

금속산화물이 담지된 γ -Al₂O₃ 촉매상에서 가수분해에 의한 SF₆의 촉매분해박현규, 박노국, 이태진*, 권원태[†], 장원철[†]영남대학교 화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1
[†](주)코캣

153-801 서울특별시 금천구 가산동 60-18

(2012년 2월 27일 접수; 2012년 3월 22일 수정본 접수; 2012년 3월 23일 채택)

Catalytic Decomposition of SF₆ by Hydrolysis over γ -Al₂O₃ Supported Metal Oxide CatalystsHyeon-Gyu Park, No-Kuk Park, Tae Jin Lee*, Won-Chul Chang[†], and Won-Tae Kwon[†]School of Chemical Engineering, Yeungnam University
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea
[†]KOCAT Inc.

60-18 Gasan-dong, Geumchon-ku, Seoul 153-801, Korea

(Received for review February 27, 2012; Revision received March 22, 2012; Accepted March 23, 2012)

요 약

본 연구에서는 SF₆ 가수분해를 위하여 사용되는 γ -Al₂O₃의 안정성을 개선하기 위하여 조촉매를 조사하였다. SF₆의 가수분해과정에서 γ -Al₂O₃의 결정상은 α 상으로 전환된다. 여러 가지 금속산화물이 조촉매로 적용되었으며, 1, 5, 10 wt%의 Ga, Mg, Zn가 함침법에 의해서 γ -Al₂O₃의 표면에 담지 되었다. 특히, 산화아연이 담지된 촉매가 높은 활성을 가지고 이들의 결정상 변화가 없음을 촉매활성실험과 XRD분석으로 확인되었다. 이들 결과로부터 SF₆의 촉매분해반응에서 ZnO를 촉매의 표면에 담지하여 γ -Al₂O₃의 촉매적 안정성이 향상됨을 알 수 있었다.

주제어 : SF₆의 가수분해, 감마-알루미나, 상전이, 촉매의 안정성, 조촉매

Abstract : In order to improve the stability of γ -Al₂O₃ on hydrolysis of SF₆, the catalytic promoters were investigated in this study. The crystal phase of γ -Al₂O₃ is transformed to their α -phase during hydrolysis of SF₆. Various metal oxides were applied as the promoter material that is Ga, Mg, and Zn and the promoter of 1, 5, and 10 wt% was impregnated over γ -Al₂O₃ by the impregnation method. Specially, it were confirmed in the catalytic activity tests and XRD analysis that ZnO/ γ -Al₂O₃ catalyst had the high activity for decomposition of SF₆ by catalytic hydrolysis and the crystal phase of ZnO promoted γ -Al₂O₃ was not transformed. From these results, it could be known that the stability of γ -Al₂O₃ is enhanced with the catalytic promotion of ZnO impregnated over the surface of catalyst.

Keywords : Hydrolysis of SF₆, γ -Al₂O₃, Transformation, Stability, Promoter

1. 서 론

SF₆ (sulfur hexafluoride)는 정상 상태에서 비활성, 무독성, 난연성, 비폭발성 등으로 화학적, 열적 안정성을 지니며 특히 상온뿐만 아니라 고온에서도 높은 절연내력 등의 전기부성효과를 나타내어 고전압 전력기기의 절연매체로 사용되어 전력기기의 소형화 및 고성능화에 기여해 온 물질이다. 그러나 SF₆

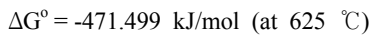
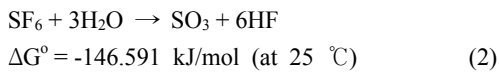
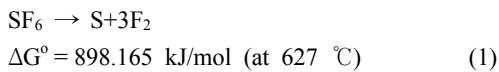
는 적외선 흡수력이 크고 화학적 안정성 등으로 인해 지구 대기권 영역에서 쉽게 제거되지 않고 오존을 분해하는 이유로 인해 현재 지구 온난화(global warming) 문제와 관련하여 감축대상 물질로 규정되어 있다. 이와 같은 상황에서 지구온난화에 영향을 미치는 대표적인 온실가스인 이산화탄소보다 지구 온난화 지수(global warming potential, GWP)가 23,900배 높은 SF₆의 사용 및 폐기 규제에 대응한 사용량, 배출량, 폐기량 등의 전 단계 데이터베이스 구축이 필요하며, SF₆에 대한 회수 및 분리를 통한 효율적 재생 및 이용 그리고 재생 불가능한 SF₆ 포함 불순물에 대한 산화반응을 위주로 한 처리방법의 기

* To whom correspondence should be addressed.

