

전기화학적 이산화탄소 환원을 통한 일산화탄소 생산 공정의 전과정평가 : 온실가스 저감 잠재량 분석

노고산^{1,*}

¹충남대학교 응용화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99

(2022년 1월 26일 접수; 2022년 2월 15일 수정본 접수; 2022년 2월 21일 채택)

Life Cycle Assessment of Carbon Monoxide Production via Electrochemical CO₂ Reduction: Analysis of Greenhouse Gas Reduction Potential

Kosan Roh^{1,*}

¹Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received for review January 26, 2022; Revision received February 15, 2022; Accepted February 21, 2022)

요 약

전기화학적 이산화탄소 환원 기술은 전기에너지를 이용하여 대표적인 온실가스인 이산화탄소를 유용한 기초 화학제품으로 전환시킬 수 있는 유망한 기술 중 하나이다. 특히, 다양한 후보 제품 중 일산화탄소는 높은 Faraday 효율과 우수한 경제성을 나타내기 때문에 학계와 산업계의 많은 관심을 받고 있다. 과거 여러 연구진이 본 기술의 온실가스 저감 잠재량을 정량적으로 분석했으나, 분석 과정에서 도입된 과정과 사용된 인벤토리 데이터의 일관성 및 투명성에 문제가 제기된다. 본 연구에서는 전기화학적 이산화탄소 환원을 통한 일산화탄소 생산 공정의 온실가스 저감 잠재량 분석을 위한 전과정평가를 수행했다. 세 종류의 시스템 경계를 정의 후 각각의 지구온난화지수를 화석연료 기반 일산화탄소 생산 공정과 비교했다. 분석 결과, 전기화학적 일산화탄소 생산 기술을 도입하여 온실가스를 저감하기 위해서는 전해조 구동에 필요한 전기에너지의 배출계수가 현재 국내 발전부문의 배출계수보다 충분히 낮아야 한다는 점을 확인했다. 또한, 신뢰성 있는 온실가스 저감 잠재량 분석을 위해서는 기존의 화석연료 기반 일산화탄소 생산 공정의 인벤토리 정보를 투명하게 공개하는 것이 중요함을 밝혔다.

주제어 : 전과정평가, 일산화탄소, 전기화학적 이산화탄소 환원, 이산화탄소 포집 및 활용, 온실가스 저감

Abstract : Electrochemical carbon dioxide (CO₂) reduction technology, one of the promising solutions for climate change, can convert CO₂, a representative greenhouse gas (GHG), into valuable base chemicals using electric energy. In particular, carbon monoxide (CO), among various candidate products, is attracting much attention from both academia and industry because of its high Faraday efficiency, promising economic feasibility, and relatively large market size. Although numerous previous studies have recently analyzed the GHG reduction potential of this technology, the assumptions made and inventory data used are neither consistent nor transparent. In this study, a comparative life cycle assessment was carried out to analyze the potential for reducing GHG emissions in the electrochemical CO production process in a more transparent way. By defining three different system boundaries, the global warming impact was compared with that of a fossil fuel-based CO production process. The results confirmed that the emission factor of electric energy supplied to CO₂-electrolyzers should be much lower than that of the current national power generation sector in order to mitigate GHG emissions by replacing conventional CO production with electrochemical CO production. Also, it is important to disclose transparently inventory data of the conventional CO production process for a more reliable analysis of GHG reduction potential.

Keywords : Life cycle assessment, Carbon monoxide, Electrochemical CO₂ reduction, CO₂ capture and utilization, Greenhouse gas reduction

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ksroh@cnu.ac.kr; Tel: +82-42-821-5684; +82-42-822-6637

doi: 10.7464/kscet.2022.28.1.9 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

산업화 이래 인류가 배출해온 다량의 온실가스로 인해 전지구적 탄소 균형이 무너지면서 대기 중의 이산화탄소 농도가 점점 증가하고 있다(2021년 12월 기준 417 ppm[1]). 이로 인해 전지구적으로 유래 없는 이상 기후현상이 곳곳에서 발생하고 있다. 기후변화 대응을 위해 2015년 맺은 파리협약을 기점으로 당사국들은 각자 온실가스 저감 목표를 설정하고 중장기적인 실행 계획을 마련하고 있다. 더 나아가 최근에는 온실가스 감축 목표를 법제화하는 움직임이 대한민국을 포함하여 선진국을 중심으로 나타나고 있다.

온실가스 배출량 저감을 위해 제시된 다양한 해결책 중에서 전기화학적 이산화탄소 환원을 통한 유용한 화학제품 생산이 최근 학계와 산업계의 많은 주목을 받고 있다[2]. 이 기술은 대표적인 온실가스인 이산화탄소를 원료로 사용하여 일산화탄소, 포름산, 메탄, 에틸렌, 에탄올 등 유용한 화학제품을 생산할 수 있다. 생산된 제품은 시장에 판매하여 수익을 올림으로써 온실가스 저감에 지출된 비용을 보상할 수 있다는 큰 장점이 있다. 특히 이 기술을 통해 생산 가능한 제품군이 화학산업 또는 석유화학 산업이 그동안 생산 또는 판매해온 제품군과 상당 부분 일치하기 때문에 최근 해당 업계의 큰 관심을 받고 있다.

전기화학적 환원을 통해 생산 가능한 다양한 화학제품 중에서 일산화탄소가 최근 유망한 후보로 급부상했다. 일산화탄소는 보통 천연가스, 석탄, 연료의 개질, 산화, 또는 가스화를 통해 생산한 합성가스(수소와 일산화탄소의 혼합물)로부터 가역적 복합체 형성(reversible complexation) 또는 심냉분리법을 이용하여 분리한다[3]. 생산된 일산화탄소는 철강공정의 고로에 환원제로 주입되거나 포스젠, 아세트산, 포름산, 아크릴산 등 다양한 화학제품 생산에 원료로 사용된다. Table 1과 같이, 전기화학적 일산화탄소 생산 반응에는 다른 제품과 비교해서 훨씬 적은 숫자인 2개의 전자만 참여한다. 따라서 같은 몰의 제품을 생산할 때 상대적으로 적은 전기에너지가 필요하므로 비용 경쟁력과 온실가스 저감 잠재량 관점에서 유리하다[4]. 하지만 일산화탄소의 시장규모는 연간 약 3.6 Mt-CO 수준으로 에탄올(546 Mt yr⁻¹)과 에틸렌(862 Mt yr⁻¹)의 시장규모와 비교해서 상당히 작다는 단점이 있다[5].

