인 성공가능성이 가장 높음 : 고효율 반응 촉매기술 필요
2. CO, 메탄올 (전기화학, 촉매 등)	<ul style="list-style-type: none"> • CO₂ → CO or MeOH 등 파급효과가 매우 큼 • High Risk, High Return 형, 기술적으로 난해, 기초연구단계
3. Syn gas (메탄건식개질)	<ul style="list-style-type: none"> • 실증화 단계로 기술성숙도가 높음 • 700-800도 반응온도로 현재 경제성이 없음, 저온 촉매 반응 필요
4. 메탄올 (수소와 반응)	<ul style="list-style-type: none"> • 실증화 단계로 기술성숙도가 높음 • 낮은 전환율과 높은 반응온도, 높은 수소가격으로 경제성 없음
5. 우레아 (암모니아와반응)	<ul style="list-style-type: none"> • 다양한 제약원료 및 살충제 등의 원료 • 이미 상용화된 공정, 추가 시장 확대 어려움

- Asahi(일본), BASF(독일), Huntsman(미국) 등 글로벌 기업에서는 CO₂ 를 활용한 프로필렌 카보네이트 제조 원천기술 및 균일촉매를 이용한 프로필렌 카보네이트 생산 공장을 보유하고 있으며, 국내의 경우, 전량 수입하고 있는 실정임
 - 프로필렌 카보네이트는 국내 시장 5,000톤(100억원), 세계시장 50만톤(1조원) 규모로 용도는 플라스틱 원료, 이차전지 전해질, 수용성 화학용제 등으로 사용됨
 - 현재 프로필렌 카보네이트 국내기술은 미흡한 실정이나, 국내 촉매 및 공정개발 역량은 충분하여 기술개발 투자를 통해 선진국 기술 수준 도달이 가능한 시점임
 - 이산화탄소를 활용하여 현재 전량 수입하고 있는 프로필렌 카보네이트 생산기술 국산화를 통해 이산화탄소 저감 및 수입대체, 부가가치 창출 동시 달성이 가능함
 - 프로필렌 카보네이트 합성 신규 촉매 및 공정기술 개발을 통해 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 스티렌 카보네이트 등 알킬렌 카보네이트 생산에도 응용이 가능한 기술경제적 파급 효과가 큰 기술임
 - 에틸렌카보네이트 등 총 알킬렌 카보네이트 시장 : 국내 20만톤 (4천억원), 세계시장 200만톤 (4조~6조원)



[그림 1-5] 프로필렌 카보네이트 반응식

- (산업계 동향) 현재 글로벌기업 (Asahi, 일본) 프로필렌 카보네이트 생산 조건은 현재 180°C, 100기압, 8시간, 고가의 균일계 촉매 (KI, 3~5만원/kg)를 사용하고 있음

<표 1-5> CO₂ 화학적 전환 연구동향

구분	개요	비고
Supported liquid phase 촉매	- 다공성 실리카, Polyethylene glycol (PEG), 알칼리 금속 할라이드 혼합 고정화 촉매, 수율 80% 이상, 4회 반복사용, 55기압, 150°C, 6시간 반응	불균일계, 촉매 제조 복잡, 유기용매 필요, 재사용 미흡
Salen + Bu ₄ NBr	- Bimetallic aluminum(salen) + tetrabutylammonium bromide, 1기압, 100°C 이하에서 80% 이상 수율	고가의 촉매, 촉매재사용 불가
Cs-P-SiO ₂	- Cesium-phosphorus-silicon mixed oxide, 80-100기압, 200°C, 8시간, 90% 수율 가능, 5회 재사용 가능	높은 반응조건, 재사용 미흡
이온교환 수지	- Ammonium salt or amino group, polar macroporous rein 포함, 90% 이상 수율, 100°C, 80기압, 12시간	고가의 이온교환수지, 재사용 미흡
이온성액체	- ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMImCl), 70~90% 수율, 100°C, 10기압	고가의 촉매가격, 재사용 미흡

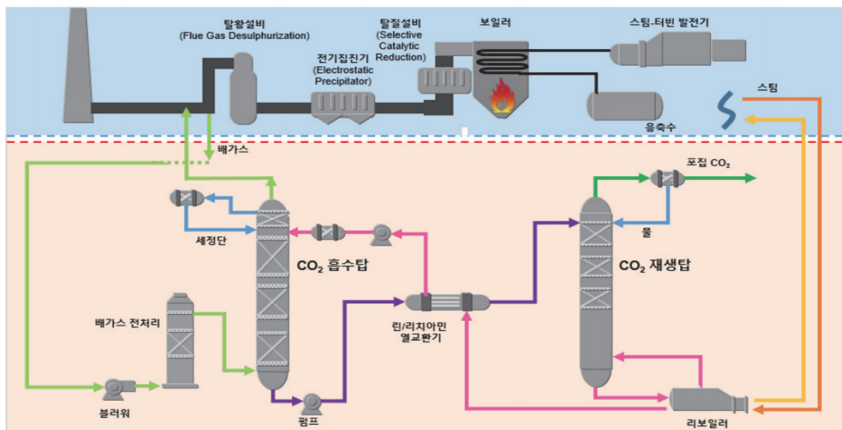
- (연구계 동향) 불균일계 촉매로는 산점과 염기점을 동시에 보유하고 있는 Mg-Al, Zn-Al 등이 연구되고 있으며, 1A 또는 2A 금속 이온교환 ETS-10, Zeolite 등이 연구되고 있으며, 수율은 80%로 보고되고 있음
 - 이온성액체로는 Alkylimidazolium Halide 계열촉매를 이용하여 70℃, 30기압에도 99% 수율에 도달할 수 있는 것으로 발표되고 있으나, 高價의 촉매비용 등으로 실용화되지 못하고 있는 실정임

- (동향분석 종합) 촉매 연구는 대략 5가지, 즉, Supported liquid phase 촉매, Salen + Bu₄NBr, Cs-P-SiO₂, 이온교환수지, 이온성 액체 등으로 구분이 가능하며, 반응속도 및 수율 향상 등 고효율 장수명 촉매 기술 필요함

제2장 CO₂ 선택적 포집 및 분리

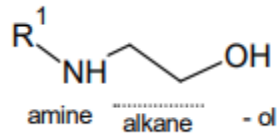
1. 연구개요

- CO₂ 선택적 포집 공정은 아래 그림과 같으며, 신규 흡수제 개발을 통한 포집 공정의 경제성 향상을 위한 국내외 기술경쟁이 치열한 실정임



[그림 2-1] 습식 CO₂ 포집 공정 개념도

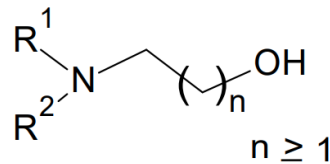
- 습식 흡수제로 많이 사용되는 알칸올아민은 분자내에 수산기 (OH⁻) 와 아민기(NHx)를 동시에 가지는 물질로서, 물에 대한 용해도가 있으므로 흡수제의 흡수-탈거(재생)반응에 적합한 물질로 알려져 있음



[그림 2-2] 알칸올아민 기본 구조

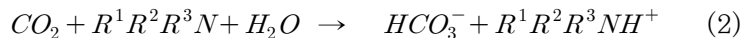
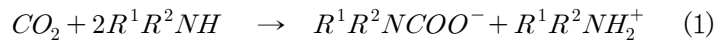
[그림 2-2] 알칸올아민 기본 구조

- 알칸올아민은 아민기에 치환된 치환기(R)의 수에 따라 1차, 2차 그리고 3차아민으로 구분되는데, 1차아민일 경우 $R^1 = R^2 = H$, 2차아민은 R^1 또는 R^2 중 1개만 H 그리고 3차아민은 $R^1 = R^2 \neq H$ 또는 $R^1 \neq R^2 \neq H$ 로 표현될 수 있음



[그림 2-3] 1차, 2차, 3차 아민의 구분

- 상업용 흡수제로 가장 많이 알려진 1차 아민 (Monoethanolamine) 또는 2차 아민 (Diethanolamine)는 수용액 상에서 CO_2 와 산-염기 중화반응을 일으켜 Eq. (1) 및 Eq. (2)와 같은 반응식을 형성하게 됨
- Eq. (1)에서 MEA의 경우 $R^1 = CH_2CH_2OH, R^2 = H$ 이고, 2차아민 DEA의 경우 $R^1 = R^2 = CH_2CH_2OH$ 임



- 1차 또는 2차 아민의 경우 Eq. (1)에 나타난 것처럼 2mol의 알칸올아민 흡수제가 1mol의 CO₂ 와 반응하여 반응중간체인 Carbamate를 형성한 후, 가수분해 반응을 통해 흡수제는 재생이 되고 CO₂ 는 고순도로 분리

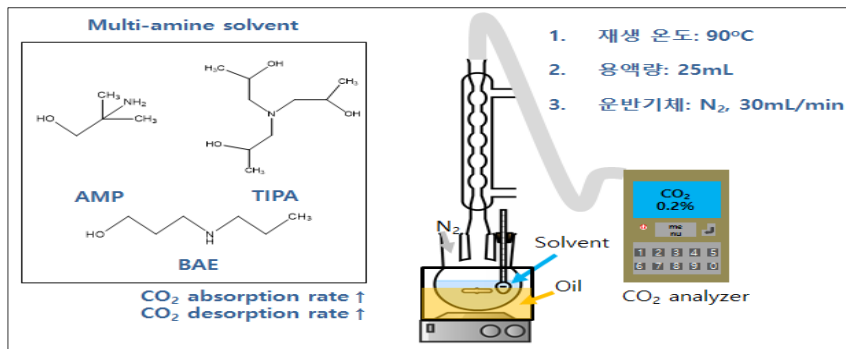
- 3차아민의 경우 1차 또는 2차 아민에 비해 입체구조적으로 큰 부피(sterically bulky)를 가진 알칸올아민의 입체장애로 인해 와 직접적인 반응보다는 물(H₂O)의 탈수소화(deprotonation)를 통해 중간체 Bicarbonate를 경유하는 반응이 진행되어 탈거(재생) 과정에서 열에너지의 소비가 줄어들게 됨. [Eq. (2)]
- 따라서 3차 아민을 흡수제로 사용하는 것이 에너지 소비 측면에서는 유리하지만, 흡수반응속도가 매우 느린 단점이 있어, 일반 화력발전소 등과 같은 상압의 배가스 조건에서 3차 아민을 흡수제로 단독 사용하는 것은 비효율적일수가 있음
 - Eq. (2)에 나타난 3차아민의 R³는 그림 2-2의 CH₂CH₂OH에 해당

- 국내외 많은 연구그룹에서는 1차, 2차 그리고 3차 알칸올아민이 가지는 각각의 단점을 극복하기 위해 입체장애(Steric hindrance) 정도가 다른 알칸올아민 흡수제를 혼합 사용하거나 암모니아, 아미노산염 등을 흡수제 후보물질로서 그 가능성을 탐색하는 등 흡수제와 관련한 다양한 연구를 수행하고 있음
 - 아민 흡수제는 입체 구조적 특성, 치환기의 존재 유무 및 그 종류 그리고 치환기로 인한 아민기의 전자밀도 등에 따라 CO₂ 와의 흡수 및 탈거(재생)반응성에 큰 차이가 나타남

2. 실험방법 및 결과

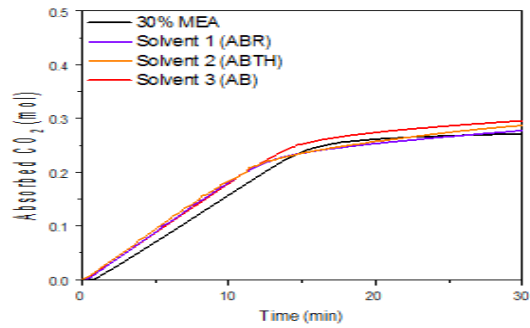
2.1 Batch Test

- 기존 120℃보다 저온인 90℃에서 흡수제 재생이 가능한 신규 아민 물질을 발굴하기 위해 다음 물질 3가지를 비율별로 혼합한 흡수제 3가지(AB, ABR, ABTH)를 대상으로 CO₂ 를 포화시킨 후 90℃에서 재생실험을 수행하였음

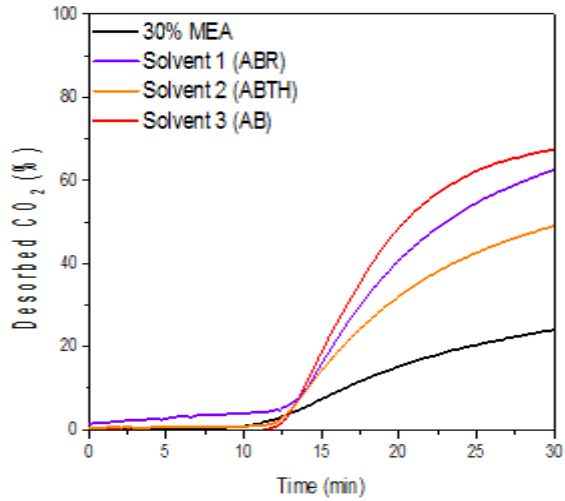


[그림 2-4] 흡수제 제조, 흡수제 재생 실험 장치

- 기존 흡수제 (monoethanolamine) 대비 포집능은 유사하면서도 3배 이상 탈기(재생)량이 우수한 성능을 보였음. 특히, AB 흡수제가 우수한 탈기능을 나타내었음



