

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

Kristīne Edolfa

**KOBALTA KATALIZATORU IZSTRĀDE UN PĒTĪJUMI
2,3-DIHIDROFURĀNA SINTĒZEI NO 1,4-BUTĀNDIOLA**

Disertācijas kopsavilkums

RĪGA
2006

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē un Latvijas Organiskās sintēzes institūtā Katalītiskās sintēzes grupā no 2003. gada līdz 2006.gadam.

Darba raksturs: promocijas darbs ķīmijas nozarē organiskās ķīmijas apakšnozarē

Darba recenzenti:

Dr. habil. ķīm., prof. **G. Duburs** (Latvijas Organiskās sintēzes institūts)

Dr. ķīm., prof. **V. Kokars** (Rīgas Tehniskā Universitāte)

Dr. ķīm., asoc. prof. **A. Prikšāne** (Latvijas Universitāte)

Zinātniskie vadītāji:

Dr. habil. ķīm., vadošā pētniece **Ludmila Leite**

Dr. habil. ķīm., prof. **Andris Zicmanis**

Zinātniskais konsultants:

Dr. ķīm. **Vladislavs Stonkus**

Darba aizstāvēšana paredzēta Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomes atklātā sēdē

2007 gada 28. februārī
Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē,
Kr. Valdemāra ielā 48

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā, Kalpaka bulvārī 4 un Latvijas Akadēmiskajā bibliotēkā, Rūpniecības ielā 10.

IEVADS

Dihidrofurānus, tajā skaitā 2,3-dihidrofurānu, izmanto smalkās organiskās sintēzes produktu un bioloģiski aktīvu savienojumu iegūšanai. Pastāvīgu interesi izraisa 1,4-butāndiola pārvērtības reakcijas 2,3-dihidrofurānā pētīšana heterogēnās katalīzes apstākļos. Alkanolu dehidrogenizācijas un dehidratācijas procesi joprojām ir katalīzes speciālistu uzmanības lokā. Šo pētījumu temati ir aktuāli, spriežot kaut vai pēc publikāciju skaita. Neapšaubāmi svarīgi ir kobalta katalizatoru iegūšanas un darbības mehānisma pētījumi, jo tos plaši izmanto lieltonnāžas produktu organiskajā sintēzē. Eksperimentāli un teorētiski tiek pētīta šo katalizatoru virsmas struktūra, kā arī to virsmas aktīvo centru uzbūve. Raksturīgi, ka šāda tipa pētījumi galvenokārt ir veltīti vienkāršo spirtu - etanola un butanola – katalītiskajām pārvērtībām.

Iegūtie promocijas darba rezultāti papildina zināšanas par alkanolu dehidrogenēšanas reakcijas mehānismu uz metāliem un to oksīdiem. Līdz ar to var uzskatīt, ka aizstāvēšanai iesniegtajam darbam ir gan praktiska, gan teorētiska nozīme.

Literatūrā aprakstītie katalizatori 2,3-dihidrofurāna sintēzei raksturīgi vai nu ar zemiem 2,3-dihidrofurāna iznākumiem, vai ir mazproduktīvi un tiek iegūti ar sarežģītām, videi nedraudzīgām metodēm.

Latvijas Organiskās sintēzes institūtā šīs reakcijas pētījumi tika iesākti pirms vairākiem gadiem pēc Ķīmiski farmaceitiskās a/s „Grindeks” iniciatīvas, jo šī reakcija ir viena no medicīniskā preparāta ftorafūra iegūšanas stadijām.

Pirms mūsu pētījumiem bija zināmas neskaidrības par kobalta-alumosilikāta katalizatora virsmas uzbūvi, metālu un to oksīdu aktīvo centru lomu alkanolu pārvērtībās, kā arī dehidratējošās komponentes dabu un tās aktivācijas iespējām. Bez tam, nebija pētīta kobalta-alumosilikāta katalizatora, kas iegūts ar mehanokīmijas palīdzību, modificēšanas iespēja, reducēšanas tehnoloģiskā procesa norise un optimizēšanas iespējamība.

Darba aktualitāte.

