

이산화망간 촉매와 오존을 이용한 NO의 촉매 산화 특성

진성민^{*,**} · 정종수^{*} · 이재현^{***} · 정주영^{****}

^{*}한국과학기술연구원 환경공정연구부, ^{**}한양대학교 대학원 기계공학과
^{***}한양대학교 공과대학 기계공학부, ^{****}환경관리공단 환경시설진단처
(2009년 2월 10일 접수; 2009년 3월 23일 수정; 2009년 4월 7일 채택)

Catalytic Oxidation of NO on MnO₂ in the Presence of Ozone

Sungmin Chin^{*,**}, Jongsoo Jurng^{*}, Jae-Heon Lee^{***} and Juyoung Jeong^{****}

^{*}Environment & Process Technology Division, KIST, Hawolgok 136-791, Korea

^{**}Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^{***}Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^{****}Odor Management team, Environmental Management Corporation, Incheon 404-708, Korea

(Manuscript received 10 February, 2009; revised 23 March, 2009; accepted 7 April, 2009)

Abstract

In this study, the fundamental experiments were performed for catalytic oxidation of NO (50 ppm) on MnO₂ in the presence of ozone. The experiments were carried out at various catalytic temperatures (30-120°C) and ozone concentrations (50-150 ppm) to investigate the behavior of NO oxidation. The honeycomb type MnO₂ catalyst was rectangular with a cell density of 300 cells per square inch. Due to O₃ injection, NO reacted with O₃ to form NO₂, which was adsorbed at the MnO₂ surface. The excessive ozone was decomposed to O^{*} onto the MnO₂ catalyst bed, and then that O^{*} was reacted with NO₂ to form NO₃. It was found that the optimal O₃/NO ratio for catalytic oxidation of NO on MnO₂ was 2.0, and the NO removal efficiency on MnO₂ was 83% at 30°C. As a result, NO was converted mainly to NO₃.

Key Words : Manganese oxide, Ozone, Radical, Oxidation

1. 서 론

질소산화물은 산성비의 원인 물질일 뿐 아니라, 대기 광화학반응에 의해 인체에 유해한 광화학 스모그 물질을 생성하는 등 대기 유해물질로서 그 제거가 환경문제의 중요 과제가 되고 있으며, 미국, 일본, 유럽, 한국 등 세계 각국은 질소산화물의 배출 저감을 위해 질소산화물 제거기술의 개발과 함께

질소산화물의 배출 규제를 한층 강화해 가고 있다¹⁾. 질소산화물을 효과적으로 제거하는 기술로는 촉매와 환원제를 사용하는 선택적 촉매환원기술(SCR : Selective Catalytic Reduction)²⁻⁵⁾, 촉매 없이 환원제만을 사용하는 선택적 비촉매환원기술(SNCR : Selective Non Catalytic Reduction)^{6,7)}, 연소상태를 제어할 수 있는 저 NO_x 버너기술(Low-NO_x Burner)⁸⁻¹¹⁾ 등이 있으며, 이외에도 자외광과 광촉매를 이용한 광화학 산화 기술도 소개되고 있다.

산업공정에서 발생하는 질소산화물을 제거하는 대표적인 기술인 SCR은 촉매로서 천연가스, 중유와

Corresponding Author : Jongsoo Jurng, Environment & Process Technology Division, KIST, Hawolgok 136-791, Korea
Phone: +82-2-958-5688
E-mail: jjurng@kist.re.kr

같은 연소공정에서 V_2O_5/TiO_2 ¹²⁻¹⁶)를 사용하는데 운전온도가 약 250°C-400°C로서 공정에서 발생하는 배가스를 재가열해야 하는 단점이 있고, 또한 환원제로 NH_3 를 별도로 주입해야하고, 이로 인해 촉매 표면에 질산암모늄 스케일이 발생하는 문제점이 있다. 자외광이나 플라즈마 공정 기술¹⁷⁻²⁰)의 경우 생성물질로 대기오염물질중 하나인 오존이 발생하는 단점이 있다. 이산화황은 대기오염물질중 하나인 오존을 제거할 목적으로 오래전부터 개발되어 왔으며^{21,22}), 상용화된 촉매²³)로 널리 알려져 있다. Futamura 등²⁴)과 Einaga 등²⁵)은 오존이 MnO_2 촉매 표면에서 산소와 산소 라디칼(radical)로 분해되며, 산소라디칼중 일부는 $O(^3P)$ 로 존재한다는 연구결과를 발표했다. 또한, Li 등^{26,27})은 $\gamma-Al_2O_3$ 를 지지체로 사용한 MnO_2 촉매층 표면에서 오존이 흡착 후 산화된다는 연구결과를 제안하였다. MnO_2 촉매의 오존 분해 특성을 이용하여 벤젠 및 톨루엔 등의 VOC 물질을 제거하는 여러 연구결과^{28,29})가 있으며, Naydenov 등²⁸)은 MnO_2/O_3 가 비교적 저온에서 벤젠을 산화시키는데 유리하다는 연구결과를 발표하였다.

