

금속담지 활성알루미나 촉매의 암모니아 저온연소반응

임윤희*† · 이주열* · 박병현

(주)에니텍 기술연구소, 경희대학교 환경응용과학과*
(2013년 7월 2일 접수; 2013년 8월 1일 수정; 2013년 8월 3일 채택)

Catalytic Oxidation of Ammonia over Metal Supported on Alumina at Low Temperature

Yun-Hui Lim^{†*} · Ji-Yeol Lee^{*} · Byung-Hyun Park

*Technology Institute, Anytech Co., Ltd, Sin-Do, Yeongtong-gu, Suwon,
Gyeonggi-do, 443-734, Korea*

**Dept. of Applied Environmental Science, Kyung Hee University, 1732 Deokyoung daero,
Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-407, Korea*

(Received July 2, 2013 ; Revised August 1, 2013 ; Accepted August 3, 2013)

Abstract : In order to improve the selective oxidation reaction of gaseous ammonia at a low temperature, various types of metal-impregnated activated alumina were prepared, and also physical and chemical properties of the conversion of ammonia were determined. Both types of metal (Cu, Ag) impregnated activated alumina show high conversion rate of ammonia at high temperature (over 300°C). However, at lower temperature (200 °C), Ag-impregnated catalyst shows the highest conversion rate (93%). In addition, the effects of lattice oxygen of the developed catalyst was studied. Ce-impregnated catalyst showed higher conversion rate than commercial alumina, but also showed lower conversion rate than Ag-impregnated sample. Moreover, 5 vol.% of Ag activation under hydrogen shows the highest conversion rate result. Finally, through high conversion at low temperature, it was considered that the production of NO and NO₂, toxic by-products, were effectively inhibited.

Keywords : Ammonia, Catalyst, Silver, Alumina, By-product

1. 서론

대표적인 악취물질 중 하나인 암모니아는 암모늄 질산염, 요소, 암모늄 인산염 등의 형태로 석

유정련소와 코크스제조를 위한 화학공정 등에서 다양한 목적으로 광범위하게 사용되고 있다. 특히, 암모니아를 함유하고 있는 폐수의 경우 부영양화 등 심각한 오염을 일으키는 물질로 환경규제가 점점 엄격해지고 있다. 암모니아 가스는 물에 대한 친화성이 높으며, 비강의 습한 표면에 닿게 되면 자극을 준다 [1]. 또한 암모니아를 포

[†]Corresponding author
(E-mail : grapeman77@hanmail.net)

합하는 배기가스의 경우 가연성, 유해성인 점에서 대기 중에 그대로 방출시 그 위험성이나 유해성이 높다. 특히 먼지와 같은 입자에 흡착되어 폐의 심부까지 도달하게 되며, 호흡기, 순화기 및 소화기계통에 영향을 미치며, 수면장애를 유발하게 된다. 고농도의 경우 두통, 구토, 식용부진과 같은 증상을 유발하기도 한다 [2, 3]. 암모니아 처리 방법으로는 생물학적 처리, 흡착, 열 소각, 세정처리 및 촉매를 이용한 처리방법이 있다. 생물학적 처리방법의 경우 처리용량과 미생물의 관리가 매우 어려우며, 흡착제를 이용한 흡착처리는 흡착제의 재생교환 및 폐 흡착제 처리가 문제가 되고 있다. 또한 소각을 이용한 열 소각처리의 경우 반응온도를 고온으로 유지해야 하므로 운전비용이 많이 든다. 세정처리의 경우 약액을 이용한 습식법으로 폐수처리가 문제시 되고 있다.

촉매를 이용한 암모니아 산화방법은 열 소각보다 낮은 온도범위에서 제거할 수 있고, 운전비용이 적게 들며 장기간 시스템이 유지될 수 있다는 등의 장점을 가지고 있다. 이와 같이 건식법을 이용한 암모니아 저감에 관한 촉매에 대한 수많은 기술이 알려져 있으며, 암모니아 저감 촉매로서 산화구리, 산화크롬, 산화망간, 팔라듐, 백금 등을 사용하거나 제올라이트에 금속을 담지한 연구가 많이 진행되었다 [4, 5, 6, 7, 8, 9]. 그러나 산화구리, 산화크롬, 산화망간, 팔라듐 또는 백금으로 되는 촉매는 암모니아 저감은 우수하나, N_2 의 선택도가 낮은 반면, 질소산화물 (N_2O , NO_2 , NO 등)을 생성하므로 환경상의 문제가 발생한다.