Līdz šim Ķīmiski farmaceitiskajā a/s „Grindeks” 2,3-dihidrofurāna iegūšana ftorafūra sintēzei tika veikta uz butanola sintēzei paredzētā kobalta katalizatora, kura katalītiskā aktivitāte un selektivitāte bija zema. Vēl lielākas problēmas radās pēc Latvijas neatkarības atjaunošanas, kad Krievijas embargo politika stratēģisko materiālu eksportam liedza iespēju iepirkt šo katalizatoru. Lai varētu izpildīt ftorafūra eksporta līgumu ar Japānu, vajadzēja radīt savu katalizatoru. Tādēļ tika apgūta izmantotā katalizatora resintēze, pētīta tā piemērotība 2,3-dihidrofurāna sintēzei un veikti neskaitāmi katalizatora un katalītiskā procesa uzlabojumi un pilnveidojumi, kas piemēroti tieši pētāmajai 2,3-dihidrofurāna sintēzes reakcijai. Paralēli pētījumiem, iegūtie rezultāti tika aprobēti a/s „Grindeks”.

Darba mērķis. Sintezēt un izpētīt jaunu aktīvu un selektīvu bifunkcionālu kobalta katalizatoru 2,3-dihidrofurāna sintēzei no 1,4-butāndiola ar zemāku reducēšanas temperatūru, izmantojot ekoloģiski nekaitīgas katalizatoru iegūšanas un aktivācijas metodes, tai skaitā mehanokīmiju, ultraskaņu.

Darba uzdevumi:

- radīt un optimizēt katalizatoru 2,3-dihidrofurāna sintēzei no 1,4-butāndiola;
- izstrādāt jaunu kobalta katalizatora iegūšanas metodi, izmantojot „zaļās ķīmijas” principus;
- modernu paņēmienu lietošana un to ietekmes pētīšana uz katalizatora aktivitāti un prekursora reducēšanu;
- kobalta katalizatora modificēšanas pētījumi;
- kobalta katalizatora fāžu un virsmas struktūras noteikšana, kobalta kristālisko formu aktivitātes pētījumi;
- 1,4-butāndiola mijiedarbības pētīšana ar katalizatora virsmas Co^0 un Co^{2+} joniem, kā arī skābajiem un bāziskajiem centriem, izmantojot kvantu ķīmijas aprēķinus.

Katalizatoru aktīvo centru un fāžu sastāvs, kā arī reducēšanās spēja tika pētīta piedaloties fiziko-ķīmiķiem no Krievijas, Bulgārijas, Polijas un Rumānijas zinātniskajiem institūtiem. Darbu veica sadarbības projektu ietvaros. Reakcijas mehānismu pētījām ar kvantu ķīmijas palīdzību kopā ar Dr. ķīm. M. Fleišeru (OSI) un Dr. ķīm. G. Munteanu (Rumānijas Zinātņu Akadēmijas Fizikālās ķīmijas institūts).

Darba novitātes:

- 1) radīts jauns aktīvs Co-kaolīna katalizators 2,3-dihidrofurāna sintēzei no 1,4-butāndiola;
- 2) izstrādāta jauna efektīva ekoloģiski nekaitīga 2,3-dihidrofurāna sintēzes katalizatora iegūšanas metode, kas būtu piemērota medicīniskā preparāta – ftorafūra sintēzei a/s „Grindeks”;
- 3) piemeklēts lēts un piemērots jaunā Co katalizatora dehidratējošais komponents un atrastas tā aktivācijas iespējas;
- 4) izpētīta jaunā kobalta katalizatora modificēšana ar zeltu, varu un palādiiju;
- 5) atrasta iespēja katalizatora aktivitātes, selektivitātes un produktivitātes paaugstināšanai, apstrādājot to ar ultraskaņu;
- 6) iegūta jauna informācija par 1,4-butāndiola katalītiskās pārvērtības mehānismu, izmantojot kvantu ķīmijas aprēķinu metodi.

Darba praktiskā nozīme. Radīti jauni 2,3-dihidrofurāna sintēzes katalizatori, kas atšķiras ar augstāku aktivitāti un selektivitāti un zemāku reducēšanas temperatūru. Tā Co-kaolīna katalizators, modificēts ar ortofosforskābi, uzrāda 80-84% 2,3-dihidrofurāna iznākumu, bet katalizators, kas modificēts ar palādiiju, ļauj pazemināt katalizatora reducēšanas temperatūru no 480°C līdz 240°C un paaugstināt katalizatora aktivitāti 1,4-1,6 reizes. Katalizatora pagatavošanai izmantota mehanokīmijas metode, kas dod iespēju 20 reizes paātrināt katalizatora iegūšanas procesu un realizēt to ekoloģiski nekaitīgi. Atklāta katalizatora aktivitātes un selektivitātes atkarība no katalizatora reducēšanas pakāpes un optimizēts 2,3-dihidrofurāna sintēzes process. Konstatēts, ka gan modificēta, gan nemodificēta Co₃O₄-kaolīna katalizatora optimālā reducēšanas pakāpe tiek sasniegta tad, kad 75-80% Co₃O₄ tiek reducēti līdz metāliskam kobaltam, bet atlikušie 20-25% - līdz CoO. Atrasts, ka Co-Pd katalizatora gadījumā tā reducēšanas procesu var realizēt tai pašā reaktorā, kur notiek katalītiskā