[그림 2-5] 신규 흡수제 포집 성능 비교 결과



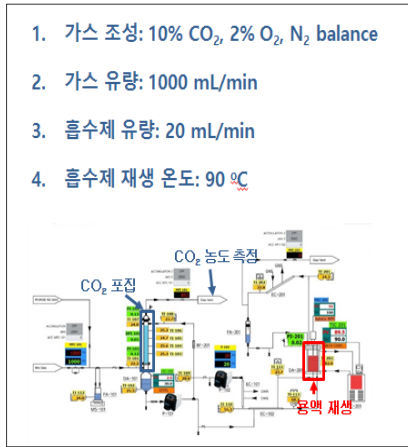
[그림 2-6] 신규 흡수제 탈기 성능 비교 결과

〈표 2-1〉 신규 흡수제 성능 비교

Solvent	Absorption (CO ₂ mol/ 100 mL)	Desorption (CO ₂ mol/ 100 mL)
MEA	0.27	0.11
Solvent 1	0.28	0.18
Solvent 2	0.29	0.14
Solvent 3	0.30	0.20

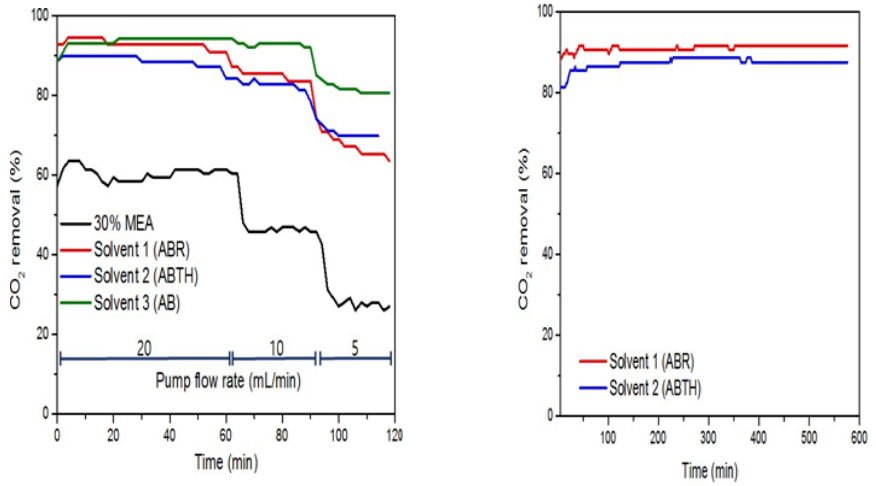
2.2 연속식 Test

- 현장조건과 유사한 실험실 규모의 신규 흡수제 성능 테스트 장치를 설계 제작하였으며, 연속식 포집 및 재생실험을 통해 최적 운전조건 도출 가능
- 다음과 같은 포집조건에서 기존 흡수제(MEA), 신규 흡수제 3개와 성능비교 테스트를 수행하였음



[그림 2-7] 연속식 test 실험조건 및 장치 사진

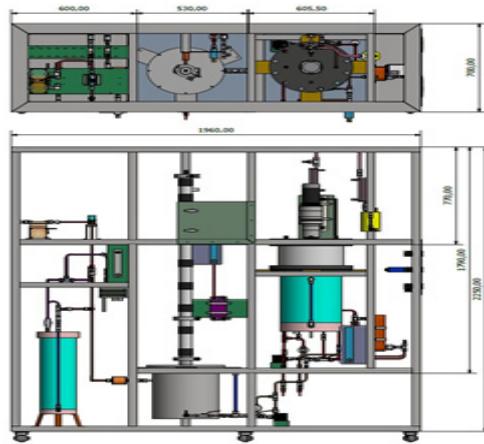
- 연속운전 10시간 테스트 결과, 신규 흡수제는 탈기(재생)온도 90°C에서 이산화탄소 제거율 90% 이상 가능한 반면, 기존 흡수제 (MEA)는 60% 수준으로 나타나 기존 흡수제 대비 1.5배 이상 높은 효율을 보여주었음
 - Batch test 결과 3배 탈기능이 우위를 보였으나, 연속식 test에서는 1.5배 이상 우위를 보였음
 - 이는 신규 흡수제의 포집능은 기존 흡수제(MEA)와 유사하였고, 탈기능은 3배 정도로 전체적으로 1.5~2배 비교 우위를 나타냄



[그림 2-8] 연속식 test 실험결과

2.3 Pilot 장치 설계 및 제작

- 배출가스 1Nm³/h 처리를 위한 CO₂ 포집장치 설계 제작하였음
- 흡수탑 높이는 1.25m, 재생온도 90℃에서 CO₂ 포집율 90% 이상 목표



[그림 2-9] Pilot 장치 설계도

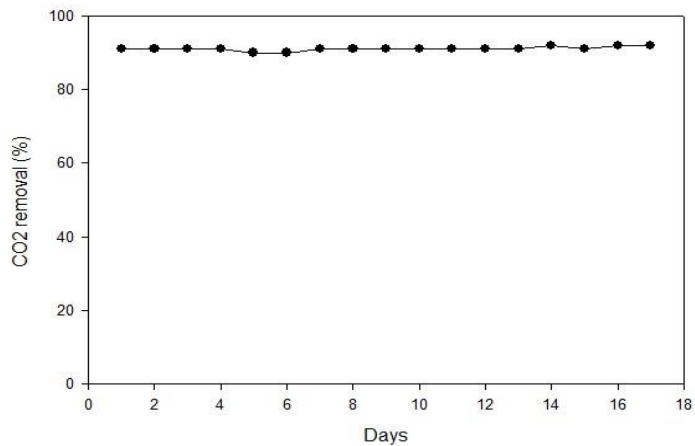


[그림 2-10] Pilot 장치 사진

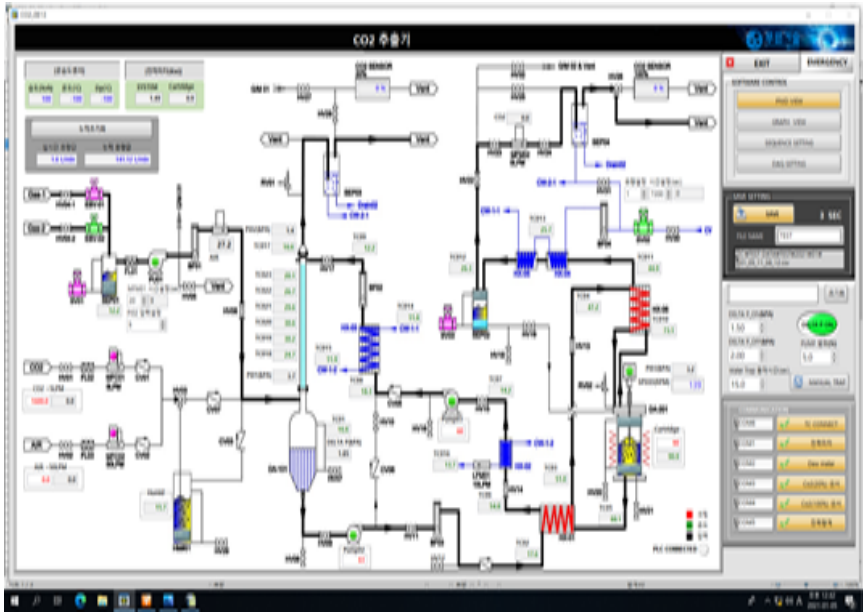
- 신규 흡수제 AB 용액을 이용하여 배출가스 1.6 Nm³/h를 대상으로 17일 운전결과, 재생온도 90℃에서 CO₂ 제거율 92% 처리가 가능하였음

〈표 2-2〉 Pilot 포집 장치 운전조건 및 성능 요약

구분	값	비고
CO ₂ 제거율	92%	기존 105~120℃
Flue gas flow rate	1,6 Nm ³ /hr	
Flue gas temp.	25℃	
재생조 온도	90℃	
흡수탑 높이	1,25m	
유입 CO ₂ 농도	3,3%	
Liq/Gas ratio	2,22 kg/Nm ³	
포집 CO ₂ 농도	95% 이상	

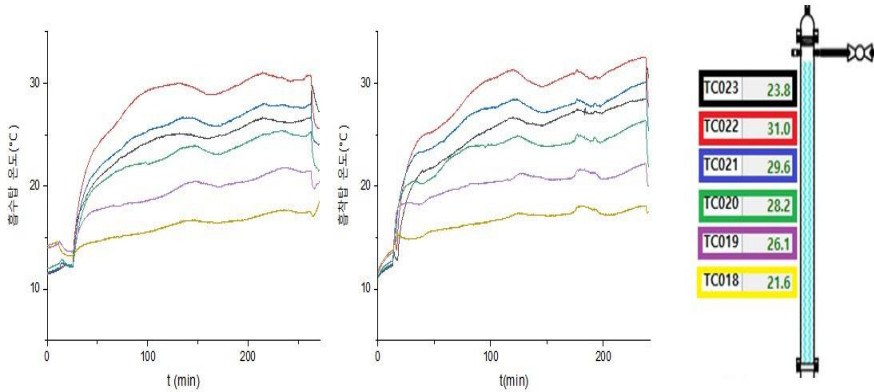


[그림 2-11] Pilot 장치 17일 운전결과



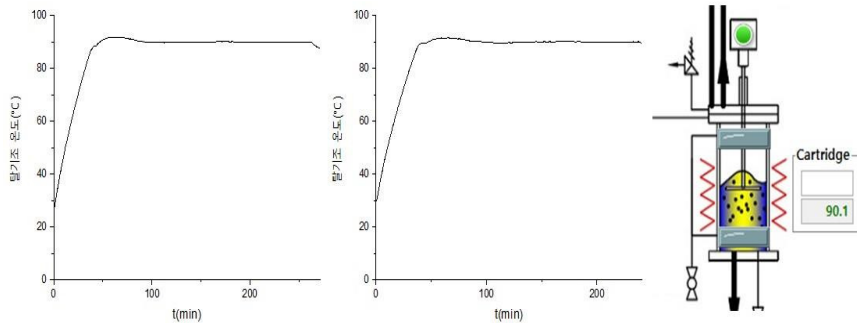
[그림 2-12] Pilot 장치 온라인 제어 화면

- 흡수탑의 높이에 따라 온도분포가 상이하였으며, 이는 흡수탑 특정 높이에서 집중적으로 흡수됨을 확인할 수 있음
- TC022 위치에서 가장 높은 온도값을 나타내어 흡수반응이 가장 크게 일어나고, 가장 하단인 TC018 위치에서 가장 낮은 온도 값을 나타내어, 흡수탑의 높이가 적절하게 설계되었음을 확인할 수 있음



[그림 2-13] 흡수탑 높이에 따른 온도 분포

- 이산화탄소 제거율이 90~92%로 일정하게 유지되는 동안 이산화탄소 재생을 위한 탈기조 온도도 90℃로 일정하게 유지가 가능하였음



[그림 2-14] 탈기조의 온도 그래프

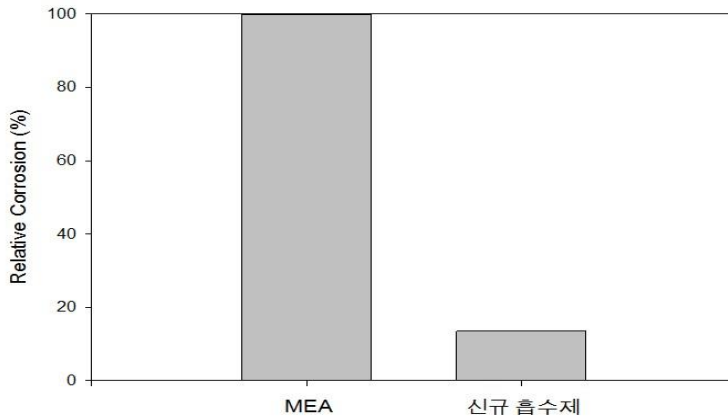
- 흡수제의 부식도 측정을 수행하였으며, 부식실험은 무게감량법을 이용
- 흡수제를 CO₂ 로 포화시킨 후 carbon steel 시편을 autoclave 반응기에 넣어 오븐에서 120℃의 온도로 24시간 동안 부식 실험을 진행하였음
- 실험 전후의 무게 차이를 계산하여 부식도 mpy (mills per year)를 계산하였음 (부식도 mpy의 계산은 다음 식을 이용하였음)

$$\text{mpy} = 534 W/\text{DAT}$$

- 여기서 W는 시편의 무게손실 mg, A는 시편의 표면적 in², D는 시편의 밀도 g/cm³, T는 노출시간 1/hr임

- 습식 아민 흡수제의 경우 흡수탑과 탈기조를 순환하면서 미량의 공정상 부식을 발생시킴

- 이산화탄소 포집 공정에서 설비 재질의 부식은 공정의 효율과 수명을 줄이는 가장 큰 요인이며, 부식도가 적은 흡수제를 사용하는 것이 공정의 효율과 수명을 증가시킬 수 있음
- 본 연구에서는 상용 흡수제인 MEA와 신규 흡수제의 부식도를 측정하여 상용 흡수제 MEA와 상대 비교하였음
- 실험 결과, MEA (30wt%)를 사용한 경우, 0.0195 mpy로 크게 높았으며, 신규 흡수제의 경우, 0.0026 mpy로 MEA 대비 85% 이상 부식 향상도를 나타내었음