또한 금속을 담지한 제올라이트 촉매는 질소산화물의 생성을 가급적 억제하면서 암모니아를 저감하는 것을 목적으로 한 것이나, 고온에서의 암모니아 전환율은 우수하나 저온의 경우 낮은 전환율 및 질소산화물의 생성이 보고되었다 [10]. 생성된 질소산화물은 대기중에 방출되어 산성우의 원인이 될 뿐만 아니라 광화학스모그의 원인이 되므로 암모니아 산화촉매에 있어 질소산화물과 같은 부산물의 생성을 최소화할 수 있는 촉매의 개발이 필요하다.

본 연구는 지정악취물질인 암모니아를 저온영역에서 분해할 수 있는 금속담지 활성알루미나 촉매 개발과 동시에 부산물인 질소산화물의 생성을 최소화하고자 하는데 목적을 두고 있다.

2. 실험

2.1 시료제조 및 물성분석

본 연구에서 사용된 지지체인 Activated Alumina는 2mm의 ball-type 형태이며, 금속물질인 Copper(II) nitrate ($Cu(NO_3)_2$), Silver nitrate ($AgNO_3$), Cerium (III) nitrate hexahydrate ($CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$)를 과잉용액함침법 (excess wet impregnation method)으로 담지하여 분산하였다. Fig. 1에 도시한 바와 같이 일정비율(1~15 wt%)의 함침용액을 제조한 다음 500 °C에서 3 h 동안 전처리한 지지체를 금속함침용액에 1:2 비율로 과잉용액 함침하였으며, 지지체 내 금속의 균일한 농도분포를 유지하기 위하여 24 h 동안 혼합한 후 교반하였다. 상등액을 제거하기 위하여 여과법을 이용하여 고-액 분리를 하였으며, 금속담지 알루미나 촉매는 100 °C의 건조기에서 12 h 동안 건조함으로써 남아있는 수분을 제거하였다. 다음 5 vol.% H_2 (mixing gas: N_2) 또는 Air 분위기를 유지한 특정온도(400~600 °C) 범위에서 소성시킴으로써 활성화시켰다. 제조된 금속담지 활성알루미나촉매는 담지한 금속물질의 종류와 함침농도, 소성과정에서의 산화, 환원처리에 따른 영향을 확인하였다. 또한 촉매제의 격자산소 증가에 따른 영향도 확인하였다. 촉매제의 비표면적 및 기공특성을 분석하기 위하여 질소 흡탈착법을 이용한 BET 측정기(BEL SORP-mini II,

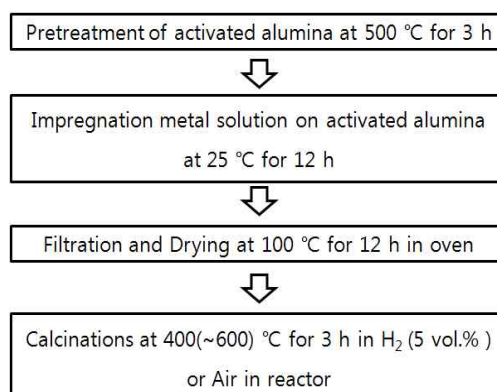


Fig. 1. Preparation process of supported Metal/ Al_2O_3 catalyst.

Japan)를 사용하였다. 금속담지에 의한 활성알루미나의 화학적 결정 구조는 XRD (Rigaku Inst., JP/MAX-2500H)를 통해 분석하였고, 측정조건은 40 kV, 40 mA 출력으로 2θ 범위 3.5~90°, 주사속도는 6°/min으로 측정하였다. SEM

(Stereoscan 440, Leica Cambridge)과 XPS (Thermo scientific K-Alpha) 분석을 통해 금속담지에 의한 활성알루미나 표면형태 및 조성변화를 관찰하였다. XPS 측정에 사용된 X선 광원은 Al K- α 이며, 10-11 mbar의 챔버 운전압력에서 분석을 진행하였다.

2.2 실험장치 및 방법

제조된 금속담지 알루미나 촉매의 활성을 평가하기 위한 실험실 규모의 직경 5.5 cm, 길이 50 cm의 스테인리스강의 반응기를 Fig. 2와 같이 ball-type의 촉매를 충전할 수 있는 평형류의 반응기를 제작하였다.

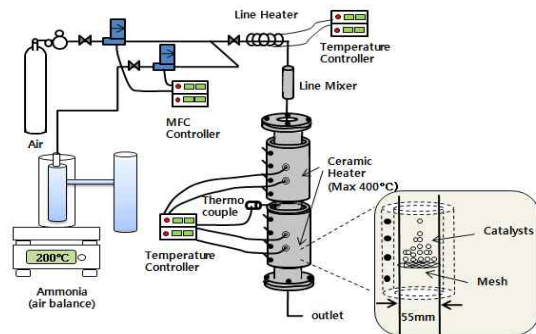


Fig. 2. Schematic diagram of experimental set-up.

