

# Propiedades fisicoquímicas de V/Ti-PILC: efecto del contenido de V en la oxidación selectiva del alcohol bencílico

## Physicochemical properties of V/Ti-PILC: effect of V loading in selective oxidation of benzyl alcohol

Presentación: 6-7/10/2020

Doctorando:

**Emas V. Sabre**

Centro de Investigación y Tecnología Química, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional-Argentina.  
emasabre@gmail.com

Director/es:

**Analía L. Cánepa**

Co-director/es:

**Sandra G. Casuscelli**

### Resumen

Las arcillas minerales son atractivas como catalizadores debido a su bajo costo y alta disponibilidad. En este sentido se sintetizaron Ti-PILCs, las cuales fueron posteriormente modificadas con distintos contenidos de vanadio (0,1; 0,5 y 1% en peso). Todos los materiales pilareados presentaron espaciamiento basal y área específica superiores respecto a la arcilla original (Na-mont), lo que permitió una buena dispersión de las especies de V incorporadas.

Los catalizadores V/Ti-PILC mostraron una mayor conversión de alcohol bencílico (BzOH) que Ti-PILC, que mejoró al aumentar la carga de vanadio hasta 0,5 % en peso, alcanzando un valor de 42,82 % mol a las 5 h de reacción. Este hecho podría atribuirse a la presencia de iones V aislados en coordinación tetraédrica, altamente dispersos. En cambio, la disminución en la conversión de BzOH con V(1%)/Ti-PILC, estaría asociado tanto a la presencia de especies de V polimérico (observado por UV-vis-RD) como a la disminución del área específica debido al bloqueo de los poros por las especies de V. Para el catalizador más activo, V(0,5%)/Ti-PILC, la selectividad a benzaldehído (BzH) alcanzó un valor de 94,72% mol luego de 5 h de reacción.

Palabras clave: Arcillas pilareadas, Titanio, Vanadio, Oxidación selectiva, Alcohol bencílico.

### Abstract

Mineral clays are attractive as catalysts due to their low cost and high availability. In this sense, Ti-PILCs were synthesized, which were later modified with different vanadium contents (0.1, 0.5 and 1% by weight). All the pillared materials presented higher basal spacing and specific area with respect to the original clay (Na-mont), which allowed a good dispersion of the incorporated V species.

The V/Ti-PILC catalysts showed a higher benzyl alcohol (BzOH) conversion than Ti-PILC, which improved when the vanadium load increased to 0.5 % by weight, reaching a value of 42.82 % mol after 5 h of reaction. This fact could be attributed to the presence of highly dispersed isolated V ions in tetrahedral coordination. On the other hand, the decrease in the conversion of BzOH with V(1%)/Ti-PILC, would be associated both to the presence of polymeric V species (observed by UV-vis-RD) and to the decrease of the specific area due to the pore blocking by V species. For the most active catalyst, V(0.5%)/Ti-PILC, the selectivity to benzaldehyde (BzH) reached a value of 94.72 % mol after 5 h of reaction.

Keywords: Pillared clays, Titanium, Vanadium, Selective oxidation, Benzyl alcohol.

