

Mn이 첨가된 V_2O_5/TiO_2 촉매상에서 질소산화물의 저온 SCR 특성

천 태진·최상기·최성우

계명대학교 환경과학과

(2004년 1월 16일 접수; 2004년 6월 16일 채택)

Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x over V_2O_5/TiO_2 Catalyst Doped with Mn

Tae-Jin Cheon, Sang-Ki Choi and Sung-Woo Choi

Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Manuscript received 16 January, 2004; accepted 16 June, 2004)

V_2O_5/TiO_2 catalysts promoted with Mn were prepared and tested for selective catalytic reduction of NO_x in NH₃. The effects of promoter content, degree of catalyst loading were investigated for NO_x activity while changing temperatures, mole ratio, space velocity and O₂ concentration. Among the various V_2O_5 catalysts having different metal loadings, V_2O_5 (1 wt.%) catalyst showed the highest activity(98%) under wide temperature range of 200-250°C. When the V_2O_5 catalyst was further modified with 5 wt.% Mn as a promoter, the highest activity(90-47%) was obtained over the low temperature windows of 100-200°C. From Mn- V_2O_5/TiO_2 , it was found that by addition of 5 wt.% Mn on V_2O_5/TiO_2 catalyst, reduction activity of catalyst was improved, which resulted in the increase of catalytic activity and NO_x reduction. According to the results, NO_x removal decreased for 10%, but the reaction temperature down to 100°C.

Key Words : Selective Catalytic Reduction(SCR), NO_x, V_2O_5/TiO_2 Catalyst

1. 서 론

질소산화물은 대기오염물질의 주요 원인물질로서 광화학 스모그(photochemical smog) 및 산성비(acid rain)의 전구물질로 작용하며, 오존층의 고갈 및 온실효과에 영향을 주어 인류의 건강과 생활환경에 해를 끼치는 유해 대기오염물질이다^{1~3)}. 대부분의 질소산화물은 자동차, 선박과 같은 수송기관에서 49%, 산업용 보일러나 대형 발전설비와 같은 고정원에서 약 46%가 발생되고 있어 이에 대한 대기오염방지기술이 매우 필요하다⁴⁾.

고정오염원인 발전소 및 산업보일러 시스템에서 질소산화물을 제어하기 위해 촉매분해(Catalytic decomposition), 흡착(Adsorption), 선택적 무촉매 환원(Selective Noncatalytic Reduction), 비선택적 촉

매 환원(Non-selective Catalytic Reduction), 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction)등의 기술이 사용되며, 이중 SCR은 경제적, 기술적인 효율 측면에서 가장 유용한 공정으로 평가 받고 있다. 현재 SCR 공정에서 사용되는 상용화 촉매는 높은 촉매 활성, N₂로의 높은 선택도, 배출가스 중의 SO_x, 수분 및 CO 등의 물질에 대한 우수한 내구성 등의 특성을 가지는 V_2O_5/TiO_2 계열이며, 이러한 촉매는 환원제로 NH₃/urea를 이용하여 300~400°C의 반응온도 영역에서 4NO + 4NH₃ + O₂ → 4N₂ + 6H₂O, 6NO + 4NH₃ → 5N₂ + 6H₂O의 반응을 거쳐 질소산화물 제거에 효과적인 것으로 밝혀졌다⁵⁾.

일반적인 SCR 반응은 주로 350°C 이상의 온도에서 활성반응이 일어나며 고온영역으로 갈수록 NH₃의 산화반응으로 인해 질소산화물의 제거효율이 낮아질 뿐만 아니라⁶⁾ 운전비용 상승과 촉매 수명 단축 및 설치 공간 등의 경제적, 기술적 문제점을 수반한다. 따라서 이러한 문제점을 보완하기 위해서 저온영역(약 150~200°C)에서 우수한 탈질 특성을

Corresponding Author : Sung-Woo Choi, Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
Phone : +82-53-580-5245
E-mail : swchoi@kmu.ac.kr

나타내는 촉매의 개발이 시급한 실정이다^{7,8)}.