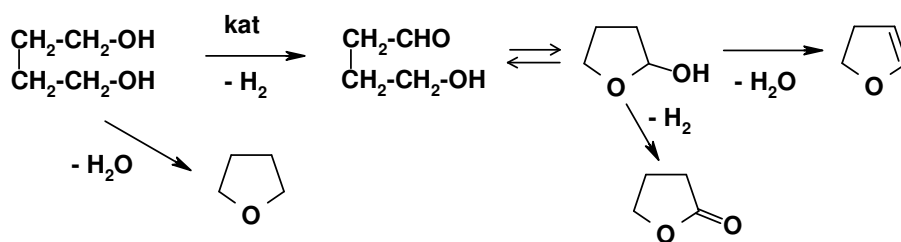
reakcija, tādējādi ievērojami uzlabojot un vienkāršojot 1,4-butāndiola pārvērtības procesu 2,3-dihidrofurānā.

Atzīstot jauna efektīva katalizatora radīšanas un pētīšanas nozīmīgumu un veicot doktorantūras studijas Latvijas Universitātē, tai finansiālu atbalstu sniedzis Eiropas Sociālais fonds (līgums 2004/0001/VPD1/ESF/PIAA/04/NP/3.2.3.1/0001/0063), par ko autore izsaka dziļu pateicību.

Darba rezultāti.

1. KOBALTA KATALIZATORU IZSTRĀDE 2,3-DIHIDROFURĀNA SINTĒZEI NO 1,4-BUTĀNDIOLA, IZMANTOJOT NETRADICIONĀLAS IEGŪŠANAS METODES

Atbilstoši 1,4-butāndiola (1,4-BD) pārvērtības 2,3-dihidrofurānā (2,3-DHF) reakcijas shēmai (1. shēma), katalizatoram jābūt bifunkcionālam, un šai sakarā, izstrādājot jaunu aktīvu katalizatoru un tā pagatavošanas optimālo tehnoloģiju, darbā kā dehidrogenējošais komponents izmantoti Co savienojumi, bet kā dehidratējošā sastāvdaļa – alumosilikāti un SiO₂.



1. shēma. 1,4-Butāndiola pārvērtības katalizatoru klātbūtnē.

Speciāla uzmanība tika pievērsta dehidratējošā komponenta dabai un tā aktivācijai.

1. Jaunā ar mehanaķīmijas metodi iegūtā kobalta katalizatora 2,3-dihidrofurāna sintēzei no 1,4-butāndiola sastāva optimizēšana

Lai atrastu kobalta katalizatoram piemērotāko dehidratējošo sastāvdaļu, tika pārbaudītas cietās skābes (kaolīns, kaolinīts un montmorilonīts), kuras var viegli atdalīt no reakcijas maisījuma un kurām ir zema cena. Mērķprodukta iznākuma palielināšanai mālus aktivēja, apstrādājot tos termiski 120-870°C temperatūrā. Neskatoties uz atšķirīgo ķīmisko sastāvu un kristāliskā režģa uzbūvi, to virsmas lielums ir salīdzināms (15-24 m²/g). Optimālie rezultāti iegūti uz alumosilikātiem, kas izkarsēti 750°C temperatūrā. Termiskās apstrādes gaitā alumosilikātu īpatnējā virsma palielinājās par 0,7-3,6 m²/g.

Kobalta katalizatora optimālā reducēšanas temperatūra ir atkarīga no alumosilikāta dabas. Kaolīna un kaolinīta gadījumā tā ir 465-520⁰C, bet montmorilonītam tā ir zemāka (420⁰C). 2,3-DHF iznākums no 1,4-BD uz visiem Co/alumosilikāta katalizatoriem, aktivētiem 750°C temperatūrā, ir līdzīgs un sastāda 66-69%. Tālākiem pētījumiem kā lētākais un Latvijā pieejamākais materiāls tika izvēlēts kaolīns.