전기화학적 일산화탄소 생산 기술은 현재 국내외 다수의 연구진에 의해 활발하게 연구되어 왔다(국내 사례: 차세대 탄소자원화 연구단[6], 유용물질 생산을 위한 CtoX 기술개발 연구단[7]). 전기화학적 이산화탄소 환원을 위한 전해조의 성능개선(예: 선택도/전류밀도/안정성 증가, 과전압 감소)을 위해 크게 촉매와 전해조 구성 관점에서 다양한 연구가 수행되었다. 촉매는 높은 일산화탄소 선택도를 나타내는 은(Ag) 촉매를 주로 사용한다[8]. 구리(Cu) 기반의 촉매는 다양한 탄화수소 제품을 생산할 수 있지만 선택도가 떨어져서 에틸렌과 같은 C2 이상의 제품 생산을 목표로하는 경우에 주로 고려된다[9].

전기화학적 이산화탄소 환원에 사용 가능한 분리막의 경우 양이온 교환 분리막(proton exchange membrane, PEM), 음이온 교환 분리막(anion exchange membrane, AEM), 양극 분리막(bipolar

Table 1. Electrochemical reactions for producing ten value-added chemicals [10].

Product	Chemical reaction	Number of electrons
Carbon monoxide	Cathode: $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ Anode: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + 0.5\text{O}_2$ Overall: $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 0.5\text{O}_2$	2
Formic acid	Cathode: $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$ Anode: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + 0.5\text{O}_2$ Overall: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + 0.5\text{O}_2$	2
Formaldehyde	Cathode: $\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ Anode: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2$ Overall: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCHO} + \text{O}_2$	4
Methanol	Cathode: $\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ Anode: $3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + 1.5\text{O}_2$ Overall: $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 1.5\text{O}_2$	6
Methane	Cathode: $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ Anode: $4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- + 2\text{O}_2$ Overall: $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	8
Ethylene	Cathode: $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ Anode: $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- + 3\text{O}_2$ Overall: $2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2$	12
Ethanol	Cathode: $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$ Anode: $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- + 3\text{O}_2$ Overall: $2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2$	12
Ethane	Cathode: $2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ Anode: $7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- + 3.5\text{O}_2$ Overall: $2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 3.5\text{O}_2$	14
Propanol	Cathode: $3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$ Anode: $9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- + 4.5\text{O}_2$ Overall: $3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 4.5\text{O}_2$	18
Oxalic acid	Cathode: $2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ Anode: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + 0.5\text{O}_2$ Overall: $2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 0.5\text{O}_2$	2

membrane, BPM) 등이 있다. 이 중에서 PEM과 AEM을 대상으로 많은 연구가 진행되어 왔다[8,11]. PEM은 이온전도도와 안정성이 높다는 장점이 있지만 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction)을 가속화하여 일산화탄소의 선택도가 저하된다는 단점이 있다. AEM은 높은 전류밀도에서도 낮은 전압과 높은 일산화탄소 선택도를 보인다. 하지만 안정성이 떨어지고 가격이 비싸다. 또한, cathode로 주입된 이산화탄소의 일부가 OH-와 결합하여 CO₃²⁻ 또는 HCO₃⁻ 형태로 AEM을 통해 anode 쪽으로 넘어가는 이산화탄소 교차(crossover)현상이 발생하는 문제가 있다.

전해조의 시스템 구성은 전해액과 가스 확산 전극(gas diffusion electrode, GDE)의 사용 여부로 나뉜다. 전해액을 사용하면 수용액 상에서 촉매 표면으로의 이산화탄소의 물질전달이 용이하지 않기 때문에 전류밀도를 높이는 데에 한계(100 mA cm⁻² 이하)가

있다[12,13]. 이 문제를 해결하기 위해 GDE를 사용하여 전류밀도를 높이는 방법을 많이 도입하고 있다[14,15]. 하지만 이 경우 cathode 쪽 전해액의 저항 때문에 과전압이 높아지는 단점이 여전히 존재한다. 이 문제는 최근 cathode 쪽 전해액을 사용하지 않는 새로운 전해조 시스템을 구성함으로써 해결하고 있다[16,17].

전기화학적 일산화탄소 생산기술의 성능 및 안정성 향상을 위한 연구 뿐만이 아니라 온실가스 배출량 및 저감 잠재량도 최근 몇몇 연구진에 의해 분석되었다[5,10,16]. 이들 분석의 공통적인 결론은 보다 저렴하고 탄소배출이 적은 전기를 사용하여 일산화탄소를 생산하는 것이 중요하다는 점이다. 하지만 이들 분석에서 도입한 핵심 가정과 접근 방법 등이 서로 상이하고 정보의 투명성이 떨어져서 정량적 분석 결과를 직접적으로 활용하는 데에 제한이 있다. 따라서 보다 투명하고 구체적인 분석을 통해 전기화학적 일산화탄소 생산기술의 온실가스 저감 잠재량을 파악할 필요가 있다.

본 연구에서는 AEM을 도입한 최신 전기화학적 일산화탄소 생산기술의 온실가스 저감 잠재량을 분석하기 위해 온실가스 전과정평가(life cycle assessment, LCA)를 수행했다. 분석 결과를 바탕으로 기술의 경쟁력을 높이고 상용화를 앞당기기 위한 연구개발 방향을 제시했다.

2. 분석 방법

2.1. 대상 공정

본 절에서는 전기화학적 일산화탄소 생산기술의 전과정평가를 수행하기 위한 대상 공정의 특징을 상세하게 서술한다. 공정 규모는 일산화탄소 연 200톤(600 kg d⁻¹) 생산으로 가정했다. 일산화탄소 제품의 순도는 일산화탄소의 주요 소비처 중 하나인 포스젠 공정에 주입할 수 있는 순도인 97 wt.% 이상으로 가정했다.

