

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 design 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 a 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 cyklooctenu 26% a výtěžek cyklooctenu oxidu 19.5% po 1 h reakce, což jej pasuje na neaktivnější z připravených katalyzátorů a jeden z neaktivnějších epoxidačních 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).

Uzavíráme tedy, že katalyzátory s nejvíce otevřenou strukturou, nejnižšími difusními bariérami 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.