저온 SCR 반응기술의 개발을 위해 첨가되어지는 전이금속으로는 크롬 산화물, 니켈 산화물, 바나듐 산화물, 구리-니켈 산화물, 망간 산화물 등이 있으며 이들 전이금속을 다양한 지지체에 담지 하여 활성반응 온도를 낮추는 연구가 수행되고 있다^{9~14)}.

따라서 본 연구에서는 저온 SCR 반응에 적용 가능한 촉매의 개발을 위해 V_2O_5/TiO_2 촉매에 다가의 금속산화물인 망간산화물을 담지 하여 반응온도, 공간속도와 O_2 및 NH_3/NO 공급비등의 운전조건에 따른 질소산화물의 저온 탈질특성을 평가하였다.

2. 연구 방법

2.1. 촉매 제조

TiO_2 (99%, anatase type, Japan)가 지지된 V_2O_5 촉매는 NH_4VO_3 (99%, Aldrich)을 사용하여 합침법으로 제조하였으며, TiO_2 지지체와 일정량의 촉매를 덜어 중류수에 녹인 후 상온에서 건조하였다. 건조 기에서 110°C, 10-12hr 조건으로 재 건조 후 회화로에서 500°C, 5hr 소성시켰다. V_2O_5 촉매의 함량은 1, 5, 10 wt.%이며, 이 촉매는 [1, 5, 10 wt.%] V_2O_5/TiO_2 라 나타내었다. 조촉매로서 사용될 망간산화물 촉매는 미리 제조된 V_2O_5/TiO_2 에 $Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (99%, Junsei)를 1, 3, 5, 8, 10 및 15 wt.%를 각각 함침하여 제조하였으며, 위의 촉매를 [1, 3, 5, 8, 10 및 15 wt.%] $Mn-V_2O_5/TiO_2$ 라 나타내었다.

2.2. 실험장치 및 방법

SCR반응은 고정된 Honeycomb형 반응기를 사용하였으며, Fig 1에 나타내었다. 모사가스의 농도를

설정하기 위하여 N_2 로 balance한 Air(O_2 10, 15, 21%)와 NH_3 (85.5%), NO(10%)를 사용하였으며, NH_3 와 NO 유량은 BROOKS 5850E SERIES의 MFC (Mass Flow Controller)와 GMC1000 Flow & Pressure Controller로 조절하였다. 모사가스는 mixing chamber에서 완전 혼합시킨 후 촉매층으로 유입되어 반응하도록 설계하였으며 Air와 NO의 양은 설정온도가 되기 전에 30분정도 흘려주어 반응기의 안정화 및 초기농도를 맞추어 실험을 수행하였다. 촉매와 반응 후 배출되는 모든 모사가스에 대한 값은 배출가스농도±3ppm 이 된 후 취하였다. 반응기 내의 온도는 온도 조절기를 이용하였으며, NOx analyzer (API, Inc A Teledyne Technologies Company, Model 200EH, USA)로 질소산화물의 제거효율을 분석하였다. SCR 반응기에 사용된 촉매는 “S” 사의 V_2O_5/TiO_2 성분의 honeycomb 사각 형태로, 촉매 크기는 3.5cm × 3.5cm × 5cm이다.

저온 SCR 반응특성은 반응온도 및 공간속도, 산소의 영향, NH_3 의 영향에 따른 질소산화물 제거효율로 평가하였다. 본 연구에서 수행한 실험조건은 Table 1과 같다. 반응온도는 100~350°C, NH_3/NO 공급비는 1.0, 공간속도는 6000hr⁻¹, NOx 농도는 500ppm, O_2 농도 10%를 기준으로 하고 변수로 택한 조건외의 실험조건들은 모두 기준 조건으로 고정하였다.