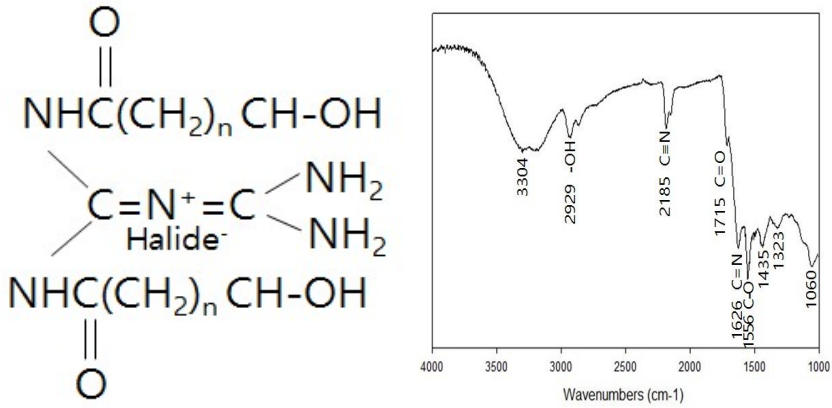


[그림 2-15] 신규 흡수제 부식도 비교

제3장 포집 CO₂ 고부가가치 물질 전환 및 활용

1. 연구개요

- 신규 폴리아민계 고분자 불균일계 촉매를 개발함으로써 기존 기술대비 고효율 장수명 촉매 선행기술을 확보함. 촉매 제법은 크게 2단계로 구성
 - 1단계로 아민화합물과 알데히드 물질을 축중합 (condensation) 및 prepolymer화 반응, 2단계로 카르복시산 포함 화합물을 이용하여 에스테르화 (esterification) 시킴으로 아민물질을 고정화하였으며, 이에 따라 고효율 장수명 촉매가 되도록 시도함
 - 국내 특허 출원 : “알킬렌 카보네이트 제조용 촉매, 그 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 알킬렌 카보네이트 제조 방법 및 장치”
KR 10-2017-0021098



[그림 3-1] 폴리아민계 고분자 불균일계 촉매 : 구조식 및 FT-IR 분석

- 폴리아민계 고분자 불균일계 촉매 선행연구결과, 프로필렌 카보네이트 처리 결과, 수율 95% 이상, 8회 이상 재사용이 가능하며, 기존 기술 대비 온화한 조건에서 합성이 가능함을 확인함
 - 현재 상용화 기술은 균일계 촉매를 사용하여 반응 후 촉매회수가 불가능한 반면, 불균일계 촉매는 반응 후 분리 정제가 용이하고 촉매 recycle이 가능하여 공정 운전 및 경제성면에서 유리한 장점이 있음

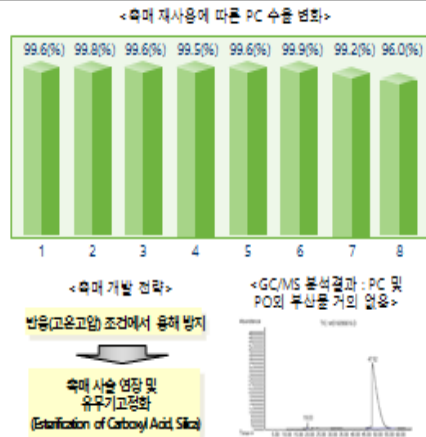
KIST 선행기술

선행 기술 및 관련 연구 실적 : 불균일계 촉매

- o 8회 사용시에도 96% 수율
 - 온도 130도, 압력 20bar
 - Recycle 10회 이상 가능

- o 불균일계 촉매 설계기술 보유
 - halides, -OH, -NH₂ 등을 포함, Nucleophilic reaction을 이용한 CO₂ 첨가반응

- o 선진 기술 대비 고효율 및 저가, 고내구성 촉매 개발 가능

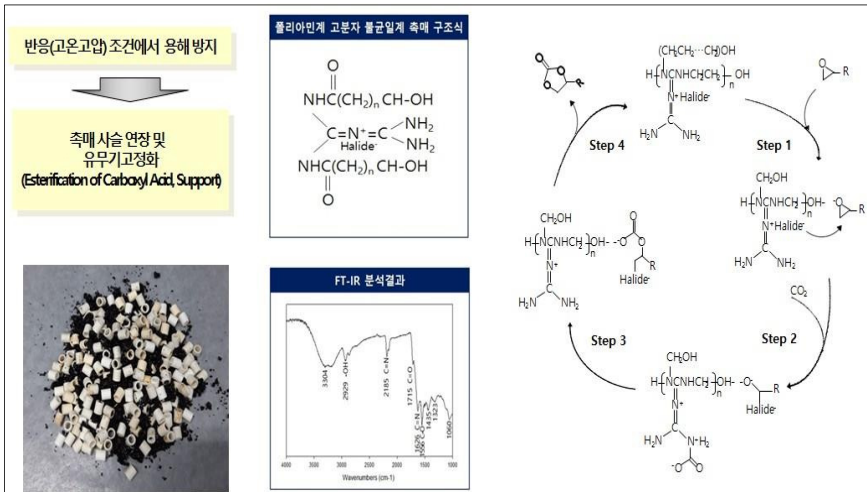


10 / 25

[그림 3-2] 플리아민계 고분자 불균일계 촉매 선행연구 결과

(표 3-1) 기존 기술 반응 비교

구분		기존 상용화 기술 (KI 촉매 사용, Asahi Kasei, 일본)	본 기술 (신규 폴리아민계 고분자 불균일계 촉매)
1	반응압력	100기압	30기압 이하
2	반응온도	180°C	150°C 이하
3	반응시간	8시간	4시간 이하
4	수율	90% 이상	95% 이상
5	촉매 Recycle 횟수	불가	8회 이상
6	촉매 가격	3~5만원/kg	1만원 이하/kg
7	균일계/불균 일계	균일계 촉매로 제품과 촉매 분리 정제 어려움 산업현장에서 촉매 잔류물로 인한 스케일 문제가 심각한 실정	불균일계 촉매로 제품과 촉매 분리 정제 용이



[그림 3-3] 폴리아민계 고분자 불균일계 촉매 합성 전략 및 PC 합성 메커니즘

2. 실험방법 및 결과

2.1 실험방법

- 회분식(Batch) EC 합성실험: 촉매 테스트
 - 100mL 고압반응기(사진 참조)에 정량의 촉매를 넣고 밀봉한 후 질소가스로 1차 purge하여 반응기 내의 공기와 수분을 제거
 - CO₂ 를 채운 후 감압하여 2차 purge함. 반응기에 정량해 둔 원료 EO (또는 PO)를 주입하고, CO₂ 를 적당량(5 bar 정도) 채운 후 반응기를 천천히 가열함
 - 반응기의 온도가 정해진 반응조건에 도달하면 CO₂ 공급 밸브를 열어 원하는 반응압력으로 올리고, 반응을 설정한 반응시간 동안 진행시킴
 - 반응이 종료되면 반응기를 실온으로 냉각시키고, 반응생성물을 syringe filtering 후 Gas Chromatography Mass (GC/MS)를 사용하여 성분에 대한 정량분석을 수행하고, 다음과 같이 수율을 산출함

$$\text{EC (또는 PC) 수율 (\%)} = (\text{생성된 EC (또는 PC) 몰수} / \text{원료 EO (또는 PO) 몰수}) \times 100$$



[그림 3-4] Batch-type 촉매 성능 테스트 장치

- 실험조건 : PC 합성 촉매의 적정 반응 조건을 조사하기 위해 다음과 같은 조건에서 실험을 수행함

〈표 3-2〉 PC 합성 Batch 반응조건

구분	반응 조건	비고
반응온도	130~150℃	
반응압력	10~30 bar	
반응시간	4 hr	
촉매/EO	0.5%(wt)	

- 분석조건 : GC/MS 및 분석조건에서 생성물 조성을 분석하였음

〈표 3-3〉 GC/MS 및 분석조건

Instrument Model	GC/MSD
Column	DB-WAX capillary (30m × 0.32mm × 0.25 μ m)
Oven temp	70°C (3min), 2°C/min 승온, 200°C(10min)
Injector/Detector temp	150°C / 220°C
Solvent	MeOH

○ 연속식(Continuous) PC 합성실험: 촉매 테스트

- 실험장치는 다음 공정도(Process flow diagram) 및 장치 사진과 같은 bench 규모의 연속 설비를 사용함
- 이 설비는 핵심 장치인 fixed bed 반응기, 그리고 PO 공급 장비, CO₂ 공급 장비, 생성물 저장 및 순환 장비 등으로 구성되어 있음
- 반응기에는 촉매 120g을 충전하였고, 원료 PO 60g/h와 CO₂ 65g/h를 반응시켜 생성물인 EC 119 g/h을 합성할 수 있도록 bench 설비를 설계하였음. PC 합성반응은 발열반응이어서 반응열 제거가 필수적인데 이를 위해 다량의 반응생성물을 반응기로 순환하는 방법을 사용
- 설계기준, 공정설명(공정도 및 P&ID 포함), 장치목록, 기기목록 등 설비에 대한 보다 상세한 자료는 설계서로 부록에 수록하였음
- T30(G/L separator)의 생성물을 P35(R² 0 circ. pump)를 이용하여 정량으로 fixed bed 반응기 R² 0(Reactor)로 순환시킴

- 이때 TIC-10으로 생성물을 적당한 온도로 예열함 (R² O 온도는 TIC-21로 설정온도가 되도록 조절)
- Cylinder에 들어있는 원료 CO₂ 를 FIC-15(Mass flow controller)로 반응기(R² O)로 정량 공급하고, 원료 EO를 액상으로 P10(EO feed pump)를 이용하여 반응기로 공급함
- 반응기에서 배출되는 반응생성물은 T30에 저장하고 일부는 P35를 이용하여 반응기로 계속 순환시킴
- 생성물의 일부는 T40(Crude EC tank)으로 보내어 저장함
- 반응시스템의 압력은 BPR-30(back pressure regulator)를 이용하여 조절하고 미반응 가스(주로 CO₂)는 T35A/B(EO trap-I)을 통과시킨 후, 대기로 방출함
- 반응생성물 등 시료는 R² O 하부, T30 하부에서 수시로 채취하여 Gas Chromatography Mass (GC/MS)로 정량분석하고, 수율을 산출함

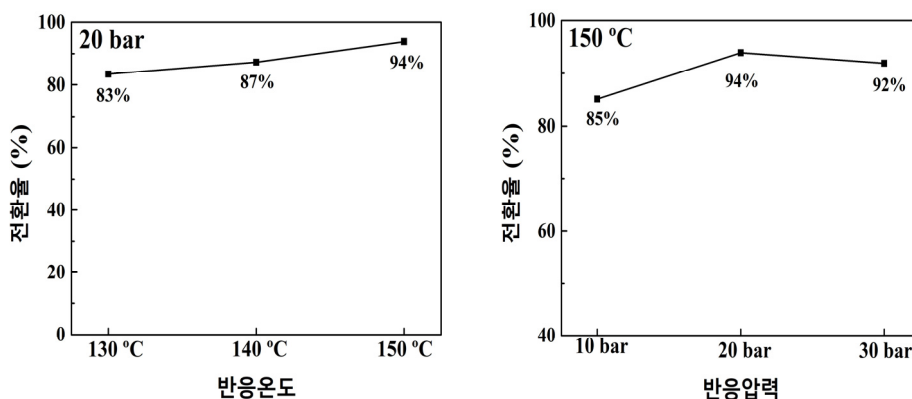
〈표 3-4〉 PC 합성 연속반응 조건

구분	반응 조건
반응기 최고 온도	130, 140, 150°C
반응압력	10, 20, 30 bar
PO 유량	30, 60, 120 g/h
CO ₂ 유량	excess (8.3% 이상)
반응생성물 순환 유량	PO의 40 배 (wt) 또는 2400 g/h

2.2 실험결과

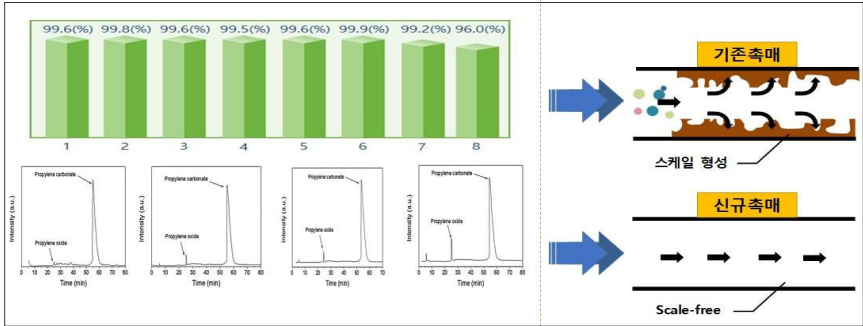
○ 회분식(Batch) 실험 결과

- 폴리아민계 고분자 불균일계 촉매를 이용한 카보네이트 합성 실험 결과, 촉매/EO = 0.5%wt에서 반응조건으로 반응온도 150℃, 반응압력 20 bar, 반응시간 4 hr가 적당하였음
- 반응온도 160℃ 이상에서도 실험하였으나 온도가 높아지면 전환율은 높아지나 부반응이 많이 일어나는 것으로 나타남



