



# VIII CONGRESO INTERNACIONAL Y XVII CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS

## ESTUDIO COMPARATIVO DE ARCILLAS PILAREADAS IMPREGNADAS CON V vs Cu EN LA OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO

Emma V. Sabre<sup>a,\*</sup>, Belén M. Viola<sup>a</sup>, Elías Origlia<sup>a</sup>, Sandra G. Casuscelli<sup>a</sup>, Analía L. Cánepa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN)/Universidad Tecnológica Nacional/Facultad Regional Córdoba, X5016ZAA, Córdoba, Argentina

\*E-mail: emasabre@gmail.com; esabre@frc.utn.edu.ar

### Resumen

Se sintetizaron arcillas pilareadas con policationes de Al y Ti, las cuales posteriormente fueron impregnadas con vanadio y cobre. En todos los materiales, el área específica fue superior al de la arcilla original, dando cuenta de la formación de los pilares, que permiten expandir las capas de la misma. Además, en los espectros de UV-vis-RD no se evidenció la presencia de los óxidos de V y Cu, probablemente porque la cantidad que se agregó de estos metales es apropiada para permitir que sus especies se puedan dispersar sobre el material. Todos los catalizadores preparados se estudiaron en la reacción de oxidación de alcohol bencílico en fase líquida utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% como oxidante y acetonitrilo como disolvente. El benzaldehído fue el principal producto obtenido. Se observó que V(0,5%)/Ti-PILC y V(0,5%)/Al-PILC mostraron mayor actividad catalítica que Cu(0,5%)/Ti-PILC y Cu(0,5%)/Al-PILC. Estos materiales mostraron un rendimiento a benzaldehído cercano al 7% con una selectividad superior al 95% en las condiciones utilizadas.

**Palabras clave:** Arcillas pilareadas, vanadio, cobre, oxidación, alcohol bencílico.

### Abstract

Pillared clays with polycations of Al and Ti were synthesized, which were later impregnated with vanadium and copper. In all materials, the specific area was greater than that of the original clay, accounting for the formation of the pillars, which allow its layers to expand. Furthermore, the UV-vis-RD spectra did not show the presence of V and Cu oxides, probably because the amount of these metals added is appropriate to allow their species to be dispersed on the material.

All the prepared catalysts were tested over the liquid phase benzyl alcohol oxidation reaction using 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant and acetonitrile as solvent. Benzaldehyde was the main product obtained. It was observed that V(0,5%)/Ti-PILC and V(0,5%)/Al-PILC exhibited higher activity catalytic than Cu(0,5%)/Ti-PILC and Cu(0,5%)/Al-PILC. These materials showed a yield to benzaldehyde close to 7% with selectivity greater than 95% under the conditions used.

**Keywords:** Pillared clays, vanadium, copper, oxidation, benzyl alcohol.

*Estamos dispuestos a someter el trabajo al volumen especial dedicado al CMC-2021 en una revista de alto impacto en caso de que los revisores y el comité científico seleccionen su trabajo.*

## 1. Introducción

Las arcillas naturales son silicatos estratificados, las cuales pueden ser intercaladas con polioxocaciones para formar pilares y convertirlas en estructuras altamente porosas con mayor espaciamiento basal. Se pueden utilizar diferentes polioxocaciones para formar los pilares, la elección adecuada de los mismos, permite obtener propiedades tales como micro/mesoporosidad, acidez superficial, proporción de sitios de Lewis a Brønsted y facilidad para la incorporación posterior de otras especies activas. Así, las arcillas pilareadas resultantes se pueden utilizar como catalizadores en reacciones ácido-base y oxidativas [1-4]. El procedimiento de formación de los pilares consta de los siguientes pasos: (a) obtención de la forma homoiónica, intercambiando los cationes naturales de la arcilla con  $\text{Na}^+$ , (b) intercambio de los cationes que se encuentran entre las capas de la arcilla, por los polioxocaciones provenientes de la solución pilareante, (c) lavado para eliminar los aniones de la solución pilareante (d) secado y (e) calcinación para que ocurra la deshidratación y la deshidroxilación, y se formen los óxidos que quedarán enlazados a los silicatos formando los pilares y aumentando el distanciamiento entre ellos [5,6]. El material resultante recibe el nombre de PILC. Así, debido a la estabilidad estructural y la porosidad permanente, estos materiales se han estudiado en numerosos campos, tales como, refinado de petróleo, obtención de productos químicos finos, catálisis ambiental y fotocatalisis, entre otros [7].