3. 결과

3.1. V_2O_5/TiO_2 촉매와 $Mn-V_2O_5/TiO_2$ 촉매의 SCR 반응특성

본 연구에서 사용한 V_2O_5/TiO_2 촉매는 촉매-지지

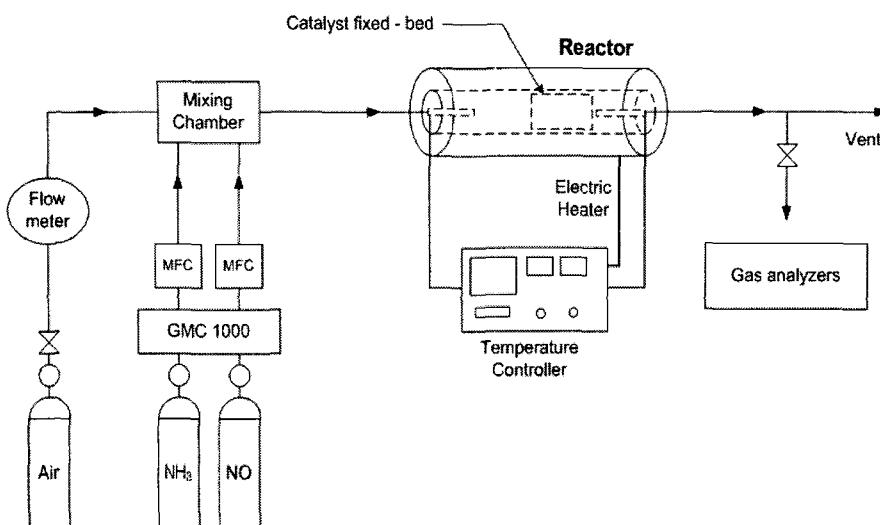


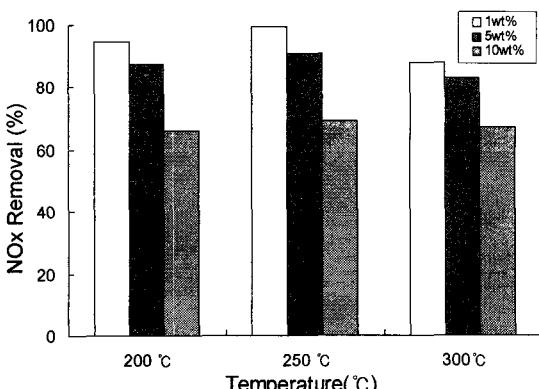
Fig. 1. Schematic diagram of SCR process.

Table. 1. Experimental condition in a fixed bed reactor

Parameters	Conditions
Catalyst	V_2O_5/TiO_2 , Mn- V_2O_5/TiO_2
Temperature(°C)	100~350
Inlet gas conc. (N ₂ balance)	NO(ppm)
	500
	NH ₃ (ppm)
Space velocity(hr ⁻¹)	400~600
	O ₂ (%)
	10, 15, 21
Calcination temperature(°C)	500
Calcination time(hr)	5

체간의 함량에 의하여 제거효율이 달라질 수 있으므로 담지된 촉매의 최적 함량을 찾기 위해 1 wt.%, 5 wt.%, 10 wt.%로 변화시켜가며 촉매를 제조하여 반응활성 실험을 실시하였다. Fig 2는 활성물질인 V_2O_5 의 함량이 1 wt.%, 5 wt.% 및 10 wt.%이고, 운전 조건이 500ppm NO, 산소농도 10%, NH₃/NO 1.0 및 공간속도 3000hr⁻¹ 일 때 질소산화물 제거효율을 각 반응온도별로 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 함량에 상관없이 250°C에서 각각 99.3, 90.8 및 69.1%로 가장 좋은 질소산화물 제거효율을 보였으며, V_2O_5 의 촉매함량이 1 wt.%일 때 질소산화물 제거효율이 가장 높았다. 선행 연구에 의하면 V_2O_5 계열의 촉매는 표면구조가 질소산화물 제거에 영향을 주는 것으로 보고되어 있다^{15,16}.