전기화학적 일산화탄소 생산공정의 성능은 핵심 구성요소인 전해조의 구성 및 촉매 종류에 따라 크게 좌우된다. 본 분석에서는 높은 전류밀도, 높은 Faraday 효율, 낮은 과전압, 그리고 높은 이산화탄소 전환율을 달성할 수 있는 AEM을 도입한 전해조 시스템을 대상 기술로 선정했다[16,17]. 전류밀도는 높을수록 주어진 제품 생산량을 달성하기 위해 필요한 전해조의 면적이 작아지므로 투자비 관점에서 이점이 있다. Faraday 효율(특정 생성물에 대한 전자 전달 관점에서의 환원 효율)이 높을수록 일산화탄소의 선택도가 증가하기 때문에 부생가스 형태의 에너지 및 비용 손실이 줄어든다. Lee et al. [16]는 cathode 전해액을 사용하지 않고 가스 상에서 이산화탄소 환원 반응을 시키는 시스템을 제안했다. 이를 통해 높은 전류밀도(223.1 mA cm⁻²)와 Faraday 효율(93.2%), 그리고 상대적으로 낮은 전압(2.2 V)으로 일산화탄소를 전기화학적으로 생산할 수 있음을 실험적으로 입증하여 보다 높은 온실가스 저감 잠재량을 나타낼 것으로 예상된다.

본 분석에서 참고한 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 블록 흐름도는 Figure 1과 같다. 발전소에서 발생하는 배기가스로부터 아민 기반의 흡식 이산화탄소 포집 기술을 통해 고순도의 이산화탄소를 확보한 후, 탈이온수와 함께 전해조에 주입한다. 전

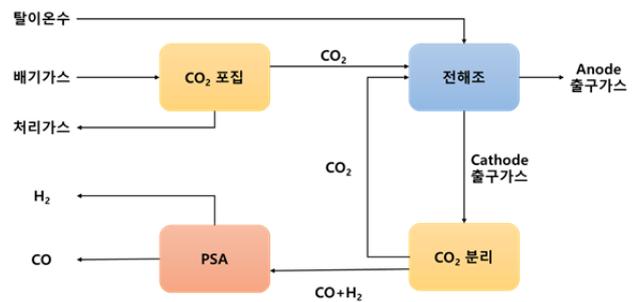
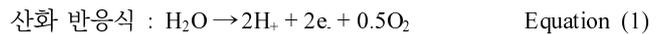
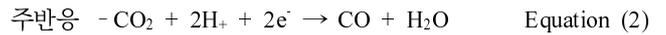


Figure 1 Block flow diagram of electrochemical CO₂ reduction system for carbon monoxide production. The process flow diagram of the corresponding system can be found in Lee et al. [12].

해조의 cathode에서는 아래 전기화학적 환원반응을 통해 일산화탄소와 소량의 수소가 발생한다. Anode에서는 산화반응의 결과로 발생한 산소와 이산화탄소 교차 현상으로 인한 소량의 이산화탄소가 혼합되어 발생한다.



환원 반응식 :



Cathode에서 생성된 일산화탄소와 수소는 미반응 이산화탄소와 함께 전해조에서 배출된다. 일산화탄소 정제는 Lee et al. [16]에서 가장 성능이 좋은 것으로 판별된 분리공정인 아민 기반 흡식 이산화탄소 포집과 압력 순환 흡착(pressure swing adsorption, PSA)기술을 활용한다고 가정했다. 이 분리공정을 통해 대부분의 미반응 이산화탄소를 고순도로 분리한 뒤 환류시켜서 이산화탄소 원료 비용을 크게 절감할 수 있으며 고순도의 일산화탄소를 생산할 수 있다. PSA를 통해 생산된 소량의 고순도 부생수소는 판매한다고 가정했다.

본 분석에 필요한 기초 공정 정보(예: 질량 수지, 에너지 소비량, 장치 용량 등)는 Lee et al. [16]가 수행한 공정모사 결과를 가공하여 계산했다. Lee et al. [16]는 Aspen Plus 모사기를 활용하여 모사한 연간 20만 톤의 일산화탄소를 생산할 수 있는 공정의 스트림 표를 보조자료를 통해 제공한다. 공정 규모를 일산화탄소 연 20만 톤 생산에서 200톤 생산으로 조정하기 위해 Lee et al. [16]가 계산한 질량 흐름과 에너지 소비량의 1,000분의 1에 해당하는 값을 분석에 활용했다.

Table 2는 전체 공정을 구성하는 핵심 요소인 전해조, 이산화탄소 분리장치, 그리고 수소 분리장치의 상세한 정보를 나타낸다. 계산된 전해조 셀 면적은 약 21.3 m²으로, 상용 클로르알칼리(chlor-alkali) 전해조의 셀 면적인 2.7 m² cell⁻¹과 같은 규모의 장치를 가정했을 때 약 8개의 셀로 이루어진 하나의 스택이 필요함을 알 수 있다. 한편, 전해조로 투입된 이산화탄소의 전환율은 55%에 그치기 때문에 cathode 출구가스에 다량의 미반응 이

Table 2. Specifications of the processing units comprising of the electrochemical CO production process [16].

구분	단위	값
전해조		
분리막	-	Sustainion® X37-50 (AEM)
Cathode 촉매	-	Ag (2.0 mg cm ⁻²)
온도	°C	40
압력	bar	1
전류밀도 (일산화탄소)	mA cm ⁻²	223.1
전압	V	2.2
Faraday 효율 (일산화탄소)	%	93.2
Faraday 효율 (수소)	%	3.3
이산화탄소 전환율	%	55.6
이산화탄소 교차(crossover)율	%	10
총 셀 면적	m ²	21.3
총 전력	kW	112
일산화탄소 발생 유량	kg h ⁻¹	24.794
수소 발생 유량	kg h ⁻¹	0.058
산소 발생 유량	kg h ⁻¹	14.197
이산화탄소 분리 장치		
용매	-	Activated MDEA
주입가스 내 이산화탄소 유량	mol s ⁻¹	0.1965
흡수탑 압력	bar	2
탈거탑 압력	bar	1
저압 스팀 소비량	GJ t-CO ₂ ⁻¹	2.81
이산화탄소 포집율	%	99
주입가스 이산화탄소 농도	mol.%	40.4
수소 분리 장치 (PSA)		
흡착제	-	Zeolite 13X
주입가스 유량	Nm ³ h ⁻¹	23.4
주입가스 압력	bar	6
운전 온도	°C	40
수소 회수율	%	85
수소 순도	wt. %	99.99

산화탄소가 포함된다(40.4 mol.%). 이 경우, 메틸디에탄올아민(methyl diethanolamine, MDEA)와 같은 3차 아민을 활용하는 것이 효과적이므로, 본 공정에서는 피페라진(piperazine)과 MDEA의 혼합물인 활성 MDEA(activated MDEA)를 이용한 습식 이산화탄소 포집 기술을 적용해서 미반응 이산화탄소를 분리 후 재사용했다. 미반응 이산화탄소 제거 후 일산화탄소와 함께 존재하는 소량의 수소는 제올라이트(zeolite) 13X 흡착제를 포함한 PSA를 이용하여 고순도로 분리했다.