La incorporación de componentes activos en las PILCs, como vanadio, cobre, paladio, plata, etc, permite obtener estructuras con buenas propiedades catalíticas para reacciones redox, como la oxidación de una gran variedad de sustratos orgánicos [8]. En particular, las reacciones de oxidación selectiva juegan un papel fundamental en la industria química. Es el segundo proceso más importante luego de la polimerización, y contribuye en un 30 % a la producción total de la industria química [9]. Así, el empleo de catalizadores heterogéneos tipo redox, en combinación con oxidantes verdes como  $\text{O}_2$ , aire,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , presentan la posibilidad de eliminar el uso de oxidantes estequiométricos tradicionales como el permanganato y el dicromato, los cuales producen una cantidad considerable de metales pesados como desecho [10]. En este sentido, se han reportado estudios empleando V y Cu como especies activas en las arcillas pilareadas, con buenos rendimientos catalíticos en la oxidación

selectiva del (E)-2-Hexen-1-ol, ciclohexano, 2-(p-hidroxifenil)-etanol y fenol [11-14]. En este contexto, una reacción industrial importante es la oxidación selectiva del alcohol bencílico (BzOH) a benzaldehído (BzH), ya que este último es una materia prima empleada en la industria de perfumería, farmacéutica y agroquímicos. Para estas reacciones, utilizar un catalizador eficiente podría evitar la generación de grandes cantidades de residuos de metales pesados altamente tóxicos [15]. Asimismo, el empleo de oxidantes como el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) contribuyen a la eficiencia de los procesos catalíticos, ya que tiene bajo costo, un alto contenido de oxígeno activo y producen agua como único subproducto.

En este contexto, en este trabajo se sintetizaron arcillas pilareadas con polioxocaciones de Al y Ti, las cuales fueron posteriormente impregnadas con: cobre, un metal de transición de bajo costo, elevado potencial redox, baja toxicidad y amplia disponibilidad [16] y vanadio, el cual posee múltiples estados de oxidación estables y cercanos en energía que pueden interconvertirse fácilmente, haciendo de este metal un candidato ideal para la generación de sitios activos [17]. Se caracterizaron y se evaluaron catalíticamente en la reacción de oxidación del alcohol bencílico en fase líquida, utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante.

## 2. Experimental

### 2.1 Síntesis y caracterización de los catalizadores

La arcilla original empleada fue del tipo montmorillonita, proveniente de la provincia de San Juan, Argentina. La misma fue sometida a un proceso de sedimentación para obtener partículas de tamaño inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Luego sus cationes se intercambiaron con iones  $\text{Na}^+$  provenientes de una solución de NaCl, para obtener su forma homoiónica. La arcilla original fue posteriormente pilareada a partir de una solución que se preparó adicionando la cantidad de  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , a una solución de HCl 6 M bajo agitación vigorosa, para conseguir 10 mmol de Ti/g de arcilla. Posteriormente se envejeció durante 1 h, y luego se adicionó por goteo a 0,5 L de una suspensión de arcilla que contenía 8 g/L. La fracción sólida se separó por centrifugación, y se lavó con agua destilada hasta quedar libre de iones  $\text{Cl}^-$ . Se secó a temperatura ambiente y se calcinó a 450 °C durante 3 h, denominándose Ti-PILC. Por otro lado, la arcilla original se sometió a un proceso de pilareado a partir de una solución hidroxiloligomérica de aluminio. La misma se preparó adicionando una solución de NaOH 0,4 M

