

Xlortoluol, toluol və xlorbenzolun Ag/MnO₂ katalizatoru ilə oksidləşməsi

I.H. Məlikova, t.e.n.

Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu

Açar sözlər: toluol, xlortoluol və xlorbenzol, Ag/MnO₂ əsasında katalizator, katalitik oksidləşmə.

DOI.10.37474/0365-8554/2022-10-47-52

e-mail: iradam@rambler.ru

Окисление хлортолуола, толуола и хлорбензола в присутствии катализатора Ag/MnO₂

И.Х. Маликова, к.т.н.

Институт катализа и неорганической химии

Ключевые слова: толуол, хлортолуол, хлорбензол, катализатор на основе Ag/MnO₂, каталитическое окисление.

Исследован процесс каталитического окисления толуола, хлортолуола и хлорбензола и подобраны оптимальные параметры для успешного осуществления синтезов, моделирующих промышленные процессы. Результаты, полученные при каталитическом окислении толуола, хлортолуола и хлорбензола, показывают, что каталитические системы на основе Ag/MnO₂ обладают высокой активностью. Активность этого гидротермально синтезированного катализатора сохраняет свою активность и свойства в реакции превращения соединений толуола, хлортолуола и хлорбензола. В присутствии катализатора с наночастицами Ag/MnO₂ реакция протекает с высоким процентом конверсии (90 %). Активность катализатора в процессе конверсии этих органических соединений оптимальна при объемной скорости 8000 с⁻¹. Оптимальная температура для высокой активности толуола, хлортолуола и хлорбензола составляет 543, 490 и 658 К соответственно. Из анализа результатов влияния компонентов и размеров частиц катализатора на его активность следует, что при высокой конверсии компонентов R-Ag/MnO₂ + Mn, R-Ag/MnO₂ + Ag, R-Ag/MnO₂ + Al системы активны. Эти системы, содержащие наночастицы, также обладают высокой каталитической активностью.

Oxidation of chlorotoluene, toluene and chlorobenzene in the presence of Ag/MnO₂ catalyst

I.H. Melikova, Cand. in Tech. Sc.

Institute for Catalysis and Inorganic Chemistry

Keywords: toluene, chlorotoluene, chlorobenzene, Ag/MnO₂ based catalyst, catalytic oxidation.

The process of oxidation of toluene, chlorotoluene and chlorobenzene is studied and the optimum parameters for successful implementation of the synthesis modeling industrial processes selected as well. The results obtained in catalytic oxidation of toluene, chlorotoluene and chlorobenzene justify that Ag/MnO₂ based catalytic systems have high activeness. Mentioned hydrothermal synthesized catalyst keeps its activeness and properties during the reaction of transition of compounds of toluene, chlorotoluene and chlorobenzene. In the presence of catalysts with Ag/MnO₂ nanoparticles, the reaction runs with high percent (90 %) of conversion. The activeness of the catalyst in conversion process of these compounds is optimal with 8000 s⁻¹ volume rate. The optimum temperature for high activeness of toluene, chlorotoluene and chlorobenzene is equal to 543, 490 and 658 K correspondingly. According to the results of analysis on the effect of the components and particles size of catalysts on its activeness, the systems are active in high conversion of the components of Ag/MnO₂ + Mn, R-Ag/MnO₂ + Ag, R-Ag/MnO₂ + Al. These systems containing nanoparticles have high catalytic activeness as well.

Neftin benzin fraksiyalarının katalitik riforminqından alınan toluol və onun törəmələri, məlum olduğu kimi, benzol, benzoy turşusu, nitrotoluol, benzilxlorid və digər üzvi maddələrin alınmasında istifadə edilir. Bu tip üzvi birləşmələrlə (ÜB) zəhərlənməyə qarşı olan katalizatorlar sənaye proseslərində katalitik oksidləşmədə istifadə olunur [1–7]. Keçid metallarının oksidləri kimi VO_x , MnO_x və WO_x katalizatorlar geniş tətbiq edilə bilər [8–12]. Xüsusilə manqan oksid aşağı temperaturda öz seçiciliyi və aktivliyi ilə diqqət çəkir. Lakin bu tip katalizatorların bəzi çatışmazlıqları – zəif stabilliyi, kücləşməsi, sürət dəyişməsinin aşağı olması onların tətbiqinin qarşısını alır [11–14].

