

이산화탄소의 화학적 전환에 의한 폴리카보네이트 및 폴리우레탄의 원료 합성

Synthesis of the Raw Materials of Polycarbonate and Polyurethane by CO₂ Chemical Utilization

포항산업과학연구원 기후에너지연구그룹 백준현

DOI <http://dx.doi.org/10.18770/KEPCO.2016.02.02.187>

Abstract

Chemical utilization of CO₂ is recognized as the technology for the reduction of greenhouse gas as well as the use of carbon to resources. Although various chemicals are commercially produced, the innovative development is still necessary to utilize large quantity of CO₂. In this report, the current status of technology to preserve -CO-O- linkage into the molecules was introduced, particularly for the synthesis of dimethyl carbonate (DMC) and polyols, which are raw materials of polycarbonate and polyurethane, respectively. RIST developed the novel process for the DMC production via urea methanolysis and the new catalytic system for polyol synthesis. Because of high contents of CO₂ in both chemicals, it is expected that they are able to contribute for the reduction of greenhouse gas.

이산화탄소의 화학적 전환기술은 온실가스 저감뿐만 아니라 탄소자원화를 통해 유한한 자원을 대체할 수 있는 기술이다. 다양한 화학반응에 의한 이산화탄소의 전환이 상용화되어 있지만, 대량의 이산화탄소를 자원화하기 위해서는 혁신적인 기술개발이 필요하며 전세계적으로 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이산화탄소를 직접 분자구조내에 삽입하는 기술 중 고분자 원료물질로 이용되고 있는 Dimethyl carbonate와 Polyol에 대한 제조기술 현황에 대해 소개하였다. RIST에서는 Dimethyl carbonate 제조기술로 urea methanolysis에 의한 촉매 및 공정을 개발하였으며, Polyol의 경우 고유 촉매개발 및 polyol 제품군에 대한 연구를 수행 중에 있다. 이들은 분자내에 이산화탄소를 40%이상 포함할 수 있는 화학제품이므로 실용화 성공 시 온실가스 저감에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다.

Keywords : CO₂ chemical utilization, CCU, polycarbonate, dimethyl carbonate, DMC, polyurethane, polyether polycarbonate polyol, polyol

1. 서 론

이산화탄소의 전환기술이란 배출되는 온실가스를 포집하여 전환을 통해 재활용(자원화) 및 고정화하는 기술로 정의하고 있으며, 대량의 이산화탄소를 처리할 뿐 아니라, 화학적 및 생물학적 방법에 의해 에너지 및 화학자원의 원료로 활용하는 기술을 포함하고 있다 [1]. 보다 상세하게는 배출 및 포집된 대량의 CO₂를 유용물질로 전환하거나 재이용할 수 있는 혁신 기술이며, 이를 충족하기 위해서는 기존의 생산공정을 혁신하는 기술을 개발할 필요가 있다. 이산화탄소

의 전환 기술 개발을 통해 고부가 제품을 생산하여 포집비용을 보상할 수 있으며, 기존의 석유등의 화석원료 또는 유해화학물질 대체를 통해 친환경 녹색화학제품을 생산할 수 있게 된다. 아울러 이산화탄소의 특성을 활용하여 기존 제품 대비 고기능의 제품을 생산하는 기술이 필요하다.

CO₂를 활성화하기 위해서는 표준생성 Gibbs 에너지 (Standard Gibbs energy of formation)에 해당하는 -394.4 kJ/mol 이상의 에너지가 필요하므로 매우 안정적이며 대부분 불활성기체로 인식하고 있다. 하지만 다양한 촉매반응에 의해 화학적 전환이 가능한데, CO₂를 원료로 하는 대표적인 화학제품의 세계

시장 현황은 표 1과 같다. 2014년에는 CO₂ 180만톤을 화학 원료로 활용하였으나, 2016년에는 256만톤을 원료로 하여 전환할 것으로 예상된다. 이렇듯 이산화탄소의 화학원료화는 매해 꾸준히 증가하고 있으나, 기존 제조기술 기반의 CO₂ 전환은 시장의 한계로 인해 큰 폭의 확대는 기대하기 어렵다. 특히 요소(Urea) 및 광물탄산화 등을 제외한 다른 제품군은 CO₂ 소모량이 적기 때문에 CO₂의 대량 활용을 위해서는 CO₂의 새로운 화학전 전환기술 개발이 필요하며, 이를 바탕으로 하는 신규시장을 창출하여야 CO₂ 감축효과가 획기적으로 증대될 것으로 보인다.

