

녹색용매 기술동향

Review : Present Status of Green Solvents

이 준 응*

Junwung Lee

Abstract

Green Chemistry emerged at the end of 20th century, which aims the development of the technologies for the sustainable society at the molecular level. Most products we consume in everyday life are produced through chemical processes, and we often oversee the fact that huge amount of solvents are used and disposed. At the present time most solvents used in laboratories as well as industries are volatile organic compounds(VOC), which gives health and environmental problems. Therefore scientists are seeking new materials which have equivalent properties of VOCs as solvent, and at the same time gives no health and environmental problems. In this brief review, the author describes the present status of research and development activities of green solvent materials throughout research societies worldwide. At present the most attractive green solvent candidates are water, glycerol, supercritical carbon dioxide and ionic liquids. In order to give the pictures of these materials, the author tried to introduce the overall aspects of green solvents in various chemical reaction as well as catalytic roles.

Keywords : Green Chemistry(녹색화학), Green Solvent(녹색용매), Glycerol(글리세롤), Water(물), Supercritical Carbon Dioxide(초임계이산화탄소), Ionic Liquid(이온성 액체), Catalysis(촉매)

1. 서론

20세기 말 본격적으로 등장한 녹색화학(green chemistry)은 분자 규모에서 인류가 지속적으로 발전하는데 기여할 수 있는 연구를 지칭한다. 이 분야는 환경과 경제적 목표를 동시에 만족시킬 수 있도록 화학 프로세스를 조절할 수 있다는 점에서 지난 10년간 폭넓은 관심의 대상이 되고 있다.

녹색화학은 ‘위험하거나 환경을 오염시키는 물질의 사용과 생성을 감소시키면서 화학제품과 프로세스를 설계하는 것’으로 정의된다^[1].

녹색화학의 창시자들은 ‘녹색화학 12 원칙’을 제정하였는데, 녹색화학 12원칙의 핵심은 적은 에너지를 사용해서 최소한의 폐기물을 배출시키는 화학 프로세스를 개발해서 이를 제품의 상업적 생산에 적용함으로써 우리 후손들이 쾌적한 환경에서 안락한 삶을 누리게 하는 것이다.

녹색화학 구현의 핵심 중 하나는 거의 모든 화학 프로세스에 필수적으로 사용되는 유기용매를 환경과 건강에 미치는 영향을 최소화할 수 있는 녹색용매로 대

† 2012년 3월 2일 접수~2012년 6월 15일 게재승인

* 한국과학기술정보연구원(KISTI) ReSEAT 프로그램 책임저자 : 이준응(dalmaioikr@reseat.re.kr)

체하는 것으로서 현재 과학자들이 가장 관심을 갖고 있는 녹색용매 후보로는 물, 글리세롤, 초임계상태 이산화탄소 및 이온성 액체(ionic liquids)를 들 수 있다.

초임계 이산화탄소는 화합물을 녹일 수 있는 액체 특성을 갖고 있을 뿐만 아니라 간단히 압력을 낮추는 방법으로 인체에 거의 무해한 이산화탄소가 분리된다는 매력적인 특성을 갖고 있다.

글리세롤은 한 때 고가라는 점 때문에 우수한 용매 특성에도 불구하고 과학자들의 관심의 대상이 되지 못했었으나, 20세기 중반부터 식품분야에서 바이오매스 폐기물로 생성되기 시작하면서 가격이 저렴해지고, 따라서 이의 용매특성을 이용해 보려는 연구가 활기를 띠고 있다.

이 리뷰는 물, 초임계 이산화탄소 및 글리세롤을 녹색용매로 이용해 보려는 최근의 연구논문들을 조사 분석하여 이 분야의 기술수준과 연구동향을 파악할 수 있도록 작성하였다. 그러나 이 리뷰에서는 이온성 액체를 생략하였는데, 그 이유는 우선 저자가 2011년에 발표한 ‘녹색화학 기술동향’ 리뷰에서 어느 정도 소개하였고, 좀 더 자세한 연구동향은 저자가 현재 작성 중에 있어서 완성 되는대로 별도로 발표할 예정에 있기 때문이다^[2].

이 리뷰에서는 다른 보고서나 논문들과는 달리 새로운 발견이나 발전에 기여한 논문을 인용할 경우 저자명, 소속기관 및 발표 년도를 함께 소개함으로써 독자들이 하여금 관련 기술이 어느 나라, 어느 기관에서 수행하고 있는지를 파악할 수 있게 하였다.

2. 녹색용매로서의 물

가. 개요

물은 자연이 선사한 거의 ‘만능의 용매’이다. 살아 있는 세포는 바이오화학 반응이라고 불리는 가장 복잡한 화학반응이 수행되는 장소로서, 이러한 반응들은 거의 모두 단백질 구조 내 물을 포함하고 있는 효소에 의해서 물속에서 일어난다.

무기물이 관여하는 화학반응들은 일반적으로 물을 용매로 사용하는 반면, 유기물이 관여하는 반응에서는 물이 용매로 선호되지 않는데, 이는 대부분의 유기분자들이 물에 녹지 않기 때문이다.

물은 가장 우수한 녹색용매이다. 물은 환경친화적이고, 안전하며, 합성효율이 높고, 조작이 간단하며, 새

로운 합성 방법을 개발하기가 용이하고, 무엇보다 가격이 저렴하다.

나. 물의 구조와 물리적 특성^[3]

물의 물리적 특성들은 주로 물이 갖고 있는 수소결합에 기인하는데, 예를 들면, 우선 물은 점도가 낮아서 물을 용매로 이용하면 물속에서 용질들의 이동이 용이하고, 비열이 높아서 온도조절이 용이하며, 표면장력이 높아서 물속의 기질들을 적시(wetting)는 것이 용이할 뿐만 아니라, 유전상수가 높아 기질들의 용매화(solvation)가 용이하고, 응집에너지 밀도가 높다.

물 분자는 두 개의 수소 원자가 중앙의 산소 원자와 공유결합을 하고 있다. 두 개의 비 공유 전자쌍이 두 개의 sp^3 전자궤도를 점유해서 전체적으로 찌그러진 4면체 전자구조를 하고 있다. 이러한 기하학적 구조와 산소 원자의 전기음성도가 물 분자의 쌍극자모멘트를 유도하는데, 4면체의 결합각은 104.3° 이다. 물의 쌍극자모멘트 때문에 물은 수소결합의 주개와 받개 역할을 모두 할 수 있다.

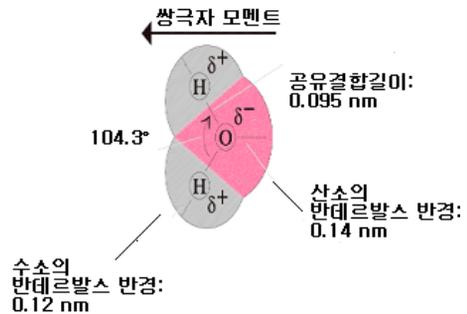


Fig. 1. 물 분자의 구조^[3]

한 개의 물 분자는 다른 네 개의 물 분자와 수소결합을 형성할 수 있기 때문에 물은 다른 분자들에 비해서 비등점, 용융점, 증발열 등이 높을 뿐만 아니라, 높은 표면장력과 응집에너지 밀도가 높은 반면, 수소결합의 결합력은 23kJ/mol 로서 공유결합을 하고 있는 H-O 결합(420kJ/mol)에 비해서 매우 약하다.

물이 갖고 있는 수소결합은 2중 활성매체라는 독특한 특성을 유도한다. 즉, 물은 친핵성 물질과 친전자성 물질 모두를 활성화시킬 수 있기 때문에 극성 반응을 가속화시킬 수 있는데, 알데히드와 2-aminothiophenol을 반응시켜 benzothiazole을 합성하는 경우를 예로 들 수 있다.

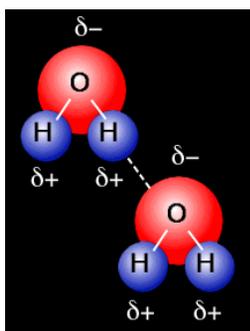


Fig. 2. 물의 수소결합 구조^[4]

다. 강제적 소수성 상호작용과 용매화

소수성 분자와 물의 상호작용은 Gibbs 자유에너지가 0보다 크기 때문에 불가능하다. 물은 응집에너지 밀도가 커서 소수성 분자들이 물속에 자리 잡는 데 많은 에너지가 소요되기 때문에 소수성 분자들은 가능한 최소한의 부피를 차지하기 위해서는 ‘물의 내부 압력’이라고 불리는 압력 하에 놓이게 되면서 물은 소수성 분자 주위에 수소화 셀을 형성한다.

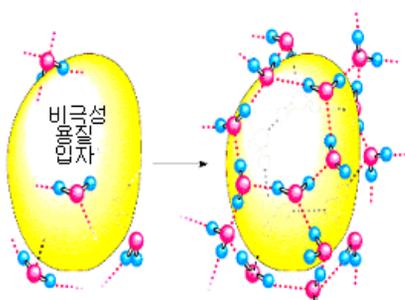


Fig. 3. 물의 수소결합 셀에 둘러싸인 비극성 용질^[3]

물이 비극성 용질을 둘러싸기 위해서는 여러 개의 작은 셀들보다는 한 개의 큰 셀의 표면적이 더 작기 때문에 한 개의 큰 셀로 둘러싸는 것이 열역학적으로 유리하다. 이러한 여러 인자들로 인해서 소수성 분자들 간에는 열역학적 상호 인력이 작용하는데, 이를 물속의 ‘강제적 소수성 상호작용’(forced hydrophobic interaction)이라고 한다.

Diels-Alder 반응속도가 물속에서 빨라지는 현상은 강제적 소수성 상호작용의 대표적인 예이다. D. C. Rideout와 R. Breslow는 1980년에 대표적인 고리첨가 반응인 Diels-Alder 반응을 물속에서 진행시키면 반응속도가 700배 이상 빨라진다는 사실을 입증하였다^[5].

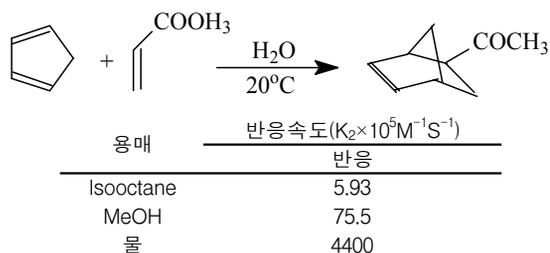


Fig. 4. Diels-Alder 반응과 물을 포함한 용매 종류에 따른 반응속도 비교^[5]

물은 극성이 높아서 이온성 분자나 설탕, 작은 분자량의 알코올 및 아민과 같은 극성 분자나 알데히드와 케톤과 같이 카르보닐을 함유하는 분자들을 녹일 수 있는 이상적인 용매이다. 물 분자와 이온들 간의 인력은 반대 전하를 띠는 이온들 간의 인력보다 훨씬 강해서 물은 염들을 강하게 용매화 시킬 수 있다.