Regulējot skābo centru (Brensteda un Luisa) dabu un to aktivitāti, var nodrošināt reakcijas norisi vēlamajā virzienā. Mēs pētījām iespēju aktivēt katalizatoru, apstrādājot kaolīnu ar HCl, H₃BO₃, H₃PO₄. Labākie rezultāti tika iegūti pēc kaolīna impregnēšanas ar 10 mas.% fosforskābes.

Kobalta daudzuma optimizēšanai katalizatori tika gatavoti, izmantojot mehanaķīmiju, kas vienkāršo pagatavošanas tehnoloģiju un praktiski nepiesārņo apkārtējo vidi.

Co₃O₄ un kaolīnu (karsēts 750°C temperatūrā un apstrādāts ar 10% H₃PO₄) rūpīgi sajauc, apstrādāja 15 minūtes vibratorā (1420 apgr./min, ekscentrs – 9 mm) un pievienoja ūdeni. Labākos 2,3-DHF veidošanās rezultātus (iznākumu 84%, produktivitāti 5,3 g/(g_{kat}·h)) (1. tab.) esam sasnieguši kobalta koncentrācijas intervālā 20-50%.

1. tabula

2,3-Dihydrofurāna iznākuma un produktivitātes atkarība no kobalta satura katalizatorā, tā reducēšanas temperatūras un modifikatora

Nr. p. k.	Saturš, mas.%		Reducēšanas temperatūra, °C	2,3-DHF	
	Co	Modifi-kators		Iznākums, %	Produktivitāte, g/(g _{kat.} ·h)
Co-kaolīns					
1.	20	-	510	84	5,3
2.	40	-	450	70	4,6
3.		-	470	79	5,2
4.		-	485	75	5,3
Co-Au-kaolīns					
5.	40	4 (Au)	300	60	3,8
6.			330	66	4,3
7.			350	50	3,2
Co,Cu-kaolīns					
8.	34	8 (Cu)	355	74	6,7
9 ¹ .	34	8 (Cu)	320	81	6,8
Co,Pd-SiO ₂					
10 ² .	40	0,46 (Pd)	232	70	6,5
11 ² .	40		240	72	7,1
12 ² .	40		255	64	8,6

¹Paraugš apstrādāts mehanokīmiski un ar ultraskaņu; ²SiO₂ karsēts 3 h 200°C temperatūrā.

Izrādījās, ka optimālā katalizatora reducēšanas temperatūra ir atkarīga arī no kobalta daudzuma. Samazinot kobalta saturu no 40% līdz 20%, optimālā reducēšanas temperatūra paaugstinās no 470 līdz 510°C. Uz kobalta oksīda bez dehidratējošā komponenta, tāpat kā uz Co-kaolīna katalizatora, galvenie reakcijas produkti ir 2,3-DHF un THF, taču 2,3-DHF iznākums un produktivitāte ir ievērojami zemāki (attiecīgi 15% un 2 g/(g_{kat.}·h)). Kaolīna klātbūtnē 1,4-BD selektīvi pārvēršas THF ar 70% iznākumu.

2. KOBALTA KATALIZATORA MODIFICĒŠANA AR PĀREJAS METĀLIEM

Šai darbā tika pētīta kobaltsaturošā katalizatora modificēšana ar zeltu, varu, palādiju un tās iespāids uz katalizatora īpašībām 2,3-DHF sintēzē no 1,4-BD.

2.1. *Modificēšana ar zeltu*

Zelts ilgi tika uzskatīts par ķīmiski inertu elementu, un tikai pēdējā laikā, iespējams, pateicoties sasniegumiem heterogēnās katalīzes jomā, šis uzskats kardināli mainās. Pirms mūsu darba nebija informācijas par Co-Au-kaolīna katalizatoru aktivitāti 2,3-DHF sintēzē no 1,4-BD. Jaunie Co un Co-Au katalizatori tika pagatavoti, izmantojot mehanoķīmisko paņēmienu, apvienojot to ar prekursora izgulsnēšanu. Izgulsnētie Co un Au karbonāti no $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ un $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ šķīdumiem tika samaisīti ar kaolīnu vibratorā. Pētāmie katalizatora paraugi saturēja 40% Co, 4% Au un 56% kaolīna. Ir parādīts, ka ar zeltu modificētā katalizatora optimālā reducēšanas temperatūra ir zemāka kā nemicētā (1. tab.), kas atbilst parauga reducēšanas programmētā temperatūras režīmā (TPR) iegūtajiem analīzes rezultātiem. Šķiet, ka kobalta modificēšana ar zeltu izraisa jaunas fāzes veidošanos, kura reducējas zemākās temperatūrās.