산업자원부¹⁷의 보고서에 의하면 운전조건을 400ppm NO, 6 vol% 산소농도, NH₃/NO 1.0, 공간속도 2000hr⁻¹로 하였을 경우 V_2O_5 촉매의 함량을 1, 3 및 5 wt.%로 실현한 결과 반응온도 150°C와 200°C, 300°C에서 각각 61, 65, 65%와 73, 75, 65% 및 81, 86, 66%의

Fig. 2. Effect of the content of V_2O_5 on the removal of NOx at 200, 250, 300°C.

질소산화물 제거효율을 나타내었다. 본 연구의 실험 결과와 비교해 볼 때 반응 온도에 따른 질소산화물 제거효율이 다소 차이가 나타나는 것을 알 수 있었는데, 이는 운전조건 중 산소농도 및 공간속도의 차이에 의한 것으로 사료된다. 따라서 이후의 실험은 본 연구에서 질소산화물 제거효율이 가장 우수하게 평가된 V_2O_5 촉매 무게비를 1 wt.%로 고정한 후(이하: 기준촉매, 1 wt.% V_2O_5/TiO_2) 질소산화물의 선택적 촉매 환원 특성 및 제거효율을 평가하였다.

Fig 3은 기준촉매에 담지된 조촉매의 함량에 따른 질소산화물의 제거효율을 나타낸다. 기준촉매에 조촉매로서 Mn의 함량을 1, 3, 5, 8, 10 및 15 wt.%로 변화시켜 가며 촉매를 제조하여 반응활성을 살펴보았으며, NH₃/NO 공급비가 1.2로 하였다. Mn 함량별 질소산화물 제거 효율은 160°C영역에서 가장 높아짐을 알 수 있었으며 반응온도가 160°C보다 높거나 낮을 경우 제거 효율이 감소됨을 알 수 있었다. 또한 Mn 함량은 5 wt.%[(5 wt.%)Mn-(1 wt.%) V_2O_5/TiO_2] 일 때 질소산화물 제거효율이 가장 높았다.

3.2. 기준촉매와 Mn 첨가촉매간의 SCR 반응 비교평가

기준촉매와 Mn 첨가촉매간의 반응온도 및 운전 조건에 따른 질소산화물 제거효율을 비교평가하였다. 본 연구에서 사용한 촉매는 (1 wt.%) V_2O_5/TiO_2 에 5 wt.% Mn을 담지한 (5 wt.%)Mn-(1 wt.%) V_2O_5/TiO_2 이다.

Fig 4는 NH₃/NO 공급비와 산소함량에 따른 반응온도별 기준촉매와 Mn첨가촉매간의 질소화물의 제거효율을 보여준다. Fig 4(a), (b)에서 볼 수 있듯이 질소산화물 제거효율은 첨가촉매가 약 10%정도 감소하지만 반응온도범위가 기준촉매보다 약 100°C

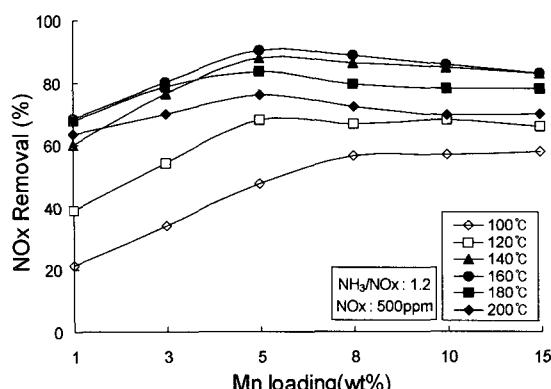


Fig. 3. Effect of Mn loading rate on NOx removal with operating temperature.

