

# $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 열분해와 가수분해에 의한 NF<sub>3</sub> 촉매분해 특성

김용술 · 박노국 · 이태진<sup>†</sup>

영남대학교 화학공학부

(2014년 12월 19일 접수, 2015년 1월 17일 심사, 2015년 2월 3일 채택)

## Catalytic Decomposition of NF<sub>3</sub> by Thermal Decomposition and Hydrolysis of $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Yong Sul Kim, No-Kuk Park, and Tae Jin Lee<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering, Yeungnam University, 280 Daehakro, Gyeongsan, Gyeongsangbukdo 712-749, Korea  
(Received December 19, 2014; Revised January 17, 2015; Accepted February 3, 2015)

### 초 록

본 연구에서는 NF<sub>3</sub>의 분해를 위한  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 촉매활성을 조사하였다. NF<sub>3</sub> 분해반응은 고정층 촉매반응기에서 330~730 °C 범위의 반응온도와 3,000~15,000 mL/g-cat · h의 공간속도 조건에서 수행되었고, NF<sub>3</sub>의 열분해 반응이 촉매분해반응과 비교를 위하여 함께 수행되었다. 400 °C의 촉매분해 반응에서 NF<sub>3</sub>의 전환율은 열분해 반응보다 4배 정도 높았으며,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상에서 NF<sub>3</sub>의 반응거동은 스팀의 존재에 따라 두 가지 반응경로를 나타내는 것으로 확인되었다. 스팀이 존재하지 않은 조건에서는 기체-고체 반응에 의해서 NF<sub>3</sub>에 함유된 불소성분은 AlF<sub>3</sub>로 전이되고, 스팀이 존재하는 조건에서는 가수분해에 의한 촉매적 분해반응이 일어난다. 또한 NF<sub>3</sub>는 500 °C 이상에서 NO<sub>x</sub>와 HF로 완전히 분해되는 것으로 FT-IR분석에서 확인되었다.

### Abstract

In this study, the catalytic activity of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was investigated for the decomposition of NF<sub>3</sub>. Reactions for NF<sub>3</sub> decomposition were carried out in the range of reaction temperature of 330~730 °C and GHSV of 3,000~15,000 mL/g-cat · h in a fixed-bed catalytic reactor system. Thermal decomposition of NF<sub>3</sub> was also performed in order to compare with the catalytic decomposition of NF<sub>3</sub>. The conversion of NF<sub>3</sub> by the catalytic decomposition at 400 °C was four times higher than that of the thermal decomposition. It was confirmed that the reaction behavior of NF<sub>3</sub> over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibited two reaction pathways in the presence of steam. Fluorine in NF<sub>3</sub> over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was chemically absorbed to AlF<sub>3</sub> by the gas-solid reaction in the absence of steam. The catalytic decomposition of NF<sub>3</sub> occurred by hydrolysis with steam. It was also confirmed by FT-IR analysis that NF<sub>3</sub> was completely decomposed to NO<sub>x</sub> and HF above 500 °C.

**Keywords:** Hydrolysis of NF<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>

## 1. 서 론

1900년대 이후 인간문명이 발전함에 따라 에너지의 생산량과 사용량이 늘어나면서 대기 중으로 배출되는 온실가스의 양이 급증하였고, 이에 따라 지구온난화현상은 급속도로 가속화되고 있다. 현재까지 지구온난화에 영향을 미치는 온실가스로는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)가 가장 많이 알려져 있지만, 최근에 불화온실가스가 새롭게 지구온난화에 영향을 미치는 온실가스로서 주목받고 있다. 이들 불화온실가스들은 반도체 및 디스플레이 산업에 많이 사용되며 발생량은 CO<sub>2</sub>에 비해 매우 적은 편이지만, 지구온난화 지수인 Global warming potential (GWP)이 CO<sub>2</sub>의 수천 배에 달하기 때문에 지구온난화에 미치는 영향을 무시할

