

**Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
Název katedry**

**Charles University in Prague, Faculty of Science
Name of department**

Doktorský studijní program: Fyzikální chemie
Ph.D. study program: Physical chemistry

Autoreferát disertační práce
Summary of the Ph.D. Thesis



**SYNTÉZA NOVÝCH DVOJROZMĚRNÝCH ZEOLITŮ
A JEJICH POSTSYNTECKÉ MODIFIKACE**

**SYNTHESIS AND POST-SYNTHESIS MODIFICATION
OF NOVEL 2-DIMENSIONAL ZEOLITES**

Ing. Jan Přech

Školitel/Supervisor: Prof. Ing. Jiří Čejka, DrSc.

Praha, 2016

Abstrakt

Význam udržitelných chemických technologií a snižování ekologické náročnosti chemických procesů neustále roste. Ačkoli je známa řada různých metod výroby epoxidů, sulfoxidů a sulfonů, přímá selektivní oxidace výchozích látek s využitím jednoduchého oxidačního činidla je velmi žádoucí z pohledu ekonomického i ekologického.

Hlavním cílem této práce je návrh a příprava nových zeolitů s obsahem titanu, schopných katalyzovat selektivní oxidaci objemných organických látek s využitím peroxidu vodíku jako oxidačního činidla. Studována byla zejména epoxidace cyklických olefinů, terpenů a oxidace objemných thioetherů na příslušné sulfoxidy a sulfony.

V rámci této práce byla připravena dvojice nových titanosilikátů s extra velkými póry (Ti-**CFI**, Ti-**UTL**). Titanosilikáty Ti-**CON**, Ti-**AFI**, Ti-**IFR** byly připraveny deboronací a následnou impregnací roztokem titanového prekursoru. Dále byly připraveny dvě skupiny dvojrozměrných titanosilikátů na bázi modifikovaného vrstevnatého TS-1 a vrstevnatého prekursoru Ti-IPC-1P, který vzniká „top-down“ modifikací Ti-**UTL**. V neposlední řadě byl Ti-**UTL** přeměněn na dvojici nových materiálů Ti-IPC-2 (struktura **OKO**) a Ti-IPC-4 (struktura **PCR**) s menšími póry ve smyslu „ADOR“ přeměny. Toto je první příklad „ADOR“ přeměny titanosilikátů. Zejména materiály připravené pilířováním Ti-IPC-1P (označené Ti-IPC-1PI) jsou čistě mesoporézní a při tom obsahují titanová centra na povrchu krystalických vrstev. Představují tak synergii klasických titanosilikátových zeolitů a mesoporézních molekulových sít. Takzvané „silica-titania“ pilířování (použité při modifikaci obou skupin vrstevnatých materiálů) bylo vyvinuto pro zvýšení počtu aktivních titanových center.

Struktura, morfologie a textura materiálů byla analyzována pomocí práškové rentgenové difrakční analýzy, fyzisorpce dusíku a řádkovací elektronové mikroskopie. Povaha a množství titanových center bylo analyzováno pomocí difusně-reflexní UV/Vis spektroskopie a ICP-OES elementární analýzy. Katalytické vlastnosti připravených materiálů byly zkoumány při selektivní oxidaci různých stericky náročných substrátů.

Silica-titania pilířovaný materiál Ti-IPC-1PITi poskytl konverzi cyklooktenu 26% a výtěžek cyklookten oxidu 19.5% po 1 h reakce, což jej pasuje na neaktivnější z připravených katalyzátorů a jeden z neaktivnějších epoxidáčnických katalyzátorů, které byly vůbec popsány pro oxidaci objemných substrátů peroxidem vodíku.

Vysoká selektivita na epoxid (95-97% při 10% konverzi) a vysoký výtěžek cyklodecen oxidu (TS-1-PITi 15%, Ti-IPC-1PITi 23% po 4 h reakce) byly dosaženy také při epoxidaci cyklodecenu s využitím silica-titania pilířovaných materiálů. Naopak klasický TS-1 poskytl výtěžek nižší než 1% za shodných podmínek.

Pilířovaný katalyzátor Ti-IPC-1PISi vykazoval o řád vyšší aktivitu při oxidaci methylfenyl sulfidu (MPS) a difenyl sulfidu (Ph₂S), než materiály ze skupiny vrstevnatého TS-1 (např. pro MPS po 30 min: TON = 1418 vs. TON (TS-1-PISi) = 151).

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že katalyzátory s nejvíce otevřenou strukturou a dostatečným množstvím aktivních titanových center (Ti-IPC-1PITi a TS-1-PITi) poskytovaly nejvyšší výtěžky a selektivitu. Jednoduché „silica-titania“ pilířování výrazně zlepšilo katalytické vlastnosti diskutovaných dvojrozměrných zeolitů.

Abstract

Development of sustainable and environmentally friendly chemical processes is of vital importance nowadays. Although there is a palette of different synthetic methods for the formation of epoxides, sulphoxides and sulphones, from both economic and environmental points of view, a direct oxidation with a simple oxidant is highly appreciated.

The main goals of the thesis were design and synthesis of novel titanium containing zeolitic materials with the ability to catalyse selective oxidation of sterically demanding organic compounds, particularly epoxidation of cyclic olefins and terpenes and oxidation of bulky thioethers to corresponding sulphoxides and sulphones with hydrogen peroxide as the oxidant.

Two novel extra-large pore titanosilicates were prepared by means of hydrothermal synthesis (Ti-**CFI**, Ti-**UTL**), three large-pore titanosilicates (Ti-**CON**, Ti-**AFI**, Ti-**IFR**) were prepared using two step deboronation – liquid phase titanium impregnation procedure and two groups of lamellar materials were prepared. One group was based on modified nanosheet TS-1; the other was prepared from Ti-IPC-1P lamellar precursor, which was prepared by means of top-down transformation of Ti-**UTL**. Last but not least, the Ti-**UTL** was transformed into new titanosilicates Ti-IPC-2 (**OKO** structure) and Ti-IPC-4 (**PCR** structure) by means of ADOR transformation. This is the first example of an ADOR transformation of a titanosilicate material. Especially Ti-**UTL** based pillared materials (denoted Ti-IPC-1PI) are purely mesoporous, possessing titanium sites located on the surface of crystalline layers and thus providing a synergy of both crystalline titanosilicate zeolites and mesoporous molecular sieves. So-called silica-titania pillaring post-synthesis modification (applied on both groups of layered titanosilicates) was developed to boost number of active titanium centres.

The structure, morphology and texture of the materials were investigated by powder XRD analysis, nitrogen and argon physisorption and SEM. The character and amount of the titanium active sites were investigated by diffuse reflectance UV/Vis spectroscopy and XRF or ICP-OES elemental analysis. Catalytic activity of the prepared materials was investigated in selective oxidation of various sterically demanding substrates.

The silica-titania pillared Ti-IPC-1PITi catalyst provided cyclooctene conversion 26% and cyclooctene oxide yield 19.5% after 1 h of the reaction being the most active of all the prepared materials and one of the most active catalysts reported for epoxidation of bulky olefins with hydrogen peroxide.

High epoxide selectivity (95-97% at 10% conversion) and high yield of the cyclodecene oxide (TS-1-PITi 15%, Ti-IPC-1PITi 23% after 4 h) were achieved also in epoxidation of cyclodecene using the silica-titania pillared materials. Contrary, conventional TS-1 provided yield below 1%.

The Ti-IPC-1PISi catalyst exhibited an order of magnitude higher activity in both methylphenyl sulphide (MPS) and diphenyl sulphide oxidations (e.g. MPS oxidation: TON = 1418 vs. TON (TS-1-PISi) = 151, both after 30 min).