라. 물을 용매로 이용한 유기화학반응

1) 고리형 협동반응(pericyclic reaction)

고리형 협동반응이란 반응 중간물질이 고리 형태 구조를 갖는 반응을 일컫는다. The Scripps Research Institute의 K. B. Sharpless 그룹은 2005년에 물에 녹지 않는 유기물질이라 하더라도 물속에서 적절하게 교반시키면 물을 반응 매체로 이용할 수 있다고 발표하였다. 이들은 Diels-Alder 반응을 비롯한 다양한 유기반응을 소위 ‘on-water’에서 진행시켜 물이 유기반응에도 훌륭한 용매가 될 수 있다는 사실을 입증하였다. 아래 반응식에서 1은 물에 불용인 *trans, trans*-2,4-hexadienyl acetate, 2는 N-propylmaleimide이다^[6].

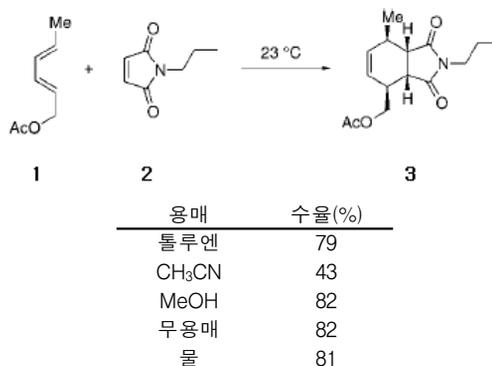


Fig. 5. Diels-Alder 반응에서 물과 유기 용매 사용에 따른 고리첨가반응의 수율 비교^[6]

University of Groningen의 S. Otto 등은 1999년에 Cu^{2+} 및 Ni^{2+} 등의 루이스산 촉매를 사용한 3-phenyl-1-(2-pyridyl)-2-propen-1-ones와 cyclopentadiene 간의 Diels-Alder 반응에서 물을 포함한 다양한 용매들이 반응속도와 입체선택성에 미치는 영향을 조사하였는데, 물은 용매 역할 뿐만 아니라 반응의 입체선택성도 제고한다는 사실을 확인하였다^[7].

체코 Academy of Sciences의 L. Rulišek가 2000년에 실시한 밀도이론함수 계산에 의하면 위 반응은 물속에서 입체선택성이 증진되는 것으로 예측되었다. 이러한 입체선택성 제고는 부분적으로는 수소결합에 기인하고, 부분적으로는 강제적 소수성 상호작용이나 반강제적 공동용매 효과와 같은 벌크 상 효과에 기인하는 것으로 해석된다^[8].

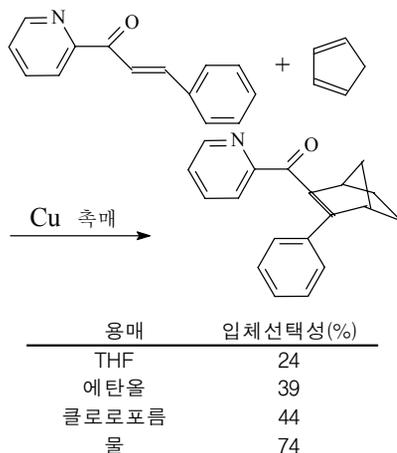


Fig. 6. Cu 촉매 하 3-phenyl-1-(2-pyridyl)-2-propen-1-ones와 cyclopentadiene 간 Diels-Alder 반응과 용매 종류에 따른 생성물의 입체선택성^[7]

$2\sigma+2\sigma+2\pi$ 고리첨가반응은 1969년에 D. M. Lemal이 처음 발견하였다. K. B. Sharpless는 quadricyclane(1)과 dimethyl azodicarboxylate(2) 간의 고리첨가반응을 다양한 용매를 사용해 본 결과 물을 사용한 경우 가장 짧은 반응 시간에 가장 높은 수율로 반응물(3)을 얻을 수 있었다^[6].

Claisen 재배치반응이란 탄소-탄소 결합을 생성하는 강력한 화학반응으로서, University of Bonn의 R. L. Claisen이 1912년에 최초로 발견하였다. Sharpless는 naphthyl ether의 Claisen 재배치반응을 다양한 용매 내에서 진행시킨 후 재배치된 분자의 생성 수율을 측

정하였는데, 'on water' 조건에서는 100% 전환된 반면 다른 용매들 속에서는 이보다 수율이 훨씬 낮다는 사실이 확인되었다^[6].

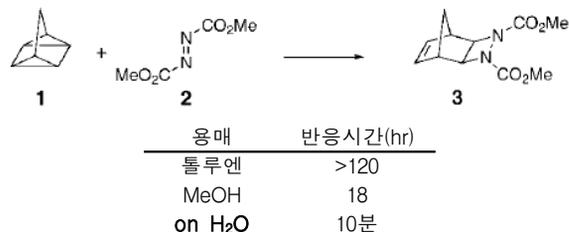


Fig. 7. Quadricyclane(1)과 dimethyl azodicarboxylate(2) 간의 고리첨가 반응과 용매 종류에 따른 반응 시간^[6]

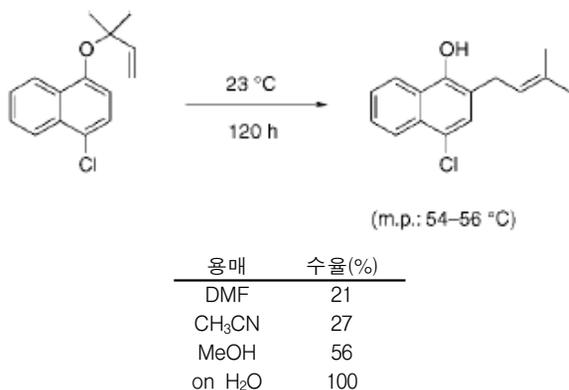


Fig. 8. Naphthyl ether의 Claisen 재배치 반응과 용매 종류에 따른 수율비교^[6]

2) Barbier 타입 알킬화반응

Barbier 반응은 V. Grignard의 스승인 P. Barbier가 고안한 반응으로서 Mg, Al, Zn, In, Sn 또는 이들의 염들 존재 하에 할로젠화 알킬과 친전자성 기질인 카르보닐 그룹이 반응해서 1차, 2차 및 3차 알코올을 생성하는 유기반응이다.

Tulane University의 C. C. K. Keh 등은 2003년에 물을 용매로 사용해서 인듐과 주석과 같은 금속 촉매 하에서 카르보닐 화합물과 이민을 할로젠화 알릴과 반응시키면 유기 리튬이나 유기 마그네슘 화합물을 사용할 때의 반응온도인 -78°C라는 저온이 필요 없다는 사실을 확인하였다^[9].

Barbier 타입 알킬화반응의 또 하나의 예를 소개하면, National University of Singapore의 K.-T. Tan 등이

2003년에 수용액 내에서 금속 촉매를 이용해서 입체선택성이 우수한 아릴화 반응을 고안한 것이다. 이 반응에서 물은 최종 제품인 α-첨가물을 생성하는 옥소늄이온 중간체 생성에 관여하여 α-첨가물을 높은 선택성(거의 100%)으로 얻을 수 있다^[10].

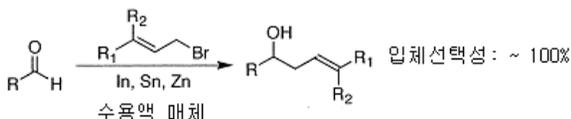


Fig. 9. 물속에서 α-homoallylic Alcohol의 합성^[10]

3) 카르보 양이온이 관여하는 반응

보통 탄소 원자가 양이온으로 대전된 카르보 양이온이 관여하는 반응에서는 양성자성 산이나 루이스산이 필요한데, 그러한 반응들은 수분에 민감해서 적은 양의 물만 존재해도 산이 기질 대신 물과 반응하기 때문에 반응이 정지된다^[3].

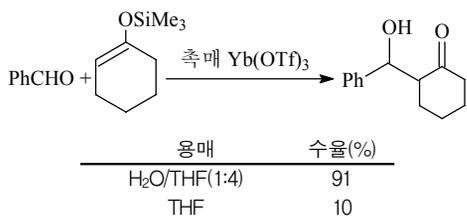


Fig. 10. Mukaiyama aldol 반응과 용매에 따른 수율^[3]

일본 *Kitasato Institute*의 C. Mukaiyama는 Sc(OTf)₃나 Yb(OTf)₃과 같은 금속염을 물속에서 알돌반응(aldol reaction)을 진행시키면 반응속도가 증가된다는 연구결과들을 발표하였는데, 물에 의해서 산성촉매의 활성이 변화되거나, 활성촉매가 유기 용매보다는 물속에서 더 빨리 재구성되기 때문에 반응속도가 빨라진다고 해석하였다^[3].

*University of Tokyo*의 K. Manabe 등은 2002년에 Brønsted 산이 결합된 촉매와 dodecyl-benzenesulfonic acid(DBSA)를 촉매로 사용해서 물속에서 탈수반응에 의한 에스테르, 에테르, 티오에테르 등을 합성하였다. 이 반응에서 DBSA와 기질들은 에틸렌 방울을 형성하는데, 이 방울 안은 소수성이 강해서 반응 도중에 생성된 물을 밖으로 배출한다^[11].

물속에서는 에스테르화, 에테르화 및 티오에테르화 반응도 가능하다. 에테르 합성은 1857년에 개발된

‘Williamson ether synthesis’ 방법이 아직도 흔하게 이용되고 있지만, 강한 염기성이 요구된다는 문제가 있다. Manabe는 2002년에 이 방법을 확장해서 DBSA 촉매를 사용해서 물속에서 에테르를 합성하였고^[11] *Hokkaido University*의 T. Ooi, 등은 2000년에 산성 조건에서 알코올로부터 에테르를 합성하는 방법을 소개하였다^[12].