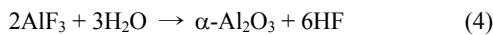
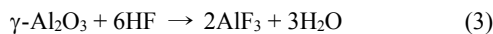
E-mail: tjlee@ynu.ac.kr

슬개발이 요구된다.

SF₆을 처리할 수 있는 방법으로는 분리, 회수, 분해 등이 있으며, 최근에는 상대적으로 저 농도인 SF₆을 처리하기 위해 연소, 열분해, 플라즈마분해 및 촉매분해 등에 초점이 맞추어지고 있다[1]. 일반적으로 발전소의 송전 스위치에서 배출되는 SF₆의 농도는 90% 정도로 높은 수준이므로 분리 및 회수하여 재사용되며, 회수되지 않고 유출되는 80% 수준의 SF₆는 장비의 손상을 막기 위하여 약 0.5~1.5 vol% 수준으로 희석한 후 분해반응에 의해서 처리된다. SF₆는 물리적으로 안정한 기체이지만 수분, 질소, 실리콘, 산소, 수소, 대기 등이 공존하는 환경에서 전기적/열적으로 분해될 때 발생하는 생성물은 모두 독성이 있으며 상당한 부식성을 가지고 있다. 불소 및 황을 포함하는 독성 생성물로는 S₂O₁₀, CF₄, COF₂, F₂, HF, H₂S, NF₃, F₂O, SiF₄, SO₂, S₂F₁₀, SF₄, SO₂F₂, SOF₄, S₂O₂F₁₀ 등이 있다 [2-7]. SF₆의 직접분해는 식 (1)에 나타난 것과 같이 비자발적 반응이며, 매우 안정하지만 촉매 분해 반응은 식 (2)와 같이 가수분해반응에서 자발적 반응으로 전환시킬 수 있으며, 고온일수록 분해가 용이하다.



SF₆는 고체산 촉매 상에서 잘 분해되며, 이 중에서도 γ-Al₂O₃가 가장 많이 이용되고 있다. 그러나 고온에서 수행되는 촉매 분해 반응에서는 촉매의 열적 안정성을 저하시켜 식 (3) 및 (4)와 같이 촉매의 결정구조가 변화되어 SF₆ 촉매분해를 위한 촉매 활성이 저하된다.



본 연구에서는 SF₆ 촉매분해 반응에서 촉매 변형을 방지하고 촉매 안정성을 높이기 위해 γ-Al₂O₃ 촉매의 표면에 금속산화물을 담지 시켰으며, 여러 가지 금속산화물들 중에 촉매의 활성 및 안정성 개선에 영향을 미치는 성분을 찾고자 하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

본 연구에서는 SF₆ 분해를 위한 촉매로 가장 많이 이용되는 γ-Al₂O₃를 기반으로 그들의 표면에 금속산화물을 담지하기 위하여 Figure 1에 나타난 순서에 따라 함침법으로 촉매를 제조하였다[8,9]. 100~200 μm로 분쇄된 상용 γ-Al₂O₃ (Strem chemical Co. 99+)에 전구물질로 gallium nitrate (Aldrich Co.

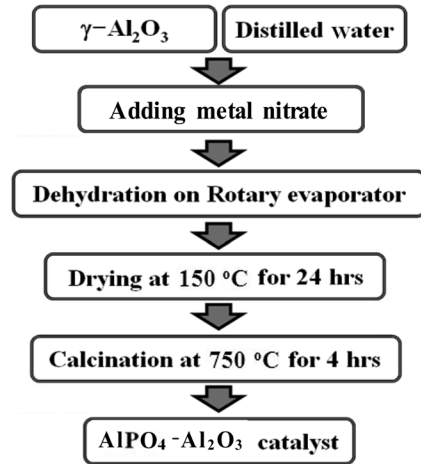


Figure 1. Procedure for preparation of metal oxide-Al₂O₃ catalysts by impregnation method.