We conclude the catalysts with most open structures and therefore the lowest diffusion limitations and sufficient amount of the titanium centres (Ti-IPC-1PITi and TS-1-PITi) provided the highest yields as well as the selectivity. Simple silica-titania pillaring treatment improves the catalyst performance dramatically.

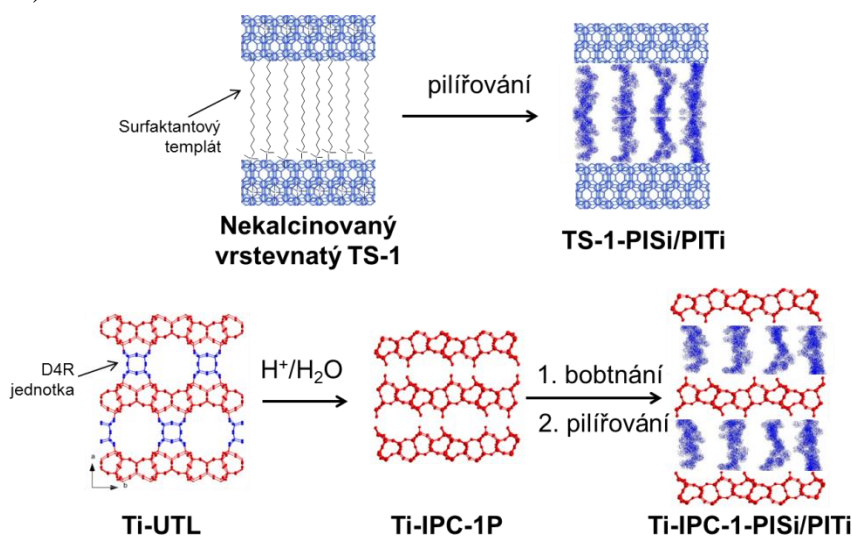
Úvod

Význam udržitelných chemických technologií a snižování jejich ekologické náročnosti neustále nabývá na významu. Selektivní oxidace je jednou z významných metod organické syntézy. Mezi jinými, epoxidace C=C dvojně vazby poskytuje cenné reaktivní meziproducty – epoxidy. Epoxidy nacházejí uplatnění při syntéze rozpouštědel, pryskyřic, léčiv [1] a dalších produktů s vysokou přidanou hodnotou. Je známa řada různých metod výroby epoxidů (např. přímá oxidace peroxokyselinami, syntéza přes halogenhydrin), ovšem z pohledu ekonomického i ekologického je nejvýhodnější přímá oxidace pomocí jednoduchého oxidačního činidla jako kyslík nebo peroxid vodíku. Reakce s využitím zmíněných oxidantů se vyznačují zejména nízkým množstvím vznikajících odpadů. Navíc, zmíněná oxidační činidla mají vysoký obsah reaktivního kyslíku [2].

Při volbě vhodného katalyzátoru pro selektivní oxidaci peroxidem vodíku jsou první volbou heterogenní katalyzátory na bázi titanu. Objev titanosilikátu 1 (TS-1, struktura **MFI**) [3] otevřel cestu k syntéze dalších titanosilikátových zeolitů. Tyto jsou dnes zavedenými materiály schopnými katalyzovat oxidace aromatických uhlovodíků na fenoly [4], oxidaci fenolů na hydrochinony [5], amoxidaci [6], oxidace thioetherů na sulfoxidy a sulfony [7, 8] and samozřejmě katalyzovat epoxidaci olefinů [9-11].

Hlavní nevýhodou TS-1 (a klasických zeolitů obecně) je omezená dostupnost aktivních center, která se nacházejí uvnitř kanálové struktury zeolitů pro objemné substráty jako například rozvětvené a (poly)cyklické olefiny a terpeny. Využití vrstevnatých (dvojměrných) titanosilikátů představuje jeden ze způsobů, jak obejít zmíněná difusní omezení.

Vrstevnaté materiály disponují vysokým vnějším povrchem s dobře přístupnými aktivními centry. Některé zeolity tvoří vrstevnaté prekursorů v průběhu hydrotermální syntézy. Z nich, ovšem pouze Ti-**MWW** a Ti-**FER** [12] byly připraveny s titanem isomorfně zabudovaným do struktury. Pro syntézu dvojměrných titanosilikátových zeolitů je tedy nutné využít jiné “neklasické” metody syntézy. Dvojměrné zeolity mohou být připraveny také s využitím surfaktantového templátu [13] and nebo tzv. “top-down” syntézou, vyvinutou v naší skupině [14] (Obrázek 1).



Obrázek 1: Neklasické syntézy vrstevnatých materiálů: syntéza vrstevnatého a pilířovitého TS-1 pomocí surfaktantového templátu (nahore), „top-down“ přeměna zeolitu Ti-UTL na pilířovitý Ti-IPC-1PI (dole).

Cíle práce

Zaměřením této práce byl návrh a příprava nových zeolitů s obsahem titanu, schopných katalyzovat selektivní oxidaci stericky náročných organických látek s využitím peroxidu vodíku jako oxidačního činidla. Studována byla zejména epoxidace cyklických olefinů, terpenů a oxidace objemných thioetherů na příslušné sulfoxidy a sulfony. Hlavní cíle práce mohou být shrnuty v následujících bodech:

- 1) Příprava nových titanosilikátových zeolitů s velkými a extra-velkými póry metodami klasické hydrotermální syntézy a post-syntetickou modifikací.
- 2) Příprava nových dvojrozměrných zeolitů s důrazem na jejich post-syntetické modifikace zajišťující přístupnost aktivních center pro objemné substráty.
- 3) Charakterizace připravených materiálů metodami XRD, adsorpce dusíku, SEM, DR-UV/Vis spektroskopie a ICP-OES elementární analýzy.
- 4) Testování připravených materiálů jako katalyzátorů epoxidace cyklických olefinů a terpenů
- 5) Oxidace objemných thioetherů na příslušné sulfoxidy a sulfony.

Materiál a metodika

Syntéza Ti-CFI

Ti-CFI byl připraven hydrotermální syntézou z oxidu křemičitého Cab-O-Sil M-5 a tetrabutyl orthotitanátu (TBOTi) v přítomnosti LiOH. N-methylspartheinium hydroxid (N-MeSpa-OH) sloužil jako templát [15]. Syntézní směsi s počátečním molárním složením 0-2.0 TBOTi : 10 N-MeSpa-OH : 5 LiOH : 50 SiO₂ : 2500 H₂O krystalizovaly v promíchávaném autoklávu při teplotě 155°C po dobu 6 až 17 dní v závislosti na obsahu titanu.

Syntéza Ti-UTL

Ti-UTL byl připraven s využitím upraveného postupu [16], který vycházel z [17]. (6R,10S)-6,10-dimethyl-5-azoniaspiro[4.5]decane hydroxid byl použit jako templát (SDA). Syntézní směs měla počáteční molární složení 2 TBOTi : 50 GeO₂ : 50 SDA : 100 SiO₂ : 3750 H₂O. Zeolit krystalizoval v promíchávaném autoklávu při teplotě 175°C po dobu 168 h.

ADOR transformace Ti-UTL

Postsyntetické modifikace Ti-UTL byly provedeny s využitím metod vyvinutých pro čistý germanosilikát UTL [14, 18]. Kalcinovaný Ti-UTL byl převeden na vrstevnatý prekursor Ti-IPC-1P hydrolyzou v 0,01 M roztoku HCl (250 ml/g) při teplotě 75°C po dobu 16 h.