수 없는 실정이다. 따라서 최근, 교토의정서 규제대상 온실가스 중에서 불화온실가스를 배출감축 최우선 후보로 지정하고 있다. 특히 NF<sub>3</sub>는 GWP가 17,000에 달하고 반도체, 디스플레이, 태양전지 제조공정에서 에칭 및 세정용 가스로 널리 사용되고 있으며, 그 사용량이 점차 증가되고 있다[1,2]. 또한 국내는 반도체 산업이 전 세계에서 가장 발달되어 있고, NF<sub>3</sub> 생산량도 70% 이상을 차지하고 있기 때문에 이에 대한 규제대응 기술이 절실히 필요하다고 판단된다. NF<sub>3</sub>와 같은 불화온실가스를 분해하기 위한 방법으로 열분해법, 연소분해법, 플라즈마 분해법, 촉매분해법 등이 있다. 열분해법과 연소분해법의 경우 고온에서 운전되기 때문에 전력소모량이 크다는 단점이 있고 플라즈마 분해법은 저온에서도 가능하나 대용량의 가스를 처리하기에는 부적합한 것으로 알려져 있다. 촉매분해법의 경우 저온에서도 높은 분해효율을 기대할 수 있으므로 현재 불화온실가스 분해를 위한 촉매연구가 많이 진행되고 있다. 또한 열역학적 관점에서 볼 때, 단순한 열분해반응은 매우 많은 에너지가 소비되지만 촉매를 이용한 가수분해와 산화반응의 경우에는 분해에 비교적 적은 에너지를 필요로 한다[3]. 따라서, 분해공정의 상업화를 위해서는 촉매가 매우 유용하다고 할 수 있다. 한편, NF<sub>3</sub>

<sup>†</sup> Corresponding Author: Yeungnam University,  
School of Chemical Engineering, 280 Daehakro, Gyeongsan, Gyeongsangbukdo  
712-749, Korea  
Tel: +82-53-810-2519 e-mail: tjlee@ynu.ac.kr

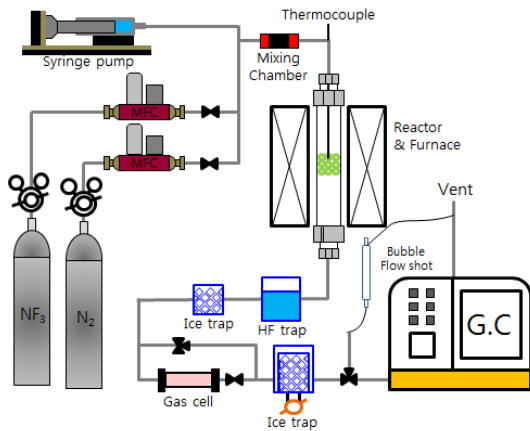
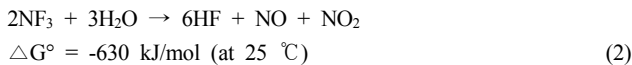
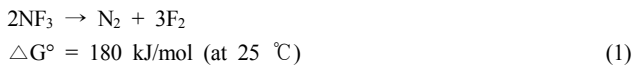


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus for catalytic decomposition of NF<sub>3</sub>.

와 유사한 불화온실가스인 SF<sub>6</sub>의 분해실험의 경우 가수분해반응이 산화반응보다 더 좋은 분해효율을 나타낸다고 보고된 바 있다[4]. NF<sub>3</sub>와 같은 불화온실가스 분해를 위한 촉매로는 일반적으로 고체산 촉매가 널리 사용된다고 알려져 있으며, 이 중에서도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 가장 많이 사용되고 있다[5,6]. NF<sub>3</sub> 분해과정에서 반응 (1)과 같이 진행되는 단순 직접 열분해반응에서는 양(+)의 값에 해당하는 깃스 자유에너지를 얻을 수 있으며, 이는 비자발적인 반응으로 쉽게 분해되지 않는다는 것을 알 수 있다. 반면, 반응 (2)와 같은 NF<sub>3</sub>의 가수분해반응은 자발적인 반응으로 NF<sub>3</sub> 분해에 있어 보다 유리한 반응으로 생각된다.



본 연구에서는 상용  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상에서 NF<sub>3</sub> 분해반응을 수행하였으며, 열분해와 가수분해반응에서의 반응거동을 살펴보았다. 또한 가수분해 조건에서의 반응온도, 공간속도의 변화에 대한 촉매활성을 조사하였으며, 반응 전후 촉매의 특성분석을 수행하였다. 그리고 NF<sub>3</sub> 가수분해 과정에서 생성되는 부산물들을 조사하여 NF<sub>3</sub> 촉매공정의 구성을 위해 필요한 설비들을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험