이산화탄소의 화학적 전환 반응으로는 그림 1에 나타난 바와 같이 반응경로에 따라 크게 세부분으로 나눌 수 있다. 첫번째는 이산화탄소의 활성화를 위해 반응성이 좋은 화학 원료를 이용하여 일산화탄소를 대체하는 경로이며, 두번째는 이산화탄소 자체를 분자구조에 삽입하는 경로, 마지막으로 세번째는 생물대사에 의한 화학합성에서의 원료로 활용하는 경로이다. 표 1의 화학제품을 포함하여 다양한 CO₂ 전환 화학제품 군이 있지만, 여기서는 적용 시장과 그 시장성장률이 크고 기술개발을 통한 상용화 가능성이 높으며 다양한 용도로의 파급성이 큰 고분자 물질을 합성하는데 있어 앞서 언급한 두번째 경로를 통해 이산화탄소를 분자구조내에 포함하게 되는 Dimethyl carbonate와 Polycarbonate polyols을 중점적으로 논의하고자 하며 포항산업과학연구원(RIST)에서 개발한 기술에 대해 간략히 소개하고자 한다.

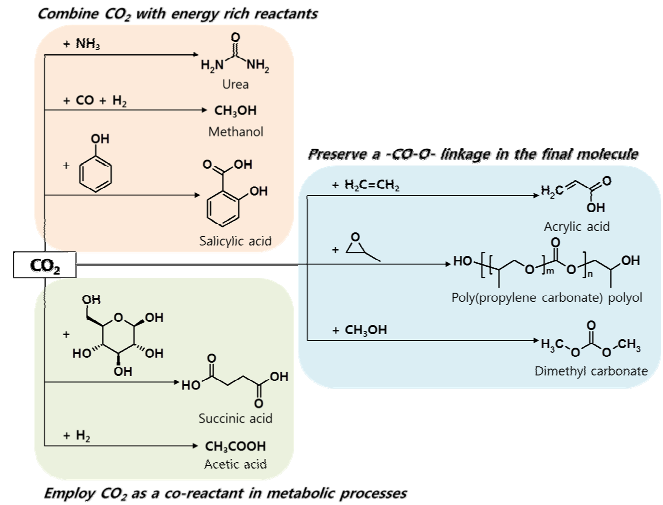


그림 1 이산화탄소의 화학적 전환반응

2. 고분자 원료물질로의 전환 기술

2.1 Dimethyl Carbonate (DMC)

A. 시장현황

DMC는 무색 투명한 액체로서 녹는점은 3℃, 끓는점 90℃로 물과 비슷한 상을 유지하며, 무독성이며 생분해가 가능하다. 대부분의 비극성 유기용매에 잘 녹으며, 에스테르, 케톤, 에테르, 알코올과 같은 극성용매에도 잘 녹기 때문에 다양한 용매로 활용이 가능하다. 열분해에도 강해 350℃ 까지도 안정한 상태를 유지할 수 있다.

이러한 특성으로 인해 페인트, 접착제, 윤활유 등의 용매로 사용되는 케톤 등을 대체할 수 있으며, Methylation agent로 매우 유용하여, 의농약, 정밀화학 의약품 제조에 사용되고 있다. 전세계 DMC 생산량은 약 110만톤으로 연간 평균 수요증가율은 8.8%로 예상된다. 특히 2014년 기준 중국의 DMC 생산량은 63만톤이며, 건설중인 신규플랜트 또한 19만톤으로 중국시장을 중심으로 확대되고 있다. 가장 많이 사용되고 있는 용도로는 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC)의 원료물질로 사용되고 있으며, 최근 포스겐 대체 공정으로 활용되고 있다. 2차전지 전해액으로도 사용되고 있으며, 산소함유율이 53%이며 연료와의 혼합특성이 매우 우수하여 휘발유 첨가제로 사용되고 있는 MTBE(Methyl tertiary butyl ether)를 대체할 수 있는 잠재용도로도 연구가 진행중에 있다. MTBE의 1/3 수준의 첨가로 대체가 가능하며, MTBE는 환경적인 문제로 인해 점차 그 사용이 금지될 것으로 예상되기 때문에 경제적인 DMC 합성공정을 개발한다면, 충분히 그 가능성이 있을 것으로 보인다 [3]-[5].

