

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

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

Promocijas darbs

Kristīne Edolfa

Zinātniskie vadītāji:

Dr. habil. ķīm. Ludmila Leite

Dr. habil. ķīm., prof. Andris Zicmanis

Zinātniskais konsultants:

Dr. ķīm. Vladislavs Stonkus

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)

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.

SATURS

| | |
|--|----|
| IEVADS | 4 |
| 1. 1,4-BUTĀNDIOLA UN CITU DIOLU PĀRVĒRTĪBAS HETEROGĒNO KATALIZATORU KLĀTBŪTNĒ | 7 |
| 2. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS | 16 |
| 2.1. KOBALTA KATALIZATORU IZSTRĀDE 2,3-DIHIDROFURĀNA SINTĒZEI NO 1,4-BUTĀNDIOLA, IZMANTOJOT NETRADICIONĀLAS IEGŪŠANAS METODES..... | 16 |
| 2.1.1. Jaunā kobalta katalizatora, kas iegūts ar mehanokīmijas metodi, sastāva optimizēšana..... | 16 |
| 2.1.2. Kobalta-kaolīna katalizatora aktivācija ar minerālskābēm..... | 20 |
| 2.1.3. Kobalta daudzuma un katalizatora reducēšanas temperatūras ietekme uz 2,3-dihidrofurāna veidošanos..... | 23 |
| 2.2. KOBALTA KATALIZATORA MODIFICĒŠANA AR PĀREJAS METĀLIEM..... | 25 |
| 2.2.1. Modificēšana ar zeltu..... | 25 |
| 2.2.2. Kobalta katalizatora modificēšana ar varu..... | 37 |
| 2.2.3. Kobalta katalizatora modificēšana ar palādiju..... | 47 |
| 2.2.4. Kvantu ķīmiskie aprēķini 1,4-butāndiola dehidrogenēšanai uz SiO ₂ | 57 |
| 3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA | 60 |
| SECINĀJUMI | 63 |
| PUBLIKĀCIJU SARAKSTS | 64 |
| LITERATŪRAS SARAKSTS | 67 |
| PIELIKUMI | 76 |

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 mehanoķīmijas 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. M. Fleišeru (OSI) un Dr. 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 – fluorofūra 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 palādiju;
- 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 palādiju, 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.

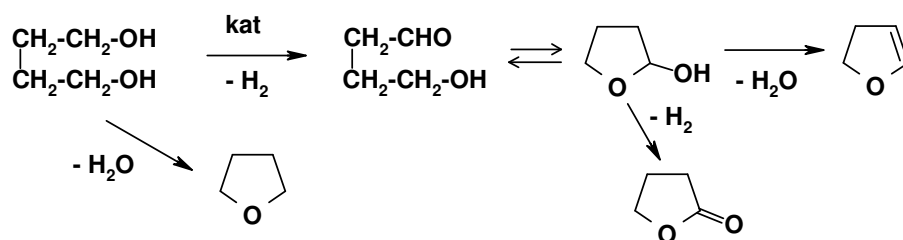
1. 1,4-BUTĀNDIOLA UN CITU DIOLU PĀRVĒRTĪBAS HETEROGĒNO KATALIZATORU KLĀTBŪTNĒ

1,4-Butāndiols (1,4-BD) pārvērtības metālu un to oksīdu katalītisku daudzumu klātbūtnē plaši izmanto rūpniecībā dažādu vērtīgu smalkās organiskās sintēzes produktu, tādu kā tetrahidrofurāna (THF), 2,3-dihidrofurāna (2,3-DHF), γ -butirolaktona (γ -BL), kosmētisko līdzekļu un vairāku medicīnisko preparātu iegūšanai [1]. Katalītiskā 1,4-BD dehidrodehidraciklizācija līdz 2,3-DHF arī ir viena no pretvēža preparāta ftorafūra ražošanas tehnoloģiskajām stadijām [2, 3]. Furāna un 2,3-DHF struktūras kā pamatelementi ietilpst daudzos fizioloģiski aktīvos savienojumos [4].

Viena no perspektīvām 2,3-DHF iegūšanas metodēm ir diolu ciklizācija kobaltsaturošu heterogēnu katalizatoru klātbūtnē šķidrā fāzē. Rīgā šo katalizatoru izmanto Ķīmiski farmaceitiskā a/s "Grindeks", ražojot pretvēža preparātu ftorafūru pēc tehnoloģijas, kas tika izstrādāta Latvijas Organiskās sintēzes institūtā.

2,3-DHF sintēze no 1,4-BD šķidrā fāzē iepriekš bija pētīta dažādu uznestu kobaltu saturošu katalizatoru klātbūtnē, piem., Co/kizelgūrs [5-7], Co/porcelāns [8-10], Co/kaolīns [10].

2,3-DHF katalītisko sintēzi no 1,4-BD, pamatojoties uz literatūras datiem [6-10], var attēlot ar shēmu:



1.1. shēma. 1,4-Butāndiols pārvērtības katalizatoru klātbūtnē.

4-Hidroksibutanāls (4-HB), kas rodas 1,4-BD dehidrogenēšanas procesā, izomerizējas, un cikliskais izomērs - 2-hidroksitetrahidrofurāns (2-HTHF) dehidratējas līdz 2,3-DHF. OSI Katalītiskās sintēzes laboratorijā eksperimentāli pierādīts, ka 4-HB piedalās virsmas alkoksikompleksu veidošanā [11] un, vienlaicīgi ar dehidrogenēšanos, 1,4-BD var ciklodehidratēties un veidot THF. 4-HB dehidratējoša katalizatora (alumosilikāta) klātbūtnē gandrīz kvantitatīvi pārvēršas 2,3-DHF. Tādēļ var secināt, ka 4-HB

izomerizācijas stadija līdz 2-HTHF un pēdējā dehidratācija varētu būt procesa ātrās stadijas, bet 1,4-BD dehidrogenēšana uz kobalta – 2,3-DHF rašanas procesa limitējošā stadija.

Autori [10, 12], lai izsekotu kobalta daudzuma iespaidam uz katalizatora aktivitāti un selektivitāti, ar tradicionālu izgulsnēšanas metodi pagatavoja un izpētīja katalītiskās sistēmas ar 5, 10, 15, 30 un 50% kobalta saturu uz porcelāna (1.1. tab.).

1.1. tabula

Kobalta satura un reducēšanas temperatūras ietekme uz kobalta/porcelāna katalizatora aktivitāti

| Nr. p. k. | Co saturs, mas. % | Reducēšanas temperatūra, °C | 2,3-DHF iznākums, % | 2,3-DHF produktivitāte, g/(g _{kat} ·h) |
|-----------|-------------------|-----------------------------|---------------------|---|
| 1. | 5 | 540 | 15 | 0,7 |
| 2. | | 560 | 48 | 2,9 |
| 3. | | 580 | 33 | 2,2 |
| 4. | 10 | 500 | 48 | 3,3 |
| 5. | | 510 | 52 | 3,4 |
| 6. | | 530 | 34 | 1,9 |
| 7. | 15 | 490 | 41 | 3,1 |
| 8. | | 500 | 65 | 3,3 |
| 9. | | 515 | 34 | 1,7 |
| 10. | 30 | 455 | 50 | 4,0 |
| 11. | | 465 | 62 | 5,0 |
| 12. | | 475 | 52 | 4,2 |
| 13. | 50 | 445 | 52 | 3,6 |
| 14. | | 450 | 62 | 5,3 |
| 15. | | 460 | 53 | 4,3 |

Visaugstākais 2,3-DHF iznākums (62-65%) ir sasniegts uz katalizatora ar 15-50% kobalta saturu. Katalizatora produktivitāte pieaug, paaugstinoties kobalta saturam katalizatorā, un sasniedz 5,3 g/g_{kat}·h, ja katalizatorā ir 50% kobalta. Ir parādīts, ka, jo mazāks kobalta saturs katalizatorā, jo augstāka tā optimālā reducēšanas temperatūra. Aprakstītais katalizators iegūts, izgulsnējot kobalta karbonātu porcelāna klātbūtnē.

Ungāru zinātnieki M. Bartoks un A. Molnārs ilgus gadus pētīja alifātisko un ciklisko diolu pārvērtības tvaiku fāzē [13]. Pētot diolus Cu, Cu/Al un Cu/SiO₂ katalizatoru klātbūtnē, tai skaitā arī 1,4-BD pārvērtības, viņi konstatēja laktonu un nepiesātināto ciklisko ēsteru veidošanos [14].

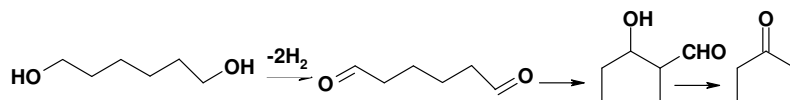
Pētot 1,3-butāndiola, 1,4-pentāndiola un 3-metil-2,4-pentāndiola transformācijas mehānismu uz Cu un Cu/Al sakausējuma virsmas konstatēts, ka pirmā un trešā gadījumā notiek dehidrogenēšanas reakcija un veidojas aldehīdi un ketoni, bet otrs diols dehidrogenējās līdz nestabilam aldehīdam, kas ātri ciklizējas laktonā [15].

Pēdējā laikā γ -BL sintēzi no 1,4-BD Cu katalizatoru klātbūtnē pētīja arī N. Ichikawa ar līdzautoriem [16]. Tika konstatēts, ka vara aktivitāte ļoti mainās pēc modificēšanas ar ZnO, Al₂O₃ un ZrO₂. Vislielākā aktivitāte konstatēta katalizatoram ar CuO:ZnO:ZrO₂:Al₂O₃ = 6:1:2:2.

Pētot alifātisko 1,2- un 1,3-diolu pārvērtības kinētiku uz Cu/kizelgūra katalizatora, tika parādīts, ka diolu konversiju līdz nepiesātinātajam ketonam un aldehīdam (galaprodukti) limitē starpproduktu (hidroksi-okso savienojumu) rašanās ātrums [17]. 1,2-; 1,3- un 1,4-cikloheksāndiolu pārvērtības līdz hidroksi-okso savienojumiem (dehidrogenēšana līdz ketospirtiem) tika pētīta Cu un Cu/Al klātbūtnē [18]. Uz Pt/C katalizatora 280°C temperatūrā no dioliem galvenokārt rodas attiecīgie ketoni un laktoni, bet no 1,4-BD, THF, propanols un butanols [19].

1,3-propāndiola, 1,3-butāndiola, 3-metil-1,3-butāndiola, 2,4-pentāndiola un 2-metil-2,4-pentāndiola dehidratēšana tika pētīta katalizatora CeO₂ klātbūtnē 325-425°C temperatūrā [20]. Visos gadījumos izņemot 2-metil-1,3-propāndiolu nepiesātināto spirtu rašanās notikusi selektīvi. Uz TPR analīzes bāzes ir secināts, ka augsta selektivitāte ir saistīta ar redoks procesu Ce⁴⁺ - Ce³⁺.

Sato ar līdzautoriem pētīja 1,6-heksāndiola ciklizāciju, izmantojot katalītiskās sistēmas, kas satur CeO₂ ar dažādiem modifikātoriem MO_x (M= Mn (II), Al(III), Cr (III), Fe (II), Co (III), Ni (II), Zr (IV) [21]. Katalizators ar 20% Mn bija visaktīvākais ciklopentanona veidošanā (konversija 87,7%, selektivitāte 80,9%) 450°C temperatūrā:



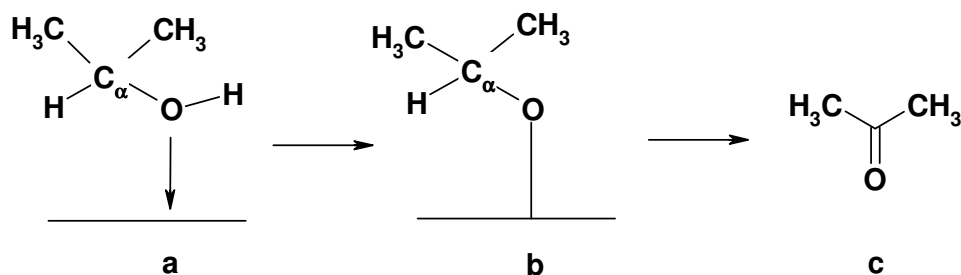
Blakus produkti - cikloheksanons, 1-heksanols, heksanāls. Autori atzīmēja, ka hidroksi aldehīda eksistence nebija pierādīta, bet bija atrasts ciklopentilmetanols, kas varētu rasties, dehidrējoties un dehidrogenējoties oksialdehīdam.

Ir zināms, ka katalizators CeO₂ raksturojas ar augstu aktivitāti 1,3-diolu selektīvā dehidratācijā. Lai saprastu reakcijas mehānismu, tika iztaisīti kvantu ķīmiskie pētījumi ar PIO metodi [22]. Pētījumu procesā bija konstatēta stipra mijiedarbība starp 1,3-butāndiolu un CeO₂ (111). Atbilstoši rēķiniem dehidratācija sākas ar H atoma aiziešanu no C2 1,3-diola molekulā, kas bija adsorbēta uz katalizatora tridentātu koordinācijas rezultātā.

Velāk autori [23] konstatēja, ka diolu dehidratācija, it sevišķi 1,3-butāndiols, ir ļoti atkarīga no katalizatora daļiņas izmēra. Reakcijas selektivitāte pārvērtībai līdz 3-butēn-2-olam un *trans*-2-butēn-1-olam palielinās ar daļiņu palielināšanos. Tajā pašā laikā 1,3-butāndiols transformācijai metanolā un etanolā ir labvēlīgāki mazi katalizatora graudi. 1,4-BD gadījumā ciklizācijas produktu veidošanās (THF un γ -BL) palielinās ar daļiņas samazināšanos, bet metanola un etanola veidošanās līdz ar to samazinās. Tas nozīmē, ka dehidratācija ir struktūru jūtīga reakcija: CeO₂ (111) oksīdam – lielās daļiņas ir aktīvie centri nepiesātināto spirtu veidošanai, blakus reakcijas katalizē citas kristālu šķautnes.

Ceolītu klātbūtnē 250-275°C temperatūrā 1,3-, 1,4- un 1,5-dioli dehidratējas un rodas nepiesātinātie un cikliskie ogļūdeņraži, nepiesātinātie spirti un furāni [24].

Dehidrogenēšanas reakcijas mehānisms uz metāliem un to oksīdiem ir plaši pētīts tikai monospirtiem [25-35], diolu gadījumā tādi dati ir ierobežoti. Piemēram, izopropanola dehidrogenēšanas reakcijas mehānisms uz niķeļa katalizatora virsmas attēlots 1.2. shēmā.



1.2. shēma. Izopropanola mijiedarbība ar niķeļa katalizatora virsmu.

Izopropanols sākumā adsorbējas uz metāla virsmas ar skābekļa elektronu pāra līdzdalību. (1.2. shēma **a**). Tad notiek O-H saites saraušana un virsmas alkoksīda veidošanās. (1.2. shēma **b**). Spriežot pēc IS spektra datiem, šis starpsavienojums ir pietiekoši stabils un C_α-H saite satrūkst tikai virs 613°C temperatūras, veidojot acetonu, kurš desorbējas no katalizatora virsmas (1.2. shēma **c**), pie kam acetona desorbcijas temperatūra ir zemāka par virsmas alkoksīda veidošanās temperatūru. Par lēnāko, reakciju limitējošo stadiju var uzskatīt grupas C_α-H ūdeņraža atoma atšķelšanu.

Pētot metanola, etanola un propanola adsorbciju uz Co un Cu oksīdu katalizatoriem ar infrasarkanās spektroskopijas (IS) un elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR)

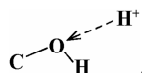
palīdzību, noskaidrots, ka dehidrogenēšanas reakcijas pirmajā stadijā radušies virsmas alkoksīdi veidojās ar Co^{2+} un Cu^{2+} jonu piedalīšanos. Seko virsmas kompleksu transformācija līdz aldehīdiem un ketoniem [25-27]. Par lēnāko, reakciju limitējošo stadiju uzskata $\text{C}_\alpha\text{-H}$ grupas ūdeņraža atoma atšķelšanu [30].

Divi iespējamie etanola dehidrogenēšanas reakcijas mehānismi tika izvērtēti arī ar kvantu ķīmijas metodēm. Pēc pirmās – katalizatora virsmas metāla un skābekļa joni sadarbojas atbilstoši ar OH grupas skābekli un ūdeņradi saskaņā ar koncertmehānismu. Pēc tam etoksigrupas α -ūdeņradis tuvojas virsmas protonam veidojot acetaldehīdu un molekulāro ūdeņradi. Otrs iespējamais reakcijas mehānisms paredz spirta OH grupas protona sadarbību ar virsmas O atomu un α -H protona - ar virsmas metālu, un abu protonu vienlaicīgu atšķelšanu [36, 37].

Alifātisko mono- un diolu dehidratācijas mehānisms tika pētīta ar pusempīriskām kvantu ķīmiskajām metodēm [11, 36-40]. Atbilstoši eksperimentiem 1,4-BD gadījumā kobalta katalizatora klātbūtnē notiek vienlaicīgi divas dehidratēšanas reakcijas (1.2. shēma) Dr. ķīm. M. Fleišers veica 1,4-BD un 2-HTHF (starpprodukts 2,3-DHF veidošanās reakcijā) dehidratācijas reakcijas kvantu ķīmiskos aprēķinus uz katalizatora virsmas skābajiem un bāziskajiem centriem, izmantojot AM1 metodi [11, 40]. Pētījumu rezultāti liecina, ka abu alkanolu gadījumā procesā piedalās gan skābie, gan bāziskie virsmas aktīvie centri.

Aprēķinos tika pieņemts, ka hidroksilgrupa, kas adsorbēta uz katalizatora skābā centra, piedalās oksonija tipa virsmas kompleksa veidošanā. 1,4-BD protonēšana, bija pierādīta diola dehidratēšanas reakcijā līdz THF heteropoliskābes $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ klātbūtnē šķidrā fāzē [41].

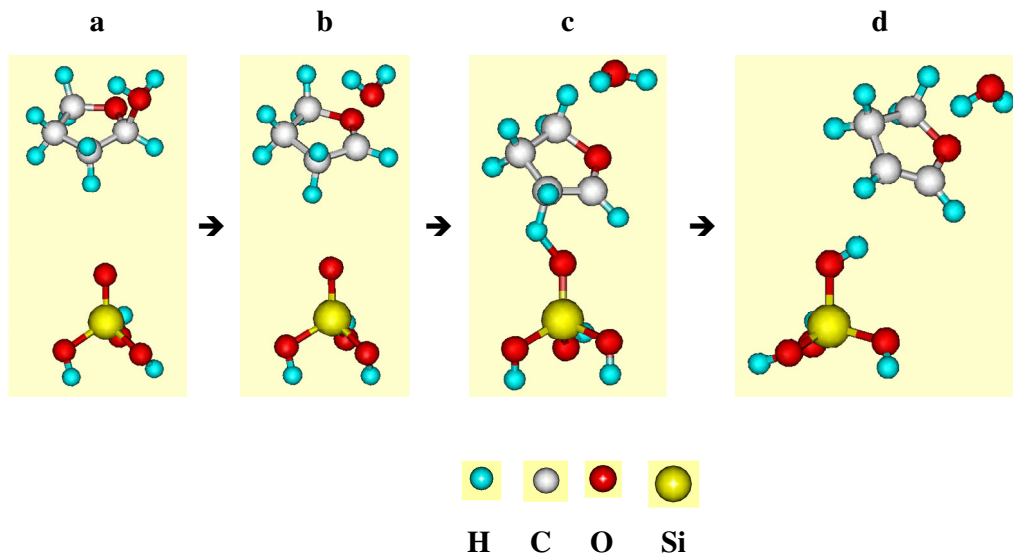
Protonēšanas reakcija tika simulēta ar H^+ jonu, virzītu uz O atomu gar C–O saiti



. Bāziskie centri, kas piedalās dehidratācijas procesā tika modelēti ar klasteri $(\text{HO})_3\text{SiO}^-$.

Alkanolu protonēšana selektīvi pavājina C-OH_2^+ grupas C–O saiti, un 2-THF molekulā tā notiek lielākā mērā, nekā 1,4-BD. Tādejādi alkanolu adsorbēšana uz skābajiem virsmas centriem atvieglo dehidratācijas reakciju. Kā rāda reakcijas sistēmas katalizators-reāģents aprēķini un to datorvizualizācija, protonēta 2-HTHF molekula tuvojas katalizatora bāziskajam centram un orientējas tādā veidā, kas nodrošina ūdens molekulas *trans*-eliminēšanu. Dažas 2-HTHF pārvērtību stadijas, kas noteiktas kvantu ķīmiskajos aprēķinos, parādītas 1.1. attēlā.

Darbā [11] ir apskatīta situācija, kad sākumstāvoklī attālums starp katalizatora bāzisko centru un CH₂ grupas *trans*-H-atomu (attiecībā pret OH grupu) protonētā 2-HTHF molekulā ir 3,238 Å (1.1. a att.).

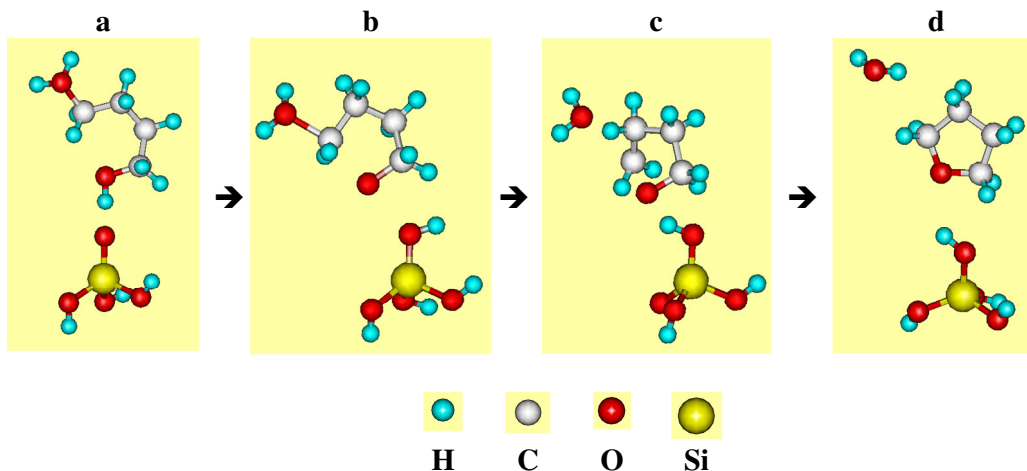


1.1. att. Protonētā 2-hidroksitetrahydrofurāna pārvērtība par 2,3-dihydrofurānu uz katalizatora bāziskajiem centriem

2-HTHF tuvošanās bāziskajam centram līdz 2,530 Å ierosina C(3)-H saites pavājināšanos (saites garums mainās no 1,123 līdz 1,139) un izraisa ūdens molekulas atšķelšanos (1.1. b att.). Tad veidojas nestabils komplekss starp reaģentu un katalizatora bāzisko centru ar C(3)...H un H...O (katalizatora bāziskā centra skābeklis) saišu garumiem 1,299 un 1,290 Å (1.1. c att.). Pēc saites C(3)...H šķelšanās rodas 2,3-DHF un virsmas hidroksilgrupa (1.1. d att.). Teorētiskie pētījumi liecina, ka 2,3-DHF varētu veidoties pēc saskaņotā mehānisma uz katalizatora virsmas klastera, kas satur skābu un bāzisku centru pāri.

