

Optimización de las condiciones de reacción para la obtención de benzaldehído empleando V/Ti-PILC

Optimization of the reaction conditions to obtain benzaldehyde employing V/Ti-PILC

Presentación: 4 y 5 de octubre de 2022

Doctorando/a:

Emma Sabre

Centro de Investigación y Tecnología Química, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina
esabre@frc.utn.edu.ar

Director/a:

Analía Cánepa

Codirectores:

Sandra Casuscelli

Vicente Cortés Corberán

Resumen

Se sintetizaron materiales con propiedades catalíticas a partir de una arcilla natural de Argentina. El empleo de este material como soporte es importante debido a su bajo costo por su abundancia en la naturaleza. Posteriormente mediante el proceso de pilareado se obtuvieron las arcillas pilareadas con Ti, las cuales fueron modificadas con diferentes contenidos de V. Todos los materiales mostraron un aumento significativo en el espaciamiento basal, la superficie específica y el volumen de poros respecto a la arcilla original, lo que confirmó la presencia de pilares que expandieron las capas de la misma. Además, se estudió la variación de las condiciones de reacción en la oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído. Así, el mayor rendimiento a benzaldehído (10,29%) con una selectividad del 95%, se alcanzó con una carga de V en Ti-PILC del 0,5% p/p, con una concentración de catalizador de 9 g.L^{-1} , empleando acetonitrilo como solvente.

Palabras clave: Arcillas pilareadas, Oxidación catalítica, Optimización, Benzaldehído.

Abstract

Materials with catalytic properties were synthesized from natural clay from Argentina. The use of this material as a support is important due to their low cost because its abundance in nature. Subsequently, the pillared clays with Ti were obtained through the pillaring process, which were modified with different V contents. All the materials showed a significant increase in the basal spacing, the specific surface and the volume of pores with respect to the original clay, which confirmed the presence of pillars that expanded its layers. In addition, the variation of the reaction conditions in the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde was studied. Thus, the highest yield of benzaldehyde (10.29%) with a selectivity of 95% was achieved with a loading of V in Ti-PILC of 0.5% p/p, with a catalyst concentration of 9 g.L^{-1} , using acetonitrile as solvent.

Keywords: Pillared clays, Catalytic oxidation, Optimization, Benzaldehyde.

Introducción

La oxidación de alcoholes al compuesto carbonílico correspondiente es una reacción clave en la síntesis orgánica, y una de las más importantes para la síntesis de productos químicos finos. En este sentido, entre los productos provenientes de la oxidación de alcoholes, los aldehídos han sido ampliamente utilizados como intermediarios o precursores en la síntesis de productos farmacéuticos, vitaminas, fragancias, alimentos, colorantes y agroquímicos, entre otros (Clerici and Kholdeeva, 2013; Sharma et al., 2012:87-91). Uno de ellos, el benzaldehído (BzH), que puede obtenerse por oxidación selectiva del alcohol bencílico (BzOH) reviste interés ya que se utiliza en la industria farmacéutica, alimentaria, agroquímica y de fragancias debido a su muy apreciado aroma a almendras. Si bien las oxidaciones pueden emplear diversos oxidantes, algunos son costosos y generan problemas graves de toxicidad. Por lo tanto, los procesos de oxidación catalítica de bajo costo con oxidantes respetuosos con el medio ambiente son prometedores para la obtención de estos compuestos de alto valor agregado. En este sentido, la oxidación selectiva de BzOH a BzH promovida por catalizadores sólidos utilizando oxidantes económicos y no contaminantes, como H_2O_2 , presenta ventajas tecnológicas y ambientales. Así, resulta prometedor para la síntesis de estos catalizadores el empleo de arcillas naturales como la montmorillonita, de bajo costo debido a su abundancia en la naturaleza. Su rendimiento catalítico puede mejorarse mediante un proceso de pilareado, dando lugar a las denominadas arcillas pilareadas (PILC). Estos materiales tienen una superficie específica y un volumen poroso superior a la arcilla natural, y son térmicamente estables hasta unos $450\text{ }^\circ\text{C}$ (Chmielarz and Dziembaj, 2021:1-26).