lentamente en una solución de  $\text{AlCl}_3$  0,2 M bajo agitación, hasta obtener una relación de  $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+} = 2,5$ . Posteriormente, la solución se agitó durante 2 h a  $80^\circ\text{C}$  y se dejó envejecer a temperatura ambiente durante 24 h. Luego, se agregó a una suspensión de arcilla al 1% en peso, hasta obtener una relación  $\text{Al}^{3+}/\text{arcilla}$  de 10 mmol/g. Se agitó durante 2 h a  $80^\circ\text{C}$  y se dejó reposar a  $60^\circ\text{C}$  durante 8 h. La fracción sólida se separó por centrifugación, y se lavó con agua destilada hasta quedar libre de iones  $\text{Cl}^-$ . Se secó a temperatura ambiente y se calcinó a  $450^\circ\text{C}$  durante 3 h, denominándose Al-PILC.

Tanto el vanadio como el cobre se añadieron mediante impregnación húmeda utilizando una solución de sulfato de vanadilo hidratado y una solución de nitrato cúprico como fuente de metal, respectivamente. El solvente se eliminó utilizando un evaporador rotatorio, y el sólido obtenido se secó y calcinó bajo flujo de aire a  $450^\circ\text{C}$  durante 3 h, denominándose V(0,5%)/X-PILC y Cu(0,5%)/X-PILC, donde 0,5 % indica el % p/p del metal en el soporte y X indica el metal del pilar.

El área específica ( $A_{\text{BET}}$ ) fue determinada a partir de las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  usando un equipo Gemini V2.00 Micromeritics. Los espectros de UV-vis con Reflectancia Difusa (UV-vis-RD) se realizaron en un espectrómetro Jasco V650 equipado con esfera integradora tipo RSA-PE-20.

## 2.2 Evaluación catalítica

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se evaluó en la reacción de oxidación de BzOH empleando  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 % peso en agua) como oxidante y acetonitrilo como solvente. Las reacciones 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  $70^\circ\text{C}$  durante 5 h. Las condiciones de reacción fueron: relación molar solvente/BzOH = 10/1,  $\text{BzOH}/\text{H}_2\text{O}_2 = 4/1$  y 9 g/L de catalizador.

El avance de la reacción se siguió tomando muestras a diferentes tiempos. Las alícuotas se filtraron y analizaron por cromatografía gaseosa (GC) utilizando un cromatógrafo Agilent 7820 con Columna Capilar HP-1 y detector FID. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  remanente fue determinado por titulación yodométrica. La conversión (X) (% mol) del BzOH y del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la selectividad (S) (%) al BzH y el rendimiento (R) (%) se calcularon según las Ecuaciones (1), (2) y (3).

$$X(\%) = \frac{\text{moles de productos}}{\text{moles de reactivo iniciales}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_i(\%) = \frac{\text{mol producto}_i}{\text{mol productos totales}} \times 100 \quad (2)$$

$$R_i(\%) = X(\%) \times S_i \quad (3)$$

## 3. Resultados y discusión

### 3.1 Caracterización de los catalizadores

En la Tabla 1 se presentan los valores de las áreas específicas de los catalizadores sintetizados. Como puede observarse todos los materiales pilareados incrementaron su área respecto a la arcilla original, dando cuenta de la formación de los pilares que expanden las capas de la misma. Asimismo, Al-PILC presentó un área específica considerablemente mayor respecto a Ti-PILC.

Todos los catalizadores impregnados con V y Cu, disminuyeron el área respecto a Ti-PILC o Al-PILC. Este hecho podría atribuirse al bloqueo de los poros más pequeños por las especies de estos metales depositados. Sin embargo, esta disminución es más relevante en la serie de materiales pilareados con Al. Posiblemente, debido a su mayor área específica, las especies metálicas accedieron con mayor facilidad a la zona de la intercapa, depositándose y modificando su área.