Diola gadījumā, ja 1,4-BD oksonija jons tuvojas bāziskajam centram ar neprotonēto hidroksilgrupu (sākuma attālums ir 1,37 Å), tad, saskaņā ar aprēķiniem, tas noved pie THF veidošanās. Šajā gadījumā pēc hidroksilgrupas protona pārnese uz katalizatoru seko protonētās hidroksilgrupas atšķelšana, t.i., C-OH₂⁺ saites saraušana un līdz ar to molekulas dehidratācija (1.2. a att.). Tālāka saites rašanās starp skābekļa atomu un C atomu, no kura atšķēlās H₂O molekula, veido THF (1.2. d att.). Reakcijas siltums ir -676,190 kJ/mol.

Norādītās 1,4-BD pārvērtības noris bez aktivācijas barjerām. Par to liecina reakcijas siltuma izmaiņas procesa gaitā.



*1.2. att. Protonēta 1,4-butāndiols pārvērtība par tetrahidrofurānu
uz katalizatora bāziskajiem centriem*

Atbilstoši eksperimentiem ar 1,4-BD un 2-HTHF maisījumiem, uz alumosilikāta virsmas notiek konkurence starp šīm vielām par katalizatora aktīvajiem virsmas centriem. Alumosilikāta impregnēšana ar NaOH (apmēram $1,5 \cdot 10^{20}$ molekulas/g) šķīdumu izsauca 1,4-BD ciklizācijas samazināšanos 4-5 reizes, bet nemainīja 2-HTHF pārvērtību intensitāti. Tas deva pamatu domāt, ka protondonoru centru koncentrācija uz izmantotā katalizatora virsmas ir pietiekama, lai notiktu šī THF atvasinājuma dehidratācija pat pēc katalizatora inhibēšanas ar sārmu.

Kobalta katalizatorus plaši izmanto dažādos rūpnieciski svarīgos katalītiskos procesos, kā piemēram, Fišera –Tropša reakcijās [42-49] un naftas hidrodesulfurēšanai un krekīngam [50, 51]. Jāatzīmē, ka pēdējā laikā kobalta katalizatori izraisījuši lielu interesi zinātniski pētnieciskās iestādēs, kuras ir saistītas ar katalīzi. Šāda izvēle pamatojas ar kobalta katalizatoru augsto aktivitāti un selektivitāti, labo produktivitāti un samērā zemu cenu.

Kobalta katalizatorus izmanto arī toluola [52], α,β -nepiesātināto aldehīdu [27], acetona [53] un daudzu citu savienojumu hidrogenēšanai, izopropanola [54] un butāna [55] dehidrogenēšanai, kā arī spirtu un diolu, piemēram, oktanola [56] u.c. dehidratācijas, dehidrogenēšanas un ciklizācijas reakcijās.

Ir pārbaudīta dažādu kobalta sāļu (nitrāts, acetāts, hlorīds, sulfāts), šķīdinātāju (ūdens, metanols, etanols, propanols, butanols, acetons, tetrahidrofurāns,

dimetilformamīds) un katalizatora reducēšanas apstākļu ietekme uz katalizatora īpašībām [57] un konstatēts, ka labākā sāls ir $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, labākais šķīdinātājs – tetrahidrofurāns, ūdens, zemākie spirti un acetons, labākie reducēšanas apstākļi – zemāka reducēšanas temperatūra un ilgāks reducēšanas laiks.

Kā nesējus parasti izmanto kizelgūru [5-7, 58], silikagelu [45-47, 52, 57, 59] vai alumīnija oksīdu [48, 56, 59-61], retāk - TiO_2 [59, 62], ZrO_2 [55, 61], ceolītus [63, 64], MgO [7, 59, 65], aktīvo ogli [53].

Izplatītākā tāda tipa katalizatoru gatavošanas metode ir nesēja impregnēšana ar $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ šķīdumu [29, 48, 51, 52, 54, 55, 57, 60, 66], retāk izmanto jonu apmaiņas [64] izgulsnēšanas [12, 67, 68] vai līdzgulsnēšanas ar karbonātu [19, 28, 56] reakcijas. Taču gan impregnēšanai, gan izgulsnēšanas metodēm ir ievērojami trūkumi. Izgulsnēšanā ietilpst daudzas tehnoloģiskās stadijas: sāļu šķīdumu gatavošana, karbonātu izgulsnēšana, nogulšņu filtrēšana, mazgāšana ar ūdeni, žāvēšana un karsēšana mufeļkrāsnī. Katalizatora pagatavošanas tehnoloģija ir darba un laikietilpīga, saistīta ar lielu daudzumu notekūdeņu rašanos un toksisko kobalta savienojumu nokļūšanu kanalizācijā. Impregnēšanas tehnika ir vienkāršāka, bet karsējot izdalās toksiskie slāpekļa oksīdi. Pēc katalizatora masas izžāvēšanas, to karsē $\sim 400^\circ\text{C}$ un pirms reakcijas reducē līdz vajadzīgajam līmenim. 2,3-DHF sintēzei no 1,4-BD a/s „Grindeks” izmantoja butanola sintēzes katalizatoru, kas saturēja 40% kobalta (karbonāta un bāziskā karbonāta veidā) uz kizelgūra.

Fišera-Tropša reakcijas katalizatoru īpašību uzlabošanai plaši pētīta kobalta modificēšana ar Mn [5, 6], Zn [5, 8], Mg [7], Cu [5, 6, 52, 69-78], Pd [53, 79-88], Au [67, 89-91], Pt [42], Th [92], Ru [62, 79], Re [48], Zr [65]. Vairums autoru konstatē, ka kobalta katalizatora modificēšana samazina katalizatora optimālās reducēšanas un katalītiskās reakcijas temperatūru un paaugstina izejvielas konversiju un vēlamā produkta selektivitāti un iznākumu. Optimālā modificētāja koncentrācija ir ievērojami atkarīga gan no tā īpašībām, gan pētāmās reakcijas veida.

Teiktais ļauj domāt, ka dotajam promocijas darbam, kas veltīts jaunas racionālas kobaltsaturoša katalizatora iegūšanas tehnoloģijas izstrādei, varētu būt liela praktiskā nozīme ne tikai sakarā ar 2,3-DHF ražošanu, bet arī ar savu pozitīvo efektu citos svarīgos procesos.

Uz visa literatūras materiāla analīzes pamata, var spriest, ka atkarībā no diolu struktūras, kā arī katalizatoru dabas un to pagatavošanas metodes, diolu pārvērtības

rezultātā var rasties nepiesātinātie spirti, aldehīdi, ketoni, laktoni, furāna atvasinājumi, tajā skaitā 2,3-DHF. Diolu pārvērtības reakcijas šķidrā un tvaiku fāzē ir pētītas uz metālu un oksīdu saturošām katalītiskām sistēmām. 2,3-DHF iegūšanai vajadzīgi katalizatori, kas satur gan dehidrogenējošo, gan dehidratējošo komponentu, bet katalizatoru virsma - skābos un bāziskos centrus. Labākie 2,3-DHF iznākumi (80-84%) bija iegūti, izmantojot kobalta katalizatorus uz kizelgūra [5, 6] un kaolīna [10].

Kobalta katalizatorus parasti aktivē, reducējot ar H_2 400-500°C temperatūra 4-24 h. Iegūstot 2,3-DHF šķidrā fāzē, lai sasniegtu tik augstu temperatūru, katalizatoru reducē nevis reakcijas kolbā, bet gan speciālā reaktorā, kas sarežģī tehnoloģisko procesu. Bez tam mēs pierādījām, ka augstā temperatūrā rodas kubiskā kobalta forma, kas raksturojas ar zemāku aktivitāti, salīdzinot ar heksagonālo kristālisko formu.

Ņemot verā teikto, promocijas darbam bija divi galvenie uzdevumi: izstrādāt efektīvu katalizatora racionālu iegūšanas tehnoloģiju, izmantojot netradicionālas metodes, un radīt jaunu katalizatoru, kas reducējas relatīvi zemā temperatūrā, modificējot katalizatorus ar Au, Cu, Pd. Bija paredzēts pētīt katalizatoru fizikāli-ķīmiskos raksturojumus (fāžu sastāvu, metālu un oksīda fāžu saturu, virsmas morfoloģiju) un iegūšanas tehnoloģiskos parametrus (kobalta un modifikatora daudzumu un to attiecību, dehidratējošā komponenta un visa katalizatora aktivācijas režīmu).

2. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

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

Kā jau tika norādīts, 2,3-DHF iegūšanai izmantojami uz porcelāna, kizelgūra un kaolīna uznestie kobalta katalizatori. Arī a/s „Grindeks” ftorafūra ražošanā izmantoja Co/kizelgūra katalizatoru, bet tas neapmierināja ražotājus ne ar katalizatora iegūšanas un aktivācijas tehnoloģiju, ne ar 2,3-DHF iznākumu. Atbilstoši reakcijas shēmai (1.1. shēma) katalizatoram jābūt bifunkcionālam. Šai sakarā, izstrādājot jaunu aktīvu katalizatoru un tā pagatavošanas optimālu tehnoloģiju, darbā kā dehidrogenējošo komponentu izmantojām Co savienojumus, bet kā dehidratējošo sastāvdaļu – alumosilikātus un silikagelu.

Izstrādājot jauno katalizatoru, īpaša uzmanība tika pievērsta dehidratējošā komponenta dabai un tā aktivācijai.

2.1.1. Jaunā kobalta katalizatora, kas iegūts ar mehanokīmijas metodi, sastāva optimizēšana

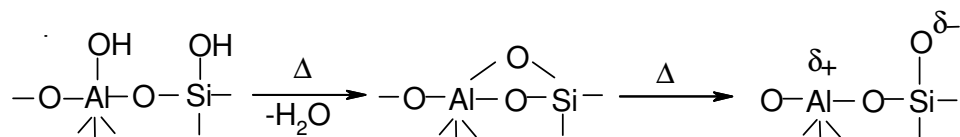
Lai atrastu kobalta katalizatoram piemērotāko dehidratējošo sastāvdaļu, tika pārbaudīti dažādi komponenti, tajā skaitā māli - cietās skābes, kuru priekšrocības ir stabilitāte, iespēja tos viegli atdalīt no reakcijas maisījuma, kā arī zemā cena.

Šajā darbā pētījām kaolīna, kaolinīta un montmorilonīta ietekmi uz kobalta katalizatora aktivitāti 2,3-dihidrofurāna sintēzē no 1,4-BD. Darbā tika izmantots porcelāna ražošanai paredzētais, bagātinātais Prosjanovas (Ukraina) kaolīns, kura galvenā sastāvdaļa ir minerāls kaolinīts. Tā sastāvs nav stingri stehiometrisks, bet aptuveni atbilst formulai $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Kā piemaisījumi konstatēti dzelzs oksīdi (0,6%), titāna oksīds (0,4%), kalcija oksīds (0,8%) un šķīstošie kalcija savienojumi (2,3%). Pārbaudīts arī firmas Acros kaolinīts $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ un montmorilonīts KSF.

Izmantotie māli ir atšķirīgi pēc savas struktūras - tiem ir tetraedriska (T) un oktaedriska (O) slāņu sakārtojums. Kaolinīts ir minerāls ar dioktaedrisko kristālisko struktūru 1:1 (T:O). Slāņi turas kopā ar ūdeņraža saišu palīdzību [93]. Montmorilonītam ir dioktaedriska kristāliska struktūra 2:1 (T:O:T), slāņi turas kopā ar Van der Vālsa spēku palīdzību.

Mālu termiskā apstrāde atkarībā no temperatūras var palielināt to virsmas skābumu vai sagraut to kristālisko struktūru, tādēļ to katalītiskā aktivitāte var ievērojami izmainīties [93-99].

Alumosilikātu termiskās apstrādes rezultātā notiek virsmas dehidratācija un veidojas jauni skābie un bāziskie centri. Šo procesu saskaņā ar [94] var izteikt sekojoši:



2.1. shēma. Alumosilikātu virsmas termiskās aktivācijas shēma.

Šī shēma attēlo Brensteda skābo centru skaita samazināšanos, un Luisa skābo centru, kā arī bāzisko virsmas centru skaita palielināšanos alumosilikātā dehidratācijas procesā temperatūras paaugstināšanas gaitā. Sākumā izdalās ūdens, kas saistīts ar koordinācijas saitēm, bet 550-600°C temperatūrā notiek virsmas dehidratācijas process un minerāla struktūras pārbūve. Kaolinīta gadījumā fāžu pārbūve ir saistīta ar oktaedru pāreju tetraedros un metakaolinīta rašanos. Metakaolinīta skābie centri ir koordinatīvi nepiesātinātie alumīnija atomi, molekulārā ūdens protoni un izolētās hidroksilgrupas.

Kā jau iepriekš atzīmēts, alumosilikātu termiskās apstrādes gaitā notika Brensteda skābo centru skaita samazināšanās. Tāpēc nesēja termiskās aktivēšanas labvēlīgā ietekme uz katalizatora aktivitāti varētu būt saistīta ar virsmas bicentrisku klasteru izveidošanos, kas ietver sevī skābos un bāziskos aktīvos centrus, jo atbilstoši M. Fleišera aprēķiniem dehidratācijas reakcijai ir vajadzīgi abu tipa centri.

Kaolīna, kaolinīta un montmorilonīta termiskās aktivācijas iespaids uz kobalta katalizatoru aktivitāti 2,3-dihydrofurāna sintēzē parādīts 2.1. un 2.2. tabulā.

2.1. tabula

Kobalta-kaolīna katalizatora aktivitāte 2,3-dihidrofurāna sintēzē, atkarībā no kaolīna termiskās apstrādes temperatūras

| Mālu aktivācijas temperatūra, °C | Īpatnējā virsma, m ² /g | Reducēšanas temperatūra, °C | 2,3-DHF | | | THF | | |
|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------|---|---|-------------|---|--|
| | | | Iznākums, % | Produktivitāte g/(g _{kat.} ·h) | Īpatnējā aktivitāte g/(m ² ·h) | Iznākums, % | Produktivitāte g/(g _{kat.} ·h) | Īpatnējā aktivitāte, g/(m ² ·h) |
| 700 | 23,8 | 440 | 43 | 2,0 | 0,08 | 12 | 0,6 | 0,02 |
| | 23,8 | 480 | 62 | 3,8 | 0,16 | 15 | 1,0 | 0,04 |
| | 23,8 | 500 | 56 | 2,6 | 0,11 | 23 | 1,1 | 0,05 |
| 750 | 24,6 | 465 | 68 | 4,5 | 0,18 | 13 | 0,9 | 0,04 |
| | 24,6 | 490 | 67 | 4,3 | 0,17 | 15 | 1,0 | 0,04 |
| 820 | 24,1 | 470 | 43 | 2,2 | 0,09 | 28 | 1,5 | 0,06 |
| | 24,1 | 490 | 63 | 3,2 | 0,13 | 22 | 1,2 | 0,05 |
| | 24,1 | 525 | 40 | 1,6 | 0,07 | 23 | 1,0 | 0,04 |

2.2. tabula

Katalizatora aktivitāte 2,3-dihydrofurāna sintēzē, atkarībā no mālu dabas un termiskās apstrādes temperatūras

| Mālu aktivācijas temperatūra, °C | Īpatnējā virsmā, m ² /g | Reducēšanas temperatūra, °C | 2,3-DHF | | | THF | | |
|---|--|-----------------------------------|----------------|---|---|----------------|---|---|
| | | | Iznākums, % | Produkti- vitāte g/(g _{kat.} ·h) | Īpatnējā aktivāte g/(m ² ·h) | Iznākums, % | Produkti- vitāte g/(g _{kat.} ·h) | Īpatnējā aktivāte g/(m ² ·h) |
| Co-kaolinīta katalizators | | | | | | | | |
| 120 | 22,7 | 490 | 35 | 2,3 | 0,10 | 16 | 1,1 | 0,05 |
| | 22,7 | 520 | 36 | 2,3 | 0,10 | 14 | 1,0 | 0,04 |
| 300 | 24,1 | 470 | 55 | 3,6 | 0,15 | 18 | 1,2 | 0,05 |
| | 24,1 | 490 | 34 | 2,2 | 0,09 | 18 | 1,2 | 0,05 |
| 400 | 23,5 | 480 | 46 | 3,0 | 0,13 | 18 | 1,2 | 0,05 |
| | 23,5 | 500 | 57 | 3,7 | 0,16 | 22 | 1,4 | 0,06 |
| 550 | 25,4 | 410 | 43 | 2,8 | 0,11 | 11 | 0,7 | 0,03 |
| | 25,4 | 375 | 43 | 2,8 | 0,11 | 13 | 0,9 | 0,04 |
| 750 | 24,9 | 380 | 69 | 4,2 | 0,17 | 10 | 0,6 | 0,02 |
| | 24,9 | 390 | 34 | 2,3 | 0,09 | 7 | 0,5 | 0,02 |
| | 24,9 | 480 | 65 | 4,9 | 0,20 | 20 | 1,8 | 0,07 |
| | 24,9 | 500 | 66 | 5,2 | 0,21 | 23 | 1,9 | 0,08 |
| | 24,9 | 520 | 68 | 5,7 | 0,23 | 19 | 1,6 | 0,06 |
| 870 | 25,9 | 370 | 23 | 1,5 | 0,06 | 11 | 0,7 | 0,03 |
| | 25,9 | 400 | 29 | 1,9 | 0,07 | 14 | 0,9 | 0,03 |
| Co-montmorilonīta katalizators | | | | | | | | |
| 110 | 15,1 | 490 | 10 | 0,6 | 0,04 | 17 | 1,1 | 0,07 |
| | 15,1 | 520 | 8 | 0,6 | 0,04 | 11 | 0,8 | 0,06 |
| 750 | 18,7 | 420 | 69 | 4,5 | 0,24 | 14 | 0,9 | 0,06 |
| | 18,7 | 445 | 62 | 4,0 | 0,21 | 14 | 0,9 | 0,05 |

Visi izmantotie alumosilikāti, neskatoties uz atšķirīgo ķīmisko sastāvu un kristāliskā režģa uzbūvi, ir ar salīdzināmu virsmas lielumu (15-24 m²/g). Kobalta katalizatoru, kas gatavoti no Co₃O₄ un šiem, 110-120⁰C temperatūrā žāvētajiem, māliem, aktivitāte 2,3-DHF sintēzē visos gadījumos bija zema un nepārsniedza 35%. Visu trīs alumosilikātu termiskā apstrāde labvēlīgi ietekmēja katalizatoru aktivitāti. Optimālie rezultāti iegūti uz alumosilikātiem, kas izkarsēti 750⁰C temperatūrā. Termiskās apstrādes gaitā alumosilikātu īpatnējā virsma palielinājās par 0,7-3,6 m²/g. Tālāka termiskās apstrādes temperatūras paaugstināšana noveda pie procesa rādītāju pazemināšanās.

Kobalta katalizatora optimālā reducēšanas temperatūra ir atkarīga no alumosilikāta dabas. Kaolīna un kaolinīta gadījumā tā ir 465-520⁰C, bet montmorilonītam tā ir zemāka (420⁰C).

Kā izriet no 2.1. un 2.2. tabulas datiem, 2,3-DHF iznākums no 1,4-BD uz visiem Co/alumosilikāta katalizatoriem, aktivētiem 750⁰C temperatūrā, ir līdzīgs un sastāda 66-69%. Augstākā katalizatora produktivitāte 5,7 g/(g_{kat}·h) un īpatnējā aktivitāte 0,23 g/(m²·h) sasniegta uz kaolinīta, taču tā sasniegta pie ievērojami augstākas reducēšanas temperatūras (520⁰C), kā maksimums 4,5 g/(g_{kat}·h) un 0,2 g/(m²·h) uz kaolīna (465⁰C) un montmorilonīta (420⁰). Katalizatora augstāka produktivitāte un specifiskā aktivitāte uz kaolinīta varētu norādīt uz optimālāku virsmas aktīvo centru izvietojumu uz tā, salīdzinājumā ar kaolīnu un montmorilonītu. Tālākiem pētījumiem kā lētākais un Latvijā pieejamākais materiāls tika izvēlēts kaolīns.

2.1.2. Kobalta-kaolīna katalizatora aktivācija ar minerālskābēm

Regulējot skābo centru (Brensteda un Luisa) dabu un to aktivitāti, var nodrošināt reakcijas norisi vēlamajā virzienā. Skābo katalizatoru selektivitātes regulēšanai izplatīts paņēmiens ir aktīvāko skābo centru neitralizācija ar bāzēm (NaOH, Na₂CO₃, amīniem). Uz stipri skābiem katalizatoriem (alumosilikātiem, ceolītiem) notiek krekinga un skeleta izomerizācijas reakcijas, bet uz vidēji skābiem (Al₂O₃) katalizatoriem – spirtu dehidratācija un dubultsaišu migrācija [32]

Spirtu dehidratācija ir viens no senākajiem katalītiskajiem procesiem, kas pazīstams jau no 18. gs. beigām. Tā ir tipiska skābā katalīze, jo to paātrina skābie oksīdi un sāļi, tādi kā Al₂O₃, WO₃, ThO₂, TiO₂, alumosilikāti, alumofosfāti u.c. Par reakcijas aktīvajiem centriem biežāk uzskata Luisa skābos centrus un dehidratāciju – par divstadiju procesu, kura pirmajā stadijā no divām spirta molekulām, atšķeļas ūdens un veidojas ēteris, bet

otrajā stadijā atšķeļas vēl viena ūdens molekula un rodas C_nH_{2n} , kaut gan nav izslēdzams arī vienstadijas process [33].

Uz bāziska (CaO) un elektronu (ZnO) tipa oksīdiem raksturīga aldehīda vai ketona veidošanās. Tātad, pēc spirta dehidratācijas produktu rakstura var spriest par katalizatora virsmas dabu.

Rūpniecībā 1,4-BD dehidratācijas-ciklizācijas reakciju līdz THF paātrina minerālskābju klātbūtne (H_2SO_4 , H_3PO_4) [100, 101]. Alumosilikātu Brensteda un Luisa skābo centru koncentrāciju parasti regulē, apstrādājot nesēju ar dažādām skābēm (HCl , HF , H_3PO_4) [102-105]. Apstrāde ar atšķaidītām neorganiskām skābēm veicina katjonu apmaiņu ar H^+ un palielina skābo centru koncentrāciju uz katalizatora virsmas. Iedarbojoties ar koncentrētām skābēm, notiek alumīnija jonu izvadīšana no katalizatora un darbojošos poru rādiusa un tilpuma palielināšanās. Tādējādi tiek regulēts katalizatora skābums un optimizēta aktīvās virsmas struktūra.

Autori [12, 106, 107] parādīja, ka porcelāna apstrādes rezultātā ar konc. sālsskābi, Co katalizatora katalītiskā aktivitāte 1,4-BD dehidratācijas reakcijā pieaug no 26 līdz 86%, apstrāde ar NaOH samazina porcelāna dehidratējošo spēju 3-4 reizes.

Tika pētīta Co-kaolīna katalizatora aktivācija ar skābēm (2.3. tab.).