실험에 사용된 암모니아는 암모니아수 (Ammonia solution, 28~30%)를 이용하였으며, 혼합가스로 공기 (Air, 99.99%)를 사용하였다. 공급되는 암모니아는 pyrex 재질의 밀폐된 둥근 플라스크에 주입한 후 고순도 Air를 미세하게 흘려 보내 주어 암모니아 용액을 bubbling 시켜준 후 Line Mixer (SUS304, 15A, 20L)를 통하여 압축공기와 일정하게 혼합되도록 하였다. 공급되는 가스의 농도를 조절하기 위하여 유량조절장치 (Mass flow controller, MEC)를 사용하였다. 반응기의 온도조절은 PID Temperature Controller (Model TZN-4H, (주)Autonics)가 연결된 특수 제작 Ceramic Heater (Max temp. 450 °C, (주)덕치산업)를 반응기 외벽 전체에 설치하고 열의 손실을 최소화하기 위하여 보온단열커버 (Ceramic Fiber Wool)를 히터 외부에 감싸서 보온단열성을 향상시켰다. 분해 전, 후의 암모니아 농도 및 부산물 가스의 농도는 검지관 (GASTEC, USA)을 사용하여 측정하였으며, 분석 후 암모니아의 전환율은 식 (1)과 같이 계산하였다 (X_{in} = Inlet NH_3 Concentration, X_{out} = Outlet NH_3 Concentration). 분석에 사용한 촉매제의 종류와 양, 실험조건을 Table 1에 요약하였다.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{X_{in} - X_{out}}{X_{in}} \times 100 \quad (1)$$

Table 1. Operation condition of NH_3 decomposition test

Parameter	Application
Support	Al_2O_3
Test catalyst	RAO (raw Al_2O_3), M-AO (M : Ag, Cu, Ce)
Activated gas & temperature	Air or 5 vol% H_2 (balance gas: N_2) 400~600 °C
Space velocity (SV)	10,000 h^{-1}
Gas concentration	600 ppm NH_3 (Balance gas : Air) (Bubbling method)
Decomposition temperature	150~350 °C
Detector	Gastec GV-100 gas detector & Gas detecting tube (NH_3 , NO, NO_2)

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 반도체 공장, 비료공장, 인쇄시설 및 주물공장과 축산시설 등에서 발생하는 대표적인 악취물질인 암모니아 가스의 낮은 온도범위에서의 분해효율을 향상하고 이에 따른 질소산화물로의 전환을 최소화하기 위하여 산화알루미늄과 이를 개질한 금속담지 활성알루미늄의 기초적인 물성을 평가하고, 각 분해온도에 따른 전환률을 비교, 분석하여 개발된 암모니아 저온 분해 촉매에 대한 적용 가능성에 대해 제시하고자 하였다.

3.1 촉매제의 특성분석

Fig. 3은 산화알루미늄과 개질한 금속담지 활성알루미늄을 500 °C, 5 vol.%의 수소 분위기에서 활성화시킨 촉매제의 상태 표면을 SEM을 이용하여 측정된 것이다. 담지 금속 종류에 따른 산화알루미늄의 색상 변화가 육안으로 구별되는 반면, 표면변화는 크게 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 특히 금속 종류에 따라 세륨이 함유된 경우 노란색, 구리의 경우 연두색을 나타냈으며, 은의 경우 표면에 은색 빛을 보여주었다.

Table 2는 수소 (5 vol.%) 분위기에서 제조된 촉매제의 물리적 특성 중 촉매가 지닌 비표면적과 기공부피 변화 및 개질된 촉매제의 표면 성분 변화를 나타낸 것이다. 담지 금속에 따른 비표면적과 기공크기 변화는 질소 흡·탈착 실험을 통해 확인하였다. 상용 산화알루미늄은 149.8 m²/g의 비표면적 및 0.39 cm³/g의 기공부피로 가장 큰 것으로 나타났다. 다양한 전이금속 산화물이 담지된 촉매제는 상용 산화알루미늄에 비해 비표면적

및 기공부피가 감소한 것을 확인할 수 있었다. 특히, 격자산소 증가를 위해 첨가한 Ce의 경우 104.7 m²/g 및 0.32 cm³/g으로 가장 낮은 비표면적과 기공부피를 보여주었다. 이는 입자크기가 작은 Ce가 산화알루미늄 표면의 작은 기공에 채워짐에 의해 비교적 입자가 큰 Ag와 Cu에 비해 비표면적이 감소하였고, 이에 의해 전체 기공부피가 감소한 것으로 판단된다 [14]. 다시 말해서, 담지 금속에 의해 지지체인 산화알루미늄의 표면 기공이 부분적으로 막히는 현상 때문에 표면적 및 전체 기공부피가 상용 촉매제보다 감소하였음을 알 수 있다 [12, 13].