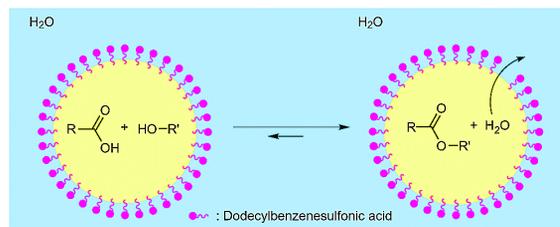


Fig. 11. DBSA에 의해서 생성된 H₂O의 배출^[11]

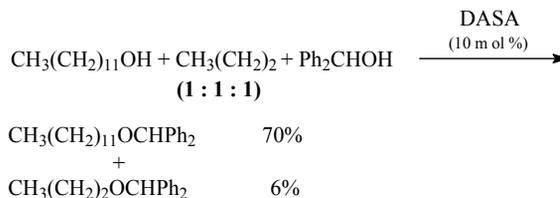


Fig. 12. DBSA 촉매에 의한 에테르 합성 반응식과 생성물들의 함량 비^[11]

일반적으로 티오에테르는 할로겐화합물이나 티올산염으로부터 합성되지만, 공기 중 산소에 의해서 산화되어 2황화물이 생성된다는 문제가 있다. *Swiss Fed. Inst. of Technol.*의 R. Breitschuh 등은 1992년에 산을 반응촉진제로 사용해서 티올과 benzylic alcohol과 같은 활성 알코올을 물속에서 반응시켜 티오알코올을 합성하였다^[13].

Manabe는 위 방법을 확장해서 물속에서 DBSA 촉매를 이용해서 알코올을 탈수시켜 에스테르를 합성하였다, Fig. 13에서 R이 CH₃(CH₂)₁₁-이고 R'가 Ph₃C-일 경우 97%의 수율로 티오에테르를 얻을 수 있다^[11].

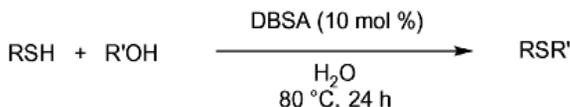


Fig. 13. DBSA 촉매 하 알코올 탈수에 의한 티오에테르 합성^[11]

4) 라디칼 반응

Kyoto University의 H. Yorimitsu 등은 2000년에 iodoacetal과 iodoacetate가 반응해서 triethyl- borane으로 유도되는 원자전이 라디칼 고리화 반응에 물이 강력한 용매가 될 수 있다고 발표하였다. Fig. 14에서 볼 수 있듯이 lactone 생성의 경우 물을 사용하면 어떤 다른 용매들보다 수율이 월등히 높은 고리화합물 에스테르가 생성된다^[14].

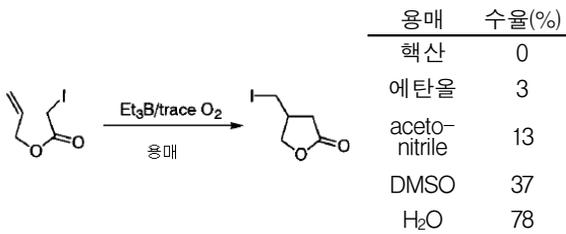


Fig. 14. Iodoacetal과 iodoacetate로부터 lactone의 생성 조건과 용매 종류에 따른 수율비교^[14]

유기 할로젠 화합물은 수용성 에탄올 내에서 라디칼 개시제인 azo-bis-isobutyronitrile(AIBN)와 염기 존재 하에 차아인산과 반응해서 할로젠이 빠진 고리화합물을 높은 수율(98%)로 생성한다^[3].

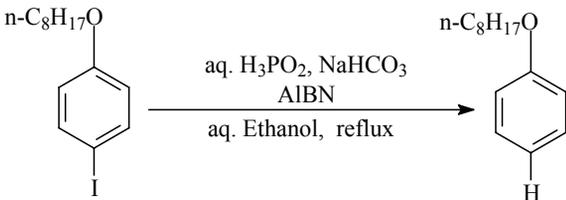


Fig. 15. 물/알코올 혼합 용액 내에서 할로젠 화합물의 탈 할로겐화 반응^[3]

마. 과열수를 녹색용매로 이용한 분리

1) 개요^[15]

분광분석 학자들은 역상(reverse) 크로마토그래피에서 물은 시료를 희석시켜 유기물의 활성을 약화시키고, 유기물에 약한 용매특성을 갖는 것으로만 취급하는 경향이 있다. 그러나 실제로 물은 분리에 효과가 있다. 대부분 분광분석은 30~50℃ 사이에서 수행되지만, 분석온도를 높이면 분리 능력이 크게 향상된다.

물은 낮은 온도에서 극성이 높고, 대부분의 유기 분석 대상물에 용매 특성이 약하지만, 온도를 높이면 특

성이 극적으로 변한다. 물은 온도가 상승하면 수소결합이 약해지고 극성과 점도가 크게 감소한다. 100℃와 임계온도인 374℃ 사이의 물을 가압수, 서브 임계수(subcritical water) 또는 과열수(superheated water)라고 부르는데, 바로 이 영역이 관심의 대상이다.

고온의 물을 응축상태로 유지하기 위해서 고압이 요구되지 않는데, 예를 들면, 200℃ 물의 증기압은 20bar 미만이기 때문에 적절한 온도를 선택하면 분리나 추출에 이용할 수 있다.

2) 과열수를 용매로 이용한 추출

University of North Dakota의 S. B. Hawthorne 등은 1994년에 과열수로 환경에 존재하는 고체 시료로부터 다중고리탄화수소(PAH)와 같은 비극성 중성 물질을 추출할 수 있다고 제안하였고^[17], 1998년에는 물의 온도가 225℃가 되면 다중 고리 방향족 탄화수소인 chrysene의 용해도가 10⁵배 증가한다고 발표하였다^[17].

위 연구 결과들을 바탕으로 물을 이용한 추출에 관한 연구가 활발하게 시작되어, 고온의 물을 사용해서 다양한 종류의 물질들을 추출하는데 이용하게 되었다. Hawthorne은 2000년에 물을 이용한 추출은 화학적 잔류물을 남기지 않을 뿐만 아니라 PAH나 살충제로 오염된 토양을 정화하는데 이용할 수 있다는 연구결과를 발표하였다^[18].

그러나 과열수로 시료를 추출하면 희석된 추출물 수용액이 생겨서 분석 대상물을 다시 유기용매를 사용하거나 고체상 추출, 농축 방법 등을 이용해서 분리해야 한다는 단점도 있다^[19].

Loughborough University의 R. M. Smith 등은 2005년에 과열수 크로마토그래피를 이용해서 토양으로부터 triazine을 추출하여 이를 분리하는데 성공하였다. Smith는 유기용매를 전혀 사용하지 않고 전 과정을 온도 변화를 조절해서 시료의 격리 및 세척을 수행할 수 있었다^[20].

물의 가변적 용매특성을 이용하는 개념은 역상 크로마토그래피 분석에 그대로 사용할 수 있다. 이 경우 온도를 높이면 용출되는 물질의 극성이 감소하기 때문에 온도변화를 통해서 용출을 점진적으로 조절할 수 있다는 장점이 있다. Smith는 이 방법을 이용하면 의약품, 천연 제품 및 비타민 등과 같은 광범위한 물질들을 분석하는데 응용할 수 있다고 발표하였다^[21].

물을 사용하는 장치들은 간단해서 점진적 용출의 경

우에도 한 개의 PHLC 펌프, 온도를 프로그램 할 수 있는 오븐, 고압에 견딜 수 있는 물 흐름 셀 및 물의 비등을 방지할 수 있는 간단한 장치만이 필요하다.

물은 온도변화에 따른 특성변화가 명확해서 어느 실험실에서도 이를 융통성 있게 사용할 수 있다는 장점이 있는 반면 온도가 높아지면 분석 대상물질의 이온화가 증강되어 분석 효율에 제약이 될 수 있다는 단점도 있다^[15].

물은 다양한 종류의 탐지장치에 사용될 수 있다. 예를 들면, 물은 190nm 파장에 이르는 배경 잡음 흡수가 전혀 없기 때문에 UV 분석과 형광탐지에 사용할 수 있고, 굴절률이나 전기화학적 탐지에도 사용할 수 있다. 또한 과열수를 HPLC-NMR-MS 시스템에 사용하면 시료의 NMR과 MS 특성을 동시에 얻을 수도 있다^[15].

과열수 사용 초기에는 80~90℃에서 변질되는 실리카 칼럼을 사용했기 때문에 문제가 있었으나, 200℃ 이상에서도 안정성이 유지되는 PS-DVB(polystyrene-divinyl benzene polymers) 등의 대체 물질들이 실용화되어 있다. 다공성 탄소물질을 포함한 다양한 물질들도 고온에서 안정성이 유지되고, 다이아몬드 결합 칼럼도 100℃ 이상에서 작동이 잘 된다. 또한 Xterra와 같은 새로운 형태의 하이브리드 소재를 포함한 새로운 물질들이 속속 시장에 등장하고 있다^[15].

3. 녹색용매로서의 초임계탄산가스

가. 개요^[22]

탄산가스는 비가연성인 동시에 낮은 독성과 자연에 풍부하게 존재하고, 물과는 달리 임계온도가 304K로 낮아서 초임계 영역의 CO₂를 쉽게 만들 수 있다는 장점 때문에 지속가능 용매로 인정받고 있다. 문헌에 의하면 CO₂ 사용은 거의 모든 화학 산업에 스며들었고, CO₂ 기술을 조심스럽게 응용할 경우 제품의 생산과 관련 프로세스를 청정하고 저비용으로 고품질의 제품을 생산할 수 있다.

과학 및 산업계에서 이산화탄소를 용매나 제품생산의 원료로 사용하기 위한 노력은 1950년대로 거슬러 올라가는데, 특히 지난 20년 간 CO₂에 관한 관심이 폭발적으로 커지면서 대규모 생산 공장이 설립되기에 이르렀다. 일반적으로 초임계유체는 흥미로운 물리적 특성을 보인다.

화학프로세스산업(CPI)에서 화학반응, 추출, 분리 등 화학적 단위조작에는 유기용매들이 사용된다. 유기용매는 취급과 폐기가 용이하지 않을 뿐만 아니라 대기 및 토양을 오염시키기 때문에 대부분 유기용매들은 VOC로 분류되어 규제를 받고 있으며, 특정 유기용매들은 오존층 파괴의 가능성 때문에 더욱 엄격하게 통제되고 있다.

초임계탄산가스(scCO₂)는 기존의 유기용매를 대체할 수 있는 매력적인 물질로서 VOC로 취급되지 않는다. 비록 CO₂가 온실가스라고는 하지만, 환경으로부터 분리해서 이를 사용한 다음 다시 환경으로 배출하면 결과적으로 온실가스 효과를 유발하지 않는 것으로 간주할 수 있다.