La preparación de las PILC consiste en intercambiar los cationes naturales de la arcilla por especies policatiónicas (oligómeros orgánicos, organometálicos o inorgánicos) que expanden el espacio entre capas. Luego, por tratamiento a altas temperaturas (superior a $400\text{ }^\circ\text{C}$), los oligómeros sufren deshidratación y deshidroxilación, formando nanopartículas de óxidos metálicos. Estas nanopartículas se unen permanentemente a las capas de sílice dando lugar a un sistema de canales bidimensional con estructuras porosas. La actividad catalítica de las PILC puede estar intrínsecamente asociada con los óxidos metálicos que forman los pilares y/o las especies activas que se incorporan después de la síntesis por impregnación. En este sentido, el vanadio exhibe excelentes propiedades catalíticas en reacciones redox como la oxidación de una variedad de sustratos orgánicos. Su actividad se debe a su versatilidad en cuanto a sus estados de oxidación variables (III, IV, V) y geometría de coordinación (tetraédrica, piramidal cuadrada y octaédrica) (Behera and Parida, 2012:245-253). El empleo como catalizadores de las PILC modificadas con metales de transición se ha explorado en muchas aplicaciones; oxidación de H_2S , degradación de clorobenceno, reducción catalítica selectiva (SCR) de NO por NH_3 , oxidación de ciclohexano, oxidación de anilina, epoxidación de cicloocteno y etilación de benceno. Arfaoui et al. informaron que el vanadio soportado en arcillas pilareadas con Ti era activo en la epoxidación del alcohol alílico (E)-2-Hexen-1-ol utilizando TBHP como oxidante (Arfaoui et al., 2010:171-178).

Por lo expuesto, surge como necesidad el desarrollo y la optimización de procesos catalíticos de oxidación que empleen oxidantes verdes y catalizadores heterogéneos de bajo costo, altamente activos y reutilizables. En este sentido, se sintetizaron Ti-PILC y se modificaron con diferentes contenidos de V. Se caracterizaron por DRX, adsorción de N_2 y espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa (UV-vis- RD) para determinar sus propiedades fisicoquímicas. Luego se estudió la variación de las condiciones de reacción en la oxidación de BzOH a BzH: contenido de V en la Ti-PILC, concentración de catalizador y solvente, para optimizarlas.

Experimental

Síntesis de los catalizadores

La arcilla de partida fue del tipo montmorillonita, proveniente de la provincia de San Juan. Este material se intercambió con iones Na^+ , denominándose luego del intercambio como Na-mont. La solución pilareante se preparó adicionando la cantidad de $Ti(OC_4H_9)_4$ (Fluka) necesaria, a una solución de HCl 6M bajo agitación vigorosa, para conseguir 10 mmol de Ti/g de arcilla. Se adicionó por goteo a 0,5 L de una suspensión de Na-mont que contenía $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. La fracción sólida se separó por centrifugación, y se lavó con agua destilada hasta quedar libre de iones Cl. El sólido seco se calcinó a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, denominándose Ti-PILC. Posteriormente, se incorporó el vanadio en el soporte Ti-PILC mediante impregnación húmeda. Para ello, se agregó por goteo una solución acuosa con la cantidad necesaria de sulfato de vanadilo hidratado (99%) (Aldrich) como fuente de metal, para obtener un x% en peso del precursor metálico en el material, el solvente se eliminó en un evaporador rotatorio. Finalmente, el sólido seco se calcinó a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h bajo flujo de aire, denominándose V(x%)/Ti-PILC, donde x indica el porcentaje en peso de vanadio en el soporte. Se sintetizaron materiales con un contenido de V entre 0,1 y 1% p/p.