Materiál Ti-IPC-2 byl připraven stabilizací Ti-IPC-1P pomocí diethoxydimethylsilanu (0,5 g/g) v prostředí 1M HNO₃ (10 ml/g) za statických podmínek při teplotě 175°C po dobu 16 h. Kalcinace materiálu proběhla při teplotě 550°C po dobu 8 h s rychlostí ohřevu 2°C/min.

Materiál Ti-IPC-4 byl připraven interkalací vrstev Ti-IPC-1P 1-aminooktanem (30 ml/g) při teplotě 90°C po dobu 16 h a následnou kalcinací při teplotě 750°C po dobu 8 h (rychlost ohřevu 2°C/min).

Pro přípravu pilířovitého Ti-IPC-1PI, byl Ti-IPC-1P nejprve nabobtnán (anglicky: swelling) roztokem cetyltrimethylamonium hydroxidu (30 g/g) při laboratorní teplotě po dobu 24 h (vzniká Ti-IPC-1sw).

Syntéza vrstevnatého TS-1

Vrstevnatý TS-1 byl připraven podle původního postupu [13] pomocí surfaktantového templátu $C_{18}H_{37}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$ v hydroxidové formě ($C_{18-6-6}OH_2$). Tetraethyl orthosilikát (TEOS) a TBOTi byly použity jako zdroj křemíku resp. titanu. Syntézní směs s počátečním molárním složením 100 TEOS : 2.5 TBOTi : 6 $C_{18-6-6}OH_2$: 5000 H_2O krystalizovala při teplotě 160°C po dobu 236 h v promíchávaném autoklávu.

Pilířování a „silica-titania“ pilířování

Pilířování nabobtnalých vrstevnatých materiálů probíhalo v TEOS (10 ml/g) nebo ve směsi TEOS a TBOTi při teplotě 85°C po dobu 24 h. Výsledný materiál byl odstředěn, dosušen volně na vzduchu po dobu 48 h a následně 24 h hydrolyzován ve vodě. Závěrečná kalcinace probíhala při teplotě 550°C po dobu 8 h s rychlostí ohřevu 2°C/min.

Impregnace borosilikátových zeolitů titanem

Borosilikátové zeolity **CFI**, **CON**, **AFI**, **IFR** byly deboronovány v 0,01 M HCl (60 ml/g) při laboratorní teplotě 24 h. Deboronované vzorky byly promyty vodou a vysušeny při 65°C a před impregnací aktivovány při 450°C po dobu 60 min. Impregnace TBOTi probíhala v 1-butanolu při 45°C 16 h (158 mg TBOTi, 33 ml 1-butanolu, 1 g zeolitu). Po impregnaci byl titanosilikát kalcinován.

Impregnace $TiCl_4$ probíhala shodným způsobem v bezvodém toluenu (0,47 ml 1M $TiCl_4$, 33 ml toluenu, 1 g zeolitu).

Charakterizace

Struktura zeolitů byla stanovena rentgenovou práškovou difrakční analýzou na difraktometru Bruker AXS D8 Advance vybaveným grafitovým monochromátorem a Vântec-1 detektorem s $CuK\alpha$ zdrojem záření a Bragg–Brentano geometrií. Adsorpční izotermy dusíku (při -196 °C) byly měřeny na přístroji Micromeritics Gemini. Adsorpční izotermy argonu (při -186 °C) byly měřeny na přístroji Micromeritics ASAP 2020. Velikost a tvar krystalů byl analyzován za použití řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM, Jeol, JSM-5500LV).

Difusně reflexní UV/Vis spektra byla měřena na přístroji Perkin-Elmer Lambda 950 v 2 mm silné křemenné kyvetě s štěrbínou 8 x 8 mm. Chemické složení materiálů bylo stanoveno metodou ICP-OES na přístroji ThermoScientific iCAP 7000.

Katalytické experimenty

Katalytické účinky připravených materiálů byly zkoumány epoxidací cyklooktenu, cyklodecenu, norbonenu, linaloolu, verbenolu a α -pinenu a při oxidaci methylfenyl sulfidu (MPS), difenyl sulfidu (Ph_2S) a dibenzothiofenu (DBTH) na příslušné sulfoxidy a sulfony. Výsledky byly porovnány se standardními materiály (TS-1, Ti-**BEA** a Ti-MCM-36).

Výsledky a diskuse

Přímou hydrotermální syntézou byly připraveny dva nové titanosilikáty s extra-velkými póry (Ti-CFI, Ti-UTL). Dále byly, s využitím dvoukrokové post-syntetické modifikace, připraveny materiály Ti-CFI, Ti-CON, Ti-AFI a Ti-IFR. V prvním kroku byly výchozí materiály v borosilikátové formě deboronovány a následně podrobeny impregnaci roztokem vhodného titanového prekursoru (tetrabutyl orthotitanát (TBOTi) nebo TiCl_4). Při syntéze Ti-CFI bylo dosaženo nejnižšího molárního poměru $\text{Si/Ti} = 23$, ovšem ne všechny titan byl isomorfně zabudován do struktury zeolitu.

Ti-UTL byl připraven s molárním poměrem $\text{Si/Ti}=139$ a z UV/Vis spektra usuzujeme, že většina obsaženého titanu byla zabudována ve struktuře zeolitu. Přítomnost dvojité čtyřčetných strukturních (D4R) jednotek s vysokým obsahem germania umožnila rozvolnění struktury na vrstevnatý prekursor Ti-IPC-1P a následné složení to podoby nových zeolitů Ti-IPC-2 (struktura OKO) a Ti-IPC-4 (struktura PCR) ve smyslu „ADOR“ přeměny. Toto je první příklad „ADOR“ přeměny titanosilikátových zeolitů.

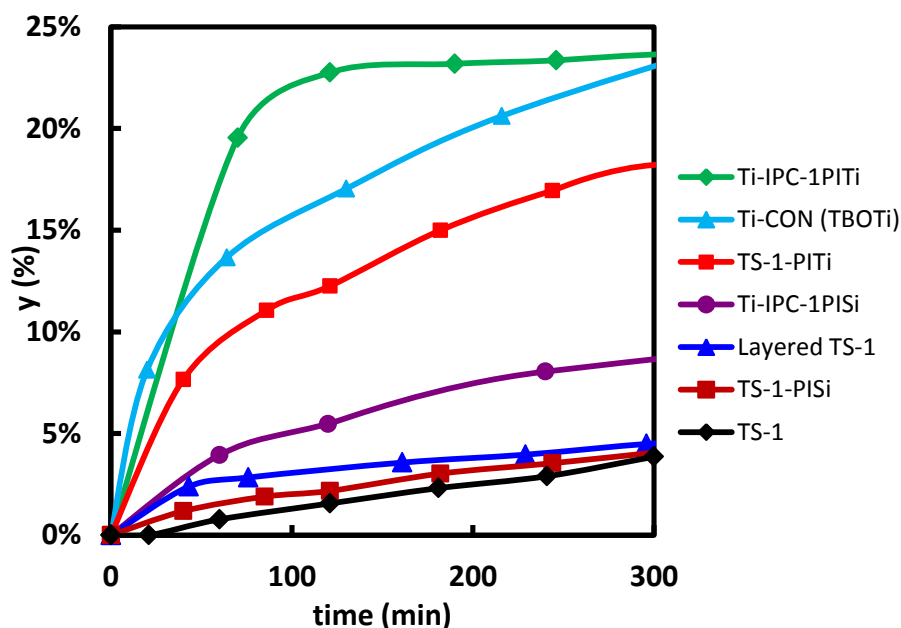
Zabudování titanu do struktury pomocí post-syntetické modifikace představuje alternativu k přímé hydrotermální syntéze. Titanosilikáty Ti-CON, Ti-AFI, Ti-IFR a Ti-CFI byly připraveny z příslušných borosilikátů pomocí snadné dvoukrokové procedury. Analýza výsledných materiálů pomocí DR-UV/Vis spektroskopie ukázala, že vzorky impregnované roztokem TBOTi obsahovaly převážně tetraedricky koordinovaný titan. Naproti tomu materiály impregnované roztokem TiCl_4 obsahovaly také titan v mimomřížkových polohách a v podobě anatasu. Nebyl ovšem pozorován rozdíl v katalytické aktivitě mezi oběma materiály (viz. níže).