하지만, MnO_2/O_3 에 대한 대부분의 연구들에서는 오존을 과도하게 공급하여 대기오염물질인 오존이 발생될 수 있는 단점이 있다. 본 연구에서는 비교적 측정, 분석이 용이한 NO를 제거대상 물질로 선정하여 MnO_2 촉매에 의한 O_3 분해 반응에서 촉매표면에 생성되는 $O(^3P)$ 의 높은 산화력을 이용해 가스상 NO 및 NO_2 가스를 NO_3 로 산화 제거하는 기초 실험에 관한 것이다. 최종 생성물인 NO_3 는 흡수탑 등의 기존 대기오염 방지시설에 의해 효과적으로 후처리 가능하다. 본 실험에서는 대표적인 질소산화물 중 하나인 일산화질소를 대상으로 촉매 반응온도(30-120°C)와 O_3/NO 비를 변화시켜 NO 제거실험을 수행하였고 NO에 대한 최적 O_3 농도비를 제시하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에 사용된 촉매는 기존에 오존 분해 촉매로 널리 사용되는 사카이 화학(Sakai Chemical Industry Co. Ltd.)²³)에서 생산되는 MnO_2 촉매로서 무기염류 중이상에 MnO_2 분말을 담지한 허니컴형 구조로서 상용화된 제품(SCA-713)을 구입하여 사용하였고 단위 면적당 허니컴 셀수는 300 cells/inch²이다. Fig. 1

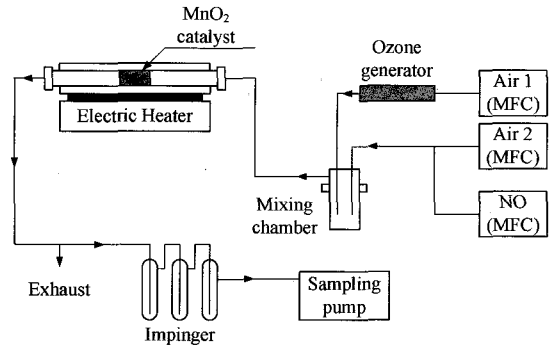


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup.

은 본 연구에 사용된 실험 장치를 나타내는 그림이다. 촉매의 반응활성 실험을 수행하기 위해 반응기 내에 MnO_2 촉매를 설치하였고, 실험용 NO 가스의 농도는 조제된 NO(Shin-yang, 5,000 ppm N_2 balance)와 순수 공기(Shin-yang, 99.99%)를 적절한 비율로 혼합하여 사용하였다. 오존은 무성방전(DBD; Dielectric-barrier discharge) 방식의 플라즈마 반응기에 의해 발생시켰고, 반응기에 투입되는 인가 전압을 조절하여 50-150 ppm 범위내로 오존을 발생시켰다. 실험 장치에 도입되는 반응가스의 NO 농도는 50 ppm으로 고정하였으며, 촉매층을 통과하는 반응가스 유량은 0.3 m³/hr(공간속도; 10,000/h, 체류시간; 0.2초)로 고정하였다. 각 반응가스 유량은 MFC(mass flow controller, MKS)로 조절하였으며 오존농도와 NO_x 농도는 오존모니터(Model 1300, DYLEC, inc.)와 가스분석기(MK2, GreenLine)를 이용하여 촉매층 전, 후단에서 측정하였다.