**Tabla 1.** Área específica ( $A_{\text{BET}}$ ) de los catalizadores sintetizados.

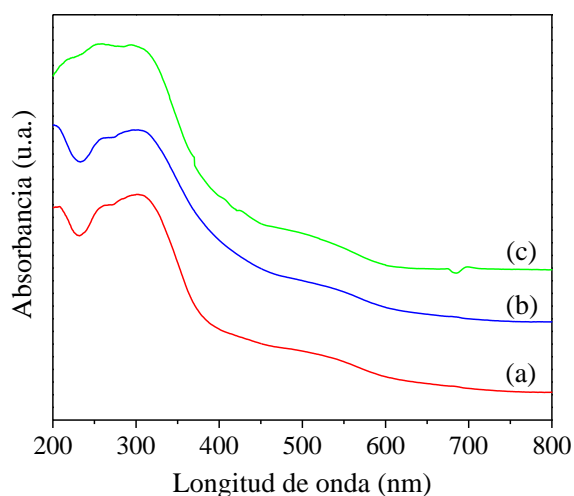
Catalizador	Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Arcilla	31
Ti-PILC	175,07
V(0,5%)/Ti-PILC	118,08
Cu(0,5%)/Ti-PILC	101,20
Al-PILC	217,35
V(0,5%)/Al-PILC	100,39
Cu(0,5%)/Al-PILC	98,64

En la Figura 1 se presentan los espectros de UV-vis-RD obtenidos para los catalizadores Ti-PILC. Como se observa, todos los catalizadores muestran una banda característica centrada alrededor de 250 nm, asignada a la transferencia de carga entre los ligandos de oxígeno y los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  presentes en la estructura de la arcilla original [18,19]. Además, todos presentan una banda alrededor de 210 nm, la cual se puede atribuir a las especies de  $\text{Ti}^{4+}$  en una coordinación tetraédrica [19]. Otra banda centrada alrededor de 260 nm podría asignarse a especies de  $\text{Ti}^{4+}$  en una coordinación octaédrica. La banda que se extiende entre 290-320 nm se asigna a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ .

Por otra parte, el material modificado con vanadio

presentó una leve disminución en la intensidad de las principales bandas de absorción respecto a Ti-PILC, debido probablemente a la interrupción de las cadenas Ti-O-Ti por la incorporación de especies de vanadio [18]. Asimismo, una banda a 260 nm sobrepuesta a la absorción de Ti-PILC, debe ser considerada debido a la presencia de iones de vanadio aislados en coordinación tetraédrica con oxígenos de la red. Para este material, no se observa la presencia de bandas en el rango de 350-600 nm, correspondientes a los óxidos de vanadio, dando cuenta de la dispersión de estas especies en la estructura de la arcilla pilareada [20].

En cuanto al material modificado con Cu, el espectro conserva las bandas presentes en Ti-PILC. Asimismo, la banda que se extiende entre 260 nm y 350 nm, se puede asociar a la presencia de iones de cobre aislados en coordinación con los átomos de oxígeno de la red. No se observa la banda característica de absorción para los óxidos CuO, entre 600 y 800 nm, dando cuenta de la posible dispersión de estas especies en la estructura de la arcilla pilareada.



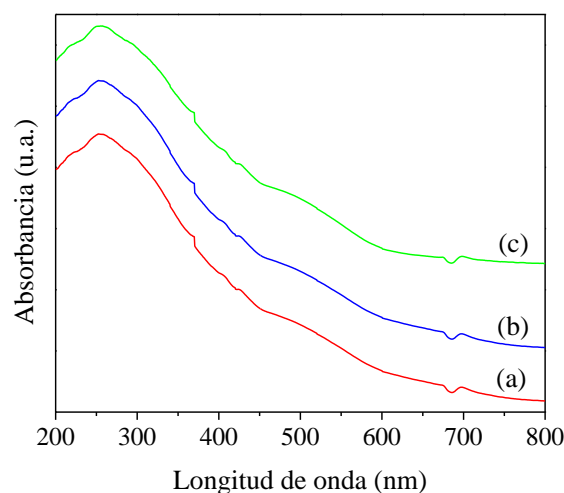
**Figura 1.** Espectros UV-vis-RD de los catalizadores: (a) Ti-PILC, (b) V(0,5%)/Ti-PILC, (c) Cu(0,5%)/Ti-PILC.