XPS 결과, 담지한 금속에 의해 Ag, Cu, Ce의 성분변화를 확인할 수 있었다. 동일한 농도 (10 wt.%)의 Ag와 Cu를 함유한 경우, Cu (1.45%)에 비해 Ag (4.03%)의 함량이 약 3배 정도 높게 나타났다. 이는 지지체인 산화알루미늄의 표면 특성에 의해 Cu보다 Ag에 대한 친화도가 높기 때문에 Ag의 함량이 더 높게 나타난 것으로 판단된다. 또한 격자산소를 향상시키기 위해 첨가한 Ce의 경우, 표면 산소의 함량이 61.37%로 향상된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 산화알루미늄과 개질한 금속담지 활성알루미늄의 표면 조성변화 및 결정 구조 변화를 확인하기 위한 XRD 측정 결과이다. 500 °C, 수소 (5 vol.%) 분위기에서 활성화된 금속담지 활성알루미늄 ((b)~(e)) 모두 상용 산화알루미늄 (a)의 γ -Al₂O₃ (○)의 결정구조를 유지하는 것으로 확인되었다. Cu가 함유된 알루미늄의 경우 CuAlO₂ (△)가 나타났으며, Ce가 함유된 알루미늄의 경우 CeAlO₃ (□)의 피크가 산화알루미늄 피크와 겹치는 부분에 나타난 것을 확인할 수 있

Table 2. Compositions and properties of catalysts (all the samples were calcined at 500 °C (5 vol.% H₂))

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _{pore} (cm ³ /g)	Atomic surface concentration obtained by XPS (%)				
			Al	O	Ag	Cu	Ce
RAO	149.8	0.39	40.97	59.03	-	-	-
Ag (10)-AO	138.9	0.37	37.96	58.01	4.03	-	-
Cu (10)-AO	123.7	0.35	39.90	58.65	-	1.45	-
Ce-AO	104.7	0.32	38.30	61.37	-	-	0.33
Ce (0.5) / Ag (10)-AO	128.4	0.36	39.61	58.09	2.17	-	0.13