Pt, Ag və Au kimi metalların katalizatorlara daxil edilməsi ÜB-nin oksidləşməsində promotor ola və katalizatorun anti-toksik qabiliyyətini artırır, C–C, C–H və C–Cl rabitələrinin qırılması hesabına daha yüksək aktivlik göstərir. Au/ Mn_2O_3 – toz katalizator toluol: $O_2 = 1:400$ nisbətində 533 K-də və həcmi sürət 40.000 ml/(q·s) şəraitində toluolun çevrilməsi 90 % təşkil edir [15]. ÜB-nin oksidləşməsində katalizatorun yüksək aktivlik göstərdiyi müşahidə edilmişdir.

Cl-ÜB-i zərərsizləşdirən katalizatorlar yüksək temperatur tələb edir və xlorun iştirakında dezaktivləşməyə uğrayır [15–20]. Mn-Co-Ce/kordierit katalizator və Cr-MnO₂/kordierit katalizator reaksiya sürətini artıraraq Cl-ÜB-nin katalitik yanmasını optimallaşdırmaqda istifadə olunur. Ag/ MnO_2 toz katalizatoru isə toluolun parçalanması üçün istifadə edilir [20].

Bu işdə xloroluol (XT), toluol (T) və xlorbenzolun (XB) katalitik oksidləşməsi tədqiq edilmişdir. Kordierit (mineral, maqnezium və dəmir alüminosilikatı) üzərinə çökdürülmüş Ag/ MnO_2 katalizatoru maye fazada reduksiya metodu ilə sintez edilmiş və sonra o, T, XT və XB-nin katalitik parçalanmasında istifadə olunmuşdur. Bu katalizatorun aktivliyi və xassələrinin onun quruluşundan asılılığı, eləcə də katalizatorun xlorla zəhərlənməsinin səbəbi tədqiq edilmişdir.

Təcrübi hissə. Katalizatorun hazırlanması. Nanoçubuq (MnO_2) və nanoboru (MnO_2) hidrotermik yolla sintez edilmişdir [12, 20]. Ag/ MnO_2 katalizi maye fazalı reduksiya metodu ilə sintez olunur. Məlum miqdarda MnO_2 tozu 0.01 mol/l $AgNO_3$ (2 % kütlə Ag-ə uyğun olaraq) həll edilmiş və 2 saat otaq temperaturunda homogen suspenziya alınana qədər qarışdırılmışdır. $NaBH_4$ -ün suda məhlulunun (nazəri nisbət $NaBH_4:Ag=2:1$) lazım olan həcmi suspenziyaya əlavə edilmiş, reaksiya

bitənə qədər qarışdırılmışdır. Daha sonra alınan məhsullar filtrlənmiş deionlaşmış su ilə yuyulmuş və 353 K-də qurudulmuşdur. Alınan nəticələrin morfologiyasına görə nümunələr R-Ag/ MnO_2 (nanoçubuq R-Ag/ MnO_2) və T90-Ag/ MnO_2 (nanoboru Ag/ MnO_2) kimi qeyd edilmişdir. Sonda, kordierit (diametri 2 sm, hündürlüyü 1 sm, ölçüsü 200 mm) üzərinə çökdürülmüş Ag/ MnO_2 katalizatoru astar olaraq Al zol istifadə edərək nəm hopdurma metodu ilə emal edilmişdir. Nümunələr sobada 373 K-də 1 saat qurudulmuş və sonra 573 K-də 3 saat közdürülmüşdür.

Katalizatorun aktivliyinin təyini. Katalitik aktivlik 373–723 K aralığında boruşəkilli reaktorda təyin olunmuşdur. Qaz axınının sürəti ÜB-nin doymuş buxar təzyiqinə görə hesablanmış və kütlə axın ölçüsü ilə nəzərdə edilmişdir. Çıxan qaz qabarıcıları maye üzvi maddədən keçir və sonra ÜB-nin lazımı qatılığını əldə etmək üçün tarazlıq qazı ilə birləşir. ÜB qazı sobanın borusuna daxil olur və kvars boruda katalizatorla reaksiyaya girir.