한편, NO 가스의 산화반응에 의해 생성되는 물질을 조사하기 위해 촉매 반응기 후단에 초순수를 넣은 임핀저를 3단으로 설치하여 반응가스를 0.06 m³/hr의 유량으로 20분간 통과시켜 포집실험을 수행하였다. 임핀저에서 생성물 포집 효율을 높이기 위해 얼음이 채워진 상자에 임핀저를 설치하여 임핀저 온도를 5°C 이하로 유지하였으며 포집이 완료된 용액은 이온크로마토그래피로 NO_3^- 농도를 분석하였다. NO 가스의 산화반응에 의해 생성되는 NO_3^- 는 용해도가 높아 MnO_2 촉매층 뿐만 아니라 실험 장치를 구성하고 있는 연결관 및 밸브 류 등의 수분에 의해 손실될 수 있다. 따라서 반응초기에는 배출가스 중에 NO_3^- 농도가 낮지만, 시간경과에 따라 촉매

및 실험장치에 부착되는 NO₃⁻이 포화되면 배출가스 중 NO₃⁻의 농도가 일정하게 유지된다. 본 실험에서는 배출가스 중에 포함된 NO₃⁻의 농도를 일정 시간 동안 주기적으로 분석하였고, NO₃⁻ 농도가 일정하게 유지되는 것을 확인한 후 NO₃⁻ 농도를 정량화하여 물질수지를 산정하였다.

3. 결과 및 고찰

MnO₂는 촉매로서의 특성과 함께 NO_x를 흡착하는 특성도 있으므로 MnO₂ 촉매에 의한 NO_x의 산화, 환원 실험을 수행하기 전에 MnO₂ 촉매층에서의 NO_x 흡착실험을 수행하였다. NO 및 NO₂ 가스 50 ppm을 MnO₂ 촉매층에 각각 통과시켜 흡착성능을 평가한 결과, NO 가스는 거의 흡착이 되지 않는 것으로 나타났으나, NO₂ 가스의 경우는 MnO₂ 촉매층에 상당한 흡착효과가 나타나는 것이 관찰되었다. Fig. 2는 MnO₂ 촉매층 온도를 30°C로 유지한 상태에서 NO₂ 흡착 특성을 경과시간(elapsed time)에 따라 나타낸 그림이다. MnO₂ 촉매층 후단에서 NO₂ 가스 농도는 거의 30분 이상 검출되지 않은 것으로 확인되어 촉매 표면에서 흡착반응이 일어나는 것으로 추정되었다. 그러나 시간이 경과함에 따라 후단에서 NO₂ 농도는 서서히 증가하여 일정시간 이후에는 완전과파(breakthrough)가 일어나는 전형적인 흡, 탈착 곡선을 나타냈다. 한편 MnO₂ 촉매에 의한 오존

분해 효과를 조사하기 위해 오존 농도를 50-150 ppm 범위로 변화시켜 가면서 촉매층 후단에서 오존 농도를 측정하고 결과 MnO₂ 촉매층 후단에서 오존이 검출되지 않아 대부분의 오존이 MnO₂ 촉매층에서 분해된 것으로 판단된다.

Fig. 3는 NO 가스와 오존 농도를 각각 50 ppm (O₃/NO ratio : 1.0)으로 유지하여 가스혼합기(mixing chamber)와 MnO₂ 촉매층을 통과시켜 4시간 후 촉매층 후단에서 NO 및 NO₂ 농도를 촉매층 온도변화에 따라 측정하여 나타낸 그림이다. 가스혼합기 후단(MnO₂ 촉매층 전단)에서 NO_x와 오존 농도를 측정하고 결과 NO 가스와 오존은 전혀 측정되지 않고 NO₂ 가스 농도가 50 ppm으로 측정된 것을 보면 NO가 전량 NO₂ 가스로 산화된 것으로 판단된다. Fig. 2에서 보면 NO₂ 가스는 MnO₂ 촉매층에서 흡착되는 특성을 나타내는데 Fig. 3에서 보면 MnO₂ 촉매층 온도가 높을수록 NO₂ 가스 농도가 높은 것으로 나타나는 것으로 보아 MnO₂ 촉매층 온도가 높을수록 흡착 성능이 떨어지는 전형적인 흡착 곡선을 나타내고 있다. 결국 NO 가스와 오존 농도가 같은 O₃/NO ratio가 1.0일 때는 NO 가스는 전량 NO₂로 산화되어 MnO₂ 촉매층에 흡착되는 것으로 나타났다.