99.9%), magnesium nitrate (Aldrich Co. 99.5+%) 그리고 zinc nitrate (Aldrich Co. 99.999%)를 사용하여 Ga, Mg, 그리고 Zn을 각각 함침법으로 담지 시켰다. 이들 혼합물에서 수분을 제거하여 고체 지지체에 조촉매를 담지하기 위하여 진공회전증발기(rotary vacuum evaporator)를 사용하였으며, 수분제거를 위하여 항온조의 온도를 45 °C로 유지하였으며, 2 h 동안 교반한 후 진공조작으로 수분을 제거하였다. 담지된 금속산화물의 함량은 1, 5, 10 wt%로 변화시켜 담지량에 따른 촉매 활성을 비교하고자 하였다. 제조된 촉매는 110 °C에서 24 h 동안 건조하고, 700 °C에서 4 h 동안 소성한 후 반응실험에 사용하였다.

2.2. SF₆ 촉매분해 실험

SF₆ 분해를 위한 촉매반응장치를 Figure 2에 나타내었다. SF₆ 분해 장치는 고정층 촉매 반응기를 중심으로 전단에는 MFC (mass flow controller, Brooks 5820E)와 밸브(valve)들로 이루어진 기체반응물의 유량조절장치와 반응물로 사용되는 H₂O를 일정하게 공급하기 위한 실린지 펌프(syringe pump, KD scientific) 그리고 증기 발생기로 구성되어 있다. 증기 발생기에는 가열이 가능한 가열밴드가 장착되어 H₂O를 기화시키는 동시에 증기와 기체 혼합물을 원활하게 혼합하기 위한 혼합기로 사용되었다.

반응기는 부식에 강한 합금재질인 Inconel-600 1/2 인치 관을 사용하였으며, 반응기에 충전된 촉매층에 열전대를 설치하여 온도를 조절하였다. 또한 반응기는 수직형 전기로를 통과하도록 수직으로 설치하였으며, 분해 생성물에 의한 배관의 막힘과 장비 손상을 방지하기 위하여 반응기 후단과 분석장비 사이는 테프론 재질의 튜브로 연결된 NaOH 수용액 트랩과 냉각 트랩을 설치하였다.

반응물질은 N₂를 밸런스로 사용하여 0.5 vol% SF₆ (5,000 ppm), 12.5 vol% H₂O로 선정하였다. 촉매분해반응은 650, 700 °C에서 수행하였으며 공간속도는 20,000 ml/g-cat·h로 고정하였다. 반응 전과 후에 얻어지는 반응물 및 생성물들은 Hayesep

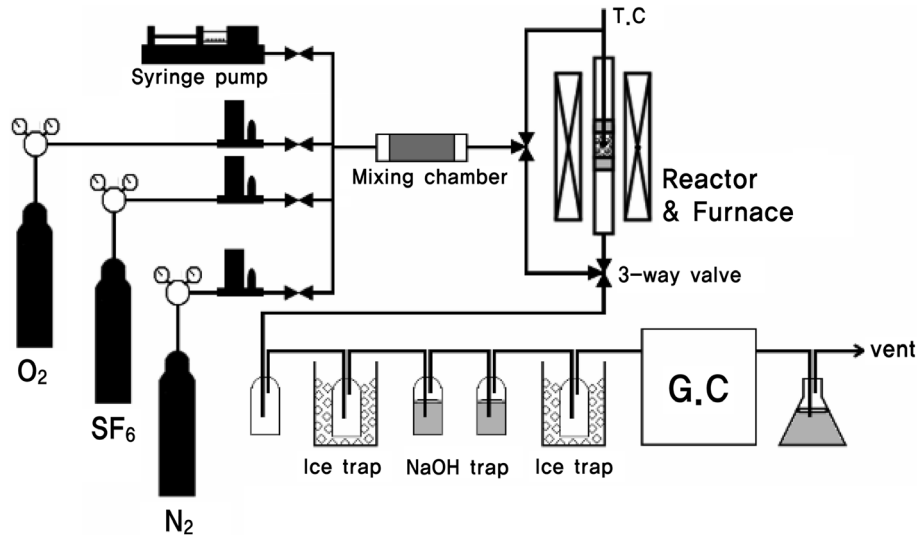


Figure 2. Schematic diagram of experimental apparatus for catalytic decomposition of SF_6 .

