Appl. Chem. Eng., Vol. 25, No. 3, June 2014, 237-241
http://dx.doi.org/10.14478/ace.2014.1050

Mini Review

망간 기반 촉매상에서의 벤젠의 산화와 오존산화에 대한 최근 연구 동향

박성훈 · 전종기* · 김상채 · 정상철 · 박영권***,†**

순천대학교 환경공학과, *공주대학교 화학공학부, **목포대학교 환경교육과, ***서울시립대학교 환경공학부
(2014년 5월 11일 접수)

Recent Trends on Catalytic Oxidation of Benzene without or with Ozone over Mn-Based Catalysts

Sung Hoon Park, Jong-Ki Jeon*, Sang Chai Kim, Sang-Chul Jung, and Young-Kwon Park***,†**

Department of Environmental Engineering, Suhchon National University, Suncheon 540-742, Korea
**Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea*
***Department of Environmental Education, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea*
****School of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea*
(Received May 11, 2014)

벤젠은 발암성을 가진 유해성 대기 오염물질로 특별한 관리가 필요하다. 특히 벤젠은 실외 뿐만 아니라 실내에서도 존재하기 때문에 실내외를 구분하여 적절한 처리 방법이 요구된다. 실외의 공정에서 배출되는 VOC는 촉매 산화법을 통하여 300-400 ℃에서 제거하는 것이 바람직하지만, 실내의 경우는 100 ℃ 이하 혹은 실온에서 제거되는 것이 바람직하다. 본 총설은 촉매산화법, 촉매오존산화법 등 다양한 촉매 벤젠 산화법의 최근 동향을 다루고 있으며, 특히 저온 산화반응을 위해 Mn 기반 촉매에 중점을 두고 조사하였다. Mn 기반 촉매는 다른 귀금속 촉매에 비하여 경제적으로 매우 이로우며, 특히 다양한 제조법을 적용하여 보다 효율적인 Mn 기반 벤젠 제거 촉매가 개발되고 있다. 또한 오존을 이용하여 100 ℃ 이하, 특히 상온에서도 효율적으로 벤젠을 제거할 수 있기 때문에, Mn 기반 촉매의 효율성은 더욱 더 증가할 것으로 판단된다.

Benzene is a hazardous air pollutant, classified as carcinogenic to humans, that requires special management. Benzene exists both indoors and outdoors and the control measure of indoor benzene is different from that of outdoor benzene. The removal of indoor benzene needs to be accomplished at low temperatures (normally below 100 ℃), while outdoor benzene is usually removed at much higher temperature (300-400 ℃) by using catalytic oxidation. This review paper summarizes the recent trend in catalytic treatment of airborne benzene, focusing on catalytic oxidation and catalytic ozone oxidation. Particular attention is paid to Mn-based catalysts for low-temperature oxidation of benzene, which are more economical than the other noble-metal catalysts. Various methods are used to generate more efficient Mn-based catalysts for benzene removal. Ozone oxidation is attracting particularly significant attention because it can remove benzene effectively below 100 ℃, even at room temperature.

Keywords: *Benzene, oxidation, Mn, ozone, catalyst*

1. 서 론

최근 한국은 지금까지 법이나, 시행령, 시행규칙 등에서 정해 오던 대기오염물질의 종류를 신설된 심사평가위원회의 심사평가제도를 통하여 관리하게 되었으며, 인체 위해도에 비중을 둔 법규 등이 강화되거나 신설되었다. 따라서 인체 위해도가 큰 유해성 대기 오염물질들(hazardous air pollutants, HAPs)의 제거가 매우 중요해졌다. HAPs의 대표적인 물질로 벤젠을 들 수 있는데, 벤젠은 동시에 대표적인 휘발성유기화합물질(volatile organic compouds, VOCs)의 일종이다. 벤젠은 발암특성을 가지고 있어 최근에 가솔린 같은 연료에 대해 벤젠 함유량이 제한을 받고 있다.