반면 NO 가스 농도를 50 ppm으로 유지한 채 오존 농도를 100, 150 ppm 공급하면 가스혼합기에서 NO 50 ppm이 오존 50 ppm과 반응하여 NO₂ 50 ppm이 생성되고, 잉여 오존은 MnO₂ 촉매층을 통과하면

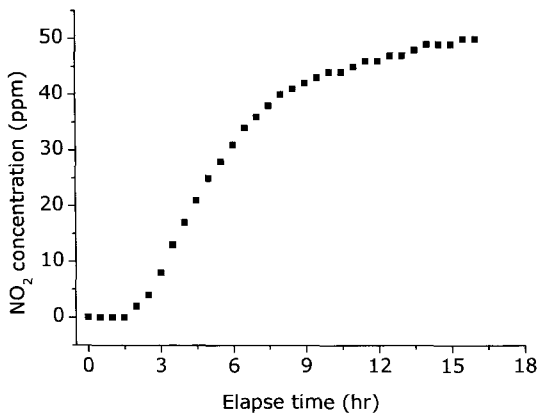


Fig. 2. Adsorptive-desorptive characteristics of NO₂ over MnO₂ catalyst (NO₂ initial conc. : 50 ppm, space velocity : 10,000 h⁻¹, MnO₂ catalyst temperature; 30°C).

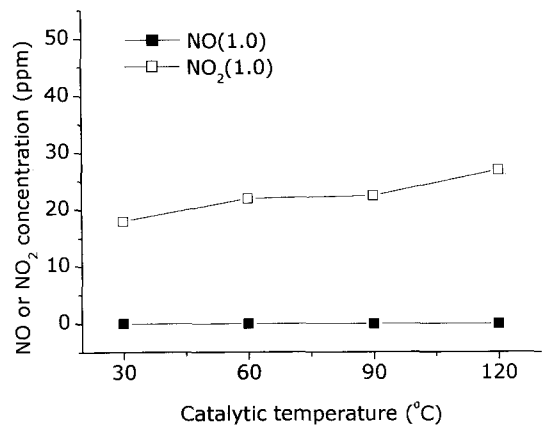


Fig. 3. Variations of NO or NO₂ concentration at various catalytic temperatures on MnO₂ in the presence of ozone (O₃/NO ratio : 1.0, NO feeding concentration : 50 ppm, space velocity : 10,000 h⁻¹).

서 산소라디칼을 발생시킨다. 결국 NO₂는 MnO₂ 촉매층에서 오존보다는 산소라디칼과 주로 반응하여 NO₃로 산화되거나 NO로 환원되는 것으로 판단된다. Fig. 4는 O₃/NO ratio가 각각 2.0, 3.0일 때 MnO₂ 촉매층 후단에서 측정된 NO 및 NO₂ 농도와 NO_x 제거율을 나타내는 그림이다. O₃/NO ratio가 3.0(O₃ 150 ppm)이더라도 2.0(O₃ 100 ppm) 때와 거의 유사한 결과를 나타내었는데, 이는 NO 50 ppm을 NO₂ 50 ppm으로 산화시키기 위한 오존 50 ppm 이외에 NO₂의 산화 혹은 환원 반응에 필요한 50 ppm의 잉여 오존만이 필요함을 알 수 있다. 또한, MnO₂ 촉매층 온도가 30℃일 때는 NO_x 제거율이 83% 정도로 비교적 높았지만, 촉매층 온도가 높을수록 NO_x 제거율은 점점 낮아져 촉매층 온도가 120℃이면 NO_x 제거율은 10% 정도로 떨어졌다. 이는 Naydenov 등²⁸⁾의 벤젠에 대한 연구결과에서 보여주는 MnO₂ 촉매가 저온에서 유리하다는 연구결과와 유사하였다.