Ar rentgenfāžu analīzes metodi (XRD) konstatēts, ka, reducējot Co-kaolīna katalizatoru 340°C temperatūrā, veidojas CoO, bet 470°C temperatūrā - metāliskais kobalts gan ar heksagonālo (Co^{hex}), gan kubisko (Co^{kub}) struktūru. 340°C temperatūrā reducētā Co-Au-kaolīna parauga XRD spektrs satur tikai Co^{hex} līnijas. Iegūtie dati ļauj uzskatīt, ka pētāmās reakcijas selektivitāte ir atkarīga arī no kobalta metāliskās fāzes struktūras: Co^{hex} ir labāk piemērots 2,3-DHF veidošanai kā Co^{kub} (2. tab.).

Lai izskaidrotu neparasto eksperimentālo faktu - maksimumu 2,3-DHF iznākumam atkarībā no katalizatora reducēšanas temperatūras, katalizatora virsmu pētīja ar rentgenfotoelektronu spektroskopijas (XPS) palīdzību ar spektrometru VG Scientific ESCALAB-210 (Polijas ZA Fizikālās ķīmijas institūtā).

2. tabula

Metāliskā kobalta atšķirīgo fāžu katalītiskās īpašības 1,4-butāndiola pārvērtību reakcijā

Katalizators	Katalizatora reducēšanas temperatūra, °C	Fāze	Iznākums, %		2,3-DHF produktivitāte, g/(g _{kat.} ·h)
			2,3-DHF	THF	
Co-Au-kaolīns	300	Co ^{hex}	60	10	3,8
Co-Au-kaolīns	330	Co ^{hex}	66	11	4,3
Co-kaolīns	470	Co ^{hex} +Co ^{kub}	57	11	3,7
Co-Au-kaolīns ¹	650	Co ^{kub}	25	10	1,6

¹1,4-Butāndiola konversija ir 82%, 2,3-dihydrofurāna veidošanās selektivitāte 30%

Izrādījās, ka Co-Au-kaolīna katalizatora gadījumā optimālais Co⁰ saturs ir ~ 77% no kopējā. Tas varētu nozīmēt, ka virsmas aktīvajā centrā ietilpst kā metāliskais kobalts, tā arī kobalta jons, un pētāmajai reakcijai eksistē šo abu formu optimāla attiecība.

Darbā tika pētīta kobalta jona Co²⁺ loma 1,4-BD dehidrogenēšanas reakcijā ar kvantu ķīmisko aprēķinu metodi *ab initio*, izmantojot programmas GAMESS Linux PC versiju. Konstatēts, ka Co²⁺ jona klātbūtnē O-H un C_α-H saites (kuras tiek sarautas 1,4-BD dehidrogenēšanas reakcijā) kļūst vājākas. Arī C-O saites kārta samazinās Co²⁺ jona klātbūtnē, kas norāda uz paralēlās spirta dehidratācijas reakcijas iespējamību. Tātad, 1,4-BD dehidrogenēšanas stadijā piedalās katalizatora virsmas aktīvie centri, kuros ietilpst gan kobalta joni, gan metāliskais kobalts.

2.2. Kobalta katalizatora modificēšana ar varu

Literatūras dati par mehanokīmijas izmantošanu Co,Cu katalizatoru iegūšanai ir visai ierobežoti. Co,Cu-kaolīna katalizatorus (vara saturs 2,7-18%) 2,3-DHF sintēzei no 1,4-BD gatavoja ar mehanokīmisko metodi, apstrādājot vibratorā ahāta piestā saberztus Co₃O₄, Cu₂O oksīdus un kaolīnu. Labākais katalizators pēc tam tika apstrādāts arī ar ultraskaņu 2 h ultraskaņas vannā (Bardelin RK514 BH, 225/450W, 35 kHz) istabas temperatūrā. 2,3-DHF iznākums un katalizatora produktivitāte ir atkarīga no vara satura katalizatorā un optimālās reducēšanas temperatūras. Optimālos

rezultātus (2,3-DHF iznākums 79%) sasniedza, ja katalizators saturēja 34 mas.% Co, 8 mas.% Cu, un reducēšanas temperatūrā 355°C (1. tab., 8. mēģ.). Pēc papildus apstrādes ar ultraskaņu optimālā reducēšanas temperatūra samazinājās līdz 320°C (1. tab., 9. mēģ.). Tātad modificētāja klātbūtnes galvenais iespaids ir kobalta optimālās reducēšanas temperatūras pazemināšanās.