## Introducción

Las arcillas minerales son aluminosilicatos hidratados que contienen pequeñas cantidades de otros compuestos tales como partículas de óxidos de hierro o magnesio con tamaños menores a 2  $\mu\text{m}$ , cuarzo, feldespato, yeso y otros minerales. Se clasifican en tres grupos principales: caolín, micas y esmectitas. A su vez, la esmectita conforma una familia de arcillas compuesta de: montmorillonita, saponita, vermiculita, nontronita, hectorita, volkonskoita, sauconita, y beidellita. La montmorillonita es una de las arcillas más estudiadas, ya que sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas pueden modificarse mediante procedimientos simples convirtiéndolas en materiales efectivos para adsorción y catálisis. Su estructura laminar consiste en una capa de alúmina octaédrica  $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$  ubicada entre dos capas de silicatos tetraédricos  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Además, en la montmorillonita hidratada se genera un espacio adecuado entre capas que permite que la arcilla se hinche facilitando el intercambio de los cationes estructurales entre capas, generalmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Su función tanto como adsorbente y/o catalizador, se puede mejorar mediante un proceso de pilareado, dando lugar a las llamadas arcillas pilareadas (PILCs). Estos materiales tienen una superficie específica y un volumen de poros mayores que la arcilla natural (Vicente et al., 2001) y se preparan mediante un proceso de ingeniería molecular de varios pasos (Centi et al., 2008; Murray, 2000). El primer paso consiste en el intercambio de los cationes naturales de la arcilla por especies policatiónicas (oligómeros orgánicos, organometálicos o inorgánicos) que expanden el espacio entre capas. Luego, mediante tratamiento a altas temperaturas, los oligómeros sufren deshidratación y deshidroxilación, formando nanopartículas de óxidos metálicos. Estas nanopartículas se unen permanentemente a las capas de sílice lo que genera un sistema de canales bidimensionales con estructuras porosas. La actividad catalítica en las PILCs puede estar intrínsecamente asociada con los óxidos metálicos que forman los pilares y/o a las especies activas que se incorporan después de la síntesis por impregnación (Gatica et al., 2017). Las PILCs tienen una amplia aplicación en los campos de refinamiento de petróleo, catálisis ambiental, fotocatalisis y química fina (Arfaoui et al., 2010; Lyu et al., 2017), debido a su alta porosidad, estabilidad térmica, área específica alta, así como su acidez de Brønsted y Lewis.

En este contexto, la síntesis de arcillas pilareadas a partir de una arcilla natural, puede contribuir al desarrollo de procesos catalíticos sustentables porque son materiales de origen natural, abundantes y de bajo costo. Particularmente, la oxidación selectiva utiliza compuestos orgánicos como materia prima para sintetizar productos químicos de alto valor agregado, químicos finos (Clerici et al., 2013; Sharma et al., 2012). En este sentido, la oxidación selectiva de alcoholes a los correspondientes compuestos carbonílicos, como aldehídos y cetonas, es una transformación orgánica importante debido a que pueden utilizarse como intermediarios en la obtención de productos farmacéuticos, colorantes, agroquímicos, aditivos plastificantes, resinas y fragancias (Clerici et al., 2013). Así, a partir de la oxidación en fase líquida del alcohol bencílico (BzOH), se puede obtener como producto uno de los compuestos más importantes de la familia de los aldehídos, el benzaldehído (BzH). El mismo se emplea como intermediario orgánico en la industria de perfumes, colorantes, fármacos y agroquímicos (Davis et al., 2013).

Por todo lo expuesto, en este trabajo se sintetizaron arcillas pilareadas con Ti e impregnaron con diferentes contenidos de V, y se estudiaron sus propiedades fisicoquímicas. Además, se investigó la actividad catalítica de estos materiales en la reacción de oxidación del BzOH utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante.

## Experimental

### *Síntesis de los materiales*

Se utilizó montmorillonita proveniente de la provincia de San Juan. Este material se intercambió con iones  $\text{Na}^+$ , denominándose luego del intercambio como Na-mont. La solución pilareante se preparó adicionando la cantidad de  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  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 g/L. La fracción sólida se separó por centrifugación, y se lavó con agua destilada hasta quedar libre de iones  $\text{Cl}^-$ . El sólido seco se calcinó a 450 °C durante 2 h, denominándose Ti-PILC. Posteriormente, se incorporó el vanadio en Ti-PILC mediante impregnación húmeda. Para ello, se agregó por goteo una solución acuosa con la cantidad necesaria de sulfato de vanadilo hidratado (99 %) 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 °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 los siguientes contenidos de V: 0,1; 0,5 y 1 % p/p.