En la Figura 2 se muestran los espectros UV-vis-RD obtenidos para los catalizadores Al-PILC. Todos los catalizadores presentan la banda característica centrada alrededor de 250 nm, asignada a la transferencia de carga entre los ligandos de oxígeno y los iones de  $Fe^{3+}$  presentes en la estructura de la arcilla original [10,11,13].

A 260 nm, el espectro de V(0,5%)/Al-PILC muestra un mayor ensanchamiento de esa banda respecto a Al-PILC, debido a las especies de V aislados en coordinación tetraédrica con oxígenos de la red que absorben a esa longitud de onda. En

este material, tal como sucede con V(0,5%)/Ti-PILC, no se observa la presencia de bandas en el rango de 350-600 nm, correspondientes a los óxidos de vanadio, dando cuenta de la dispersión de estas especies en la estructura de la arcilla pilareada [21].

El espectro de Cu(0,5%)/Al-PILC presenta una banda entre 400-600 nm, la cual podría asociarse a especies tipo clusters, además entre 260 nm y 350 nm [22], se extiende una banda que podría atribuirse a la presencia de iones de cobre aislados en coordinación con los átomos de oxígeno de la red.

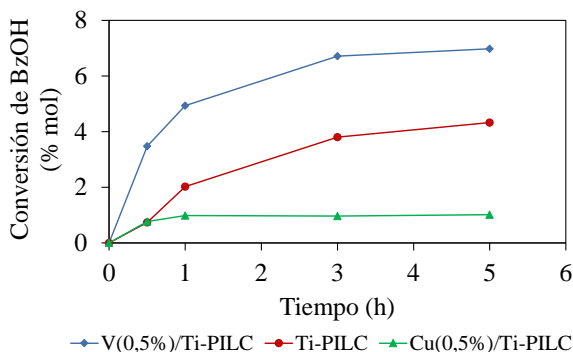


**Figura 2.** Espectros UV-vis-RD de los catalizadores: (a) Al-PILC, (b) V(0,5%)/Al-PILC, (c) Cu(0,5%)/Al-PILC.

### 3.2 Evaluación catalítica

Los resultados de la evaluación catalítica de la serie de catalizadores con Ti-PILC en la oxidación de BzOH se muestran en la Figura 3. En un primer ensayo, cuando se utilizó la arcilla original como catalizador, no se obtuvo conversión del BzOH, dando cuenta de su inactividad en esta reacción. Sin embargo, todos los catalizadores pilareados fueron activos en la reacción bajo estudio. Así, la actividad catalítica podría estar asociada a la presencia de especies metálicas, además de la mayor área específica disponible en estos materiales pilareados.

Con Ti-PILC se obtuvo una conversión del 4,32 % mol a las 5 h, lo que representa un 16,92 % respecto a la conversión máxima posible, por la relación molar sustrato/oxidante a la que se trabajó. Sin embargo, para V(0,5%)/Ti-PILC la conversión se incrementó hasta 6,97 % mol, dando cuenta de la actividad de las especies de este metal en la oxidación del BzOH.



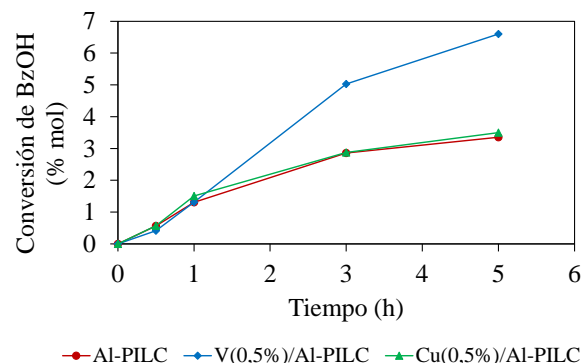
**Figura 3.** Conversión del BzOH en función del tiempo de reacción para los catalizadores pilareados con Ti. Condiciones de reacción: BzOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 4/1, 70 °C, 9 g/L catalizador.