Caracterización de los catalizadores

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por Difracción de rayos X, los patrones de difracción se realizaron en un difractómetro D8 Advance BRUKER con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) en el rango de 2θ entre 2 y 70° . El área superficial (A_{BET}), el volumen total de poros (V_{tp}) y el volumen de microporos (V_{mp}) fueron determinados de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 obtenidas a -196°C usando un equipo Gemini V2.00 Micromeritics. Los espectros de UV-vis-RD se realizaron para estudiar el entorno de coordinación y la posición de las especies metálicas en las matrices sólidas. Para tal fin se utilizó un espectrómetro Jasco V650 equipado con esfera integradora tipo RSA-PE-20, en el rango de $200\text{--}800 \text{ nm}$.

Evaluación catalítica

La actividad catalítica de los materiales se evaluó en reacciones de oxidación de BzOH (Fluka > 95%), con acetonitrilo (AcN) (Sintorgan 99,5%) como solvente y H_2O_2 (Riedel de Haen 35% p/p) como oxidante. Las mismas se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tipo batch, equipado con un agitador magnético y un condensador a reflujo sumergido en un baño a 70°C durante 5 h. El avance de la reacción se siguió tomando muestras a diferentes tiempos. Las alícuotas se filtraron y analizaron por cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo Agilent 7820 con Columna Capilar HP-1 y detector FID. El H_2O_2 remanente fue determinado por titulación iodométrica. La conversión (X) en % mol del BzOH se calculó como un % de los moles de productos oxidados/moles de reactivo iniciales, la selectividad (S) del producto i se calculó como un % entre moles de producto i/moles totales de productos y el rendimiento (R) como un % de la conversión del BzOH x selectividad del producto i.

Resultados

Caracterización de los catalizadores

Los patrones de DRX en el rango de 2θ , entre 2 y 22° se presentan en la Figura 1. El patrón de Na-mont muestra una reflexión en $2\theta \approx 7,2$, asignada al espaciamiento basal $d_{001} = 12,27 \text{ \AA}$. Este valor representa la distancia entre las dos capas de arcilla, incluido el ancho de la capa (Chae et al., 2004:117-126; Zang et al., 2016:888-897). Después del proceso de pilareado, la reflexión 001 aparece en un valor más bajo de $2\theta \approx 5,2$, lo que indica el aumento del espaciamiento basal de las capas de arcilla a $d_{001} = 17 \text{ \AA}$. Este aumento puede estar asociado a la presencia de policationes de Ti con diferentes grados de polimerización (Arfaoui et al., 2010:171-178). Este hecho se corrobora con los valores de superficie específica y volumen total de poros de Ti-PILC, $175 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y $0,131 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente, los cuales son mayores a los de Na-mont, $31 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y $0,055 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, dando cuenta de que la presencia de los pilares expande las capas de arcilla formando micro y/o mesoporos entre los pilares en el espacio entre capas de la arcilla. La adición de V en Ti-PILC redujo el espaciamiento basal hasta 16 \AA , probablemente debido al desorden estructural generado en la arcilla por la impregnación húmeda de V en el Ti-PILC (Arfaoui et al., 2010:171-178). Este hecho resultó en una disminución en el área específica y el volumen de los poros respecto a Ti-PILC, con valores que rondan los $110 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y $0,101 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente, debido probablemente al bloqueo de los poros por parte de especies de V. Los patrones de DRX en el rango de 2θ entre 24 y 70° se ilustran en la Figura 2. Se observa que todos los materiales pilareados retuvieron la mayoría de los picos presentes en Na-mont, lo que indica que mantienen la estructura de la arcilla original.