표 1 CO₂를 원료로 하는 화학제품 세계시장 현황 [2]

(단위 : 백만톤)

제 품	2014년		2016년	
	생산량	CO ₂ 소모량	생산량	CO ₂ 소모량
Urea	155	114	180	132
Methanol	50	8	60	10
DME	11.4	3	>20	>5
TMBE	30	1.5	40	3
Formaldehyde	21	3.5	25	5
Polycarbonates	4	0.01	5	1
Carbamates	5.3	0	>6	1
Polyurethanes	>8	0	10	0.5
Acrylates	2.5	0	3.0	1.5
Inorganic carbonates	200	~50	250	70
Total		180		256

국내에서는 롯데케미칼과 KPX그린케미칼 두 곳에서만 DMC를 생산하고 있다. 연간 생산량은 2016년 기준으로 약 11만 톤이며, 롯데케미칼은 자체 PC 제조 또는 중국 수출용으로 사용하고 있으며, KPX그린케미칼은 전량 삼성SDI의 PC 제조용으로 판매하고 있다. 양사 모두 Asahi-Kasei 공정을 도입하여 2008년에 완공하여 DMC를 생산하고 있으며, 최근 중국의 PC 수요가 증가함에 따라 KPX그린케미칼에서도 DMC 제조 공정을 2배로 증설하였다.

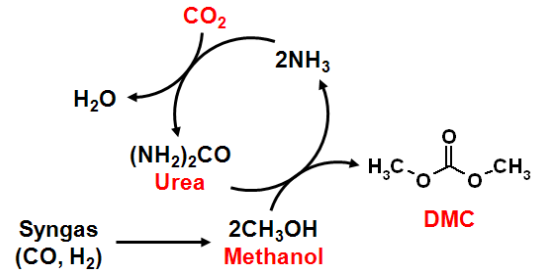


그림 2 Urea Methanolysis

B. 제조기술

표 2에서와 같이 DMC는 다양한 반응에 의해 합성될 수 있다. 포스젠 공정은 최초의 상용공정이었으나 포스젠이라는 독성원료 사용과 부산물 처리로 인해 현재는 사용되지 않는 것으로 알려져 있다. 전세계적으로는 Asahi-Kasei 공정과 CB&I 공정으로 대부분 제조되고 있는데, 우리나라는 Asahi-Kasei 공정을 도입하여 생산하고 있다. 한편, 메탄올과 CO₂ 만을 원료로 하는 직접합성법은 무독성, 비부식성이며 부생성물이 물 뿐이므로 환경친화적인 이상적인 반응이나, 열역학 평형 한계로 인해 그 수율이 4% 정도로 매우 낮아 경제성을 확보하기 어려웠으나, 최근 탈수공정의 적용을 통한 수율향상에 대한 연구가 진행되고 있다 [6].

C. RIST 개발기술

RIST에서는 2010년부터 CO₂ 자원화를 위해 신공정인 Urea-메탄올 반응에 의한 DMC 합성 공정기술을 개발하였다. 본 공정은 그림 2와 같이 메탄올과 Urea가 반응하여 DMC를 생성하는 공정이며, DMC 제조시 발생하는 부산물인 암모니아

는 다시 Urea 합성에 이용될 수 있어 친환경적 공정으로 알려져 있다.

이온성액체와 활성금속을 사용하는 액상촉매를 개발하였으며, Lab 기반 최적화 연구를 수행하여 본 반응특성에 맞는 고유 합성 반응기를 평가하여, 27톤/년 규모의 소형 Pilot 설비를 설계하여 제작하였다 [7-9]. 그림 3와 같이 Pilot 설비에는 합성 반응공정과 고순도 DMC를 분리할 수 있는 분리공정이 포함되어 있으며, scale-up을 위한 설계자료를 구축하기 위해 다양한 반응조건 하에서 Pilot 설비의 연계 운전을 수행하였다. 그림 3는 Pilot 설비 운전결과인데, 600시간 이상의 연속운전을 하여 85%이상의 DMC 수율을 확보하였으며 99.9%이상 순도의 DMC를 제조하는데 성공하였다.