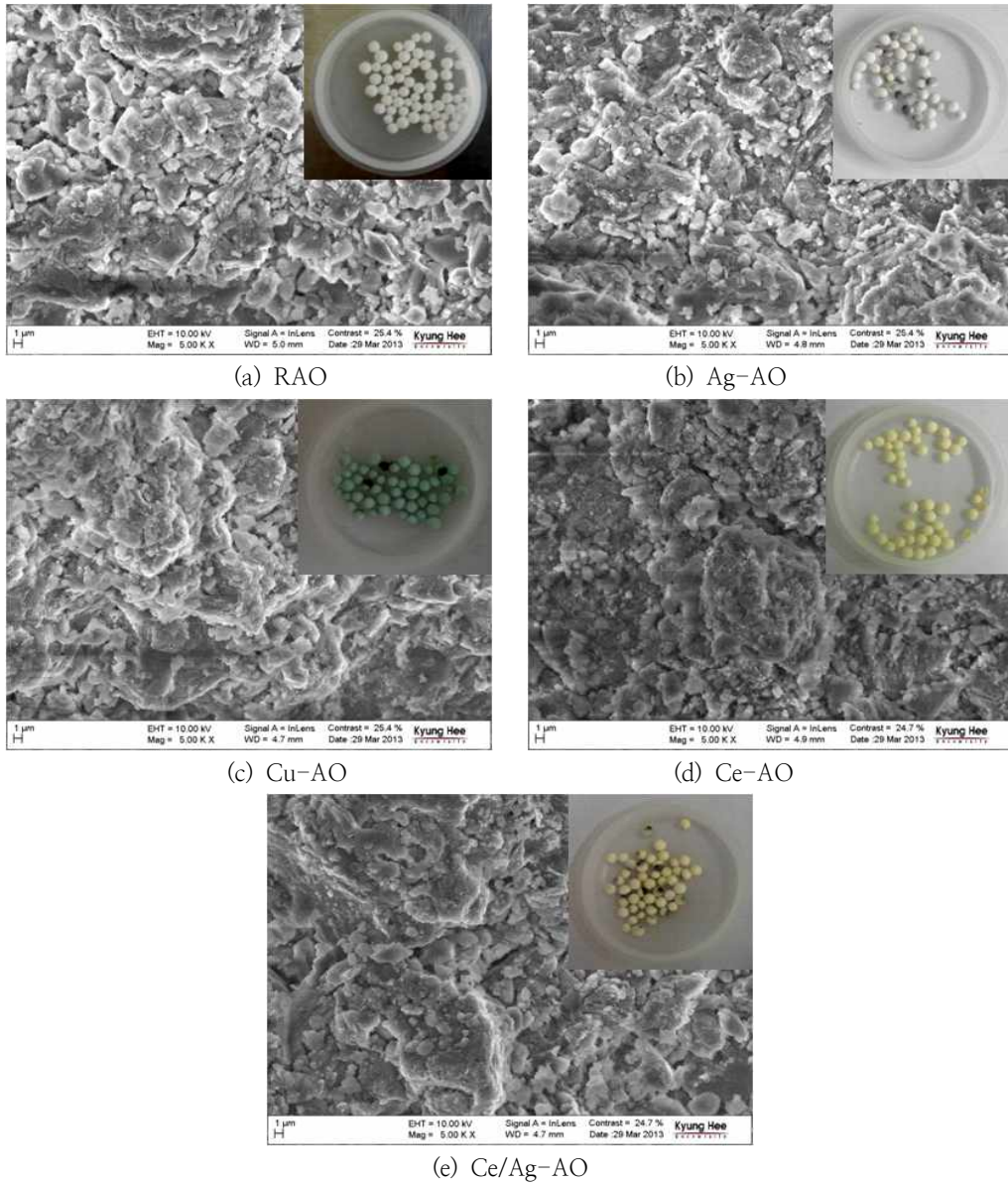


Fig. 3. SEM plates of test catalysts (all the samples were calcined at 500 °C (5 vol.% H₂)).

었다. 반면, Ag가 함침된 알루미나의 경우 AgAlO₂ (☆), AgO (★)의 피크가 명확히 나타난 것을 확인할 수 있었다. 즉, Table 2의 결과와 같이 산화알루미나가 가진 기공에 담지 금속이 함침됨으로써 비표면적 및 기공부피 감소와 함께 표면의 성분 변화에 의해 결정구조에도 영향을 미친 것으로 판단된다.

3.2. 촉매의 활성능 변화

3.2.1. 개질된 촉매제의 암모니아 전환율

Fig. 5는 담지한 전이금속 산화물 종류와 소성 시 공기분위기(산화)와 수소분위기(환원)에 따른 영향을 나타낸 것이다. 상용 산화알루미나의 경우 온도 변화에 따른 영향이 나타나지 않았으며,

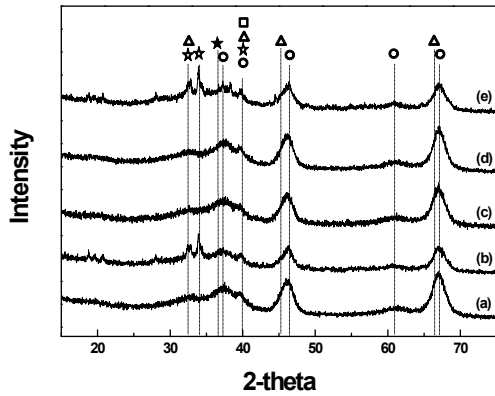


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for the catalysts ((a) RAO, (b) Ag-AO, (c) Cu-AO, (d) Ce-AO, (e) Ce/Ag-AO) & circles : Al_2O_3 ; pentagrams : AgAlO_2 (empty) & AgO (solid); triangles : CuAlO_2 ; squares : CeAlO_3 .

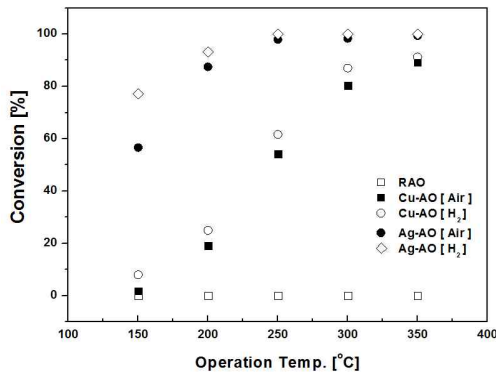


Fig. 5. NH_3 conversion in the presence of various catalysts (S.V. : $10,000 \text{ h}^{-1}$, NH_3 concentration : 600 ppm).