나. CO₂의 물리·화학적 특성

1) 개요

CO₂는 무색이고, 농도가 높으면 짙은 산성의 냄새를 풍긴다. 상온·상압에서 CO₂의 밀도는 1.98kg/m³으로서 공기보다 1.5배 무겁다. CO₂ 분자(O=C=O)는 두 개의 2중 결합을 포함하고 물과는 달리 선형 구조를 갖고 있어서 전기적 쌍극자가 없어서 이의 화학적 활성은 미약한 편이다^[23].

아래 상 도표에서 볼 수 있듯이 -78.5℃ 이상의 고체 CO₂는 승화에 의해서 기체 상태로 변한다. 액체 CO₂는 5.1기압 이상에서만 생성되고, 3중점은 -56.6℃에서 518kPa 이상에서 형성된다^[24].

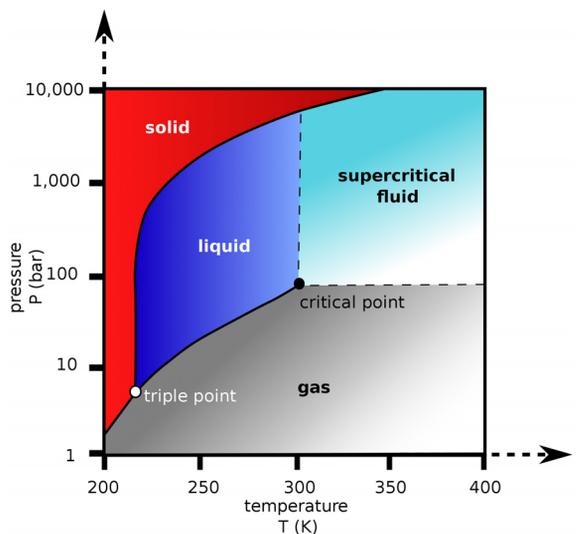


Fig. 16. 이산화탄소의 상 도표^[23]

CO₂의 pVT 특성은 이미 1930년대에 알려져 있어서, 밀도, 점도, 유전상수 등을 온도와 압력의 함수로 나타낸 많은 데이터들을 문헌이나 웹 사이트에서 얻을 수 있다. CO₂의 임계압력(따라서 임계점 근처에서 이의 증기압)은 알칸, 붕소 화 알칸 및 hydrofluoroalkane에 비해 상당히 높는데, 이는 CO₂의 강한 4중극자 모멘트(quadrupole moment)가 나타내는 특성 중 하나이다. CO₂의 높은 임계압력이 문제였으나, 1960년대 연구 성과로 알칸이나 케톤에 버금가는 용매가 되었다^[23].

2) 초임계 CO₂의 특성^[25]

어떤 화합물이 임계점에 도달하면 이 화합물의 액체-증기상의 경계가 존재하지 않고 유체 특성은 온도와 압력을 변화시켜 조절할 수 있다. 비록 초임계 유체의 밀도는 액체와 같지만, 이의 확산계수, 표면장력 및 점도는 기체 성질을 나타낸다. 이와 같이 초임계유체의 낮은 표면장력과 점도는 이 상태의 유체가 다공성 고체 내로 쉽게 침투할 수 있다는 것을 의미한다. 또한 밀도가 액체와 같기 때문에 초임계상태 용매의 용해력(solvent power)은 액체의 그것과 유사하다.

Table 1에는 다양한 물질의 임계 온도와 압력을 소개하였는데, 이 표에서 볼 수 있듯이 임계조건들은 물질에 따라서 크게 다르다. 일반적으로 상온에서 극성을 갖는 물질들의 임계온도가 높는데, 이는 극성의 인력을 극복하기 위해서는 많은 에너지가 필요하기 때문이다.

초임계 CO₂는 유기용매들과는 달리 비가연성, 비활성 및 비독성 물질로서 가격이 저렴하며 임계조건도 가혹하지 않고, 용해력은 유체의 밀도를 조절해서 조절할 수 있다. 또한 CO₂는 기존의 유기용매들에 비해서 반응생성물 내 잔류물이 거의 남지 않을 뿐만 아니라 거의 순수한 상태의 CO₂를 대량으로 얻는 것이 가능하다는 장점이 있다.

scCO₂는 몇 개의 극성물질을 포함한 여러 종류의 낮은 분자량의 비극성 화합물들에 훌륭한 용매이나 분자량이 큰 화합물과 대부분의 극성분자들에는 좋은 용매가 아니다. 따라서 극성 유기물이나 분자량이 큰 물질을 CO₂에 녹일 때에는 높은 압력이 필요하다. 이 물질들의 CO₂ 내 용해도를 증가시키기 위해서는 소량의 극성 또는 비극성의 공동 용매(co-solvent)를 첨가하거나 CO₂에 용해되는 계면활성제나 친-CO₂ 리간드가 사용된다.

Table 1. 다양한 용매 물질들의 임계 조건^[25]

용매 종류	임계온도(°C)	임계압력(bar)
암모니아	132.5	112.8
벤젠	289.0	48.9
탄산가스	32.1	73.8
cyclohexane	280.3	40.7
에탄	32.2	48.8
에틸렌	9.3	50.4
이소프로판올	235.2	47.6
프로판	96.7	42.5
프로필렌	91.9	46.2
톨루엔	318.6	41.1
물	374.2	220.5

다. 녹색용매로서의 scCO₂의 응용

1) scCO₂를 이용한 추출

현재 scCO₂가 가장 많이 이용되는 분야는 화합물의 추출로서, 이미 1994년에 추출에 소비된 CO₂는 25,000톤이었으나, 2002년에는 30,000~35,000톤으로 증가하였다. 전 세계적으로 응축상태 CO₂를 추출 및 정제에 사용하는 공장은 100여 개가 넘는데, scCO₂를 이용해서 대량으로 추출하는 공장들은 주로 식품산업이다. 기존의 유기용매를 이용하는 추출방법은 용매의 독성, 가연성 및 다량의 폐기물이 생성되기 때문에 식품산업에서는 일찍부터 scCO₂를 이용한 추출 기술을 상업화하였다^[25].

커피로부터 카페인을 추출하는 기술은 scCO₂를 이용한 최초의 상업화 프로세스 중 하나이다. scCO₂를 사용하기 전에는 주로 염화메틸렌, 에틸아세테이트, 메틸아세테이트, 에틸메틸케톤 및 3염화에탄 등이 사용되었다. 맥주 제조에서 호프를 추출하는 프로세스에도 scCO₂가 사용된다^[26].

scCO₂를 이용해서 식품이나 천연물들로부터 화합물을 추출하는 프로세스는 두 단계로 나뉜다. 첫 번째로 식품으로부터 scCO₂에 용해되는 물질들을 추출한 다음 추출물로부터 scCO₂를 분리하는 과정이 뒤 따르는데, scCO₂의 분리는 온도와 압력과 같은 열역학적 조건을 조절해서 CO₂의 용해력을 변화시키는 방법을 이용한다.

다양한 식물들로부터 추출되는 식물성 물질들은 식품, 조미료, 의약품 및 화장품에 이용되고 있고, 의료 분야에 사용되는 제품을 정제하는 데에도 scCO₂가 이용되는데, 고가로 판매되고 있는 이러한 제품들은 주로 소량의 제품들로서, 소규모의 scCO₂ 공장에서 다루기에 적합하다.

scCO₂를 사용하는 가장 큰 이점은 CO₂가 ‘일반적으로 안전한 물질로 인식되는 물질’(GRAS : Generally Recognized As Safe)이라는 점이다. GRAS는 미국 FDA가 식품에 첨가해도 안전한 물질임을 의미하는 용어로서 일단 GRAS로 인증되면 ‘연방정부 식품, 의약품 및 화장품 법’(FFDC : Federal Food, Drug, and Cosmetic ActA)의 요구조건을 만족하는 것으로 간주된다^[26].

2) 화학반응에 녹색용매인 scCO₂의 응용

반응 매체로 scCO₂를 이용하면 다음과 같은 장·단점이 있다. 즉, (a) 기존의 유기용매를 녹색 용매로 대체할 수 있고, (b) 반응성과 선택성을 개선할 수 있으며, (c) 생성물과 촉매를 효과적으로 분리하고 회수할 수 있으며, (d) 균질 scCO₂를 반응 매체로 사용하면 비교적 분자의 확산 및 열전달 속도가 높아진다. 반면에 scCO₂의 단점은 (a) 극성 및 큰 분자량의 화합물에 용해도가 낮고, (b) 높은 압력에서 프로세스를 진행시키기 때문에 시설 투자비용이 높다^[26].

scCO₂는 중합반응, 폴리머 복합물질 생산, 폴리머 혼합, 입자 생산 등에 응용되는데, 특히 낮은 압력이 관련되는 프로세스가 성공적으로 상업화 되고 있다. University of Nottingham의 M. Poliakoff는 2003년에 scCO₂는 더 이상 실험실에 남아있을 것이 아니라 상업적 공장에서 적극 응용되어야 한다고 주장하였다^[27].

University of Pittsburgh의 E. J. Beckman은 2004년에 발표한 리뷰에서 액체상태 CO₂는 산화반응 촉매로 이용할 수 있는 비양자성(aprotic) 용매이며, 액체상태 점도는 물의 1/10이고, 자유라디칼 반응에 활성이 없다는 장점이 있는 반면, 임계압력과 증기압이 높아서 고가의 장비가 필요하고, 유전상수가 낮아서 유기물에 용해도가 낮으며, 강한 염기, 금속 알콕사이드, 금속 알킬, 금속수소화물에 활성이 있다는 단점도 있다고 소개하였다^[22].

대부분의 폴리머들은 CO₂에 잘 녹지 않는 반면 불소화 폴리머 내 불소는 전자가 풍부하지 않은 CO₂와 반응하기 때문에, 이 분야 논문들은 불소화 폴리머나, 최소한 한 개의 친 불소 불력을 갖는 불력 공중합체에

관한 것들이 대부분이다^[28].

scCO₂는 중합과정에서 사슬이 전이되지 않는 용매 역할을 해서 불소가 포함된 모노머의 자유 라디칼 중합반응에 계면활성제가 필요 없고^[22,28], 자유롭게 흐르는 폴리머 입자를 얻을 수 있지만, 유기용매를 이용해서 현탁액 내에서 중합반응을 시키면 폴리머 회수와 생성된 알칸 제거에 엄청난 에너지가 소요된다^[28].

Beckman은 scCO₂ 내에서 진행되는 에멀션이나 현탁액 중합과 같은 헤테로 자유라디칼 중합반응과 관련된 연구결과들도 조사했는데, scCO₂와 양립성이 있는 적절한 계면활성제가 희귀해서 아크릴아미드, 아크릴산 및 N-vinyl formamide의 중합에 관한 소수의 연구가 진행되었을 뿐이다. 실제로 고가의 비이온성의 음이온 불소화 계면활성제를 사용하면 중합반응속도가 빠르고, 높은 물 질량의 고분자가 합성된다^[22].