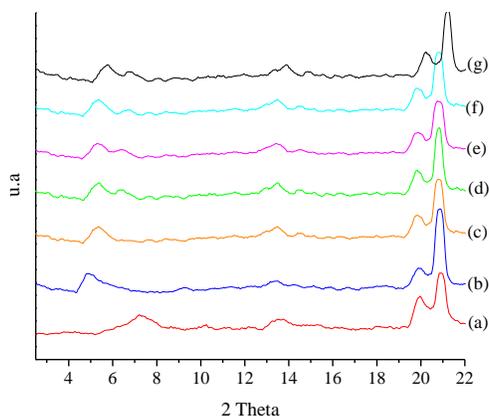


Figura 1: Patrones de DRX: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(0,1%)/Ti-PILC, (d) V(0,25%)/Ti-PILC, (e) V(0,5%)/Ti-PILC, (f) V(0,7%)/Ti-PILC, (g) V(1%)/Ti-PILC

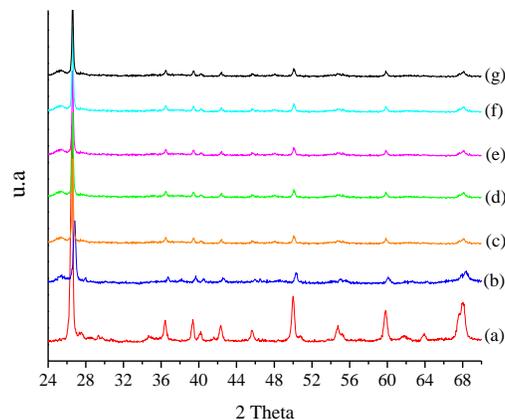


Figura 2: Patrones de DRX: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(0,1%)/Ti-PILC, (d) V(0,25%)/Ti-PILC, (e) V(0,5%)/Ti-PILC, (f) V(0,7%)/Ti-PILC, (g) V(1%)/Ti-PILC

Un pico a $2\theta \approx 26,7^\circ$, que es característico del SiO_2 (cuarzo) aparece en todas las muestras, pero su intensidad disminuye significativamente para todos los materiales pilareados. Los picos de a $2\theta = 25,3^\circ$, 48° y 55° estuvieron presentes en todos los materiales pilareados, indicando la presencia de TiO_2 anatasa (JCPDS: 21-1272). Según la literatura, la presencia de TiO_2 anatasa puede explicarse por la cristalización de especies de Ti depositadas fuera de las capas durante el proceso de pilareado o especies excluidas del espacio entre capas tras la calcinación. Los materiales pilareados que contienen V no muestran la reflexión característica de la fase cristalina de V_2O_5 , lo que sugiere que el V puede existir en forma amorfa o muy dispersa en la superficie de Ti-PILC (Chae et al., 2004:117-126; Zang et al., 2016:888-897).

Los espectros UV-vis-RD de las muestras se presentan en la Figura 3. Se observa una banda característica centrada alrededor de 254 nm para Na-mont, asignada a la transferencia de carga entre los ligandos de oxígeno y los iones Fe^{3+} presentes en la estructura de la arcilla (Arfaoui et al., 2010:171-178). En cuanto a todos los materiales pilareados, se observa una señal a 210 nm característica de los iones Ti^{4+} coordinados tetraédricamente (Chao et al., 2004:81-87). Además, aparece un hombro en la región de 250-270 nm asociado con un mayor nivel de coordinación de Ti^{4+} (penta u octaédrico) debido a la adsorción de agua en la estructura, la cual se superpone con la señal de Fe^{3+} de la arcilla discutida anteriormente. Asimismo, se presenta una banda a 300 nm que indica la presencia de la fase anatasa de TiO_2 en estas muestras. En los espectros de las muestras modificadas con vanadio se incrementó la absorción a 300 nm debido a transiciones de transferencia de carga entre ligandos de oxígeno coordinados con iones V en coordinación tetraédrica, superponiéndose con la señal asociada a la fase anatasa, dando como resultado una banda más pronunciada.