Co,Cu-kaolīna katalizatora XRD analīze parādīja, ka cietfāzes ķīmiskās reakcijas rezultātā, kas norisinājās mehanokīmiskās un ultraskaņas apstrādes procesā katalizatora pagatavošanas laikā, izveidojās fāze, kas atbilda savienojumam CoCuO₂. Pēc reducēšanas 350°C temperatūrā XRD spektrā parādījās līnijas, kas atbilda metāliskā Co^{hex}, Cu un CoO fāzēm.

Virsmas ģeometriskās struktūras pētījumiem tika izmantotas augstas izšķiršanas spējas elektronu mikroskopijas (HRTEM) metodes. Kopumā varētu secināt, ka virsmas mikrostruktūra atbilst Co,Cu-kaolīna katalizatora XRD analīzes rezultātiem.

Cu-kaolīna un Co,Cu-kaolīna katalizatoru, kas iegūti mehanokīmiski, TPR (reducēšana programmētas temperatūras režīmā) spektri ievērojami atšķirās no uznesto kobalta katalizatoru spektriem. Galvenā atšķirība - praktiski nenotiek mijiedarbība starp kobaltu un dehidratējošo komponentu (kaolīns), viss katalizatora pagatavošanai izmantotais kobalts tiek izlietots viegli reducējamu savienojumu veidošanai un tātad varētu piedalīties 2,3-DHF sintēzes katalītiskajā procesā.

2.3. Kobalta katalizatora modificēšana ar palādiju

Ar mehanokīmijas palīdzību tika pagatavoti un pētīti Co,Pd-kaolīna katalizatori ar Pd saturu 0,09-1,9%. Optimālais palādijs saturs ir 0,46 mas.% (optimālais 2,3-DHF iznākums 72%, produktivitāte 7,1 g/(g_{kat}·h) (1. tab.), optimālā reducēšanas temperatūra 240°C. Atbilstoši ar TPR metodi noteiktajiem rezultātiem (Dr. G. Kadinova izstrādātā metode) Co oksīda reducēšanas pakāpe līdz Co⁰ optimālā reducēšanas temperatūrā ir ~ 80% un sakrīt ar reducēšanas pakāpi, kas bija noteikta ar XPS metodi Co-Au katalizatoram.

Parādīts, ka kobalta promotēšana ar palādiju ir ļāvusi samazināt katalizatora optimālo reducēšanas temperatūru līdz 240°C, kā dehidratējošo komponentu izmantojot arī silikagelu. Tas ļauj atrisināt sen plānoto uzdevumu – reducēt kobalta katalizatoru tieši reakcijas kolbā.

Atbilstoši kvantu ķīmiskajiem aprēķiniem, arī SiO₂ varētu dehidrogenēt 1,4-BD. Pirmajā stadijā diola molekula mijiedarbojas ar Brensteda skābo centru, veidojot

karbkatjonu. Karbkatjona mijiedarbības rezultātā ar virsmas bāzisko centru notiek 4-hidroksibutanāla veidošanās.