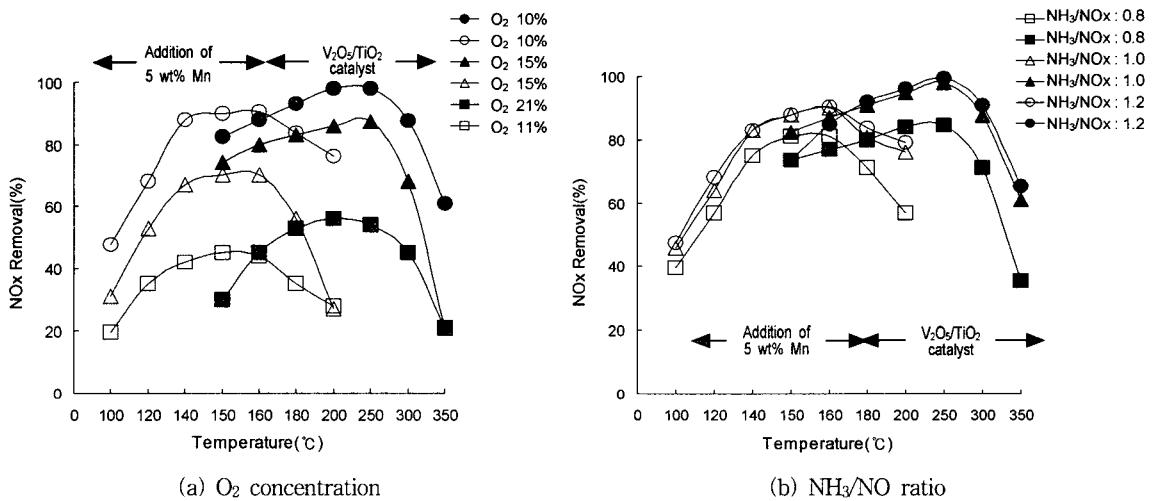


Fig. 4. Effect of Mn addition over catalyst in the NOx removal by O₂ concentration and NH₃/NO ratio.
(a) O₂ concentration, (b) NH₃/NO ratio.

정도 감소하는 저온 영역임을 보여주었다. 이것은 현재 고정원에서 방출되는 질소산화물이 V₂O₅/TiO₂ 촉매에 의해 300°C 전후에서 반응활성을 나타내는 문제점을 해결할 수 있는 중요한 인자로 작용할 수 있음을 나타낸다.

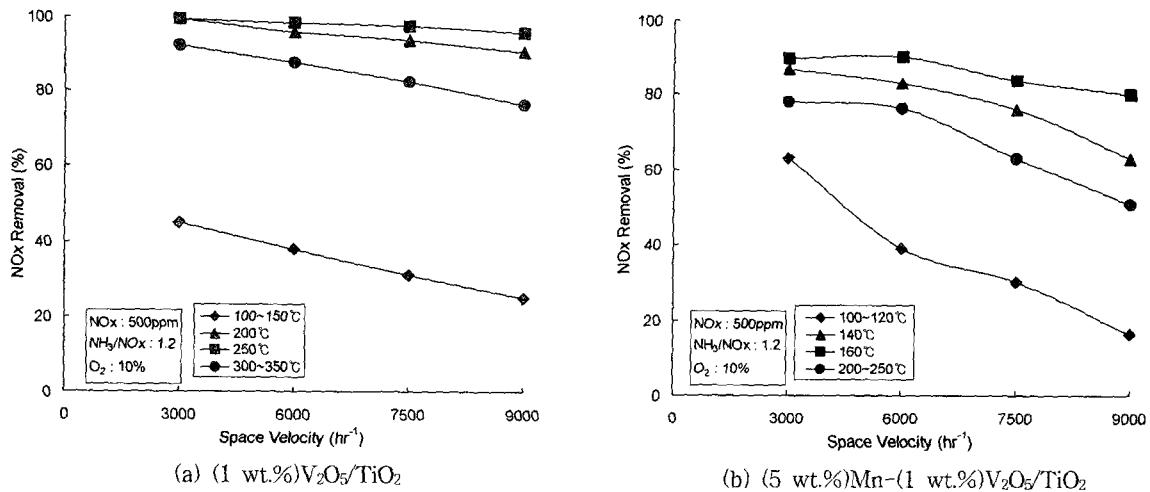
산소의 영향에 따른 반응 온도별 기준촉매와 Mn 첨가촉매간의 질소산화물 제거효율은 Fig 4(a)에서 볼 수 있듯이 산소의 함량이 증가 할수록 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 산소의 함량이 증가함에 따라 고온으로 갈수록 환원반응이 잘 일어나지 않으며 반면에 NH₃ 산화반응이 활발하여져서 질소산화물 제거효율을 감소시키기 때문으로 사료된다. 산소의 영향은 질소산화물의 SCR 촉매 반응에서 결정적인 역할을 하는 것으로 알려져 있는데 아직까지 산소의 역할을 확실히 규명하지는 못하였으며, 산소가 전혀 없는 경우보다 존재하는 경우의 촉매 활성이 월등히 우수하다는 사실은 SCR 반응의 특징 중의 하나로 알려져 있다^[18].