Reaksiyadan əvvəl və sonra müxtəlif temperaturalarda ÜB-nin qatılığı xromatoqraf (Agilent Technologies GC-7820) ilə aparılır. Cihaz alov ionlaşma detektoru (AİD) və $50 \times 0.32 \times 0.5$ mm ölçülü kapillyar kolonka (ONLYSCI, Çin) ilə təchiz olunmuşdur. XT, XB-nin oksidləşməsinin çevrilmə məhsulları CO_2 , HCl və H_2O kimi alınır. Təcrübələrin dəqiqliyi və etibarlılığı katalizatorsuz təcrübələrin nəticələri ilə yoxlanılır.

ÜB-nin qatılıqlarının dəyişməsi aşağıdakı tənliyə əsasən hesablanmışdır

$$\text{Qatılıq} = (1 - C_{\text{qiz}}/C_{\text{gir}}) \cdot 100 \%,$$

burada C_{gir} və C_{qiz} reaksiyadan əvvəl və sonra qazda ÜB-nin qatılığını göstərir.

Katalizatorların xarakteristikaları. Katalizatorun element tərkibi Agilent Technologies GC-7820 induktiv çütləşmiş plazma spektrometri (ICS) ilə ölçülmüşdür. Katalizator səthinin morfologiyası SEM (JEOL, JSM-7800F) mikroskopunda təyin edilmişdir. Nümunələr gümüş ilə örtüldükdən sonra 10 kV-da, TEM (FEI Tecno G2 F20 modeli) 200 kV sürətləndirmə gərginliyində SEM-də tədqiq edilmişdir. Katalizatorun reduksiyaetmə qabiliyyəti kvantoxrom xemisorbsiya cihazında, səth xassələri isə rentgen fotoelektron spektrometri ilə ölçülmüşdür (Thermo ESCULAB 250 Xi).

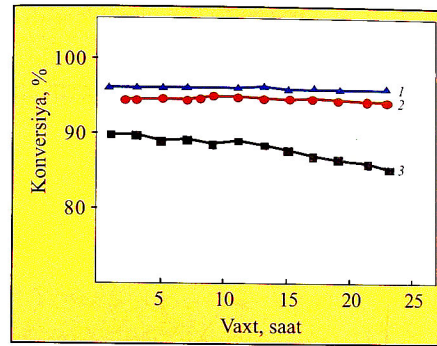
Nəticələr və onların müzakirəsi. Katalitik aktivlik. XT, T və XB-nin oksidləşməsində katalizatorların aktivliyini müəyyən etmək üçün ilkin olaraq bu ÜB-nin konversiyalarının temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi öyrənilmişdir. Temperatur 423–723 K intervalda dəyişməsi hər üç ÜB-

nin konversiyasının artmasına gətirib çıxarır.

ÜB-nin XT, T, XB dəyişməsi reaksiya temperaturunun qalxması ilə artır. T_{90} (90 % ÜB-nin dəyişməsinə uyğun temperatur) təcrübələrdə istifadə olunmuş və nümunələrin katalitik aktivliyi müqayisə edilmişdir.

R-Ag/ MnO_2 katalizatoruna görə XT, T və XB-nin dəyişməsi üçün T_{90} -nin qiymətləri uyğun olaraq 490, 548 və 658 K olmuşdur. Bu qiymətlər T-Ag/ MnO_2 -kordieritə görə aşağıdır (533, 603 və 693 K), bu da onu göstərir ki, R-Ag/ MnO_2 -kordierit T-Ag/ MnO_2 -kordieritdən daha aktivdir. Eyni dəyişmə sürətində T və XB üçün parçalanma temperaturu XT-dən daha yüksəkdir. Bir doymuş zəncir və bir benzol halqasından ibarət olan aromatik karbohidrogen birləşmələri katalizatorların səthi ilə güclü qarşılıqlı təsirdə olur. Bu da onların adsorbsiyasını asanlaşdırır və reaksiya zamanı daha aktiv yerləri tutmasına imkan yaradır.

Katalizatorun stabilliyi. XT və T konversiyası zamanı R-Ag/ MnO_2 -kordierit katalizator 24 saat sabit qalır. Nəticələr göstərir ki, R-Ag/ MnO_2 -kordierit ÜB-ə qarşı stabildir. 24 saat XB ilə reaksiyaya girən R-Ag/ MnO_2 -kordieritin fiziki xassələri az dəyişir (şəkil 1).