암모니아의 분해가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 금속담지 활성알루미나의 경우 분해 온도 증가에 따라 암모니아 전환율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 저온의 분해 온도 ($150 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$)에서 Ag가 담지된 Ag-AO가 Cu가 담지된 활성알루미나에 비해 최대 5배의 전환율의 확인할 수 있었다. 이는 Table 2의 XPS 결과에서 나타난 것과 같이 상용 산화알루미나가

가진 비표면적을 유지하면서 표면에 담지금속인 Ag의 함량이 Cu에 비해 높기 때문에 암모니아에 대한 전환율이 저온부에서도 우수한 것으로 판단된다. 또한 분해 온도분위기가 높아질수록 전환율의 차가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

소성분위기 즉, 활성화 가스에 따른 영향을 확인한 결과, 수소 (5 vol.%)에 의한 환원의 경우 공기분위기에 의한 산화방법보다 활성도가 증가하였으며, 특히 저온부에서는 확연한 차이를 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 암모니아 전환율이 가장 우수한 Ag의 담지함량 (1, 5, 10, 15 wt%)에 따른 영향을 나타낸 것이다. 담지함량이 증가할수록 저온 ($150 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$)에서의 전환율이 큰 폭으로 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 10 wt%와 15 wt%로 개질된 활성알루미나의 경우 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 온도 범위에서는 전환율 100%로 차이나 나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구의 타겟온도 범위인 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 Ag (10)-AO의 경우 93.2%를, Ag (15)-AO의 경우 96.3%으로 큰 차이를 보이지 않는 것으로 Ag의 담지 함량은 10 wt%를 최적의 담지량으로 선택하였다.

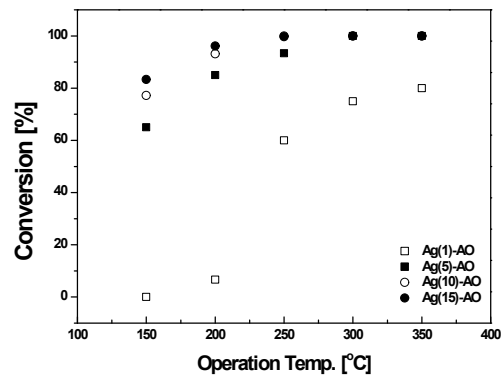


Fig. 6. NH_3 conversion at different amount of Ag-AO (S.V. : $10,000 \text{ h}^{-1}$, NH_3 concentration : 600 ppm).

Fig. 7은 암모니아 전환율이 가장 우수한 Ag의 담지 전 Ce의 담지함량에 따른 영향을 나타낸 것이다. 상용 산화알루미나 (RAO)에 비해 Ce로 처리한 Ce-AO의 경우 반응 온도가 증가할수록 전환율이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Table 2의 XPS의 결과에서도 나타났듯이 촉매

표면 내 산소의 함량 증가로 인한 격자산소의 이동성 (Oxygen mobility)에 영향을 주었기 때문에 전환율이 크게 향상된 것으로 판단된다 [15]. 즉, 촉매 표면 격자산소 증가를 통해 이는 활성점으로 사용되기 때문에 암모니아 전환율을 향상시키게 된다. 촉매 내 격자산소의 증가와 동시에 전환율을 향상시키기 위하여 암모니아에 대한 활성도가 가장 우수한 10 wt%의 Ag를 담지하였다. Ag를 담지한 경우 Ce만 담지한 경우 보다 저온범위에서 큰 차이의 전환율을 확인할 수 있었다. 또한 Ce의 담지함량의 경우 0.1 wt% Ce < 1 wt% Ce < 0.5 wt% Ce로 담지함량이 어느 정도 이상의 경우 전환율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Ce에 의해 격자산소 증가는 비표면적 및 기공부피의 감소를 가져오므로써 격자산소에 의해 전환율은 향상되었으나, Ag나 Cu로 담지한 경우 보다 물리적 특성의 감소 및 촉매제 결정구조 변화는 없었으므로 전이금속 담지에 의해 결정구조 변화가 가져오는 영향이 더 큰 것으로 판단된다.