2.2 Polycarbonate polyols

A. 시장현황

그림 4과 같이 다양한 용도로 활용되고 있는 폴리우레탄은 아시아 지역의 수요 확대로 세계시장의 지속적인 성장이

표 2 DMC 합성 공정

제 조 기 술	반 응 식	특 징	비 고
Phosgene법	$\text{Methanol} + \text{NaOH} + \text{COCl}_2 \rightarrow \text{DMC} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	- 부식성, 독성	최초 상용공정
에스테르교환법 (Asahi-Kasei)	$\text{Ethylene oxide (EO)} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ethylene carbonate (EC)}$ $\text{Methanol} + \text{EC} \rightarrow \text{DMC} + \text{Ethylene glycol (EG)}$	- Plant site 제한적 (EO 수송문제) - EG 판매가에 따른 수익성 변동 - K 촉매	국내 도입공정
메탄올 산화법 (CB&I)	$\text{Methanol} + \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{DMC} + \text{H}_2\text{O}$	- CO 사용 - 부식성 및 폭발성 - Cu 촉매	
Methyl nitrate법 (Ube)	$\text{Methanol} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{ONO} + \text{CO} \rightarrow \text{DMC} + \text{NO}$	- CO, NO 사용 - 부식성 및 폭발성 - Pt 촉매	
직접합성법	$\text{Methanol} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{DMC} + \text{H}_2\text{O}$	- 열역학적 한계	상용공정 없음
Urea Methanolysis	$\text{CO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Urea} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Methanol} + \text{Urea} \rightarrow \text{DMC} + \text{NH}_3$	- Urea 합성공정 필요	RIST 개발기술

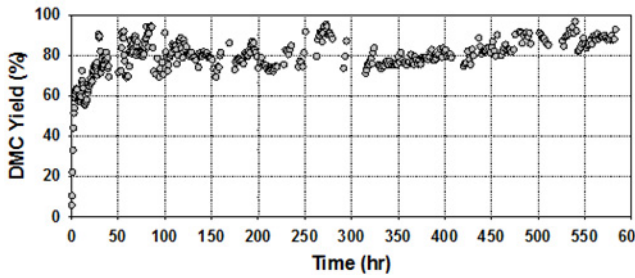


그림 3 DMC 합성 Pilot 설비 (RIST, 포항) 및 연속운전 결과

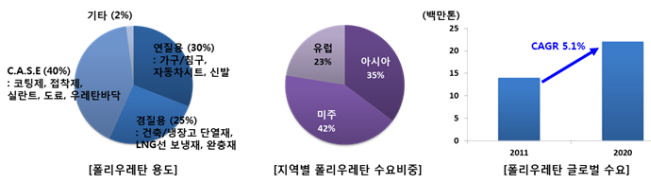


그림 4 폴리우레탄 시장현황 [10]

예상된다. 이에 따라 폴리우레탄의 주 원료인 폴리올의 수요도 증가하고 있다. 전세계 폴리올의 시장은 약 950만톤으로 15조원의 대규모 시장이 형성되어 있다. 특히 중국의 생산량은 272만톤으로 전세계 폴리올 생산능력의 약 30%를 차지하고 있다. 유럽 및 미주대비 아시아 지역의 생산량이 증가하

는 추세이므로 국내 개발기술을 기반으로 하여 상용화를 추진함이 필요하다.

B. 제조기술

표 3에 이산화탄소를 원료로 하여 폴리올 혹은 폴리머를 제조하는 기술을 보유한 기업을 나타내었다. CO₂ 폴리올 보유기술사 중에 미국의 Novomer와 독일의 Bayer Material Science 두 회사가 가장 기술적으로 성숙되어 있다. 양 기업 모두 기존의 폴리우레탄제조용 폴리올을 CO₂ 폴리올로 대체 적용하고자 자체 기술을 개발하였다. 미국의 Novomer사는 Zn 촉매 기반 균일계 촉매기술을 보유하고 있으며, 연간 5,000톤 규모의 Poly(propylene carbonate) polyols를 제조하는 설비를 구축하여, 비폼계(non-form) 중 코팅제 및 접착제 용도로의 폴리카보네이트 폴리올 제조기술을 개발하였다. 독일의 Bayer MaterialScience는 독일정부지원으로 2005년 “Dream Production” 프로그램에 아헨공과대학교와 공동참여하여 불균일계 촉매인 Co-Zn 기반의 이중금속시아염(Double metal cyanide) 촉매를 개발하였으며 약 43%의 CO₂를 포함할 수 있는 폴리카보네이트 폴리올 제조 촉매기술을 확보하였다 [11]. 2011년부터 Pilot Plant 연구, 2016년 가동을 목표로 5,000톤/년 규모의 데모급 플랜트를 건설(투자금 : 1,500만 유로)하여 생산 예정이다.