### *Caracterización de los materiales*

Los materiales sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractorómetro D8 Advance BRUKER con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). La superficie específica (ABET) y el volumen total de poros (V<sub>tp</sub>) se determinaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenidas a -196 °C, empleando un equipo Micromeritics Gemini V2.00. Las superficies específicas se determinaron mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Los espectros de reflectancia difusa UV-vis (UV-vis-DR) se obtuvieron en un espectrómetro Jasco V650. Además, se analizaron los perfiles de reducibilidad de las muestras a temperatura programada (TPR) con un equipo Micromeritic ChemiSorb 2720. La reacción de reducción fue monitoreada por el consumo de H<sub>2</sub> con un detector de conductividad térmica (TCD) incorporado.

### *Evaluación catalítica de los materiales*

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se evaluó en las reacciones de oxidación en fase líquida del BzOH con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante y acetonitrilo (AcN) como disolvente. En un experimento típico, la mezcla de reacción consistía en 9,11 mmol de BzOH, 2,28 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 91,15 mmol de AcN y 100 mg de catalizador. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch de vidrio, equipado con un agitador magnético y un condensador a reflujo, sumergido en un baño a 70 °C durante 5 horas. El avance de la reacción se realizó tomando muestras a diferentes tiempos, las cuales fueron filtradas, y se analizaron mediante cromatografía de gases empleando un cromatógrafo Agilent 7820 equipado con columna capilar HP-1 y detector FID. La conversión de BzOH ( $X_{\text{BzOH}}$ , % molar de máx.) se calculó como un % de la conversión máxima posible, es decir, la cantidad máxima de productos oxigenados que se podrían obtener si se consumiera todo el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la reacción. La selectividad a BzH se calculó como (moles de BzH/moles totales de productos).

## Resultados

### *Caracterización de los materiales*

Los patrones de DRX en el rango de  $2\theta$ , entre 2 y 10 $^\circ$  se presentan en la Figura 1 A. 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 (Arfaoui et al., 2010). 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 policones de Ti con diferentes grados de polimerización (Arfaoui et al., 2010). Este hecho se corrobora con los valores de superficie específica y volumen total de poros de Ti-PILC, 175 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y 0,131 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> respectivamente, los cuales son mayores a los de Na-mont, 31 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y 0,055 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, 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 Å, probablemente debido al desorden estructural generado en la arcilla por la impregnación húmeda de V en el Ti-PILC (Arfaoui et al., 2010). 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y 0,101 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> respectivamente, debido probablemente al bloqueo de los poros por parte de especies de V.

Los patrones de DRX en el rango de  $2\theta$  entre 24 y 65 $^\circ$  se ilustran en la Figura 1 B. Se observa que todos los materiales pilareados retuvieron la mayoría de los picos presentes en el patrón de Na-mont, lo que indica que mantienen la estructura de la arcilla original. Un pico a  $2\theta \approx 26,7^\circ$ , que es característico del SiO<sub>2</sub> (cuarzo) aparece en todas las muestras, pero su intensidad disminuye significativamente para todos los materiales pilareados. Los picos de a  $2\theta = 25,3^\circ$ ,  $48^\circ$  y  $55^\circ$  estuvieron presentes en todos los materiales pilareados, indicando la presencia de TiO<sub>2</sub> anatasa (JCPDS: 21-1272). Según la literatura, la presencia de TiO<sub>2</sub> 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 (Arfaoui et al., 2017). Los materiales pilareados que contienen V no muestran la reflexión el característico de la fase cristalina de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, lo que sugiere que el V puede existir en forma amorfa o muy dispersa en la superficie de Ti-PILC (Chae et al., 2004; Zang et al., 2016).