Fig. 5는 NO에 대한 오존의 화학양론비가 2.0일 때 MnO₂ 촉매층을 통과한 생성가스를 임핀저에 포집한 후 NO₃⁻ 농도를 측정하여 각 온도 조건에서 물질 수지(mass balance)를 나타낸 그림으로 생성 가스 중 NO, NO₂를 제외하면 거의 대부분 NO₃⁻가 생성됨을 알 수 있다. 본 연구에서와 같이 임핀저로 반응가스를 포집하면 생성가스 중의 NO_x가 O₃와 물속에서 반응하여 NO₃⁻를 생성시킬 수 있다. 하지만, 본 연

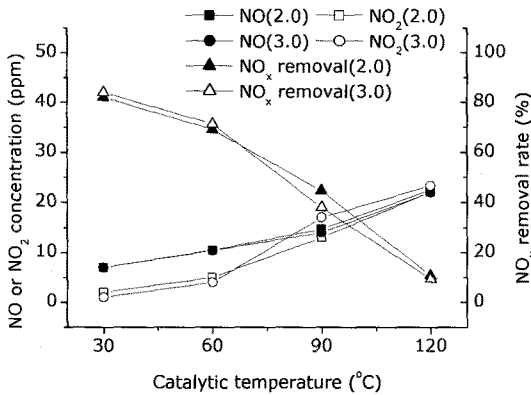


Fig. 4. Variations of NO or NO₂ concentration and NO_x removal rate at various reaction temperatures and O₃/NO ratios in the presence of ozone (NO feeding concentration : 50 ppm, space velocity : 10,000 h⁻¹).

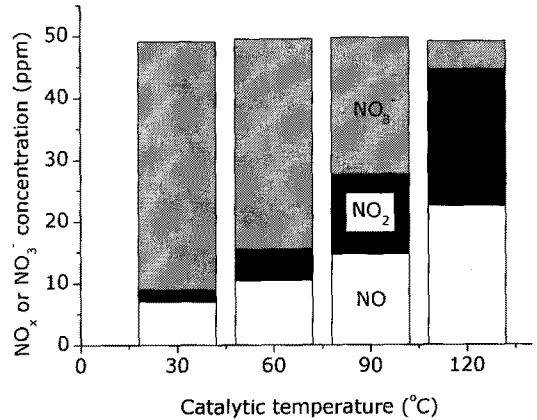


Fig. 5. Mass balance calculated from NO oxidation products analysis at various catalytic temperatures (O₃/NO ratio : 2.0).

구의 대상인 MnO₂ 촉매는 O₃ 분해용 촉매이므로 MnO₂ 촉매 후단에서는 오존이 존재하지 않고 예비 실험을 통해서도 반응가스 중에 오존만을 200 ppm 까지 공급하였을 때 MnO₂ 촉매층 후단에서 오존이 전혀 검출되지 않았다. 또한, 본 실험 중에도 MnO₂ 촉매층 후단에서 지속적으로 오존 농도를 측정하여 오존이 검출되지 않는 것으로 확인되었다.

또한, 임핀저에서 포집되는 생성물 중에는 NO₃⁻ 이외에도 NO 및 NO₂가 포집될 수 있다. 그러나, 일반적으로 NO 및 NO₂의 용해력의 지표인 헨리상수가 25℃에서 각각 1.9×10³과 1.0×10²으로 NO₃⁻(2.1×10⁵)보다 훨씬 낮기 때문에 물에 잘 녹지 않는 물질로 알려져 있다³¹⁾. 그리고, Devahasdin 등³²⁾의 연구 결과를 보면 PCO (Photocatalytic oxidation) 반응에서 생성되어 임핀저에 포집된 nitrate와 nitrite의 비율이 약 1,000배 정도인 것을 보여주고 있다. 다만, 본 실험에서 NO₃⁻ 포집효율을 높이기 위해 흡수액 온도를 5℃ 정도로 유지했기 때문에 NO₂가 다소 용해될 가능성이 있어 IC에 흡수액 분석시 흡수액 중의 NO₂⁻과 NO₃⁻이온 농도를 동시에 분석하였지만, 흡수액 중에 용해된 NO₂⁻은 검출한계 이하인 것으로 확인되었으므로 본 실험에서 사용한 임핀저에 포집된 물질은 NO₃⁻로 판단된다. 또한 예비실험에서 흡수액 온도를 5℃로 유지했을 때 NO₃⁻의 포집효율이 거의 99% 이루어지고 있음을 확인되었는데, 이러한 연구결과는 Jeong 등¹⁷⁾의 연구에서도 제시한 바 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 오존분해 촉매로 알려진 MnO_2 촉매를 이용한 NO 제거 특성을 촉매 온도 및 오존 주입 농도에 따라 비교 평가하였다.