Para Cu(0,5%)/Ti-PILC, se observó una notable disminución en la conversión del BzOH, alcanzando un valor de 1,02 % mol a las 5 h. Cabe aclarar que con este catalizador, se produjo una conversión (o un consumo) del 91 % mol del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a la 1 h de reacción, asociada a las reacciones competitivas de oxidación de BzOH y la autodescomposición del mismo en oxígeno y agua. A partir de allí, la disponibilidad del oxidante en el medio de reacción se hizo despreciable, lo que ocasionó que el valor de conversión del BzOH se mantuviera constante durante la experiencia. En cambio, para V(0,5%)/Ti-PILC, la conversión del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue aproximadamente del 70 % a 1 h de reacción. Por lo tanto, la mayor disponibilidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, luego de este período, permitió alcanzar una mayor conversión del BzOH. Esto indica que tanto el oxidante como el catalizador son necesarios para que se produzca la oxidación del alcohol estudiado. Lo mismo podría explicar la mayor actividad catalítica que presentó Ti-PILC, ya que la conversión del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcanzada a 1 h de reacción para este material fue del 30 % aproximadamente.

Los resultados de la evaluación catalítica de la serie de catalizadores con Al-PILC en la oxidación de BzOH se muestran en la Figura 4.

Se observa que con Al-PILC se obtuvo una conversión del BzOH cercana al 3,35 % mol a 5 h de reacción. Un valor similar, de 3,51 % mol, se obtuvo con Cu(0,5%)/Al-PILC. En este sentido, las especies de cobre impregnadas en Al-PILC no tuvieron incidencia en su actividad catalítica. Sin embargo, la conversión del BzOH aumentó considerablemente con V(0,5%)/Al-PILC, alcanzando un valor cercano a 6,59 % mol. Este hecho da cuenta de que las especies de V son activas en la reacción bajo estudio. Asimismo, la mayor actividad catalítica que le confieren las

especies de V a Al-PILC, respecto a las de Cu, se corrobora con el hecho de que la conversión del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a la hora de reacción (20 % mol) fue similar para estos materiales.



**Figura 4.** Conversión del BzOH en función del tiempo de reacción para los catalizadores pilareados con Al. Condiciones de reacción: BzOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 4/1, 70 °C, 9 g/L catalizador.

Por lo tanto, la presencia de las especies de V distribuidas en las arcillas pilareadas, demostraron ser activas en la oxidación del alcohol bencílico, utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante. Se observa en la Tabla 2, que se alcanzaron rendimientos al producto de interés (BzH) del 6,67 % y de 6,45 % con V(0,5%)/Ti-PILC y V(0,5%)/Al-PILC, respectivamente. Estos resultados preliminares permiten proyectar el estudio de la variación de la carga de V en las PILC, logrando así optimizar el contenido que permita mejorar su rendimiento catalítico.

**Tabla 2.** Oxidación del BzOH con los catalizadores sintetizados a las 5 h de reacción.

Catalizador	R	X	S
	BzH (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%mol)	BzH (%)
Ti-PILC	4,1	65,67	95,10
V(0,5%)/Ti*	6,67	95,49	95,76
Cu(0,5%)/Ti*	1,01	95,17	99,65
Al-PILC	3,35	10,00	99,87
V(0,5%)/Al*	6,45	40,00	98,32
Cu(0,5%)/Al*	3,46	70,71	98,96

\*-PILC

Asimismo, todos los catalizadores sintetizados fueron altamente selectivos a BzH, alcanzando valores superiores al 95 % a las 5 h de reacción (Tabla 2). Las selectividades obtenidas con los catalizadores más activos, V(0,5%)/Ti-PILC, V(0,5%)/Al-PILC fueron del 95,76 % y 98,32



# VIII CONGRESO INTERNACIONAL Y XVII CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS

respectivamente. El efecto del metal que forma el pilar en la arcilla sobre la actividad catalítica continúa bajo estudio.