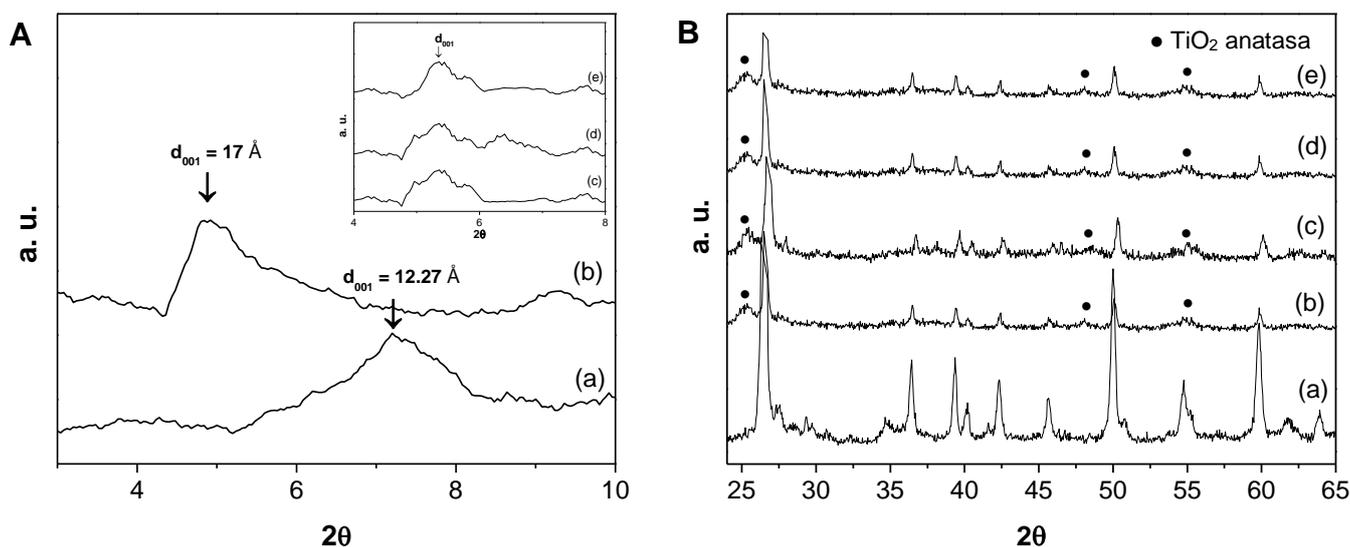


Figura 1: Patrones de DRX de los materiales. **A:**  $2\theta$  entre 2-10, **B:**  $2\theta$  entre 24-65  
(a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(0,1%)/Ti-PILC, (d) V(0,5%)/Ti-PILC, (e) V(1%)/Ti-PILC.

UV-vis-RD es una técnica que se aplica para obtener información sobre el entorno de coordinación de los iones metálicos en la arcilla. Los espectros UV-vis-RD obtenidos para todos los materiales se presentan en la Figura 2. El espectro Na-mont muestra una banda característica centrada alrededor de 254 nm, asignada a la transferencia de carga entre los ligandos de oxígeno y los iones  $\text{Fe}^{3+}$  presentes en la estructura de la arcilla (Arfaoui et al., 2010). En tanto, los materiales pilareados presentan una banda que se extiende en la región de 250-270 nm característica de los iones  $\text{Ti}^{4+}$  en coordinación tetraédrica (Bineesh et al., 2011). Asimismo, la banda a 300 nm indica claramente la presencia de fase anatasa de  $\text{TiO}_2$  en estas muestras. Los espectros de las muestras modificadas con V son similares al de Ti-PILC pero presentan un incremento en la banda a 300 nm, probablemente debido a las transiciones de transferencia de carga entre ligandos de oxígeno coordinados con iones V aislados en coordinación tetraédrica. Además, para los materiales con mayor contenido de V se observó una banda alrededor de 350-450 nm atribuida a la presencia de cadenas poliméricas de vanadio V-O-V (Bineesh et al., 2011), formadas a partir de especies de V aisladas tetracoordinadas. El aumento de la intensidad de esta banda para V(1%)/Ti-PILC está asociado al mayor grado de polimerización de estas especies de V. Por otro lado, no se observa la banda de absorción característica de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (450 nm), lo cual es consistente con lo determinado por DRX (Figura 1 B) (Bineesh et al., 2011).