최근 scCO₂에 녹는 모노머를 이용한 분산 중합반응이 연구되고 있는데, 이 경우 불소화아크릴(CH₂ = CHCOOF) 모노머를 사용하면 안정된 폴리머 입자를 얻을 수 있다. scCO₂ 내에서 분산 중합반응을 진행시키면 다공성의 구슬 형 폴리스티렌/폴리디비닐 벤젠을 얻는데, 기공 크기는 CO₂ 압력으로 조절할 수 있다. 일반적으로 scCO₂ 내에서 헤테로 중합반응에 사용되는 불소화 안정제는 고가이기 때문에 이 프로세스를 공업적으로 이용하는 데는 한계가 있다^[28].

scCO₂는 모노머양이온(Fig. 17)^[29], 음이온^[30], 치환 고리열림 중합반응(metathesis ring-opening polymerizations)^[22] 및 금속촉매^[30] 용매로 이용된다. 이소부틸렌을 양이온 중합반응 시키면 불균일계 침전중합이 일어나는데^[22], 불소화 안정제를 사용하면 균질중합이 진행되어 이를 방지할 수 있지만, 비용이 많이 든다^[31].

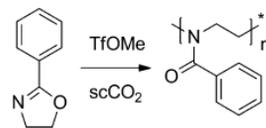


Fig. 17. scCO₂ 내에서 2-phenyl-oxazoline의 양이온 고리열림 중합반응^[28]

CO₂는 카르보음이온(carbanion)과 반응해서 불활성인 카르복시산 염을 생성하기 때문에 CO₂ 내에서는 음이온 중합이 일어나지 않지만^[22], 놀랍게도 scCO₂ 내에서 음이온 고리열림 중합반응을 진행시키면 CO₂가 카르보음이온을 공격하지 않는다^[29]. 일반적으로 Ziegler 촉

매를 사용할 경우 CO₂가 중합을 종결시키기 때문에 CO₂ 내 올레핀 중합은 문제가 있다^[22].

축합반응에서 작은 분자량의 부산물 생성을 억제하기 위해서 CO₂를 가소제로 사용하면 몰 질량이 큰 폴리머를 얻을 수 있다. 예를 들면, 유리전이온도 이하에서는 폴리카보네이트 올리고머로부터 페놀이 제거되어 몰 질량이 증가한다. 그러나 이 방법의 일반적인 문제는 페놀과 같은 부산물의 scCO₂에 대한 용해도가 낮아서 공기 중으로 배출될 수 있다는 점이다^[28].

폴리머를 녹이는데도 scCO₂가 이용된다^[32]. 일반적으로 scCO₂는 용융된 폴리머에 잘 녹아서 폴리머의 점도를 낮추는데, 점도가 낮아지면 물질전달에 따르는 저항을 줄일 수 있기 때문에 scCO₂는 폴리머 개질, 폴리머 복합물질 제조 및 폴리머 혼합 프로세스 등에 응용될 것으로 보인다^[28].

4. 녹색용매로서의 글리세롤

가. 글리세롤의 용매 특성

바이오디젤 산업의 폐기물인 글리세롤이 녹색용매가 될 수 있다는 가능성이 제기되고 있다. 현재 대부분의 용매들은 화석연료로부터 만드는데, 오일이 고갈될 것이 확실하기 때문에 바이오매스로부터 용매를 제조하는 기술이 관심을 끌고 있다. 현재까지 콩으로부터 추출한 메틸에스테르^[33], 젓산에스테르^[34], D-리모넨^[35] 및 polyhydroxy-alkanoate^[36] 등이 촉매와 유기 반응 및 분리 공정에 이용할 수 있는 용매로 제안되었다.

글리세롤은 단맛의 투명, 무색, 무취의 점도가 높은 짧은 사슬의 알코올로서 물에 완전히 용해되고, ethyl acetate, dichloromethane, diethyl ether와 같은 유기용매에는 약간 녹지만, 탄화수소에는 불용성이다. 글리세롤은 17.8℃ 이하에서 결정이 생성되며, 비중은 1.26이고, 분자량은 92.09이다.

DMSO 및 DMF와 같은 극성 용매처럼 글리세롤도 무기염, 산 염기, 효소 및 다양한 전이금속 착물을 용해시킬 수 있다. 또한 물에는 잘 녹지 않는 유기화합물도 녹일 수 있다. 에테르나 탄화수소와 같은 소수성 용매들은 글리세롤에 녹지 않는데, 이러한 특성을 이용하면 반응생성물을 액-액 추출에 의해서 간단히 제거할 수 있다^[37].

글리세롤은 비독성의 생분해성 물질이며, 비가연성 용매이기 때문에 취급이나 저장에 특별한 주의가 필요

없다. 특히 글리세롤은 용매의 독성과 잔류가 엄격하게 조절되어야 하는 활성 의약품 원료 합성에 용매로 사용할 수 있다.

녹색용매가 실용적이기 위해서는 가격이 저렴하고 구하기 용이해야 하는데, 글리세롤은 식물성 오일 산업에서 대량으로 나오기 때문에 녹색용매의 조건을 충족시킨다. 예를 들면, 2009년 글리세롤 생산량은 150만 톤으로, 99.9%의 의약품 급 가격은 0.5유로/kg, 공업용(80%)은 0.15유로/kg 정도로 매우 저렴해서 어떤 경우에는 물보다 싸다^[37].

글리세롤의 높은 점도는 물질전달에 장애가 되지만, 60℃보다 높으면 글리세롤의 점도는 급격히 낮아지기 때문에 온도를 60℃이상 높이거나 액체화를 유도하는 공동 용매를 사용해야 한다.

글리세롤 내 수산화 그룹은 화학적 활성이 높아서 부산물이 생성되기 쉽다. 특히 글리세롤의 세 개의 히드록시 그룹은 산성 또는 염기성이 크면 활성이 높아지기 때문에 히드록시기가 그대로 보존되기 위해서는 화학적 비활성 분위기 하에서 사용되어야만 한다. 글리세롤을 용매로 사용할 경우 전이금속 착화물이 존재하면 글리세롤의 결합특성이 문제를 일으킬 수 있는데, 특히 글리세롤 내에서 유기금속 착화물이 비활성화가 될 수 있다.

글리세롤의 장·단점들을 고려해 볼 때 이를 용매로 사용하기 위해서는 기존 용매와 같은 방법을 적용할 수 없기 때문에 글리세롤의 장점을 최대한 활용할 수 있는 혁신적인 방법이 개발되어야 한다. 물론 혁신적 방법을 고안한다는 것이 어렵지만, 이 분야를 연구하는 과학자들의 수 년 간의 노력으로 글리세롤을 유용한 용매로 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 글리세롤이 유기용매, 촉매, 분리 및 재료화학 분야의 문제들을 해결할 수 있는 새로운 물질로 떠오르고 있다^[37].

나. 녹색용매로서 글리세롤의 응용

1) 유기반응 용매

유기반응에 사용되는 휘발성 유기용매를 새로운 환경친화적 매체로 대체하는 것은 VOC 생성을 최소화할 수 있는 가장 효과적인 수단이다^[38]. 비록 글리세롤이 2000년대 중반 이후부터 반응용매로 사용되기는 했지만, 연구자들은 이 물질을 꼭 필요한 용매로 여기지는 않았다. 이는 글리세롤의 점도가 높기 때문에 물질전달과 취급상의 문제가 있고 가격이 비싸기 때문이었다^[39].

1990년 대 후반까지 지방유가 풍부하지 못해서 글리세롤은 주로 프로필렌으로부터 합성되었다. 따라서 다른 유기용매들에 비해서 글리세롤은 유기합성 용매로서 경쟁력이 없었으나, 1996년 이후 식물성 오일이 식품 이외 분야에 급속하게 응용되면서 글리세롤 생산이 획기적으로 증가하였다.

Sami Shamoon College of Engineering(이스라엘)의 A. Wolfson 등이 2006년에 최초로 글리세롤을 녹색용매로 사용한 이래^[39], 글리세롤을 촉매 및 유기반응의 지속 가능 용매로 사용할 수 있다는 연구결과들이 매년 쏟아져 나오고 있다.

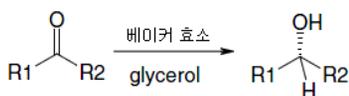


Fig. 18. 글리세롤을 용매로 사용한 키랄 전구체 케톤의 비대칭 환원반응^[39]

Wolfson은 글리세롤을 용매로 사용해서 Heck 반응, Suzuki 반응 및 수소화 반응 등을 진행시켜본 결과 이 촉매 반응들이 글리세롤 내에서 잘 진행되고 수율도 높다는 사실을 확인함으로써 최소한 이 반응들에는 글리세롤이 휘발성 유기용매를 대체할 수 있다는 사실을 입증하였다^[40].

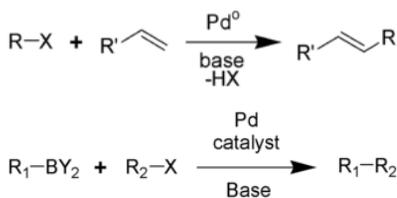


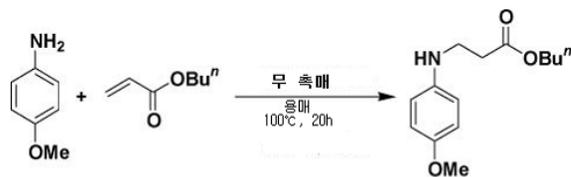
Fig. 19. Heck 반응(위) 및 Suzuki 반응^[40]

위 반응에서 Wolfson은 글리세롤의 안정성이 유지되고 에테르나 에스테르를 이용한 액-액 추출 방법으로 반응 생성물을 분리하여 높은 수율로 생성물을 얻을 수 있었지만, 촉매의 선택성은 언급하지 않았다. 그럼에도 불구하고 Wolfson의 연구는 글리세롤을 용매로 사용할 수 있다는 가능성을 최초로 입증함으로써 안전한 녹색 용매를 찾을 수 있는 길을 열었다는 점에서 중요한 업적으로 평가된다^[37].