2.2. 전과정평가

본 절에서는 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 온실가스 저

감 잠재량 분석을 위한 LCA 기법에 대해 간략히 서술한다. 전기화학적 이산화탄소 환원 기술은 제품 생산이 온실가스 저감에 기여할 수 있어야 한다[18]. 대량 기술의 온실가스 저감 잠재량을 정량적으로 분석하기 위해서는 제품 생산의 전 과정에서 직간접적으로 배출되는 온실가스의 양을 정량적으로 분석하기 위한 온실가스 LCA 수행이 필수다[19,20]. LCA는 제품 또는 서비스를 위한 원료 채굴, 운반, 그리고 가공과 제품의 생산, 유통, 사용 및 폐기, 재활용의 모든 단계에서 발생하는 환경오염물질의 배출과 사용되는 자원 및 에너지를 계량화하고 이들의 환경영향을 규명하는 기법이다. ISO 14040에 따르면 LCA는 총 4단계로 구성된다. 1단계에서는 LCA를 수행하는 목적과 범위를 정의해야 한다. 2단계에서는 전과정 목록분석을 통해 평가대상 제품시스템과 관련한 물질과 에너지의 투입 및 산출 데이터를 수집하고 이를 정량화한다. 3단계에서는 전과정 목록분석 결과를 이용하여 제품시스템의 잠재적인 환경영향을 평가하는 과정이다. 4단계에서는 다양한 측면에 대해서 전과정 목록분석 결과뿐만 아니라 전과정 영향평가 결과를 분석하고 환경적으로 큰 기여도를 갖는 주요 인자를 규명한다.

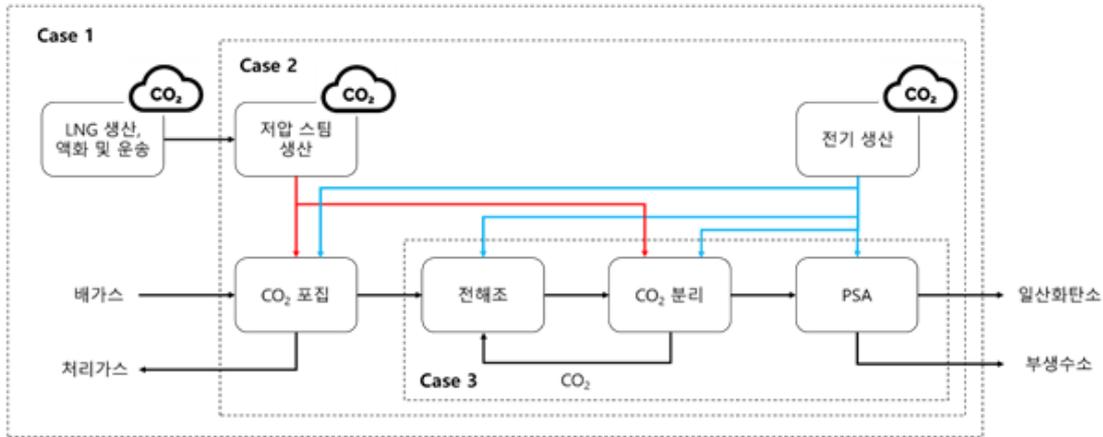
본 분석에서는 LCA를 통해 전기화학적 일산화탄소 생산공정과 화석연료 기반의 일산화탄소 생산공정을 지구온난화영향(global warming impact, GWI) 관점에서 비교하여 온실가스 저감 잠재량을 분석했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 목적 및 범위 정의

본 LCA의 목적은 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 GWI를 화석연료를 가공하여 일산화탄소를 생산하는 기존공정의 GWI와 비교하여 공정 대체(substitution)을 통한 온실가스 저감이 가능한지를 정량적으로 분석하는 것이다. 기능 단위(functional unit, FU)는 일산화탄소 1 kg과 수소 0.002 kg이며, 공정은 대한민국의 내에 설치 및 가동된다고 가정했다. 시스템 경계는 Figure 2와 같이 전기화학적 일산화탄소 생산공정과 화석연료 기반의 기존 일산화탄소 생산공정 각각에 대해 정의하였다. 일산화탄소 생산공정 건설 및 폐기 과정에서의 온실가스 배출량은 본 분석에서는 무시했다. 전기화학적 일산화탄소 생산공정으로부터 부생수소가 소량 생산됨에 따라, 공정한 비교를 위해 화석연료 기반의 일산화탄소 생산공정의 시스템 경계 내에 스팀메탄개질 기반의 소규모 수소생산공정도 포함시켰다. 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 시스템 경계는 총 세 종류로 구분했다. Case 1에서는 액화천연가스 생산단계부터 일산화탄소 및 부생수소 생산 단계까지(cradle-to-gate) 발생하는 온실가스 양을 산정했다. Case 2에서는 시스템 경계를 대한민국의 영토로 제한하였다. 그에 따라 액화천연가스 생산 및 운송 단계에서 발생하는 환경영향은 제외한다. Case 3에서는 전기화학적 일산화탄소 생산공정에서만 발생하는 직접배출 요인만 고려했다. 이산화탄소 포집, 액화천연가스 생산, 운송 및 연소(저압 스팀 생산), 전기 생산 과정에서의 간접배출 요인은 제외한다.