암모니아는 SCR 반응에서 반응온도가 높아짐에 따라 자신이 산화되는 반응이 활발해져 NO의 전환율이 감소하며 최대값을 갖는 현상을 보이는데 반응기내에 NH₃만을 공급하여 반응기 출구에서의 NO 농도를 측정함으로써 확인할 수 있다^[19]. Fig 4(b)의 그림은 반응 온도별 기준촉매와 Mn 첨가촉매간의 NH₃/NO 공급비에 대한 질소산화물 제거효율을 나타내었는데, 공급비가 1이상인 경우는 질소산화물 제거효율이 증가 혹은 거의 비슷하였으나 1미만일 경우에는 질소산화물 제거효율이 낮아짐을 알 수 있었다. 이러한 현상은 질소산화물의 SCR 촉매반응

에서 암모니아의 화학양론적인 필요량에 의해 나타나는 것으로 생각되어진다. Muzio 등^[19]의 실험결과에 의하면 연소 배출가스의 조건을 300ppm 질소산화물, 4% O₂로 하였을 경우 NH₃/NO 공급비 0.3–1.6으로 실험한 결과 질소산화물 제거효율은 22%(0.3), 75%(1.1), 90%(1.6)으로 각각 증가되었으며, 다른 많은 실험결과들도 비슷한 경향을 보여 주었다^[20].

촉매성능에 밀접한 관계가 있는 공간속도는 일반적으로 반응하여 처리되는 가스 유량에 대한 촉매량 혹은 촉매가 차지하는 반응기의 부피의 비로 정의된다. 모사가스를 처리하기 위하여 촉매성능이 좋을 경우 소량을 설치해도 되며 높은 공간속도에서 운전할 수 있게 된다. Fig 5(a), (b)의 그림은 반응 온도별로 기준촉매와 Mn 첨가촉매간의 질소산화물 제거효율을 실험한 결과, 최적 효율을 나타내는 반응온도 범위에서 공간속도가 증가할수록 질소산화물의 제거효율이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 공간속도의 증가는 단위시간당 촉매층을 통과하는 모사가스의 증가를 의미하며, 촉매표면과 반응하는 접촉시간이 너무 짧아지게 되므로 질소산화물의 반응활성이 감소하는 것으로 생각된다. 또한 공간속도 3000h⁻¹에서 기준촉매보다 Mn 첨가촉매의 질소산화물 제거효율이 높게 나타나는 것을 볼 수 있었다. 이는 동일 온도 범위라도 Mn의 담지에 의해 나타나는 것으로 생각되며, Mn 첨가 시 기준촉매보다 질소산화물을 쉽게 환원 시킬 수 있는 활성점이 증가한 것으로 판단된다.

따라서 본 실험의 연구 결과, 반응 온도별 산소농도 및 NH₃/NO 공급비에 대해 기준촉매와 Mn 첨가

Fig. 5. NO_x removal about SV(space velocity, hr⁻¹) increasing in temperature window (100~350°C).(a) (1 wt.%)V₂O₅/TiO₂, (b) (5 wt.%)Mn-(1 wt.%)V₂O₅/TiO₂.