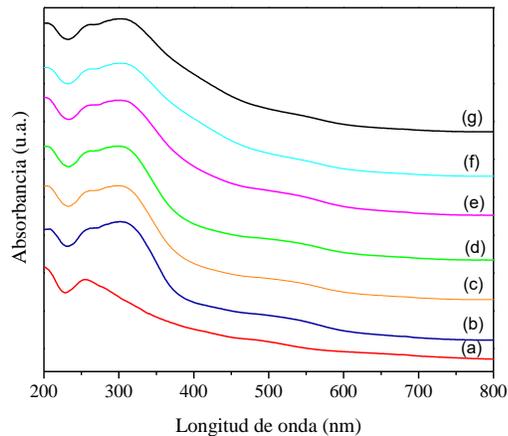


Figura 3: Espectros UV-vis-RD de: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(0,1%)/Ti-PILC, (d) V(0,25%)/Ti-PILC, (e) V(0,5%)/Ti-PILC, (f) V(0,7%)/Ti-PILC y (g) V(1%)/Ti-PILC

Además, para los materiales con el mayor contenido de V se observó una banda alrededor de 350-450 nm atribuida a la presencia de cadenas poliméricas de vanadio como puentes V-O-V (Bineesh et al., 2011:204-211), formadas a partir de especies de vanadio aisladas tetracoordinadas. El incremento en la intensidad de esta banda para V(1%)/Ti-PILC está relacionado al mayor grado de polimerización de las especies V. La ausencia de absorción a 450 nm sugiere que las especies cristalinas de V_2O_5 no están presentes, lo que es consistente con lo observado por DRX (Figura 2).

Evaluación catalítica

Influencia del contenido de V de los catalizadores en la oxidación del BzOH

La Figura 4 presenta la variación de la conversión (% mol) del BzOH utilizando 9 g.L^{-1} de cada uno de los diferentes catalizadores sintetizados. Cabe aclarar que el material de partida Na-Mont resultó inactivo para la reacción bajo estudio, sin embargo, la incorporación del Ti en la arcilla mejoró la actividad catalítica, alcanzando una conversión del 4,02% del BzOH a las 5 h de reacción. A su vez, el incremento del contenido de V en el material aumentó la conversión, alcanzando un valor máximo del 10,87% mol a las 5 h de reacción, cuando la carga del metal fue del 0,5% p/p. Este comportamiento podría asociarse al incremento de los de sitios activos generados por las especies de V aislados. Un aumento posterior en la carga del V produce una disminución en la conversión, alcanzando un valor próximo al 4,81% mol para V(1%)/Ti-PILC. Este hecho puede relacionarse con una mayor presencia de cadenas poliméricas de vanadio como puentes V-O-V observados por UV-Vis-RD para las mayores cargas de V, lo que produjo un mayor consumo ineficiente de oxidante, alcanzando a 1 h de reacción valores superiores al 95% para V(0,7%)/Ti-PILC y V(1%)/Ti-PILC. Así, la baja concentración del H_2O_2 remanente en el medio de la reacción limitó su avance. En tanto V(0,5%)/Ti-PILC, con el mayor rendimiento a BzH, Tabla 1, produjo un consumo de H_2O_2

cercano al 66% a 1 h de reacción. Es importante destacar que la relación molar de BzOH/H₂O₂ empleada fue 4:1, es decir el H₂O₂ es el reactivo limitante, con lo cual la conversión máxima del BzOH (% mol) que puede obtenerse es del 25%.

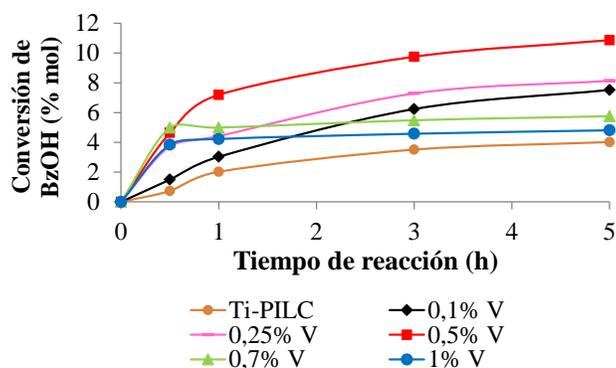


Figura 4: Influencia del contenido de V sobre la conversión del BzOH en función del tiempo de reacción