[전기화학적 일산화탄소 생산 시스템]



[화석연료 기반 일산화탄소 생산 시스템]

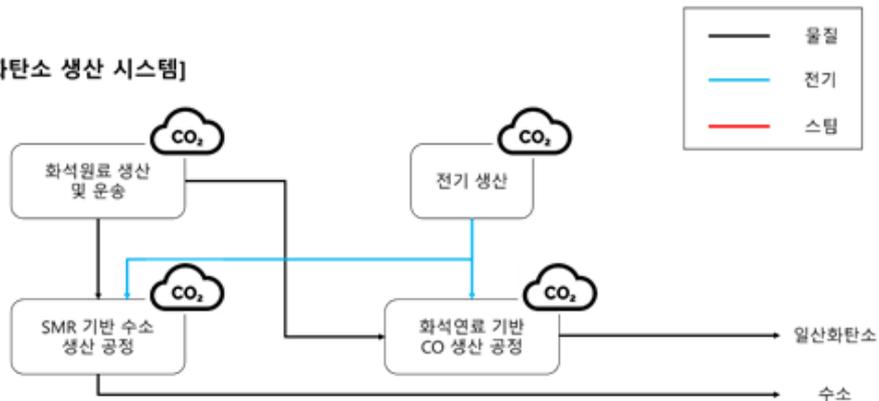


Figure 2. System boundaries of carbon monoxide production via the electrochemical CO₂ reduction route and the conventional route. Three cases are distinguished by dashed lines. CO₂ icons indicate direct and indirect greenhouse gas emission sources.

3.2. 전과정 목록분석

일산화탄소 생산공정의 GWI 계산을 위한 원료 및 에너지 소비량 정보는 기술경제성 평가에서 참고한 물질수지 및 에너지 소비량 정보를 가공하여 확보했다. 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 인벤토리 정보는 Table 3와 같다. 기존 화석연료 기반 일산화탄소 및 수소 생산공정의 원료/에너지 소비량 및 환경물질 배출량 정보는 문헌[5,16,21]과 LCI 데이터베이스 [22]를 참고했다.

3.3. 전과정 영향 평가

전기화학적 일산화탄소 생산 기술의 전과정 영향평가, 특히 GWI를 계산하여 온실가스 저감 잠재량을 분석했다. GWI는 Equation (4)를 통해 계산했다.

$$GWI (kg-CO_2eq FU^{-1}) = \sum \text{직접배출} + \sum \text{간접배출} - \text{이산화탄소 소비} \quad \text{Equation (4)}$$

Table 3. Inventory data of electrochemical CO production system.

구분	단위	값	비고
물질			
이산화탄소 투입량	kg FU ⁻¹	1.911	외부에서 포집 후 공급하는 양
탈이온수 소비량	kg FU ⁻¹	0.100	전해조의 anode로 공급
이산화탄소 배출량	kg FU ⁻¹	0.287	이산화탄소 crossover로 인해 전해조 anode에서 발생
산소 부산물 생산량	kg FU ⁻¹	0.570	전해조 anode에서 발생
에너지원			
전기 소비량	MJ FU ⁻¹	16.556	전해조, 펌프, 압축기에서의 소비에너지 합산
액화천연가스 소비량	MJ FU ⁻¹	3.509	이산화탄소 분리공정에서 소비하는 저압 스팀 생산용
냉수 소비량	kg FU ⁻¹	25.844	

Table 4. Emission factors for the analysis of life cycle greenhouse gas emissions.

구분	단위	값	비고	출처
전기 생산	kg-CO ₂ eq MWh ⁻¹	459.4	2011년 국내 전력부문 배출계수	KPX [23]
액화천연가스 생산 및 운송	kg-CO ₂ eq MJ ⁻¹	0.023	호주 Darwin에서 생산 후 선박으로 일본 오사카로 운송	Skone et al. [24]
액화천연가스 연소	kg-CO ₂ eq MJ ⁻¹	0.051	완전연소 기준	Aspen Plus 계산 결과
포집 이산화탄소	kg-CO ₂ eq kg-CO ₂ ⁻¹	0.84	석탄화력발전소에서 포집 기준	Müller et al. [25]
수소 생산	kg-CO ₂ eq kg-H ₂ ⁻¹	14.32	스팀메탄개질을 통해 생산	Spath and Mann [21]
일산화탄소 생산 - 기존공정 1	kg-CO ₂ eq kg-CO ⁻¹	2.618	건식메탄개질 기반 생산	Lee et al. [16]
일산화탄소 생산 - 기존공정 2	kg-CO ₂ eq kg-CO ⁻¹	1.085	Fuel oil 개질을 통해 생산. 부생수소는 연소하여 공정 내 열에너지로 공급. 국내 산업용 전기 사용 기준.	Althaus et al. [22]
일산화탄소 생산 - 기존공정 3	kg-CO ₂ eq kg-CO ⁻¹	0.598	화석연료 기반 생산. 상세한 생산기술 내역은 확인불가	De Luna et al. [5]

GWI 계산에 참고한 원료 및 에너지원별 배출계수는 Table 4와 같다. 액화천연가스의 경우, 생산 및 운송 단계와 소비 단계에서의 배출량을 구별하기 위해 별도의 배출계수를 가정했다. 기존 방식의 일산화탄소 생산공정의 온실가스 배출계수는 총 세 종류의 GWI 값을 찾아서 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 GWI와 비교했다.

각 Case 별 온실가스 배출/소비량과 이들을 종합한 GWI를 Figure 3에 나타냈다. Cradle-to-gate 시스템 경계에 해당하는 Case 1을 기준으로, 전해조 및 PSA 운전에 필요한 전기에너지 생산과정에서 발생하는 온실가스의 양이 제일 큰 것을 볼 수 있는데, 이는 (1) 전해조의 효율이 충분히 높지 않아서 전해조 운전에 많은 양의 전기에너지가 필요하고 (2) 국내 전력부문의 배출계수(459.4 kg-CO₂eq MWh⁻¹)가 작지 않기 때문이다. 그 다음으로 많은 양을 차지하는 요인은 이산화탄소 소비량이다. 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 총 배출량에서 이산화탄소 소비가 차지하는 비중이 유의미한 수준으로 크다는 것을 알 수 있다. 참고로 일산화탄소 Faraday 효율이 90% 이상으로 충분히 높고 미반응 이산화탄소의 99% 이상을 회수하였다고 가정했기 때문에 본 분석에서 산출한 이산화탄소 소비량은 현실적으로 기대할 수 있는 최댓값에 근접했다고 간주할 수 있다. 기

타 다른 간접배출 요인(액화천연가스 생산, 운송 및 소비과정 + 이산화탄소 배출원에서의 포집과정)은 상대적으로 작은 비중을 나타낸다.

한편, 시스템 경계가 좁아질수록 GWI가 감소하는 것을 볼 수 있다. Case 1에서 Case 2로 좁아질 때는 GWI 값이 8%만 감소한다. 하지만 Case 2에서 Case 3로 변경되면서 간접배출량이 제외되고 사업장 내 이산화탄소 소비량만 포함됨에 따라 GWI는 음수값을 나타냄을 알 수 있다.