이러한 HAPs 혹은 VOCs를 제거하기 위한 방법으로는 활성탄과 같은 흡착제를 이용한 흡착법, 고온에서 소각하는 열산화법, 촉매를 이용한 촉매 산화법 등을 들 수 있다. 특히 유해물질의 완전한 제거를 위해서는 흡착법보다는 열산화법과 촉매 산화법이 더 적당한 것으로 알려져 있다. 그러나, 열산화법은 800 ℃ 이상, 촉매 산화법은 최소 300-400 ℃ 이상의 온도에서 반응이 진행되므로, 많은 에너지 비용이 요구된다. 이러한 문제를 완화시키기 위해서 저온에서 작동하는 촉매 개발의 필요성이 제기되었고, 주로 Mn 계열의 촉매를 이용하여 많은 연구가 진행되었다. 특히 오존을 첨가하여 100 ℃ 이하에서 벤젠 등의

† Corresponding Author: University of Seoul, School of Environmental Engineering, Seoul 130-743, Korea
Tel: +82-2-2210-5623 e-mail: catalica@uos.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 1228-4505 @ 2014 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

HAPs를 제거하는 연구가 최근 널리 수행되고 있다.

본 논문에서는 Mn 기반 촉매를 이용한 벤젠의 저온 촉매 산화반응 분야의 최근 연구동향을 살펴보고자 한다.

2. 벤젠의 산화반응

벤젠 산화반응에 적용된 Mn 기반의 촉매는 대개 Mn을 기반으로 하고 추가적인 성분을 첨가하여 제조한 촉매 시스템이다.

Tang 등[1]은 template가 없는 oxalate method를 이용하여 고비표면적의 mesoporous Mn oxide를 제조하고, 이를 벤젠산화반응에 적용하였다. 그 결과, 다른 방법들에 의해 제조된 mesoporous Mn oxide에 비해 높은 벤젠전환효율을 나타내었으며, 이는 이 촉매가 벤젠의 산화반응에 효율적인 Mn의 산화상태를 잘 유지시키기 위한 redox 반응을 잘 진행시키기 때문인 것으로 해석하였다.

An 등[2]도 KIT-6를 주형으로 한 mesoporous α-Mn_2O_3를 제조하고, 이를 벤젠산화반응에 적용하였다. 특히 기존의 벌크 MnO_x들과 비교한 결과, 메조포러스 촉매가 매우 높은 효율을 나타내었으며, 이는 벤젠산화반응에 우수한 α-Mn_2O_3 상이 균일하게 잘 유지되기 때문이라고 주장하였다.

Raciulete 등[3]은 molten salts ($Na(K)NO_3$)를 이용하여 Mn-Zr, Mn-Ti 촉매를 제조하였다. 이러한 molten salts법으로 제조한 촉매는 reference 촉매 보다 높은 활성을 나타내었다. 특히 $KMnO_4$ 전구체를 사용하여 제조된 ZrO_2 촉매가 가장 높은 활성을 나타내었다

Liu 등[4]은 Ce-Mn oxide를 flame spray pyrolysis법으로 제조한 후 벤젠 산화반응에 적용한 결과, 12.5% Ce-Mn 촉매가 가장 좋은 효율을 나타냄을 보고하였다. 이들은 redox mechanim 뿐만 아니라, 고온의 flame에서 형성된 Ce-Mn 간의 interaction이 벤젠 전환반응에서 중요한 역할을 수행함을 주장하였다.

Li 등[5]은 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 담체에 Cu를 함침시켜 촉매를 제조하여 벤젠 산화반응에 적용하였다. 이 중 7%CuO/$Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_2$ 촉매가 귀금속 촉매들을 대체할 수 있는 가능성을 보였는데, 이는 Ce/Mn = 0.7/0.3일 때 CuO와 담체 간의 redox interaction이 표면 산소의 활성화를 도와주고, MnO_x의 oxygen defect는 벤젠 흡착 및 산화반응을 증가시키기 때문으로 풀이하였다.

한편, Wang 등[6]은 수열합성법(hydrothermal method)을 이용하여 CeO_2-MnO_x composite를 제조한 후, 여기에 2 nm의 PdO를 첨가하여 반응을 수행한 결과, 높은 벤젠 제거효율을 얻었다. 특히 250 ℃에서 벤젠이 완전히 전환되었는데, PdO와 composite 담체 간의 interaction이 큰 영향을 미치는 것으로 해석하였다. 또한 composite 자체의 특성도 벤젠 제거 효율 향상에 기여하는 것으로 주장하였다.

Genuino 등[7]은 다양한 형태의 Mn oxide (cryptomelane-type octahedral molecular sieve Mn oxide, amorphous Mn oxide, mixed Cu-Mn oxide(CuO/Mn_2O_3))의 벤젠 산화반응 결과, active oxygen species의 반응성과 이동성이 촉매 활성에 있어 중요 요소라고 제안하였다. 특히 lattice oxygen 이 반응에 참여하는 Mars-van Krevelen 메커니즘이 주요하게 작용한다고 제시하였다.