La reducibilidad de los materiales fue investigada por  $\text{H}_2$ -TPR, los perfiles obtenidos se ilustraron en la Figura 3. El perfil de Na-mont exhibe un pico centrado a 680 °C que puede estar asociado a la reducción de especies de Fe presentes en las capas octaédricas de la arcilla original (Cheng et al., 2018).

En el caso de Ti-PILC, también se observa una única banda que comienza cerca de los 450 °C y se centra en aproximadamente 520 °C, la cual se puede atribuir a la reducción de las especies de Fe ahora más accesibles. El proceso de pilareado expande las capas de arcilla y facilita el acceso del  $\text{H}_2$  a estas especies de Fe (Cheng et al., 2018), así, la reducción se produce a menor temperatura (520 °C).

Los materiales modificados con V muestran una banda en el mismo rango de temperatura que Ti-PILC, incrementándose su área a medida que aumenta el contenido de V, lo que sugiere que en ese rango de  $T^\circ$  se reducen tanto las especies de Fe como las de V. Además, los perfiles muestran una banda progresiva que se ensancha y se desplaza hacia temperaturas más bajas a medida que aumenta la carga de V, debido a un acceso más fácil del hidrógeno a una mayor cantidad de especies de V bien dispersas en la superficie de Ti-PILC. Este comportamiento se debe probablemente a la carga de V relativamente baja incorporada a los catalizadores, que no supera el 1 % en peso. Mientras que muchos resultados reportados en la literatura para V/Ti-PILC, mostraron que el único pico relacionado con la carga de V, se ensanchó y se desplazó progresivamente hacia altas temperaturas (por encima de 500 °C) a medida que la carga de metal aumentaba por encima del 11 % en peso (Bineesh et al., 2011). Por otro lado, la ausencia de picos de reducción a 655, 686 y 807 °C confirman la ausencia de fase cristalina  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Bineesh et al., 2011), esta conclusión es consistente con los resultados de los análisis DRX y UV-vis-RD.

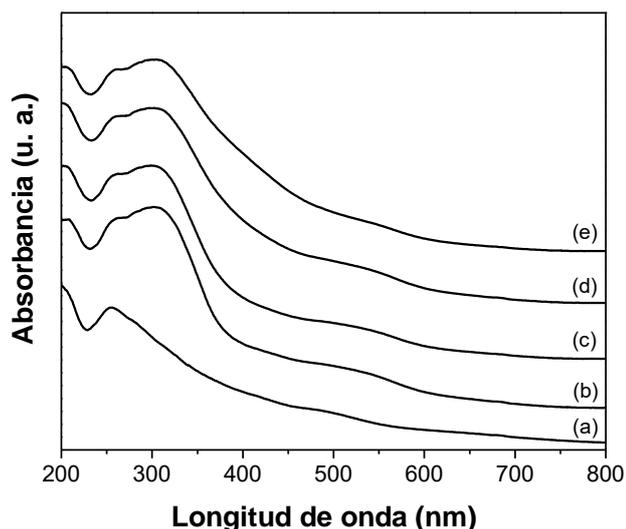


Figura 2: Espectros UV-vis-RD de las muestras: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(0,1%)/Ti-PILC, (d) V(0,5%)/Ti-PILC, (e) V(1%)/Ti-PILC

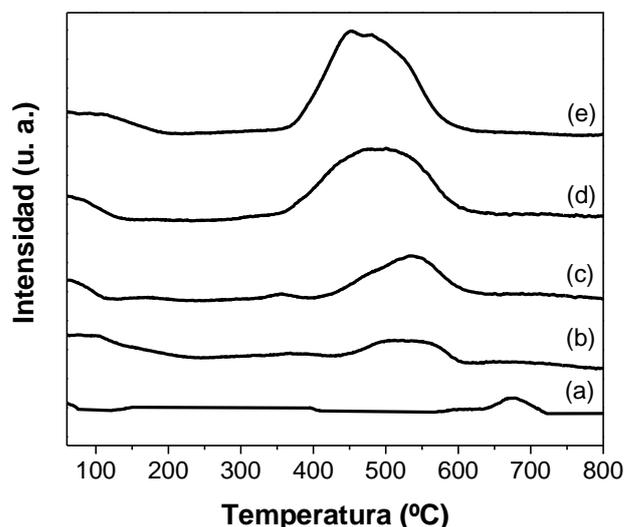


Figura 3: Perfiles de H<sub>2</sub>-TPR de las muestras: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(0,1%)/Ti-PILC, (d) V(0,5%)/Ti-PILC, (e) V(1%)/Ti-PILC.