Catalizador	R BzH (%)	X H ₂ O ₂ (%)	S (%)	
			BzH	Otros
Ti-PILC	3,82	65,67	95,10	4,90
V(0,1%)/Ti-PILC	7,08	76,46	94,45	5,55
V(0,25%)/Ti-PILC	7,75	94,36	95,10	4,90
V(0,5%)/Ti-PILC	10,29	95,49	94,72	5,28
V(0,7%)/Ti-PILC	5,76	97,00	100	-
V(1%)/Ti-PILC	4,81	95,72	100	-

Tabla 1: Oxidación del BzOH a 5 h de reacción. Condiciones de reacción: relación BzOH/H₂O₂ = 4, 70 °C, AcN como solvente

Influencia de la concentración de catalizador en la oxidación del BzOH

Con el catalizador más activo, V(0,5%)/Ti-PILC, se estudió el efecto de su concentración sobre la oxidación del BzOH, Tabla 2, manteniendo el resto de las condiciones de reacción constantes.

Concentración de catalizador (g.L ⁻¹)	X BzOH (% mol)	R BzH (%)	S BzH (%)	X H ₂ O ₂ (%) a 1 h de reacción
4,6	6,4	6,4	100	50,87
9	10,87	10,29	95,4	66,03
18	4,7	4,7	100	91,95

Tabla 2: Oxidación del BzOH con diferentes concentraciones de V(0,5%)/Ti-PILC a 5 h de reacción

Se observa que la conversión de BzOH aumentó con el aumento de la cantidad de catalizador, hasta alcanzar una conversión máxima de 10,87% mol, y un rendimiento a BzH de 10,4 % a las 5 h de reacción, para una concentración de catalizador de 9 g.L⁻¹, asociado a una mayor disponibilidad de sitios activos, con el incremento de la masa de catalizador. Sin embargo, cuando la concentración del catalizador continuó incrementando, la conversión disminuyó a 4,7 % mol. Si se analiza el consumo de H₂O₂ a 1 h de reacción, se observa que al incrementar la concentración de catalizador la misma aumenta llegando a ≈ 92 % para 18 g.L⁻¹. Este elevado consumo de peróxido puede explicarse considerando que al aumentar la concentración de catalizador manteniendo constante la concentración de oxidante existe una mayor proporción de cadenas poliméricas de vanadio como puentes V-O-V/H₂O₂, consumiendo el oxidante, como se explicó en el apartado anterior.

Influencia del solvente en la oxidación del BzOH

El efecto del disolvente sobre la actividad catalítica se estudió empleando 9 g.L⁻¹ del catalizador V(0,5%)/Ti-PILC (Tabla 3). Además, se presentan las principales características de estos solventes en la Tabla 3.

Como puede observarse, el acetonitrilo, solvente aprótico con elevada polaridad y la constante dieléctrica más alta, presentó el mayor rendimiento y una selectividad a BzH cercana al 95%. La variación en la actividad catalítica, presentada por los solventes podría estar relacionada con las diferentes interacciones de las moléculas del solvente con los centros activos del catalizador, como así también por la posible oxidación del propio solvente. En cambio, los buenos resultados alcanzados con el AcN se pueden asociar con su elevada polaridad, favoreciendo la solubilidad del BzOH.