„Silica-titania“ pilířování bylo vyvinuto při syntéze vrstevnatých titanosilikátů. Pilířovitý TS-1 byl připraven z vrstevnatého TS-1 s využitím TEOS jako pilířovacího média. Pilířování pomáhá zachovat mesoporézní charakter vrstevnatého materiálu a snadnou přístupnost jeho aktivních center i pro objemné substráty. Přídavek TBOTi do pilířovacího média pomáhá kompenzovat ředění aktivní titanosilikátové fáze a zvyšuje obsah titanu ve výsledném materiálu. Předpokládáme, že při „silica-titania“ pilířování vznikají další titanová centra podobně, jako při impregnaci (viz. výše). Na základě katalytického testování jsme stanovili jako optimální molární poměr $\text{TEOS/TBOTi} = 20$ pro pilířování vrstevnatého TS-1.

Vrstevnatý prekursor Ti-IPC-1P byl nabobtnán pomocí cetyltrimethylamonium hydroxidu a následně pilířován TEOS s přídavkem i bez přídavku TBOTi. Výsledné materiály Ti-IPC-1PITi a Ti-IPC-1PISi byly čistě mesoporézní s aktivními centry na povrchu krystalických vrstev. Tyto materiály v podstatě kombinují výhody klasických titanosilikátových zeolitů a mesoporézních molekulových sítí: (i) dobře definovaná a stabilní aktivní centra na povrchu krystalických vrstev a (ii) vynikající přístupnost aktivních center prostřednictvím mesopórů.

Připravené materiály byly použity jako katalyzátory epoxidace stericky náročných substrátů a katalyzátory selektivní oxidace objemných sulfidů na příslušné sulfoxidy a sulfony. Jmenovitě byly testovány cyklookten, cyklodecen, norbonen, linalool, verbenol, α -pinen, methylfenyl sulfid (MPS), difenyl sulfid (Ph_2S) a dibenzothiofen (DBTH). Reakce probíhaly v kapalně fázi s peroxidem vodíku jako oxidačním činidlem. Při oxidaci cyklooktenu bylo zjištěno, že Ti-CON impregnovaný roztokem TBOTi a TiCl_4 poskytují shodné výtěžky cyklookten oxidu. Ti-CON impregnovaný TiCl_4 poskytl vyšší selektivitu (90% vs. 77% při 20% procentní

konverzi), ačkoli obsahoval i mimomřížková titanová centra a podíl anatasové fáze. „Silica-titania“ pilířovité TS-1 poskytl vyšší konverzi (18,6 – 21% po 4 h) a selektivitu (76-80%) ve srovnání s pilířovitým TS-1 bez přídavku TBOTi (konverze 8,5%, selektivita 58%). Ti-IPC-1PITi poskytl konverzi cyklooctenu 26% a výtěžek cykloocten oxidu 19,5% po 1 h reakce. Jedná se o neaktivnější z připravených materiálů a jeden z neaktivnějších publikovaných epoxidacích katalyzátorů, které pracují s peroxidem vodíku, vůbec. Porovnání výtěžkových křivek diskutovaných katalyzátorů je zobrazeno na Obrázek 2.



Obrázek 2: Vývoj výtěžku cykloocten oxidu v čase při požití různých katalyzátorů

Při epoxidaci cyklohexenu bylo dosaženo vysoké selektivity (95-97% při 10% konverzi) a vysokých výtěžků cyklohexen oxidu (TS-1-PITi 15%, Ti-IPC-1PITi 23% při 60°C po 4 h) při použití „silica-titania“ pilířovitých katalyzátorů. Naproti tomu, klasický TS-1 poskytl výtěžek nižší než 1%.

Ti-CON impregnovaný TiCl_4 a TS-1-PITi se ukázaly být nejselektivnějšími katalyzátory při epoxidaci norbornenu. Pozorována byla selektivita 76 respektive 56% a výtěžky 2,3-epoxynorbornanu byly 15,4 resp. 14,8% po 4 h reakce.

Při epoxidaci linaloolu byla pozorována selektivní oxidace elektronově bohatší C6=C7 dvojně vazby. Následně probíhala kysele katalyzovaná intramolekulární reakce hydroxylové skupiny se vzniklým oxiranovým kruhem za vzniku linalool oxidu. Ti-IPC-1PITi poskytl nejvyšší konverzi (46,6% po 4 h) a selektivitu (58% na konečný linalool oxid).

Při oxidaci verbenolu byl jediným produktem verbenon. Selektivita epoxidace α -pinenu s žádným z testovaných katalyzátorů nepřekročila 20% a vždy byla pozorována složitá směs produktů.

Selektivita oxidace MPS na methylfenyl sulfoxid byla řízena difuzí. Čím otevřenější struktura katalyzátoru, tím vyšší selektivita byla pozorována. Bylo ukázáno, že selektivitu reakce je možné dále zvýšit postupným dávkování oxidačního činidla. Ti-IPC-1PISi vykazoval mimořádnou aktivitu při oxidaci MPS a Ph_2S . Např. při oxidaci MPS byl počet reakčních obrátů (TON) 1418 po 30 min reakce a při tom konverze MPS po 2 h byla 48%, což je

podobné jaké u ostatních vrstevnatých titanosilikátů (např. vrstevnatý TS-1 46%) i přes o řád nižší obsah titanu ($\text{Si/Ti} = 480$ (Ti-IPC-1PISi) vs. $\text{Si/Ti} = 38$ (vrstevnatý TS-1)). Lze tedy učinit závěr, že snadná přístupnost aktivních center je v případě oxidace objemných sulfidů důležitější, než jejich množství.

„Silica-titania“ pilířovitý TS-1-PITi vykázal největší potenciál být oxo-desulfurizačním katalyzátorem, jelikož snadno oxidoval DBTH na dibenzothiofen sulfon (konverze 28% po 4 h). Naopak klasický TS-1 a Ti-IPC-2 neposkytly žádnou konverzi DBTH.

Závěry

Za použití metod přímé syntézy a post-syntetických modifikací byla připravena skupina nových titanosilikátových zeolitů se strukturami **UTL**, **CFI**, **AFI**, **CON** a **IFR**. Byla ukázána ADOR přeměna Ti-**UTL** na nové titanosilikáty Ti-IPC-2 a Ti-IPC-4 a bylo zjištěno, že tato přeměna neovlivní charakter obsažených titanových center. Dále byly připraveny vrstevnaté a pilířovité titanosilikáty se vrstvami se strukturou **MFI** a strukturou odvozenou od **UTL**. Tyto vrstevnaté a pilířovité materiály se ukázaly být jedněmi z neaktivnějších známých katalyzátorů pro selektivní oxidaci stericky náročných substrátů peroxidem vodíku.