3. 벤젠의 오존산화반응

벤젠 산화반응이 상대적으로 100 ℃ 이상의 고온에서 진행되는 반면, 오존을 첨가하여 진행되는 오존산화반응은 100 ℃ 이하, 특히 상온에서도 반응이 진행될 수 있다. 따라서 벤젠 산화반응보다 훨씬 낮은 온도에서 진행되므로 경제적인 면에서 매우 효과적이라고 할 수 있다. 하지만, 오존이 반응에 사용되므로, 최종적으로 미반응 오존이나 반응 후에 생성되는 활성 산소종들을 제거해줄 필요가 있다.

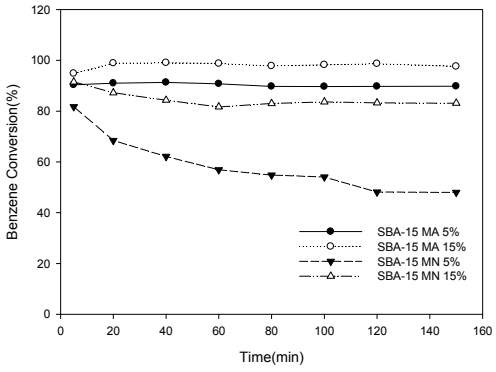
Einaga와 Futamura[8]는 70 ℃에서 Mn-Y, Mn-beta, Mn-Mordenite, Mn-ZSM-5 촉매를 이용하여 벤젠의 오존산화반응을 수행하였다. 이 중 Mn-Y가 가장 높은 활성을 나타내었고, 벤젠소모량과 CO_x 생성량, 오존 소모량 사이에는 밀접한 상관관계가 관찰되었다. 이들은 Mn/Al_2O_3 촉매를 이용하여 상온에서 반응을 수행하였다[9]. 이때 Mn이 촉매 활성에 있어 주활성종이기는 하지만, 망간 함유량(5-20 wt%)은 촉매 활성에 큰 영향을 끼치지는 않았다. CO_x 생성은 CO_2/CO 비가 4/1이었다. 첨가된 오존의 양, 즉 분해된 오존 양의 증가는 벤젠산화반응활성을 증가시켰고 이는 곧 CO_x 생성의 증가를 가져왔다. 하지만 반응중간체 성분들이 촉매 표면에 침적됨에 따라 촉매활성은 감소하게 되었다. 이들의 제거를 위해서는 저온과 고온의 소성과정이 필요하였다.

이들은 또한 ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2와 같은 다양한 담체에 Mn을 첨가한 후 반응을 수행하였고, 이 중 Mn/SiO_2가 가장 우수한 활성을 나타냄을 보고하였다[10]. 이들은 온도 증가, 오존 농도 증가, 담체의 표면적이 반응활성 증대와 관련이 있음을 보여주었다. 또한 수증기의 첨가가 반응활성을 증대시킨다고 주장하였다.

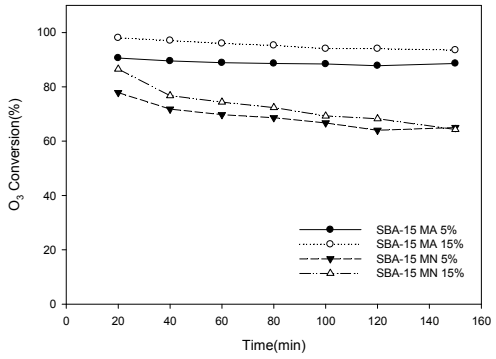
Einaga와 Ogata는 Ag를 이용하여 벤젠의 오존산화반응을 수행하였다[11]. 이들은 Ag/Al_2O_3 촉매 반응결과를 Fe/Al_2O_3 Mn/Al_2O_3, Cu/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3, Co/Al_2O_3 반응결과와 비교하였고, 그 결과 Ag/Al_2O_3가 매우 높은 CO_2 선택도를 나타냄을 알 수 있었다. 최대 활성을 나타내는 Ag 담지량은 15 wt%였고, 더 이상 Ag를 첨가하여도 반응활성 증대는 나타나지 않았다. 수증기 첨가는 촉매 비활성화를 방지하고 CO_2 선택도를 증가시켰으나, 벤젠 산화반응에는 큰 영향이 없었다.