2.3. tabula

Kaolīna apstrādes ar skābi ietekme uz 1,4-butāndiola pārvērtībām

50% kobalta-kaolīna katalizatora klātbūtnē

| Nr. p. k. | Skābe, mas.% | Reducēšanas temperatūra, °C | Produktu saturs reakcijas maisījumā, mas.% | | 2,3-DHF | |
|-----------|------------------------------------|-----------------------------|--|-----|-------------|----------------------------|
| | | | 2,3-DHF | THF | Iznākums, % | Produktivitāte, g/g kat.·h |
| 1. | Bez skābes | 400 | 62 | 29 | 14 | 0,9 |
| 2. | | 350 | 66 | 28 | 11 | 0,7 |
| 3. | | 450 | 69 | 25 | 25 | 1,5 |
| 4. | 4% HCl | 360 | 1 | 91 | 0 | 0 |
| 5. | | 410 | 30 | 70 | 7 | 0,3 |
| 6. | | 440 | 1 | 87 | 0 | 0 |
| 7. | 2% H ₃ BO ₃ | 470 | 24 | 15 | 5 | 0,2 |
| 8. | | 450 | 25 | 5 | 8 | 0,1 |
| 9. | | 495 | 80 | 9 | 18 | 0,7 |
| 10. | 6% H ₃ PO ₄ | 440 | 68 | 25 | 15 | 1,0 |
| 11. | | 465 | 73 | 18 | 31 | 2,0 |
| 12. | | 490 | 77 | 17 | 35 | 2,3 |
| 13. | 10% H ₃ PO ₄ | 465 | 79 | 16 | 68 | 4,5 |
| 14. | | 490 | 77 | 18 | 67 | 4,3 |
| 15. | 20% H ₃ PO ₄ | 490 | 73 | 20 | 39 | 2,3 |
| 16. | | 510 | 70 | 21 | 58 | 3,8 |
| 17. | 30% H ₃ PO ₄ | 470 | 74 | 20 | 62 | 4,1 |
| 18. | | 490 | 70 | 21 | 53 | 3,6 |

Kā redzams no 2.3. tabulas, katalizatora apstrāde ar sālsskābi un borskābi samazina 2,3-DHF iznākumu. Apstrāde ar fosforskābi palielina kā 2,3-DHF iznākumu, tā arī katalizatora produktivitāti šai procesā, pie kam optimālie rezultāti sasniegti pie fosforskābes koncentrācijas 10 mas.% no katalizatora masas un

reducēšanas temperatūras 465-490°C. Kaolīna apstrāde ar H_3PO_4 parāda, ka paskābināšana ievērojami izmaina 1,4-BD pārvērtības selektivitāti.

2.1.3. Kobalta daudzuma un katalizatora reducēšanas temperatūras ietekme uz 2,3-dihidrofurāna veidošanos.

Optimālā kobalta daudzuma noteikšanas rezultāti Co-kaolīna katalizatorā doti 2.4. tabulā. Darbs bija izpildīts kopā ar A. Ļebedevu. Tika pagatavotas katalītiskās sistēmas ar 10, 20, 30, 40 un 50% kobalta saturu uz kaolīna. Kaolīns tika karsēts 750°C temperatūrā un apstrādāts ar 10% H_3PO_4 . Katalizatori tika gatavoti, izmantojot mehanoķīmiju, tas ir, vienu no netradicionālām metodēm, kas vienkāršo pagatavošanas tehnoloģiju un praktiski nepiesārņo apkārtējo vidi. Kā kobaltu saturošo komponentu izmantojām kobalta oksīdu – Co_3O_4 , kuru rūpīgi sajauc ar izkarsēto kaolīnu un iegūto maisījumu uz 15 minūtēm ievietoja vibratorā (1420 apgr./min., ekscentrs – 9 mm).

Kā redzams no 2.4. tabulas, labākos 2,3-DHF veidošanās rezultātus (iznākumu 84 %, produktivitāti 5,3 g/(g_{kat}·h)) esam sasnieguši kobalta koncentrācijas intervālā 20-50% (6., 14. mēģ.). Samazinot kobalta saturu līdz 30%, optimālā reducēšanas temperatūra paaugstinās līdz 500°C. Pie 20% Co satura optimālā reducēšanas temperatūra ir 510°C, pie 10% Co labi rezultāti nav sasniegti. Tātad, samazinot kobalta saturu katalizatorā, pieaug tā optimālā reducēšanas temperatūra. Stabilus 2,3-DHF iznākumus un produktivitāti var sasniegt, ja kobalta saturs katalizatorā ir 30-50% robežās.

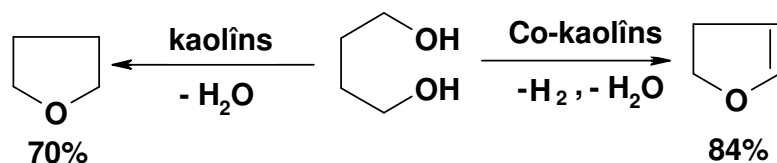
Uz kobalta oksīda bez dehidratējošā komponenta (2.4. tab., mēģ. 16.-18.), tāpat kā uz Co-kaolīna katalizatora, galvenie reakcijas produkti ir 2,3-DHF un THF, taču 2,3-DHF iznākums un produktivitāte ir ievērojami zemāki. Uz 440°C temperatūrā reducēta Co_3O_4 , 2,3-DHF saturs reakcijas produktos sasniedz 80%, tātad reakcija norit selektīvi, bet mazproduktīvi. Oksīdu reducēšanas temperatūru paaugstinot līdz 470°C, produktivitāte ievērojami pieaug, bet pieaug arī blakusprodukta – THF veidošanās.

2,3-Dihydrofurāna iznākuma un produktivitātes atkarība no kobalta satura

katalizatorā un tā reducēšanas temperatūras

| Nr. p. k. | Co saturs, mas. % | Reducēšanas temperatūra, °C | 2,3-DHF | |
|-----------|--------------------------------|-----------------------------|-------------|--|
| | | | Iznākums, % | Produktivitāte, g/(g _{kat.} ·h) |
| 1. | 10 | 490 | 37 | 2,3 |
| 2. | | 520 | 39 | 2,5 |
| 3. | | 535 | 38 | 2,4 |
| 4. | 20 | 470 | 37 | 2,4 |
| 5. | | 490 | 62 | 4,0 |
| 6. | | 510 | 84 | 5,3 |
| 7. | 30 | 460 | 69 | 4,3 |
| 8. | | 475 | 77 | 4,5 |
| 9. | | 500 | 80 | 4,9 |
| 10. | 40 | 450 | 70 | 4,6 |
| 11. | | 470 | 79 | 5,2 |
| 12. | | 485 | 75 | 5,3 |
| 13. | 50 | 470 | 60 | 3,4 |
| 14. | | 480 | 82 | 5,3 |
| 15. | | 490 | 78 | 5,2 |
| 16. | Co ₃ O ₄ | 440 | 17 | 0,4 |
| 17. | | 470 | 15 | 2,0 |
| 18. | | 500 | 9 | 0,6 |

Tādējādi, 1,4-BD dehidratējoša katalizatora klātbūtnē šķidrā fāzē selektīvi pārvēršas THF (2.2. shēma), bet bifunkcionālās sistēmas kobalts-kaolīns gadījumā reakcijas mehānisms un līdz ar to arī selektivitāte krasi mainās un veidojas galvenokārt 2,3-DHF:



2.2. shēma. 1,4-Butāndiola pārvērtības uz dehidratējoša un dehidrogenējoša-dehidratējoša katalizatora

2.2. KOBALTA KATALIZATORA MODIFICĒŠANA AR PĀREJAS METĀLIEM

Ir zināms, ka otra metāla - Pt [42], Th [92], Ru [62, 79], Pd [80], Cu [70] – kā modificētāja pievienošana kobaltam pazemina tā reducēšanas temperatūru un paaugstina aktivitāti. Šai darbā tika pētīta kobaltsaturošā katalizatora modificēšana ar zeltu, varu, palādiiju un tās iespāids uz katalizatora īpašībām 2,3-DHF sintēzes reakcijā no 1,4-BD.

2.2.1. Modificēšana ar zeltu

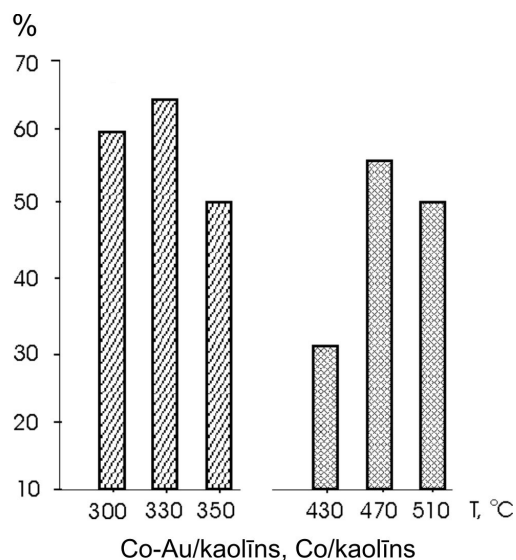
Zelts ilgi tika uzskatīts par ķīmiski inertu elementu un tikai pēdējā laikā, iespējams, pateicoties sasniegumiem heterogēnās katalīzes jomā, šis uzskats kardināli mainās. Pirmais mēģinājums novērtēt zelta katalītiskās īpašības heterogēnajā katalīzē parādījās darbos [89, 90]. Tika parādīts, ka zelta pievienošana metālu oksīdiem paaugstina to aktivitāti virknei rūpnieciski svarīgu reakciju, piemēram tādu, kā oglekļa oksīda konversija zemas temperatūras apstākļos [90].

OSI katalītiskās sintēzes laboratorijā noskaidrojām, ka ar izgulsnēšanas metodi uznestā kobalta katalizatora modificēšana ar zeltu labvēlīgi iespaido 2,3-DHF sintēzi, jo ne tikai pazemina kobalta reducēšanas temperatūru, bet paaugstina arī procesa selektivitāti [9, 10]. Pirms mūsu darba nebija informācijas par katalizatora reducēšanas temperatūras optimizācijas nepieciešamības iemesliem uz Co-kaolīna un Co-Au-kaolīna katalizatoru piemēra, nebija noskaidrots katalizatora aktīvās fāzes sastāvs, kā arī kobalta metāliskās un jonogēnās fāzes iespējama līdzdalība 1,4-BD katalītiskajās pārvērtībās.

Gatavojot katalizatoru Šveices firmas „Contraves” automātiskajā reaktorā „Contalab” ar visu parametru kontroli (temperatūra, padeves ātrums, maisīšanas ātrums), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ šķīdumam pievienoja nātrija karbonātu, izgulsnējot kobalta karbonātu. Modificētos paraugus ieguva, līdzgulsnējot karbonātus 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. Nogulsnes izmazgāja un izžāvēja 120°C temperatūrā. Kvalitatīvi jaunus Co un Co-Au katalizatorus pagatavoja vibratorā, mehāniski samaisot iegūtās nogulsnes ar kaolīnu [91].

Galvenie reakcijas produkti bija 2,3-DHF, THF un neidentificētas sveķveidīgas vielas. Aprakstītajos apstākļos 1,4-BD pārvērtības pakāpe parasti bija 100%. Mēģinājumos, kuros kā dehidrogenējošo komponentu izmantoja kobalta kubisko modifikāciju (Co^{kub}), 1,4-BD pārvērtības pakāpe samazinājās līdz 8%, bet 2,3-DHF iznākums pat trīs reizes. Masas balance abos gadījumos bija $\geq 95\%$.

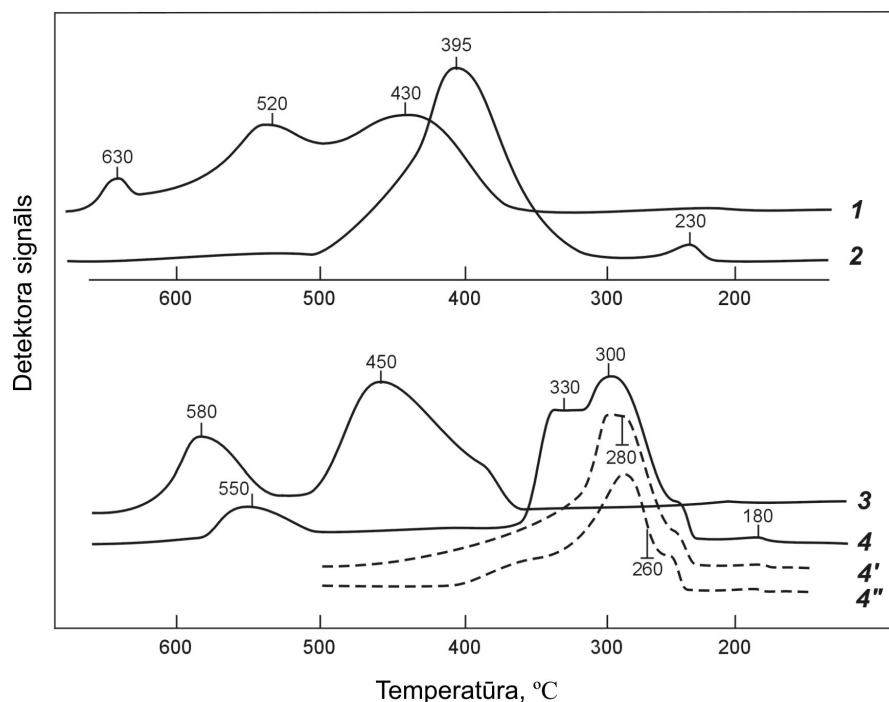
2,3-DHF iznākums no 1,4-BD, atkarībā no katalizatora reducēšanas temperatūras, parādīts attēlā 2.1. Pētāmie katalizatora paraugi saturēja 40%Co, 4% Au, 56% kaolīna un 40% Co, 60% kaolīna.



2.1. att. 2,3-Dihidrofurāna iznākuma atkarība no katalizatoru sastāva un tā reducēšanas temperatūras.

No attēla redzams, ka ar zeltu modificētā katalizatora reducēšanas temperatūra ir zemāka kā nemitificētā. Tas atbilst analoga parauga reducēšanas programmētā temperatūras režīmā (TPR) iegūtajiem analīzes rezultātiem. Co-kaolīna katalizatora

gadījumā (2.2. att., 1. līkne) novēro 3 maksimumus temperatūras intervālā 430-630°C, bet zelta klātbūtnē iegūti maksimumi 395 un 230°C temperatūrā (2.2. att., 2. līkne).



2.2. att. TPR spektri kobalta-kaolīna (līknes 1, 3) un kobalta-zelta-kaolīna (2, 4, 4', 4'') katalizatoriem

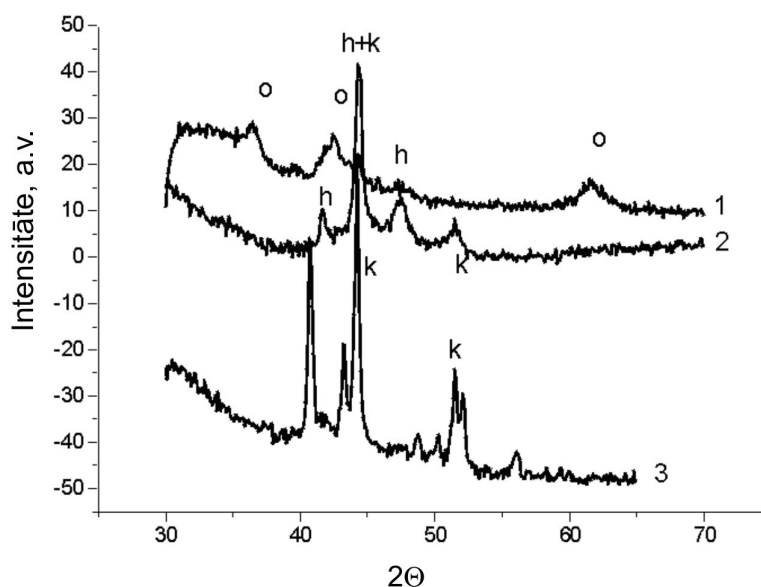
Analogu likumību novēro arī tai katalizatoru grupai, kura netiek izkarsēta gaisā līdz 400°C (karbonāts netiek pārvērsts oksīdā), bet tikai izžāvēts 120°C temperatūrā (3. un 4. līkne). Šai gadījumā, reducējot modificēto katalizatoru, augstās temperatūrās (550°C) parādās tikai neliela smaile, tātad ekonomiskāk tiek izmantota katalizatora aktīvā fāze, jo neveidojas grūti reducējamie Co silikāti un alumināti. Reducējot modificēto katalizatoru pie zemākas temperatūras (4', 4'' līknes) smailes kļūst platākas. Tas nozīmē, ka reducēšanas process norit lēnāk un reducēšanai nepieciešams ilgāks laiks.

Šķiet, ka kobalta modificēšana ar zeltu izraisa jaunas fāzes veidošanos, kura reducējas zemākās temperatūrās, un praktiski tiek izslēgta kobalta mijiedarbība ar dehidratējošo komponentu un kobalta aluminātu un silikātu veidošanās. Līdzīga smaile novērota arī analizējot Au/Co₃O₄ [108].

No TPR spektra izriet, ka gan nemodificētais, gan modificētais kobalta katalizators netiek reducēts pilnīgi, un autori [109, 110] uzskata, ka tas var notikt gan sīku daļiņu, gan kobalta alumosilikāta veidošanās dēļ.

Mūsu pētījumi parādīja, ka kobalta modificēšana ar zeltu izsauc arī 2,3-DHF veidošanās reakcijas aktivitātes un selektivitātes pieaugumu, kura, kā redzams no 2.1. att., ir ļoti atkarīga no reducēšanas temperatūras. 2,3-DHF iznākuma maksimumu Co-kaolīna katalizators uzrāda reducēšanas temperatūrā 470°C (57%), bet Co-Au-kaolīna 330°C (66%). Tātad modificējot ar zeltu kobalta optimālā reducēšanas temperatūra pazeminās par 140°C, bet 2,3-DHF iznākums pieaug par 9%.

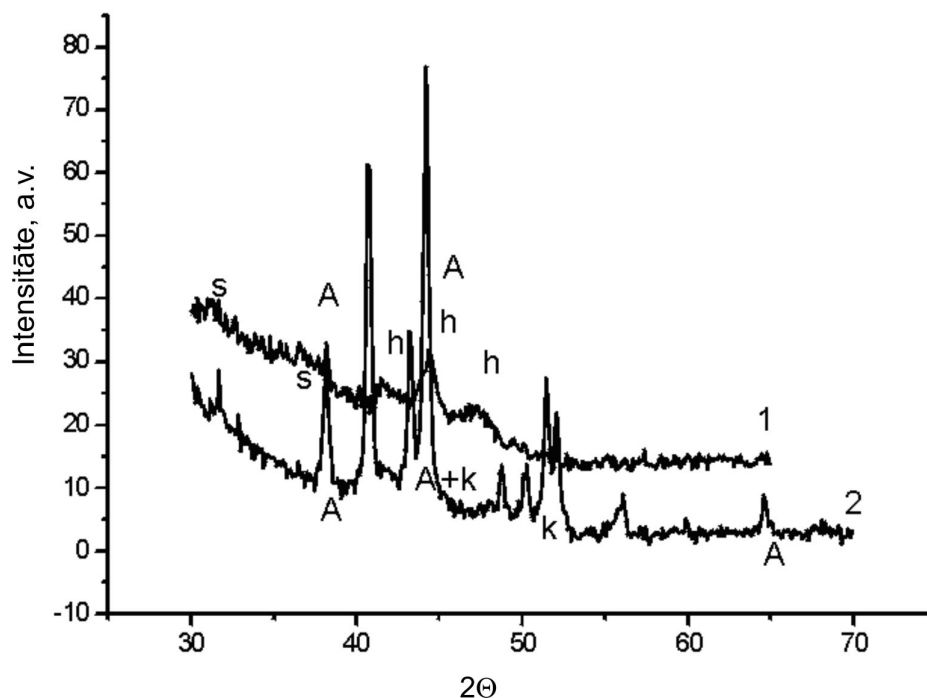
Pētot sintezētos katalizatorus ar rentgenfāžu analīzes metodi (XRD) ar difraktometru URD-6, konstatēts, ka, reducējot Co-kaolīna katalizatoru 340°C temperatūrā, veidojas CoO (2.3. att., 1. līkne).



2.3. att. XRD spektri pēc kobalta-kaolīna katalizatora reducēšanas 340° (1), 470° (2) un 650° (3) temperatūrā. Apzīmējumi: o – CoO, k un h – kobalts ar kubisku vai heksagonālu struktūru.

Reducējot paraugu 470°C temperatūrā, veidojas metāliskais kobalts gan ar heksagonālo (Co^{hex}), gan kubisko (Co^{kub}) struktūru (2.3. att., 2. līkne). Paaugstinot reducēšanas temperatūru līdz 650°C, Co^{kub} daļiņu izmērs palielinās līdz 400Å, bet Co^{hex} daļiņu vidējais izmērs samazinās līdz ~ 50Å (2.3. att., 3. līkne).

340°C temperatūrā reducētā Co-Au-kaolīna parauga XRD spektrs (2.4. att., 1. līkne) satur tikai metāliskā kobalta ar heksagonālo struktūru nanofāzes ($\delta = 60\text{\AA}$) līnijas [111] un zeltu ar daļiņu vidējo izmēru $\sim 250\text{\AA}$ [112].



2.4. att. Kobalta-zelta-kaolīna paraugu XRD spektri, pēc to reducēšanas 340°C (1) un 650°C (2) temperatūrā. Apzīmējumi: k un h – kobalts attiecīgi ar kubisko vai heksagonālo struktūru; A - zelts; s - savienojuma CoAlSiO zīmes un bez apzīmējuma – alumosilikāts.

No difraktogrammas (2.4. att., 2. līkne) izriet, ka pēc Co-Au-kaolīna parauga reducēšanas 650°C temperatūrā, metāliskā kobalta daudzums pieaug, daļiņas aglomerizējas un to izmērs pieaug līdz 450Å. Šajos apstākļos pārsvarā veidojas kobalts ar kubisko struktūru, un režģa parametru $a = 3,5447\text{\AA}$ [113].

Pašlaik vēl nav pilnīgi noskaidrota metāliskā kobalta un kobalta jonu loma dehidrēšanas reakcijās. Literatūrā ir ziņots, ka joniem ir ievērojama loma dehidrogenēšanas reakcijās [114]. Cikloheksanola gadījumā dehidrogenēšana uz metāliskā kobalta metāla oksīda klātbūtnē veicina blakusprodukta – cikloheksēna veidošanos [115].

Dažādās temperatūrās (340, 470 un 650°C) reducēto paraugu XRD analīzes saskan ar literatūras [116] datiem, ka kobalta līdzsvara stāvoklis temperatūrā zemākā par 450°C ir galvenokārt Co^{hex} , bet augstākās temperatūrās – Co^{kub} . Tā kā zelta klātbūtnē kobalts reducējas zemākā temperatūrā (330°C), reducētais paraugs satur tikai Co^{hex} fāzi.

XRD analīžu rezultāti un 2,3-DHF iznākuma pieaugums, modificējot kobalta katalizatoru ar zeltu, ļauj uzskatīt, ka pētāmās reakcijas selektivitāte ir atkarīga no kobalta metāliskās fāzes struktūras. 2,3-DHF iznākums un katalizatora produktivitāte Co-kaolīna un Co-Au-kaolīna katalizatoriem norāda, ka Co^{hex} ir labāk piemērots 2,3-DHF veidošanai kā Co^{kub} (2.5. tabula).