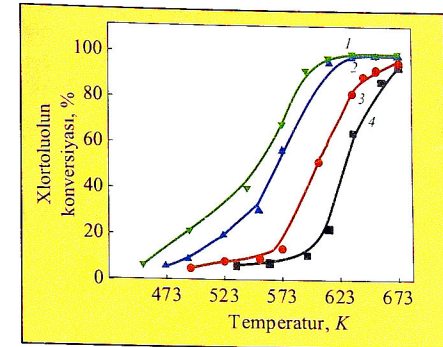
Şəkil 1. XT, T və XB üçün R-Ag/ MnO_2 – katalizatorunun stabillik testi; reaksiya şəraiti: temperatur = 553 K (XT və T), 503 K (XB); ÜB = 1000 ppm, katalizator tərkibi = 0.1 q/sm²; Hz = 10.000 saat⁻¹. 1 – XT, 2 – T, 3 – XB.

Həcmi sürətin təsiri. Həcmi sürət katalitik oksidləşmə və katalizatorun aktivliyinin qiymətləndirilməsi üçün istifadə edilmişdir. R-Ag/ MnO_2 katalizatorun katalitik aktivliyinə həcmi sürətin təsirinə öyrənilməsinin nəticələri aşağıda göstərilmişdir. Həcmi sürəti 10.000-dən 40.000 saat⁻¹-ə qədər artırıqda katalizatorun parçalanma dərəcəsi azalır. Məsələn, XB üçün katalizatorun yanma temperaturu və T_{90} Hz 40.000 saat⁻¹-dən yuxarıda

uyğun olaraq 373-dən 343 K-ə qədər azalır. XB-nin müxtəlif həcmi sürətlərdə 90 % oksidləşməsi zamanı yanma temperaturları cədvəl 1 və şəkil 2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1

S_{q} , saat ⁻¹	Yanma temperaturu, K	T_{90} , K
10	398	490
20	423	503
30	473	538
40	498	560



Şəkil 2. Müxtəlif həcmi sürətlərdə XT-nin konversiyası zamanı R-Ag/ MnO_2 katalizatorunun katalitik effektivliyi: XT = 1000 ppm, katalizator tərkibi 0.1 q/sm². 1 – 8000 s⁻¹, 2 – 15000 s⁻¹, 3 – 25000 s⁻¹, 4 – 35000 s⁻¹.

Katalizatorların fiziki xassələri. Katalizatorun element tərkibi TCP-MS ilə ölçülmüş və nəticə cədvəl 2-də verilmişdir. Katalizatorunda Mn və Ag-nin miqdarı uyğun olaraq 42.6 və 1.9 % kütlədir. Al-zol komponenti çıxarıldıqdan sonra Ag-in miqdarı nazəri miqdarla (2 % kütlə) üst-üstə düşür və Ag metali MnO_2 -nin üzərində oturur.

Cədvəl 2

Sistem	Mn, % kütlə	Ag, % kütlə	Al, % kütlə
R _T -Ag/ MnO_2	42.24	1.54	8.13
R _{XT} -Ag/ MnO_2	41.97	1.53	7.97
R _{XB} -Ag/ MnO_2	42.66	1.51	8.51

Manqan oksidi iştirakında katalizatorlar benzol əsaslı maddələrin oksidləşməsi reaksiyalarında müxtəlif aktivlik göstərir. R_{XT}-Ag/ MnO_2 katalizatoru saf α - MnO_2 ilə müqayisədə R_T-Ag/ MnO_2 -kordieritdən daha aktivdir. XB-nin katalitik oksidləşməsindən sonra R_{XB}-Ag/ MnO_2 – kordierit katalizatorun aktivliyi azalır.

Katalizatorunda Al zolun olması Ag/ MnO_2 -

nin morfolojiyasına təsir etmir. R_{XT} -Ag/MnO₂, R_C -Ag/MnO₂ və R_{XB} -Ag/MnO₂ nanoçubuqlarının ölçüsü morfolojiyaya az təsir edir. Məlumdur ki, müxtəlif morfolojiyalı katalizatorlar müxtəlif aktivlik göstərir. Məsələn, çubuq şəklindəki Ag/MnO₂ katalizatoru ÜB-nin konversiyasında daha yüksək, T-Ag/MnO₂ isə daha aşağı katalitik aktivlik göstərir.