한편 Einaga 등은 Mn/USY 촉매를 EXAFS를 이용하여 분석한 결과, 제올라이트 촉매에서 잘 분산된 MnO_x가 주활성점이라고 주장하였다[12]. 이들은 망간 양을 5-15 wt% 범위 내에서 변화시킨 Mn/USY 촉매를 추가로 연구하였다[13]. 망간은 impregnation법을 사용하여 추가되었다. 기존의 연구와 마찬가지로 수분의 첨가는 벤젠의 반응성을 증가시켰는데, 이는 수분첨가로 인하여 촉매표면에 있는 부산물들의 산화반응이 촉진되기 때문으로 주장하였다. 수분첨가의 또 하나의 장점은 CO_2의 선택도가 다소 더 증가하는 것이다. 벤젠의 전환은 오존 소모와 밀접한 관계를 나타내었다. 특히 벤젠/오존 분해 비는 약 1/9로 나타났다. 촉매상에서 벤젠 고리는 빨리 끊어지고 약하게 결합된 formic acid와 강하게 결합된 formates들이 촉매 표면에 축적된다. 그러나, 이들 물질들은 오존에 의하여 급속히 CO_2와 CO로 산화된다. 이들은 또한 70 ℃에서 망간산화물과 망간 혼합 산화물을 이용하여 벤젠의 오존산화반응을 수행하였다. 특히 이들은 증발-건조 방법과 공침법을 사용하여 산화물을 제조하였고, 400-900 ℃ 범위에서 소성을 수행하였다[14]. MnO의 경우 벤젠 산화 활성은 주로 표면적에 의존하였다. 반면, 페롭스카이트 형태의 $LaMnO_3$와 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$는 매우 낮은 활성을 나타내었는데, 이는 La이 반응성이 약한 부산물의 촉매 표면에 농축되는 반응을 증진시키기 때문으로 나타났다. 혼합산화물의 경우에는 증발-건조법에 의해 제조된 Co-Mn 혼합 산화물의 활성이 가장 높았다.

한편 비담지 망간 산화물을 분무열분해법으로 제조하였을 경우 citric acid 산의 첨가 유무가 벤젠의 오존산화반응에 미치는 영향에 대한 연구가 Kim 등에 의해 수행되었다[15]. Citric acid를 첨가하지 않은 경우에 비해 이를 첨가했을 경우 입자 크기가 작고 표면적이 큰



(a)



(b)

Figure 1. Benzene conversion (a) and O_3 conversion (b) of MA/SBA-15 and MN/SBA-15 catalysts. Reprinted from [17] with permission from Elsevier.

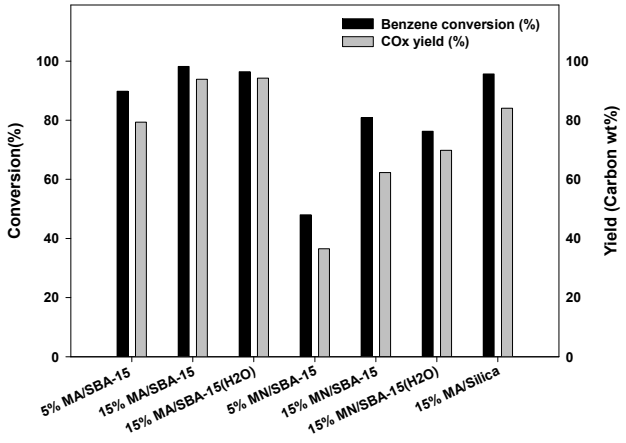


Figure 2. Ozone oxidation of benzene over MnO_x/SBA-15 catalysts. Reprinted from [17] with permission from Elsevier.

망간산화물이 합성되었고, 그 결과 벤젠의 오존산화반응 속도가 높았다. 이때 소성온도도 반응활성에 큰 영향을 끼치는 것으로 나타났으며, 600-1000 ℃의 영역에서 소성을 한 결과 600 ℃의 온도가 가장 적합하였다. 특히 TPR 실험결과, citric acid를 첨가하고 600 ℃에서 소성한 촉매가 가장 낮은 온도에서 환원이 되었고, 이는 이 촉매가 가장 환원 경향성이 우수함을 의미한다.