(1) MnO_2 촉매층에 NO는 거의 흡착되지 않았지만 NO_2 는 경과시간이 늘어남에 따라 MnO_2 촉매에 보다 많이 흡착되어 일정시간 이후에는 파과되는 전형적인 흡착 곡선을 나타내었다.

(2) NO에 대한 오존을 같은 농도로 공급하면 NO와 오존이 반응하여 전량 NO_2 로 산화되어 MnO_2 촉매층에 흡착되었다. 반면, NO 농도보다 오존을 과잉으로 공급하면 NO와의 반응에 참여하지 않은 잉여 오존이 MnO_2 촉매층에서 산소라디칼로 분해되고 산소라디칼과 NO_2 의 산화 및 환원 반응으로 NO_3 가 생성됨을 확인하였다. 반면, NO에 대한 오존 농도가 2배 이상이 되더라도 NO_x 제거율에는 변화가 없었으며 NO를 NO_2 로 산화시키기 위한 오존 이외에 MnO_2 촉매층에서 산소라디칼을 발생시켜 NO_2 와 반응할 수 있는 정도인 O_3/NO 비가 2.0이 적절한 오존농도임을 알 수 있었고 상온과 가까운 30°C의 MnO_2 촉매층 온도에서 NO_x 제거율은 최대인 83%였고 촉매층 온도가 올라갈수록 NO_x 제거율이 낮아졌다. 또한, 최종적으로 산화된 생성가스는 수용성이 강한 것으로 알려진 NO_3 임을 확인하였다. 후속 연구에서는 NO 농도 및 상대 습도 등에 따른 NO_x 농도 및 NO_x 제거율에 관한 연구를 수행할 계획이다.

감사의 글

본 연구는 차세대 핵심환경기술 개발사업(013-081-047)의 일환으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) 김경호, 배국진, 홍성호, 2007, 배기가스 탈질기술(SCR)의 연구동향과 나노촉매, KIC News, 10(4), 45-59.
- 2) 박해경, 김경림, 최병선, 이인철, 최익수, 1988, 선택적 촉매환원법에 의한 배기가스중 NO_x 저감에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 4(2), 38-46.

- 3) 홍성호, 2007, 탈질촉매 기술동향, 한국세라믹학회지, 10(1), 53-64.
- 4) 최중철, 조철훈, 정관은, 진종기, 임진형, 박영권, 2008, MnO_2 와 금속담지활성탄의 물리적 혼합물을 이용한 NO의 저온 선택적 촉매 환원 반응, 한국공업화학학회지, 19(1), 92-97.
- 5) 이상진, 홍성창, 2008, V/TiO_2 촉매의 선택적 촉매 환원 반응특성 연구, 한국공업화학학회지, 19(5), 512-518.
- 6) 이강우, 정종현, 오광중, 2002, High Level O_2 배가스중 NO 저감에 대한 선택적 비촉매환원 반응특성에 관한 연구, 한국환경과학회지, 11(6), 577-582.
- 7) 이정빈, 김동화, 박상용, 최병선, 정상문, 임영일, 김상돈, 1996, 유전소 보일러에서 선택적 비촉매 환원 공정에 의한 NO_x 저감 연구, 한국화학공학회지, 2(2), 2059-2062.
- 8) 신명철, 안재현, 김세원, 2003, 다단 공기 공급 저 NO_x 버너의 선회유동 및 연소특성에 관한 실험적 연구 -다단공기공급에 의한 연소특성(1)-, 한국연소학회지, 25-35.
- 9) 김성천, 송형운, 전영남, 2006, 외부가진 오일 버너의 고효율 저 NO_x 배출특성, 한국대기환경학회지, 22(5), 693-700.
- 10) 최윤기, 강경태, 임기석, 고동완, 김용모, 2004, 시험용 연소로에서의 다단 저 NO_x 버너의 실험 및 수치적 연구, 대한기계학회 논문집 B권, 28(11), 1339-1347.
- 11) 송시홍, 이기풍, 김혁제, 박석호, 2001, 액체 연료용 버너에서 NO_x 저감을 위한 연료 2단 분사 Y-jet 노즐에 관한 기초연구, 대한기계학회 논문집 B권, 25(11), 1616-1623.
- 12) 황택성, 박명규, 이영우, 우희권, 2003, NO_x 제거용 V_2O_5/TiO_2 촉매 활성에 관한 연구, 한국공업화학회, 14(2), 202-207.
- 13) 이동섭, 박진식, 2007, 바나디아 촉매담지 세라믹 캔들 필터를 이용한 질소산화물 제거기술, 한국환경과학회지, 16(9), 1077-1083.
- 14) 이정빈, 이인영, 김동화, 엄희문, 지평삼, 추수태, 남인식, 1999, 국내 안료용 타이타니아를 담체로 이용한 V_2O_5/TiO_2 촉매상에서 질소산화물 제거활성, 한국대기환경학회지, 15(6), 791-797.
- 15) 홍민선, 문수호, 이재춘, 이동섭, 2004, 질소산화물 제거를 위한 디스크형 바나디아 촉매담지 세라믹 필터의 특성, 한국대기환경학회지, 20(4), 451-463.
- 16) 최상기, 최성우, 2006, $Mn-V_2O_5/TiO_2$ 촉매의 NH_3 에 의한 NO의 선택적 촉매환원, 한국환경과학회지, 15(4), 333-340.
- 17) Jeong J. Y., Jung J. S., Jin S. M., Kim Y. D., 2008, Optimization of the removal efficiency of nitrogen oxides in the air using a low-pressure Hg lamp, J. Photoch. Photobio. A, 197, 50-54.
- 18) Jeong J. Y., Sekiguchi K., Saito M., Lee Y. G., Kim