Nəticə

Sənaye proseslərini simulyasiya edən sintezlərin uğurla həyata keçirilməsi üçün T, XT və XB-nin katalitik oksidləşməsi prosesi tədqiq edilmiş və optimal parametrlər seçilmişdir. T, XT və XB-nin katalitik oksidləşməsi zamanı alınan nəticələr göstərir ki, Ag/MnO₂ əsaslı katalitik sistemlər

yüksək aktivliyə malikdir. Hidrotermal üsulla hazırlanmış bu katalizatorun aktivliyi T, XT və XB birləşmələrinin konversiyası reaksiyasında öz aktivliyini və xassələrini saxlayır. Nanoçubuq formalı Ag/MnO₂ katalizatorun iştirakında bu üzvi birləşmələrin 8000 s⁻¹ həcmi sürətdə konversiyası zamanı katalizatorun aktivliyi daha yüksək. T, XT və XB üzün yüksək aktivlik temperaturu 543, 490 və 658 K-də təyin edilmişdir. Katalizatorun komponentlərinin və ölçülərinin onun aktivliyinə təsirdən aydın olur ki, komponentlərin yüksək konversiyasında R-Ag/MnO₂+Mn, R-Ag/MnO₂+Ag, R-Ag/MnO₂+Al. Bu Ag/MnO₂ əsaslı sistemlər, o cümlədən nanoçubuq ölçülü sistemlər, üzvi birləşmələrin oksidləşməsi prosesində yüksək katalitik aktivlik nümayiş etdirirlər.

Ədəbiyyat siyahısı

- Huang B., Lei C., Wei C., Zeng G. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment-Sources, potential human health impacts, and current remediation technologies // *Environment International*, 2014, v. 71, pp. 118-138.
- Sciru S., Liotta L.F. Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, v. 125, pp. 222-246. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.047>
- Malikova I.G., Efendi A.J., Babayev E.M., Faradjev G.M., Musazade K.Sh., Salahli A.M. Catalytic oxidation of dichloromethane and tetrachlorethylene over noble metal catalysts // *Journal of Chemistry and Technologies*, 2021, v. 29, iss. 1-2, pp. 108-116. DOI:10.15421/082110
- Tang X., Chen J., Li Y., Li Y., Xu Y., Shen Wl. Complete oxidation of formaldehyde over Ag/MnOx-CeO₂ catalysts // *Chemical Engineering Journal*, 2006, v. 118, No 1-2, pp. 119-125. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.02.002>
- He C., Cheng J., Zhang X., Douthwaite M., Pattison S., Hao, Z. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources // *Chemical Reviews*, 2019, v. 119, pp. 4471-4568.
- Einaga H., Teraoka Y., Ogata A. Catalytic oxidation of benzene over manganese oxides supported on USY zeolite // *Journal of Catalysis*, 2013, v. 305, pp. 227-237.
- Huang H., Ye X., Huang W., Chen J., Xu Y., Wu M., Shao Q., Peng Z., Ou G., Shi J. et al. Ozone-catalytic oxidation of gaseous benzene over MnO₂/ZSM-5 at ambient temperature: Catalytic deactivation and its suppression // *Chemical Engineering Journal*, 2015, v. 264, pp. 24-31.
- Solsona B., Garcia T., Sanchis R., Soriano M.D., Moreno M., Rodríguez-Castellón E. Agouram, S., Dejoz A., López Nieto, J.M. Total oxidation of VOCs on mesoporous iron oxide catalysts: Soft chemistry route versus hard template method // *Chemical Engineering Journal*, 2015, v. 290, S1385894716300237, pp. 273-281. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.109>
- Aguero F.N., Scian A., Barbero B.P., Cads L.E. Combustion of volatile organic compounds over supported manganese oxide: Influence of the support, the precursor and the manganese loading // *Catalysis Today*, 2008, pp. 133-135, pp. 493-501. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.044>
- Xie S., Liu Y., Deng J., Zhao X., Yang J., Zhang K., Han Z., Arandiyah H., Dai H. Effect of transition metal doping on the catalytic performance of Au-Pd/3DOM Mn₂O₃ for the oxidation of methane and o-xylene // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, v. 206, pp. 221-232. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.030>
- Zeng J., Liu X., Wang J., Lv H., Zhu, T. Catalytic oxidation of benzene over MnOx/TiO₂ catalysts and the mechanism study // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, v. 408, pp. 221-227. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.07.024>
- Cao S., Fei X., Wen Y., Sun Z., Wang H., Wu Z. Bimodal mesoporous TiO₂ supported Pt, Pd and Ru catalysts and their catalytic performance and deactivation mechanism for catalytic combustion of Dichloromethane (CH₂Cl₂) // *Applied Catalysis A: General*, 2018, v. 550, pp. 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.10.006>
- Roberto F. Bimetallic Catalysts for Volatile Organic Compound Oxidation // *Journal of Catalysis*, 2020, No10, p. 661; doi:10.3390/catal10060661