[그림 3-7] 반응온도 및 반응압력에 따른 전환율

- 신규촉매를 이용해서 프로필렌 카보네이트 합성결과, 8회 이상 반복 사용해도 고수율 유지 및 Scale 이 발생하지 않았음
- 기존 공정 균일계 촉매는 재처리공정이 필요(loss 발생)하고, 반응기 내 oligomer 등 부산물 스케일로 인해 주기적으로(6개월) 반응기 내부 클리닝 작업이 필요한 실정임

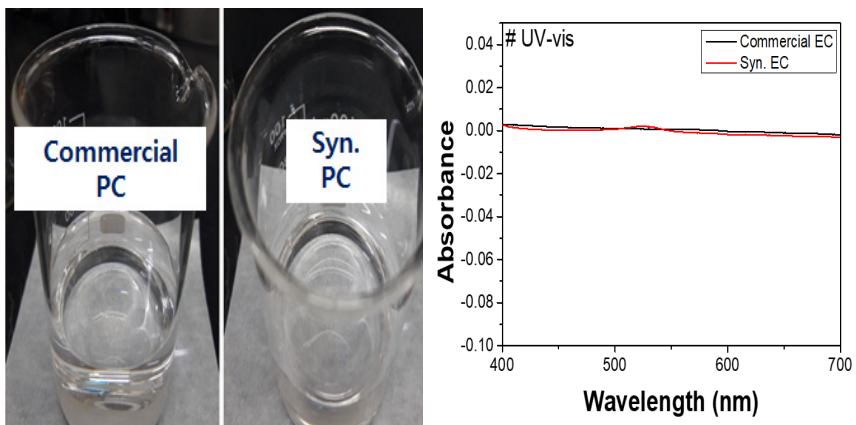


[그림 3-8] 신규 불균일계 촉매 사용을 통한 스케일 생성 방지 개요도

○ 연속식(Continuous) 실험 결과

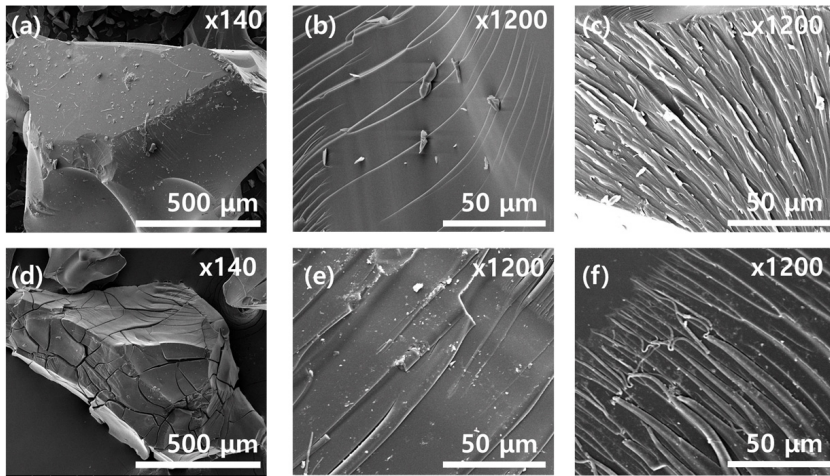
- 촉매 수명 (또는 내구성) 및 성능을 조사하기 위해 폴리아민계 고분자 불균일계 촉매 120 g을 반응기에 충전한 bench 규모 연속설비에서 PC 합성실험을 총 130 hr 실시함
- 실험은 적당한 조건을 찾기 위해 다양한 조건에서 진행되었음
- 반응온도 150℃, 압력 20 bar, PO 유량 60 g/hr, CO₂ excess 8.3% 이상, 반응생성물 순환 유량 2400 g/hr가 전환율 및 수율이 우수하고 생산성도 적당한 반응조건인 것으로 조사되었음
- 상기 조건에서 반응기에서의 PO의 체류시간은 2~4 hr (실제 상용공장 PO의 체류시간은 8hr으로 알려져있음)에 해당됨
- 반응시간이 400h이면, 투입되는 PO량 대비 촉매량은 0.5%(wt기준)이 됨
- 상기 대표적 운전조건에서 생성된 Crude PC 수율은 96%인 것으로 분석되었음
- 부산물은 propylene glycol, propylene glycol, 2-bromoethanol 등으로 분석되었음

- PC 생성 시 급격한 발열이 일어나므로, 초기 반응기 내에 Propylene Carbonate (PC)를 주입하여 채운 상태에서 PC 합성을 개시하였음
- 합성된 Crude PC(yellowish liquid)는 rotary vacuum evaporator를 이용하여 정제 가능한지 예비 정제실험을 실시하였음
- 125℃, 10 torr 조건에서 실험한 결과, 거의 무색에 가까운 순도 99.4% 정도의 정제 PC를 얻을 수 있었음
- 본 연구에서 합성한 정제 PC와 제품 PC의 색도 비교를 실시함
- 합성한 PC는 제품 PC와 비슷한 불순물이 없는 거의 투명한 용액인 것으로 나타남 (육안으로 확인가능함)
- 보다 정확한 색도 비교를 위해 자외-가시선 분광광도계를 통해 가시광선 영역에서의 UV 흡광도를 분석함
- 제품 EC와 합성된 EC는 매우 유사한 UV 결과를 보였음



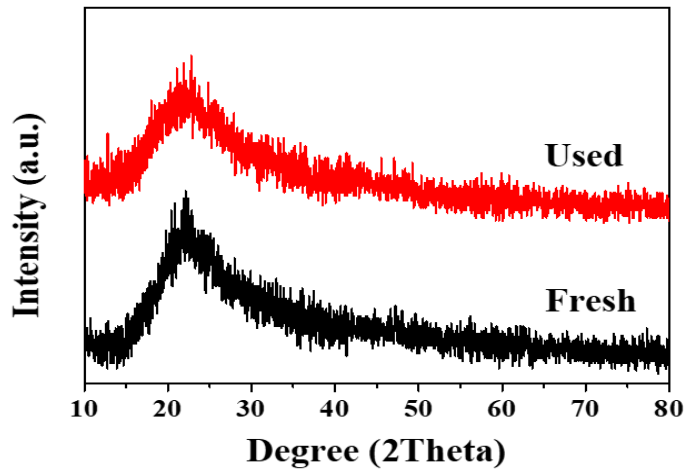
[그림 3-9] 합성 및 제품 PC 색도 비교

- 연속식 PC 제조 전후 신규 촉매 특성 분석 : 촉매 내구성 분석
 - 다음은 bench 규모 연속 설비에서 다양한 조건에서 fresh 촉매와 총 130 hr 반응 후 촉매의 특성 분석 결과임
 - 주사전자현미경(SEM)은 사용 전/후 촉매의 형상을 보여줌. 그림 (a-c)는 사용 전 촉매를 이미지를 나타내며, 그림 (d-f)는 총 130시간 사용 후 촉매의 이미지를 나타낸 것임
 - 그림 (a)에서 촉매는 가로 6~700 μ m, 세로 약 400 μ m의 길이를 가진 (사용 전/후 촉매의 고배율 주사전자현미경 사진을 비교해 보면 사용 전/후 촉매가 매우 유사한 형상을 보여주는 것을 알 수 있음)
 - 이는 고온 고압의 반응에서도 촉매의 형상이 크게 변하지 않았고, 촉매의 활성 또한 안정하게 유지될 수 있음을 의미함



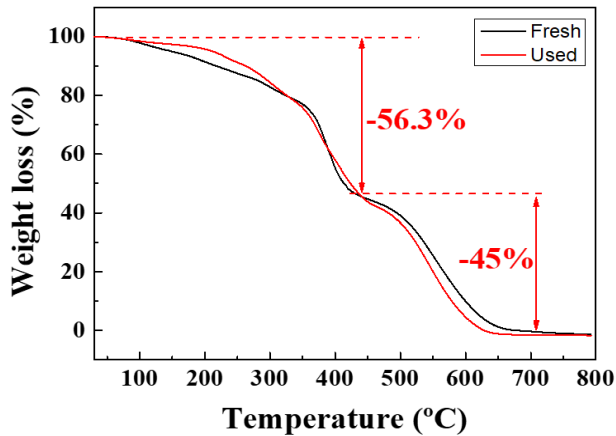
[그림 3-10] 촉매의 주사전자현미경 (SEM) 사진

- X선 회절 패턴 분석(XRD)에서 사용 전/후 촉매가 완전히 일치하는 피크를 보여주었음
- 22.4° 에서 broad peak가 발생하는데 이는 탄소와 관련되어 있음
- 탄소 peak를 제외하고는 다른 peak가 관찰되지 않으므로, 촉매 물질의 EC 제조 실험 이후에도 촉매 phase가 변하지 않음을 의미함



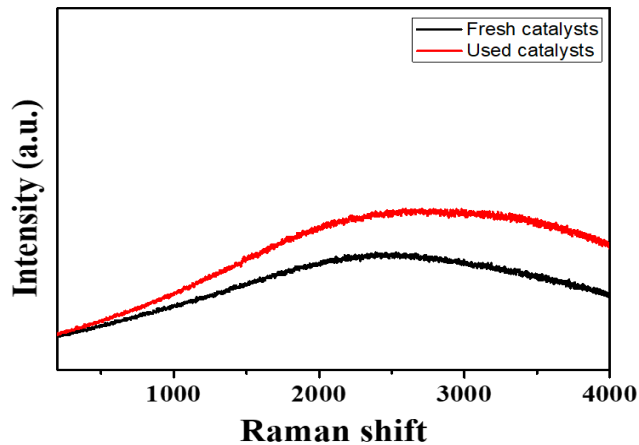
[그림 3-11] X선 회절 패턴 (XRD) 결과

- 열중량 분석법(TGA)으로 시료의 온도를 상승시켜 이에 따른 무게 변화량을 조사하였음
- 두 촉매 모두 크게 2단계의 무게 감량 구간이 존재하였음. 첫 번째로 상온에서 약 400° C까지 약 56%의 무게 손실이 발생하였는데, 이 구간에서는 흡착된 물 및 상대적으로 결합이 약한 물질이 산화되어 무게 손실이 일어난 것으로 사료됨
- 두 번째는 500° C에서 600° C 구간에서 급격한 커브가 관찰되며, 이 영역의 온도에서는 상대적으로 강한 결합을 갖고 있는 촉매 내 물질들도 분해되어, 산화 반응한 것으로 보여짐
- TGA에서도 촉매는 사용 전과 반응시간 130 h 사용 후 큰 변화가 없는 것으로 판단됨



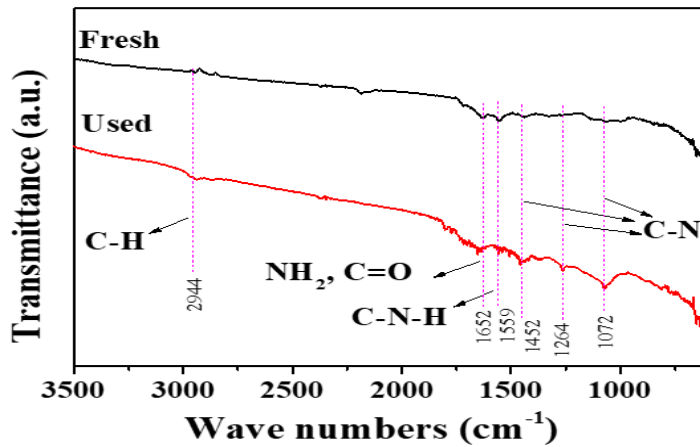
[그림 3-12] 열중량 분석법 (TGA) 결과

- Raman peak가 나타나지 않았으며, 이는 어떠한 금속 물질이 함유되어 있지 않은 고분자 물질 촉매임을 나타내는 결과임
- 또한 150°C, 20 bar에서 130시간 동안 CO₂ 전환 공정에 사용된 후 촉매도 fresh 촉매의 결과와 완전히 일치하였음
- 이는 고온·고압의 반응에서도 촉매의 특성이 변화하지 않았음을 의미