Q (8 ft-length, 1/2 inch-O.D)칼럼과 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 기체크로마토그래피(Donam Ins., DS6200 model)를 반응기 후단과 온라인으로 연결하여 실시간으로 정성 및 정량분석 하였다. SF_6 전화율은 식 (5)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{Conversion of } \text{SF}_6 = (\text{F}_{\text{SF}_6\text{-in}} - \text{F}_{\text{SF}_6\text{-out}}) / \text{F}_{\text{SF}_6\text{-in}} \times 100 \quad (5)$$

2.3. 촉매의 특성 분석

반응 전후 촉매의 결정구조 변화를 살펴보기 위해 XRD (X-ray Diffractometer, PANalytical Division) 분석을 수행하였다. 전압과 전류는 40 kV, 30 mA이고, 0.16 degree/min의 주사스캔 속도, $2\theta = 15\text{-}80^\circ$ 의 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SF_6 분해용 촉매 비교

SF_6 의 가수분해반응은 고체산 촉매상에서 일어나는 것으로 알려져 있으나, 몇몇 연구자는 고체산의 산점이 촉매활성에 미치는 영향이 없다고 주장하고 있다. 이에 본 연구에서는 산점의 세기가 다른 것으로 잘 알려져 있는 고체산 촉매를 이용하여 SF_6 분해를 위한 촉매활성을 비교하였다. 실험에 사용한 촉매는 zeolite 13X, AlPO_4 그리고 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이며, 이들 촉매를 관형반응기에 충전하여 고정화 한 후, 반응온도 700°C 에서 반응물을 $\text{SF}_6 : \text{H}_2\text{O} = 0.5 : 12.5$ 의 부피비(vol%)로 공급하였다. 이때 공간속도는 $20,000 \text{ ml/g-cat}\cdot\text{h}$ 으로 고정하였다. 각 고체산 촉매상에서 SF_6 가수분해반응으로부터 얻어진 SF_6 전화율 Figure 3에 나타내었다. 실험결과에서 확인할 수 있듯이 상대적으로 산도가 높은 것으로 알려져 있는 zeolite-13X의 촉매활성은 매우 낮은 것으로 확인되었으며, 알루미늄이나 인산으로 처리하여 합성된 AlPO_4 의 경우에도 매우 낮은 촉매활성을 나타내었다. 반면, 상대적으로 낮은 산세기를 가진 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 촉

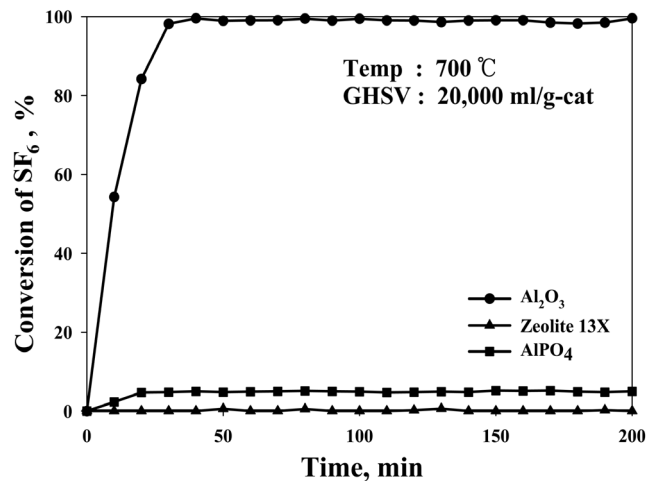


Figure 3. Conversion of SF_6 on Solid-acid catalyst at 700°C and GHSV of $20,000 \text{ ml/g-cat}\cdot\text{h}$.