한편 망간의 분산도를 증가시키기 위하여 미세기공 제올라이트 이외에도 다양한 메조기공 물질들을 담체로 하여 벤젠의 오존산화반응

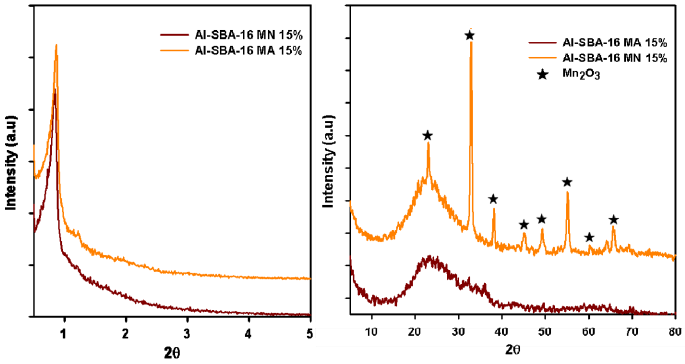


Figure 3. The XRD patterns of Mn/Al-SBA-16[18].

을 수행한 결과들이 보고되었다. Lee 등[16]은 일차원 hexagonal 구조를 가진 MCM-41을 담체로 하여 저온 벤젠의 오존산화반응을 수행하였다. 이때 Mn의 전구체로 Mn nitrate와 Mn acetate를 사용하였고, 이들이 반응활성에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과, 전구체로 Mn acetate를 사용한 경우가 훨씬 높은 반응활성을 나타내었다. 이는 Mn acetate를 이용하여 제조한 MnO_x/MCM-41 촉매의 경우 더 높은 Mn 분산도를 나타내었고 또한 TPR 실험에서 더 우수한 환원도를 나타내었기 때문이다. 결국 오존 전화율, 벤젠의 산화반응, CO_x 수율 등 모든 면에서 Mn acetate를 사용한 경우에 더 우수한 실험결과가 도출되었다. 하지만 오존을 사용하지 않은 경우, 반응활성은 저조하였다.

Jin 등[17]은 대표적인 메조기공 물질이고 기공 크기가 약 7 nm인 SBA-15를 담체로 사용하여 벤젠의 오존산화반응을 수행하였다 (Figures 1, 2). 이들도 Mn 전구체가 벤젠의 오존산화반응에 미치는 영향을 조사하였고, Mn acetate가 Mn nitrate보다 높은 활성을 나타내는 것을 보고하였다. 또한 Mn 함유량이 반응에 미치는 영향을 조사한 결과, 반응 활성은 망간 함유량에 의존하였다. 그러나 Mn nitrate를 사용하여 제조한 망간 함유량 15%의 Mn/SBA-15 촉매보다 Mn acetate를 이용하여 제조한 5% Mn/SBA-15 촉매의 활성이 더 높았다. 또한 오존 전화율도 Mn acetate를 이용한 경우가 훨씬 높았다. 이들은 그 이유를 조사하기 위하여 XRD, 질소 흡탈착법, Raman 분광법, TEM, H_2-TPR 등의 방법으로 촉매의 특성을 분석하였고, 그 결과 Mn acetate를 사용한 경우, Mn이 SBA-15 위에 고르게 분산되고, 또한 산소 이동도도 높았기 때문인 것으로 결론지었다. 또한 무정형의 SiO_2에 Mn을 담지한 경우보다 SBA-15의 경우가 더 높은 활성을 나타내었고, 이 또한 SBA-15에 잘 분산된 Mn의 활성에 기인한 것으로 간주하였다. 한편 수분을 첨가하여 반응을 수행한 결과, acetate 전구체의 경우는 큰 영향이 없었으나, nitrate를 전구체로 사용한 Mn/SBA-15의 경우 CO_2에 대한 선택도가 증가하였다.

Park 등[18]은 삼차원 구조를 가지고, 기공 크기가 약 4.9 nm인 Al-SBA-16을 담체로 하여 벤젠의 저온 오존산화반응을 수행하였다. 담지된 Mn 함유량은 15%였고, Mn nitrate와 Mn acetate를 이용하여 촉매를 제조하였다. Mn/Al-SBA-16도 MCM-41과 SBA-15의 경우처럼 Mn acetae를 첨가한 경우 우수한 Mn 분산도를 나타내었다(Figure 3). 또한 XPS 분석 결과 Mn/Al-SBA-16 촉매는 다양한 Mn 산화상태가 공존하고 있었으며(Figure 4), Mn acetate를 사용한 경우가 높은 환원 경향성을 보이고 있음을 H_2-TPR에서 확인하였다(Figure 5). 이러한 촉매 특성이 Mn acetate 15%를 담지한 Mn/Al-SBA-16 촉매가 Mn nitrate 15%를 담지한 촉매보다 높은 반응활성을 나타내는 이유인 것으로 풀이되었다.