- Anmin N., Hangsheng Y., Qian L., Xiaoyu F., Famin Q., Xiaobin Z. Catalytic Oxidation of Chlorobenzene over V₂O₅/TiO₂-Carbon Nanotubes Composites // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, v. 50, No 17, pp. 9944-9948. <https://doi.org/10.1021/ie200569a>
- Burgos N., Paulis M., Mirari Antxustegi M., Montes M. Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al₂O₃/Al monoliths // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, v. 38, pp. 251-258.
- Chen L., Liao Y., Xin S., Song X., Liu G., Ma X. Simultaneous removal of NO and volatile organic compounds (VOCs) by Ce/Mo doping-modified selective catalytic reduction (SCR) catalysts in denitrification zone of coal-fired flue gas // *Fuel*, 2020, v. 262, pp. 116485.
- Li G., Shen, K., Wang L., Zhang Y., Yang H., Wu P., Wang B., Zhang S. Synergistic degradation mechanism of chlorobenzene and NO over the multi-active center catalyst: The role of NO₂, Brønsted acidic site, oxygen vacancy // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, v. 286, pp. 119865.
- Liu Y., He D., Duan J., Wang Y., Li S. Synthesis of MnO₂/graphene/carbon nanotube nanostructured ternary composite for supercapacitor electrodes with high-rate capability // *Materials Chemistry and Physics*, 2014, v. 147, (s 1-2), pp. 141-146. DOI:10.1016/j.matchemphys.2014.04.020
- Li J., Qu Z., Qin Y., Wang H. Effect of MnO₂ morphology on the catalytic oxidation of toluene over Ag/MnO₂ catalysts // *Applied Surface Science*, 2016, v. 385, pp. 234-240. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.114>
- Xu R., Wang X., Wang D., Zhou K., Li Y. Surface structure effects in nanocrystal MnO₂ and Ag/MnO₂ catalytic oxidation of CO // *Journal of Catalysis*, 2006, v. 237, pp. 426-430. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.10.026>