#### Evaluación catalítica de los catalizadores

La actividad catalítica de los catalizadores sintetizados se investigó en la reacción de oxidación de BzOH empleando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante y AcN como disolvente. Las conversiones de BzOH ( $X_{\text{BzOH}}$  (% mol de máx)) versus el tiempo de reacción se muestran en la Figura 4. Ti-PILC muestra un aumento progresivo de la conversión de BzOH con el tiempo de reacción alcanzando un valor de 16,92 % mol a las 5 h de reacción. Para explicar este comportamiento, se llevaron a cabo experimentos sin catalizador o con Na-mont. La reacción no prosiguió en ausencia de catalizador y sólo se produjo una conversión insignificante en presencia de Na-mont. Por lo tanto, el aumento en la conversión observada con todos los materiales pilareados sugiere que los metales de transición incorporados son responsables de la oxidación de BzOH. Para Ti-PILC, la actividad catalítica puede estar asociada con la presencia de especies de Ti<sup>4+</sup>, además de la mayor superficie específica y porosidad disponible en esta muestra.

Luego, todos los catalizadores V/Ti-PILC mostraron una mayor conversión de BzOH que Ti-PILC, que mejoró al aumentar la carga de vanadio hasta 0,5 % en peso, alcanzando un valor de 42,82 % mol a las 5 h de reacción. Esto puede atribuirse a la presencia de iones V aislados en coordinación tetraédrica, altamente dispersos. En cambio, la disminución en la conversión de BzOH con V(1%)/Ti-PILC, se atribuyó tanto a la presencia de especies de V polimérico (observado por UV-vis-RD) como a la disminución del área específica debido al bloqueo de los poros por las especies de V. Por tanto, una baja carga de V bien disperso en los catalizadores juega un papel importante en la oxidación catalítica de BzOH, ya que permite casi triplicar la conversión del sustrato en comparación con Ti-PILC.

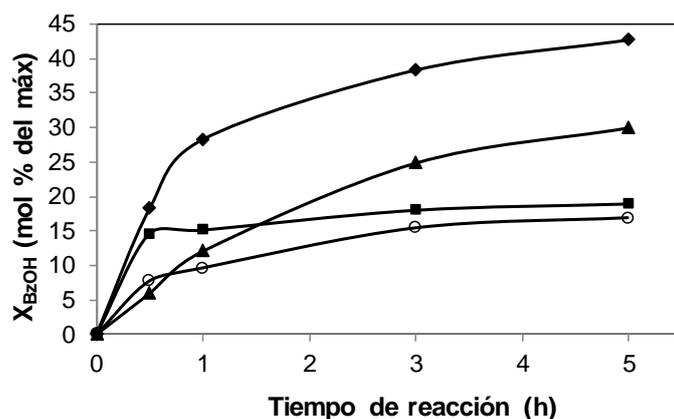


Figura 4: Conversión (mol % of máx.) de BzOH versus el tiempo de reacción empleando: (O) Ti-PILC, (▲) V(0,1%)/Ti-PILC, (◆) V(0,5%)/Ti-PILC and (■) V(1%)/Ti-PILC.

Por otro lado, los resultados mostraron que, si bien la conversión de BzOH varía con las cargas de las especies V, la selectividad a BzH no lo hace, obteniendo un valor cercano al 90 % para todas las muestras. Para el catalizador más activo, V(0,5%)/Ti-PILC, la selectividad a BzH alcanza un valor de 94,72 % mol después de 5 h de reacción.

## Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron con éxito arcillas pilareadas con Ti que dieron como resultado un aumento en el espaciado basal, la superficie específica y el volumen total de poros de la arcilla, lo que permitió una buena dispersión de las especies de V incorporadas posteriormente mediante impregnación húmeda.

Los catalizadores V/Ti-PILC mostraron una mayor conversión del (BzOH) que Ti-PILC, que mejoró al aumentar la carga de vanadio hasta 0,5 % en peso, alcanzando un valor de 42,82 % mol a las 5 h de reacción. Este hecho podría atribuirse a la presencia de iones V aislados en coordinación tetraédrica, altamente dispersos. En cambio, la disminución en la conversión de BzOH con V(1%)/Ti-PILC, estaría asociado tanto a la presencia de especies de V polimérico (observado por UV-vis-RD) como a la disminución del área específica debido al bloqueo de los poros por las especies de V. Todos los catalizadores convirtieron selectivamente BzOH en BzH en las condiciones de reacción empleadas. La selectividad a BzH sobre V(0,5%)/Ti-PILC alcanzó un valor de 94,72 % mol después de 5 h de reacción.

## Referencias

- Arfaoui J., Boudali, L. K., 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. *Appl. Clay Sci.*, 48, 171-178.
- Arfaoui, J., Ghorbel, A., Petitto, C., Delahay, G. (2017). Novel Vanadium supported onto mixed Molybdenum-Titanium Pillared Clay catalysts for the low temperature SCR-NO by NH<sub>3</sub>. *Chem. Eng. J.* DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.046>
- Bineesh, K. V., Kim, D., Kim, M., Park, D. (2011). Selective catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supported on TiO<sub>2</sub>-pillared clay catalysts in the presence of water and ammonia. *Appl. Clay Sci.*, 53, 204-211.
- Centi, G., Perathoner, S. (2008). Catalysis by layered materials: A review. *Microp. Mesop. Mater.*, 107, 3-15.
- Clerici, M. G., Kholdeeva, O. A. (2013). *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications*, John Wiley and Sons.
- Chae, H., Nam, I., Ham, S., Hong, S. (2004). Characteristics of vanadia on the surface of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti-PILC catalyst for the reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>. *Appl. Catal. B*, 53, 117-126.
- Cheng, J., Song, Y., Ye, Q., Cheng, S., Kang, T., Dai, H. (2018). A mechanistic investigation on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over the V-Ce/Ti-PILC catalysts. *Molec. Catal.*, 445, 111-123.
- Davis, S. E., Ide, M. S., Davis, R. J. (2013). Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles. *Green Chem.*, 15, 17-45.
- Gatica, J. M., Castiglioni, J., de los Santos, C., Yeste, M. P., Cifredo, G., Torres, M., Vidala, Hi. (2017). Use of pillared clays in the preparation of washcoated clay honeycomb monoliths as support of manganese catalysts for the total oxidation of VOCs. *Catal. Today*, 296, 84-94.
- Lyu, X., Mao, H., Zhu, K., Kong, Y., Kobayashi, M. (2017). Selective cyclohexane oxidation over vanadium incorporated silica pillared clay catalysts: The effect of VO<sub>x</sub> content and dispersion. *Microp. Mesop. Mater.*, 252, 1-9.
- Murray, H. H. (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Appl. Clay Sci.* 17 (2000) 207-221.
- Sharma, R. V., Soni, K. K., Dalai, A. K. (2012). Preparation, characterization and application of sulfated Ti-SBA-15 catalyst for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Catal. Commun.*, 29, 87-91.
- Vicente, M. A., Bañares-Muñoz, M. A., Gandía, L. M., Gil, A. (2001). On the structural changes of a saponite intercalated with various polycations upon thermal treatments. *Appl. Catal. A*, 217, 191-204.
- Zang, S., Zhang, G., Qiu, W., Song, L., Zhang, R., He, H. (2016). Resistance to SO<sub>2</sub> poisoning of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-PILC catalyst for the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>. *Chinese J. Catal.*, 37, 888-897.