NF<sub>3</sub> 촉매분해반응의 활성 테스트를 위해 사용된 고정층 촉매반응 장치를 Figure 1에 나타내었다. 반응물 중 기상인 NF<sub>3</sub>는 mass flow controller(MFC Brooks 5850E)에 의해 반응기로 주입하였고, 액상인 H<sub>2</sub>O는 syringe 펌프에 의해 주입한 후 heating tape를 이용하여 스팀으로 전환시켜 반응기로 주입하였다. 반응기는 부식에 강한 Inconel-600을 이용하였으며, 반응기에 충전된 촉매층에 열전대를 설치하여 전기로 온도도를 조절하였다. 반응기는 수직형 전기로를 통과하도록 수직으로 설치되었다. 분해생성물에 의한 분석 장비의 손상을 방지하기 위하여 반응기 후단에는 테플론 재질의 산성가스 흡수용 트랩이 설치되었으며, 이는 적당량의 물을 충전시킨 후 반응 후의 가스들을 통과하면서 HF과 같은 산성가스만 흡수되도록 하였다. 또한 반응기 후단

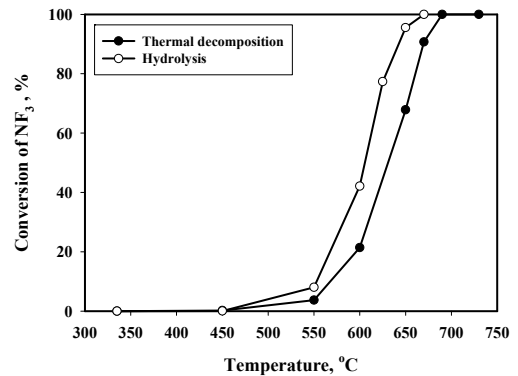


Figure 2. NF<sub>3</sub> conversion in the thermal decomposition and hydrolysis without catalyst at various temperatures.

의 기체가 흘러가는 배관은 모두 테플론 재질의 튜브를 사용하여 배관의 손상을 막고자 하였다. 분석장비인 기체 크로마토그래피의 전단에는 H<sub>2</sub>O의 유입을 방지하기 위하여 아이스 트랩이 설치되었다. 촉매 분해반응은 펠렛 타입의 상용  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Strem Chemicals Inc.)를 분쇄한 후, 150~250  $\mu\text{m}$  범위로 체 분리하여 사용하였으며, 330~730  $^\circ\text{C}$  온도범위에서 반응이 진행되었다. 반응기로 유입되는 NF<sub>3</sub>의 농도는 5,000 ppm으로 고정시켰으며, 가수분해반응의 경우 수증기를 NF<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 20의 부피비(vol%)로 공급하였다. 질소(N<sub>2</sub>)를 희석기체로 사용하였으며, 공간속도 3,000~15,000 mL/g-cat · h 범위에서 반응을 수행하였다. 반응 전과 후에 얻어지는 반응물 및 생성물들은 Hayesep D (8 ft-length, 1/8 inch-O.D)칼럼과 열전도도 검출기(Thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 기체 크로마토그래프(Donam Ins. DS 6200 model)를 반응기 후단과 온라인(Online)으로 연결하여 실시간으로 정성 및 정량적으로 분석되었다. 또한 반응기 후단에는 FT-IR 분석을 위한 가스 포집용 셀을 설치하여 반응물 및 생성물을 FT-IR로 정성적으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 빈 반응기에서의 NF<sub>3</sub> 분해반응

NF<sub>3</sub> 촉매분해를 하기에 앞서 빈 반응기에서 온도에 따른 NF<sub>3</sub> 분해반응을 실시하여 촉매가 존재하지 않는 조건에서의 NF<sub>3</sub> 열분해와 가수분해반응에 대한 효율을 알아보하고자 하였다. 330~730  $^\circ\text{C}$  범위에서 온도를 승온하면서 실험을 진행하였으며, 반응물의 총 유량은 200 mL/min, NF<sub>3</sub>의 농도는 5,000 ppm으로 고정하였으며, balance gas로는 N<sub>2</sub>를 사용하였다. 가수분해반응의 경우 수증기를 NF<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 20의 부피비(vol%)로 공급하였다. 각각의 반응에서 반응온도에 따른 NF<sub>3</sub> 전환율을 Figure 2에 나타내었다. 두 반응 모두 550  $^\circ\text{C}$ 부터 NF<sub>3</sub> 분해반응이 미세하게 나타나는 것으로 확인되었으며, 반응온도가 증가될수록 NF<sub>3</sub> 전환율이 증가되었다. 가수분해의 경우 약 650  $^\circ\text{C}$ 에서 100% 전환율을 나타내었으며, 가수분해가 아닌 경우는 그보다 약간 높은 약 680  $^\circ\text{C}$ 에서 100% 전환율을 얻을 수 있었다. 따라서 촉매가 없는 빈 반응기에서 NF<sub>3</sub>의 분해반응을 진행할 경우 가수분해반응이 열분해반응보다 유리함을 알 수 있다.