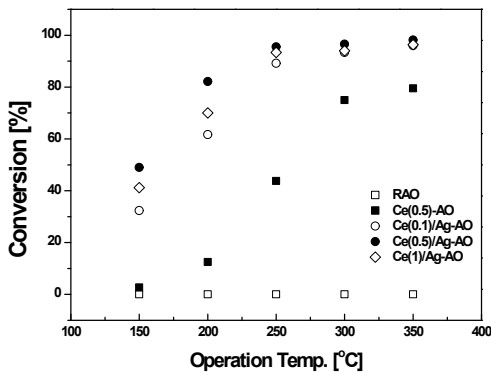
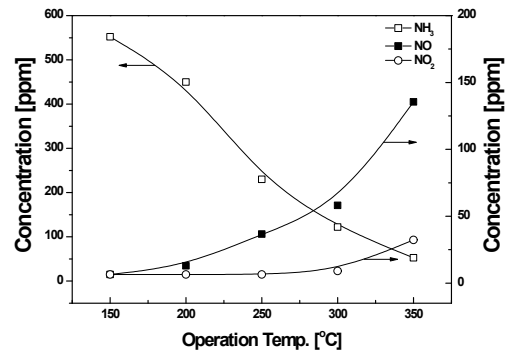


Fig. 7. NH₃ conversion in the presence of various catalysts (S.V. : 10,000 h⁻¹, NH₃ concentration : 600 ppm).

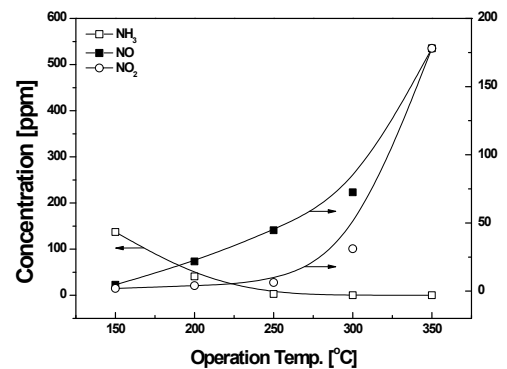
3.2.2. 개발된 촉매제의 질소산화물 전환률

촉매에 암모니아 함유 가스와 공기를 접촉시켜 암모니아를 무해한 질소가스와 물로 변환하는 산화반응은 식 (2)와 같이 진행된다. 하지만, 식 (3)과 (4)에서 나타난 것과 같이 암모니아 산화반응은 유해한 질소산화물을 형성하며, Fig. 8은 촉매제에 의한 암모니아 산화분해에 따른 부산물인 NO와 NO₂의 생성여부를 나타낸 것이다. 담지금

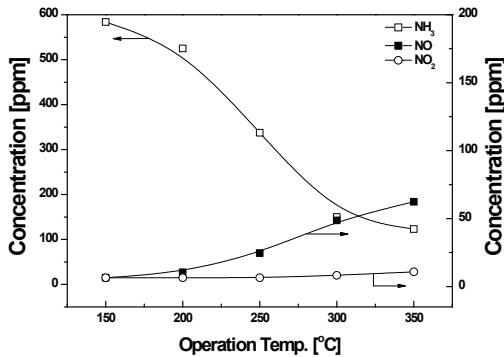
속 종류와 상관없이 분해온도가 증가할수록 암모니아 농도가 감소하며, 이에 따라 부산물인 NO와 NO₂의 농도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 300 °C 이상에서는 암모니아 전환률은 높으나 상당량의 질소산화물이 발생됨을 확인할 수 있었다 [6]. 즉, 300°C 초과하여 그 이상의 온도가 된 경우 주입한 암모니아의 화학양론에 해당하는 질소산화물이 발생하기 때문에 저온에서 높은 전환률을 확보할 수 있는 촉매제가 필요하다. Fig. 8 (b)의 Ag를 담지한 촉매의 경우 저온부에서 가장 우수한 암모니아 전환률을 나타냈으며, 저온에서의 분해물 향상은 부산물인 NO와 NO₂의 생산량을 최소화할 수 있는 것으로 나타났다. 즉, 저온 촉매제 개발을 통해 200 °C 이하의 온도범위에서 암모니아 전환률을 최대화함과 동시에 저온 분해에 의해 부산물인 질소산화물의 발생량을 줄일 수 있었다.



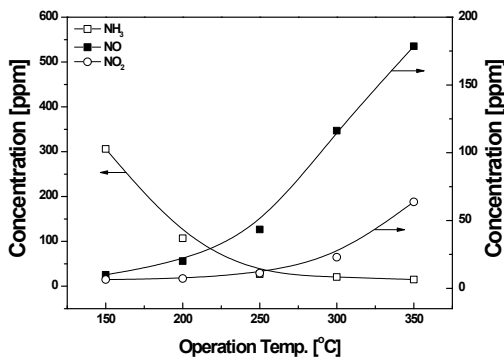
(a) Cu (10)-AO



(b) Ag (10)-AO

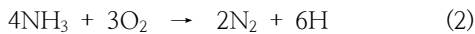


(c) Ce (0.5)-AO



(d) Ce (0.5) / Ag (10)-AO

Fig. 8. NH₃ and NO_x concentration in the presence of various catalysts (S.V. : 10,000 h⁻¹, NH₃ concentration : 600 ppm).