CO₂ 폴리올에 대한 LCA 분석을 통해 도출된 결과를 보면 기존원료를 CO₂로 대체함에 따라 Novomer의 경우엔 기존 폴리올 대비 3배~8배, Bayer MaterialScience는 약 20%의 CO₂ 감축효과가 있다고 보고하고 있다 [12][13].

국내 폴리올 상용제조공정은 해외기술 도입하여 생산 중이다. CO₂ 전환을 통한 폴리올 제조기술은 그 개발 실적이 적으며 일부 기업에서 자체연구를 통한 폴리카보네이트 폴리올 제조기술을 개발하고 있다. CO₂ 폴리올은 현재 개발진행 중인 단계로 기술개발 초기단계로 국내 기술개발 성공으로

표 3 CO₂ 기반 polyol/polymer 제조기술 보유사 [14]

Company	Location	Polyol Products	Catalyst
Novomer	USA	PPC/PEC	Homogeneous cobalt-based salen catalyst
Bayer Material Science	Germany	PPP	Heterogeneous double metal cyanide
SK Innovation	South Korea	PPC polymers	Homogeneous cobalt-based salen catalyst
Jinlong CAS Chemical Co, Ltd.	China	PPC/PEC	
BASF/Siemens	Germany	PPC composites	
Econic	UK	PPC/PEC/PCHC	Homogeneous bimetallic complex
Empower Materials	USA	Poly(alkylene) carbonates	Zinc-gluterate catalyst
Cardia Bioplastics	Australia	PPC polymers	

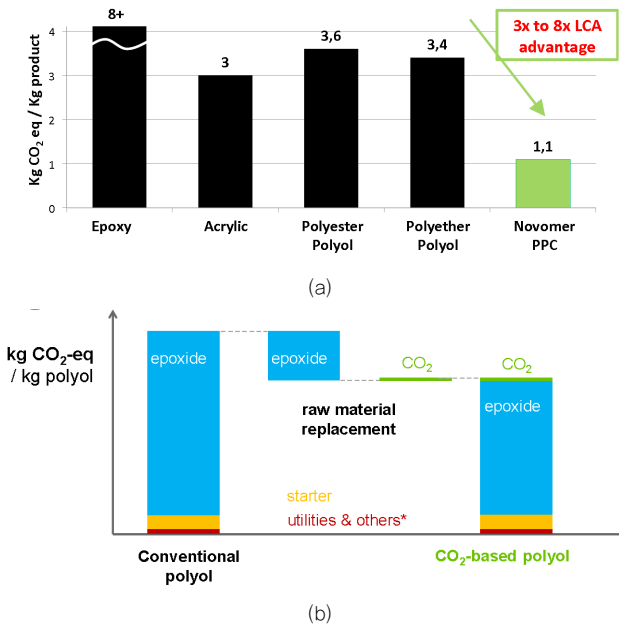


그림 5 CO₂ 폴리올의 CO₂ 저감 효과. (a) Novomer [12], (b) Bayer MaterialScience [13]

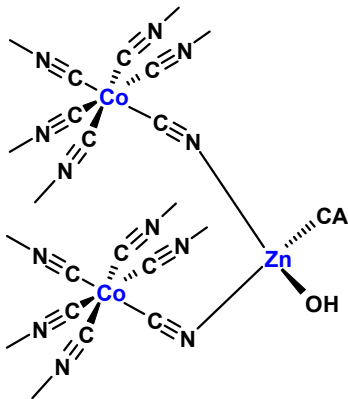


그림 6 이중금속시아니움(Double metal cyanide) 촉매 구조

국가 고유기술 확보 시 전세계적 기술선점 가능할 것으로 기대하고 있다.