### 3.2. NF<sub>3</sub>의 열분해 및 가수분해반응 거동조사

NF<sub>3</sub> 분해를 위해  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상에서 열분해와 가수분해반응 조건에서 35 h 동안 NF<sub>3</sub> 분해반응이 수행되었다. 각각의 반응에서 시간에 따른

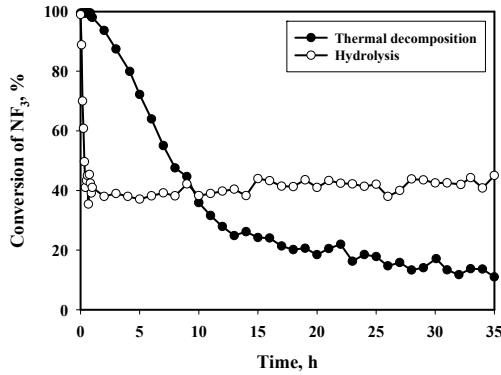


Figure 3. NF<sub>3</sub> conversion in the thermal decomposition and hydrolysis for 35 h at 400 °C.

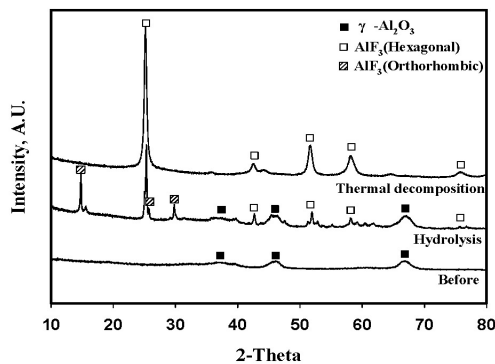


Figure 4. XRD patterns of fresh  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the catalysts after thermal decomposition and hydrolysis for 35 h at 400 °C.

NF<sub>3</sub> 전환율을 Figure 3에 나타내었다. 상압조건에서 반응온도 400 °C에서 실험을 수행하였다. NF<sub>3</sub>의 농도는 5,000 ppm, balance gas로는 N<sub>2</sub>를 사용하였으며, 공간속도는 15,000 mL/g-cat · h으로 고정하였다. 또한 가수분해반응의 경우 수증기를 NF<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 20의 부피비 (vol%)로 공급하였다. 열분해 반응 조건에서는 초기에 반응성이 높게 유지되었지만, 반응이 진행됨에 따라 서서히 감소하여 15 h 이후에 20% 이하의 NF<sub>3</sub> 전환율을 나타내었다. 가수분해 반응의 경우 반응초기에 급격히 성능이 저하되어 반응이 시작된 지 30 min만에 NF<sub>3</sub> 전환율이 약 40%까지 감소하였으며, 그 이후에는 40%의 전환율이 계속 유지되는 것으로 나타났다.

NF<sub>3</sub> 전환율 감소에 대한 촉매의 결정구조 변화를 조사하기 위하여 반응 전후 촉매의 XRD분석의 결과를 Figure 4에 나타내었다. NF<sub>3</sub> 열분해와 가수분해반응 후의 촉매에서 모두 AlF<sub>3</sub>를 관찰할 수 있었다.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상에서 NF<sub>3</sub> 열분해 반응이 진행되는 동안 반응 (3)과 같이  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 NF<sub>3</sub>의 고체-기체 반응에 의해 AlF<sub>3</sub>로 상전이가 발생된다고 알려져 있다[7,8]. 또한  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이용한 PFCs 가수분해반응에서 촉매는 반응 후 반응 (4)와 같이 생성물인 HF와의 상호작용으로 인해 그 형태가 AlF<sub>3</sub>로 변형된다고 보고된 바 있다[9]. 따라서 NF<sub>3</sub> 가수분해반응에서도  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 HF의 반응으로 인해 AlF<sub>3</sub>가 형성되었다고 할 수 있다. 두 반응에서 전환율이 감소하는 현상은 모두 AlF<sub>3</sub>를 형성하기 때문이라 할 수 있으며, 가수분해반응에서 반응초기 촉매활성이 더 급격히 감소하는 것은 HF의 영향이 더 크기 때문이라 판단된다.