2.5. tabula

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

| 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 | $\text{Co}^{\text{hex}} + \text{Co}^{\text{kub}}$ | 57 | 11 | 3,7 |
| Co-Au-kaolīns* | 650 | Co^{kub} | 25 | 10 | 1,6 |

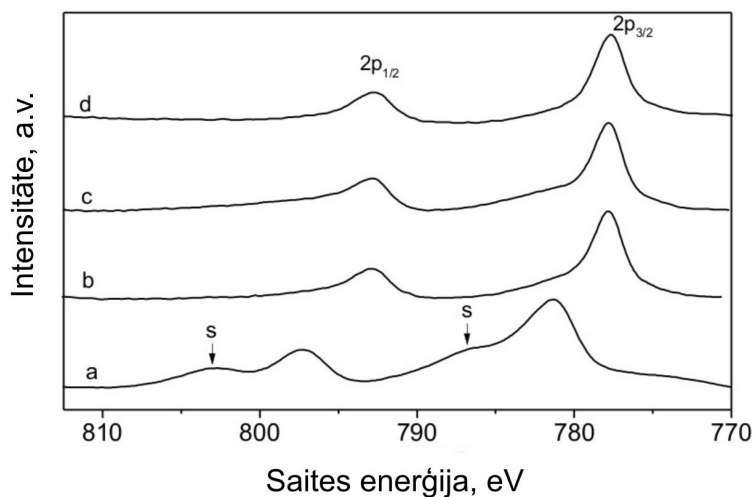
*1,4-Butāndiola konversija ir 82%, 2,3-dihydrofurāna veidošanās selektivitāte 30%

Katalizatora produktivitātes zemā vērtība reducētajam 650°C Cu-Au-kaolīna katalizatoram, kurš satur tikai Co^{kub} , var būt saistīta gan ar šīs fāzes zemo aktivitāti, gan ar tā daļiņu aglomerizāciju līdz 450Å. Agrāk bija norādīts, ka kubiskais kobalts ir mazāk aktīvs par heksagonālo arī Fišera-Tropša reakcijā [61].

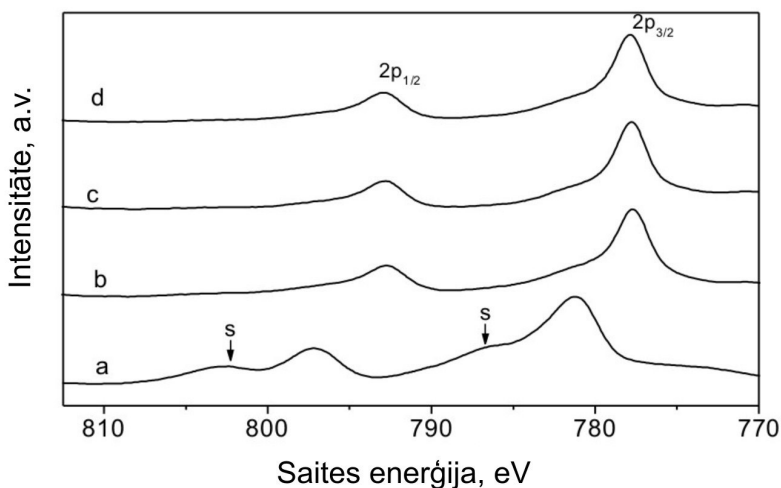
Tātad, mēs pirmoreiz parādījām, ka Co katalizatora aktivitāte ir atkarīga no metāla kristāliskās formas. 2,3-DHF sintēzei no 1,4-BD labvēlīgākā ir heksagonālā forma.

Lai izskaidrotu neparasto eksperimentālo faktu - maksimumu 2,3-DHF iznākumam atkarībā no katalizatora reducēšanas temperatūras (2.1. att.), katalizatora virsmu pētīja ar rentgenfotoelektronu spektroskopijas (XPS) palīdzību ar spektrometru VG Scientific ESCALAB-210 (Polijas ZA Fizikālās ķīmijas institūtā).

Tika konstatēts, ka Co-kaolīna (2.5. att.) un Co-Au-kaolīna (2.6. att.) XPS spektros nereducētajam paraugam parādās smailes 781,3 eV, kuras kopā ar satelītiem norāda uz Co^{2+} klātbūtni (a. līkne). Pēc reducēšanas $\text{Co}2p_{3/2}$ smailes saites enerģija (SE) samazinās līdz $\sim 777,8$ eV, tas ir, līdz saites enerģijai (SE), kas raksturīga uznestajam metāliskajam kobaltam [110, 117].



2.5. att. Kobalta-kaolīna katalizatora XPS spektri Co 2p apgabalā. Apzīmējumi: a - nereducēts paraugs, b - paraugs reducēts 450°C, c - 470°C, d - 490°C temperatūrā.



2.6. att. Kobalta-zelta-kaolīna katalizatora XPS spektri Co 2p apgabalā. Apzīmējumi: a - nereducēts paraugs, b - paraugs reducēts 310°C, c - 330°C, d - 350°C temperatūrā.

XPS spektri (2.6. tab., 2.5. un 2.6. att.) norāda, ka reducēšana nenotiek pilnīgi un daļa Co^{+2} saglabājas uz katalizatora virsmas arī pēc reducēšanas. Metāla smaiļu laukuma attiecība pret $\text{Co } 2p_{3/2}$ smaiļu kopīgo laukumu tika lietota kā katalizatora reducēšanas pakāpes raksturlielums.

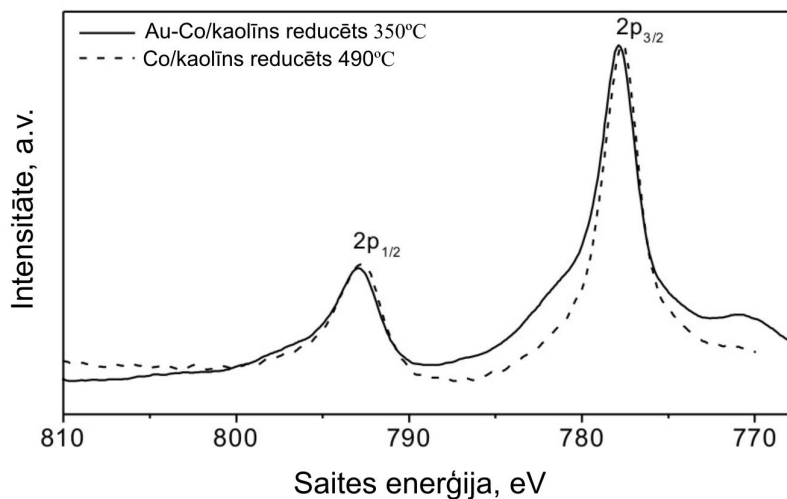
2.6. tabula.

Kobalta-kaolīna un kobalta-zelta-kaolīna katalizatoru XPS dati

| Paraugs | Reducēšanas temperatūra, T, °C | Koncentrācija, at. % | | $\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$ | SE | | |
|---------|--------------------------------|----------------------|------------------|------------------------------|---------------------------|------------------|---------------|
| | | Co^0 | Co^{2+} | | Co^{2+} satelīts | Co^{2+} | Co^0 |
| Co | nereducēts | 0 | 100 | | 785,35 | 781,34 | |
| Co | 450 | 76,72 | 23,28 | 3,3 | 782,83 | 780,25 | 777,87 |
| Co | 470 | 81,73 | 18,27 | 4,5 | 782,76 | 780,43 | 777,89 |
| Co | 490 | 83,09 | 16,91 | 4,9 | 782,54 | 780,08 | 777,75 |
| Co-Au | nereducēts | 0 | 100 | | 785,83 | 781,32 | |
| Co-Au | 310 | 75,76 | 24,25 | 3,1 | 783,01 | 780,51 | 777,69 |
| Co-Au | 330 | 77,26 | 22,74 | 3,4 | 782,97 | 780,60 | 777,84 |
| Co-Au | 350 | 80,42 | 19,58 | 4,1 | 782,72 | 780,36 | 777,89 |

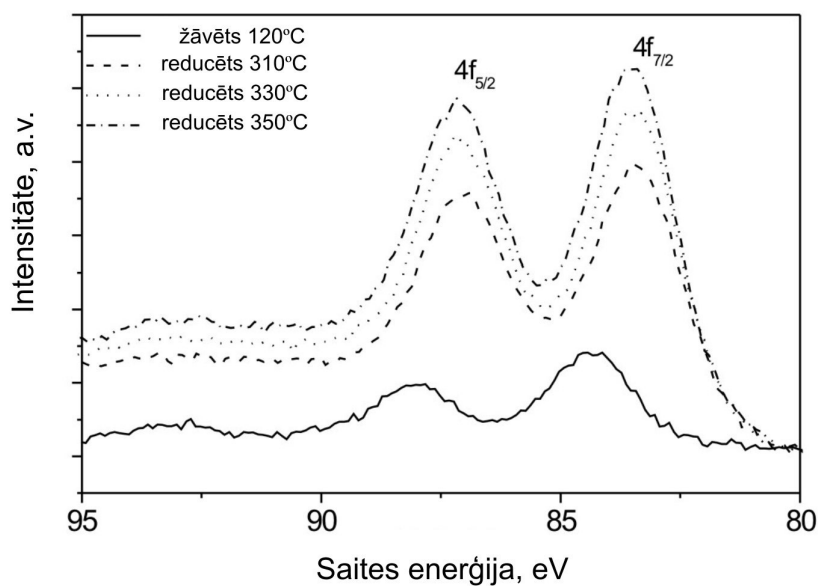
$\text{Co } 2p$ spektra sarežģītības dēļ, šo metodi nevar uzskatīt par absolūti precīzu, tomēr iegūtā reducēšanas pakāpe labi atbilst lielumiem, kuri iegūti, reducējot Co/SiO_2 [59, 106]. Jāpiezīmē, ka Co-Au-kaolīna katalizatora gadījumā līdzīga reducēšanas pakāpe tiek sasniegta ievērojami zemākā temperatūrā, salīdzinot ar Co-kaolīna katalizatoru.

Salīdzinot abu katalizatoru $\text{Co}2p$ spektrus (2.7. att.) redzams, ka Co-Au-kaolīna parauga $\text{Co}2p_{3/2}$ smaile ir platāka.



2.7. att. Reducētā kobalta-kaolīna un kobalta-zelta-kaolīna Co2p spektru salīdzinājums

Tas varētu norādīt uz kobalta augstāku dispersitāti Co-Au-kaolīna katalizatorā. Au 4f smailes intensitātes pieaugums pēc parauga reducēšanas norāda uz zelta koncentrācijas paaugstināšanos uz parauga virsmas (2.8. att.).



2.8. att. Dažādās temperatūrā reducētā kobalta-zelta-kaolīna XPS spektri Au 4f apgabalā.

Ja SE nereducētam Co-Au-kaolīna katalizatoram $Au_{4f_{7/2}}$ apgabalā ir 84,35 eV, tad pēc reducēšanas tā samazinās līdz ~83,4 eV. Diezgan līdzīga SE vērtības samazināšanās novērota arī reducējot Pd-Au sakausējumu [119].

No iegūtās korelācijas starp kobalta reducēšanas pakāpi un tā katalītiskajām īpašībām izriet secinājums: ja līdz metāliskam kobaltam nereducētā kobalta saturs Co-kaolīna katalizatorā ir lielāks par ~ 82%, tad 2,3-DHF iznākums samazinās. Co-Au-kaolīna katalizatora gadījumā optimālais Co^0 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.

Mūsu konstatētā 2,3-DHF iznākuma atkarība no kobalta reducēšanas pakāpes, tas ir, no kobalta jonu koncentrācijas varētu norādīt uz šīs formas līdzdalību limitējošā stadijā [11]. Darbā tika pētīta kobalta jona Co^{2+} loma 1,4-BD dehidrogenēšanas reakcijā, izmantojot programmas GAMESS Linux PC versiju.

Kobalta-kaolīna katalizatora klātbūtnē vienlaikus noris divas konkurējošas reakcijas – 1,4-BD dehidrogenēšana līdz 4-HB un dehidratācija līdz THF, tādēļ tika pētīta Co^{2+} jona ietekme uz C-OH, O-H un C_{α} -H saišu stiprību ar kvantu ķīmisko aprēķinu metodi *ab initio* (skat. 2.8. tabulu).

2.8. tabula.

1,4-Butāndiola molekulas saišu kārtas lielumi, kas raksturo šo saišu stiprumu dehidrogenēšanas un dehidratēšanas procesā Co^{2+} jona klātbūtnē vai bez tā.

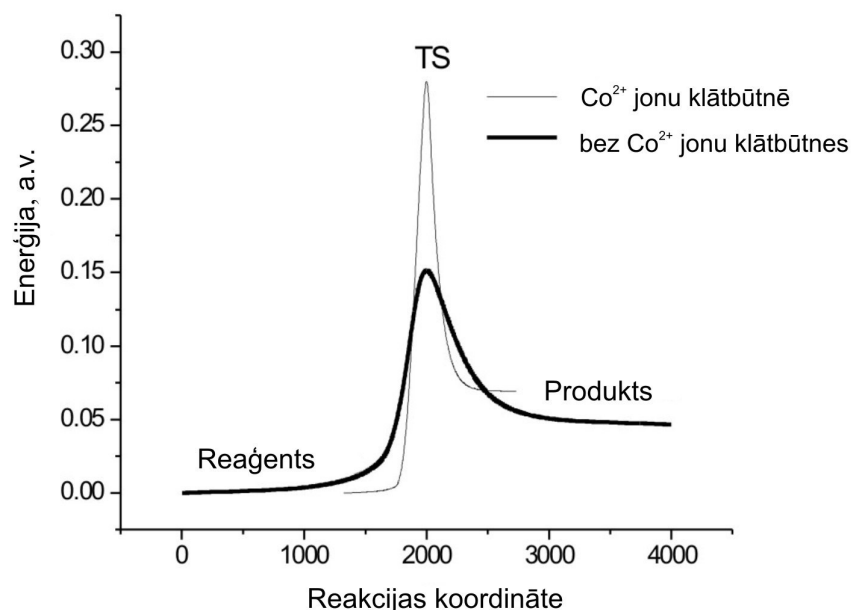
| Saite | Saites kārta | | | | | |
|-----------|---|--------------|---------------------------------------|--------------|---|--------------|
| | 1,4-Butāndiols (optimizētā ģeometrija) | | 1,4-Butāndiols (pārejas stāvoklis) | | Aldehīds + ūdeņradis (optimizētā ģeometrija) | |
| | bez Co^{2+} | ar Co^{2+} | bez Co^{2+} | ar Co^{2+} | bez Co^{2+} | ar Co^{2+} |
| O - H (1) | 0,824 | 0,711 | 0,633 | 0,085 | - | - |
| C - H (1) | 0,953 | 0,922 | 0,526 | 0,641 | - | - |
| O - C (1) | 0,818 | 0,450 | 1,229 | 0,398 | 1,902 | 1,166 |
| H - H (1) | 0,000 | 0,000 | 0,248 | 0,294 | 1,000 | 1,000 |
| O - H (2) | 0,824 | 0,790 | 0,817 | 0,795 | 0,822 | 0,790 |
| C - H (2) | 0,953 | 0,827 | 0,948 | 0,937 | 0,952 | 0,939 |
| O - C (2) | 0,818 | 1,417 | 0,840 | 0,873 | 0,821 | 0,869 |

1,4-BD molekulas saite, kura piedalās reakcijā, apzīmēta ar (1), citas analogās saites – ar (2).

Par kobalta katjona līdzdalības mēru reakcijā tika izmantota 1,4-BD molekulas saites kārta, kura raksturo saites stiprumu un kura parasti tiek izmantota, pētot reakcijas mehānismu [36, 37].

Analizējot saites kārtu, konstatēts, ka Co^{2+} jona klātbūtnē O-H un $\text{C}_\alpha\text{-H}$ saites (kuras tiek sarautas 1,4-BD dehidrogenēšanas reakcijā) kļūst vājākas. Par to liecina šo saišu stiprības samazināšanās salīdzinot ar izolētas molekulas saitēm. Šāda tipa aktivācijai jānotiek pirms aldehīda veidošanās. Arī C-O saites kārtā samazinās Co^{2+} jona klātbūtnē, kas norāda uz paralēlās spirta dehidratācijas reakcijas iespējamību. Tajā pat laikā aprēķini parāda, ka pārejas stāvoklī O-H un $\text{C}_\alpha\text{-H}$ saišu kārtā samazinās, bet C-O saites – pieaug, sasniedzot lielumu, kas ir tuvs divkārtšās saites lielumam (aldehīdu veidošanās).

Citas O-H, C-O un $\text{C}_\alpha\text{-H}$ saites 1,4-BD molekulā nemainās un Co^{2+} jona klātbūtnē nepavājinās, kas norāda uz 4-HB tālākas dehidrogenēšanas mazu iespējamību. Co^{2+} jona katalītiskais efekts izpaužas kā aktivācijas enerģijas samazināšanās no 175 kcal/mol bez Co^{2+} jona līdz 103 kcal/mol šī jona klātbūtnē (2.9. att.).

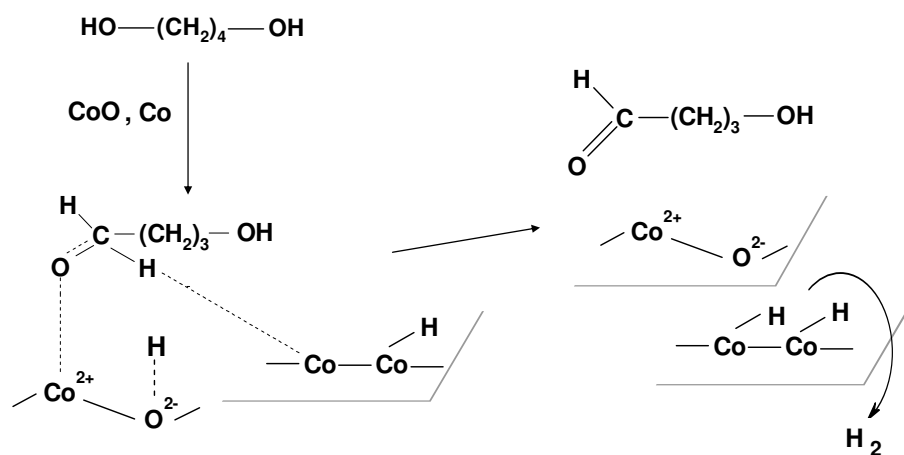


2.9. att. Co^{2+} jona ietekme uz 1,4-butāndiola pārvērtību aktivācijas enerģiju.

Aktivācijas enerģiju aprēķināja kā starpību starp optimizētā reāģenta kopīgo enerģiju un pārejas stāvokļa enerģiju.

No literatūras zināms, ka alkanoli var adsorbēties arī uz metāliem, bet ūdeņraža klātbūtnē šī mijiedarbība ir nenozīmīga [28, 120].

Balstoties uz mūsu eksperimentālajiem un teorētiskajiem pētījumiem un literatūras datiem par spirtu dehidrogenēšanas reakciju, kā iepriekš minēts, var konstatēt, ka 1,4-BD dehidrogenēšanas stadijā piedalās katalizatora virsmas aktīvie centri, kuros ietilpst gan kobalta joni, gan metāliskais kobalts. Acīmredzot pirmajā 2,3-DHF sintēzes stadijā notiek 1,4-BD molekulas disociatīvā adsorbēcija uz trīskomponentu aktīvā centra: metāliskā kobalta, kobalta jona un skābekļa jona ar sekojošu virsmas alkoksīda veidošanos (2.4. shēma).



2.4. shēma. 1,4-Butāndiola dehidrogenēšanas shēma uz kobalta-kaolīna katalizatora

Metāliskais kobalts var piedalīties C_α atoma protona atraušanā no 1,4-BD molekulas. Pēc metālorganiskās saites saraušanas, starpprodukts 4-HB, sadarbībā ar katalizatora dehidratējošo komponenti, izomerizējas un dehidratējas, veidojot 2,3-DHF. No 1,4-BD molekulas attālinātie ūdeņraža atomi pēc Iglesias un līdzstrādnieku uzskatiem [43, 114] migrē uz Co^0 centru, kur rekombinējas un desorbējas H_2 veidā. Aktīvās fāzes nepieciešamību, kura satur Co^{2+} un Co^0 aktīvos centrus, pieņemta arī publikācijā [61] Fišera – Tropša reakcijai uz kobaltsaturošiem katalizatoriem. Mūsu pētījumi norāda uz nepieciešamību kooperatīvi sadarboties virsmas Co^{2+} un Co^0 joniem 1,4-BD dehidrogenēšanas reakcijā.

Tādējādi iespējams rezumēt, ka:

- Co-kaolīna katalizatora modificēšana ar zeltu palielina 2,3-DHF iznākumu;
- pētījumu rezultāti par 1,4-BD pārvērtības reakciju 2,3-DHF uz Co-kaolīna katalizatora norāda uz 2,3-DHF iznākuma atkarību no metāliskā kobalta (Co^{hex} vai Co^{kub}) kristāliskās struktūras. 2,3-DHF veidošanos labvēlīgi ietekmē Co^{hex} klātbūtne;
- Co-kaolīna katalizatora dehidrogenējošās īpašības un 2,3-DHF iznākums no 1,4-BD ir atkarīgs no metāliskā un jonveida kobalta attiecības. Ar XPS metodi ir noteikts, ka $\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$ optimālā attiecība Co-kaolīna un Co-Au-kaolīna katalizatoriem ir līdzīga, taču tiek sasniegta dažādās reducēšanas temperatūrās. Zelta pievienošana kobaltam pazemina tā optimālo reducēšanas temperatūru no 470°C līdz 330°C;
- balstoties uz Co^0 un Co^{2+} attiecību iespaidu uz 1,4-BD pārvērtību selektivitāti, jāatzīst, ka šīs abas kobalta formas piedalās reakcijas limitējošā stadijā;
- kvantu ķīmijas aprēķini parāda, ka Co^{2+} jons var piedalīties dehidrogenēšanas pirmajā stadijā, tas ir, O-H saites saraušanā un virsmas alkoksīda veidošanās procesā.

2.2.2. Kobalta katalizatora modificēšana ar varu

No 2.1.3. un 2.2.1. sadaļas datiem izriet, ka izmantojot Co-kaolīna katalizatora mehanoķīmijas pagatavošanas metodi, var iegūt augstāku 2,3-DHF iznākumu, salīdzinot ar iznākumiem tādu katalizatoru klātbūtnē, kas iegūti ar tradicionālo izgulsnēšanas vai kombinēto izgulsnēšanas-mehanoķīmijas (ar zeltu modificētais katalizators) metodi. Līdz ar to kobalta katalizatoru, kas modificēts ar varu gatavojām pēc „zaļās katalīzes” principiem, izmantojot mehanoķīmiju un ultraskaņu.

Modificēšanu ar varu izmanto reducēšanas temperatūras pazemināšanai un katalītisko īpašību uzlabošanai. Ir zināms, ka vara klātbūtnē uzņestā kobalta reducēšanas temperatūra samazinās par 40-200°C [71, 72]. Literatūras dati par mehanoķīmijas izmantošanu Co, Cu katalizatoru iegūšanai ir visai ierobežoti.

Co,Cu-kaolīna katalizatorus 2,3-DHF sintēzei no 1,4-BD gatavoja, 15 min. vibratorā (1420 apgr./min., ekscentrs 9 mm) apstrādājot ahāta piestā saberztus Co_3O_4 , Cu_2O un kaolīnu.

Co, Cu kopīgais daudzums bija 42-45 mas.%. Labākais katalizators, kas saturēja 34% Co un 8% Cu, pēc vibratora tika apstrādāts arī ar ultraskaņu 120 minūtes

ultraskaņas vannā (Bardelin RK514 BH, 225/450W, 35 kHz) istabas temperatūrā. Iegūtos paraugus samitrināja ar 30-40% ūdens un žāvēja 1 stundu (75 mm Hg st.) vakuumā. Pirms mēģinājuma paraugus reducēja ar ūdeņradi reaktorā (ex situ), dzesēja un inertā atmosfērā pārnesa kolbā reakcijas veikšanai.

Kā dehidratējošais komponents kaolīns tika izvēlēts tā augstās dehidratējošās aktivitātes, zemās cenas un vieglās pieejamības dēļ. Tā virsma bija 22,7 m²/g, vidējais daļiņu izmērs - 570 nm.

2.9. tabula.