References

- Huang B., Lei C., Wei C., Zeng G. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment-Sources, potential human health impacts, and current remediation technologies // *Environment International*, 2014, v. 71, pp. 118-138.
- Sciru S., Liotta L.F. Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, v. 125, pp. 222-246. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.047>
- Malikova I.G., Efendi A.J., Babayev E.M., Faradjev G.M., Musazade K.Sh., Salahli A.M. Catalytic oxidation of dichloromethane and tetrachlorethylene over noble metal catalysts // *Journal of Chemistry and Technologies*, 2021, v. 29, iss. 1-2, pp. 108-116. DOI:10.15421/082110
- Tang X., Chen J., Li Y., Li Y., Xu Y., Shen Wl. Complete oxidation of formaldehyde over Ag/MnOx-CeO₂ catalysts // *Chemical Engineering Journal*, 2006, v. 118, No 1-2, pp. 119-125. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.02.002>
- He C., Cheng J., Zhang X., Douthwaite M., Pattison S., Hao, Z. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources // *Chemical Reviews*, 2019, v. 119, pp. 4471-4568.
- Einaga H., Teraoka Y., Ogata A. Catalytic oxidation of benzene by ozone over manganese oxides supported on USY zeolite // *Journal of Catalysis*, 2013, v. 305, pp. 227-237.
- Huang H., Ye X., Huang W., Chen J., Xu Y., Wu M., Shao Q., Peng Z., Ou G., Shi J. et al. Ozone-catalytic oxidation of gaseous benzene over MnO₂/ZSM-5 at ambient temperature: Catalytic deactivation and its suppression // *Chemical Engineering Journal*, 2015, v. 264, pp. 24-31.
- Solsona B., Garcia T., Sanchis R., Soriano M.D., Moreno M., Rodríguez-Castellón E. Agouram, S., Dejoz A., López Nieto, J.M. Total oxidation of VOCs on mesoporous iron oxide catalysts: Soft chemistry route versus hard template method // *Chemical Engineering Journal*, 2015, v. 290, S1385894716300237, pp. 273-281. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.109>
- Aguero F.N., Scian A., Barbero B.P., Cads L.E. Combustion of volatile organic compounds over supported manganese oxide: Influence of the support, the precursor and the manganese loading // *Catalysis Today*, 2008, pp. 133-135, pp. 493-501. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.044>
- Xie S., Liu Y., Deng J., Zhao X., Yang J., Zhang K., Han Z., Arandiyah H., Dai H. Effect of transition metal doping on the catalytic performance of Au-Pd/3DOM Mn₂O₃ for the oxidation of methane and o-xylene // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, v. 206, pp. 221-232. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.030>
- Zeng J., Liu X., Wang J., Lv H., Zhu, T. Catalytic oxidation of benzene over MnOx/TiO₂ catalysts and the mechanism study // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, v. 408, pp. 221-227. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.07.024>
- Cao S., Fei X., Wen Y., Sun Z., Wang H., Wu Z. Bimodal mesoporous TiO₂ supported Pt, Pd and Ru catalysts and their catalytic performance and deactivation mechanism for catalytic combustion of Dichloromethane (CH₂Cl₂) // *Applied Catalysis A: General*, 2018, v. 550, pp. 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.10.006>

13. Roberto F. Bimetallic Catalysts for Volatile Organic Compound Oxidation // *Journal of Catalysis*, 2020, No.10, p. 661; doi:10.3390/catal10060661
14. Anmin N., Hangsheng Y., Qian L., Xiaoyu F., Famin Q., Xiaobin Z. Catalytic Oxidation of Chlorobenzene over V_2O_5/TiO_2 -Carbon Nanotubes Composites // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, v. 50, No 17, pp. 9944-9948. <https://doi.org/10.1021/ie200569a>
15. Burgos N., Paulis M., Mirari Antxustegi M., Montes M. Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al_2O_3/Al monoliths // *Applied Catalysis. B Environmental*, 2002, v. 38, pp. 251-258.
16. Chen L., Liao Y., Xin S., Song X., Liu G., Ma X. Simultaneous removal of NO and volatile organic compounds (VOCs) by Ce/Mo doping-modified selective catalytic reduction (SCR) catalysts in denitrification zone of coal-fired flue gas // *Fuel*, 2020, v. 262, pp. 116485.
17. Li G., Shen, K., Wang L., Zhang Y., Yang H., Wu P., Wang B., Zhang S. Synergistic degradation mechanism of chlorobenzene and NO over the multi-active center catalyst: The role of NO_2 , Brønsted acidic site, oxygen vacancy // *Applied Catalysis. B Environmental*, 2021, v. 286, pp. 119865.
18. Liu Y., He D., Duan J., Wang Y., Li S. Synthesis of MnO_2 /graphene/carbon nanotube nanostructured ternary composite for supercapacitor electrodes with high-rate capability // *Materials Chemistry and Physics*, 2014, v. 147, (s 1-2), pp. 141-146. DOI:10.1016/j.matchemphys.2014.04.020
19. Li J., Qu Z., Qin Y., Wang H. Effect of MnO_2 morphology on the catalytic oxidation of toluene over Ag/MnO_2 catalysts // *Applied Surface Science*, 2016, v. 385, pp. 234-240. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.114>
20. Xu R., Wang X., Wang D., Zhou K., Li Y. Surface structure effects in nanocrystal MnO_2 and Ag/MnO_2 catalytic oxidation of CO // *Journal of Catalysis*, 2006, v. 237, pp. 426-430. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.10.026>