4. 결론

본 연구는 낮은 (200 °C 이하) 에서 대표적인 약취물질인 암모니아 가스의 암모니아 전환율을 최대화하는 동시에, 고온에서 암모니아 분해시 발생하는 부생성물인 NO와 NO₂와 같은 유해성분의 발생을 최소화하고자 하였다. 담지금속 (Ag, Cu) 종류와 함침농도 (1~15 wt.%), 격자산소 함량을 위한 첨가금속(Ce)의 유무 및 함침농도

(0.1~1 wt.%), 그리고 활성화 분위기 (5 vol.% H₂, Air)에 따라 제조된 촉매체의 물리적 특성과 암모니아 전환율 및 부생성물의 발생량을 확인하였다. 그 결과 10 wt.%의 Ag를 5 vol.% H₂, 500 °C의 환원분위기에서 활성화한 Ag (10)-AO 가 200 °C에서 93.2%의 우수한 암모니아 전환율과 낮은 질소산화물의 생성정도를 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 환경부 차세대 에코노베이션 기술 개발사업의 “도장 및 코팅공정 고기능 유해가스 및 입자처리 시스템 모듈화 및 설계” 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다(과제번호:401-112-015).

REFERENCES

1. C. W. Park, K. J. Kim and H. G. Ahn, Adsorption Characteristics of Ammonia Over Various Acid-modified Activated Carbons, *J. of Advanced Engineering and Technology*, 1(1), 39(2008).
2. S. Calvert and H. M. Englund, Handbook of air pollution technology, *John Wiley & New York* (1984).
3. KR. Patent, 2011-0055082 (2011).
4. H. T. Jang, Y. K. Park, Y. S. Ko and W. S. Cha, Selective Catalytic Oxidation of Ammonia in the Presence of Manganese Catalysts, *Korean Chem. Eng. Res.*, 46(3), 498(2008).
5. J. Y. Lee, S. B. Kim and S. C. Hong, Characterization and Reactivity of Natural Manganese are Catalysts in the Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen, *Chemosphere*, 50(8), 1115(2003).
6. S. H. Lin and C. L. Wu, Electrochemical Removal of Nitrate and Ammonia for Aquaculture, *Wat. Res.*, 30(3), 715(1996).
7. T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C and D. W. Goodman, Production of CO_x-free Hydrogen of for Fuel Cells Via

- Step-wise Hydrocarbon Reforming and Catalytic Dehydrogenation of Ammonia, *Chem. Eng. J.*, 93(1), 69(2003).
8. J. J. Vajo, W. Tsai and W. H. Mechanistic Details of the Phys. Chem., 89(15), 3243(1985)
 9. G. Papapolymerou, and V. Bontozoglou, Decomposition of NH_3 on Pd and Ir Comparison with Pt and Rh, *J. Mol. Cat. A.*, 120, 165(1997).
 10. H. T. Jang, Y. K. Park and Y. S. Ko, Ammonia Conversion in the Presence of Precious Metal Catalysts, *Korean Chem. Eng. Res.*, 46(4), 806(2008).
 11. KR. Patent, 2007-0112934 (2007).
 12. L. Zhang, F. D. Liu, Y. B. Yu, Y. C. Liu, C. B. Zhang and H. He, Effects of Adding CeO_2 to $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst for Ammonia Oxidation at Low Temperatures, *Chinese Journal of Catalysis*, 32(5), 727(2011).
 13. M. Y. Song, H. S. Heo, J. H. Kim, Y. K. Park, J. M. Sohn and J. H. Yim, Toluene Oxidation over Various Metal Oxide/Used FCC, *Catalyst*, 6(4), 285(2009).
 14. M. Kobayashi, R. Kuma, S. Masaki and N. Sugishima, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalyst: Physico-chemical characteristics and catalytic behavior in selective catalytic reduction of NO by NH_3 , *Appl. Catal. B.*, 60, 173(2005).
 15. B. S. Kim, J. D. Lee, N. K. Park, S. O. Ryu, T. J. Lee and J. C. Kim, A Study of $\text{Ce}_{1-x}\text{ZrxO}_2$ Catalytic Reaction for the Recovery of Elemental Sulfur from SO_2 , *HWAHAK KONGHAK*, 41(5) 572(2003).