Kobalta-kaolīna un kobalta, vara-kaolīna katalizatoru aktivitāte atkarībā no katalizatoru sastāva un tā reducēšanas temperatūras.

| Nr. p. k. | Saturs katalizatorā, mas. % | | Reducēšanas temperatūra, °C | Iznākums, % | | 2,3-DHF veidošanās produktivitāte, g/(g _{kat.} ·h) |
|-----------|-----------------------------|-----|-----------------------------|-------------|-----|---|
| | Co | Cu | | 2,3-DHF | THF | |
| 1. | 40 | - | 470 | 79 | 10 | 5,2 |
| 2. | 40 | - | 485 | 75 | 8 | 5,3 |
| 3. | 40 | 2,7 | 440 | 64 | 13 | 4,7 |
| 4. | 37 | 5 | 360 | 61 | 13 | 5,0 |
| 5. | 37 | 5 | 380 | 68 | 12 | 4,6 |
| 6. | 34 | 8 | 320 | 65 | 13 | 6,3 |
| 7. | 34 | 8 | 340 | 72 | 15 | 6,7 |
| 8. | 34 | 8 | 355 | 74 | 15 | 6,7 |
| 9. | 34 | 8 | 370 | 70 | 13 | 6,0 |
| 10. | 34 | 11 | 360 | 60 | 15 | 3,9 |
| 11. | 34 | 11 | 410 | 65 | 17 | 6,2 |
| 12. | 34 | 11 | 430 | 55 | 26 | 3,9 |
| 13. | 27 | 18 | 350 | 42 | 8 | 2,6 |
| 14. | 27 | 18 | 360 | 47 | 8 | 3,2 |
| 15*. | 34 | 8 | 300 | 76 | 9 | 5,6 |
| 16*. | 34 | 8 | 320 | 81 | 9 | 6,8 |
| 17*. | 34 | 8 | 350 | 80 | 10 | 6,2 |

*Pareugs apstrādāts mehanoķīmiski un ar ultraskaņu.

No 2.9. tabulas datiem redzams, ka nemodificētais Co-kaolīna katalizators, kas pagatavots mehanoķīmiski sajaucot Co₃O₄ ar kaolīnu (1., 2. mēģinājums) nodrošina

2,3-DHF iznākumu līdz 79%, kas ir augstāks par iznākumu (65%), kuru iegūst, izgulsnējot kobalta karbonātu uz kaolīna [9]. Vēl zemāks 2,3-DHF iznākums (59%) iegūts, sajaucot kobalta karbonātu ar kaolīnu [121]. Tātad mūsu piedāvātā katalizatora sintēzes metode ir ne tikai ērtāka un vienkāršāka, bet nodrošina arī augstāku mērķprodukta iznākumu.

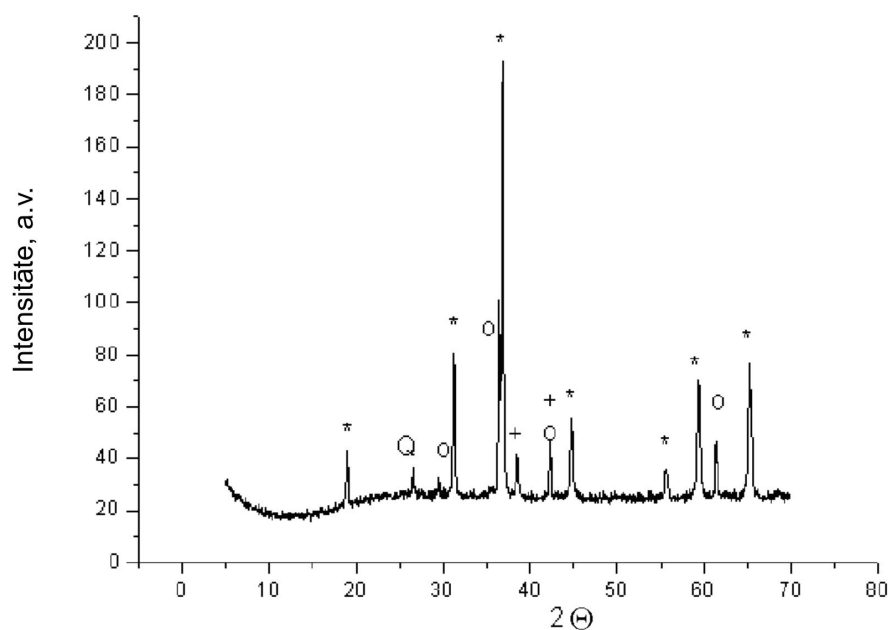
Kobalta katalizatora promotēšana ar varu (2.9. tabula, 3.-14. mēģinājums) tāpat kā promotēšana ar zeltu [113] izsauc optimālās reducēšanas temperatūras pazemināšanos. Novēro arī 2,3-DHF iznākuma atkarību no katalizatora reducēšanas temperatūras.

No 2.9. tabulas datiem redzams, ka 2,3-DHF iznākums un katalizatora produktivitāte ir atkarīga no vara satura katalizatorā. No tā atkarīga arī katra parauga optimālā reducēšanas temperatūra. Optimālos rezultātus (2,3-DHF iznākums 74%) sasniedz, ja kobalta – vara attiecība ir ~ 4:1 (Co-34 mas.%, Cu-8 mas.%) un reducēšanas temperatūra 355°C.

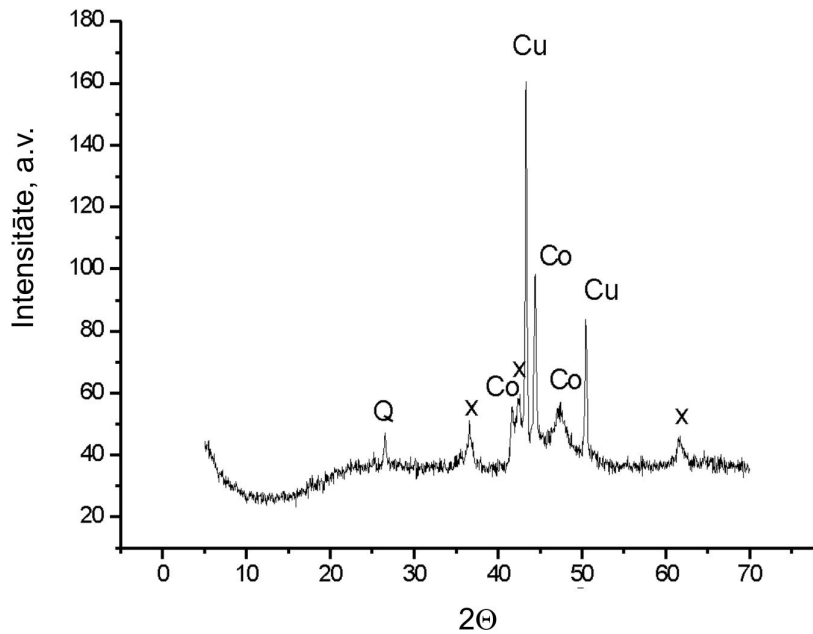
Šo, labāko paraugu, papildus apstrādājot 2 h ar ultraskaņu (2.9. tabula, 15.-17. mēģinājums), izdodas samazināt optimālo reducēšanas temperatūru līdz 320°C un paaugstināt 2,3-DHF iznākumu līdz 81 mas.%. Tātad katalizatora apstrāde ar ultraskaņu būtiski uzlabo tā katalītiskās īpašības, paaugstinot tā selektivitāti un mērķprodukta iznākumu par 6% (8. un 17. mēģinājums), bet 320°C reducēšanas temperatūrā pat par 16% (6. un 16. mēģinājums).

Modificējošās piedevas – vara klātbūtne Co,Cu-kaolīna katalizatorā praktiski neizmaina kobalta katalītiskās īpašības un 1,4-BD pārvērtību reakciju mehānismu. Reakcijā rodas tie paši produkti: 2,3-DHF un THF, kas veidojas arī uz nemodificētā katalizatora. No literatūras [14] bija zināms, ka varu saturoša katalizatora klātbūtnē tvaiku fāzē no 1,4-BD praktiski iegūts tikai γ -butirolaktons, kas mūsu gadījumā netika konstatēts. Tātad modificētāja klātbūtnes galvenais iespaids ir kobalta reducēšanas temperatūras pazemināšana.

Optimālā Co,Cu-kaolīna katalizatora XRD spektri pirms reducēšanas un pēc reducēšanas 350°C temperatūrā parādīti atbilstoši 2.10. att. un 2.11. att.



2.10. att. XRD spektrs optimālajam kobalta, vara-kaolīna katalizatoram (34% Co, 8% Cu un 58% kaolīns) pirms reducēšanas.
 Apzīmējumi: * – Co_3O_4 ; o – Cu_2O ; + – CoCuO_2 ; Q – kvarcs.



2.11. att. XRD spektrs optimālajam kobalta, vara-kaolīna katalizatoram (34% Co, 8% Cu un 58% kaolīns) pēc reducēšanas 350°C .
 Apzīmējumi: Cu – varš; Co – heksagonālais kobalts; x – CoO
 Q – kvarcs.

Co,Cu-kaolīna fāžu analīze veikta saskaņā ar PCPDFWIN datu bāzes [111, 122-125] datiem. Daļiņu vidējo izmēru D_{hkl} (koherentās izkliedes apgabaliem) noteica no fāžu nepārsedzošo difrakcijas līniju pusplatuma pēc Šerera formulas [126].

Fāžu sastāvs un daļiņu izmēri doti 2.10. tabulā.

2.10. tabula.

Kobalta, vara-kaolīna katalizatora fāžu sastāvs un daļiņu izmēri

| Co,Cu-kaolīns, Pirms reducēšanas | | Co,Cu-kaolīns, Pēc reducēšanas 350 °C | |
|-------------------------------------|----------------|--|----------------|
| Fāze | D_{XRD} , nm | Fāze | D_{XRD} , nm |
| Kvarcs | ~100 | Kvarcs | ~100 |
| Co ₃ O ₄ | ~100 | Co ^{hex} (defektīvs) | ~40 |
| Cu ₂ O | ~100 | Cu | ~100 |
| CoCuO ₂ | ~100 | CoO | ~13 |

Nereducēta Co,Cu (4:1)-kaolīna katalizatora XRD analīze norāda, ka katalizators ir špinelis, kas sastāv no Co₃O₄ un Cu₂O fāzēm. Cietfāzes ķīmiskās reakcijas rezultātā, kas norisinās mehanokīmiskās un ultraskaņas apstrādes procesā katalizatora pagatavošanas laikā, izveidojas fāze, kas atbilst savienojumam CoCuO₂ (2.10. att., 2.10. tabula).

Pēc katalizatora reducēšanas ar ūdeņradi 350°C temperatūrā tā XRD spektrā parādās līnijas, kas atbilst metāliskā Co^{hex} fāzei ar strukturāliem defektiem un metāliskajam varam (2.12. att., 2.10. tab.). Konstatētas arī līnijas, kas atbilst CoO fāzei.

CoO un Cu₂O XRD spektru līnijas, saskaņā ar datu bāzi, var atšķirt, izmantojot korelācijas starp pamatlīniju intensitātēm ($d=2.46$, 2.13 un 1.50Å) [123, 124]. Cu₂O un CoO līniju intensitāšu attiecības atbilstoši ir 67, 100, 50 un 100, 37, 27. Bez tam, Cu₂O XRD spektrā ir līnija $d=3.02\text{Å}$ ($I=9$), kuras nav CoO spektrā. Šīs atšķirības var būt saistītas ar Co un Cu oksīdu šūnu tuvajiem parametriem ($a\sim 4.26\text{Å}$). Līnijas $d = 3.02\text{Å}$ un Cu₂O raksturīgo līniju klātbūtne nereducētajā paraugā norāda uz Cu₂O klātbūtni. Pēc reducēšanas 350°C temperatūrā līniju $d=3.02\text{Å}$ nekonstatē. Tātad XRD dati parāda, ka reducētajā paraugā vairs nav vara oksīda, bet daļa kobalta oksīda ir palikusi nereducēta. Tas norāda, ka sekmīgai 1,4-BD pārvēršanai 2,3-DHF uz Co,Cu-kaolīna katalizatora, tāpat kā uz Co-Au-kaolīna katalizatora ir nepieciešama noteikta Co⁰/Co²⁺ attiecība [121].

Nereducētā parauga XRD spektrs, kas parādīts 2.10. att., norāda uz kobalta oksīda, CoCuO₂ un kaolīna nanodaļiņu klātbūtni (D~100 nm) (2.10. tabula).

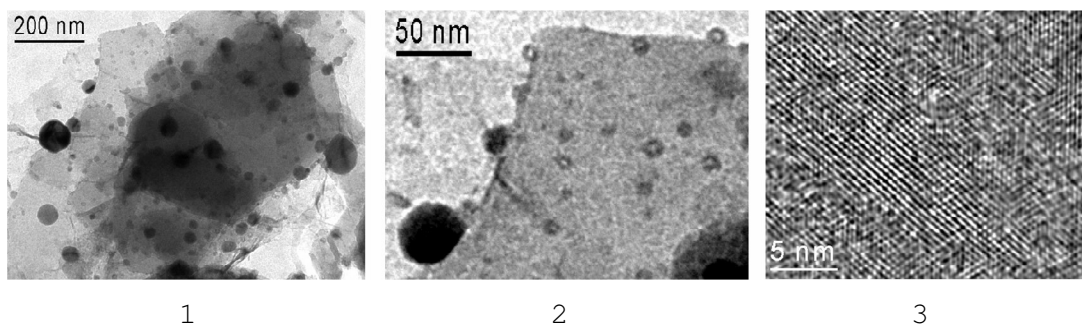
Pēdējā laikā katalīzē parādās daudz publikāciju par katalītiskās aktivitātes atkarību no daļiņu lieluma un par aktivitātes pieaugumu, pārejot uz nanokatalizatoriem [23, 127-132]. Iespējams, ka augstais 2,3-DHF iznākums uz mūsu izveidotā Co,Cu-kaolīna katalizatora arī saistīts ar šī katalizatora daļiņu nelielajiem izmēriem.

Analizējot Co,Cu-kaolīna katalizatora reducētā parauga spektru (2.12. att.), redzams, ka pēc reducēšanas parādās kobalts ar heksagonālo struktūru (Co^{hex}) [112] ar daļiņu izmēru ~40 nm. Co^{hex} dažāda platuma difrakcijas joslu klātbūtne norāda uz režģa defektiem [001] plaknē, ko mums izdevās novērot iepriekš arī Co-Au-kaolīna katalizatoram [121]. Spektrā konstatēti arī alumosilikāta un kvarca refleksi.

No XRD spektra redzams, ka mūsu paraugos Co-Cu sakausējums neveidojas, kaut gan līdzīgos katalizatoros tas bija konstatēts [133].

Virsmas ģeometriskās struktūras pētījumiem tika izmantotas augstas izšķiršanas spējas elektronu mikroskopijas (HRTEM) un izvēlēta laukuma elektronu difrakcijas (SAED) metodes. Pētījumiem izmantots aparāts JEM-2010 ar izšķiršanas spēju *vz* 1,4 Å. Lokālo elementu analīzi veica ar spektrometru EDXRP, kas apgādāts ar Si (Li) detektoru ar izšķiršanas enerģiju 130 eV. Pētījumiem izmantoja ar mehanokīmijas un ultraskaņas palīdzību iegūto Co,Cu-kaolīna labāko paraugu (34% Co+8% Cu).

No 2.12. un 2.13. attēliem redzams, ka katalizatora paraugs pēc reducēšanas 350°C temperatūrā satur kaolīna daļiņas ar plākšņuveida struktūru un biežumu, mazāku par 1 nm. Daļiņas galvenokārt orientētas paralēli pamata plāknēm (2.12. (1.) att.). Metāliskais kobalts un varš, kā arī to oksīdi izvietojas uz kaolīna slāņu virsmas un netiek ieslēgti kaolīna režģa iekšienē. Metālu un oksīdu daļiņām ir atšķirīga forma un izmēri. No 2.12 (1., 2.) attēliem redzams, ka vara daļiņām ir ieapaļa forma 10-100 nm diametrā. Esam novērojuši, ka vara oksīda nanokristāliem ir neparasta forma – sfēriska apvalks un dobs vidus. Apvalka biezums ir 1-2 nm, bet ārējais diametrs 3-10 nm, pie kam pārsvarā ir sīkākās daļiņas.



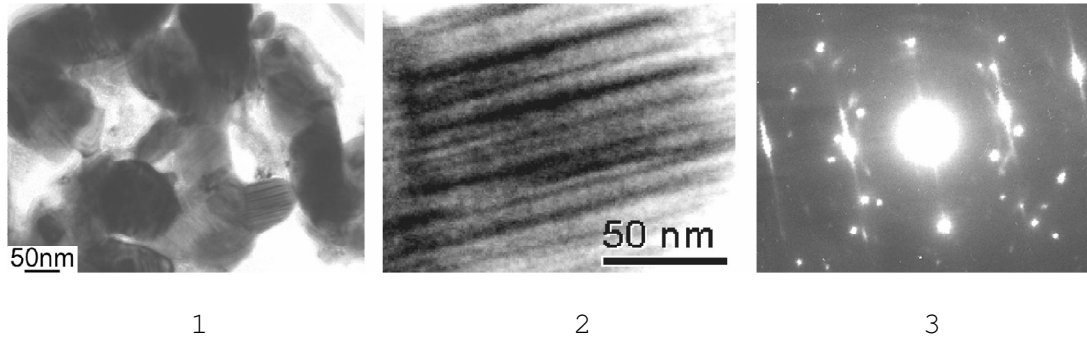
2.12. att. Elektronu mikroskopa attēli reducētajiem kobalta, vara-kaolīna paraugiem, kas parāda kaolīna daļiņas un metāla klasterus.

No kristāliskā režģa HRTEM attēla Cu_2O klātbūtni šajās daļiņās var identificēt pēc starpplāksņu attālumiem: $d_{110}=0.30$ nm un $d_{111}=0.25$ nm. Jāpiebilst, ka eksistē kā sīkāk disperģēti Cu_2O nanokristāli, kuru izmēri ir mazāki par 3 nm un kuriem neredz tukšo iekšpusi, tā arī Cu_2O nanokristāli, kas lielāki par 10 nm un satur metāliskā vara kodolu. Var domāt, ka šāda veida Cu_2O nanokristālu struktūras XRD nav varējis reģistrēt to lielās dispersitātes dēļ, jo koherentās izkliedes apgabals var būt ļoti mazs, līnijas ļoti platas un uz metālu un oksīdu rupji disperso fāzu intensīvo refleksiju fona to līnijas vairs nevar saskatīt. Taču nav izslēdzams, ka vara oksīds parādījies parauga ievietošanas laikā mikroskopā [134]. Dobu vara kristālu daļiņas ar HRTEM metodi ir novērojuši arī citi autori [135].

Cu un Cu_2O nanodaļiņas piesaistās gan kaolīna slāņu izveidotajām plaknēm, gan to galiem (2.12. (1., 2.) att.). Vara daļiņas neveido lielus aglomerātus, un izvietojas uz kaolīna virsmas izolēti.

Atšķirībā no vara, Co^0 daļiņas, kas veidojas reducēšanas procesā 350°C temperatūrā, ir pakļautas agregācijai. 2.13. (1., 2.) attēlā redzams, ka šīs daļiņas sasniedz 50-300 nm izmērus. Kaut arī Co^0 kristāliem ir izteiktas skaldnes, to struktūrai ir lieli defekti.

Šo kristālu defektēto struktūru var aprakstīt kā metāla heksagonālā režģa pakojuma superpozīciju, kas raksturīga gan kubiskajam režģim (111 plakne), gan heksagonālajam režģim (002 plakne) [135]. 2.13.(3.) attēlā parādīts, ka uz virsmas atrodas kā metāliskā kobalta, tā arī kobalta oksīda daļiņas.



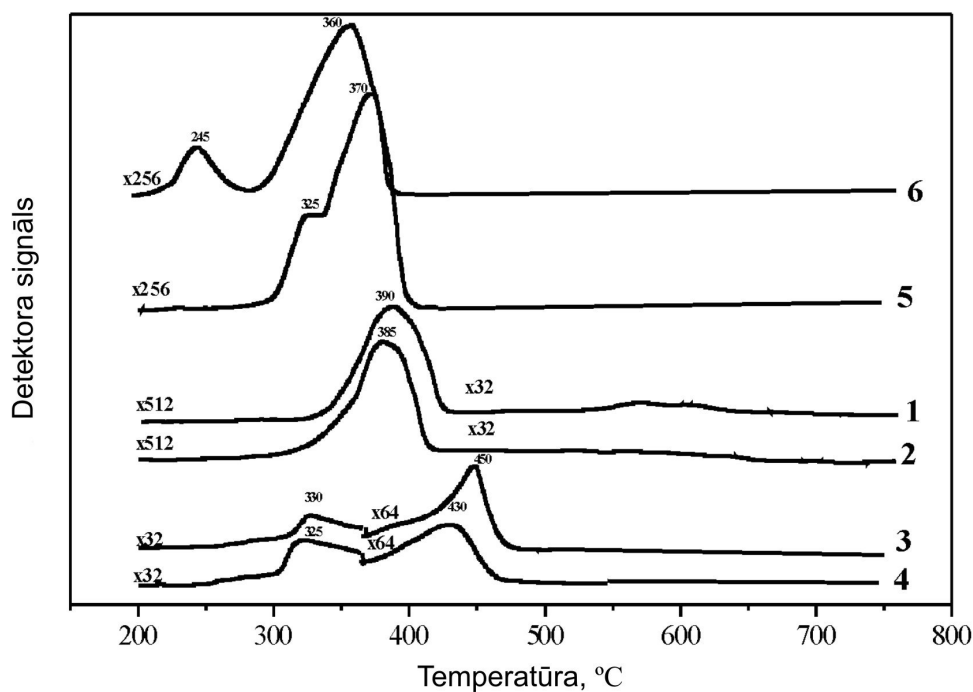
2.13. att. Co^0 agregātu TEM attēli (1.,2.) un šīs daļiņas SAED piemērs (3.) attēls.

Co,Cu-kaolīna EDX spektri parāda, ka katalizatora virsma ir ļoti neviendabīga. Eksistē iecirkņi, kuri satur kobalta pārākumu un iecirkņi, kuros ir tikai kobalta zīmes.

Kopumā varētu secināt, ka virsmas mikrostruktūra atbilst Co,Cu-kaolīna katalizatora XRD analīzes rezultātiem.

Co-kaolīna, Cu-kaolīna un Co,Cu (4:1)-kaolīna katalizatoru TPR spektri parādīti 3.14. attēlā. Co-kaolīna spektrā parādās viens maksimums 390°C temperatūrā. Pēc apstrādes ar ultraskaņu maksimums parādās zemākā temperatūrā 385°C, (2.14. att., 1., 2. spektrs).

Šie spektri ievērojami atšķiras no uznesto kobalta katalizatoru spektriem, kas aprakstīti literatūrā [84, 136], kā arī no mūsu katalizatoru, kuri iegūti ar atšķirīgām metodēm mūsu iepriekšējos pētījumos, TPR spektriem. Galvenā atšķirība ir tā, ka, izmantojot katalizatora pagatavošanai mehanokīmijas metodi, praktiski nenotiek mijiedarbība starp kobaltu un dehidratējošo komponentu – kaolīnu un tādēļ neparādās smailes augstās temperatūrās, kas atbilst kobalta alumosilikātu reducēšanai.



2.14. att. Kobalta-kaolīna (1,2), vara-kaolīna (3,4) un kobalta, vara-kaolīna (5,6) TPR spektri. 2,4,6 – ar ultraskaņu apstrādātu paraugu TPR spektri.