Cradle-to-gate 시스템 경계 기준(Case 1)으로 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 GWI를 기존 화석연료 기반의 일산화탄소 생산공정의 GWI와 비교했을 때 Althaus et al. [22]와 Lee et al. [16]의 GWI 값(2.618, 1.085)보다 낮은 것을 알 수 있다. 이는 두 화석연료 기반의 일산화탄소 생산공정을 전기화학적 일산화탄소 생산공정(연 200톤 생산)으로 대체하면 각각 연 323.6 톤과 17 톤의 온실가스를 잠재적으로 저감할 수 있다. 한편, 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 GWI는 De Luna et al. [5]가 제시한 일산화탄소 생산공정의 GWI (0.598)보다 1.67배 높다. 따라서 비교 대상 공정의 종류에 따라 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 온실가스 저감 잠재량이 크게 달라질 수 있다는 것을 의미한다.

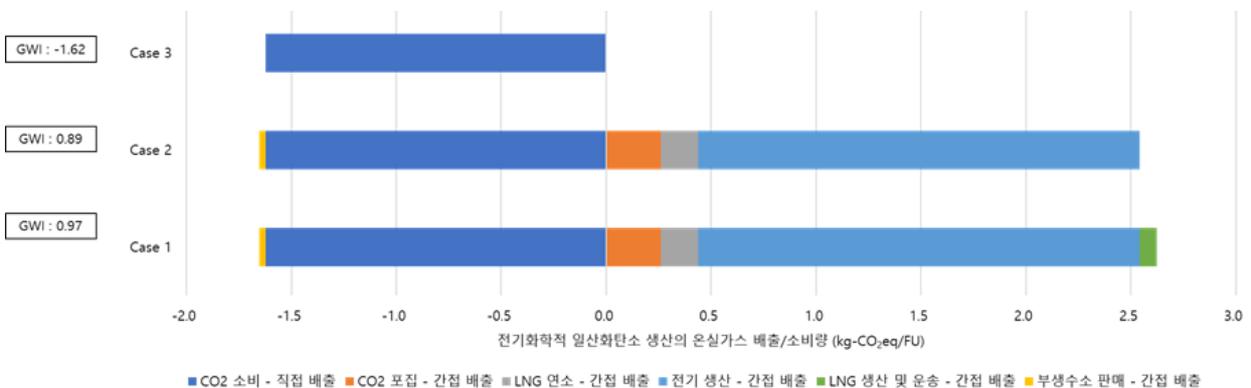


Figure 3. Global warming impacts of three cases of the electrochemical CO production. Negative values indicate the amount of CO₂ fed into the process. GHG emissions in the production and consumption of deionized water and cooling water are neglected.

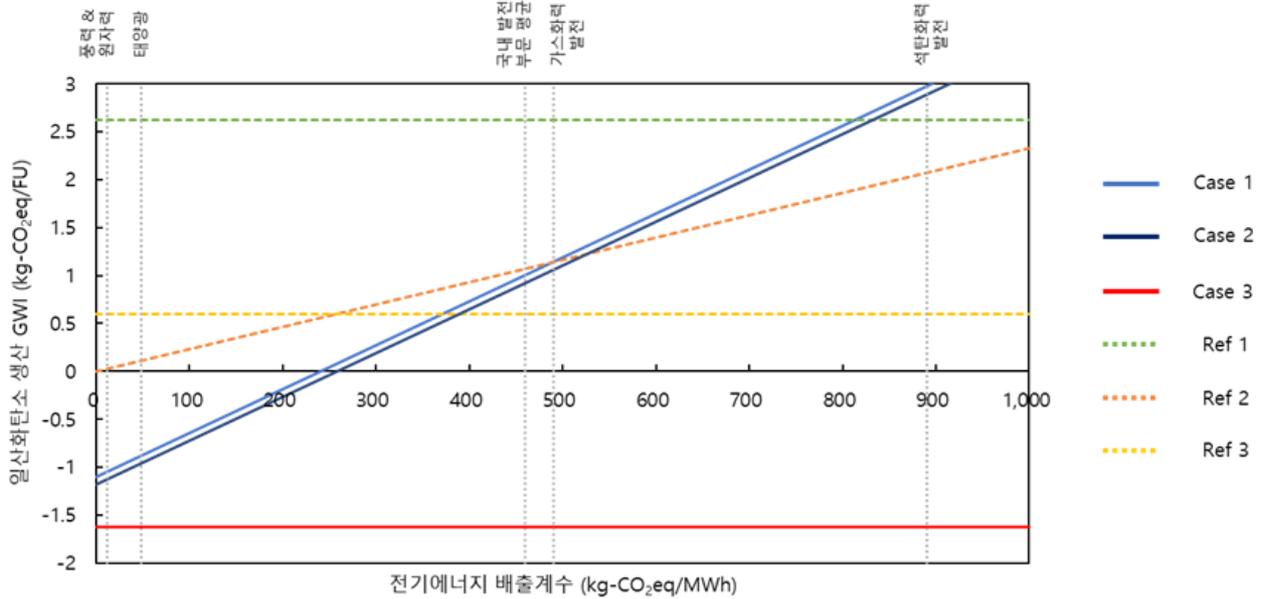


Figure 4. Global warming impacts of the electrochemical CO production and the conventional CO productions depending on the emission factor of electricity. Ref 1 - Steam methane reforming [16]; Ref 2 - Fuel oil reforming [22]; Ref 3 - Fossil fuel-based production [5]. The vertical dashed lines indicate difference sources of electricity [26]. The emission factor of the Korean power grid is taken from KPX (Korea Power Exchange) [23].

3.4. 전과정 해석

전기화학적 일산화탄소 생산공정이 발생시키는 환경영향의 대부분은 전기 생산과정에서 발생한다. 이는 상대적으로 안정적이인 이산화탄소를 에너지 준위가 높은 일산화탄소로 전환하는 과정에서 많은 양의 전기에너지가 소비되기 때문이다. 따라서 전기에너지의 배출계수에 따라서 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 GWI과 온실가스 저감 잠재량이 크게 달라질 수 있다.