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že katalyzátory s nejvíce otevřenou strukturou a dostatečným množstvím aktivních titanových center (Ti-IPC-1PITi a TS-1-PITi) poskytovaly nejvyšší výtěžky a selektivitu. Jednoduché „silica-titania“ pilířování výrazně zlepšilo katalytické vlastnosti diskutovaných dvojrozměrných zeolitů. Předpokládáme, že při „silica-titania“ pilířování i při impregnaci vznikají podobná titanová centra. Dále bylo ukázáno, že tzv. „top-down“ syntézou lze připravit materiály, které spojují výhody krystalických titanosilikátových zeolitů a mesoporézních molekulových sítí.

Naše pozorované výsledky katalytických testů a DR-UV/Vis spektra podporují názory Sasakiho et al. [5] a Guoa et al. [19], že i jiná titanová centra, než jen izolovaná s tetraedrickou koordinací jsou aktivní při katalýze selektivní oxidace.

Introduction

Development of sustainable and environmentally friendly chemical processes is of vital importance nowadays. Selective oxidation is one of the most important reactions in organic synthesis. In particular, oxidation of C=C double bond forming an oxirane ring is a straightforward method leading to valuable reactive intermediates – epoxides. Epoxides are key intermediates in synthesis of solvents, resins, pharmaceuticals [1] and other high value products. Although there is a palette of different synthetic methods for the formation of epoxides (e.g. direct oxidation with peroxyacids, synthesis via halogenhydrine intermediate), from both economic and environmental point of view, a direct oxidation with a simple oxidant such as oxygen or hydrogen peroxide is highly appreciated. Reactions using these oxidants are typically characterised by low waste production (water is the only by-product) and the oxidant have high content of the active oxygen [2].

Considering a selective oxidation catalyst (necessary for the H₂O₂ activation) with a potential of an industrial scale up, titanium based heterogeneous catalysts are one of the first choices. Disclosure of the TS-1 [3] (titanium silicalite 1, **MFI** structure) opened the way towards other titanosilicate zeolites. These are now well established catalysts of oxidation of aromatic hydrocarbons to phenols [4], oxidation of phenols to hydroquinones [5], ammoxidation [6], oxidation of thioethers to sulfoxides [7, 8] and of course, catalysts of olefin epoxidation [9-11]. Main drawback of the TS-1 catalyst (and conventional titanosilicates in general) lays in the limited accessibility of the active centres located inside the channel system for bulky substrates such as branched and (poly)cyclic olefins and terpenes. Use of layered materials (so-called 2D titanosilicates) represents one of the approaches how to overcome these diffusion limitations. The layered catalysts possess high external surface with well accessible active sites. Few zeolites form lamellar precursors during their hydrothermal synthesis and among these; only Ti-**MWW** and Ti-**FER** [12] were prepared with titanium in the framework. Therefore “non-classical” methods of 2D-zeolite preparation need to be applied in preparation of 2-dimensional titanosilicate catalysts. 2D zeolites can be also prepared using surfactant template [13] and via top-down synthesis developed by our group [14] (Figure 1).

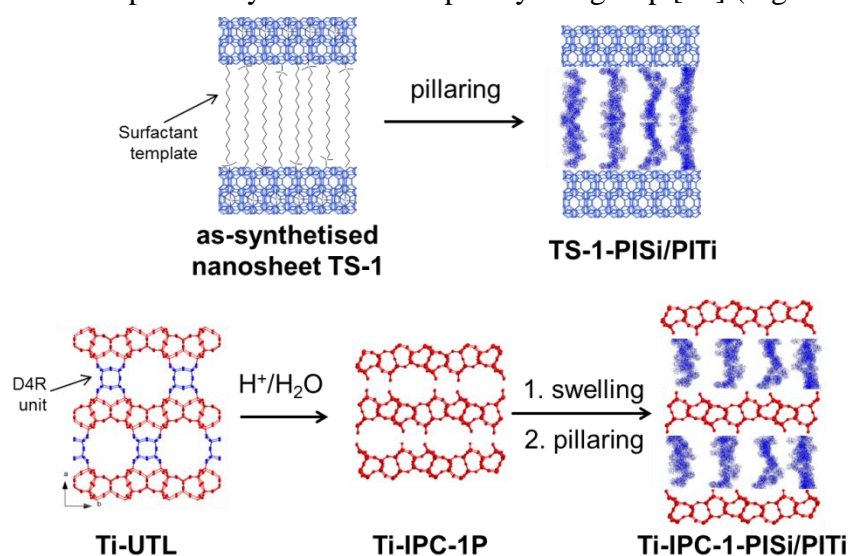


Figure 1: Simplified view of layered and pillared TS-1 preparation and top-down transformation of Ti-UTL into pillared Ti-IPC-1PI materials.

Aims of the study

The aim of the thesis was to design and synthesise novel titanium containing zeolitic materials with the ability to catalyse selective oxidation of sterically demanding organic compounds, particularly epoxidation of cyclic olefins and terpenes and oxidation of bulky thioethers to corresponding sulfoxides and sulphones with hydrogen peroxide as the oxidant. The main goals are summarized as follows:

- 1) Preparation of novel large pore and extra-large pore titanosilicates by means of hydrothermal synthesis and post-synthesis modifications
- 2) Preparation of novel 2-dimensional zeolitic materials with particular attention to their post-synthesis modifications in order to enhance the accessibility of the active centres
- 3) Characterisation of the prepared materials by XRD, nitrogen physisorption and SEM, DR-UV/Vis spectroscopy and ICP-OES elemental analysis
- 4) Testing of the prepared materials in epoxidation of cyclic olefins and terpenes
- 5) Oxidation of bulky thioethers into corresponding sulfoxides and sulphones.

Materials and methods

Synthesis of Ti-CFI

Ti-CFI materials were prepared by hydrothermal synthesis using Cab-O-Sil M-5 silicon oxide and titanium (IV) butoxide (TBOTi) in the presence of LiOH. N-methylspartheinium hydroxide (N-MeSpa-OH) was used as a structure directing agent (SDA) [15]. Synthesis mixture with molar composition 0-2.0 TBOTi : 10 N-MeSpa-OH : 5 LiOH : 50 SiO₂ : 2500 H₂O crystallised under agitation at 155°C for 6 to 17 days depending on titanium content.

Synthesis of Ti-UTL

The Ti-UTL synthesis was based on procedures reported earlier [16, 17]. (6R,10S)-6,10-dimethyl-5-azoniaspiro[4.5]decane hydroxide served as an SDA. The initial reaction gel had molar composition of 2 TBOTi : 50 GeO₂ : 50 SDA : 100 SiO₂ : 3750 H₂O. The zeolite crystallized under agitation at 175°C for 7 days.

ADOR transformation of Ti-UTL

The post-synthesis modifications of the Ti-UTL were performed according to procedures reported earlier for UTL germanosilicate [14, 18]. The Ti-UTL was converted into lamellar precursor Ti-IPC-1P by acid hydrolysis with 0.01 M HCl (250 ml/g) at 75°C for 16h.

The Ti-IPC-2 was prepared by stabilization of the Ti-IPC-1P with diethoxydimethylsilane (0.5 g/g) in 1M HNO₃ (10 ml/g) at 175°C for 16 h without agitation. Final calcination was performed at 550°C for 8 h using a temperature ramp of 2°C/min.

The Ti-IPC-4 was formed via intercalation of the Ti-IPC-1P with 1-aminoctane (30 ml/g) at 90°C for 16 h. Finally the material was calcined at 750°C for 8 h with a temperature ramp of 2°C/min.

To prepare the pillared Ti-IPC-1PI materials, the Ti-IPC-1P was swollen with a solution of cetyltrimethylammonium hydroxide (30 g/g) at room temperature for 24h forming Ti-IPC-1sw.