## 4. Conclusiones

Se sintetizaron arcillas pilareadas con policaciones de Al y Ti, las cuales posteriormente fueron impregnadas con vanadio y cobre. En todos los materiales, el área específica fue superior al de la arcilla original, dando cuenta de la formación de los pilares, que permiten expandir las capas de la misma. Además, no se observó la presencia de los óxidos de V y Cu, probablemente porque la cantidad que se agregó de estos metales es apropiada para permitir que sus especies se puedan dispersar sobre el material.

Todos los materiales pilareados fueron activos en la oxidación del BzOH utilizando  $H_2O_2$  como oxidante. Sin embargo, los catalizadores modificados con V presentaron los mayores rendimientos a BzH 6,67 % y de 6,45 % con V(0,5%)/Ti-PILC y V(0,5%)/Al-PILC, respectivamente, en comparación con los materiales impregnados con Cu. En cuanto a la selectividad a BzH, se alcanzaron valores superiores al 95 % con todos los catalizadores sintetizados.

## 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba y a CONICET por el apoyo económico recibido.

## 6. Referencias

- [1] A. Gil, L. M. Gandia, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 42 (2000) 145.
- [2] B. F. Sels, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Catalysis Reviews*, 43 (2001) 443.
- [3] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catalysis Today*, 11 (1991) 173.
- [4] W. R. Moser, in *Modern Synthetic Methods*, Academic Press, UK, 1996, 592.
- [5] J.T. Klopogge, *Journal of Porous Materials*, 5 (1998) 5.
- [6] Z. Ding, J. T. Klopogge, R. L. Frost, G. Q. Lu, H. Y. Zhu, *Journal of Porous Materials*, 8 (2001) 273.
- [7] J. Arfaoui, A. Ghorbel, C. Petitto, G. Delahay, *Chemical Engineering Journal*, (2017) <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.046>.
- [8] I. Khedher, A. Ghorbel, J. Fraile, J. Mayoral, *Comptes Rendus Chimie*, 12 (2009) 787.
- [9] A.M. Thayer, *Chemical & Engineering News* 70 (10) (1992) 27.
- [10] T. Matsumoto, M. Ueno, N. Wang, S. Kobayashi, *Asian Journal of Chemistry* 3 (2008) 196.
- [11] J. Arfaoui, L.K. Boudali, A. Ghorbel, *Applied Clay Science* 48 (2010) 171.
- [12] X. Lyu, H. Mao, K. Zhu, Y. Kong, M. Kobayashi, *Microporous and Mesoporous Materials* 252 (2017) 1.
- [13] R. Ben Achma, A. Ghorbel, A. Dafinov, F. Medina, *Applied Catalysis A: General* 349 (2008) 20.
- [14] M.N. Timofeeva, S.Ts. Khankhasaeva, E.P. Talsi, V.N. Panchenko, A.V. Golovin, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 618.
- E.Ts. Dashinamzhilova b, S.V. Tsybulya a
- [15] W. Zhou, J. Liu, J. Pan, F. Sun, M. He, Q. Chen, *Catalysis Communications*, 69 (2015) 1.
- [16] Y. Fang, Y. Guo, *Chinese J. Catal.* 39 (2018) 566.
- [17] V.V. Kaichev, Y.A. Chesalov, A.A. Saraev, A.Y. Klyushin, A. Knop-Gericke, T.V. Andrushkevich, V.I. Bukhtiyarov, *J. Catal.* 338 (2016) 82.
- [18] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, G. Delahay, *Catalysis Today*, 142 (2009) 34.
- [19] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances* (2014) DOI: 0.1039/x0xx00000x.
- [20] M. Peña, A. Dejoz, V. Fornés, F. Rey, M. Vásquez, J. Lopez Nieto, *Applied Catalysis A*, 209 (2001) 155.
- [21] G. Ranga R, B. G. Mishra, *Journal of Porous Materials*, 14 (2007) 205.
- [22] S. A. Korili, A. Gil, L. M. Gandía, J.-F. Lambert, *Catalysis Today*, 78 (2003) 181.