Solvente	Prótico/aprótico	Constante dieléctrica	Momento dipolar (D)	R BzH (%)	S BzH (%)
AcN	Aprótico	37,5	3,92	10,29	94,72
Tolueno	Aprótico	2,38	0,37	0,82	100
Ciclohexano	Aprótico	2,02	0	0,28	26
Terbutanol	Prótico	12,2	1,7	6,85	95,12
Etanol	Prótico	24,5	1,69	4,30	100

Tabla 3: Oxidación del BzOH con V(0,5%)/Ti-PILC y diferentes solventes a 70 °C y 5 h de reacción

Conclusiones

Se sintetizaron con éxito arcillas pilareadas con Ti a partir de una arcilla natural de Argentina. Posteriormente, estos materiales se modificaron por impregnación húmeda con diferentes contenidos de vanadio. La caracterización por DRX y adsorción de N₂ mostró un aumento significativo en el espaciado basal, la superficie específica y el volumen de poros de todos los materiales pilareados, lo que confirma la presencia de pilares que expanden las capas de arcilla. Asimismo, se estudió la variación de las condiciones de reacción en la oxidación de BzOH a BzH: contenido de V en la Ti-PILC, concentración de catalizador y solvente, para optimizarlas. Así, el mayor rendimiento a BzH (10,29%) se alcanzó con una carga de V en Ti-PILC del 0,5% p/p, con una concentración de catalizador de 9 g.L⁻¹, empleando AcN como solvente. En estas condiciones se obtuvo una selectividad a benzaldehído del 95%. Para V(0,5%)/Ti-PILC, la presencia de iones V aislados bien dispersos en coordinación tetraédrica es probablemente responsable del alto rendimiento catalítico observado. En tanto para el catalizador con el mayor contenido de V, (1%)/Ti-PILC, donde se observó una mayor presencia de cadenas poliméricas de vanadio como puentes V-O-V, hubo un mayor consumo ineficiente de oxidante, en comparación con otros catalizadores evaluados. Este comportamiento contribuyó a una baja conversión de BzOH. En cuanto al AcN, su elevada polaridad favoreció la solubilidad del BzOH contribuyendo a su conversión en BzH.

Referencias

- Arfaoui, J., Boudali, L. y Ghorbel, A. (2010). "Catalytic epoxidation of allylic alcohol (E)-2-Hexen-1-ol over vanadium supported on unsulfated and sulfated titanium pillared montmorillonite catalysts: Effect of sulfate groups and vanadium loading", *Applied Clay Science*, 48, 171-178.
- Behera, G. y Parida, K. (2012). "Liquid phase catalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over vanadium phosphate catalyst", *Applied Catalysis A: General*, 413-414, 245-253.
- Bineesh, K., Kim, D., Kim, M. y Park, D. (2011). "Selective catalytic oxidation of H₂S over V₂O₅ supported on TiO₂-pillared clay catalysts in the presence of water and ammonia", *Applied Clay Science*, 53, 204-211.
- Chae, H., Nam, I., Ham, S. y Hong, S. (2004). "Characteristics of vanadia on the surface of V₂O₅/Ti-PILC catalyst for the reduction of NO_x by NH₃", *Applied Catalysis B: Environmental*, 53, 117-126.
- Chao, M., Lin, H., Mou, C., Cheng, B. y Cheng, C. (2004). "Synthesis of nano-sized mesoporous silicas with metal incorporation", *Catalysis Today*, 97, 81-87.
- Chmielarz, L. y Dziembaj, R. (2021). "Modified Layered Silicas as Catalysts for Conversion of Nitrogen Pollutants in Flue Gases—A Review", *Catalysts*, 11(5), 1-26.
- Clerici, M. y Kholdeeva, O. (2013). "Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications". New York: John Wiley and Sons, 1-546.
- Sharma, R., Soni, K. y Dalai, A. (2012). "Preparation, characterization and application of sulfated Ti-SBA-15 catalyst for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde", *Catalysis Communications*, 29, 87-91.
- Zang, S., Zhang, G., Qiu, W., Song, L., Zhang, R. y He, H. (2016). "Resistance to SO₂ poisoning of V₂O₅/TiO₂-PILC catalyst for the selective catalytic reduction of NO by NH₃", *Chinese Journal of Catalysis*, 37, 888-897.