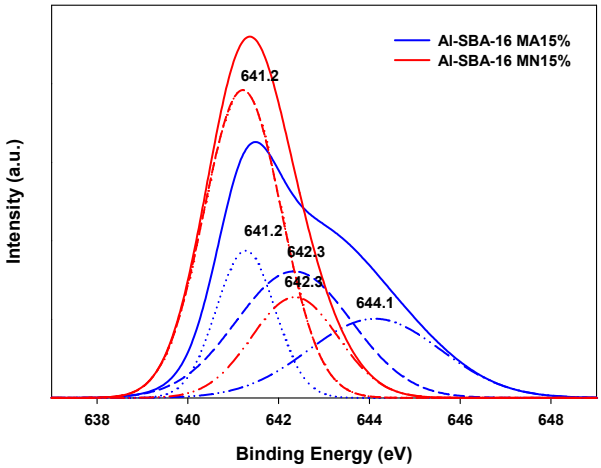


Figure 4. XPS spectra of Al-SBA-16 generated with different Mn precursors[18].

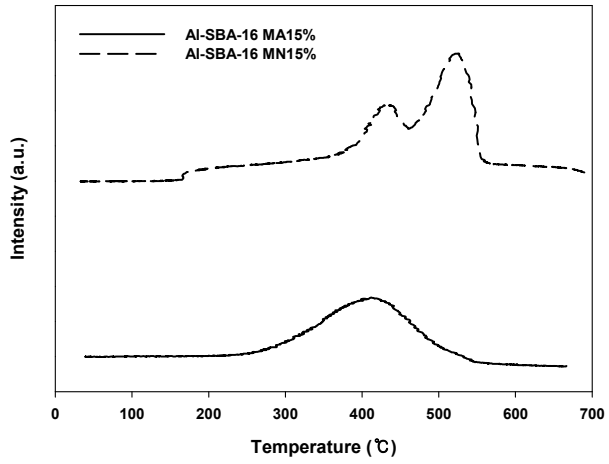


Figure 5. TPR of Al-SBA-16 generated with different Mn precursors[18].

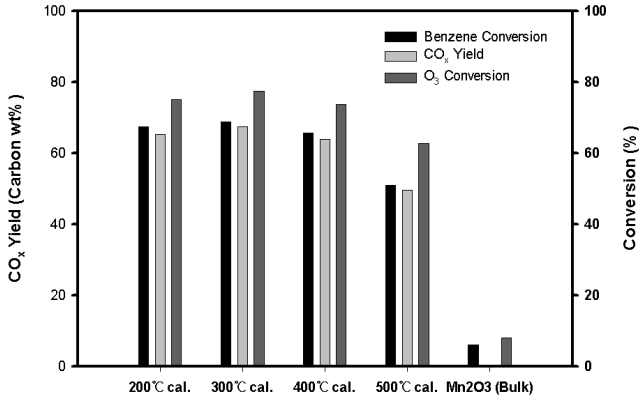


Figure 6. Effects of calcination temperature on benzene conversion and CO_x yield. Reprinted from [21] with permission from Elsevier.

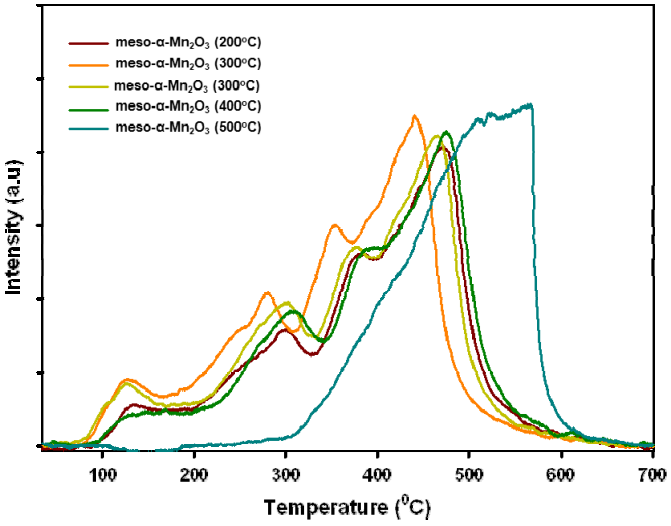


Figure 7. H_2-TPR profiles of mesoporous α-Mn_2O_3 materials calcined at various temperatures and bulk α-Mn_2O_3. Reprinted from [21] with permission from Elsevier.