Cu-kaolīna paraugam TPR spektrā ir divas smailes ar $T_{\max}=330^{\circ}\text{C}$ un 450°C (pēc apstrādes ar ultraskaņu atbilstoši 325°C un 430°C) (3.14. att. 3., 4. spektrs). Iespējams, ka divu smaiļu klātbūtne ir saistīta ar vara oksidēšanos divās stadijās: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{+}$ un $\text{Cu}^{+} \rightarrow \text{Cu}^0$, līdzīgi kā reducēšana divās stadijās, kas ir piedāvāta $\text{Cu}^{2+}/\text{Na-X-20}$ katalizatoram [136].

Co,Cu(4:1)-kaolīna katalizatoram TPR spektrā arī novēro divus maksimumus 370°C un 325°C temperatūrā (2.14. att., 5. spektrs). Galveno smaili $T_{\max}=370^{\circ}\text{C}$ var uzskatīt par kobalta oksīda fāzes reducēšanas izraisītu, jo tā atrodas tuvu Co-kaolīna reducēšanas TPR smailei (2.14. att., 1. spektrs). Bez tam ir zināms, ka pirmās apakšgrupas pārejas metālu oksīdiem ir negatīvāka rašanās enerģija kā kobalta oksīdam [137]. Reducēšanas temperatūra kobalta oksīdam vara klātbūtnē samazinās no 390°C līdz 370°C . Šī Co,Cu-kaolīna reducēšanas temperatūras samazināšanās varētu būt saistīta ar to, ka ūdeņraža disociācija uz vara virsmas norit aktīvāk kā uz kobalta virsmas.

Parauga apstrāde ar ultraskaņu papildus pazemina kobalta un vara oksīdu reducēšanas temperatūru, un TPR spektrā parādās smailes ar $T_{\max}=360^{\circ}\text{C}$ un 245°C (2.14. att., 6.spektrs). Iespējams, ka vara oksīds ir modificējies ar pārejas grupas metālu – kobaltu.

Mēs esam parādījuši, ka Co-Au-kaolīna katalizatoriem, kuri iegūti ar līdzgulsnēšanas metodi, TPR spektros parādās vērā ņemami smaiļu maksimumi augstās temperatūrās, kas norāda uz kobalta spēcīgu mijiedarbību ar katalizatora dehidratējošo komponentu [111, 133]. Mehanoķīmiski pagatavotā nepromotētā kobalta katalizatora spektrā ūdeņraža adsorbcija augstās temperatūrās ir niecīga (2.14. att., 1. līnija), bet Co,Cu-kaolīna katalizatora TPR spektrā grūti reducējami savienojumi vispār nav redzami (2.14. att., 5., 6. līnija). Tas nozīmē, ka šai gadījumā grūti reducējamie savienojumi – kobalta alumīnāti un silikāti neveidojas. Viss katalizatora pagatavošanai izlietotais kobalts tiek izlietots viegli reducējamu savienojumu veidošanai un tātad var tikt izmantots 2,3-DHF iegūšanas reakcijas katalizēšanai. Līdzīgu efektu ir konstatējusi Stojanova ar līdzstrādniekiem, pētot uznesto Co-Cu katalizatoru [73]. Šis efekts bijis atkarīgs no kobalta un vara attiecības katalizatorā. Optimālie rezultāti sasniegti, ja attiecība bijusi labvēlīga kobalta-vara špineļa veidošanai.

No mūsu rezultātiem izriet, ka:

- izstrādāta vienkārša un ērta Co,Cu-kaolīna katalizatora pagatavošanas metode, kas atbilst „zaļās ķīmijas” principiem un nodrošina katalizatora iegūšanu bez toksiskiem gāzveida un šķidrājiem atkritumiem;
- ar mehanoķīmijas un ultraskaņas palīdzību iegūtais Co,Cu-kaolīna katalizators uzrāda augstu aktivitāti un selektivitāti 2,3-DHF sintēzē no 1,4-BD. Optimālais Co,Cu-kaolīna katalizators satur 34% kobalta un 8% vara;
- kobalta modificēšana ar varu nemaina 1,4-BD pārvērtību mehānismu. Modificētais Co,Cu-kaolīna katalizators ir aktīvāks par nemitificēto, galvenie pārvērtību produkti ir 2,3-DHF un THF;
- ar varu modificētā Co-kaolīna katalizatora aktivitātes pieaugumu var izskaidrot ar katalizatora reducēšanas temperatūras pazemināšanos no

475°C līdz 320°C, kas stimulē Co^{hex} veidošanos, kurš aktivē 2,3-DHF veidošanos no 1,4-BD;

- ar XRD metodi konstatēts, ka, izmantojot mehanoķīmiju un ultraskaņu katalizatora gatavošanai, neveidojas reakcijā neizmantojamie kobalta savienojumi ar kaolīnu (kobalta alumīnāti un silikāti) un viss katalizatorā ievadītais kobalts var tikt izmantots 2,3-DHF sintēzei.

2.2.3. Kobalta katalizatora modificēšana ar palādiju

Daudzi pētnieki pievērš uzmanību kobaltu saturošo katalizatoru modificēšanai ar palādiju, lai uzlabotu to katalītiskās un adsorbcijas īpašības un pazeminātu to reducēšanas temperatūru [79, 81-88, 138, 139]. Tomēr daži jautājumi, kas saistīti ar abu metālu darbības mehānismu un to kooperatīvo katalītisko darbību, nav pilnībā noskaidroti un prasa tālākus pētījumus.

Literatūrā ir minēta kobalta katalizatora modificēšanas ar palādiju pozitīvā ietekme uz metanola [81, 82] un šķidro ogļūdeņražu C_5 [79] sintēzi no CO un H_2 , kā arī augstāko ogļūdeņražu iegūšanu no metāna [89]. Ir uzskats, ka oglekļa oksīda hidrogenēšanas veicināšana ir saistīta ar sakausējuma, kurš labāk adsorbē abus reaģentus, veidošanos [81] vai kobalta oksīda reducēšanas pakāpes paaugstināšanos [84] un palādijs nosaukts par „reducēšanas promotoru”.

Ar nesēja impregnēšanu iegūtā bimetāliskā Co-Pd katalizatora reducēšanas temperatūras pazemināšanās tiek skaidrota arī ar abu metālu oksīdu mijiedarbību [85], taču sakausējumu veidošanās netiek atklāta. Autori ar TEM metodes palīdzību konstatēja bimetālisko daļiņu veidošanos ar viena vai otra metāla pārākumu.

Bimetāliskā katalizatora augstāka aktivitāte salīdzinājumā ar individuālajām Co vai Pd saturošajām sistēmām konstatēta arī furfurola un propionitrila hidrogenēšanas reakcijās [86]. Par aktīvajiem centriem šai gadījumā tiek uzskatīts Co-Pd kausējums ar defektiem struktūrā un ar palādijs paaugstinātu koncentrāciju uz katalizatora virsmas. Līdzīgi secinājumi izdarīti arī ar XPS un XRD metodi, pētot Co,Pd/ Nb_2O_5 katalizatoru, kas reducēts 500°C [87].

0,1, 0,05 un 0,01 at.% palādijs promotējošais efekts konstatēts arī 1,3-butadiēna hidrogenēšanā uz Co,Pd/ Al_2O_3 . Ar XPS, XRD un TPR palīdzību uz virsmas konstatēts kobalta alumīnāts, metāliskais kobalts un bimetāliskas daļiņas [88].

Pēdējā EFCAT – VII, 2005 kongresā parādās ziņas par Pd/C katalizatora modificēšanu ar kobaltu [131]. Izrādās, ka Co-Pd/C katalizators efektīvi darbojas šķidrā un tvaiku fāzē hidrochlorēšanas un hidrodechlorēšanas reakcijās.

Iepriekšminētajos darbos katalizatorus gatavoja, impregnējot nesējus (ogli, Al_2O_3 , SiO_2) ar kobalta un palādija sāļu šķīdumiem. Co-Pd/ SiO_2 sistēmas katalītiskās īpašības aprakstītas darbos [83, 139], kur secināts, ka reducētā katalizatora aktivitāte, reducēšanas temperatūra un metālisko daļiņu izmēri ir atkarīgi no uznesto metālu daudzuma un katalizatora pagatavošanas veida. Kadinovs ar līdzstrādniekiem uzskata, ka palādija iespaids uz katalizatora adsorbcijas spēju pieaugumu īpaši uzskatāmi parādās pēc tā iepriekšējās oksidēšanas [66]. Tiek ziņots arī par SiO_2 stabilizējošo iedarbību uz Co dispersitāti.

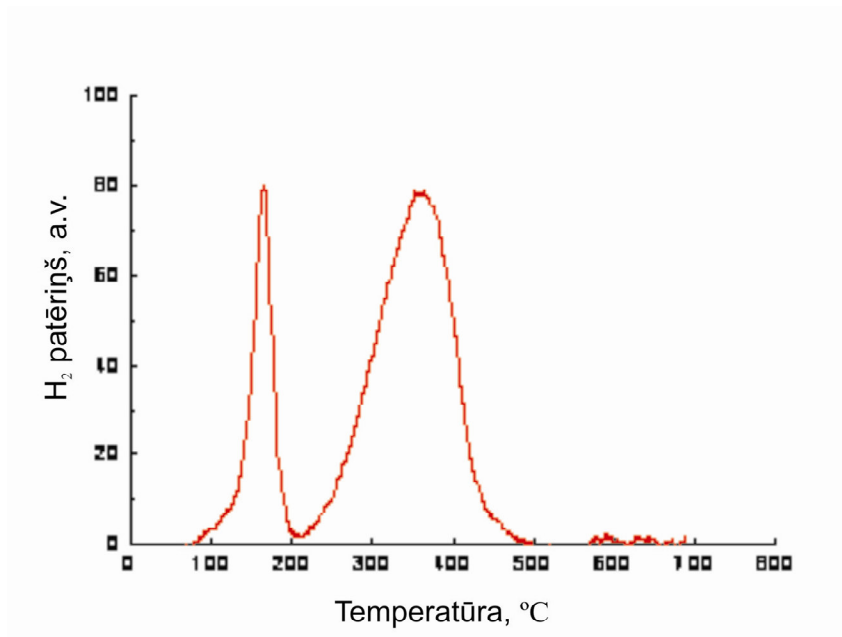
Šai sakarībā arī mēs nolēmām pārbaudīt šādu impregnētu kobalta-palādija katalizatoru aktivitāti un selektivitāti 1,4-BD pārvērtību procesā, reizē pārbaudot arī citu dehidratējošo komponentu (Al_2O_3 , SiO_2) piemērotību. Pētījumiem tika izmantoti mūsu Bulgāru partneru kobalta katalizatoru pētīšanai pagatavotie paraugi, kurus izmantoja CO hidrogenēšanas reakcijas pētījumiem. 1,4-BD pārvērtību procesa rezultāti uz šiem katalizatoriem parādīti 2.11. tabulā.

Reakcija pētīta plašā reducēšanas temperatūru diapazonā. Labākos rezultātus uzrāda katalizators 20% Co, 0,5% Pd/ Al_2O_3 , kas gatavots no kobalta un palādija nitrātiem un smalki dispersa Al_2O_3 . Katalizators uzrāda augstu aktivitāti (2,3-DHF un THF summārā produktivitāte sastāda 7-10 g/(g_{kat}·h)), bet samērā zemu selektivitāti, jo augstāk minēto produktu saturs un iznākums ir diezgan līdzīgi. Optimālais 2,3-DHF iznākums – 48-51% sasniegts katalizatora reducēšanas temperatūras diapazonā 365-400°C (4., 5. piemērs). Būtiskas atšķirības starp katalizatoru, kura prekursors apstrādāts reduktīvā (1.-5. piemērs) vai oksidatīvā (6. piemērs) atmosfērā, darbību nav konstatētas.

1,4-Butāndiola pārvērtību procesa atkarība no impregnētā katalizatora sastāva un reducēšanas temperatūras

| Nr. p. k. | Reducēšanas temperatūra, °C | Iznākums, % | | Produktivitāte, g/(g _{kat} ·h) | | Katalizatora sastāvs |
|-----------|-----------------------------|-------------|-----|---|------|---|
| | | 2,3-DHF | THF | 2,3-DHF | THF | |
| 1. | 230 | 39 | 41 | 3,6 | 4,1 | 20% Co, 0,5% Pd/Al ₂ O ₃ |
| 2. | 300 | 41 | 41 | 4,9 | 5,0 | |
| 3. | 365 | 51 | 39 | 5,6 | 4,4 | |
| 4. | 400 | 48 | 42 | 4,2 | 3,8 | |
| 5. | 430 | 43 | 46 | 4,7 | 5,2 | |
| 6. | 470 | 32 | 47 | 2,8 | 4,3 | |
| 7. | 120 | 12 | 76 | 0,7 | 4,2 | 10% Co, 0,5% Pd/SiO ₂ |
| 8. | 150 | 29 | 62 | 2,2 | 4,8 | |
| 9. | 175 | 32 | 58 | 4,2 | 7,8 | |
| 10. | 200 | 42 | 46 | 6,9 | 8,0 | t.p. izmantots otreiz |
| 11. | 250 | 27 | 65 | 5,2 | 13,0 | 10% Co, 0,5% Pd/SiO ₂ (ox) |
| 12. | 350 | 36 | 55 | 5,9 | 9,2 | |
| 13. | 400 | 30 | 33 | 4,6 | 5,3 | |
| 14. | 470 | 32 | 52 | 4,7 | 8,0 | |
| 15. | - | 1 | 1 | 0 | 0,1 | 20% Co/SiO ₂ (ox) |
| 16. | 400 | 3 | 13 | 0,2 | 0,9 | |
| 17. | 450 | 41 | 6 | 3,3 | 0,5 | |
| 18. | 500 | 18 | 3 | 1,2 | 0,2 | |

Katalizatora 10% Co, 0,5% Pd/SiO₂, kas gatavots, uznesot metālu nitrātus uz SiO₂ (Carb-o-sil), summārā produktivitāte ir augstāka kā iepriekš aprakstītajam katalizatoram, bet 2,3-DHF veidošanās selektivitāte un iznākums – vēl zemāki. Būtiska reakcijas rezultātu atšķirība no prekursora apstrādes atmosfēras (7.-9. piemērs – red. apstrāde, 11.-14. piemērs – oks. apstrāde) nav konstatēta. Augstākais 2,3-DHF iznākums sasniegts, katalizatora paraugu izmantojot atkārtoti (42%, reducēšanas temperatūra 200°C, 10. piemērs). 2,3-DHF iznākums 36% konstatēts, reducējot katalizatoru 350°C temperatūrā (12. piemērs).



2.15. att. 10% Co, 0,5% Pd/SiO₂ katalizatora TPR spektrs.

Šī katalizatora TPR spektrs (2.15. att.) uzrāda divus maksimumus 175°C un 360°C. Pirmais maksimums acīmredzot atbilst palādijs reducēšanai, bet otrs – ar palādijs bagātināta kobalta reducēšanai. Nepromotēta 20% Co/SiO₂ katalizatora aktivitāte ir zemāka kā promotētā (15.-18. mēģinājums). Maksimālais 2,3-DHF iznākums (41%, 17. piemērs) sasniegts, reducējot katalizatoru 450°C temperatūrā.

Ūdeņraža adsorbcijas atšķirības starp impregnētajiem un mehanoķīmiski gatavotajiem katalizatoriem uzskatāmi redzamas 2.12. tabulā.

2.12. tabula

*Katalizatora paraugu ūdeņraža hemosorbcija pēc 20 minūšu reducēšanas
470°C temperatūrā*

| Nr. p. k. | Paraugs | T _{ads.} , °C | Ūdeņraža adsorbcija | | 2,3-DHF | |
|-----------|-------------------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|------------|--|
| | | | μmol/g _{kat} | μmol/g _{Me} | Iznākums % | Produktivitāte g/(g _{kat} ·h) |
| 1. | 10% Co,0,5% Pd/SiO ₂ ox. | 108 | 30,8 | 310 | 36 | 5,9 |
| 2. | 20% Co/SiO ₂ ox. | 96 | 52,5 | 260 | 41 | 3,3 |
| 3. | 20% Co/SiO ₂ red. | 96 | 14,4 | 72 | 47 | 5,5 |
| 4. | 40% Co-kaolīns | 95 | 1,4 | 3,5 | 68 | 4,5 |
| 5. | 40% Co-kaolinīts | 100 | 1,5 | 3,7 | 68 | 5,7 |
| 6. | 40% Co-montmorilonīts | 94 | 0,33 | 0,82 | 69 | 4,5 |

1.-3. paraugi pagatavoti ar impregnēšanas metodi; 4.-6.paraugi – ar mehanoķīmiju

No iegūtajiem rezultātiem redzams, ka katalizatori, kas gatavoti ar impregnēšanas vai izgulsnēšanas metodēm, satur daudz smalkākas aktīvo komponentu daļiņas nekā mehanokīmiskās metodes ceļā iegūtie, jo ūdeņraža adsorbciija uz tiem ir daudz augstāka (1.-3. piemērs), taču 2,3-DHF iznākums uz tiem ir zemāks. Šeit uzskatāmi redzams, ka impregnēto katalizatoru, it īpaši ar prekursora apstrādi oksidējošā atmosfērā pagatavoto katalizatoru, ūdeņraža adsorbcijas potenciāls ir ievērojami augstāks.

Dehidratējošā komponenta termiskās apstrādes nepieciešamība redzama no 2.13. tabulas rezultātiem. Optimālie rezultāti sasniegti uz SiO₂, kas izkarsēts 3 stundas 200°C (2. piemērs). Iespējams, ka pēc termiskās apstrādes uz silikagela virsmas rodas aktīvie centri, kas nepieciešami kādai no 1,4-BD pārvērtību stadijām, un maksimālo koncentrāciju tie sasniedz 200°C temperatūrā.

2.13. tabula

Dehidratējošā komponenta apstrādes apstākļu ietekme uz 1,4-butāndiola pārvērtībām uz 40% Co, 0,9% Pd-SiO₂ katalizatora¹

| Nr. p. k. | Karsēšana, °C | Iznākums, % | | Produktivitāte, g/g _{kat} ·h | |
|-----------|---------------|-------------|-----|---------------------------------------|-----|
| | | 2,3-DHF | THF | 2,3-DHF | THF |
| 1. | - | 49 | 30 | 4,6 | 2,9 |
| 2. | 200 | 71 | 14 | 6,6 | 1,3 |
| 3. | 300 | 53 | 24 | 4,0 | 1,9 |
| 4. | 500 | 4 | 24 | 0,3 | 2,0 |

^{*}Katalizators reducēts 15 min 260°C. Dehidratējošais komponents karsēts 3 stundas.

Palādija koncentrācijas un katalizatora reducēšanas temperatūras ietekmi uz Co,Pd-SiO₂ katalizatora īpašībām parāda 2.14. tabulas rezultāti. Katalizatori tika pagatavoti ar mehanokīmijas palīdzību. No tiem redzams, ka optimālais palādija saturs ir 0,46 mas.%, jeb optimālā attiecība Co-Pd ir virs 40:0,46=87. Optimālais 2,3-DHF iznākums (72 %) un 2,3-DHF produktivitāte (7,1 g/g_{kat}·h). Optimālā Co,Pd-SiO₂ katalizatora reducēšanas temperatūra mas.% ir 230-240°C. Reducēšanas optimuma eksistenci Co, Pd-SiO₂ katalizatoram viegli izskaidrot ar mūsu iepriekš noskaidroto faktu, ka optimāli strādā Co katalizators, kurā reducēti 70-80% kobalta oksīda.

Tā kā reducētā kobalta oksīda daudzuma noteikšana reducētajā katalizatorā ar XPS metodi ir dārga un laikietilpīga procedūra, tika veikts eksperiments šo lielumu

2.14. tabula

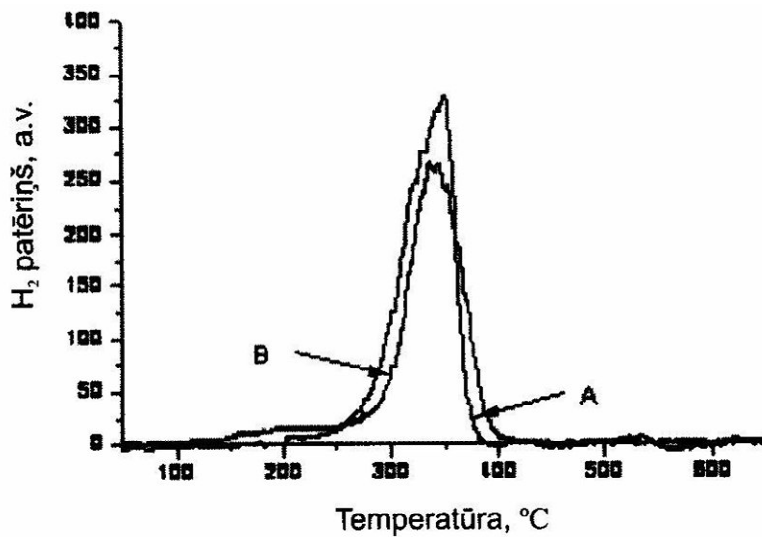
Katalizatora reducēšanas apstākļu ietekme uz 40% Co, Pd-SiO₂ katalizatora īpašībām.

| Nr. p. k. | Pd saturs, mas. % | Reducēšana | | Iznākums, % | | Produktivitāte, g/g _{kat} ·h | |
|-----------|-------------------|------------|-------------|-------------|-----|---------------------------------------|-----|
| | | T°, °C | Laiks, min. | 2,3-DHF | THF | 2,3-DHF | THF |
| 1. | 1,9 | - | - | 5 | 25 | 0,4 | 1,8 |
| 2. | | 220 | 15 | 5 | 46 | 0,3 | 3,5 |
| 3. | | 260 | 15 | 9 | 41 | 0,7 | 3,4 |
| 4. | | 290 | 15 | 8 | 40 | 0,7 | 3,5 |
| 5. | 0,9 | 240 | 70 | 37 | 21 | 2,9 | 1,7 |
| 6. | | 240 | 20 | 16 | 15 | 1,3 | 1,3 |
| 7. | | 260 | 45 | 45 | 22 | 3,4 | 1,8 |
| 8. | | 260 | 20 | 26 | 19 | 2,1 | 1,6 |
| 9. | 0,46 | 225 | 35 | 60 | 18 | 6,1 | 1,8 |
| 10. | | 232 | 35 | 70 | 13 | 6,5 | 1,3 |
| 11. | | 240 | 35 | 72 | 12 | 7,1 | 1,3 |
| 12. | | 255 | 35 | 64 | 12 | 8,6 | 1,6 |
| 13. | 0,09 | 240 | 40 | 61 | 15 | 4,0 | 1,0 |
| 14. | | 240 | 8 | 56 | 14 | 3,8 | 1,0 |

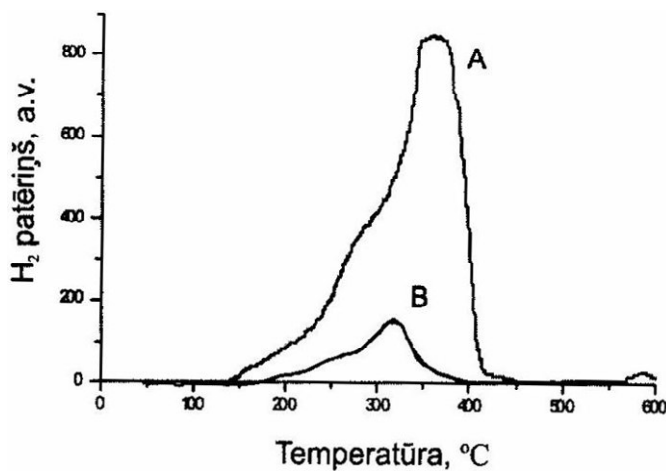
* SiO₂ karsēts 3 stundas 200°C temperatūrā.

noteikt ar TPR metodi. Eksperimentu veica sekojoši: izvēlēto katalizatoru (40% Co, 0,9% Pd-SiO₂) reducēja programmētā temperatūras režīmā (0°-600°C, 10°C/min) un noteica kopīgo reducēto savienojumu daudzumu, izmērot iegūtās smailes laukumu. Pēc tam aparātā reducēja katalizatora paraugu apstākļos, kas atbilda katalītiskā eksperimenta apstākļiem, un izmērīja reducētā savienojuma daudzumu. Abu lielumu starpībai, attiecinātai pret pilnīgi reducētā parauga smailes laukumu, bija jāatbilst eksperimenta apstākļos izmantotā katalizatora reducēšanas pakāpei.