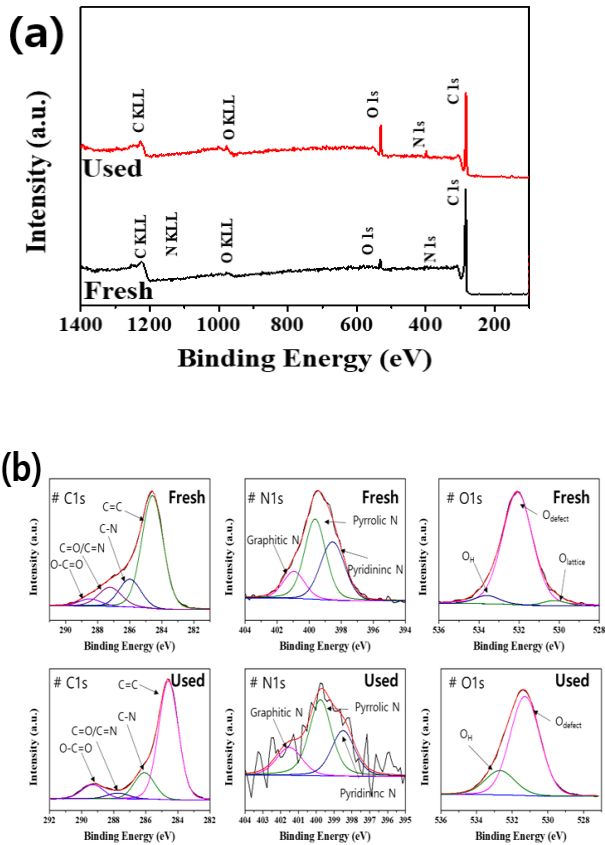
[그림 3-13] 라만 분광법 분석 결과

- 아래 그림은 FT-IR 분석을 이용하여 정성분석 결과를 나타냄
- 사용 전/후 모두 매우 유사한 peak를 가졌으며, 상세하게는 2944, 1652, 1559, 1452, 1264 그리고 1072 cm^{-1} 에서 peak가 발생하였음
- 순서대로 C-H, $\text{NH}_2/\text{C}=\text{O}$, C-N-H 기능이 포함되어있음을 의미하며 1450~1050 cm^{-1} 의 영역 내에서 발생하는 peak는 C-N 결합의 존재를 설명함



[그림 3-14] FT-IR 분석 결과

- X선 광전자 분광법(XPS)은 원소의 결합에너지를 파악하는데 사용
- 아래 그림(a)에서 사용 전/후 촉매 모두 탄소, 질소, 산소가 주성분임을 알 수 있고, 약 70:15:10의 원자비를 갖고 있음
- 그림(b)는 사용 전/후 촉매의 탄소, 질소 그리고 산소의 영역의 deconvolution peak를 나타낸 것임
- 분석 결과가 매우 유사하므로 150℃, 20bar에서 130시간 동안 운전에서도 촉매의 구조 변화가 거의 없음을 알 수 있음

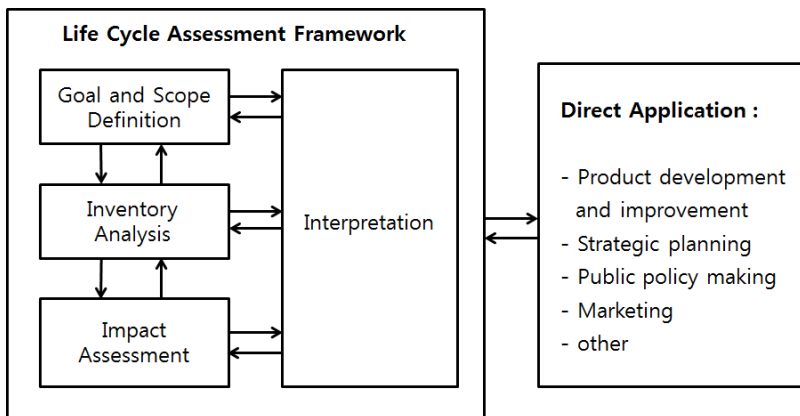


[그림 3-15] XPS 분석 결과

제4장 시스템 환경·경제성 평가

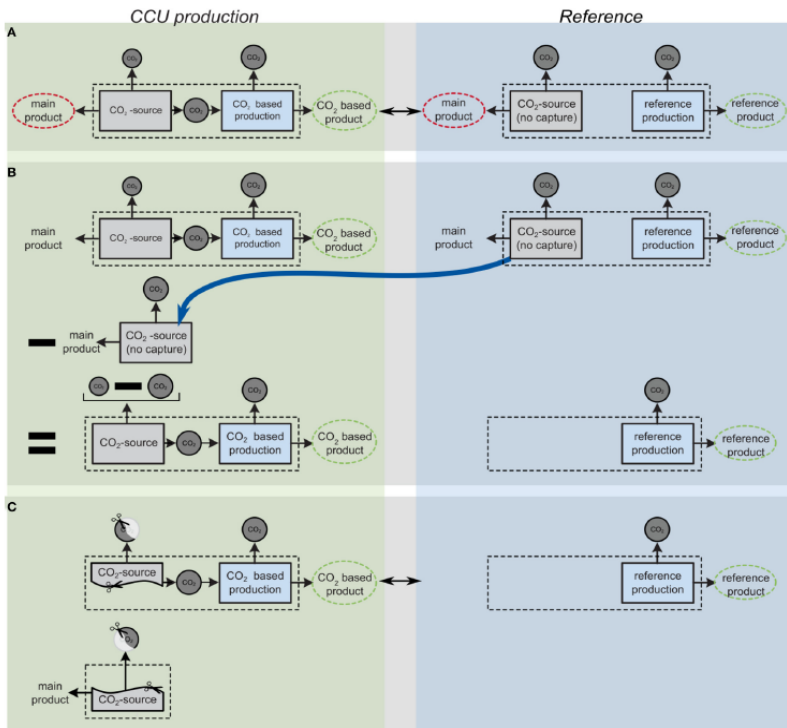
1. 분석방법

- LCA는 전체 수명 주기에 걸쳐 제품 또는 서비스의 환경적 영향을 설명하는 방법론으로 제품 또는 공정 설계, 산업 및 정책 의사 결정 및 마케팅과 같은 다양한 분야에서 중요한 도구로 활용되고 있음
- LCA 방법론은 국제표준화기구(ISO) 14040 및 14044에 의해 표준화 되었으며, 정기적으로 업데이트되고 범위가 확장되고 있음
 - ISO 표준에 따르면 LCA는 목표 및 범위 정의, 인벤토리 분석, 영향평가, 결과해석의 4단계로 세분화됨

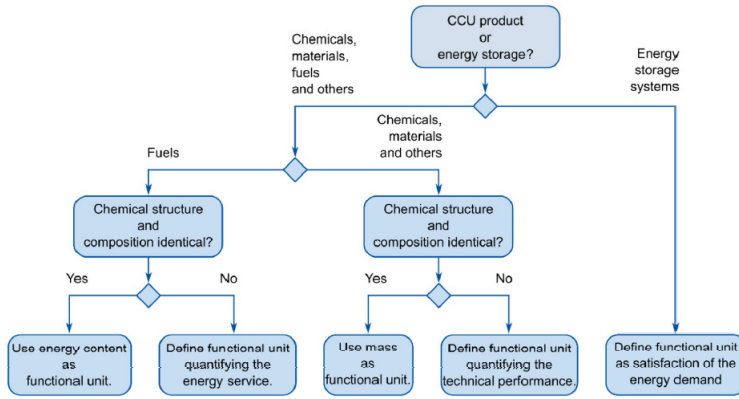


[그림 4-1] LCA 기본구조

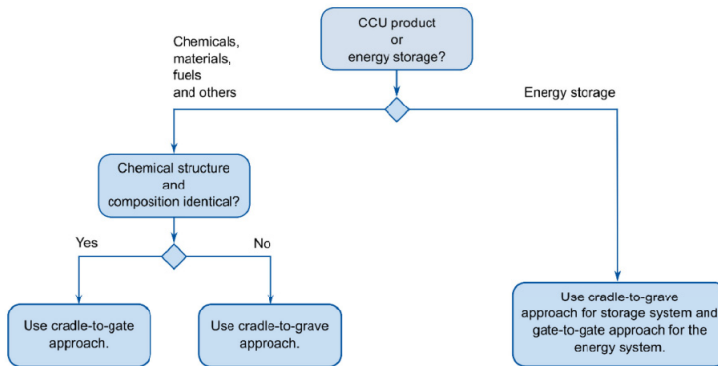
- CCU 기술에 대한 LCA 연구는 CCU 기술을 종래 기술과 비교하여 온실가스 감축 가능성 등 기타 환경 영향을 정량적으로 분석하기 위함
- 기능 단위 : 기존의 화학 구조와 구성이 동일한 제품을 생산할 경우 일반적으로 질량이 가장 기본적인 거래 단위이기 때문에 비교의 기초로 사용
- 시스템 경계 : 기능 단위에 정의된 함수를 수행하는데 필요한 프로세스 및 수명 주기 단계를 의미하며 일반적으로 전체 수명 주기를 대상으로 하나 비교 대상의 기술적 성능이 동일할 경우 생략 가능



[그림 4-2] CCU 기술과 종래 기술 비교분석 모식도



[그림 4-3] CCU 기술 LCA 가능 단위 선정 알고리즘



[그림 4-4] CCU 기술 시스템 경계 선정 알고리즘

- (목적) 각 기술별 1kg의 CO₂ 사용을 기준으로 온실가스 상당가 (CO₂ eq) 평가를 위해 process LCA 수행
- 1kg의 CO₂ 를 사용하는 것을 기준으로 제품생산과 서비스의 경제적 가치 규명
- (방법론) Ecoinvent DB를 기반으로 Open LCA 1.7.3 및 Brightway2 SW를 사용하여 기술별 LCA 평가 수행

〈표 4-1〉 전과정평가 수행개요

구분	세부내용
적용방법론	<ul style="list-style-type: none"> · 온실가스와 직접적으로 관련된 주요데이터 위주로 조사하고, 부가정보는 추정을 통해 적용 · 부가정보에 대한 민감도 분석으로 결과의 신뢰성 평가
시스템경계	<ul style="list-style-type: none"> · 미래예측을 배제한 현재 기술수준 평가 · CCU 기술 적용을 위한 설비건설 및 운영단계 포함
기능단위	<ul style="list-style-type: none"> · 제품을 생산하는데 공급된 CO₂ (1kg 기준)
소프트웨어	<ul style="list-style-type: none"> · Open LCA 1.7.3 · Brightway2

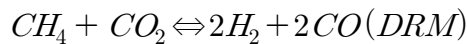
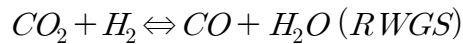
2. CCU 기술별 LCA 평가

○ CCU 기술은 특정 화학 물질의 원유 기반 생산을 CO₂ 기반 생산 대안으로 대체할 수 있는 잠재력과 데이터 품질을 기반으로 TRL 수준에 따라 선택 (TRL이 3보다 낮은 기술은 제외)

○ 연구에 포함된 기술은 다음과 같은 8개 목록으로 종래 방식과 CO₂ 기반 생산 방식 간 상호비교

① 일산화탄소(CO)

- 종래방식에서 CO는 일반적으로 석탄의 가스화, 증기 개질 또는 탄화수소의 부분 산화에 의해 생성
- CO₂ 기반 일산화탄소 생산 기술로 RWGS(reverse water gas shift) 반응과 DRM(dry reforming of methane) 방식 고려



② 포름산(FA)

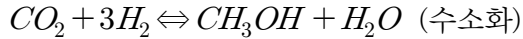
- 포름산은 산도, 환원성, 알데히드 특성으로 광범위한 분야에 활용됨
- 포름산 생산에는 methyl formate 가수분해와 formates를 이용한 유리 포름산 생성 방식이 일반적으로 활용됨
- CO₂ 기반 포름산 생산 기술로 전기화학적 환원(electrochemical reduction)과 수소화(hydrogenation) 방식 고려





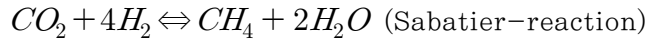
③ 메탄올(CH₃ OH)

- 메탄올은 CO와 H₂를 포함하는 합성 가스에서 상업적으로 생산되며, 중간 생성물인 메탄올은 다양한 화학 합성에 사용됨
- CO₂ 기반 메탄올 생산 기술로 수소화 방식을 고려함



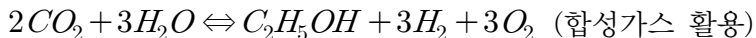
④ 메탄(CH₄)

- 메탄(천연가스)은 일반적으로 CO와 H₂를 포함하는 합성가스로부터 생성
- CO₂ 기반 메탄 생산 기술로 Sabatier-reaction을 고려함



⑤ 에탄올(C₂ H₅OH)

- 에탄올 생산량의 90%는 발효 공정으로 나머지 10%는 에틸렌 합성을 통한 부산물로 생성
- 발효 에탄올은 음료 및 특수 화학 물질에 사용되는 반면 화학 합성 에탄올은 산업 목적으로 사용
- CO₂ 기반 에탄올 생성은 CO₂ 와 H₂ O를 포함하는 합성가스의 공동 전기분해(co-electrolysis)를 이용함



⑥ 디메틸에테르(DME)

- 상업적으로 DME는 산성 촉매의 존재 하에 메탄올의 탈수에 의해 생산됨
- CO₂ 기반 DME 생산 기술은 합성가스와 메탄올 반응의 중간체로서 추출