전기에너지 배출계수가 달라짐에 따라 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 GWI의 변화를 Case 별로 Figure 4에 나타냈다. 이와 함께 화석연료 기반의 일산화탄소 생산공정 세 종류의 GWI값 변화도 함께 나타냈다. Case 1과 2에 해당하는 시스템 경계 내에서 전기화학적 일산화탄소 생산공정이 발생시키는 GWI는 전기에너지의 배출계수가 감소함에 따라 눈에 띄게 감소함을 볼 수 있다. 전기에너지 배출계수가 260 kg-CO₂eq MWh⁻¹보다 낮은 곳에서 전기화학적으로 일산화탄소를 생산하면 cradle-to-gate 경계 기준(Case 1) 음의 온실가스 배출을 달성할 수 있다. 따라서 기존의 화석연료 기반 일산화탄소 공정을 대체하는 방식이 아닌, 독자적인 공정 건설 및 운전을 통한 온실가스 저감(=음의 온실가스 배출)을 달성하기 위해서는 국내 발전부문의 배출계수가 현재의 57% 수준으로 낮아져야 한다.

세 종류의 화석연료 기반의 일산화탄소 생산공정과 비교했을 때 전기에너지의 배출계수가 360 kg-CO₂eq MWh⁻¹보다 낮아지면 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 GWI는 세 종류의 기존공정의 GWI보다 낮아짐을 알 수 있다. 반대로 전기에너지의 배출계수가 820 kg-CO₂eq MWh⁻¹보다 커지면(예: 석탄화력발전) 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 GWI는 모든 화석연료 기반 일산화탄소 생산공정의 GWI보다 더 커짐에 따라 온실가스 저감이 불가능해진다.

한편 Althaus et al. [22]은 1 kg의 일산화탄소를 fuel oil 개질을 통해 생산 시 소요되는 전기소비량을 밝히고 있다. 이에 따라 전기에너지 배출계수가 달라짐에 따라 해당 공정의 GWI도 변하게 된다. 다만, 이 화석연료 기반 공정의 GWI 변화 정도는 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 GWI 변화보다는 작다. Cradle-to-gate 시스템 경계 기준으로 배출계수가 약 490 kg-CO₂eq MWh⁻¹되는 지점에서 두 공정의 GWI가 교차한다. 이에 반해, 나머지 참고문헌[5,16]에서 제시한 값들은 대상 공정의 GWI만을 밝히고 있기 때문에 전기에너지 배출계수 변화에 따른 공정 전체의 GWI 변화를 계산할 수가 없다는 한계가 있다. 따라서, 기존의 일산화탄소 생산공정의 상세한 인벤토리 정보를 바탕으로 GWI 값을 보정해서 전기화학적 일산화탄소 생산공정의 온실가스 저감 잠재량을 보다 정확하게 분석해야 한다.

4. 결론

본 분석에서는 전기화학적 이산화탄소 환원을 통한 일산화탄소 생산공정의 온실가스 저감 잠재량을 분석하기 위해 전과정평가를 수행했다. Cathode 전해액을 사용하지 않는 AEM 기반의 전해조 시스템과 일산화탄소 정제공정의 개념설계 결과를 바탕으로 다양한 관점에서 해당 기술을 분석하였다.

전과정평가 수행을 통해 국내 발전부문의 배출계수를 바탕으로 전기화학적 일산화탄소 생산기술의 GWI를 여러 시스템 경계에 대해 계산했다. GWI 값은 시스템 경계에 따라 크게 달라지는데, 일산화탄소 생산공정에서의 직접배출만을 고려하는 경우 음의 온실가스 저감이 가능하다. 하지만 cradle-to-gate 시스템 경계를 기준으로 전기에너지 배출계수가 현재 국내 발전부문의 배출계수보다 절반 가까이 낮아져야만 독자적인 온실가스 저감을 달성할 수 있다. 한편, 화석연료 기반의 일산화탄

소 생산공정을 전기화학적 일산화탄소 생산공정으로 대체함으로써 달성 가능한 온실가스 저감 잠재량은 비교대상 공정의 GW에 따라 달라질 수 있다. 본 분석에서 접근 가능한 화석연료 기반의 일산화탄소 생산공정 정보는 상세한 분석을 수행하기에 충분하지 않았다. 따라서 보다 정확한 온실가스 저감 잠재량 산정을 위해서는 추가 분석이 요구된다.

향후 전기화학적 일산화탄소 생산기술의 경쟁력을 높이기 위해서는 우선적으로 전해조의 과전압을 낮춰서 전기생산 과정에서 간접배출량을 줄여야 한다. 또한 저렴한 가격으로 배출계수가 낮은 전기를 구매할 수 있는 지역에서 전기화학적으로 일산화탄소를 생산하는 것이 바람직할 것이다. 만약 태양광 또는 풍력발전에서 생산되는 전기를 직접적으로 활용하는 경우, 전기에너지 공급량이 시간에 따라 달라지기 때문에 전기화학적 일산화탄소 생산공정을 유연하게 운전하는 전략을 도입할 필요도 있을 것이다.

한편, 본 분석에서는 전해조에서 발생하는 산소 부산물을 대기로 배출한다고 가정했다. 산소의 시장가격은 수소나 일산화탄소와 비교해서 많이 떨어지지만 기존의 고순도 산소를 상업적으로 생산하기 위해서는 전기 다소비 공정인 공기분리장치를 이용해야 한다. 따라서 상업용 산소생산을 전기화학적 일산화탄소 생산공정으로부터 얻을 수 있는 산소로 대체함으로써 온실가스를 추가로 저감할 수 있을 것이다.

감 사

본 과제(결과물)는 2021년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다(2021RIS-004).