- Y. D., Sakamoto K., 2006, Removal of gaseous pollutants with a UV-C_{254+185 nm}/TiO₂ irradiation system coupled with an air washer, *Chem. Eng. J.*, 118, 127-130.
- 19) Jeong J. Y., Sekiguchi K., Lee W. K., Sakamoto K., 2005, Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO₂ photoirradiated by an ozone-producing UV lamp: decomposition characteristics, identification of by-products and water-soluble organic intermediates, *J. Photoch. Photobio. A*, 169, 279-287.
- 20) Jeong J. Y., Sekiguchi K., Sakamoto K., 2004, Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: comparison of three UV sources, *Chemosphere*, 57, 663-671.
- 21) Tatsushima M., Sakura M., 1993, Ozone cracking catalyst, US patent 4,871,709.
- 22) Yoshimoto M., Nakatsuji T., Nagano K., Yoshida K., 1993, Catalyst for decomposing ozone, US patent 5,212,140.
- 23) www.sakai-chem.co.jp/syokubai/ozone.html.
- 24) Futamura S., Einaga H., Kabashima H., Lee Y. H., 2004, Synergistic effect of silent discharge plasma catalysts on benzene decomposition, *Catalysis Today*, 89, 89-95.
- 25) Einaga H., Ibusuki T., Futamura S., 2001, Performance evaluation of a hybrid system comprising silent discharge plasma and manganese oxide catalyst for benzene decomposition, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 37(5), 1476-1482.
- 26) Li W., Gibbs G. V., Oyama S. T., 1998, Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst. 1. In Situ Raman Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 9041-9046.
- 27) Li W., Oyama S. T., 1998, Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst. 2. Steady-State and Transient Kinetic Studies, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 9047-9052.
- 28) Naydenov A., Mehandjiev D., 1993, Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone, *Appl. Catal. A*, 97, 17-22.
- 29) Guo Y. F., Ye D. Q., Chen K. F., He J. C., Chen L. W., 2006, Toluene decomposition using a wire-plate dielectric barrier discharge reactor with manganese oxide catalyst in situ, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 245, 93-100.
- 30) Durme J. V., Dewulf J., Sysmans W., Leys C., Langenhove H. V., 2007, Efficient toluene abatement in indoor air by a plasma catalytic hybrid system, *Appl. Catal. B*, 74, 161-169.
- 31) Seinfeld J. H., Pandis S. N., 1986, *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, 341.
- 32) Devahasdin S., Fan Jr. C., Li K., Chen D. H., TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics, *J. Photoch. Photobio. A*, 156, 161-170.