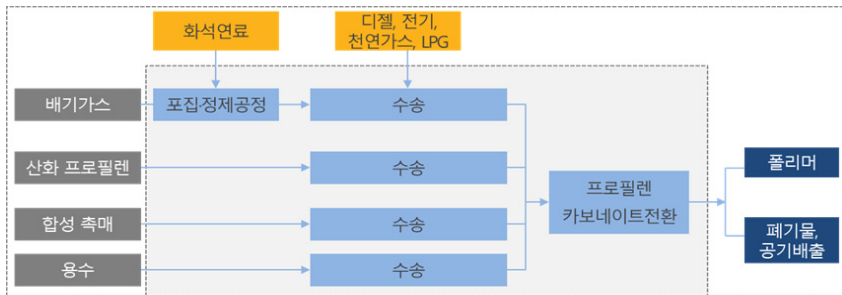


⑦ 폴리올(Polyols)

- 폴리올은 일반적으로 프로필렌 옥사이드, 글리세롤 및 모노 프로필렌 글리콜의 합성에 의해 생산됨
- CO₂ 기반 폴리올 생산을 기존 합성과 유사하나 프로필렌 옥사이드가 부분적으로 CO₂ 로 대체됨

⑧ 프로필렌카보네이트(PC)

- 현재 PC는 주로 독성 phosgene을 사용하거나 이를 대체하는 산화적 카르보닐화 반응을 통해 생성
- CO₂ 기반 PC 생산 기술로 프로필렌 옥사이드와 CO₂ 의 촉매 반응에 따른 고리화반응(cyclic addition) 고려



[그림 4-5] 프로필렌 카보네이트 생산 공정도

- 공정도에는 원료투입물질(자원, 에너지, 제품, 용수)와 발생물질(제품, 부산물, 폐기물 등)을 화살표로 표현하고 원료투입물질의 사용량은 S/W를 통해 모델링한 뒤 DB와 연결하여 분석
- 공정에 사용된 물질/서비스/자원을 DB로 연결하여 분석함으로써 원재료의 생산부터 CO₂ 상당가로 데이터 표현
- 각 기술별로 발생된 모든 제품과 부산물은 경제적 이익으로, 모든 폐기물 및 오염은 공정의 환경부하로 분석
- 환경부하는 기후변화, 생태계, 인체건강, 자원으로 구분하여 GWP 100a, 산성화, 오존층파괴, 호흡기 영향 등 12개 항목에 대한 기여도 분석
- LCA의 범위는 제품과 부산물이 경제적 가치를 가지는 생산까지로, 제품 및 서비스의 사용단계는 포함하지 않는 것으로 한정
- 제품/서비스의 사용단계까지 포함하여 활용할 경우 결과 값이 제품 및 서비스의 경제적 가치와 일치하지 않을 수 있음

〈표 4-2〉 CO 생산 관련 전과정평가 결과 (RWGS)

카테고리	평가항목	단위	결과 값
기후변화	GWP 100a	kg CO ₂ -Eq	-0.98297
생태계	산성화	mol H ⁺ -Eq	-3.72415
생태계	생태 독성	CTUh,m3,yr	-0.0004
생태계	부영양화(담수)	kg P-Eq	-2.62E-07
인체건강	발암효과	CTUh	-4.66967
인체건강	방사선	kg U235-Eq	-3.52E-08
인체건강	비 발암 효과	CTUh	-0.00122
인체건강	오존층 파괴	kg CFC-11-Eq	-0.00404
인체건강	광화학 오존생성	kg ethylene-Eq	-0.00038
인체건강	호흡기 영향	kg PM2.5-Eq	-0.2354
자원	토지 사용	kg Soil Organic Carbon	-0.00311
자원	에너지	kg Sb-Eq	-3.56E-05

〈표 4-3〉 CO 생산 관련 전과정평가 결과 (DRM)

카테고리	평가항목	단위	결과 값
기후변화	GWP 100a	kg CO ₂ -Eq	-0.89757
생태계	산성화	mol H ⁺ -Eq	62.27481
생태계	생태 독성	CTUh,m3,yr	-0.00058
생태계	부영양화(담수)	kg P-Eq	-2.78E-07
인체건강	발암효과	CTUh	-7.41167
인체건강	방사선	kg U235-Eq	-2.83E-08
인체건강	비 발암 효과	CTUh	-0.0019
인체건강	오존층 파괴	kg CFC-11-Eq	-0.0066
인체건강	광화학 오존생성	kg ethylene-Eq	-0.00062
인체건강	호흡기 영향	kg PM2.5-Eq	-0.39703
자원	토지 사용	kg Soil Organic Carbon	-0.00591
자원	에너지	kg Sb-Eq	-6.62E-05

〈표 4-4〉 포름산 생산 관련 전과정평가 결과 (전기화학적 환원)

카테고리	평가항목	단위	결과 값
기후변화	GWP 100a	kg CO ₂ -Eq	0.10474
생태계	산성화	mol H ⁺ -Eq	0.00395
생태계	생태 독성	CTUh,m3,yr	132.55398
생태계	부영양화(담수)	kg P-Eq	-0.0004
인체건강	발암효과	CTUh	2.09E-08
인체건강	방사선	kg U235-Eq	0.07083
인체건강	비 발암 효과	CTUh	5.39E-07
인체건강	오존층 파괴	kg CFC-11-Eq	-9.34E-08
인체건강	광화학 오존생성	kg ethylene-Eq	0.00188
인체건강	호흡기 영향	kg PM2.5-Eq	0.00083
자원	토지 사용	kg Soil Organic Carbon	1.09485
자원	에너지	kg Sb-Eq	-9.53E-05

〈표 4-5〉 포름산 생산 관련 전과정평가 결과 (수소화)

카테고리	평가항목	단위	결과 값
기후변화	GWP 100a	kg CO ₂ -Eq	-4.01872
생태계	산성화	mol H ⁺ -Eq	24.04077
생태계	생태 독성	CTUh,m3,yr	-0.00201
생태계	부영양화(담수)	kg P-Eq	-5.23E-07
인체건강	발암효과	CTUh	-4.45528
인체건강	방사선	kg U235-Eq	-1.53E-07
인체건강	비 발암 효과	CTUh	-0.00505
인체건강	오존층 파괴	kg CFC-11-Eq	-0.01497
인체건강	광화학 오존생성	kg ethylene-Eq	-0.00176
인체건강	호흡기 영향	kg PM2.5-Eq	0.01859
자원	토지 사용	kg Soil Organic Carbon	-0.01112
자원	에너지	kg Sb-Eq	-9.17E-05

〈표 4-6〉 메탄올 생산 관련 전과정평가 결과

카테고리	평가항목	단위	결과 값
기후변화	GWP 100a	kg CO ₂ -Eq	-1,13744
생태계	산성화	mol H ⁺ -Eq	18,18122
생태계	생태 독성	CTUh,m3,yr	0,00022
생태계	부영양화(담수)	kg P-Eq	-1,36E-07
인체건강	발암효과	CTUh	-0,52559
인체건강	방사선	kg U235-Eq	2,22E-08
인체건강	비 발암 효과	CTUh	-0,0005
인체건강	오존층 파괴	kg CFC-11-Eq	-0,00038
인체건강	광화학 오존생성	kg ethylene-Eq	-1,60E-06
인체건강	호흡기 영향	kg PM2,5-Eq	0,06932
자원	토지 사용	kg Soil Organic Carbon	6,95E-06
자원	에너지	kg Sb-Eq	-2,28E-05

〈표 4-7〉 메탄 생산 관련 전과정평가 결과

카테고리	평가항목	단위	결과 값
기후변화	GWP 100a	kg CO ₂ -Eq	-0,57081
생태계	산성화	mol H ⁺ -Eq	1,08499
생태계	생태 독성	CTUh,m3,yr	4,24E-05
생태계	부영양화(담수)	kg P-Eq	-6,18E-08
인체건강	발암효과	CTUh	-0,14471
인체건강	방사선	kg U235-Eq	7,01E-09
인체건강	비 발암 효과	CTUh	0,00071
인체건강	오존층 파괴	kg CFC-11-Eq	0,0016
인체건강	광화학 오존생성	kg ethylene-Eq	0,00017
인체건강	호흡기 영향	kg PM2,5-Eq	-0,00866
자원	토지 사용	kg Soil Organic Carbon	0,00074
자원	에너지	kg Sb-Eq	1,10E-07

〈표 4-8〉 에탄올 생산 관련 전과정평가 결과

카테고리	평가항목	단위	결과 값
기후변화	GWP 100a	kg CO ₂ -Eq	-0.52087
생태계	산성화	mol H ⁺ -Eq	33.56122
생태계	생태 독성	CTUh,m3,yr	0.0001
생태계	부영양화(담수)	kg P-Eq	9.96E-08
인체건강	발암효과	CTUh	0.73566
인체건강	방사선	kg U235-Eq	2.23E-08
인체건강	비 발암 효과	CTUh	-0.00022
인체건강	오존층 파괴	kg CFC-11-Eq	0.00212
인체건강	광화학 오존생성	kg ethylene-Eq	0.00023
인체건강	호흡기 영향	kg PM2.5-Eq	0.01397
자원	토지 사용	kg Soil Organic Carbon	0.001
자원	에너지	kg Sb-Eq	-1.37E-05

〈표 4-9〉 디메틸에테르 생산 관련 전과정평가 결과

카테고리	평가항목	단위	결과 값
기후변화	GWP 100a	kg CO ₂ -Eq	-0.854545279
생태계	산성화	mol H ⁺ -Eq	-0.000415216
생태계	생태 독성	CTUh,m3,yr	12.73164695
생태계	부영양화(담수)	kg P-Eq	0.000158135
인체건강	발암효과	CTUh	6.72974E-09
인체건강	방사선	kg U235-Eq	0.097185571
인체건강	비 발암 효과	CTUh	-3.79968E-08
인체건강	오존층 파괴	kg CFC-11-Eq	-5.78376E-08
인체건강	광화학 오존생성	kg ethylene-Eq	-0.001578796
인체건강	호흡기 영향	kg PM2.5-Eq	0.000210564
자원	토지 사용	kg Soil Organic Carbon	-0.393777971
자원	에너지	kg Sb-Eq	-5.595E-05

〈표 4-10〉 폴리에틸렌 생산 관련 전과정평가 결과

카테고리	평가항목	단위	결과 값
기후변화	GWP 100a	kg CO ₂ -Eq	-3.96336
생태계	산성화	mol H ⁺ -Eq	-70.30465
생태계	생태 독성	CTUh,m3,yr	-0.0019
생태계	부영양화(담수)	kg P-Eq	-1.73E-06
인체건강	발암효과	CTUh	-3.19801
인체건강	방사선	kg U235-Eq	-2.09E-07
인체건강	비 발암 효과	CTUh	-0.00972
인체건강	오존층 파괴	kg CFC-11-Eq	-0.02402
인체건강	광화학 오존생성	kg ethylene-Eq	-0.0026
인체건강	호흡기 영향	kg PM2.5-Eq	-0.28857
자원	토지 사용	kg Soil Organic Carbon	-0.01187
자원	에너지	kg Sb-Eq	-0.00017

〈표 4-11〉 프로필렌 카보네이트 생산 관련 전과정평가 결과

카테고리	평가항목	단위	결과 값
기후변화	GWP 100a	kg CO ₂ -Eq	-1.94925
생태계	산성화	mol H ⁺ -Eq	-44.30228
생태계	생태 독성	CTUh,m3,yr	-0.00142
생태계	부영양화(담수)	kg P-Eq	2.70E-07
인체건강	발암효과	CTUh	-0.20586
인체건강	방사선	kg U235-Eq	-1.55E-07
인체건강	비 발암 효과	CTUh	-0.00652
인체건강	오존층 파괴	kg CFC-11-Eq	-0.0106
인체건강	광화학 오존생성	kg ethylene-Eq	-0.00122
인체건강	호흡기 영향	kg PM2.5-Eq	-0.28198
자원	토지 사용	kg Soil Organic Carbon	-0.00422
자원	에너지	kg Sb-Eq	-0.00017

3. CCU 기술별 온실가스 감축효과 분석

- CCU 기술별 온실가스 감축 효과를 분석하기 위해 일반제품을 CCU 기술 기준으로 기준생산량이 생산되는 제품의 양과 동일한 양을 생산하였을 때의 배출량과 비교분석
- CCU 기술별 환경영향 평가 항목 중 기후변화 (GWP 100a) 카테고리에서 도출된 결과 값을 통해 종래기술 대비 동일 화학물질 단위 생산에 따른 CO₂ 저감량 확인

〈표 4-12〉 기술별 온실가스 저감량 비교분석

CCU 기술		TRL	반응조건		CO ₂ 저감량 (kgCO ₂ eq)
			압력 (bar)	온도 (°C)	
CO	RWGS	7~8	0	850~950	0,983
	DRM	4~7	20	1,000	0,898
FA	전기화학적 환원	3~7	3	-	-0,105
	수소화	2~5	105	93	4,019
CH ₃ OH		5~9	50	220	1,137
CH ₄		5~9	8	280	0,571
C ₂ H ₅ OH		1~5	-	1,000	0,521
DME		~7	50	160	0,855
Polyols		6~9	20	135	3,963
PC		4	20~30	100	1,950