Université de Poitiers의 F. Jérôme은 2008년에 촉매 없이 글리세롤을 용매로 사용해서 p-anisidine과 n-butyl

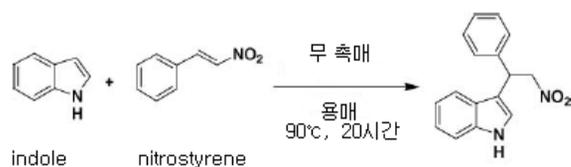
acrylate 간의 aza-Michael 반응을 진행시켰는데, 사용된 글리세롤이 공업용이든 시약 급이든 상관없이 80% 이상의 수율을 얻었다. DMF, DMSO와 같은 용매들은 이 반응에 효과가 없었다^[41].

이와 유사한 경향은 indole을 nitrostyrene에 첨가하는 Michael 반응에서도 관찰된다. 이 반응에서는 오직 글리세롤을 용매로 사용할 경우에만 촉매 없이 반응시켜야만 80%의 수율을 얻을 수 있다. 또한 반응이 완료된 후 ethyl acetate를 이용한 액-액상 추출에 의해서 글리세롤을 회수하여 재사용 할 수 있다^[42].



용매	수율(%)
글리세롤	82
1,2-propanediol	30
물	>5
톨루엔, DMF	0

Fig. 20. p-anisidine의 Aza-Michael 반응과 용매에 따른 수율 비교^[41]



용매	수율(%)
글리세롤	80
글리세롤(공업용)	78
톨루엔, DMF	>5
물	55

Fig. 21. 다양한 용매를 사용한 Michael 반응^[42]

위의 두 경우는 글리세롤이 반응성을 증진시키고, 촉매 사용을 피할 수 있어서 합성방법이 간단해서 녹색반응을 구현할 수 있음을 증명하고 있다. 공업용 글리세롤을 사용할 경우 잔류 지방산 염이 촉매 역할을 함으로서 순전히 물속에서 반응시키는 것보다 반응이 촉진된다^[37].

Huazhong University of Science & Technology의 F. He 등은 2009년에 Indole이나 1,3-cyclohexanedione으로 방

향족 알데히드를 친전자성으로 활성화 시키는 경우에도 글리세롤을 용매로 사용하면 유리하다는 사실을 입증하였다. 일반적으로 산성 촉매 하에서 진행되는 이 반응에 글리세롤 용매를 사용하면 촉매 없이도 4-nitrobenzaldehyde와 2-methylindole로부터 95%의 수율로 생성물을 얻을 수 있다^[43].

이 반응 생성물은 글리세롤에 불용이기 때문에 반응이 완료된 후 여과에 의해서 간단하게 분리할 수 있다. 이 반응에서 글리세롤을 사용할 경우의 장점은 (i) 산성 촉매를 사용할 필요가 없기 때문에 반응이 간단하고, 폐기물도 최소화 할 수 있을 뿐만 아니라 산에 예민한 물질들도 사용할 수 있고, (ii) 반응생성물을 쉽게 회수할 수 있으며, (iii) 휘발성 유기 용매를 사용할 필요가 없다.

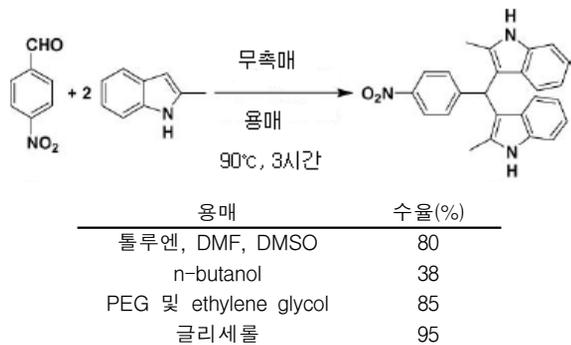


Fig. 22. 4-nitrobenzaldehyde와 2-methylindole 간의 반응과 용매 종류에 따른 수율 비교^[43]

글리세롤을 용매로 사용하면 특정 반응에 우수한 선택성을 나타낸다. 예를 들면, styrene oxide로 *p*-anisidine의 고리를 여는 반응에는 일반적으로 루이스산 또는 Brønsted 산을 촉매로 사용하는데, 같은 반응이 물이나 글리세롤 내에서는 촉매가 필요 없고, 글리세롤이 물보다 위치 선택성이 우수하다^[42]. 아직 이러한 선택성에 관한 메커니즘이 명확히 설명되지 못하고 있지만 글리세롤이 반응 선택성에 영향을 미친다는 것만은 확실하다.

Huazhong University of Science and Technology (HUST)의 M. Li 등은 2010년에 글리세롤 내에서 paraformaldehyde, 스티렌 및 dimedone 등 3 성분 계 반응을 진행시켜 본 결과 글리세롤이 반응 선택성을 조절하는 핵심적 역할을 한다는 사실을 확인하였다^[44].

이 반응은 Knoevenagel 반응에 이은 헤테로 Diels-

Alder 반응이 순차적으로 일어나는 탠덤 반응이다. 이 반응의 선택성을 극대화하기 위해서는 헤테로 Diels-Alder 반응은 빠르게 진행시켜야한다. 물, 톨루엔, 니트로메탄 또는 무 용매 조건 하에서는 선택성이 결여되어 소량의 제품만이 생성되고, 부산물이 생기지만, 반응을 글리세롤 내에서 진행시키면 반응 선택성이 극적으로 향상되어 제품을 68%의 수율로 얻을 수 있다^[44].

글리세롤은 Knoevenagel 반응에 영향을 미칠 뿐만 아니라 양성자성 용매이기 때문에 헤테로 Diels-Alder 반응을 촉진시킨다. 이러한 특성들의 시너지 효과로 인해서 위의 3 성분 계 반응에서 글리세롤을 용매로 사용할 경우 다른 시스템에 비해서 높은 선택성으로 반응이 진행된다.

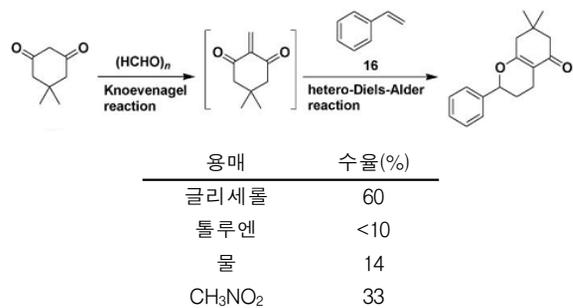


Fig. 23. styrene, paraformaldehyde 및 dimedone의 3 성분 계 탠덤반응 경로와 용매 종류에 따른 수율^[44]

HUST의 J. N. Tan 등은 2010년에 단일반응기 내에서 arylhydrazines, β-ketone esters, formaldehyde 및 스티렌 등이 관여하는 2단계 탠덤반응에 글리세롤을 용매로 사용하는 방법과 indoles, arylhydrazine, β-ketone esters 및 para-formaldehyde가 관여하는 반응도 소개하였다^[45].

Universidade Federal de Pelotas의 E. J. Lenardão는 2009년에 글리세롤을 촉매에 결합시켜 반응선택성을 조절하였다. Thiophenol은 1,4- 및 1,2- 첨가반응으로 citral을 얻을 수 있는데, Lenardão는 촉매 종류에 따라 반응선택성을 조절 하였다. 즉, 염기성 촉매인 KF/Al₂O₃을 사용하면 주로 1,4-첨가 반응이 일고, 산성 촉매를 사용하면 1,2-첨가반응만 일어나는 현상을 확인함으로써 글리세롤 내 선택적 반응을 설계할 수 있는 길을 열었다고 평가된다^[46].

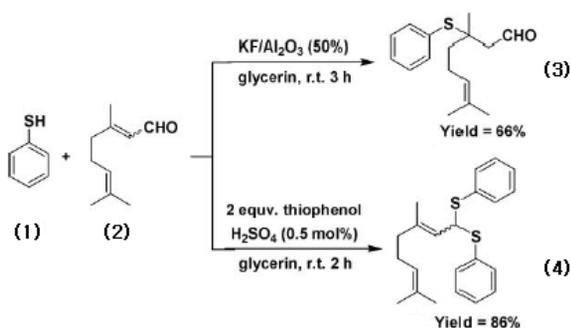
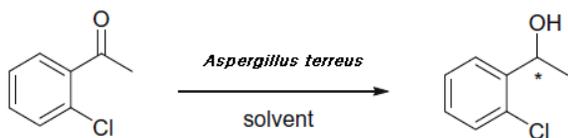


Fig. 24. hiophenol(1)과 citral(2) 간의 반응에서 촉매 종류에 따른 (3)과 (4) 간의 반응 선택성 비교^[46]

글리세롤은 낮은 독성과 친수성 화합물에 대한 높은 친화력 때문에 바이오촉매 반응의 용매로 사용할 수 있다. Wolfson은 2006년에 Baker 효모가 키랄 전구체인 케톤을 글리세롤 내에서 쉽게 환원시킨다는 사실을 발표하였고^[39], University of São Paulo의 L. H. Andrade 등은 2009년에 글리세롤을 공동 용매로 사용하면 2'-chloroaceto-phenone의 바이오환원반응의 수율이 현저하게 증가한다는 사실을 보고하였다^[47].

Fig. 25에서 볼 수 있듯이 수용액 또는 다른 수용액-유기 용매 내 반응과 비교해 볼 때 글리세롤이 포함된 공동 용매를 사용하면 높은 거울체상 선택성(enantioselectivity)이 유지되고 수율도 증가한다. 원하는 키랄성 벤질알코올을 높은 수율로 얻을 수 있다는 사실은 글리세롤이 바이오촉매 반응의 우수한 용매가 될 수 있음을 말해준다.



용매	농도(%)	거울체상 순도(%)
인산염 완충액(PBS)	24	65
PBS/글리세롤(9:1)	49	92
PBS/글리세롤(4:1)	44	>99
PBS/DMSO(9:1)	50	>99
PBS/CH ₃ CN(4:1)	10	>99
PBS/CH ₃ CN(9:1)	9	>99

Fig. 25. Aspergillus terreus 진균을 이용한 2'-chloroaceto-phenone의 바이오환원반응과 글리세롤이 포함된 공동 용매의 영향^[47]

이러한 긍정적인 실험결과들에도 불구하고 글리세롤이 반응의 선택성에 기여하는 메커니즘이 아직 명확하게 밝혀지지 않고 있다. 따라서 글리세롤을 이용해서 반응 선택성을 조절하기 위해서는 앞으로 글리세롤이 용매로서 어떤 역할을 하는지를 명확하게 설명할 수 있는 메커니즘을 규명해야 한다.

2) 글리세롤을 이용한 촉매반응 설계와 재순환

녹색화학 관점에서는 균질촉매 회수는 대단히 중요하다. 예를 들면, 물, 이온성 액체 및 PEG 등은 균질촉매를 고정시키는데 이용되고 있는데, 이 방법은 표적이 되는 균질촉매가 유기용매보다 물이나 이온성 액체에 더 잘 녹는 특성에 의존한다.