Synthesis of layered TS-1

The layered TS-1 was synthesized according to the Na et al. procedure [13] with a surfactant SDA $C_{18}H_{37}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$ in hydroxide form ($C_{18-6-6}OH_2$) form silicon (IV) ethoxide (TEOS) and TBOTi. The synthesis mixture with initial composition 100 TEOS : 2.5 TBOTi : 6 $C_{18-6-6}OH_2$: 5000 H_2O hydrothermally crystallized at 160°C for 236 h under agitation.

Silica and silica-titania pillaring

The pillaring was done using TEOS (10 ml/g) or its mixture with TBOTi to form silica pillared resp. silica-titania pillared materials. Pillaring occurred at 85°C for 24 h under agitation. The final material was centrifuged and dried for 48 h at room temperature. Subsequently, the product was hydrolysed in water for 24 h under vigorous stirring. Finally, the solid material calcined in an air flow at 550° C for 8 h using a temperature ramp of 2°C/min.

Titanium impregnation of large-pore borosilicates

Borosilicate zeolites **CFI**, **CON**, **AFI** and **IFR** were deboronated in a 0.01 M solution of HCl (60 ml/g) at ambient temperature for 24 h. Deboronated zeolites were filtered off, washed out with distilled water and dried at 65°C.

Impregnation with TBOTi occurred in 1-butanol solution at 45°C for 16 h. The deboronated zeolite was activated at 450°C for 60 min, cooled in a desiccator and added to the mixture of TBOTi and 1-butanol (158 mg TBOTi, 33 ml 1-butanol, 1 g of zeolite). Finally, the material was calcined. Impregnation with $TiCl_4$ was performed similarly to the above procedure by a solution of $TiCl_4$ in dry toluene (0.47 ml of 1M $TiCl_4$, 33 ml toluene, 1 g of zeolite).

Characterisation

The structure and crystallinity of zeolites were determined by X-ray powder diffraction using Bruker AXS D8 Advance diffractometer equipped with a graphite monochromator and a Vântec-1 detector using $CuK\alpha$ radiation in Bragg–Brentano geometry. Adsorption isotherms of nitrogen (at -196 °C) were measured with Micromeritics Gemini instrument. Argon isotherms (at -186 °C) were measured on a Micromeritics ASAP 2020 instrument. The morphology of zeolite crystals was analyzed by SEM on a JEOL, JSM-5500LV microscope.

DR-UV/Vis absorption spectra were collected using Perkin-Elmer Lambda 950 Spectrometer with 2 mm quartz tube and 8 x 8 mm slit. Chemical composition of the materials was determined by ICP-OES ThermoScientific iCAP 7000 instrument.

Catalytic experiments

Catalytic activity of the prepared materials was investigated in selective oxidation of cyclooctene, cyclodecene, norbornene, linalool, verbenol and α -pinene to corresponding epoxides and methylphenyl sulphide (MPS), diphenyl sulphide (Ph_2S) and dibenzothiophene (DBTH) to corresponding sulphoxides and sulphones. The observed results were compared with benchmarking materials (TS-1, Ti-**BEA** and Ti-MCM-36).

Results and discussion

Two novel extra-large pore titanosilicates were prepared by means of hydrothermal synthesis (Ti-CFI, Ti-UTL) and three large-pore titanosilicates (Ti-CON, Ti-AFI, Ti-IFR) were prepared using two step deboronation – liquid phase titanium impregnation procedure. The lowest Si/Ti ratio achieved in Ti-CFI was 23; however not all the titanium was found to occupy the framework positions.

The Ti-UTL was prepared with Si/Ti ratio 139 and majority of the titanium atoms located in the framework positions. The presence of germanium-rich D4R units in its structure allows disassembly by hydrolysis into Ti-IPC-1P lamellar precursor and subsequent reassembly into new titanosilicates Ti-IPC-2 (OKO structure) and Ti-IPC-4 (PCR structure) by means of ADOR transformation. This is the first example of an ADOR transformation of a titanosilicate material.

Post-synthesis titanium incorporation is an alternative to direct hydrothermal synthesis of a titanosilicate. Titanium containing materials Ti-CON, Ti-AFI, Ti-IFR and Ti-CFI were prepared from corresponding borosilicate zeolites using a simple two step procedure. The DR-UV/Vis analysis showed that samples impregnated with TBOTi contained mainly tetrahedrally coordinated titanium species contrary to the TiCl₄ impregnated samples, where also extra-framework and anatase-like species were present. However, there was no significant difference in the epoxide yield provided by the catalysts prepared in the two ways (*vide infra*).

Silica-titania pillaring was developed and applied in preparation of lamellar titanosilicate materials. Pillared TS-1 catalysts were prepared from TS-1 nanosheets, using TEOS as a pillaring medium. The pillaring treatment helps to preserve the mesoporosity of the material and to keep the active centres accessible even for bulky molecules. TBOTi addition into the pillaring medium helps to compensate the dilution of the active crystalline phase and increases the Ti content in the material. We assume that an *in-situ* impregnation of the titanosilicate layers with additional titanium centres occurs. Based on the catalytic testing of materials with different Ti content, we conclude that an optimum composition of the pillaring medium is TEOS/TBOTi ratio 20 for the pillaring of layered TS-1 materials.

The Ti-IPC-1P lamellar precursor, obtained by hydrolysis of Ti-UTL was swollen with cetyltrimethylammonium hydroxide and subjected to silica and silica-titania pillaring. The prepared materials Ti-IPC-1PISi and Ti-IPC-1PITi are purely mesoporous with well accessible titanium sites located on the surface of the layers. In fact they combine the advantages of both crystalline titanosilicate zeolites and mesoporous molecular sieves: (i) well defined and stable active centres on the surface crystalline layers and (ii) excellent accessibility of the active centres via mesopores.

The prepared materials were investigated as epoxidation catalysts for sterically demanding substrates and in selective oxidation of bulky organic sulphides to corresponding sulphoxides and sulphones. Namely cyclooctene, cyclodecene, norbornene, linalool, verbenol, α -pinene, methylphenyl sulphide, diphenyl sulphide, and dibenzothiophene were oxidised with hydrogen peroxide at mild conditions. Oxidising cyclooctene, it was found that there is no difference in the yield of cyclooctene oxide between Ti-CON impregnated with TiCl₄ and TBOTi solution. The Ti-CON (TiCl₄) provided a higher selectivity (90% vs. 77%) although is

contains extra-framework titanium species and some share of anatase phase. Silica-titania pillared TS-1 materials provided increased conversion (18.6 – 21% after 4 h) as well as selectivity (76-80%) in comparison with silica pillared TS-1 (conversion 8.5% after 4 h, selectivity 58%). The Ti-IPC-1PITi catalyst provided cyclooctene conversion 26% and cyclooctene oxide yield 19.5% after 1 h of the reaction being the most active of all the prepared materials and one of the most active catalysts reported for epoxidation of bulky olefins with hydrogen peroxide. Comparison of discussed catalysts is presented in Figure 2.