매활성은 매우 높은 것으로 나타났다. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 zeolite-13X나 AlPO_4 에 비하여 낮은 산세기를 가지는 것으로 잘 알려져 있다 [10]. 이와 같은 결과는 고체산 촉매의 산 세기와 SF_6 가수분해를 위한 촉매의 활성은 관계가 없음을 의미한다. 여전히 무엇이 촉매의 활성에 영향을 미치는지 명확하지 않지만, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 높은 촉매활성을 가진 것은 분명하다고 할 수 있다. 그럼에도 불구하고 선행연구의 결과에 따르면 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 SF_6 가 가수분해에 높은 전화율을 보이지만, 반응 후 촉매가 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 결정구조가 변화되어 촉매 비활성화를 초래하는 것이 확인된 바 있다[11]. 그러므로 촉매의 안정성을 개선하여 촉매의 성능을 향상시키기 위해 조촉매가 적용되어야 한다.

3.2. 조촉매의 적용에 따른 촉매의 활성변화

SF_6 가수분해에서 촉매의 상 변화를 방지하기 위해 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 금속산화물을 담지 시켰다. 조촉매로 10 wt%의 Ga, Mg, Zn

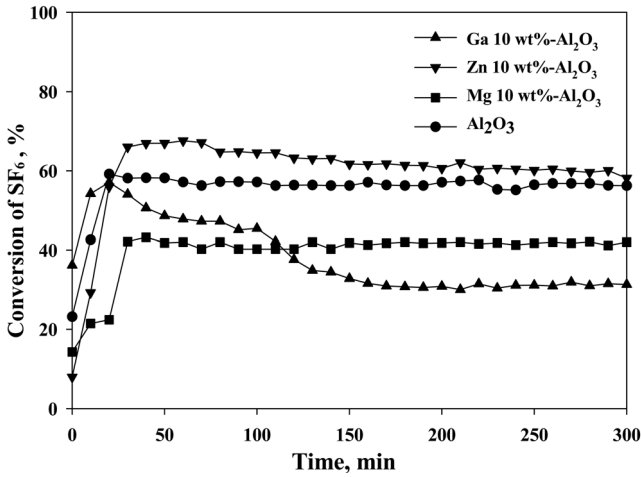


Figure 4. Conversion of SF₆ on 10 wt% metal-Al₂O₃ catalysts at 650 °C and GHSV of 20,000 ml/g-cat·h.

산화물이 담지된 촉매에 대하여 SF₆ 가수분해 실험을 수행하였으며, 반응경과시간에 대한 SF₆ 전환율을 Figure 4에 나타내었다. 이 실험은 반응온도를 650 °C, 20,000 ml/g-cat·h의 공간속도(GHSV)에서 수행하였는데, 이는 γ -Al₂O₃의 SF₆분해 효율이 높기 때문에 조촉매의 영향을 전환율로부터 관찰하기에 어렵기 때문에 부득이 촉매의 활성을 낮춘 상태에서 상호 비교하고자 하였다.

반응온도를 650 °C로 낮춘 상태의 SF₆ 전환율은 약 60% 정도 수준에서 유지되었다. 조촉매의 적용에 따라 촉매의 성능은 다르게 나타났다. Ga를 적용한 경우에는 초기 20 min 동안 약 58% 정도의 SF₆ 전환율을 나타내었으나, 이후 전환율이 급격히 감소되어 150 min 후부터 32% 수준으로 안정적으로 유지되었다. 즉 비활성화가 진행되었지만, 낮은 전환율에서 안정적으로 유지되는 것으로 판단된다. Mg와 Zn을 조촉매로 적용한 경우에는 비활성화로 볼 수 있는 활성저하가 나타나지 않았으나, Mg를 적용한 경우에는 γ -Al₂O₃ 상에서 얻어진 결과보다 낮은 전환율을 나타내었으며, Zn을 적용한 경우는 오히려 높은 전환율을 나타내었다. 일반적으로 어떠한 성분을 조촉매로 담지하였을 경우, 조촉매로서의 기능을 가지지 못하는 경우에는 촉매 활성점을 덮어 오히려 활성을 낮추는 결과를 초래할 수 있다. Mg의 경우가 이에 해당되는 것으로 판단된다. 그러나 아연의 경우에는 분명히 촉매의 활성이 증가되는 것이 확인되었으며, 이는 산화아연이 조촉매로서의 촉매기능을 가졌다고 할 수 있는 결과이다. Park et al[8]은 CF₄의 분해반응에서 산화아연을 조촉매로 적용하여 비활성화를 억제하였다고 보고한 바 있다. 여전히 산화아연이 어떠한 촉매적 작용으로 활성을 개선하였는지 확인할 수 없지만, SF₆의 가수분해에서도 촉매적 기능성 가지는 것으로 확인되었다. 한편, 조촉매의 담지량에 따른 촉매활성을 비교하기 위하여 각 촉매를 사용하여 얻어진 SF₆ 전환율을 Figure 5에 나타내었다. 조촉매로 아연과 갈륨을 사용한 경우에는 담지량이 5 wt% 정도에서 가장 높은 촉매활성을 나타내었고 담지량을 증가시킨 경우에는 오히려 촉매활성이 감소되었다. 이는 조촉매로서의 기능을 가지기 위한 최적