SECINĀJUMI

1. Radīts jauns bifunkcionālais kobaltsaturošs katalizators augsti selektīvai un produktīvai 2,3-dihidrofurāna sintēzei no 1,4-butāndiola.
2. Izpētīts kobalta modificēšanas efekts ar varu, zeltu un palādiiju. Konstatēts, ka visaugstāko 2,3-DHF iznākumu var iegūt ar Co-Cu katalizatoru (81%), bet visaugstāko produktivitāti ($8,6\text{g}\times\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\times\text{h}^{-1}$) un viszemāko optimālo katalizatora reducēšanās temperatūru (līdz 240°C) uzrāda Co-Pd katalītiskā sistēma.
3. Ar rentgenfotoelektronu spektroskopijas metodi konstatēts, ka kobalta katalizatori sasniedz maksimālo aktivitāti un selektivitāti, ja pēc prekursora reducēšanas katalizators satur 75-80% metāliskā kobalta un 20-25% CoO.
4. Parādīts, ka 2,3-dihidrofurāna iznākums ir atkarīgs no metāliskā kobalta kristāliskās struktūras. Heksagonālā kobalta selektivitāte attiecībā pret 2,3-dihidrofurāna veidošanos ir augstāka, salīdzinot ar kubisko kobalta fāzi, kura veidojas, prekursoru reducējot virs 400°C.
5. Konstatēts, ka māli (kaolīns, kaolinīts, montmorilonīts) un silikagels ir labi katalizatora dehidratējošie komponenti. Izstrādātas to termiskās un ķīmiskās aktivēšanas metodes.
6. 1,4-Butāndiola pārvērtības mehānisma 2,3-dihidrofurānā pētījumi ar kvantu ķīmijas aprēķinu metodi liecina, ka 1,4-butāndiola dehidrogenēšanā līdz 4-hidroksibutanālam var piedalīties Co^{2+} jons, kā arī virsmas skābie un bāziskie centri, kuru optimālā attiecība atkarīga no termiskās un ķīmiskās aktivācijas apstākļiem.
7. Izstrādāta jauna mehanoķīmiska, ekoloģiski nekaitīga kobalta katalizatora bezatlikumu iegūšanas metodika, izmantojot kobalta un modifikatora oksīdus, kā arī dehidratējošo sastāvdaļu (kaolīns, silikagels). Jaunā metodika, salīdzinot ar iepriekš izmantoto izgulsņēšanu, dod iespēju novērst toksisko atlikumu noplūšanu kanalizācijā, ~20 reižu samazināt katalizatora pagatavošanas laiku un palielināt mērķprodukta iznākumu par ~30%.

PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

Raksti ķīmijas žurnālos:

1. *Edolfa K.* Modification of cobalt catalyst for 2,3-dihydrofuran synthesis. Latv. Ķīm. Žurn., 2002, 1, 107.
2. *Leite L., Stonkus V., Edolfa K., Lukevics E., Fleišers M., Rašmane Dz.* Nesēja termiskās aktivācijas ietekme uz kobalta katalizatora aktivitāti 1,4-butāndiola pārvēršanā par 2,3-dihydrofurānu. Latv. Ķīm. Žurn., 2003, 2, 181.
3. *Leite L., Stonkus V., Edolfa K., Ilieva L., Andreeva D., Plyasova L., Sobczak J.W., Ionescu S., Munteanu G.* Active phases of supported cobalt catalysts for 2,3-dihydrofuran synthesis. J. Mol. Catalysis, 2004, **215**, 1-2, 95.
4. *Edolfa K.* Influence of Copper on the Conversion of 1,4-butanediol over Cobalt-Kaolin Catalyst. Latv. Ķīm. Žurn., 2006, 1, 64.
5. *Leite L., Stonkus V., Edolfa K., Ilieva L., Nedyalkova R., Zicmanis A.* Novel preparation route for active Co-Cu catalysts designed for 2,3-dihydrofuran synthesis. Bulg. Chem. Commun., 2006, **38**, 2, 140.
6. *Leite L., Stonkus V., Edolfa K., Ilieva L., Plyasova L., Zaikovskii V.* Copper-promoted cobalt catalysts for 2,3-dihydrofuran synthesis. Appl. Catal., 2006, **311**, 86.

Zinājumi starptautiskās konferencēs:

1. *Edolfa K.* Modification of cobalt catalyst for 2,3-dihydrofuran synthesis. Paula Valdena 2. simpozijš, Rīga, Latvijas Organiskās sintēzes institūts, 1.-2. oktobris, 2001.
2. *Edolfa K., Stonkus V., Leite L., Lukevics E.* Influence of the Support Thermal and Acidic Treatment on the Catalytic Properties of Cobalt-Clay System. In: Third Youth School-conf. on Organic Synthesis in the New Century (YSCOS-3), Saint-Peterburg, 24.-27. June, 2002, Book of Abstracts: 223c, 2002, 344.
3. *Stonkus V., Edolfa K., Leite L., Lukevics E., Ruplis A., Plyasova L., Khassin A.* Effect of high temperature treatment of support on the cobalt catalyst activity in 2,3-dihydrofuran synthesis. In: The 15th International Congress of Chemical and Process Engineering, Praha, Czech Republic, 25-29 August, 2002, Book of Abstracts: P1.47, 2002, 177.