References

- Global Monitoring Laboratory, "Trends in Atmospheric Carbon Dioxide," 2022. [Online]. Available: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>. [Accessed: 25-Feb-2022].
- Choi, J.-N., Chang, T. S., and Kim, B.-S., "Recent Development of Carbon Dioxide Conversion Technology," *Clean Technol.*, **18**(3), 229-249 (2012).
- Bierhals, J., "Carbon Monoxide," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 565-582 (2001).
- Chae, S. Y., Lee, S. Y., Han, S. G., Kim, H., Ko, J., Park, S., Joo, O.-S., Kim, D., Kang, Y., Lee, U., Hwang, Y. J., and Min, B. K., "A perspective on practical solar to carbon monoxide production devices with economic evaluation," *Sustain. Energy Fuels*, **4**(1), 199-212 (2020).
- Luna, P. D., Hahn, C., Higgins, D., Jaffer, S. A., Jaramillo, T. F., and Sargent, E. H., "What would it take for renewably powered electrosynthesis to displace petrochemical processes?," *Science (80-.)*, **364**(6438), eaav3506, (2019)
- KRICT, "Next Generation Carbon Upcycling Project Group," 2022. [Online]. Available: <https://ncup.kRICT.re.kr/>. [Accessed: 15-Jan-2022].
- KIST, "Carbon to X Technical Development Research Group," 2020. [Online]. Available: <http://www.ctx.or.kr/>. [Accessed: 15-Jan-2022].
- Lu, Q., Rosen, J., Zhou, Y., Hutchings, G. S., Kimmel, Y. C., Chen, J. G., and Jiao, F., "A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction," *Nat. Commun.*, **5**(1), 3242 (2014)
- Dinh, C.-T., Burdyny, T., Kibria, M. G., Seifitokaldani, A., Gabardo, C. M., Garcia de Arquer, F. P., Kiani, A., Edwards, J. P., De Luna, P., Bushuyev, O. S., Zou, C., Quintero-Bermudez, R., Pang, Y., Sinton, D., and Sargent, E. H., "CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface," *Science (80-.)*, vol. 360, no. 6390, 783-787 (2018)
- Roh, K., Bardow, A., Bongartz, D., Burre, J., Chung, W., Deutz, S., Han, D., Heßelmann, M., Kohlhaas, Y., König, A., Lee, J.S., Meys, R., Völker, S., Wessling, M., Lee, J.H., and Mitsos, A., "Early-stage evaluation of emerging CO₂ utilization technologies at low technology readiness levels," *Green Chem.*, **22**(12), 3842-3859 (2020).
- Kim, Y.E., Kim, B., Lee, W., Ko, Y.N., Youn, M.H., Jeong, S.K., Park, K.T., and Oh, J., "Highly tunable syngas production by electrocatalytic reduction of CO₂ using Ag/TiO₂ catalysts," *Chem. Eng. J.*, **413**, 127448 (2021)
- Lee, H.-E., Yang, K.D., Yoon, S.M., Ahn, H.-Y., Lee, Y.-S.Y., Chang, H., Jeong, D.H., Lee, Y.-S., Kim, M.Y., and Nam, K.T., "Concave Rhombic Dodecahedral Au Nanocatalyst with Multiple High-Index Facets for CO₂ Reduction," *ACS Nano*, **9**(8), 8384-8393 (2015)
- Rosen, J., Hutchings, G. S., Lu, Q., Forest, R. V., Moore, A., and Jiao, F., "Electrodeposited Zn Dendrites with Enhanced CO Selectivity for Electrocatalytic CO₂ Reduction," *ACS Catal.*, **5**(8), 4586-4591 (2015)
- Song, J., Song, H., Kim, B., and Oh, J., "Towards Higher Rate Electrochemical CO₂ Conversion: From Liquid-Phase to Gas-Phase Systems," *Catalysts*, **9**(3), 224 (2019)
- Kutz, R. B., Chen, Q., Yang, H., Sajjad, S. D., Liu, Z., and I. Masel, R., "Sustainion Imidazolium-Functionalized Polymers for Carbon Dioxide Electrolysis," *Energy Technol.*, **5**(6), 929-936 (2017)
- Lee, J., Lee, W., Ryu, K.H., Park, J., Lee, H., Lee, J.H., and Park, K.T., "Catholyte-free electroreduction of CO₂ for sustainable production of CO: concept, process development, techno-economic analysis, and CO₂ reduction assessment," *Green Chem.*, **23**(6), 2397-2410 (2021).
- Lee, W., Kim, Y. E., Youn, M. H., Jeong, S. K., and Park, K. T., "Catholyte-Free Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate," *Angew. Chemie Int. Ed.*, **57**(23), 6883-6887 (2018).
- Roh, K., Lim, H., Chung, W., Oh, J., Yoo, H., Al-Hunaidy,

- A.S., Imran, H., and Lee, J.H., "Sustainability analysis of CO₂ capture and utilization processes using a computer-aided tool," *J. CO₂ Util.*, 26, 60-69 (2018)
19. Müller, L. J., Kästelhön, A., Bachmann, M., Zimmermann, A., Sternberg, A., and Bardow, A., "A Guideline for Life Cycle Assessment of Carbon Capture and Utilization," *Front. Energy Res.*, 8(1), (2018)
 20. Choi, J. N., Ahn, J. J., Park, P. J., Lee, J. J., Lee, K. W., and Jang, B. W., "Techno-Economic Assessment & Life Cycle Assessment Guidelines for CO₂ Utilization," Technical report, Available: <https://co2platform.kriect.re.kr/lca/view/id/276#u> [Assessed: 01-Jan-2022] (2019)
 21. Spath, P. L., and Mann, M. K., "Life Cycle Assessment of Renewable Hydrogen Production via Wind / Electrolysis," National Renewable Energy Laboratory, Technical report, NREL/MP-560-35404 (2004)
 22. Althaus, H., Chudacoff, M., Hischer, R., Jungbluth, N., Osses, M., Primas, A., and Hellweg, S., "Life cycle inventories of chemicals.ecoinvent report No.8, v2.0.," *Final Rep. ecoinvent data*, (2007).
 23. Korea power exchange, "Emission factors of the Korean power generation sector," 2021. [Online]. Available: <https://www.kpx.or.kr/www/contents.do?key=222%0A>. [Accessed: 21-Sep-2021].
 24. Skone, T. J., Cooney, G., Jamieson, M., Littlefield, J., and Marriott, J., "Life Cycle Greenhouse Gas Perspective on exporting liquefied natural gas from the United States," National Energy Technology Laboratory, Technical report, DOE/NETL-2014/1649 (2014)
 25. Müller, L.J., Kästelhön, A., Bringezu, S., McCoy, S., Suh, S., Edwards, R., Sick, V., Kaiser, S., Cuéllar-Franca, R., El Khamlichi, A., Lee, J.H., von der Assen, N., and Bardow, A., "The carbon footprint of the carbon feedstock CO₂," *Energy Environ. Sci.*, 13(9), 2979-2992 (2020).
 26. Schlömer, S., Bruckner, T., Fulton, L., Hertwich, E., McKinnon, A., Perczyk, D., Roy, J., Schaeffer, R., Sims, R., Smith, P., and Wiser, R., "Annex III: Technology-specific cost and performance parameters," in *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. (2014)