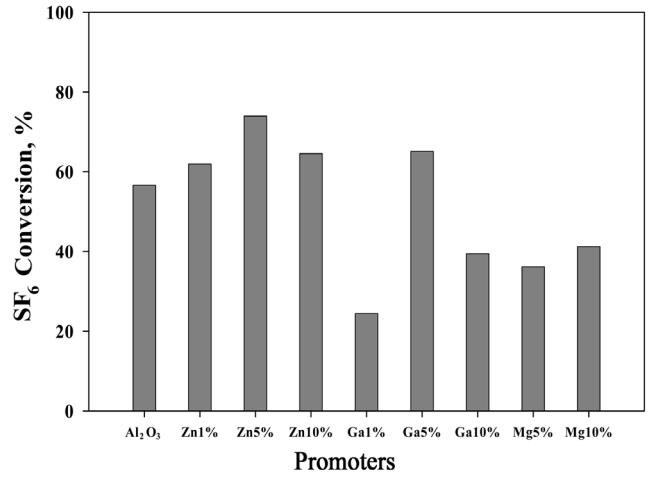


Figure 5. Conversion of SF₆ over metal-Al₂O₃ catalysts after reaction for 100 min at 650 °C and GHSV of 20,000 ml/g-cat·h.

조건이 5 wt% 정도인 것을 의미한다. 특이한 것은 Ga를 조촉매로 사용한 경우에 담지량에 따라 전환율의 차이가 큰 것으로 확인되었는데, 이는 Ga도 조촉매로서의 기능이 있음을 의미한다. 그러나 앞서도 확인된 바와 같이 비활성화가 진행되기 때문에 적절한 조촉매로 선정되지 못하였다. 조촉매의 함량 조절로부터 얻어진 결과에서도 γ -Al₂O₃의 표면에 산화아연을 담지한 촉매가 가장 높은 촉매활성을 나타내는 것으로 확인되었다.

상대적으로 높은 촉매활성을 나타낸 산화아연을 담지시킨 촉매의 반응시간 경과에 따른 SF₆ 전환율을 담지량에 따라 구분하여 Figure 6에 나타내었다. 이 실험은 650 °C에서 수행되었으며, 공간속도는 20,000 ml/g-cat·h로 고정하였다. 초기활성이 가장 높은 것으로 나타난 5 wt% ZnO/ γ -Al₂O₃ 촉매의 초기 SF₆ 전환율은 약 80% 정도였으나, 반응시간의 경과에 따라 65%까지 SF₆ 전환율이 차츰 감소되었다. 아연의 담지량이 낮거나 더 높은 경우에는 초기활성이 상대적으로 약간 낮게 유지되었으나, 비활성화 속도는 감소되었다. 이는 고온에서 산

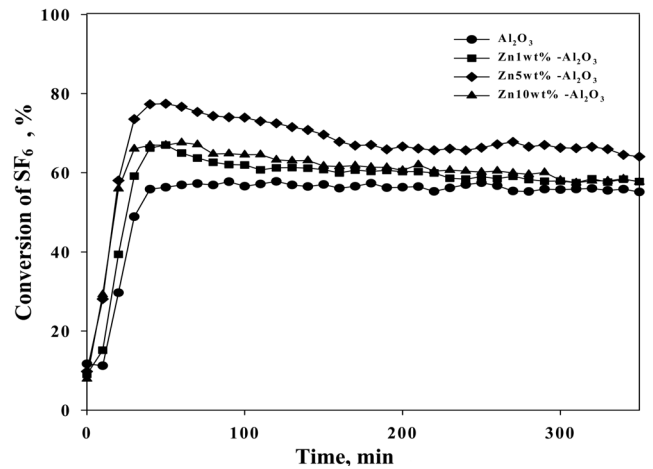


Figure 6. Conversion of SF₆ on γ -Al₂O₃ supported ZnO catalysts at 650 °C and GHSV of 20,000 ml/g-cat·h.