촉매간의 질소산화물 제거효율은 Mn 첨가촉매가 약 10%정도 감소하지만 반응온도 범위가 기준촉매보다 약 100°C 정도 감소하는 저온 영역임을 보여주었다. 또한 최적 효율이 나타나는 반응온도 범위에서 동일한 공간속도라 할 지라도 기준촉매와 Mn 첨가촉매간의 질소산화물 제거효율이 반응온도에 따라 다르게 나타나는 것을 알 수 있었다.

현재 고정원에서 상용화 촉매로서 사용되는 V₂O₅/TiO₂계 촉매는 고온 영역에서 최적 활성반응을 보이나 NH₃의 산화반응으로 인해 질소산화물의 제거효율을 낮추는 원인과 가열설비의 추가적인 설치에 따른 초기 투자비, 운전비용 상승 및 촉매 수명 단축 등의 경제적, 기술적인 문제점을 나타내고 있다.

본 연구에서는 저온 영역에서 높은 활성반응을 나타내는 촉매기술의 SCR 적용 시 배출가스 온도의 100°C 감소에 따른 운전비용의 절감과 촉매 수명 연장, 경제적, 기술적인 문제점을 해결할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

현재 고정원에서 배출되는 질소산화물을 저온영역에서 제어하기 위해 조촉매로서 Mn을 소량 첨가하여 여러 변수를 적용한 운전 조건에서 Mn-V₂O₅/TiO₂ 촉매에 대한 반응활성을 모사가스 내에서 평가하였다. Mn 첨가촉매에서의 질소산화물 반응특성을 요약 정리하면 다음과 같다.

- 반응온도 100~350°C, NH₃/NO 공급비는 1.0, 공간속도는 6000hr⁻¹, NO_x 농도는 500ppm, O₂ 농도 10%를 기준으로 하고 변수로 택한 조건외의

운전조건들은 모두 기준 조건으로 고정하여 V₂O₅ 촉매의 함량을 변화시킨 결과, V₂O₅(1 wt.%)/TiO₂촉매의 경우 200~250°C에서 98%이상의 제거효율을 나타내었으며, 특히 Mn이 첨가된 Mn(5 wt.%)V₂O₅(1 wt.%)촉매는 (1 wt.%)V₂O₅/TiO₂에 비하여 반응 온도범위가 저온영역으로 약 100°C 감소함을 보여주었다.

- 산소의 농도가 증가할수록 질소산화물 제거효율은 감소하였으며, 이러한 현상은 산소 함량이 증가함에 따라 환원반응이 잘 일어나지 않으며 오히려 NH₃ 산화반응이 활발하여져서 질소산화물 제거효율을 감소시키기 때문으로 생각되어진다.
- 반응 온도별 산소농도 및 NH₃/NO 공급비에 대해 기준촉매와 Mn첨가촉매간의 질소산화물 제거효율은 Mn 첨가촉매가 약 10%정도 감소하지만 반응온도 범위가 기준촉매보다 약 100°C 정도 감소하는 저온 영역임을 보여주었다. 또한 최적 효율이 나타나는 반응온도 범위에서 동일한 공간속도라 할 지라도 기준촉매와 Mn첨가촉매간의 질소산화물 제거효율이 반응온도에 따라 다르게 나타나는 것을 알 수 있었다.
- 저온 영역에서 높은 활성반응을 나타내는 촉매기술의 SCR 적용 시 배출가스 온도의 100°C 감소에 따른 운전비용의 절감과 촉매 수명 연장, 경제적, 기술적인 문제점을 해결할 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구에서는 질소산화물에 대한 반응활성 및 제거효율만을 평가하였으며, 촉매 특성 분석에 대한 연구는 이루어지지 않아 추후에 반응 기전에 대한

연구가 더 필요하다.