- 분석결과 전기화학적 환원을 이용한 포름산 합성을 제외한 모든 CCU 기술이 종래 기술에 비해 온실가스 감축효과가 있는 것으로 나타남

- 수소화를 통한 포름산 생산과 폴리올 생산이 가장 낮은 온실가스 감축 효과를 보였으며, 불확도를 고려할 때 두 기술의 효과 차이는 미미함
- 수소화를 통한 포름산 생산의 온실가스 감축 기여도가 높은 이유는 낮은 포름산 합성에 필요한 낮은 H₂ 분율에 기인함 (메탄의 경우 CO₂ 1mol 당 4mol의 H₂ 가 요구되나 포름산의 경우 1mol의 H₂ 필요)
- 폴리올 생산의 경우 다른 CCU 기술보다 온실가스 감축 효과가 높은 원인은 CO₂ 가 폴리머에 포함되어 있기 때문임 (CO₂ 혼입 효과)
- 본 연구에서 중점을 둔 PC 합성의 경우 온실가스 감축 효과가 1.950 kg CO₂ eq 수준으로 폴리올 및 수소화 기반 포름산 생성을 제외한 기타 CCU 기술에 비해 환경·경제성이 높은 기술로 평가됨
- PC 합성 과정에서 온실가스 배출에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 흡수제로부터 CO₂ 를 분리하는 과정에 투입되는 열에너지로 도시 열병합 발전시설로부터 배출되는 폐열을 활용 시 환경·경제성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대됨
- 향후 비즈니스 모델 발굴을 위해서는 CCU 기술 적용을 통한 화학 물질 생산 중 온실가스 감축 효과가 높은 것으로 나타난 폴리올 전환과 같은 연속식 반응 공정의 도입을 검토해볼 필요가 있음

- 또한, CO₂ 포집 후 직접 판매, 드라이아이스 전환, 바이오연료 생산, 탈탄산광물화를 통한 건설용 골재 생산, 콘크리트 양생 등 추가적인 옵션을 다각적으로 고려해야 할 것으로 판단됨
- 궁극적으로 CCU 기술은 향후 시장 진입 잠재력이 높으며, 반영구적인 CO₂ 저장 능력은 그린뉴딜을 기반으로 한 탄소 시장 계획 측면에서 기술선진화 동력으로 작용할 것으로 예상됨

제5장 결론

1. CO₂ 선택적 포집 및 분리

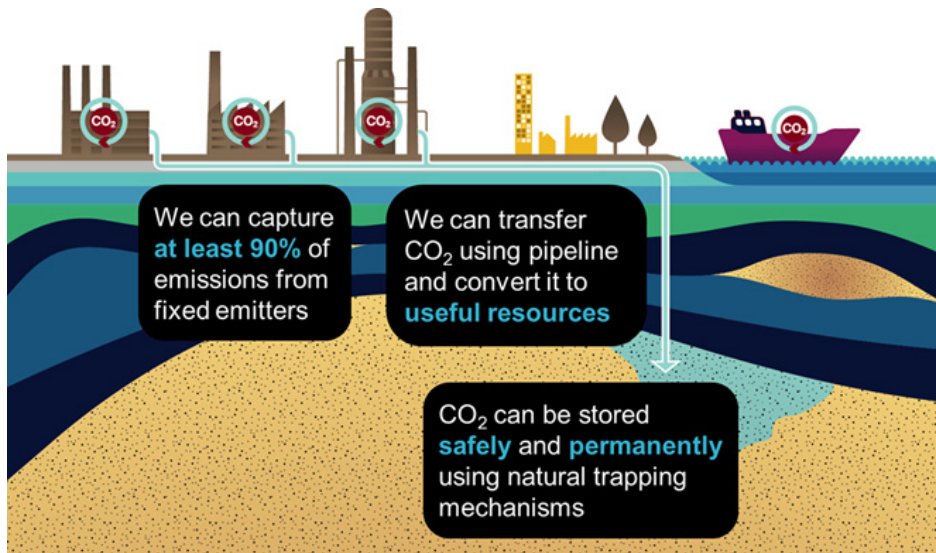
- 기존 재생온도 (120℃) 대비 저온인 90℃에서 재생이 가능한 신규 흡수제를 개발하고, LH 아산에너지사업단에 파일럿 장치를 설계 제작하여 배가스 1.6Nm³/hr, 이산화탄소 농도 3.3%에 적용한 결과, 이산화탄소 92% 제거율과 90℃에서 재생이 가능함을 확인함
 - * “이산화탄소 포집용 고성능 흡수제 조성물 및 그 제조방법” 한국, 미국, 유럽 특허 LH-KIST 공동 출원 중
- 국토부 신규과제 수주가 확정되어 ‘22년부터 본 원천기술을 확대 적용, 배가스 3~4Nm³/hr 처리용 장치로 실증 예정임

2. 포집 CO₂ 고부가가치 물질 전환 및 활용

- 전량 해외에서 수입하고 있는 프로필렌 카보네이트 제조 (이차전지 전해질, 페인트 희석제, 화장품 첨가제 등으로 활용)
 - * 기존 제조 반응조건(180℃, 100기압, 8시간)보다 온화한 조건에서 (150℃, 20기압, 4시간) 수율 94% 나타냄
- 실험실 규모에서 가능성을 확인하였으며, 추후 관련 화학업체에 기술이전을 통해 실용화를 추진할 예정임

3. 시스템 환경·경제적 평가

- 포집된 1kg의 CO₂ 를 기준으로 8개의 화학물질(CO, 포름산, 메탄올, 메탄, 에탄올, 디메틸에테르, 폴리에틸렌, 프로필렌 카보네이트) 전환에 대해 온실가스 저감효과를 비교분석한 결과 폴리에틸렌, 프로필렌 카보네이트 합성 등은 온실가스 저감량이 상대적으로 높은 기술로 평가
- 도시열병합발전시설 운영과정에서 발생하는 폐열을 재활용하여 포집 및 전환공정에 활용할 경우 사업수익성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대됨
- CO₂ 직접 포집 및 판매, 바이오연료 생산, 탈탄산광물화, 콘크리트 양생 등 추가적인 기술 검토를 통해 도시차원의 온실가스 저감에 가장 효과적인 CCU 기술 및 이를 활용한 비즈니스 모델 발굴 필요
- CDM 방법론 개발 및 외부사업타당성 인증 등 실질적인 탄소 배출권 확보를 위한 전략을 마련하여 국내외 신도시개발 사업 적용에 적극 활용예정



<부 록>

■ PC 합성 bench scale plant 설계서

1. 설계기준

가. 설계범위

- 본 설계서는 PO(Propylene Oxide)를 CO₂ 와 반응시켜 PC (Propylene Carbonate)를 합성하기 위한 bench 규모 설비 (bench scale plant)의 설계서로서 실험실적 연구결과(회분 반응 실험결과)와 공정모사결과를 바탕으로 작성
- 설비는 연속공정으로 설계되어 있으며 개발중인 PC 합성 촉매의 성능을 평가하고 반응 특성을 조사하는 것에 그 목적이 있음
- 이 설비에서 얻어지는 최종제품은 반응생성물로서 정제되지 않은 crude PC이며, 제품 순도의 PC를 얻기 위해서는 crude PC를 정제하기 위한 별도의 설비가 필요하나 여기에서는 정제 설비는 포함하지 않음
- 설계서에는 공정흐름과 물질수지, 장치 및 계장의 목록이 수록 되어 있고, 설계범위는 공정 내 (Inside of Battery Limit) 설비로 한정

○ 본 설계서의 공정과 설계내용은 다음과 같음

① 공정

- Section 10: Reaction section

② 설계내용

- 설계기준 / 공정설명 / 장치목록 / 계장목록

나. Capacity

○ PO 60 g/h 처리를 기준으로 설정

① 원료/부원료/촉매 사용량

- PO 사용량

60 g/hr

1.44 kg/day

- CO₂ 사용량

65 g/hr (1,477 gmol/hr, 33.1 NL/hr)

1.56 kg/day (35.455 gmol/day, 794.2 NL/day)

- Catalyst 충전량

Granule type 100-200 g

- PC 사용량 (for start-up)

2.0 L (~2.7 kg)

② 제품 생산량

- Crude PC 생산량

119 g/hr

2.856 kg/day

다. 원료 및 제품사양

① PO

- 순도 : 90%
- CO₂ : 10%

② CO₂

- 순도 : 99.9% 이상

③ Crude PC

- 외관 : Brownish liquid
- PC : 95% 이상

라. 폐기물 발생량

① 기상 폐기물 (주성분은 CO₂) 발생량

5.8 g/hr (0.132 gmol/hr, 3.0 NL/hr)

140 g/day

② 액상 폐기물 (PO가 함유된 물) 발생량

PO: 0.3 g/hr (7.2 g/day)

물: (1 kg/day 이하)

마. 유틸리티 사양

① Process water

Pressure at B.L.: 5 kg/cm²-g

Temperature at B.L.: amb. (20°C)

② Nitrogen

Pressure at B.L.: 7 kg/cm²-g

Temperature at B.L.: amb. (20°C)

③ Electricity

220V/1 ϕ /60Hz for heaters

220V/3 ϕ /60Hz for drivers & instrumentations

바. 기후 조건

① Temperature

Highest / Lowest / Design : 35°C / -15°C / 20°C

② Barometric pressure: 1.03 kg/cm²-g

③ Humidity: 93% RH at 25°C

2. 공정설명

- 본 설명은 원료 PO(Propylene Oxide)를 CO_2 와 반응시켜 제품 PC(Propylene Carbonate)을 합성하기 위한 bench 규모 반응설비(bench scale plant)에 관한 내용임
- 설비는 연속공정으로 운전되며 정제과정을 거치지 않은 반응 생성물 즉, crude PC가 이 설비의 최종제품으로 얻어짐
- 그림 A1(Process flow diagram)과 그림 A2(Piping & instrumentation diagram)에 의거하여 공정에 대해 간략하게 설명 (공정의 전형적 운전조건, 물질수지에 관한 자료는 Process flow diagram과 함께 표 A1(Material Balance Sheet)를 참고)
- T30(G/L SEPARATOR)에 solvent(PC 또는 액상 반응생성물인 crude PC, 또는 Propylene Carbonate(PC) 등)가 적당량 들어 있는지 확인 (부족한 경우 solvent로 충전)
- T30의 solvent를 정량펌프 P35(R^2 0 CIRC. PUMP)를 이용하여 유량을 조절한 후, M10(LINE MIXER), R^2 0(REACTOR)을 거쳐 T30으로 순환

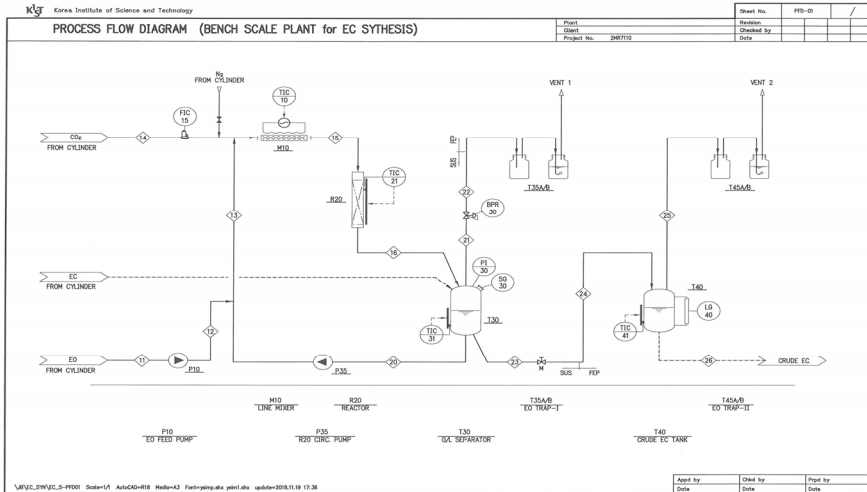


그림 A1. Process flow diagram (Bench scale plant for PC synthesis).

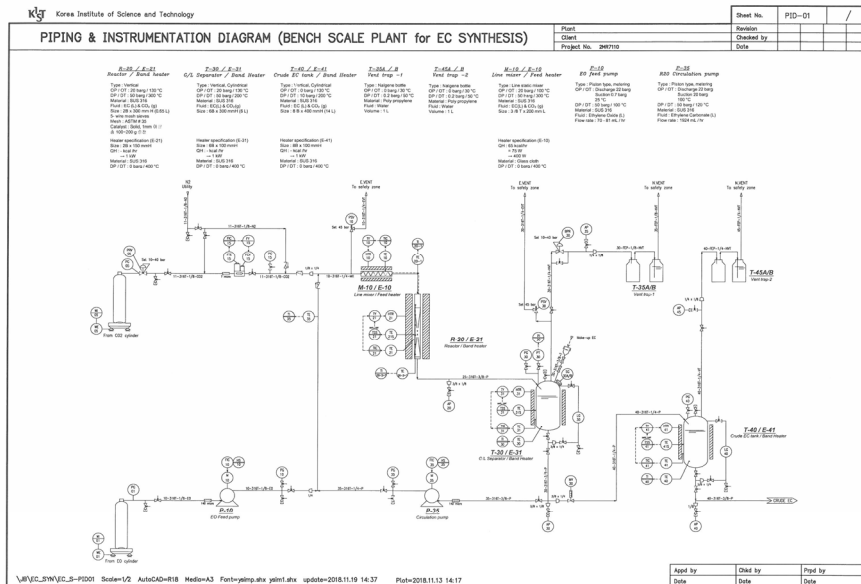


그림 A2. Piping & instrumentation diagram (Bench scale plant for PC synthesis).