이들 메조기공 촉매 이외에도 KIT-6, MCM-48을 담체로 하여 반응이 수행되었고, 이들의 경우에도 Mn acetate를 이용하여 제조한 촉매가 높은 반응활성을 나타내었다[19,20].

한편 Jin 등[21]은 mesoporous α-Mn_2O_3를 벤젠의 오존산화반응에 적용하였다. 이들은 합성된 mesoporous α-Mn_2O_3의 소성온도를 달리하여, 소성온도가 벤젠의 오존산화반응에 미치는 영향을 조사하였다. 소성온도는 200-500 ℃ 범위에서 수행되었으며, 300 ℃에서 소성한 mesoporous α-Mn_2O_3가 가장 높은 반응활성을 나타내었고, CO_x 중에서 CO_2의 선택도가 약 90% 정도 되는 것으로 나타났다(Figure 6). TPR 분석 결과, 300 ℃ 소성의 경우에 환원도가 가장 높았다(Figure 7).

미세기공 제올라이트, 알루미나, 메조기공물질, mesoporous α-Mn_2O_3 등을 담체로 한 Mn 기반 촉매들의 벤젠 오존산화반응은 다음과 같이 요약할 수 있다. Mn 촉매의 작용에 의하여 오존이 소모되고, 이 소모량이 증가할수록 벤젠전환율과 CO_x 수율이 같이 증가하게 된다. 오존이 망간촉매 위에서 산소로 분해되는 과정은 다음과 같다[8-21]. *는 촉매에 있어서 활성점을 나타낸다.

$$O_3 \rightarrow O_2+O^* \quad (1)$$

$$O^* + O_3 \rightarrow O_2+O_2^* \quad (2)$$

$$O_2^* \rightarrow O_2+ * \quad (3)$$

오존의 분해로 생성된 산소 반응종들이 벤젠을 산화시키게 되고, 이때 산소를 함유하고 있는 벤젠 분해 중간체들이 생성된다. 이 중간체들이 추가적으로 산화반응을 하게 되고, 그 결과 CO와 CO_2가 생성되게 된다. 특히 망간촉매가 없는 경우 오존산화반응은 잘 진행되지 않는 점으로 미루어 볼 때, 오존 자체는 반응활성종이 아닌 것으로 판단된다.

4. 결 론

Mn 기반 촉매를 이용하여 벤젠을 제거하는 반응은 다른 귀금속 촉매를 이용한 반응에 비하여 더 경제적이다. 특히 다양한 제조법을 적용하여 보다 효율적인 Mn 기반 벤젠 제거 촉매가 개발되고 있으며, 이는 벤젠과 같은 독성이 강한 휘발성 물질의 제거에 있어 매우 유익할 것으로 판단된다. 또한 오존을 이용하여 100 ℃ 이하, 특히 상온에서도 효율적으로 벤젠을 제거할 수 있기 때문에, Mn 기반 촉매의 효

용성은 더욱 더 증가할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 휴먼인지환경사업본부-신기술융합형 성장동력사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2013-K000394).

References

1. W. Tang, X. Wu, D. Li, Z. Wang, G. Liu, H. Liu, and Y. Chen, Oxalate route for promoting activity of manganese oxide catalysts in total VOCs' oxidation: Effect of calcination temperature and preparation method, *J. Mater. Chem. A*., **2**, 2544-2554 (2014).
2. H. B. An, J. M. Kim, J. Jurng, G. N. Bae, J. K. Jeon, S. H. Park, and Y. K. Park, Oxidation of benzene using mesoporous α-Mn_2O_3, *J. Nanosci. Nanotechol.*, **13**, 7427-7476 (2013).
3. M. Raciulete and P. Afanasiev, Manganese-containing VOC oxidation catalysts prepared in molten salts, *Appl. Catal. A: Gen.*, **368**, 79-86 (2009).
4. G. Liu, R. Yue, Y. Jia, Y. Ni, J. Yang, H. Liu, Z. Wang, X. Wu, and Y. Chen, Catalytic oxidation of benzene over Ce-Mn oxides synthesized by flame spray pyrolysis, *Particuology*, **11**, 454-459 (2013).
5. T. Y. Li, S. J. Chiang, B. J. Liaw, and Y. Z. Chen, Catalytic oxidation of benzene over CuO/Ce_1-$_x$$Mn_xO_2$ catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **103**, 143-148 (2011).
6. Z. Wang, M. Yang, G. Shen, H. Liu, Y. Chen, and Q. Wang, Catalytic removal of benzene over CeO_2-MnO_x composite oxides with rod-like morphology supporting PdO, *J. Nanoparticle Res*., in press.
7. H. C. Genuino, S. Dharmarathna, E. C. Njaji, M. C. Mei, and S. L. Suib, Gas phase total oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes using shape-selectivie manganese oxides and copper manganese oxide catalysts, *J. Phys. Chem. C.*, **116**, 12066-12078 (2012).
8. H. Einaga and S. Futamura, Catalytic oxidation of benzene with ozone over Mn ion-exchanged zeolites, *Catal. Commun.*, **8**, 557-560 (2007).
9. H. Einaga and S. Futamura, Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides, *J. Catal*., **227**, 304-312 (2004).
10. H. Einaga and A. Ogata, Benzene oxidation with ozone over supported manganese oxide catalysts: Effect of catalyst support and reaction conditions, *J. Hazard. Mater.*, **164**, 1236-1241 (2009).
11. H. Einaga and A. Ogata, Catalytic oxidation of benzene in the gas phase over alumina-supported silver catalysts, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 2612-2617 (2010).
12. H. Einaga, Y. Teraoka, and A. Ogat, Benzene oxidation with ozone over manganese oxide supported on zeolite catalysts, *Catal. Today*, **164**, 571-574 (2011).
13. H. Einaga, Y. Teraoka, and A. Ogata, Catalytic oxidation of benzene over manganese oxides supported on USY zeolite, *J. Catal.*, **305**, 227-237 (2013).
14. H. Einaga, N. Maeda, and Y. Teraoka, Effect of catalyst composition and preparation conditions on catalytic properties of unsupported manganese oxides for benzene oxidation with ozone, *Appl. Catal. B: Environ.*, **142-143**, 406-413 (2013).
15. J. H. Kim, J. S. Jurng, G. N. Bae, J. K. Jeon, K. Y. Jung, S. C. Kim, J. H. Yim, and Y. K. Park, Benzene oxidation with ozone at low temperature over an MnO_x nanoparticle synthesized by spray pyrolysis, *Energy Sources Part A*, **36**, 866-873 (2014).
16. C. R. Lee, J. Jurng, G. N. Bae, J. K. Jeon, S. C. Kim, J. M. Kim, M. Jin, and Y. K. Park, Effect of Mn precursors on benzene oxidation with ozone over MnO_x/MCM-41 at low temperature, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 7303-7306 (2011).
17. M. Jin, J. H. Kim, J. M. Kim, J. K. Jeon, J. Jurng, G. N. Bae, and Y. K. Park, Benzene oxidation with ozone over MnO_x/SBA-15 catalysts, *Catal. Today*, **204**, 108-113 (2013).
18. J. H. Park, J. M. Kim, M. Jin, J. K. Jeon, S. S. Kim, S. H. Park, S. C. Kim, and Y. K. Park, Catalytic ozone oxidation of benzene at low temperature over MnO_x/Al-SBA-16 catalyts, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 14 (2012).
19. J. H. Park, J. M. Kim, J. Jurng, G. N. Bae, S. H. Park, S. C. Kim, J. K. Jeon, and Y. K. Park, Catalytic oxidation of benzene with ozone over Mn/KIT-6, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 423-426 (2013).
20. J. H. Park, J. Jurng, G. N. Bae, S. H. Park, J. K. Jeon, S. C. Kim, J. M. Kim, and Y. K. Park, Catalytic oxidation of benzene with ozone over nanoporous Mn/MCM-48, *J. Nanosci. Nanotechnol.,* **12**, 5942-5946 (2012).
21. M. Jin, J. W. Kim, J. M. Kim, J. Jurng, G. N. Bae, J. K. Jeon, and Y. K. Park, Effect of calcination temperature on the oxidation of benzene with ozone at low temperature over mesoporous α-Mn_2O_3, *Powder Technol.*, **214**, 458-462 (2011).