참고문헌

- 1) Bosch, H. and F. Jassen, 1988, Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. A Review on the Fundamental and Technology, *Catal. Today*, 2(4), 369-531.
- 2) Kang, M. P., Y. S. Song, H. S. Lee, S. D. Kim, Y. O. Park, T. S. Hwang and Y. W. Rhee, 2002, Effects of Catalyst Coating Methods on NO Removal Characteristics of Functional Fabric Filters, *HWAHAK KONGHAK*, 40(6), 725-728.
- 3) Qi, G. and R. T. Yang, 2003, Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania, *Appl. Catal. B : environ.*, 44, 217-225.
- 4) Qi, G. and R. T. Yang, 2003, Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH₃ over MnO_x-CeO₂ catalyst, *J. Catal.*, 217, 434.
- 5) Jeong, S. K. and S. C. Hong, 2001, The Characteristic of selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides over Natural Manganese Ore with NH₃ at Low Temperature, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 12(8), 841-845.
- 6) 대구지역환경기술개발센터, 2001, Evaluation of NOx Removal Efficiency in SNCR/SCR Combined Process, *최종연구보고서*.
- 7) Sloss, L. L., A. K. Hjakmasson, H. N. Soud, L. M. Cambell, D. K. Stome, G. S. Shareef, T. Emmel, M. Maibodi, C. D. Livemgood and J. Markvssen, 1992, Nitrogen Oxides Control Technology Fact Book, Noyes Data Corporation, USA, 199-206pp.
- 8) Ertl, G., H. Knozinger and J. Weitcamp, 1997, Handbook of Heterogeneous Catalysis, 4, VCH Ltd., Germany, 2690pp.
- 9) Niiyama, H., K. Maruta and E. Echigoya, 1977, The Mechanism of the Reaction of NO with NH₃ over Cr₂O₃/Al₂O₃ and Cr₂O₃ Catalysts; Part II. Isotope Labelling Studies, *J. Catal.*, 48, 201.
- 10) Markvart, M. and V. Pour, 1975, Selective Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia using non-platinum Catalysts, *Int. Chem. Eng.*, 15, 546.
- 11) Schneider, H., U. Scharf, A. Wokaun and A. Baiker, 1994, Chromia on Titania : IV. Nature of Active Sites for Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃, *J. Catal.*, 145, 545.
- 12) Kijlstra, W. S., D. S. Brands, H. I. Smit, E. K. Poels and A. Bliek, 1997, Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over MnO_x/Al₂O₃^{*1}, *J. Catal.*, 171, 219-230.
- 13) Yamashita, T. and A. Vannice, 1996, NO Decomposition over Mn₂O₃ and Mn₃O₄, *J. Catal.*, 163, 158.
- 14) Stobbe, E. R., B. A. Boer and J. W. Geus, 1999, The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides, *Catal. Today*, 47, 161.
- 15) Deo, G. and I. E. Wachs, 1994, Effect of Additives on the Structure and Reactivity of the Surface Vanadium Oxide Phase in V₂O₅/TiO₂ Catalysts, *J. Catal.*, 146, 335.
- 16) Dunn, J. P., P. R. Koppula, H. G. Stenger and I. E. Wachs, 1998, Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts, *Appl. Catal. B : environ.*, 19, 103.
- 17) 산업자원부, 2002, The Basic Study to Select Reduction catalyst for Using Fabric Filter, *최종보고서*.
- 18) 정창모, 1993, A Kinetic Study for Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃, *포항공과대학교 대학원 석사학위논문*, 6-11pp.
- 19) Muzio, L. J., J. K. Arand and D. P Teixeira, 1977, Gas phase decomposition of NO in combustion products, *Proceedings of the Combustion Institute*, 16, 199-208.
- 20) Kasuya, F., P. Glarborg, J. E. Johnsson and K. Dam-Johansen, 1995, The Thermal DeNOx process: influence of partial pressures and temperature, *Chem. Eng. Sci.*, 50(9), 1455-1466.