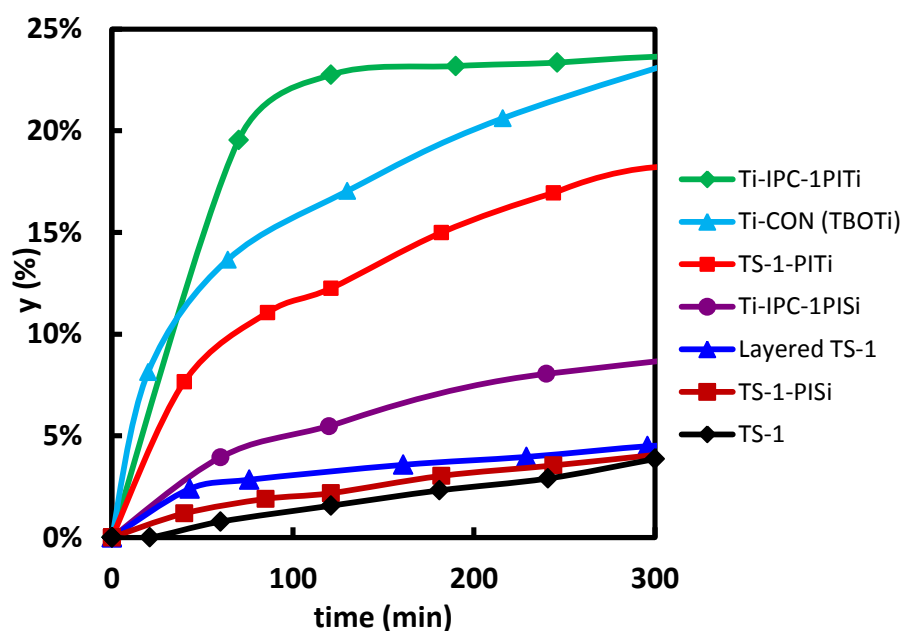


Figure 2: Development of the cyclooctene oxide yield in time using different titanasilicate catalysts

Cyclodecene oxide proved to be resistant toward epoxide ring opening under the testing reaction conditions and thus high selectivity (95-97% at 10% conversion) and high yield (TS-1-PITi 15%, Ti-IPC-1PITi 23% at 60°C after 4 h) were achieved in epoxidation of cyclodecene. Conventional TS-1 provided yield below 1%.

Ti-CON (TiCl₄) and TS-1-PITi were found to be the most selective catalysts for epoxidation of norbornene providing 2,3-epoxynorbornane yield of 15.4% resp. 14.8% after 4 h and selectivity of 76% resp. 56%.

In linalool epoxidation, a selective oxidation of C6=C7 double bond, which is more electron rich. Subsequently, an acid catalysed intramolecular reaction of the hydroxyl group with epoxide ring occurred forming linalool oxide. Ti-IPC-1PITi catalysts were the most active and selective in this reaction providing conversion up to 46.6% after 4 h and selectivity to the final linalool oxide 58%.

In oxidation of verbenol, the only product was verbenone. Epoxide selectivity in the oxidation α -pinene did not exceed 20% using any of the catalysts and a complex mixture of different products was obtained in all experiments.

Selectivity of the MPS oxidation to MPSO was driven by the diffusion rate in the catalyst. The lower were the diffusion restrictions the higher was the selectivity. It was demonstrated that the selectivity might be further increased by dosing of hydrogen peroxide to keep its

concentration low during all the reaction. The Ti-IPC-1PISi catalyst exhibited an outstanding activity in both MPS and Ph₂S oxidations. TON = 1418 was observed after 30 min and MPS conversion was 48% after 2 h what is similar to other lamellar titanosilicates (e.g. layered TS-1 46% after 2 h), although the Ti content of the material is an order of magnitude lower (Si/Ti = 480 (Ti-IPC-1PISi) vs. Si/Ti = 38 (layered TS-1)). We can, therefore, draw a conclusion that in oxidation of bulky sulphides, the accessibility of the active centres is more important than their amount.

Silica-titania pillared TS-1-PITi catalyst showed the highest potential among the tested catalysts to act as an oxo-desulphurisation catalyst, easily oxidising the DBTH to DBTHSO₂ (DBTH conversion 28% after 4 h). Conventional zeolites TS-1 and Ti-IPC-2 catalysts did not provide any conversion of DBTH.

Conclusions

A group of new titanosilicates with the **UTL**, **CFI**, **AFI** and **IFR** topology was prepared using direct synthesis or post-synthesis impregnation. ADOR transformation of Ti-**UTL** into new titanosilicates Ti-IPC-2 and Ti-IPC-4 did not influence the titanium coordination state. Pillared titanosilicates with **MFI** and **UTL**-derived topology of the layers were prepared and they proved to be the most active epoxidation catalysts for epoxidation of bulky substrates as well as for oxidation of sterically demanding organic sulphides.

We conclude the catalysts with most open structures and therefore the lowest diffusion limitations and sufficient amount of the titanium centres (Ti-IPC-1PITi and TS-1-PITi) provided the highest yields as well as the selectivity. Simple silica-titania pillaring treatment improves the catalyst performance dramatically. We assume that similar titanium sites are created upon silica-titania pillaring and liquid phase titanium impregnation. Furthermore, we demonstrated that materials combining the advantages of crystalline titanosilicates and mesoporous molecular sieves can be prepared by means of top-down zeolite synthesis.

Based on the observed catalytic results and DR-UV/Vis spectra, we support the opinion of Sasaki et al. [5] and Guo et al. [19] that also titanium species other than the single tetrahedrally coordinated one are active in oxidation catalysis.

Použitá literatura / References

- [1] S.T. Oyama, in: S.T. Oyama, (Ed.), *Mechanisms in homogeneous and heterogeneous epoxidation catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 2008, pp. 5-12.
- [2] N. Mizuno, K. Kamata, S. Uchida, K. Yamaguchi, in: N. Mizuno, (Ed.), *Modern Heterogenous Oxidation Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, pp. 185-216.
- [3] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Pat. 4410501 (1983).
- [4] G. Peregot, G. Bellussi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomot, A. Esposito, in: A.I. Y. Murakami, J.W. Ward, (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1986, pp. 129-136.
- [5] M. Sasaki, Y. Sato, Y. Tsuboi, S. Inagaki, Y. Kubota, *ACS Catalysis* 4 (2014) 2653-2657.
- [6] L.L. Wang, Y.M. Liu, W. Xie, H.H. Wu, X.H. Li, M.Y. He, P. Wu, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 6132-6138.
- [7] V. Hulea, P. Moreau, F. Di Renzo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 111 (1996) 325-332.
- [8] J. Prech, R.E. Morris, J. Čejka, *Catalysis Science & Technology* 6 (2016) 2775-2786.
- [9] A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia, *Journal of Catalysis* 152 (1995) 18-24.
- [10] J. Prech, M. Kubů, J. Čejka, *Catalysis Today* 227 (2014) 80-86.
- [11] J. Prech, D. Vitvarová, L. Lupínková, M. Kubů, J. Čejka, *Microporous and Mesoporous Materials* 212 (2015) 28-34.
- [12] T. Tatsumi, in: N. Mizuno, (Ed.), *Modern Heterogenous Oxidation Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, pp. 125-153.
- [13] K. Na, C. Jo, J. Kun, W.S. Ahn, R. Ryoo, *ACS Catalysis* 1 (2011) 901-907.
- [14] W.J. Roth, O.V. Shvets, M. Shamzhy, P. Chlubná, M. Kubů, P. Nachtigall, J. Čejka, *The Journal of American Chemical Society* 133 (2011) 6130-6133.
- [15] Y. Kubota, S. Tawada, K. Nakagawa, C. Naitoh, N. Sugimoto, Y. Fukushima, T.-a. Hanaoka, Y. Imada, Y. Sugi, *Microporous and Mesoporous Materials* 37 (2000) 291-301.
- [16] J. Prech, J. Čejka, *Catalysis Today* (ahead of print) (2015).
- [17] M.V. Shamzhy, O.V. Shvets, M.V. Opanasenko, P.S. Yaremov, L.G. Sarkisyan, P. Chlubná, A. Zukal, V.R. Marthala, M. Hartmann, J. Čejka, *Journal of Material Chemistry* 22 (2012) 15793-15803.
- [18] W.J. Roth, P. Nachtigall, R.E. Morris, P.S. Wheatley, V.R. Seymour, S.E. Ashbrook, P. Chlubná, L. Grajciar, M. Položij, A. Zukal, O. Shvets, J. Čejka, *Nature Chemistry* 5 (2013) 628-633.
- [19] Q. Guo, K. Sun, Z. Feng, G. Li, M. Guo, F. Fan, C. Li, *Chemistry – A European Journal* 18 (2012) 13854-13860.