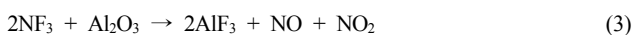


Table 1. Element Composition of Reacted Catalysts by Thermal Decomposition and Hydrolysis for Catalytic Decomposition of NF<sub>3</sub> Measured with EDX

Elements	Reacted			
	Thermal Decomposition		Hydrolysis	
	Weight, %	Atomic, %	Weight, %	Atomic, %
O	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	43.79	35.42	39.46	31.45
F	56.21	64.58	60.54	68.55
Total	100	100	100	100

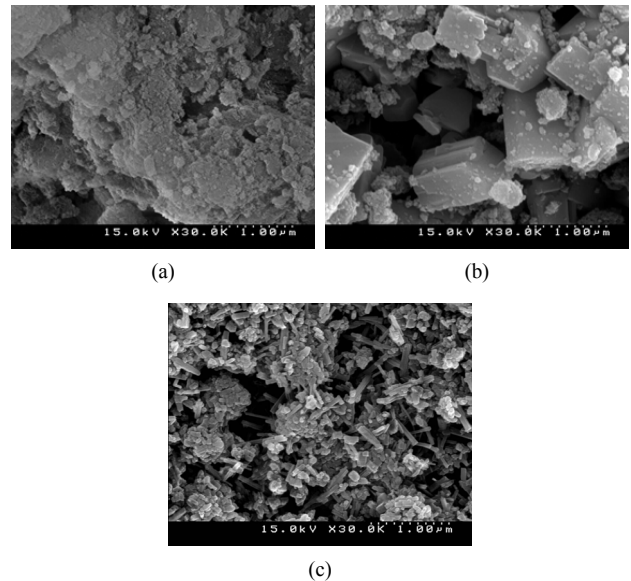


Figure 5. SEM images of (a) fresh  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) the catalysts after hydrolysis and (c) the thermal decomposition for 35 h at 400 °C.

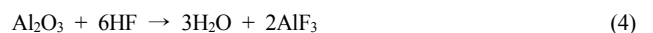


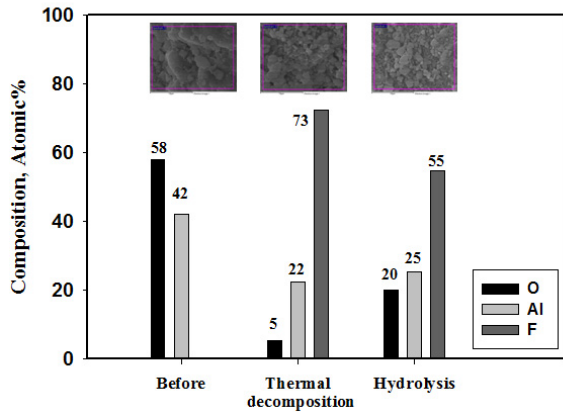
Figure 4와 같이 열분해와 가수분해반응에서 모두 AlF<sub>3</sub>가 형성되는 것을 확인할 수 있었지만 그 결정구조는 차이를 보였다. 열분해반응의 경우 NF<sub>3</sub>와의 고체-기체반응에 의해 Hexagonal 형태의 결정구조만 존재하였지만, 가수분해반응 후에는 HF와의 반응으로 인해 Orthorhombic의 결정구조가 형성되는 것으로 판단된다. 가수분해반응 후 Hexagonal의 결정구조도 관찰되었는데, 이는 가수분해반응에서도 열분해 반응이 일부분 발생되어 고체-기체반응이 발생하기 때문이라 보여진다.

Figure 5에 나타난 반응 전후  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 SEM Images를 통해 가수분해반응 후에 생성된 Figure 5(b)의 육면체 형태의 Orthorhombic, 그리고 열분해 반응 후에 생성된 Figure 5(c)의 Rod 형태의 Hexagonal 결정구조를 관찰할 수 있었다. 그리고 Table 1에 나타난 것과 같이 육면체 형상과 Rod 형상의 원소분석 결과를 통해 이들이 AlF<sub>3</sub> 결정임을 다시 한 번 확인할 수 있다.

또한 열분해반응 후의 XRD pattern에서는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크를 관찰할 수 없었으나 가수분해반응의 경우에는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 여전히 존재하는 것으로 확인되었다. 이는 열분해반응의 경우 대부분의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 AlF<sub>3</sub>로 변형되었지만, 가수분해반응의 경우에는 반응초기 전환율이 급격히 떨어진 이후는 수증기가 AlF<sub>3</sub>의 형성을 억제하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가

**Table 2. BET Surface Area of Fresh and Reacted Catalysts by Thermal Decomposition and Hydrolysis for Catalytic Decomposition of NF<sub>3</sub>**

Catalyst	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	
	Thermal Decomposition	Hydrolysis
Fresh	205	
Reacted	21	113

**Figure 6. Element composition of fresh and reacted catalysts by thermal decomposition and hydrolysis for catalytic decomposition of NF<sub>3</sub> measured with EDX.**