글리세롤도 극성 균질촉매를 고정시키는 용매로 사용 가능하다. Universidade Federal de Santa Maria의 C. C. Silveira 등은 2009년에 글리세롤 내 루이스산인 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 촉매 존재 하에 bis(indolyl)methane을 합성하였는데, 반응이 완료된 후에 acetate를 이용해서 반응생성물들은 선별적으로 액상 추출함으로써 글리세롤과 CeCl_3 을 재순환시킬 수 있었다^[48].

글리세롤은 유기금속 착물도 녹일 수 있기 때문에 글리세롤 내 비 이온성 화합물도 재순환시킬 수 있다. 예를 들면, Wolfson 그룹은 2009년에 $[\text{Ru}(\text{p-cumene})\text{Cl}_2]_2$ 촉매를 이용한 수소화 반응에 글리세롤이 용매 겸 수소 주개 역할을 한다는 연구결과를 발표하였다^[49].

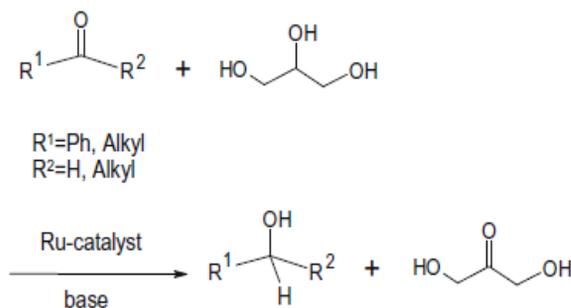


Fig. 26. 글리세롤 내에서 Ru 촉매에 의한 불포화 알켄의 수소화 반응^[49]

Université Poitiers의 F. Jérôme은 2008년에 글리세롤 내에서 염기성 촉매를 사용해서 지방산을 포함한 에폭시드의 고리열림 반응을 조사하였는데, 천연 염기성 다당류인 키토산이나, ZnO , K_2CO_3 또는 실리카에 지지된 2차 아민과 같은 염기성 촉매를 사용할 경우 반

응이 완결되는 데 18시간이 소요되었다. 이는 반응물이 모두 글리세롤에 녹지 않아서 촉매 반응은 오직 글리세롤-오일 계면에서만 진행되어 반응속도가 느리고 glycerol ether를 부산물로 생성하기 때문이다^[50].

Hydroxyethylcellulose에 dodecylamine 사슬을 삽입하면 aminopolysaccharide(AP)을 얻는데, 친수성의 AP는 소수성 코어가 염기성 촉매 역할을 하는 아미노 그룹에 둘러싸여 있다. 흥미롭게도 물에서 관찰된 바와 같이 Jérôme은 이 친수성 AP가 반응물을 유화시켜 반응속도를 획기적으로 증진시킨다는 사실을 발견하였다^[50].

Jérôme은 글리세롤 내 에멀션이 물속 에멀션보다 안정성이 낮은 현상을 이용해서 원심분리로 반응매체를 2상으로 분리시켜 유기용매를 사용하지 않고 생성물을 선택적으로 분리하였다. 글리세롤의 장점을 활용하면 AP 촉매를 10회 이상 재순환 시켜도 촉매활성이 감소되지 않기 때문에 글리세롤이 AP와 같은 균질 촉매를 재순환시키는 적절한 용매가 될 수 있다.

3) 글리세롤의 용매 특성을 이용한 분리

글리세롤은 분리공정에도 이용된다. 발효에 의해서 합성되는 바이오에탄올은 가솔린을 대체할 수 있는 바이오 연료이다. 문제는 에탄올이 대기압에서 물과 공비혼합물(azeotrope)을 형성하기 때문에 증류방법으로 정제하기가 어렵기 때문에 에탄올이 가솔린을 대체하기 위해서는 수분을 제거해서 99.3%로 순도를 높여야 한다^[37].

University of Estadual Campinas의 M. O. S. Dias는 2007년에 증류로 무수에탄올을 제조하는 프로세스에 글리세롤을 이용하였다. 기존의 추출증류 방법에서는 에탄올-물의 등비혼합물을 분리하기 위해서 상부에서 순수한 에탄올이 만들어지는 추출 칼럼과, 증류에 의해서 모노에틸렌글리콜로부터 물을 분리하는 회수칼럼 등 두 개의 칼럼이 있지만, Fig. 27에서 볼 수 있듯이 Dias의 장치에는 두 번째 증류 칼럼이 필요 없다^[51].

위 장치에서는 무수 바이오에탄올이 칼럼의 상부에서 회수되고 물과 글리세롤은 하부에서 분리된다. 이 프로세스를 이용하면 물, 에탄올 및 글리세롤이 99% 이상의 순도로 회수된다. 화학공정 시뮬레이션 소프트웨어인 Hysys®를 이용해서 예측해 본 결과 수율, 에너지 및 용매 소모가 기존의 바이오에탄올 프로세스보다 유리하기 때문에 글리세롤을 이용하는 위의 장치는 화학 산업에서 응용가능성이 매우 크다.

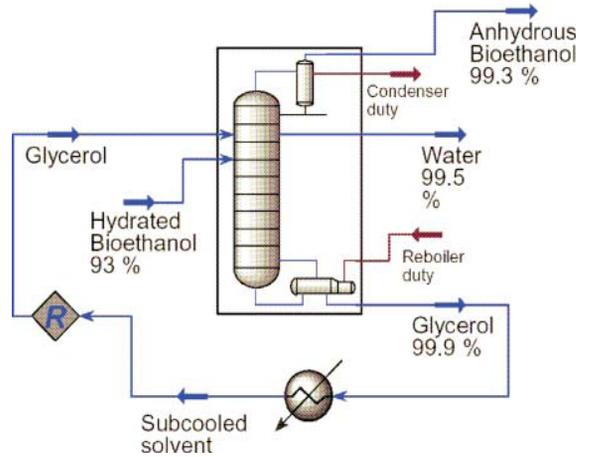


Fig. 27. 글리세롤을 이용한 바이오에탄올 정제를 위한 추출 증류 흐름도^[51]

4) 글리세롤 용매의 재료화학 응용

글리세롤은 재료합성의 녹색용매로서 다음 조건을 만족시킨다. 즉, (i) 이온성 액체와 같이 글리세롤도 비등점이 높고 증기압이 낮기 때문에 고온에서 재료합성이 가능하고, (ii) 다양한 무기물과 극성 유기물 전구물질들은 글리세롤에 높은 용해도를 나타낸다.

재료 분야에서 금속입자 제조는 중요한 과제 중 하나로서 다양한 합성방법들이 개발되어 있는데, 이 중에 폴리올(polyol) 합성이 가장 우수한 방법으로 인정받고 있다. 이 프로세스는 적절한 무기/유기 금속염들을 폴리올 내에서 가열해서 금속 입자를 제조하는데, 에틸렌글리콜과 같은 폴리올은 용매와 환원제 역할을 동시에 한다.

글리세롤 내에서도 금속입자의 합성이 가능하지만, 글리세롤은 고온에서 분해되기 때문에 주의가 요구된다. Bhabha Atomic Research Center(인도)의 A. Sinha 등은 2002년에 최초로 글리세롤 내에서 금속입자를 합성하였다. Sinha는 Cu(OH)₂, CuO 및 Cu(OAc)₂를 글리세롤 내에서 대기압에서 240°C로 가열하여 99% 이상의 순도를 갖는 구리 입자를 얻는데 성공하였다^[52].

Sinha는 2005년에 같은 방법으로 글리세롤 내에서 질산으로부터 균일한 형상을 갖는 은 입자를 제조하였고^[53], University of Delaware의 Bi. Wei 그룹은 2008년에 KMnO₄를 전구물질로 사용해서 MnO₂ 나노입자를 합성하는데 글리세롤을 사용하였지만, 이 경우 사용되는 용매는 물이고, 글리세롤은 환원제 역할만을 하였다^[54].

5) 글리세롤의 녹색용매로서의 미래 전망⁽³⁷⁾

글리세롤을 용매로 사용하면 바이오디젤 산업에서 나오는 유기 폐기물을 유용하게 활용할 수 있을 뿐만 아니라 현재 사용되는 용매를 혁신적으로 개선할 수 있을 것이다.

낮은 독성, 우수한 바이오적합성, 낮은 증기압, 높은 가용성 및 취급과 보관의 용이성 등 글리세롤이 갖는 고유한 특성들은 어떤 다른 종류의 녹색용매들보다도 우수한 용매가 될 수 있는 가능성이 매우 높다. 글리세롤의 환경친화적인 특성, 낮은 가격 및 빠른 반응속도와 우수한 선택성 등을 종합적으로 감안해 볼 때 이 물질이 녹색 용매라는 점에는 의심의 여지가 없다.

글리세롤이 독특한 장점들을 갖고 있다고 하더라도, 이를 유용한 용매로 활용하기 위해서는 해결해야 할 과제도 많이 남아있다. 즉, 현재까지 글리세롤의 탁월한 특성들을 나타내는 원인이 명확하게 밝혀지지 않고 있는데, 물이나 이온성 액체와 같이 글리세롤의 작용 메커니즘이 밝혀지기까지는 앞으로 몇 년이 더 소요될 전망이다.

녹색화학 측면에서 볼 때 80% 순도의 공업용 글리세롤을 녹색용매로 사용할 수 있다면 바람직하지만, 실제로 이를 성공적으로 사용한 예는 드물다. 비록 99.9% 순도의 시약용 글리세롤이 저렴하다 하더라도, 공업용 글리세롤 정제에는 많은 에너지가 소요되기 때문에 모든 글리세롤 기반 프로세스들은 환경에 영향을 미치게 마련이다.

공업용 글리세롤을 용매로 사용하는 기술이 개발되어야만 글리세롤이 진정한 녹색용매로 인정받게 될 것이다. 이 경우 글리세롤 내에는 불순물이 상당량 존재하기 때문에 (i) 새로운 반응경로의 설계, (ii) 적절한 반응 기질의 선택이 중요하다. 최근 고체 촉매를 이용한 식물성 기름의 가수분해 및 알코올 분해기술이 발전하면서 공업적으로 생산되는 글리세롤의 순도가 높아진다는 점은 고무적인 현상이다.

5. 결론

녹색화학은 앞으로 산업에 막대한 기여를 할 것이다. 미국은 매 년 녹색화학에 기여한 기업과 과학자들에게 ‘녹색화학 대통령상’을 수여하고 있다. Eastman 사는 2009년에 바이오효소를 이용한 에스테르화 반응을 개발한 공로로 녹색화학상을 수상하였는데, 이 프

로세스는 기존의 합성방법에 비해서 반응조건이 온화하고, 사용되는 용매와 부산물이 줄어들 뿐만 아니라 에너지가 절약되어 합성효율을 획기적으로 향상시킬 수 있었다⁽⁵⁵⁾.