표 A1. Material balance sheet (Bench scale plant for PC synthesis)

Stream no.		11	12	13	14	15
Phase		Liquid	Liquid	Liquid	Vapor	Mixed
Temp.	C	25,0	25,5	103,0	25,0	105,0
Press.	barg	0,7	20,0	20,0	20,0	20,0
Mass Flow	g / h					
CO2		0,00	0,00	63,93	64,47	128,40
EO		60,00	60,00	69,97	0,00	69,97
EC		0,00	0,00	2326,14	0,00	2326,14
Total		60,00	60,00	2460,03	64,47	2524,50
Molar Flow	g-mol / h					
CO2		0,000	0,000	1,453	1,465	2,917
EO		1,362	1,362	1,588	0,000	1,588
EC		0,000	0,000	26,414	0,000	26,414
Total		1,362	1,362	29,455	1,465	30,920

Stream no.		16	20	21	22	23
Phase		Mixed	Liquid	Vapor	Vapor	Liquid
Temp.	C	130,4	105,0	105,0	91,3	105,0
Press.	barg	20,0	20,0	20,0	0,0	20,0
Mass Flow	g / h					
CO2		68,98	63,93	1,79	1,79	3,27
EO		10,50	9,97	0,02	0,02	0,51
EC		2445,02	2326,14	0,00	0,00	118,88
Total		2524,50	2400,03	1,81	1,81	122,66
Molar Flow	g-mol / h					
CO2		1,567	1,453	0,041	0,041	0,074
EO		0,238	0,226	0,000	0,000	0,012
EC		27,764	26,414	0,000	0,000	1,350
Total		29,570	28,093	0,041	0,041	1,436

Stream no.		24	25	26		
Phase		Mixed	Vapor	Liquid		
Temp.	C	102,2	102,2	102,2		
Press.	barg	0,0	0,0	0,0		
Mass Flow	g / h					
CO2		3,27	3,12	0,15		
EO		0,51	0,27	0,24		
EC		118,88	0,04	118,84		
Total		122,66	3,44	119,22		
Molar Flow	g-mol / h					
CO2		0,074	0,071	0,003		
EO		0,012	0,006	0,005		
EC		1,350	0,000	1,349		
Total		1,436	0,078	1,358		

- Solvent 순환조업 시 M10 heater(E10), R² O heater(E21) T30 heater(E31)를 이용하여 solvent가 순환되고 있는 장치들 (M10, R² O, T30)을 포함한 반응시스템이 원하는 온도가 되도록 가열
- E10, E21, E31 등 Heater 들의 가열량은 각각 온도제어기 TIC-10, TIC-21, TIC-31에 의해 조절
- Solvent 순환 및 가열에의해 장치들을 포함한 반응시스템이 원하는 온도에 도달하여 유지되면 반응원료인 PO와 CO₂ 를 반응시스템에 공급 준비
- 먼저 CO₂ cylinder에 들어있는 CO₂ 를 mass flow controller(FIC-15)로 유량 조절한 후, 가스 상태로 순환 solvent에 혼합하여 M10으로 공급
- CO₂ 공급에 의해 반응시스템의 압력은 상승하며, 반응시스템의 압력은 압력계기 PI-30에 의해 측정되고 최종 back pressure regulator(BPR-30) 설정압력에서 유지
- 과잉의 CO₂ 는 BPR-30과 T35A/B(EO TRAP-I)을 거쳐 대기로 방출
- CO₂ 공급 후 반응시스템이 안정되면(온도와 압력이 원하는 값에 유지되면) 주원료 PO 공급을 개시

- PO cylinder에 저장된 주원료 PO를 정량펌프 P10(EO FEED PUMP)을 이용하여 유량을 조절한 후, 순환 solvent에 혼합하여 CO₂ 와 함께 M10(LINE MIXER)으로 공급
- M10를 거치면서 solvent를 포함한 원료(EO, CO₂ 및 solvent)는 적절하게 혼합되고 TIC-10에 의해 제어되는 M10 외부의 ribbon heater에 의해 적정 온도로 예열
- 예열된 원료 혼합물은 불균일 촉매가 충전된 R² 0에 도입되며, R² 0에서는 다음과 같은 반응이 진행되어 원료 PO와 CO₂ 가 PC로 전환
- 촉매 및 반응 조건에 따라 다르나 EC 외에 소량의 부산물이 생성 가능



- EC 합성반응은 상기와 같이 발열반응이어서 반응기 내부의 온도는 반응이 진행됨에 따라 상승
- 반응기가 단열이라고 가정하면 반응기의 온도는 촉매층 입구에서는 최저, 촉매층 출구에서는 최고가 됨
- 반응기 촉매층의 온도분포는 반응에 크게 영향을 미치므로 효율적으로 반응을 진행시키기 위해서는 반응기의 촉매층 입구온도와 출구온도의 제어가 필수적

- 촉매층 입구온도는 반응원료의 예열온도를 조절함으로써 제어할 수 있고, 촉매층 출구온도는 촉매층 입구온도 및 solvent 순환량을 조절함으로써 제어 가능(촉매층 출구와 입구의 온도차는 solvent 순환량을 늘리면 감소하고 solvent 순환량을 줄이면 증가)
- 반응생성물은 촉매의 성능 평가를 위해 R² 0 하부에 위치한 sampling point AP-20에서 수시로 시료를 채취하여 그 조성을 분석
- R² 0에서 생성된 반응생성물은 T30으로 이동
- T30에서 반응생성물 중 미응축된 기상 혼합물(PO 미량 함유 CO₂)은 반응시스템의 압력을 조정하기 위해 설치된 BPR-30을 지나 PO 제거 trap인 T35A/B를 통과하여 대기로 방출
- T30에 모인 액상 crude PC는 solvent로 사용되어 P35에 의해 반응시스템으로 계속 순환되거나 product로 T40(CRUDE EC TANK)으로 보내져 저장
- T40으로의 crude PC 이송량은 T30의 액위를 sight glass SG-30A/B로 확인하면서 간헐적으로 또는 연속으로 적당하게 조절

- T30의 crude PC 시료도 하부의 sampling point AP-30에서 수시로 채취하고 그 조성을 분석
- T40의 기상 혼합물(PO 미량 함유 CO₂)은 EO 제거를 위한 T45A/B(EO TRAP-II)를 통과시킨 후, 대기로 배출
- T40의 액상 crude PC도 하부에 위치한 AP-40에서 시료를 수시로 채취하고 분석

참고문헌

- 관계부처합동, 2018, 「2030년 국가 온실가스 감축 목표 달성을 위한 기본 로드맵 수정안」
- 과학기술정책연구원, 2019, 「탄소자원화 기술의 경제성 평가 및 상업화 방안」
- 온실가스종합정보센터, 2013, 「CCU 기술 활용에 따른 온실가스 배출량 산정 기초연구」
- 한국전력공사 전력연구원, 2020, 「온실가스 저감을 위한 CCU 기술 개발 전략수립 및 고부가 타당성 평가」
- 김학민, 나인욱, 2019, 「CCU 기술 국내외 연구동향」, Korean Chem. Eng. Res., 57(5), 589-595.
- 이혜진, 강운영, 김윤경, 2019 「CCU 기술 도입의 경제적 파급효과 분석」, 에너지경제연구, 18(1), 113-136
- 장태선, 2016 「CCU 기술개발 현황 및 전망」, 전기저널, Issues Focus, 26-29
- 최지나, 2015 「신기후체제에 따른 국내외 온실가스 저감 방안 및 CCU 기술」, 한국에너지기후변화학회 학술대회
- 최지나, 안진주, 2018 「이산화탄소 전환 기술의 온실가스 감축 효과 분석 방법」, 한국에너지기후변화학회, 13(2), 154-165
- A. Rafiee, K. R. Khalilpour, D. Milani, M. Panahi, Trends in CO₂ conversion and utilization: a review from process systems perspective. J. Environ. Chem. Eng. 2018;6(5):5771 - 5794.

- B. Son, B-Y. Yeom, S. H. Song, C.-S. Lee, T. S. Hwang, J. Appl. Antibacterial Electrospun Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Nanofibers Containing Silver Nitrate and Titanium Dioxide, *Polym. Sci.* 2009;111:2892 - 2899.
- I. P. Merlusca, D. S. Matiut, G. Lisa, M. Sillion, L. Gradinaru, S. Oprea, I. M. Popa, Preparation and characterization of chitosan-poly(vinyl alcohol)-neomycin sulfate films, *Polym. Bull.* 2018;75:3971 - 3986.
- J. Noh, Y. Kim, H. Park, J. Lee, M. Yoon, M. H. Park, Y. Kim, M. Kim, Functional group effects on a metal-organic framework catalyst for CO₂ cycloaddition, *J. Ind. Eng. Chem.* 2018;64:478 - 483.
- J. Tharun, K.-M. Bhin, R. Roshan, D. W. Kim, A. C. Kathalikkattil, R. Babu, H. Y. Ahn, Y. S. Won, D.-W. Park, Ionic liquid tethered post functionalized ZIF-90 framework for the cycloaddition of propylene oxide and CO₂ , *Green Chem.* 2016;18: 2479 - 2487.

- K. R. Roshan, A. C. Kathalikkattil, J. Tharun, D. W. Kim, Y. S. Won, D. W. Park, Amino acid/KI as multi-functional synergistic catalysts for cyclic carbonate synthesis from CO₂ under mild reaction conditions: a DFT corroborated study, Dalton Trans. 2014:43:2023 - 2031.
- K. Yamaguchi, K. Ebitani, T. Yoshida, H. Yoshida, K. Kaneda, Mg-Al mixed oxides as highly active acid-base catalysts for cycloaddition of carbon dioxide to epoxides, J. Am. Chem. Soc. 1999:121:4526 - 4527.
- M. Ahmed, A. Sakthivel, Preparation of cyclic carbonate via cycloaddition of CO₂ on epoxide using amine-functionalized SAPO-34 as catalyst. J. CO₂ Util. 2017:22:392 - 399.
- M. H. Anthofer, M. E. Wilhelm, M. Cokoja, M. Drees, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, Hydroxy-Functionalized Imidazolium Bromides as Catalysts for the Cycloaddition of CO₂ and Epoxides to Cyclic Carbonates, ChemCatChem. 2015:7:94 - 98.
- M. Y. Wani, S. Kumar, C. T. Arranja, C. M. F. Dias, A. J. F. N. Sobral, Cycloaddition of CO₂ to epoxides using di-nuclear transition metal complexes as catalysts. New J. Chem. 2016:40: 4974 - 4980.

- Q. Zeng, J. Qin, X. Yin, H. Liu, L. Zhu, W. Dong, S. Zhang, Preparation and hemocompatibility of electrospun O-carboxymethyl chitosan/PVA nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016;133:43565 - 43573.
- P. Ramidi, P. Munshi, Y. Gartia, S. Pulla, A. S. Biris, A. Paul, A. Ghosh, Synergistic effect of alkali halide and Lewis base on the catalytic synthesis of cyclic carbonate from CO₂ and epoxide. *Chem. Phys. Lett.* 2011;512(4-6):273 - 277.
- R. Luo, W. Zhang, Z. Yang, X. Zhou, H. Ji, Synthesis of cyclic carbonates from epoxides over bifunctional salen aluminum oligomers as a CO₂-philic catalyst: Catalytic and kinetic investigation. *J. CO₂ Util.* 2017;19:257 - 265.
- R. S. Norhasyima, T. M. I. Mahlia, Advances in CO₂ utilization technology: A patent landscape review. *J. CO₂ Util.* 2017;26:323 - 335.
- T. Takahashi, T. Watahiki, S. Kitazume, H. Yasuda, T. Sakakura, Synergistic hybrid catalyst for cyclic carbonate synthesis: Remarkable acceleration caused by immobilization of homogeneous catalyst on silica. *Chem. Commun.* 2006:1664 - 1666.

- Y. Kuwahara, H. Yamashita, A new catalytic opportunity for waste materials: Application of waste slag based catalyst in CO₂ fixation reaction. *J. CO₂ Util.* 2013;1:50 - 59.
- Y. X. Zhou, S. Q. Hu, X. M. Ma, S. G. Liang, T. Jiang, B. X. J. Han, Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides over betaine-based catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008;284:52 - 57.
- Y. Wang, S. Li, Y. Yang, X. Shen, H. Liu, B. Han, Cycloaddition of Epoxides with CO₂ on a Brominated Layered Double Hydroxide, *Chem. Commun.* 2019;55:6942 - 6945.
- W. J. Jang, J.-O. Shim, H.-M. Kim, S.-Y. Yoo, H.-S. Roh, A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. *Catal. Today.* 2019;324(1):15 - 26
- X. Zhu, R. Yang, W. Gao, M. Li, Sulfur-modified chitosan hydrogel as an adsorbent for removal of Hg(II) from effluents, *Fibers Polym.* 2017;18:1229 - 1234.