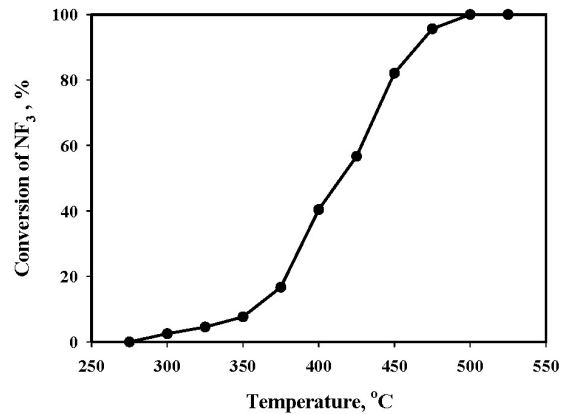
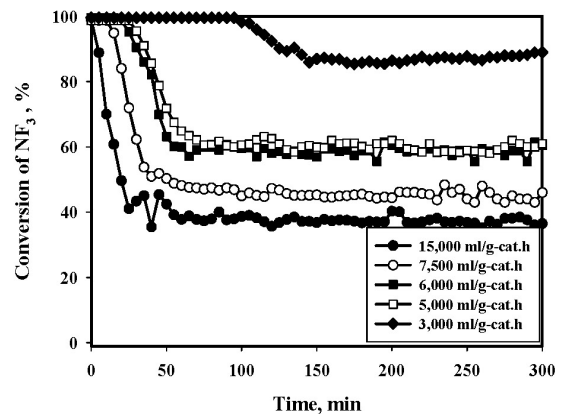
여전히 남아있기 때문이라고 판단된다.

Figure 6과 같이 EDX를 통해 반응 전후 촉매의 비교적 넓은 면적을 원소분석해 본 결과, 가수분해반응의 경우 반응 후에 산소의 함량이 20 atomic%로 5 atomic%인 열분해반응 보다 훨씬 많이 관찰되었고 불소의 함량은 더 적게 관찰되는 것으로 확인되었다. 이 또한 XRD 분석 결과와 같이 수증기가 AlF<sub>3</sub>의 형성을 억제한다는 결과와 일치한다고 할 수 있다.

또한 Table 2에 나타난 것과 같이 반응 전후 촉매의 표면적이 감소되는 것으로 나타났는데, 이는 미세세공이 많이 존재하여 표면적이 큰  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 미세세공이 거의 없는 AlF<sub>3</sub>로 변형되었기 때문이다. 가수분해반응의 경우 반응 후에도 일부  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 존재하기 때문에 비교적 넓은 113 m<sup>2</sup>/g 값을 얻을 수 있었다. 반면, 열분해반응의 경우에는 반응 전에 비해 약 90% 감소된 21 m<sup>2</sup>/g로 확인되었다.

### 3.3. NF<sub>3</sub> 가수분해반응에서 반응온도의 영향

Figure 7은 반응온도에 따른 반응성 실험의 결과로서 NF<sub>3</sub> 전환율을 나타낸 것이다. 가수분해반응에서 반응 초기에 반응성이 급격히 감소하다가 일정시간이 지나 정상상태에 도달하는 지점의 전환율을 Figure 7의 전환율로 나타내었다. 상압조건에서 NF<sub>3</sub>의 농도는 5,000 ppm, 수증기를 NF<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 20의 부피비(vol%)로 공급하였다. balance gas로는 N<sub>2</sub>를 사용하였으며, 공간속도는 15,000 mL/g-cat · h로 고정하였다. 반응온도는 275 °C에서 25 °C 간격으로 승온하여 525 °C까지 변화시켰다. Figure 7에서 나타난 것과 같이 275 °C의 반응온도에서는 NF<sub>3</sub> 분해가 전혀 일어나지 않았으며 300 °C 이상에서 서서히 NF<sub>3</sub> 분해가 시작되었다. 반응온도가 증가함에 따라 NF<sub>3</sub> 전환율도 함께 증가하였으며, 375 °C부터 전환율이 급격히 증가되어 약 500 °C 정도에서 NF<sub>3</sub>가 완전히 분해되는 것을 확인할 수 있다. 온도가 증가될수록 반응속도론적으로 유리하므로 고온이 될수록 반응성이 좋아지며 상기

**Figure 7. NF<sub>3</sub> Conversion in the hydrolysis at various temperatures.****Figure 8. NF<sub>3</sub> Conversion in the hydrolysis at various space velocity at 400 °C.**

반응이 수행되었던 조건에서는 최적의 온도가 500 °C임을 알 수 있다. 이는 앞선 빈 반응기에서의 실험의 결과인 680 °C보다 약 180 °C 낮은 온도도,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 NF<sub>3</sub> 분해에 있어 그만큼의 촉매효과를 나타내었기 때문이다.