물은 자연에 존재하는 다양한 특성을 나타내는 용매이다. 그러나 유기합성반응에서 물은 제한적으로만 이용되는데, 그 주된 이유는 그리나르 시약과 같이 활성이 극히 높은 화합물들과 양립성이 없을 뿐만 아니라 대부분의 유기화합물들이 물에 녹지 않기 때문이다.

대부분 중요한 유기합성반응들은 물을 용매로 사용하거나 물을 용매의 한 성분으로 첨가해서 이용하는 노력이 계속 진행되고 있다. 물은 독특한 용매특성을 나타낼 수 있는 다양한 물리·화학적 특성을 갖고 있고, 그러한 특성들은 다양한 종류의 촉매나 계면활성제와 같은 첨가제들을 이용해서 조절할 수 있다.

글리세롤을 녹색용매로 이용하는 데는 몇 가지 의문이 제기되는데. 즉, (i) 글리세롤을 연속식 2상 반응의 촉매로 사용할 수 있는가? (ii) 상전이 촉매 분야에서 글리세롤을 물 대신 사용하는 것이 가능한가? (iii) 높은 비등점을 갖는 극성 용매로서 글리세롤 역시 이온성 액체가 갖는 문제들에 직면하고 있는데, 예를 들면, 글리세롤로부터 극성 화합물들을 어떻게 제거하며, 물정제 프로세스를 글리세롤 정제에도 응용할 수 있나? 등의 의문점들을 해결하는 노력을 경주해야 할 것이다.

여러 문제점들이 제기되고 있음에도 불구하고 글리세롤이 휘발성 유기용매를 대체할 수 있는 획기적인 해결책이 될 수 있다는 점에서 중요한 의미가 있다. 글리세롤은 현재 가용한 녹색용매의 범위를 넓힐 뿐만 아니라, 현재 알려진 어떤 용매들보다도 저렴하고 독성이 없는 유일한 녹색용매이다. 그러한 의미에서 글리세롤은 앞으로 촉매 및 유기화학 분야뿐만 아니라 재료 및 생물학 분야에서 사용되는 녹색용매의 중심 물질이 될 것이라는 데 의심의 여지가 없다.

초임계 유체를 사용하면 장비가 고가이고, 이온성 액체는 그 자체가 고가일 뿐만 아니라 독성과 바이오적합성 데이터가 부족하여 이들 용매를 사용하는 데는 제약이 있다. 다른 말로, 현재로서는 만능의 녹색용매는 존재하지 않으며, 이러한 이유 때문에 화학자들은 촉매 및 유기 프로세스에 널리 이용할 수 있는 새로운 지속가능한 매체를 찾는 노력을 계속하고 있다.

이명박 대통령이 2008년 8·15 경축사에서 저탄소 녹색성장을 새로운 경제발전 비전으로 제시하였고, 2010년 4월에 시행된 ‘저탄소녹색성장기본법’은 녹색

성장을 ‘에너지와 자원을 절약하고 효율적으로 사용하여 기후 변화와 환경훼손을 줄이고, 청정에너지와 녹색기술의 연구·개발을 통하여 새로운 성장 동력을 확보하며 새로운 일자리를 창출해 나가는 등 경제와 환경이 조화를 이루는 성장’이라고 정의함으로써 경제성장과 환경개선을 동시에 추구하는 전략을 취하고 있다^[56].

그러한 의미에서 진정한 지속가능사회를 구현하는데 있어서 가장 중요한 녹색용매 기술은 앞으로 과학자들에게 도전과 기회를 동시에 제공할 것이다. 유감스럽게도 녹색용매 분야의 우리나라 연구 활동은 그야말로 대단히 미미한 상태인데, 이는 우리 과학자들이 나노기술과 같이 시대적으로 유행하고 있는 첨단과학 분야에만 몰두한 결과라고 판단된다.

화학공업은 모든 산업의 및 바탕을 이루는 분야이기 때문에 과학자들은 녹색용매와 같은 화학의 기본적 기술의 중요성을 인식해서 다른 국가들에 뒤 떨어지지 않도록 인식전환과 함께 배전의 노력을 기울여야 할 것으로 판단된다.

서론에서도 언급한 대로 이 리뷰에서는 이온성 액체(IL) 부분을 두 가지 이유에서 생략하였다. 우선 IL 부분은 저자가 2011년에 발표한 ‘녹색화학 기술동향’에서 어느 정도 자세하고 이미 소개하였고^[55], 이 분야는 최근 녹색화학 관련 과학자들이 가장 관심을 갖는 분야이고 따라서 녹색용매로 가장 많이 연구되고 있기 때문에 별도의 자세한 리뷰를 소개할 필요가 있어서 현재 별도로 작성 중에 있기 때문에 여기서는 이 분야의 기술현황을 생략하였다.

References

- [1] Horvath, I. and Anastas, P. T., Chem. Rev., 107, 2167, 2007.
- [2] 이준웅, 한국군사과학기술학회지, 14(2), 246, 2011.
- [3] Thakkar, B., “Water : A Green Solvent with Differences”, <http://www.slideshare.net/balmukund/water-a-green-solvent-with-a-diference>
- [4] <http://www.lbl.gov/MicroWorlds/Kevlar/KevlarClue4.html>
- [5] Darryl, C. et al., J. Am. Chem. Soc., 102, 7816, 1980.
- [6] Narayan, S. et al., Angew. Chem. Int. Ed. 44, 3275, 2005.
- [7] Otto, S. and Jan Engberts, B. F. N., J. Am. Chem. Soc., 121, 6798, 1999.
- [8] Rulišek, L. and Havlas, Z., J. Am. Chem. Soc., 122, 10428, 2000.
- [9] http://en.wikipedia.org/wiki/Barbier_reaction
- [10] Tan, K.-T. et al., J. Am. Chem. Soc., 125, 2958, 2003.
- [11] Manabe, K. et al., J. Am. Chem. Soc., 124, 11971, 2002.
- [12] Ooi, T. et al., Heterocycles, 52, 575, 2000.
- [13] Breitschuh, R. and Seebach, D., Synthesis, 83, 1992.
- [14] Yorimitsu, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 122, 11041, 2000.
- [15] Smith, R. M., Anal. Bioanal. Chem. 385, 419, 2006.
- [16] Hawthorne, S. B. et al., Anal. Chem., 66, 2912, 1994.
- [17] Miller, D. J. et al., J. Chem. Eng. Data, 43, 1043, 1998.
- [18] Lagadec, A. J. M. et al., Environ. Sci. Technol., 34, 1542, 2000.
- [19] Tajuddin, R. and Smith, R. M., Analyst 127, 883, 2002.
- [20] Tajuddin, R. and Smith, R. M., J. Chromatogr., A, 1084, 194, 2005.
- [21] Smith, R. M., Anal. Bioanal. Chem. 385, 419, 2006.
- [22] Beckman, E. C., J. of Supercritical Fluids, 28, 121, 2004.
- [23] Carbon Dioxide ; Chemical and Physical Properties, http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide
- [24] Phase Change Data for Carbon Dioxide, NIST, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>.
- [25] Lozowski, D., Chem. Engineering, 117, 2, 2010.
- [26] Bell, S., “Supercritical CO₂ ; A Green Solvent”, PEP Report No. 269, SRI Consulting, Menlo Park, Calif., 2009.
- [27] Licence, P. et al., Green Chem., 5, 99, 2003.
- [28] Erdmenger, T. et al., Chem. Soc. Rev., 39, 3317, 2010.
- [29] Mingotaud, A.-F. et al., Macromol. Symp., 153, 77, 2000.
- [30] Stassin, F. and Jerome, R., Macromol. Symp., 217, 135, 2004.

- [31] Clark, M. R. and DeSimone, J. M., *Macromolecules*, 28, 3002, 1995.
- [32] Nalawade, S. P. et al., *Prog. Polym. Sci.*, 31, 19, 2006.
- [33] Salehpour, S. and Dube, M. A., *Green Chem.*, 10, 321, 2008.
- [34] Aparicio, S. and Alcalde, R., *Green Chem.*, 11, 65, 2009.
- [35] Virost, M. et al., *J. Chromatogr., A*, 1196~1197, 147, 2008.
- [36] Reddy, C. S. K. et al., *Bioresour. Technol.*, 87, 137, 2003.
- [37] Gu, Y. and Jéôme, F., *Green Chem.*, 2, 1127, 2010.
- [38] Leitner, W., *Green Chem.*, 11, 603, 2009.
- [39] Wolfson, A., et al., *Tetrahedron: Asymmetry*, 17, 2043, 2006.
- [40] Quijano, G., et al., *Bioresour. Technol.*, 101, 8923, 2010.
- [41] Gu, Y. et al., *Adv. Synth. Catal.*, 350, 2007, 2008.
- [42] Gu, Y. et al., *Adv. Synth. Catal.*, 350, 2007, 2008.
- [43] He, F. et al., *Green Chem.*, 11, 1767, 2009.
- [44] Li, M. et al., *Adv. Synth. Catal.*, 352, 519, 2010.
- [45] Tan, J.-N. et al., *Green Chem.*, 12, 908, 2010.
- [46] Lenardão, E. J. et al., *J. Braz. Chem. Soc.*, 20, 2009.
- [47] Andrade, L. H. et al., *Tetrahedron : Asymmetry*, 20, 1521, 2009.
- [48] Silveira, C. C. et al., *Tetrahedron Lett.*, 50, 6060, 2009.
- [49] Wolfson, A. et al., *Tetrahedron Lett.*, 50, 5951, 2009.
- [50] Karam, A. et al., *Chem. Eur. J.*, 14, 10196, 2008.
- [51] Dias, M. O. S. et al., “Anhydrous Bioethanol Production in One Side Stream Distillation Column Using Bioglycerol as Solvent”, <http://www.cori.unicamp.br/centenario2008/2007/compl>
- [52] Sinha, A. and Sharma, B. P., *Mater. Res. Bull.*, 37, 407, 2002.
- [53] Sinha, A. and Sharma, B. P., *Bull. Mater. Sci.*, 28, 213, 2005.
- [54] Subramanian, V. et al., *Chem. Phys. Lett.*, 453, 242, 2008.
- [55] 이준웅, ‘녹색화학 기술동향’, 기술동향보고서, 한국과학기술정보원, 2010.
- [56] 조선일보, B5, 2010년 10월 22일 판.