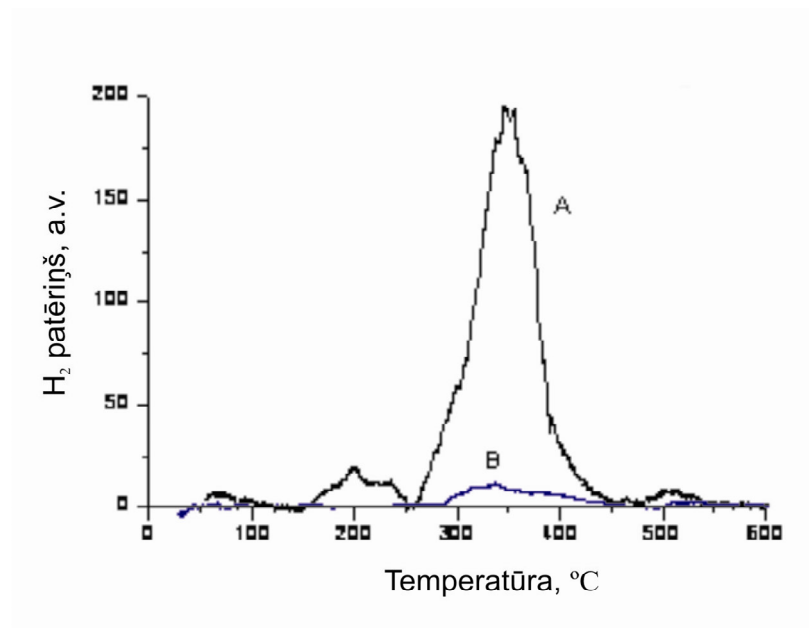
Grafiski šā eksperimenta rezultāti parādīti attēlos 2.16. – 2.18. un kvantitatīvi 2.15. tabulā.



2.16. att. TPR spektri 40% Co, 0,9% Pd-SiO₂:
 A – pilnīgi reducēts, B – reducēts 270°C 20 min.



2.17. att. TPR spektri 40% Co, 0,9% Pd-SiO₂:
 A – pilnīgi reducēts, B – reducēts 250°C 10 min.



2.18. att. TPR spektri 40% Co ,0,9% Pd-SiO₂:
A – pilnīgi reducēts, B – reducēts 200°C 10 min.

2.15. tabula

1,4-Butāndiols pārvērtību reakciju atkarība no katalizatora 40% Co, 0,9% Pd-SiO₂ reducēšanas pakāpes, kas noteikta ar TPR metodi

| Katalizatora reducēšanas | | | Iznākums, % | | Produktivitāte, g/g _{kat} ·h | |
|--------------------------|------------|-----------|-------------|-----|---------------------------------------|-----|
| T, °C | Laiks, min | Pakāpe, % | 2,3-DHF | THF | 2,3-DHF | THF |
| 200 | 10 | 4,9 | 6 | 51 | 0,7 | 6,0 |
| 250 | 10 | 78,4 | 71 | 14 | 6,6 | 1,3 |
| 270 | 20 | 93,0 | 55 | 20 | 4,5 | 1,7 |

Kā redzams, no iegūtajiem rezultātiem, optimālā katalizatora reducēšanas pakāpe, kas noteikta ar XPS un TPR metodēm (~80%) sakrīt. No 2.16.–2.18. attēliem redzams, ka kobalta promotēšana ar palādiiju izsauc ievērojamu katalizatora reducēšanas temperatūras pazemināšanos un reducēšanas smailes maksimums parādās ~350°C temperatūrā, bet kobalta reducēšanas pakāpe ~78% tiek sasniegta jau 250°C 10 minūšu laikā (2.17. attēls).

Lai salīdzinātu uz SiO₂ iegūtos rezultātus ar iepriekš uz kaolīna iegūtajiem, veikti orientējoši mēģinājumi arī uz Co,Pd-kaolīna katalizatoriem, kas parādīti tabulās 2.16. un 2.17.

No 2.16. tabulas redzams, ka optimālais palādijs saturs Co,Pd-kaolīna katalizatoram ir ar zemāks (2.16. tab., 3. piem., 0,13 mas.% palādijs) kā Co,Pd-SiO₂ katalizatoram (2.14. tab., 11. piem.).

2.16. tabula

Palādijs koncentrācijas ietekme uz 40% kobalta, palādijs-kaolīna katalizatora īpašībām.

| Nr. p. k. | Pd saturs, mas. % | Iznākums, % | | Produktivitāte, g/g _{kat} ·h | |
|-----------|-------------------|-------------|-----|---------------------------------------|-----|
| | | 2,3-DHF | THF | 2,3-DHF | THF |
| 1. | 0,9 | 12 | 63 | 1,1 | 5,7 |
| 2. | 0,7 | 27 | 34 | 1,8 | 2,4 |
| 3. | 0,13 | 57 | 20 | 6,2 | 2,2 |
| 4. | 0,07 | 54 | 15 | 5,0 | 1,4 |

**Kaolīns karsēts 7,5 stundas 750°C. Katalizators reducēts 35 min. 250°C.*

Arī Co,Pd-kaolīna katalizatora optimālā reducēšanas temperatūra (2.17. tab.), šķiet, ir līdzīga vai zemāka kā Co,Pd-SiO₂ katalizatoram, jo reducēšanas laika palielināšana no 7 minūtēm līdz 30 minūtēm 245°C (6., 7. piemērs) norāda, ka katalizators ir pārreducēts. Tā kā nav veikti mēģinājumi ar reducēšanu 230-240°C temperatūrā, iespējams, nav sasniegti tik augsti 2,3-DHF iznākumi kā Co,Pd-SiO₂ katalizatora gadījumā.

Rezultātā parādīts, ka kobalta promotēšana ar palādijs ir ļāvusi samazināt katalizatora optimālo reducēšanas temperatūru līdz ~240°C, kā dehidratējošo komponentu izmantojot gan silikagelu, gan kaolīnu. Tas atļāvis atrisināt sen plānoto uzdevumu – reducēt kobalta katalizatoru tieši reakcijas kolbā (2.17. tab., 8. piemērs), atsakoties no katalizatora reducēšanas speciālā krāsnī ar tai sekojošu katalizatora pārvietošanu uz reakcijas kolbu.

2.17. tabula

Katalizatora reducēšanas apstākļu ietekme uz 40% kobalta, palādija-kaolīna katalizatora īpašībām.

| Nr. p. k. | Pd saturs, mas. % | Reducēšana | | Iznākums, % | | Produktivitāte, g/g _{kat} ·h | |
|-----------|-------------------|------------|-------------|-------------|-----|---------------------------------------|-----|
| | | T, °C | Laiks, min. | 2,3-DHF | THF | 2,3-DHF | THF |
| 1. | 0,7 | - | - | 3 | 27 | 0,2 | 1,8 |
| 2. | 0,7 | 185 | 30 | 21 | 36 | 1,4 | 2,5 |
| 3. | 0,7 | 220 | 25 | 11 | 38 | 0,8 | 3,0 |
| 4. | 0,7 | 245 | 35 | 27 | 34 | 1,8 | 2,4 |
| 5. | 0,7 | 275 | 26 | 8 | 37 | 0,6 | 2,7 |
| 6. | 0,07 | 245 | 30 | 46 | 17 | 4,1 | 1,6 |
| 7. | 0,07 | 245 | 7 | 60 | 15 | 4,6 | 1,2 |
| 8. | 0,07 | 250 | 35 | 54 | 15 | 5,0 | 1,4 |

**Kaolīns karsēts 7,5 stundas 750°C temperatūrā.*

Nepromotētā kobalta katalizatora īpašību salīdzinājums ar dažādi promotētā kobalta katalizatora īpašībām parādīts 2.18. tabulā.

2.18. tabula

Kobalta-kaolīna katalizatora promotēšanas ietekme uz 1,4-butāndiola pārvērtību

| Katalizatora sastāvs | Optimālā reducēšanas temperatūra, °C | Iznākums, % | | Produktivitāte, g/(g _{kat} ·h) | |
|----------------------|--------------------------------------|-------------|-----|---|-----|
| | | 2,3-DHF | THF | 2,3-DHF | THF |
| 40% Co | 480 | 76 | 9 | 5,2 | 0,6 |
| 40% Co, 4% Au | 330 | 66 | 11 | 4,3 | 0,7 |
| 34% Co, 8% Cu | 355 | 74 | 15 | 6,7 | 1,3 |
| 34% Co, 8% Cu* | 320 | 81 | 9 | 6,8 | 0,8 |
| 40% Co, 0,46% Pd | 240 | 72 | 12 | 7,1 | 1,2 |

**paraugs apstrādāts 2 h ar ultraskaņu*

No tās redzams, ka bez kobalta promotēšanas katalizators uzrāda augstu iznākumu (76%) un produktivitāti (5,2 g/g_{kat}·h), ja tas reducēts 480°C temperatūrā. Kobalta modificēšana ar 4% zelta ļauj pazemināt reducēšanas temperatūru līdz 330°C, bet nedaudz pazemina procesa tehniskos rādītājus. Kobalta modificēšana ar 8% vara pazemina katalizatora reducēšanas temperatūru līdz 355°C. 2,3-DHF iznākums (74%) gandrīz sasniedz nepromotētā kobalta katalizatora attiecīgo rādītāju, bet produktivitāte

par 29% to pārsniedz. Katalizatora apstrāde ar ultraskaņu, pazemina optimālo reducēšanas temperatūru līdz 320°C un paaugstina 2,3-DHF iznākumu līdz 81%. Modificēšana ar palādiju ļauj reducēšanas temperatūru pazemināt uz pusi, saglabājot augstus procesa tehniskos rādītājus un ļaujot ievērojami uzlabot procesa tehnoloģisko risinājumu, t.i., veikt katalizatora reducēšanu un 2,3-DHF iegūšanas procesu vienā reaktorā. Turklāt ir cerības, ka modifikatora daudzumu iespējams ievērojami samazināt, saglabājot augstus procesa rādītājus.

Tādējādi iespējams rezumēt, ka:

- kobalta katalizatora promotēšana ar palādiju izsauc katalizatora optimālās reducēšanas temperatūras pazemināšanos par 240°;
- optimālais palādijsaturs 2,3-DHF ieguves katalizatorā ir 0,46-0,07 mas.%, tas ir 10-70 reizi mazāks kā Fišera-Tropša katalizatorā;
- kobalta-palādijsaturs 2,3-DHF ieguves katalizatorā kā dehidratējošais komponents izmantojams arī silikagels;
- izveidoto katalizatoru ar sekmēm var reducēt reakcijas kolbā, tādējādi atkrīt nepieciešamība katalizatoru reducēt speciālā krāsnī un izmantot īpašu procedūru reducētā katalizatora pārvešanai uz reakcijas kolbu.

2.2.4. Kvantu ķīmiskie aprēķini 1,4-butāndiols dehidrogenēšanai uz SiO₂

Literatūrā ir parādījušies dati arī par silīcija dioksīda dehidrogenējošām īpašībām. Pēc dehidratācijas tas spēj pārvērst metanolu acetaldehīdā [139] un izopropanolu acetonā [140]. Uzskata, ka spirtu dehidratācija un dehidrogenēšana notiek uz katalizatora virsmas skābajiem un bāziskajiem centriem [139-144]. Tā kā eksperimentāli noteikts, ka SiO₂ virsma ir praktiski neitrāla, tad, apspriežot norādīto reakciju mehānismu, izmanto pieņēmumu, ka protondonoru aktīvos centrus ģenerē uz virsmas adsorbētās ūdens molekulas [145], bet Si-O-struktūras, kas veidojas spirtu mijiedarbības rezultātā ar virsmas Si-O-Si struktūrām, tiek uzskatītas par bāziskajiem centriem [146].

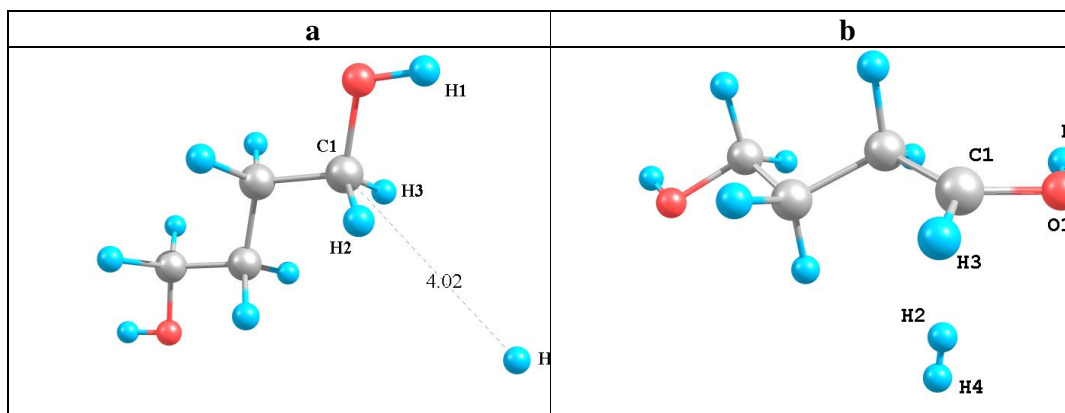
M. Fleišera veiktie 1,4-BD dehidrogenēšanas reakcijas uz SiO₂ kvantu ķīmiskie aprēķini ar pusempīrisko AM1 metodi parādīja, ka šī procesa norisei tiešām nepieciešami virsmas skābie un bāziskie centri un reakcijai ir vairākas konsekutīvas stadijas [143]. Saskaņā ar aprēķiniem, visticamāk, ka pirmā stadija ir 1,4-BD molekulas mijiedarbība ar Brensteda skābo centru, kuru modelē protons H4. Protons

iedarbojas uz 1,4-BD molekulas vienu no H α atomiem, veidojot karbkatjonu HOC⁺HCH₂CH₂CH₂OH un H₂ molekulu (2.19. att.). Ūdeņraža molekula veidojas saskaņā ar radikāļu mehānismu, un šīs stadijas reakcijas siltums ir - 119,0 kcal/mol.

Karbkatjona mijiedarbības rezultātā ar virsmas bāzisko centru notiek protona H₁ pārnese uz šo centru (2.20. a att.) un 4-HB un neitrālā katalizatora klastera veidošanās (2.20. b att.).

Šīs stadijas reakcijas siltums ir -173,3 kcal/mol. 4-HB desorbcijas no katalizatora virsmas siltums, kā liecina aprēķini, ir 6,2 kcal/mol. Tā kā reakcijas produktos konstatēts samērā neliels 4-HB daudzums, var uzskatīt, ka aldehīdspirts strauji izomerizējas līdz 2-HTHF un tas dehidratējas.

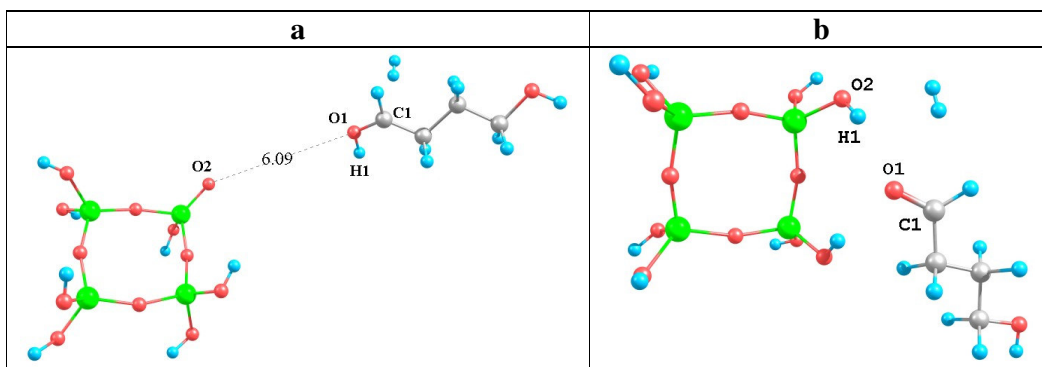
Tādējādi, saskaņā ar aprēķiniem, 1,4-BD dehidrogenēšana līdz 4-HB un tālāk arī 2,3-DHF veidošanās, kā arī 1,4-BD dehidratācija ar blakusprodukta – THF veidošanos var notikt uz silikagela skābajiem un bāziskajiem centriem. Varētu uzskatīt, ka tieši termiskā aktivācija veido šo centru optimālo attiecību un tādējādi regulē 1,4-BD pārvērtību selektivitāti.



2.19. att. 1,4-Butāndiols mijiedarbība ar SiO₂ virsmas skābo centru.

a- izejas stāvoklis,

b- reakcijas produkti: virsmas karbkatjons un ūdeņraža molekula.



2.20. att. Mijiedarbība starp karbkatjonu un virsmas bāzisko centru un 4-hidroksibutanāla veidošanās.

a – sākuma stāvoklis,

b – reakcijas produkti: 4-HB, H₂ molekula un katalizatora klusters.

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Katalizatora pagatavošana

Katalizatora pagatavošanai tika pielietoti sekojoši reaģenti: Co_3O_4 un Cu_2O , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 . Kā katalizatora dehidratējošās komponentes izmantojām kaolīnu, kā arī firmas Acros kaolinītu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, montmorilonītu KSF un Chemapol silikagelu L100/400, kuri tika aktivēti ķīmiski un termiski pirms katalizatora pagatavošanas. Termisko aktivāciju realizējām no 120-870°C. Ķīmisko aktivāciju veicām apstrādājot ar atšķaidītām neorganiskām skābēm HCl , H_3BO_3 , H_3PO_4 .

Co-kaolīna katalizatoru nemodificētos un modificētos paraugus gatavoja mehanokīmiski sajaucot sasmalcinātu dehidrogenējošo komponentu ar attiecīgajiem dehidratējošiem komponentiem. Katalizatora sastāvdaļas 15 min maisīja vibratorā (1420 apgr./min., ekscentrs 9 mm). Iegūtos paraugus samitrināja ar 30-40% destilēta vai paskābināta ar H_3PO_4 ūdens un žāvēja 1 stundu (75 mm Hg st.) vakuumā.

Dažus katalizatorus pēc vibratora apstrādāja ar ultraskaņu 120 minūtes ultraskaņas vannā. Pirms mēģinājuma paraugus reducēja ar ūdeņradi reaktorā (ex situ), dzesēja un inertā atmosfērā pārnese kolbā reakcijas veikšanai. Katalizatorus aktivizēja pēc sekojošas metodes: iesvēra kobalta katalizatoru, iebēra to kvarca caurulītē, kuru ievietoja krāsniņā. Cauri laida ūdeņradi ar ātrumu 26 ml/min. Temperatūru pakāpeniski paaugstināja 30-50 min laikā sasniedzot konkrētu temperatūru no 200-535°C, reducēja 10-30 min. (temperatūru turēja nemainīgu), tad atdzesēja līdz istabas temperatūrai, ūdeņradi nomainīja pret slāpekli, lai katalizators tik ātri neoksidētos un pārvietojas ar slāpekli pildītā reakcijas kolbā.

Co-Au-kaolīna katalizatoru gatavojam ar izgulsnēšanas-mehanokīmijas metodi

Katalizatoru dehidrogenējošos komponentus gatavoja Šveices firmas „Contraves” automātiskajā reaktorā „Contalab” ar parametru kontroli (temperatūra, padeves ātrums, maisīšanas ātrums), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ šķīdumam pievienoja nātrija karbonātu, izgulsnējot kobalta karbonātu. Modificētos paraugus ieguva, līdzgulsnējot karbonātus no $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ un $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ šķīdumiem. Nogulsnes izmazgāja un izžāvēja 120°C temperatūrā. Pēc tam katalizatoru apstrādāja kā jau iepriekš aprakstīts.

Iekārtas un metodes

Reakcijas produktu gāzu hromatogrāfisko analīzi veica ar “Varian aerograph” 2868 - 42 gāzu hromatogrāfu, ar liesmas jonizācijas tipa detektoru. Gāzu hromatogrāfijas kolonnas garums – 1,5 m, iekšējais diametrs – 3,18 mm, stacionārā fāze - dinonilftalāts ~25% uz hromosorba W, nesējgāzes – N₂ (99,9%) tilpuma ātrums 30 ml/min, kolonnas temperatūra 50°C, detektora 100°C, inžektora temperatūra 100°C. Parauga tilpums – 0,2 µl. Pīķa laukumus mēra ar 485 modeļa integrātoru.

Lai nodrošinātu ciešāku kontaktu starp dehidrogenējošiem un dehidratējošiem komponentiem, mēs izmantojām:

- 1) vibratoru (1420 apgr./min., ekscentrs – 9mm),
- 2) ultraskaņas vannu (Bardelin RK 514 BH, 225/450W, 35 kHz) istabas temperatūrā.

Dažus katalizatoru paraugus pētīja ar reducēšanu programmētā temperatūras režīmā (TPR).

Katalizatori tika pētīti ar rentgenfāžu analīzes metodi (XRD) un difraktometru URD-6. Katalizatoru fāžu analīzi veica saskaņā ar PCPDFWIN datu bāzes [111, 122-125] datiem. Daļiņu vidējo izmēru D_{hkl} (koherentās izkliedes apgabaliem) noteica no fāžu nepārsedzošo difrakcijas līniju pusplatuma pēc Šerera formulas.

Katalizatora virsmu pētīja ar rentgenfotoelektronu spektroskopijas (XPS) palīdzību ar spektrometru VG Scientific ESCALAB-210 (Polijas ZA Fizikālās ķīmijas institūtā).

Virsmas ģeometriskās struktūras pētījumiem tika izmantotas augstas izšķiršanas spējas elektronu mikroskopijas (HRTEM) un izvēlēta laukuma elektronu difrakcijas (SAED) metodes. Pētījumiem izmantots aparāts JEM-2010 ar izšķiršanas spēju vz 1,4 Å. Lokālo elementu analīzi veica ar spektrometru EDXRP, kas apgādāts ar Si (Li) detektoru ar izšķiršanas enerģiju 130 eV. Pētījumiem izmantoja ar mehanokīmijas un ultraskaņas palīdzību iegūtos katalizatora paraugus..

2,3-Dihydrofurāna sintēze heterogēno katalizatoru klātbūtnē

2,3-DHF sintēzi veica šķidrā fāzē 3-kaklu 100 ml apaļkolbā ar termometriem (mērījumiem masā un tvaiku fāzē), slāpekļa pievadcauruli (lai reakciju veiktu bez skābekļa klātbūtnes), pilināmo piltuvi un Lībiha dzesinātāju. Katalizatoru (0,5g) reducēja *ex situ* un, rūpīgi sargājot no kontakta ar gaisu, atdzesētu pārnesa reakcijas kolbā. Reakcijas temperatūra bija 200-240°C. Kolbā ielēja 5 ml 1,4-BD. Reakcijas produktus reakcijas laikā atdestilēja, parasti 50-60°C temperatūrā. Sākoties reakcijas produktu atdestilēšanai, no pilināmās piltuves sāka piepilināt atlikušo 1,4-BD. (Piepilina 1-1,5 h laikā). Reakcijas produktus savāca uztvērējā, kuru dzesēja ar šķidro slāpekli līdz -196°C. Reakcijai beidzoties pēc 3 stundām, izslēdza sildītāju, atdzesēja reakcijas kolbu, nosvēra reakcijas produktus un atlikumu, reakcijas organiskos produktus atdalīja no ūdens un analizēja.