### 3.4. NF<sub>3</sub> 가수분해반응에서 공간속도의 영향

가수분해 반응에 의한 NF<sub>3</sub> 촉매분해 반응에서 공간속도의 변화에 따른  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 촉매활성을 조사하였다. 반응온도는 400 °C로 고정시켰으며, 상압조건에서 NF<sub>3</sub>의 농도는 5,000 ppm, 수증기를 NF<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 20의 부피비(vol%)로 공급하였고 balance gas로는 N<sub>2</sub>를 사용하였다. 공간속도는 3,000~15,000 mL/g-cat · h의 조건에서 수행되었으며, 촉매를 0.8~2 g 범위, 전체유량을 100~200 mL/min 범위에서 변화시켜가며 공간속도를 조절하였다. Figure 8은 각각의 공간속도로 실험을 수행하였을 때 반응시간에 따른 NF<sub>3</sub> 전환율을 나타낸 것이다. 공간속도가 낮아질수록 NF<sub>3</sub>가 완전히 분해되어 유지되는 시간이 늘어났으며, 또한 전환율이 감소하여 정상상태에 도달한 후에도 더 좋은 성능을 나타내었다. 공간속도가 더 낮은 조건에서 반응이 진행된다면 성능은 더 향상될 것이라 예상된다.

### 3.5. 분해생성물의 FT-IR 분석

NF<sub>3</sub> 가수분해반응 후 생성될 것으로 예상되는 NO<sub>x</sub> 등의 분해생성물을 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 수행하였다. 가수분해과정에서

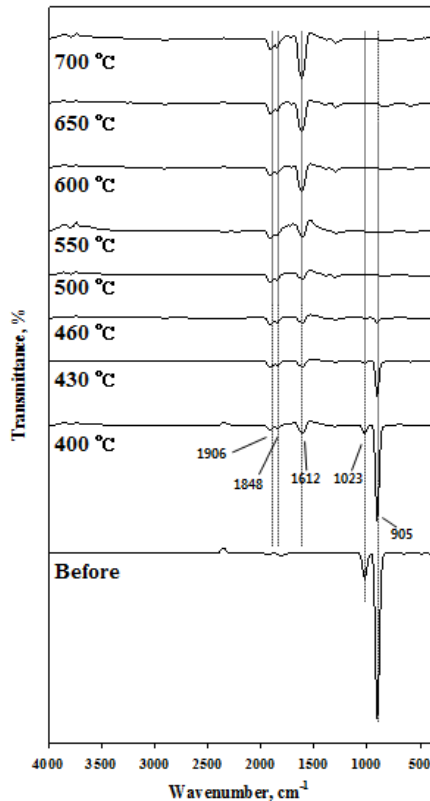


Figure 9. IR spectrums of by-products produced by catalytic hydrolysis of  $\text{NF}_3$  at various temperatures.

반응기 후단에 포집된 기체상 화합물의 IR 흡수 스펙트럼을 Figure 9에 나타내었다. 반응온도를 400 °C에서 700 °C까지 변화시켜 온도에 의한 분해생성물의 영향을 관찰하고자 하였다. 약 1 h 동안 반응한 기체를 트랩후단에서 기체분석용 IR-cell (Gas cell, Japan Spectroscopic Co. Ltd., KRS-5 window, Path length 100 mm)에 포집하여 FT-IR로 분석하였다.  $\text{NF}_3$  분해반응 전에는 Figure 9에서 확인할 수 있듯이,  $\text{NF}_3$ 를 나타내는 강한 흡수 스펙트럼이 905, 1023  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 온도가 상승함에 따라  $\text{NF}_3$  전화율 또한 상승하면서 905, 1023  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 흡수 스펙트럼의 세기가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 또한 동시에 1612, 1848, 1906  $\text{cm}^{-1}$ 에서 스펙트럼이 나타났으며, 이중 1612  $\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼은  $\text{NO}_2$ 를 나타내고, 1848, 1906  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 스펙트럼은  $\text{NO}$ 를 나타낸다. 그리고 온도가 650 °C 이상인 조건에서는  $\text{NO}_2$ 에 해당하는 스펙트럼이 강하게 나타나는 것으로 확인되었다. 그러므로  $\text{NF}_3$ 의 촉매분해를 위해서는 반응기 후단에  $\text{NO}_x$ 를 처리할 수 있는 적절한 설비가 구비되어야 하며, 촉매공정의 구성에 이와 같은 내용이 반영되어야 할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

$\text{NF}_3$ 의 촉매분해반응에서  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 영향을 조사하기 위해  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  상에서 열분해와 가수분해반응을 수행하였다. 400 °C에서 35 h 동안 열분해와 가수분해반응을 수행한 결과, 두 반응에서 모두 촉매가  $\text{AlF}_3$ 로 변형됨을 확인할 수 있었다. 또한 반응 전후 촉매의 특성분석 결과, 가수분해반응의 경우 열분해반응과 비교하였을 때  $\text{AlF}_3$ 의 형성을 보다 억제하는 것으로 나타났다. 시간에 따른  $\text{NF}_3$  촉매분해반응

에서 열분해반응의 경우 초기에는 촉매활성이 유지되다가 점점 감소하여 15 h 이후에는  $\text{NF}_3$  전화율이 20% 이하까지 감소되었다. 그러나 가수분해반응의 경우 반응초기에는 열분해반응보다 더 급격히 촉매활성이 감소하였으나, 그 이후 40% 내외의 전화율을 유지하였다. 이는 가수분해과정에서 존재하는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 여전히 산촉매로서 촉매작용을 하기 때문이라 판단된다. 그러므로 장시간 동안  $\text{NF}_3$  분해를 위한 반응으로는 가수분해반응이 더 유리하다고 할 수 있다. 가수분해반응에서 반응온도에 대한 반응성을 조사한 결과 500 °C에서  $\text{NF}_3$ 가 완전히 분해되는 것으로 조사되었다. 또한 공간속도에 대한 영향을 알아보기 위해 3,000~15,000  $\text{mL/g-cat} \cdot \text{h}$ 의 범위에서  $\text{NF}_3$  분해반응을 수행한 결과 공간속도가 낮을수록 더 좋은 성능을 나타내었다. 가수분해반응에서 반응온도에 따른 부산물을 관찰하기 위해 수행한 FT-IR 분석결과  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ 의  $\text{NO}_x$  성분이 생성되는 것으로 확인되었기 때문에, 촉매 반응기 후단에는  $\text{NO}_x$ 를 처리할 수 있는 적절한 설비가 구비되어야 할 것으로 판단된다.

#### 감 사

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20135010100750).

#### References

1. C. F. Ou-Yang, H. S. Kam, C. H. Liu, J. Tzou, and J. L. Wang, Assessment of Removal Efficiency of Perfluorocompounds (PFCs) in a Semiconductor Fabrication Plant by gas Chromatography, *Chemosphere*, **76**, 1273-1277 (2009).
2. J. E. Kim, J. C. Bea, J. M. Yuk, K. Y. Oh, M. S. Park, and Y. S. Roh, Study on Application of Membrane for Separation in Perfluorocompound Gas ( $\text{SF}_6$ ), *Journal of Korea Society of Waste Management*, **30**, 173-180 (2013).
3. N.-K. Park, H.-G. Park, T. J. Lee, W. C. Chang, and W. T. Kwon, Hydrolysis and oxidation on supported phosphate catalyst for decomposition of  $\text{SF}_6$ , *Catal. Today*, **185**, 247-252 (2012).
4. S. H. Lee, N.-K. Park, S. H. Yoon, W. C. Chang, and T. J. Lee, Catalytic Decomposition of  $\text{SF}_6$  by Hydrolysis and Oxidation over  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Clean Technol.*, **15**(4), 273-279 (2009).
5. X.-F. Xua, J. Y. Jeon, M. H. Y. Choi, H. Y. Kim, W. C. Choi, and Y.-K. Park, A strategy to protect  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based PFC Decomposition Catalyst from deactivation, *Chem. Lett.*, **34**(3), 364-365 (2005).
6. X.-F. Xua, J. Y. Jeon, M. H. Y. Choi, H. Y. Kim, W. C. Choi, and Y.-K. Park, The Modification and Stability of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Based Catalysts for Hydrolytic Decomposition of  $\text{CF}_4$ , *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **266**(1-2), 131-138 (2007).
7. X. Niu, L. Sun, Y. Wang, H. Wu, and X. Xu,  $\text{NF}_3$  decomposition over some metal oxides in the absence of water, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **19**, 463-467 (2010).
8. X. Xu, L. Sun, and Y. Wang,  $\text{NF}_3$  decomposition over  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reagents without water, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **20**, 418-422 (2011).
9. M. M. Farris, A. A. Klinghoffer, J. A. Rossin, and D. E. Tevault, Deactivation of a  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst during the oxidation of hexafluoropropylene, *Catal. Today*, **11**(2), 501-516 (1992).