4. *Leite L., Stonkus V., Fleisher M., Edolfa K., Rozovskii A., Slavinska V., Lukevics E.* Catalytic synthesis of dihydrofurans by cyclodehydration of alkanols over modified cobalt catalysts. In: The 6th International Symposium on Catalysis Applied to Fine Chemicals, Delft University of Technology, The Netherlands, April 6-10, 2003, Book of Abstracts: P101, 2003, 101.
5. *Leite L., Stonkus V., Edolfa K., Ilieva L., Zicmanis A., Ionescu S., Munteanu G. Plyasova L., Zaikovskii V.* 1,4-Butanediol Reactivity in the Presence of Cobalt- and Copper-based Catalysts. In: The 3rd International conference BALTICUM ORGANICUM SYNTHETICUM (BOS 2004), Riga, June 27 – July 1, 2004, Program & Abstracts: PO46, 2004, 98.
6. *Edolfa K., Stonkus V., Leite L., Ilieva L., Zicmanis A.* Environment Friendly Preparation Method of Co-Cu-kaolin Catalyst Used for 2,3-Dihydrofuran Synthesis. In: International Conference “Integrative Approaches towards Sustainability”, Baltic sea region sharing knowledge internally, across Europe and worldwide, Jurmala, Latvia, 11-14 May, 2005, Book of Abstracts: B16, 2005, 61.
7. *Leite L., Stonkus V., Edolfa K., Ilieva L., Zicmanis A., Plyasova L., Zaikovskii V.* Development of Cobalt Based Catalysts for 2,3-Dihydrofuran Synthesis. In: Seventh European Congress on Catalysis, Sofia, Bulgaria, 28 August – 1 September, 2005, Book of Abstracts: P8-27, 2005, 252.
8. *Edolfa K.* Influence of Copper on the Conversion of 1,4-Butanediol over Cobalt-kaolin Catalyst. Paula Valdena 4. simpozijis, Rīga, Latvijas Organiskās sintēzes institūts, 15.-16. septembris, 2005.
9. *Leite L., Stonkus V., Edolfa K., Fleisher M., Shopska M., Shtereva I., Spasov L., Kadinov G., Sobczak J.W.* Promoting Effect of Palladium in Co-Pd-SiO₂ Catalysts for 2,3-Dihydrofuran Synthesis. In: The 7th CAFC The Seventh International Symposium on Catalysis Applied to Fine Chemicals, BINGEN/MAINZ, GERMANY, October 23-27, 2005, Book of Abstracts, 2005, 136.
10. *Stonkus V., Edolfa K., Leite L., Zicmanis A., Ilieva L., Nedyalkova R., Plyasova L.* An Improved Catalytic Synthesis of 2,3-dihydrofuran. In: The 4th Eurasian Meeting on Heterocyclic Chemistry, Thessaloniki, Greece, August 27- August 31, 2006, Book of Abstracts: 2-PO92, 2006, 268.

11. *Stonkus V., Edolfa K., Leite L., Zicmanis A., Ilieva L., Nedyalkova R., Plyasova L.* Mechanochemically Prepared Co-Catalyst for 2,3-dihydrofuran Synthesis. In: XXII European Colloquium on Heterocyclic Chemistry, Bari, Italy, 2-6 September, 2006, Book of Abstracts: PO74, 2006, 160.
12. *Edolfa K., Stonkus V., Fleisher M., Leite L., Zicmanis A., Kadinov G.* Activity of Co-Pd/SiO₂ Catalysts in 1,4-Butanediol Transformation reactions. In: The 46th International Scientific Conference of Riga Technical University, Riga, October 11-14, 2005.

Ziņojumi nacionālās konferencēs:

1. *Stonkus V., Leite L., Ļebedevs A., Edolfa K., Fleišers M., Mekšs P., Lukevics E.* Aktīvu kobalta katalizatoru izstrāde 2,3-dihydrofurāna sintēzei. II PASAULES LATVIEŠU ZINĀTNIEKU KONGRESS, Latviešu Biedrības nams, 14.-15. augusts, 2001, 296.
2. *Edolfa K., Leite L., Zicmanis A.* Kobalta katalizatora pētījumi 2,3-dihydrofurāna iegūšanai no 1,4-butāndiola. Latvijas Universitātes 63. konference, Latvijas Universitāte, 4. februāris, 2005.
3. *Edolfa K.* Kobalta katalizatora radīšana 2,3-dihydrofurāna sintēzei no 1,4-butāndiola. Akadēmiķa Alfrēda Ieviņa piemiņas lasījumi, Latvijas Zinātņu Akadēmija, 13. decembris, 2005.