화아연의 소결에 의한 것으로 예상된다.

3.3. XRD 분석

조촉매의 적용으로부터 산화아연이 촉매의 활성을 개선해 주는 것이 반응실험으로부터 확인되었다. 이와 같은 결과가 촉매의 안정성에 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위하여 촉매의 표면구조변화를 XRD로 분석하였다. 촉매의 구조적 변화를 조사하기 위하여 반응 전·후 γ -Al₂O₃와 10 wt% ZnO/ γ -Al₂O₃ 촉매를 XRD분석으로 결정 구조를 확인하였으며, XRD pattern을 각각 Figure 7과 8에 나타내었다. Figure 7에 나타난 것과 같이, SF₆ 가수분해 후 γ -Al₂O₃ 촉매의 결정구조는 완전히 α -Al₂O₃로 변하였다. 반면 Zn-Al₂O₃ 촉매는 Figure 8에 나타난 것과 같이 결정상 변화가 관찰되지 않았다. 특히 γ -Al₂O₃의 비정질 결정구조 pattern이 잘 유지되는 것으로 확인되었다. 이와 같은 결과로부터 산화아연을 조촉매로 담지할 경우, γ -Al₂O₃의

촉매안정성이 잘 유지됨을 알 수 있었고, 촉매활성도 함께 증가 되는 효과를 얻을 수 있었다.

4. 결론

SF₆의 촉매분해반응에서 촉매 비활성화를 방지하기 위해 γ -Al₂O₃의 표면에 조촉매로 여러 종류의 금속산화물을 담지하였으며, SF₆ 촉매 가수분해에 적합한 조촉매를 선정하고 이들의 구조안정성을 확인하였다. 이와 같은 결과를 얻기 위한 실험조건으로 공간속도 20,000 ml/g-cat·h, 반응온도 650 °C에서 SF₆ 가수분해를 위한 촉매반응을 수행하였는데, γ -Al₂O₃ 촉매의 경우 60% 전후의 SF₆ 전환율이 얻어졌으며, 반응 후 α -Al₂O₃로의 촉매 상 변형이 발생하였다. 그러나 이와 같은 결정구조변화를 억제하기 위하여 Zn, Ga 그리고 Mg를 각각 담지 시킨 결과, 동일한 실험조건에서 Zn을 담지 시킨 촉매가 65% 전환율로 가장 우수하였으며, 반응 후 촉매의 상 변화도 관찰되지 않았다. Zn의 담지량에 따라 SF₆분해 성능은 달라졌으며, 5 wt% ZnO/ γ -Al₂O₃의 촉매의 전환율이 가장 높았으나 SF₆ 분해 과정에서 SF₆ 전환율이 점차 감소하였다. 이상의 결과로부터 분리 및 회수가 어려운 미량의 SF₆를 촉매작용에 의한 가수분해반응으로부터 제거할 수 있으며, 온실가스 배출저감에 효과적으로 대비할 수 있는 안정적인 촉매공정을 개발할 수 있을 것이라 판단된다.