Currilum vitae

Contact information:

Name: Ing. Jan Přečh
Address: V Zahradách 570/19
Prague 8; Post code: 180 00
Czech Republic
Phone: +420 607 288 801
E-mail: jan.prech@jh-inst.cas.cz

Personal information:

Nationality: Czech
Date of birth: 30th March 1988
Place of birth: Prague, Czech Republic.

Education:

- since 2012** Ph.D. student of *Physical Chemistry* at J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry AS CR, supervisor: Prof. Jiří Čejka, dissertation theme: *Synthesis of novel two-dimensional zeolites and their post-synthetic modification.*
- 2010 – 2012** Master's programme *Chemistry and chemical technologies* at Institute of Chemical Technology, Prague, supervisor: Doc. Petr Kačer, master thesis: *Study of catalytic systems based on ruthenium for asymmetric hydrogenation of C=N double bond.*
- 2007 – 2010** Bachelor's programme *Applied chemistry and materials*, at Institute of Chemical Technology, Prague, supervisor: Doc. Petr Kačer, bachelor thesis: *Development of technological processes based on hydrogenation of malic acid*
- 1998 – 2007** Gymnázium Nad Štolou 1, Prague 7, CZ

Work experience:

- Since 2012** Researcher at J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry AS CR, group of prof. Jiří Čejka.
- 2011 and 2012** Internship at Department of Research and Development, Interpharma Praha a.s., Czech Republic (pharmaceutical company; twice 1 month).
- 2/2011 – 6/2011** Lab assistant at Department of Analytical Chemistry, ICT Prague
- 2009** Research project *Development of β -cyclene derivatives as MRI contrasting agents* for Interpharma Praha a.s. (pharmaceutical company). I was responsible for the optimization of synthesis of the target compound.
- 2006 – 2012** Student researcher in Doc. Petr Kačer group at Department of Organic Technology, ICT Prague.

Research interests:

Synthesis of zeolites, selective oxidation, heterogeneous catalysis, asymmetric hydrogenation catalysis, synthesis of chemical specialties

Publications and presentations:

22 papers in refereed journals (see a list of selected publications)

>20 presentations at international meeting and conferences

Awards:

2016 Jean-Marie Lehn Price in chemistry 2016 (1st place), organized by the French embassy in Czech Republic and Solvay CR.

2015 Young Award (for oral contribution) at 6th Czech-Italian-Spanish Conference on Molecular Sieves and Catalysis 2015, Amantea, Italy.

2014 Poster Prize at 6th FEZA Conference 2014, Leipzig, Germany.

2010 Special award of jury – Merck Prize 2010, České Budějovice, Czech Republic.

Oral conference contributions and other public presentations in last year (2015):

J. Přečh: Postsynthesis introduction of titanium into zeolite based epoxidation catalysts, Student seminar of the J. Heyrovský Institute, May 4-6, 2015, Liblice, Czech Republic

J. Přečh, D. Vitvarová, L. Lupínková, M. Kubů, J. Čejka: Large-pore titanosilicates for epoxidation catalysis, Discussions over trends in synthesis and catalysis, May 25-27, 2015, Liblice, Czech Republic

J. Přečh, J. Čejka: UTL titanosilicate: an extra-large pore epoxidation catalyst with tunable textural properties, 6th Czech-Italian-Spanish Conference on Molecular Sieves and Catalysis, June 14-17, 2015, Amantea, Italy

J. Přečh, J. Čejka: Postsynthesis introduction of titanium into zeolite based epoxidation catalysts, Workshop on Layered Materials, September 15-19, 2015, Třešť, Czech Republic

J. Přečh: Research overview of Jiří Čejka research group, ExxonMobil R&D Days, September 21-23, 2015, Brussels, Belgium

J. Přečh, M. Kubů, J. Čejka: Catalytic properties of layered and pillared titanosilicates with different topology of the layers, XX. Forum Zeolitové, September 22-26, 2015, Stryszawa, PL

J. Přečh, J. Čejka: Lamellar titanosilicate oxidation catalysts, 47th Symposium on Catalysis, November 2-4, 2015, Prague, Czech Republic

J. Přečh: Zeolity - vroucí kameny (Zeolites – steaming stones), NANOškola 2015, August 18-20, 2015, Prague

J. Přečh: Zeolity: Od vroucích kamenů k průmyslovým katalyzátorům (Zeolites: From steaming stones to industrial catalysts), Seminar in Chemistry, The Secondary Technical School Alšovo nábřeží, October 12, 2015, Prague, Czech Republic.

J. Přečh: Slovo paleolit zná skoro každý, ale co zeolit? (Everyone knows what paleolithic means, but how about zeolitic?), J. Heyrovský Institute Open Day, November 12, 2015, Prague, Czech Republic

Leisure time interests:

I am member and instructor in the „Sokol“ sport organisation, white water paddler and railway fan.

Seznam vybraných publikací / List of selected publications

Disertační práce byla vypracována z následujících publikací / the dissertation thesis is based on following publications:

- 1) **J. Přech**, M. Kubů, J. Čejka; Synthesis and catalytic properties of titanium containing extra-large pore zeolite CIT-5, *Catal. Today* 227 (2014) 80–86.
- 2) **J. Přech**, P. Eliášová, D. Aldhayan, M. Kubů, Epoxidation of bulky organic molecules over pillared titanosilicates, *Catal. Today* 243 (2015) 134-140.
- 3) **J. Přech**, D. Vitvarová, L. Lupínková, M. Kubů, J. Čejka, Titanium impregnated borosilicate zeolites for epoxidation catalysis, *Microporous Mesoporous Mater.* 212 **2015**, 28-34.
- 4) **J. Přech**, J. Čejka, UTL titanosilicate: An extra-large pore epoxidation catalyst with tunable textural properties, *Catal. Today* (2016), DOI: 10.1016/j.cattod.2015.09.036, ahead of Print.
- 5) **J. Přech**, R.E. Morris, J. Čejka, Selective oxidation of bulky organic sulphides over layered titanosilicate catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 2775-2786.

Další publikace / further publications:

- 1) M. Kubů, W.J. Roth, H.F. Greer, W. Zhou, R.E. Morris, **J. Přech**, J. Čejka, A New Family of Two-Dimensional Zeolites Prepared from Intermediate Layered Precursor IPC-3P Obtained during the Synthesis of TUN Zeolite. *Chem. Eur. J.* 19 (2013), 13937-13945.
- 2) M. Kubů, **J. Přech**, Transformation of analcime into IMF structure during the synthesis of IMF zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 206 (2015) 121–126.
- 3) A. Peral, J.M. Escola, D.P. Serrano, **J. Přech**, C. Ochoa-Hernández, J. Čejka, Bidimensional ZSM-5 zeolites probed as catalysts for polyethylene cracking, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 2754-2765.
- 4) J. Feroso, H. Hernando, P. Jana, I. Moreno, **J. Přech**, C. Ochoa-Hernandez, P. Pizarro, J.M. Coronado, J. Čejka, D.P. Serrano, Lamellar and pillared ZSM-5 zeolites modified with MgO and ZnO for catalytic fast pyrolysis of eucalyptus woodchips, *Catal. Today* (2016), DOI: 10.1016/j.cattod.2015.09.036, ahead of Print.