C. RIST 개발기술

RIST는 최근 CO₂ 폴리올 제조 촉매기술에 대한 연구를 수행하고 있다. Bayer MaterialScience와 같이 이중금속시아니움 촉매를 사용하지만, 기존의 착물화제(Complexing agent, CA)를 대체할 수 있는 신규 착물화제를 도입하여 기존의 성능보다 우수한 폴리올 중합성능을 확보하였다. 표 4와 같이 propylene oxide 및 cyclohexene oxide를 원료로 하여 20% 이상의 CO₂가 포함되고, 차별화된 폴리올 2종을 합성할 수 있었으며, 용도 활용도를 높이기 위해 1,000~3,000 g/mol의 분자량 범위를 합성할 수 있는 중합조건을 도출하였다. 현재 제조된 폴리올을 이용하여 폴리우레탄 중합 및 이에 대한 물성평가에 대한 연구를 수행하고 있다.

3. 결 론

이산화탄소의 화학적 전환 기술은 전환을 위한 에너지가 많이 필요하기 때문에 실질적인 온실가스 감축효과가 적다고 인식되고 있다. 하지만, 기존 원료를 대체함으로써 탄소 자원화를 실현하고, 기존 공정 대비 에너지 소비량이 적은 공정을 개발하여야 한다. 시장 규모가 큰 고분자 원료물질 중 온실가스 저감 효과가 클 것으로 기대되는 DMC 와 폴리올 제조기술에 대해 RIST에서 추진하고 있는 연구내용을 소개하였다. 이외에도 CO₂의 화학적 전환 분야에서는 촉매 화학적 반응에 대한 이해와 공정 최적화가 중요하며 이를 통해 개발기술의 실용화가 구현될 수 있을 것이다.

References

[1] CCU기술 활용에 따른 온실가스 배출량 산정 기초연구, 온실

표 4 대표적 CO₂ 폴리올 합성 반응

Polyol	Reaction	Manufacturer (or under R&D)
Polycarbonate polyol		Novomer
Poly(propylene carbonate) polyol		Bayer Material Science, POSCO/RIST
Poly(cyclohexene carbonate) polyol		POSCO/RIST

- 가스종합정보센터, 2013.
- [2] Mennicken, L. The German R&D Program for CO₂ Utilization - innovations for a green economy. in 3rd Conference on CO₂ as Feedstock for Chemistry & Polymers. 2014. Essen, Germany.
- [3] Ma, J., et al., A short review of catalysis for CO₂ conversion. *Catalysis Today*, 2009. 148: p. 221-231.
- [4] Kim, D.W., et al., Synthesis of dimethyl carbonate from ethylene carbonate and methanol using immobilized ionic liquid on amorphous silica. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010. 16(3): p. 474-478.
- [5] Yang, B., et al., Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol catalyzed by the metallic compounds at atmospheric pressure. *Catalysis Communications*, 2006. 7(7): p. 472-477.
- [6] Santos, B.A.V., et al., Review for the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate. *ChemBioEng Reviews*, 2014. 1(5): p. 214-229.
- [7] 백준현, et al., 디알킬카보네이트의 제조 방법. 2015: Korea.
- [8] 백준현, et al., 디메틸카보네이트 제조용 이온성 액체-촉매 복합물 및 그 제조방법. 2015: Korea.
- [9] 백준현, et al., 메틸카바메이트를 이용한 디메틸카보네이트 제조방법. 2014: Korea.
- [10] 윤재성, 폴리우레탄 산업: 훈풍이 불어온다, 대신증권, 2014.
- [11] Langanke, J., et al., Carbon dioxide (CO₂) as sustainable feedstock for polyurethane production. *Green Chemistry*, 2014. 16(4): p. 1865-1870.
- [12] Waddington, S. CO₂-based Polyols for Reactive Hot Melt Applications. in 3rd Conference on CO₂ as Feedstock for Chemistry & Polymers. 2014. Essen, Germany.
- [13] Prokofyeva, A. and C. Gurtler. CO₂ as building block for the chemical industry. in United Nations Climate Change Conference. 2014. Bonn, Germany.
- [14] Lee, R. CO₂ as an Industrial Chemical Feedstock. in 3rd Conference on CO₂ as Feedstock for Chemistry & Polymers. 2014. Essen, Germany.