참고문헌

1. Jang, H. K., "Effect of H₂O on Thermal Destruction of SF₆ and Catalyst Screening Study," M.S. Thesis, University of Soongsil, Seoul, 2002.
2. Tsai, W.-T., "The decomposition products of sulfur hexafluoride (SF₆): Reviews of environmental and health risk analysis," *J. Fluorine Chem.*, **128**(11), 1345-1352 (2007).
3. Wang, Y.-F., Shih, M., Tsai, C.-H., and Tsai, P.-J., "Total Toxicity Equivalents Emissions of SF₆, CHF₃, and CCl₂F₂ Decomposed in a RF Plasma Environment," *Chemosphere*, **62**(10), 1681-1688 (2006).
4. http://pdfserve.informaworld.com/144578_769136977_902624980.pdf.
5. James, D. R., Sauer, I., Griffin, G. D., Van Brunt, R. J., Olthoff, J. K., Stricklett, K. L., Chu, F. Y., Robins, J. R., and Morrison, H. D., "Investigation of S₂F₁₀ Production and Mitigation in Compressed SF₆-Insulated Power Systems," *IEEE Electr. Insul. M.*, **9**(3), 29-40 (1993).
6. http://www.epa.gov/electricpower-SF6/documents/SF6_byproducts.pdf.
7. Griffin, G. D., Sauer, I., Christophorou, L. G., Easterly, C.E., and Walsh, P. J., "On the Toxicity of Sparked SF₆," *IEEE Electr. Insul.*, **EI-18**(5), 551-552 (1983).
8. Xua, X.-F., Jeon, J. Y., Choi, M. H., Kim, H. Y., Choi, W. C., and Park, Y.-K., "The Modification and Stability of γ -Al₂O₃ Based Catalysts for Hydrolytic Decomposition of CF₄," *J. Mol. Catal A-Chem.*, **266**(1-2), 131-138 (2007).

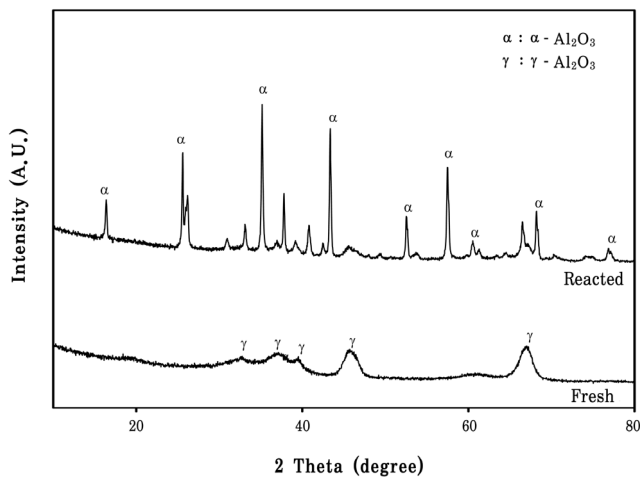


Figure 7. XRD patterns of fresh and γ -Al₂O₃ catalysts reacted at 650 °C.

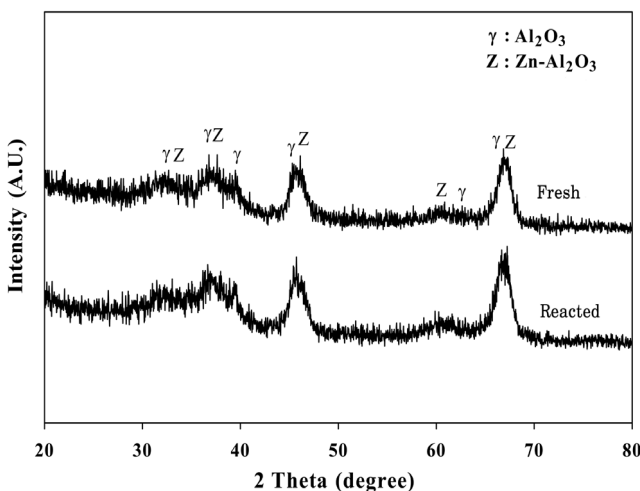


Figure 8. XRD patterns of fresh and 10 wt% ZnO/ γ -Al₂O₃ catalysts reacted at 650 °C.

9. Xua, X.-F., Jeon, J. Y., Choi, M. H., Kim, H. Y., Choi, W. C., and Park, Y.-K., "A Strategy to Protect Al₂O₃-based PFC Decomposition Catalyst from Deactivation," *Chem. Lett.*, **34**(3), 364-365 (2005).
10. Hartman, P., "The Attachment Energy as a Habit Controlling Factor : III. Application to Corundum," *J. Cryst. Growth*, **49**(1), 166-170 (1980).
11. Lee, S. H., Park, N.-K., Yoon, S. H., Chang, W. C., and Lee, T. J., "Catalytic Decomposition of SF₆ by hydrolysis and oxidation over γ -Al₂O₃," *Clean Technol.*, **15**(3), 273-279 (2009).