1,4-Butāndiola pārvērtību mehānisma kvantu ķīmiskie aprēķini

Lai izpētītu reakciju atsevišķu stadiju mehānismu, Dr. ķīm. M. Fleišers (OSI) ar Dr. ķīm. G. Munteanu (Rumānijas Zinātņu Akadēmijas Fizikālās ķīmijas institūts) izmantoja pusempīrisko AM1 un *ab initio* metodes (Programmas MOPAC un GAMESS Linux PC versija).

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 dehidratējoši 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 mehanokīmiska, ekoloģiski nekaitīga kobalta katalizatora bezatlikumu iegūšanas metodika, izmantojot kobalta un modifikatora oksīdus, kā arī dehidratējošo sastāvdaļu (kaolīns, silikagels). Jaunā metodika, salīdzinot ar iepriekš izmantoto izgulsnēšanu, 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. simpozija, 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.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. *Vartanyan M.M., Eliseev O.L., Skov Kh.R., Karakhanov R.A.* Chem. Heterocycl. Comp., 1997, **33**, 6, 625.
2. *Гиллер С.А., Жук Р.А., Лидак М.Ю.* Докл. АН СССР, 1967, 176, 2, 332.
3. *Hillers S., Zhuk R.A., Lidaks M., Zidermane A.A.* GB Pat. 1168391, 1969, Chem. Abstr., 1970, **72**, 43715.
4. *Kilroy T.G., O'Sullivan T.P., Guiry P.J.* Eur. J. Org. Chem., 2005, 4929.
5. *Pasedach H., Dimroth P.* DBP 1064957, 1960.
6. *Dimroth P., Pasedach H.* Angew. Chem., 1960, **72**, 865.
7. *Geiman I.I., Bulenkova L.F., Lazdinsh A.A., Veinberg A.K., Slavinskaya V.A., Avots A.A.* Chem. Heterocycl. Comp., 1981, **17**, 4, 314.
8. *Leite L., Kruc S., Yuskovets Zh., Stonkus V., Fleisher M., Lukevics E., Stoch J., Mikolajczyk M.* Studies in surface science and catalysis, 1997, **108**, 641.
9. *Lebedev A.E., Leite L.J., Stonkus V.V., Ilieva L.I., Andreeva D.Ch., Tabakova T.T.* Bulg. Chem. Commun., 2001, **33**, 2, 148.
10. *Lebedevs A.* 1,4 - butāndiola pārvērtības heterogēno katalizatoru klātbūtnē. Promocijas darbs. RTU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2001, 43.
11. *Leite L., Lebedevs A., Stonkus V., Fleisher M.* J. Mol. Catal. 1999, **144**, 323.
12. *Stonkus V., Leite L., Lebedev A., Lukevics E., Ruplis A., Stoch J., Mikolajczyk M.* J. Chem. Technol. Biotechnol., 2001, **76**, 101.
13. *Bartók M. und Molnár A.* In: S. Patai (Ed.), The Chemistry of Functional Groups. Suppl. E2: Dehydration of Diols, of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and their Sulphur Analogues. Part 2, Wiley, Chichester, New York, 1980, Chapter 16, 721.
14. *Bartók M., Molnár A.* Acta Chim. Acad. Scien. Hung., 1979, **100**, 1-4, 203.
15. *Molnár A., Bartók M.* Acta Chim. Acad. Scien. Hung., 1976, **89**, 4, 393.
16. *Ichikawa N., Sato S., Takahashi R., Sodesawa T., Inui K.* J. Mol. Catal. A: Chemical, 2004, **212**, 197.
17. *Molnár A., Bartók M.* J. Catal., 1981, **72**, 322.
18. *Molnár A., Bartók M.* React. Kinet. Catal. Lett., 1976, **4**, 4, 425.
19. *Bartók M., Molnár A.* Acta Chim. Acad. Scien. Hung., 1973, **78**, 3, 305.

20. *Sato S., Takahashi R., Sodesawa T., Honda N.* J. Mol. Catal. A: Chemical, 2004, **221**, 177.
21. *Akashi T., Sato S., Takahashi R., Sodesawa T., Inui K.* Catal. Commun., 2003, 4, **411**.
22. *Ichikawa N., Sato S., Takahashi R., Sodesawa T.* J. Mol. Catal. A: Chemical, 2005, **231**, 181.
23. *Igarashi A., Ichikawa N., Sato S., Takahashi R., Sodesawa T.* Appl. Catal. 2006, **300**, 50.
24. *Bucsi I., Molnár Á., Bartók M.* Tetrahedron, 1995, **51**, 3319.
25. *Михейкин И.Д., Печерская Ю.И., Казанский В.Б.* Кинетика и катализ, 1971, 12, 1, 191.
26. *Blyholder G., Shihabi D.* In: The 6th Intern. Congress on Catalysis, London, 1976, Book of Abstracts: A34, 1976.
27. *Bailie J.E., Rochester C.H., Hutching G.J.* J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1997, **93**, 4389.
28. *Shorthouse L.J., Roberts A.J., Raval R.* Surf. Sci., 2001, **480**, 37.
29. *Idriss H., Seebauer E.G.* Catal. Lett., 2000, **66**, 139.
30. *Göbölös S., Hegedüs M., Kolosova I., Maciejewski M., Margitfalvi J.L.* Appl. Catal. A: General, 1998, **169**, 201.
31. *Мищенко Г.Л., Вацуро К.В.* Синтетические методы органической химии, Химия, Москва, 1982, 440.
32. *Потехин В.М., Потехин В.В.* Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. Химиздат, Санкт-Петербург. 2005, 911.
33. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. Академкнига, Москва, 2004, 679.
34. *Физер Л., Физер М.* Реагенты для органического синтеза т. 3. Мир, Москва, 1970, 477.
35. *Гейта Б.К., Катцур Дж., Шуйт Г.* Химия каталитических процессов. Мир, Москва, 1981, 551.
36. *Shinohara Y., Satozono H., Nakajima T., Suzuki S., Mishima Sh.* J. Chem. Software, 1997, **4**, 41.

37. *Shinohara Y., Nakajima T., Suzuki S., Mishima Sh., Ishikawa H.* J. Chem. Software, 1997, **4**, 89.
38. *Сенченя И.Н., Михейкин И.Д., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б.* Кинетика и катализ, 1980, 21, 5, 1184.
39. *Hathway P.E., Davis M.F.* J. Catal. 1989, **116**, 263.
40. *Fleisher M., Stonkus V., Leite L., Lukevics E.* Intern. J. Quantum Chem., 2002, **88** 5, 670.
41. *Baba T., Ono Y.* J. Mol. Catal. A: Chemical , 1986, **37**, 317.
42. *Schanke D., Vada S., Blekkan E.A., Hilmen A.M., Hoff A., Holmen A.* J. Catal. A: Chemical, 1995, **156**, 85.
43. *Iglesia E., Soled S.L.J., Baumgartner E., Reyes S.C.* J. Catal. A: Chemical, 1995, **153**, 108.
44. *Bianchi C.L., Martini F., Moggi P.* Catal. Lett., 2001, **76**, 1-2, 65.
45. *Bianchi C.L., Martini F., Ragaini V.* Ultrason. – Sonochem., 2001, **8**, 131.
46. *Ernst B., Libs S., Chaumette P., Kiennemann A.* Appl. Catal. A: General, 1999, **186**, 145.
47. *Li J., Jacobs G., Das T., Zhang G., Davis B.* Appl. Catal. A: General, 2002, **236**, 67.
48. *Schanke D., Hilmen A.M, Bergene E., Kinnary K., Ritter E., Adnanes E., Holmen A.* Catal. Letters, 1995, **34**, 269.
49. *Hutchings G.J., Jons M., Landon P.* In: The 5th Eur. congr. on catalysis, Limerick, Ireland, 2nd-7th Sept., 2001, Abstr. Book, Symp.: 11-O-06, 2001.
50. *Halawy S.A., Mohamed M.A., Abd. El-Hafez S.F.* J. Mol. Catal. A: Chemical 1994, **94**, 191.
51. *La Parola V., Deganello G., Tewell C.R., Venezia A.M.* Apl. Catal. A: General, 2002, **235**, 171.
52. *Backman L.B., Rautiainen A., Krause A.O.I., Lindblad M.* Catal. Today, 1998, **43**, 11.
53. *Gandia L.M., Montes M.* J. Catal. 1994, **145**, 276.
54. *Barth R., Falcone J.S. Jr., Vorce Sh., McLennan J. Outland B., Amoth E.* Catal. Commun. 2002, **33**, 135.

55. *Boot L.A., Kerkhoffs M.H.J.V., van der Linden B.Th., van Dillen A.J., Geus J.W., van Buren F.R.* Appl. Catal. A: General, 1996, **137**, 69.
56. *Chokkaram S., Srinivasan R., Milburn D.R., Davis B.H.* J. Mol. Catal. A: Chemical, 1997, **121**, 157.
57. *Van Steen E., Serwel G.S., Makhothe R.A., Micklethwaite C., Manstein H., de Lange M., O'Connor C.T.* J. Catal., 1996, **162**, 220.
58. *Ян Ю.Б. Нефедов Б.К.* Синтезы на основе оксидов углерода. Химия, Москва, 1987, 263.
59. *Reuel R.C., Bartholomew C.H.* J. Catal., 1984, **85**, 63.
60. *Dimitrova P.G., Mehandijev D.R.* J. Catal. 1994, **145**, 356.
61. *Enache D.I., Rebours B., Roy-Auberger M., Revel R.* J. Catal., 2002, **205**, 346.
62. *Duvenhage D.J., Coville N. J.* Appl. Catal. A: General, 2002, **233**, 63.
63. *Geobaldo F., Onida B., Rivols P., Di Renzo F., Fajula F., Garrona E.* Catal. Today, 2001, **70**, 107.
64. *Li W., Yu S.Y., Meitzner G.D., Iglesia E.* J. Phys. Chem. B., 2001, **105**, 1176.
65. *Zhang G., Xiang H., Zhong B., Wang Q.* Pet. Sci. Technol., 1999, **17**, 981.
66. *Shopska M., Kadinov G.* In: Scientific Reports of the Union for Science and Technology in Mechanical Engineering” (Proc. Conf. Young Scientists, Sofia, 1-2 July, 1999, Eds. Popov G., Mikhovski M., Dyulgerov T., Zakhariiev R., Atanasov K., Tabakova B., Aleksiev B., Popova S., Tsochev V.), 1999, **6**, 5, 54.
67. *Leite L., Stonkus V., Ilieva L., Plyasova L., Tabakova T., Andreeva D., Lukevics E.* Promoting effect of gold on the structure and activity of Co/kaolin catalyst for the 2,3-dihydrofuran synthesis, Catal. Commun., 2002, **3**, 8, 341.
68. *Leite L., Lebedev A., Fleisher M., Lukevics E., Stoch J., Mikolajczyk M.* Peculiarities of 1,4-Butanediol and 4-Hydroxybutanal Catalytic Dehydration. In: The 4th European Congress on Catalysis (EuropaCat-4), Rimini , Italia, 1999, Book of Abstracts, 1999, 220.
69. *Cesar D.V., Peréz C.A., Salim V.M., Schinal M.* Appl. Catal. A: General, 1999, **176**, 205.
70. *Todorova S., Ilieva L., Nejnaska Ya., Kadinov G. in: A.Andreev, L.Petrov, Ch.Bonev, G.Kadinov, I.Mitov (Eds.).* Heterogeneous Catalysis, proc. of the

- eighth Intern. Symp., Varna, 1996, pt. 2, M. Drinov Acad. Publ. House, Sofia, 1996, 595.
71. *Рубинштейн А.М.* Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 1, 41.
 72. *Yakerson V.I., Lapidus A.L., Frankfurt G.I., Galosman E.Z., Mamaeva I.A., Dulov A.A., Abramova L.A., Staheev A.Yu., in Makatun V.N. (Ed.).* The Scientific Base for Catalysts Preparation and Tehnology, Abstract II All-Union Proc., Minsk, September 26-28, 1989, 319.
 73. *Stoyanova D., Christova M., Dimitrova P., Marinova J., Kasabova N., Panayotov D.* Appl. Catal., 1998, **17**, 233.
 74. *Fierro G., Lojacoно M., Inversi M., Dragone R., Porta P.* Topics in Catal., 2000, **10**, 39.
 75. *Llorca J., Homs N., Rossell O., Seco M., Fierro J.L.G., Delapiscina P.R.* J. Mol. Catal. A: Chem., 1999, **149**, 225.
 76. *Deaquino A.D., Cobo A.J.G.* Catal. Today, 2001, **65**, 209.
 77. *Boz I.* Catal. Lett., 2003, **87**, 187.
 78. *Bailie J.E., Hutchings G. J., Abdullah H. A., Anderson J.A., Rochester C. H.* Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, **2**, 283.
 79. *Липидус А.Л., Крылова А.Ю., Канур М.П., Леонгардт Е.В., Фасман А.Б., Михайленко С.Д.* Изв. АН СССР, Сер. хим. 1992, 1, 60.
 80. *Moreweck B., Frety B.R., Pecchi G., Morales M., Reyes P.* Catal. Lett. 1997, **43**, 85.
 81. *Guczzi L.* Catal. Lett., 1990, **7**, 205.
 82. *Noronha F.B., Schmal M., Nicot C., Moraweck B., Frety R. J.* Catal., 1997, **168**, 42.
 83. *Guczzi L. and Borkó L.* Catal. Today, 2001, **64**, 1-2, 91.
 84. *Lee W.H., Bartholomew C.H.* J. Catal., 1989, **120**, 256.
 85. *Noronha F.B., Schmal M., Frety R., Bergeret G., Moraweck B.* J. Catal., 1999, **186**, 20.

86. *Mallát T., Szabo S., Petró J., Mendioroz S., Folgado M.A.* Appl. Catal. 1989, **53**, 29.
87. *Noronha F.B., Schmal M., Moraweck B., Delichère P., Brun M., Villain F., Frety R.* J. Phys. Chem. B, 2000, **104**, 5478.
88. *Sárkány A., Zsoldos Z., Stefler Gy., Hightower J.W., Guczi L.* J. Catal., 1995, **157**, 179.
89. *Haruta M.* Catal. Surv. Jpn. 1997, **1**, 61.
90. *Andreeva D., Idakiev V., Tabakova T., Andreev A.* J. Catal., 1996, **158**, 354.
91. *Leite L., Stonkus V., Ilieva L., Plyasova L., Tabakova T., Andreeva D., Ionescu S., Munteanu G., Sobczak J., Lukevics E.* Conf. In: Abstr and Programm of the European Catalysis Forum, Innsbruck, Austria, 31 August - 4 September, 2003, CD-ROM A2.051.
92. *Viswanathan B., Gopalakrishnan R.* J. Catal., 1986, **99**, 342.
93. *Laszlo P.* Science, 1987, **235**, 1473.
94. *Pines H.* J. Catal., 1982, **78**, 1.
95. *Sabu K.R., Sukumar R., Rekha R., Lalithambika M.* Catal. Today, 1999, **49**, 321.
96. *Misaelides P., Macášek F., Pinnavaia T.J., Colella C.* Natural Microporous Materials in Environmental Technology. Ser. E: Applied Sciences, **362**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, 1999, 149.
97. *Ocelli M.L., Lester J.E.* Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1985, **24**, 27.
98. *Matsuda T., Asanuma M., Kikuchi E.* Appl. Catal. 1988, **38**, 289.
99. *Avots M., Eiduks J., Maksimova O., Neimanis E., Upenieks U.* Vispārīgā silikātu tehnoloģija, Zvaigzne, Rīga, 1968, 198.
100. The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and their Sulphur Analogues, Suppl. E2, Dehydration of Diols, (Ed. S. Patai), chapter 16, Wiley and Sons, New York, 1980, 742.
101. *Шуманская М. В.* Контактные реакции фурановых соединений. Зинатне, Рига, 1985, 301.
102. *Rudham R., Spiers A. I., Winstanley A. W.* Zeolites. 1991, **11**, 850.

103. *Caro J., Bulow M., Derewinski M., Haber J., Hunger M., Karger J., Pfeifer H., Storek W., Zibrowius B.* J. Catal., 1990, **124**, 367.
104. *Гончарук В.* Физико-химические основы подбора катализаторов кислотного-основного типа, Наук. думка, Киев, 1991.
105. *Masahiko S., Miki N., Yuichi M.* Zeolites, 1992, **12**, 175.
106. *Lebedevs A., Stonkus V., Leite L., Gudriniece E., Ruplis A., Fleišers M., Lukevics E.* Latv. Ķīm. Žurn., 1999, 2, 79.
107. *Stonkus V., Leite, Lebedev A., Lukevics E., Ruplis A.* In: The 14th Intern. congress of chemical and process engineering, 27-31 August, 2000, Praha, Czech Republic., Summaries **4**, P.318, 2000.
108. *Ilieva L., Monteanu G., Andreeva D.* Bulg. Chem. Commun., 1998, **30**, 378.
109. *Ernst B., Bensaddik A., Hilaire L., Chaumette P., Kiennemann A.* Catal. Today 1998, **39**, 329.
110. *Guczzi L., Borko L., Schay Z., Bazin D., Mizukami F.* Catal. Today, 2001, **65**, 51.
111. X-ray PDF, JCPDS, card 15-0806.
112. X-ray PDF, JCPDS, card 05-0727.
113. X-ray PDF, JCPDS, card 04-0784.
114. *Iglesia E., Barton D.G., Biscardi J.A., Gines M.J.L., Soled S.* Catal. Today, 1997, **38**, 339.
115. *Iidriiss H., Seebauer E.G.* J. Mol. Catal. A: Chemical 2000, **152**, 201.
116. *Guinier A.* Theorie et technique de la radiocristallographie. Dunod, Paris, 1956, 458.
117. *Riva R., Miessner H., Vitali R., Del Piero G.* Appl. Catal. A., 2000, **196**, 111.
118. *Niemelä M.K., Backman L., Krause A.O.I., Vaara T.* Appl. Catal. A., 1997, **156**, 319.
119. NIST XPS DataBase v.3 – <http://srdata.nist.gov/xps>
120. *Закумбаева Г.Д.* Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы, Наука, Алма-Ата, 1978, 229.

121. *Leite L., Stonkus V., Ilieva L., Plyasova L., Tabakova T., Andreeva D., Ionescu S., Munteanu G., Sobczak J., Lukevics E.* J. Mol. Catal., 2004, **215**, 95.
122. X-ray PDF, JCPDS, card 21-0256.
123. X-ray PDF, JCPDS, card 05-0667.
124. X-ray PDF, JCPDS, card 43-1004.
125. X-ray PDF, JCPDS, card 46-1045.
126. *Schimpf S., Lucas M., Mohr C., Rodemerck U., Brückner A., Radnik J., Hofmeister H., Claus P.* Catal. Today, 2002, **72**, 63.
127. *Clausen B.S.* (Plenary lecture). In: Seventh Europ. Congress on Catalysis, Sofija, Bulgaria, Abstr.: PL-4, 2005, 5.
128. *Vissokov G.P.* In: Seventh Europ. Congress on Catalysis, Sofija, Bulgaria, Abstr.: P1-66, 2005, 50.
129. *Podjacheva O.Yu., Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Ushakov V.A., Boronin A.I., Ovsyannikova I.A., Rudina N.A., Solonenko O.P., Kosarev V.F.* Seventh Europ. Congress on Catalysis, Sofija, Bulgaria, Abstr.: O1-21, 2005, 20.
130. *Horvith D., Toth L., Guczi L.* Catal. Lett., 2000, **67**, 2-4, 117.
131. *Khassin A.A., Yurieva T.M., Parmon V.N.* React. Kinet. Catal. Lett., 1998, **64**, 1, 55.
132. *Sheka E.F., Nikitina E.A., Zayets V.A., Ginzburg I.Ya., Schoonman J.J.* Nanoparticle Res., 2005, **7**, 2-3, 171.
133. *Volkova G.G., Yurieva T.M., Plysova L.M., Naumova M.I., Zaikovskii V.I.* J. Mol. Catal. A: Chemical, 2000, **158**, 389.
134. *Yin Y., Rioux R.M., Erdonmez C. K., Hughes St., Somorjai G. A., Alivisatos A. P.* SCIENCE, 2004, **304**, 711.
135. *Цибуля С.В., Черепанова С.В., Хасин А.А., Зайковский В.И., Пармон В.Н.* Доклады Академии Наук России, 1999, **366**, 216.
136. *Mahoney F., Rudham R., Summers J. V.* J. Chem. Soc., Faraday I, 1979, **75**, 314.
137. *Hurst N., Gentry S., Jones A.* Catal. Rev. Sci. Eng., 1982, **23**, 233.

138. *Golubina E., Lokteva E., Kachevsky S., Lunin V., Telegina N., Stakheev A.* In: Seventh European Congress on Catalysis, 28 August – 1 September, 2005, Sofia, Bulgaria, Book of Abstract, OF1-02, 2005, 21.
139. *Matsumura Y., Hashimoto K., Yoshida S.* J. Catal., 1989, **117**, 135.
140. *Shinohara Y., Nakajima T., Suzuki S., Mishima Sh., Ishikawa H.* J. Mol. Structure (Theochem), 1999, **460**, 231.
141. *Molnar A., Felföld, K., Bartók M.* Tetrahedron, 1981, **37**, 2149.
142. *Fleisher M., Stonkus V., Leite L., Lukevics E.* J. Quantum Chem., 2002, **88**, 670.
143. *Fleisher M., Stonkus V., Leite L., Lukevics E.* J. Quantum Chem., 2004, **100**, 407.
144. *Kiselev V.F., Krylo, O.V.* Adsorption Processes on Semiconductor and Dielectric Surfaces. Springer-Verlag: New York, 1985.
145. *Dijkstra, P.W., Duchateau, R.* J. Am. Chem. Soc. 2002, **124**, 33, 9856.
146. *Blaszkowski, S. R., van Santen, R. A.* J. Phys. Chem., 1995, **99**, 11728

PIELIKUMS
PUBLIKĀCIJU KOPIJAS

Pateicība. Es izsaku visdziļāko pateicību Latvijas Organiskās sintēzes institūta Katalīzes sintēzes grupas kolektīvam un Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Organiskās ķīmijas katedrai par pastāvīgo atbalstu darba gaitā;

Dr. ķīm. M. Fleišeram par dehidratācijas reakcijas kvantu ķīmiskajiem aprēķiniem uz katalizatora virsmas skābajiem un bāziskajiem centriem, izmantojot AM1 metodi;

Dr. ķīm. J. W. Sobczakam sadarbības partnerim no Polijas ZA Fizikālās ķīmijas institūta, kurš pētīja katalizatora virsmu ar rentgenfotoelektronu spektroskopijas (XPS) palīdzību ar spektrometru VG Scientific ESCALAB-210.

Īpašs paldies Eiropas Sociālajam fondam (līgums 2004/0001/VPD1/ESF/PIAA/04/NP/3.2.3.1/0001/0063) par finansiālu atbalstu pētījumu veikšanai.

Kristīne Edolfa

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē
Organiskās ķīmijas katedrā un Latvijas Organiskās sintēzes institūtā.

Autors:

Kristīne Edolfa

Zinātniskie vadītāji:

Dr. hab. ķīm., Ludmila Leite

Dr. hab. ķīm., prof. A. Zicmanis

Zinātniskais konsultants:

Dr. ķīm.V. Stonkus

Darbs iesniegts Latvijas Universitātes Doktorantūras nodaļā

2006. gada 18. oktobrī

Pieņēma sekretāre: