



Verbesserter Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator, der auf einem oxidischen Trägermaterial eine katalytisch aktive Menge mindestens einer sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindung enthält, und der nach Aufbringen der Vorläuferverbindungen der katalytisch aktiven Verbindungen auf das Trägermaterial oder einen Trägermaterial-Vorläufer bei Temperaturen von 400°C bis 900°C kalziniert worden ist, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Dieser Katalysator wird in Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Tetrahydrofuran-Copolymeren und Diestern- oder Monoestern dieser Polymere verwendet.

Polytetrahydrofuran -im folgenden kurz PTHF- genannt, das auch unter der Bezeichnung Polyoxybutylenglykol bekannt ist, wird in der Kunststoff- und Kunstfaserindustrie als vielseitiges Zwischenprodukt eingesetzt und dient unter anderem zur Herstellung von Polyurethan-, Polyester- und Polyamid-Elastomeren. Daneben ist es, gegebenenfalls in Form seiner Derivate, in vielfältigen Anwendungen ein wertvoller Hilfsstoff, so z. B. als Dispergiermittel oder etwa beim Entfärben („Deinken“) von Altpapier.

PTHF wird technisch vorteilhafterweise durch Polymerisation von Tetrahydrofuran an geeigneten Katalysatoren hergestellt. Dabei werden zusätzlich Reagenzien mitverwendet, deren Zugabe die Steuerung der Kettenlänge der Polymerketten und so die Einstellung des mittleren Molekulargewichts auf den gewünschten Wert ermöglicht. Solche Kettenabbruchsreagenzien werden auch „Telogene“ genannt. Die Steuerung der Kettenlänge erfolgt dabei durch Wahl von Art und Menge des Telogens. Durch die Wahl geeigneter Telogene können zusätzlich funktionelle Gruppen an ein Ende oder an beiden Enden der Polymerkette eingeführt werden. Beispielsweise können durch Verwendung von Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden als Telogene die Mono- oder Diester des PTHF hergestellt werden. Andere Telogene wirken nicht nur als Kettenabbruchsreagentien, sondern werden auch in die wachsende Polymerisatkette des PTHF eingebaut und haben außer der Funktion eines Telogens auch noch gleichwertig die eines Comonomers. Beispiele für solche Comonomere sind Telogene mit zwei Hydroxygruppen, wie die Dialkohole. Beispiele für solche Dialkohole sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, 1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-diol, 1,6-Hexandiol oder niedermolekulares



PTHF. Die Verwendung solcher Comonomere führt zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren. Auf diese Weise kann das PTHF auch chemisch modifiziert werden. Ein Beispiel dafür ist die Verwendung des Telogens 2-Butin-1,4-diol, dessen Zugabe zum Vorhandensein eines Anteils an C-C-Dreifachbindungen in den Polymerketten des PTHF führt. Derart modifiziertes PTHF kann durch die Reaktivität dieser Dreifachbindungen an diesen Stellen chemisch weiter veredelt werden, z. B. durch Hydrierung der Dreifach- zu Doppelbindungen, durch anschließende Anpolymerisation anderer Monomere („Propfen“) zur Einstellung der Eigenschaften des Polymers, Vernetzung zur Bildung von Polymeren mit vergleichsweise starrer Struktur oder andere gängige Maßnahmen der Polymerchemie. Die komplette Hydrierung der vorhandenen Dreifachbindungen ist ebenfalls möglich und führt im allgemeinen zu PTHF mit einer besonders niedrigen Farbzahl.

Großtechnisch wird die Herstellung von PTHF überwiegend nach zweistufigen Verfahren durchgeführt, bei denen Tetrahydrofuran z. B. in Gegenwart von Fluorsulfonsäure zu PTHF-Estern polymerisiert und anschließend zu PTHF hydrolysiert wird. Bei einem weiteren zweistufigen Verfahren wird Tetrahydrofuran mit Acetanhydrid in Gegenwart von sauren Katalysatoren zu PTHF-Diacetat polymerisiert und anschließend mit Methanol zu PTHF umgeestert.

Neben der Tatsache, daß zweistufig gearbeitet werden muß, ist vor allem ungünstig, daß Nebenprodukte wie Flußsäure oder Methylacetat anfallen.

Es sind auch einstufige Verfahren zur Herstellung von PTHF bekannt, bei denen die Polymerisation von Tetrahydrofuran mit Diolen, Wasser oder niedermolekularem PTHF als Telogen an sauren Katalysatoren durchgeführt wird. Der Katalysator oder das Katalysatorsystem kann homogen, im Reaktionssystem gelöst vorliegen oder es können heterogene, weitgehend ungelöste Katalysatorsysteme verwendet werden.

DE-A-44 33 606 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von PTHF, PTHF-Diestern von C₂ bis C₂₀-Monocarbonsäuren oder PTHF-Monoestern von C₁- bis C₁₀-Monocarbonsäuren durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem heterogenen Katalysator in Gegenwart eines der Telogene Wasser, 1,4-Butandiol, PTHF eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton, einer C₁- bis C₁₀-Monocarbonsäure oder eines Carbonsäureanhydrids aus C₂- bis C₂₀-Monocarbonsäuren oder Gemischen dieser Telogene, wobei der Katalysator ein Trägerkatalysator ist, der eine katalytisch aktive Menge einer sauerstoffhaltigen Wolfram- oder Molybdänverbindung oder Gemische dieser Verbindungen auf einem oxidischen Trägermaterial enthält und der nach Aufbringung der Vorläuferverbindungen der sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindungen

auf den Trägermaterial-Vorläufer bei Temperaturen von 500°C bis 1000°C kalziniert worden ist.

DE-A-196 41 481 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Copolymeren aus Tetrahydrofuran und 2-Butin-1,4-diol, Diestern dieser Polymere mit C₂ bis C₂₀-Monocarbonsäuren oder Monoestern dieser Polymere mit C₁- bis C₁₀-Monocarbonsäuren durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart eines der Telogene Wasser, 1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-diol, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton, einer C₁- bis C₁₀-Monocarbonsäure oder eines Carbonsäureanhydrids aus C₂- bis C₂₀-Monocarbonsäuren oder Gemischen dieser Telogene an einem heterogenen Trägerkatalysator. Der Trägerkatalysator enthält eine katalytisch aktive Menge einer sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindung auf einem oxidischen Trägermaterial und wurde nach dem Aufbringen der Vorläuferverbindungen der sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindungen auf den Trägermaterial-Vorläufer bei Temperaturen von 500°C bis 1000°C kalziniert und vor seinem Einsatz als Polymerisationskatalysator durch Behandlung mit einem Reduktionsmittel aktiviert.

Ausgehend von diesem Stand der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen Katalysator bereitzustellen, der eine höhere Aktivität aufweist als die bekannten Katalysatoren, um so höhere Polymer-Ausbeuten und/oder Raum-Zeit-Ausbeuten zu erreichen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch einen Katalysator, der auf einem oxidischen Trägermaterial eine katalytisch aktive Menge mindestens einer sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindung enthält, und der nach Aufbringen der Vorläuferverbindungen der katalytisch aktiven Verbindungen auf das Trägermaterial oder einen Trägermaterial-Vorläufer bei Temperaturen von 400°C bis 900°C kalziniert worden ist, wobei der Katalysator eine Porosität aufweist mit Transportporen jeweils eines Durchmessers von >25 nm und einem Volumen dieser Transportporen von mindestens 50 mm³/g.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Katalysator einen Gehalt an Molybdän und/oder Wolfram, bezogen auf den fertigen Katalysator, von x µmol (Wolfram und/oder Molybdän) / m² auf, wobei 10,1 < x < 20,9 ist. Durch diese gezielte Einstellung des Verhältnisses des Wolfram- und/oder Molybdän-Gehaltes zur BET-Oberfläche konnte die Katalysatoraktivität nochmals deutlich gesteigert werden. Erreicht wird diese gezielte Einstellung dadurch, daß die Kalzinierungsbedingungen an den Wolfram- und/oder Molybdän-Gehalt des Katalysators angepaßt werden.

Der erfindungsgemäße Katalysator weist gemäß einer bevorzugten Ausführungsform eine BET-Oberfläche von 25 - 200 m²/g, bevorzugt 40 - 150 m²/g und besonders bevorzugt 50 - 120 m²/g auf.

- 5 Das oxidische Trägermaterial, auf das die katalytisch aktive Menge der Molybdän- und/oder Wolframverbindung aufgebracht wird, weist eine BET-Oberfläche von 135 - 220 m²/g auf.

Es hat sich gezeigt, daß Katalysatoren, deren oxidisches Trägermaterial eine BET-Oberfläche in der genannten Größenordnung aufweist, besonders acide und aktiv sind.

- 10 Laborversuche haben ergeben, daß sowohl die Acidität als auch die Aktivität der Katalysatoren sinkt, wenn die BET-Oberfläche kleiner ist als der oben angegebene Bereich. Erstaunlicherweise sinken die Acidität und die Aktivität der Katalysatoren aber auch wieder ab, wenn die BET-Oberfläche des eingesetzten oxidischen Trägermaterials größer ist als der hier beanspruchte Bereich.

- 15 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators beträgt die BET-Oberfläche des oxidischen Trägermaterials 170 - 220 m²/g und besonders bevorzugt 190 - 220 m²/g.

- 20 Der erfindungsgemäße Katalysator kann eine Acidität bei pKs <-3 von mindestens 10 µmol/g aufweisen. Wenn ein solches oxidisches Trägermaterial verwendet wird, dessen BET-Oberfläche in den oben angegebenen Bereichen liegt, werden sogar Katalysatoren erhalten, deren Acidität bei pKs < -3 im trockenen Zustand bei mindestens 70 µmol/g und vorzugsweise bei mindestens 90 µmol/g liegt. Dabei wurde der pKs-Wert jeweils nach der Methode der Hammett-Titration bestimmt.

25

- Als katalytisch aktive Verbindungen sind solche Molybdän- oder Wolframverbindungen geeignet, die ohne Zusatz eines Trägers nach längerem Erhitzen auf 600°C an feuchter Luft hauptsächlich als MoO₃ bzw. WO₃ vorliegen oder Gemische dieser Verbindungen. Beispiele für die genannten Verbindungen sind alle Arten der Wolfram- und
- 30 Molybdänsäuren, wie WO₃, WO₃·H₂O, WO₃·2H₂O, Meta- und Parawolframsäure und die Isopolysäuren sowie die entsprechenden analogen Molybdänverbindungen. Außerdem sind in diesem Zusammenhang die Heteropolysäuren zu nennen, wie H₃PW₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀, H₄GeW₁₂O₄₀ und entsprechend bis H₆P₂W₁₈O₅₆ bzw. die entsprechenden Molybdänverbindungen und die Salze der oben genannten Säuren, wie die
- 35 Ammoniumortho-, Ammoniummeta- und Ammoniumparawolframate, die entsprechenden

Molybdänverbindungen und reduzierte Wolfram- und Molybdän-Verbindungen sowie Organomolybdän- oder Wolframverbindungen.

Bevorzugt ist die Verwendung von sauerstoffhaltigen Wolframverbindungen oder von
5 Gemischen sauerstoffhaltiger Wolframverbindungen mit sauerstoffhaltigen Molybdänverbindungen, bei denen der Anteil an Wolframverbindungen überwiegt. Besonders bevorzugt wird die Verwendung von Katalysatoren, deren katalytisch aktive Verbindungen, abgesehen von üblichen Verunreinigungen, praktisch nur aus sauerstoffhaltigen Wolframverbindungen bestehen. Hier sind insbesondere WO_3 ,
10 Wolframsäure und Ammoniumparawolframat zu nennen.

Als Trägermaterial sind im allgemeinen oxidische Träger geeignet, beispielsweise Zirkoniumdioxid, Titandioxid, Hafniumoxid, Yttriumoxid, Eisen(III)oxid, Aluminiumoxid, Zinn(IV)oxid oder Gemische dieser Oxide. Bevorzugt wird die Verwendung von
15 Zirkondioxid oder Titandioxid, wobei Titandioxid besonders bevorzugt wird und Titandioxid mit einem Anteil von $> 65\%$ in der Anatas-Modifikation besonders geeignet ist. Das Trägermaterial kann frisch gefällt, getrocknet oder kalziniert eingesetzt werden. Das jeweilige Trägermaterial kann durch Hydrolyse der entsprechenden Halogenide, Nitrate, Sulfate oder Alkoxide, z. B. ausgehend von Titanetraisisopropylat, Titanylchlorid,
20 Titanynitrat, Titanetetrachlorid oder Titanylsulfat gewonnen werden.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird die Angabe des Gehalts des Katalysators an katalytisch aktiven Verbindungen auf die Trioxide des Wolframs und/oder Molybdäns bezogen. Die Katalysatoren enthalten im allgemeinen $0,1$ bis 70 Gew.%, vorzugsweise 5
25 bis 40 Gew.% und besonders bevorzugt 10 bis 35 Gew.% der katalytisch aktiven Verbindungen, jeweils berechnet als MoO_3 und/oder WO_3 und bezogen auf das Gesamtgewicht des fertig kalzinierten und trockenen Katalysators.

Nach dem Aufbringen der sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindung
30 überschreitet die BET-Oberfläche des fertigen Katalysators eine maximale spezifische Oberfläche von

$$\text{BET}[\text{Kat, max}] = \text{BET}[\text{X}] / (1 - \text{Glühverlust}[\text{X}]) * (1 - Y)$$

nicht. Dabei bedeutet X das oxidische Trägermaterial und Y die sauerstoffhaltige Molybdän- und/oder Wolframverbindung, jeweils in g. Bei dieser Berechnung wird zugrundegelegt, daß sowohl H₂O als auch die sauerstoffhaltige Molybdän- und/oder Wolframverbindung, welche eingesetzt wurde, die Oberfläche des oxidischen Trägermaterials belegen.

Zusätzlich können Porenbildner eingesetzt werden, wie z. B. Weinsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, Ammoniumnitrat, Ammoniumformiat, Ammoniumoxalat, Guanidiniumsalze, Urotropin, Eiweiße, wie Gelatine, Polyvinylalkohol, Polyethylenoxid, Polymethylenoxid, Kohlenhydrate, wie Glucose, Saccharose (Zucker) und lösliche Stärke, PTHF, Tenside und Sulfonsäuren. Bevorzugt sind Weinsäure, Zitronensäure und Oxalsäure, vor allem Oxalsäure.

In bezug auf den Anteil des Porenbildners, mit dem dieser im Katalysator enthalten ist, wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung der Gehalt an Porenbildner in Gew.%, bezogen auf den fertig kalzinierten und trockenen Katalysator, angegeben. Daher übersteigt die Summe der gewichtsprozentualen Anteile der im Katalysator enthaltenen Verbindungen 100 %. Erfindungsgemäß enthalten die Katalysatoren bis 200 Gew.%, vorzugsweise bis 100 Gew.% und besonders bevorzugt bis 60 Gew.% an Porenbildnern.

Zusätzlich kann der Katalysator auch noch eine Schwefel- und/oder Phosphorverbindung enthalten. Da angenommen wird, daß der Schwefel in den erfindungsgemäßen Katalysatoren als Sulfat und der Phosphor als Phosphat vorliegt, wird der Anteil dieser Verbindungen im Katalysator als Sulfat oder Phosphat, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertig kalzinierten und trockenen Katalysators, berechnet. Danach können die Katalysatoren bis 15 Gew.%, bevorzugt bis 10 Gew.% und besonders bevorzugt bis 8 Gew.% Sulfat und/oder Phosphat enthalten.

Quellen für die entsprechenden Phosphor- und/oder Schwefelverbindungen sind z. B. Schwefelsäure, lösliche Sulfate, wie Ammoniumsulfat oder Ammoniumhydrogensulfat oder die entsprechenden Sulfite oder Hydrosulfite, Phosphorsäure, lösliche Phosphate, wie Ammoniumphosphat oder die Ammoniumhydrogenphosphate oder die entsprechenden Phosphite.

Als weiterer Zusatz kann in den Katalysatoren auch ein Bindemittel enthalten sein, wie beispielsweise Silicasol, Tone, Borsäure oder AlPO_4 .

Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, der auf einem oxidischen Trägermaterial eine katalytisch aktive Menge mindestens einer sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindung enthält, bei welchem die folgenden Schritte durchgeführt werden:

- Fällen des oxidischen Trägermaterials, thermische Behandlung des oxidischen Trägermaterials zur Einstellung einer BET-Oberfläche von $135 - 220 \text{ m}^2/\text{g}$,
- Aufbringen der katalytisch aktiven Verbindung(en) oder deren Vorläuferverbindung(en) auf das Trägermaterial und
- Kalzinieren des so hergestellten Katalysators bei Temperaturen von 400°C bis 900°C zu dem fertigen Katalysator.

Es hat sich gezeigt, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Katalysatoren mit der angegebenen BET-Oberfläche dadurch hergestellt werden können, daß frisch gefälltes oxidisches Trägermaterial, wie z. B. bevorzugt $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$, nicht direkt als oxidisches Trägermaterial für die herzustellenden Katalysatoren verwendet, sondern zunächst thermisch behandelt wird. Frisch gefälltes oxidisches Trägermaterial weist eine hohe spezifische Oberfläche auf. Es wurde festgestellt, daß eine solche hohe spezifische Oberfläche die Acidität und Aktivität der fertigen Katalysatoren wieder absinken läßt. Wird die Oberfläche des oxidischen Trägermaterials gezielt durch thermische Behandlung, z. B. durch Kalzinieren bei Temperaturen von etwa 300°C bis etwa 550°C auf BET-Werte von $135 - 220 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise $170 - 220 \text{ m}^2/\text{g}$ und besonders bevorzugt $190 - 220 \text{ m}^2/\text{g}$ eingestellt, lassen sich Katalysatoren herstellen, die eine besonders hohe Aktivität und eine Acidität bei $\text{pKs} < -3$ von mindestens $70 \text{ } \mu\text{mol/g}$ und vorzugsweise von mindestens $90 \text{ } \mu\text{mol/g}$ im trockenen Zustand aufweisen. Vorteilhaft ist außerdem, daß man ein einheitliches Trägermaterial einer definierten BET-Oberfläche erhält. Als Trägermaterial werden Zirkondioxid oder Titandioxid, bevorzugt Titandioxid eingesetzt. Da das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt dazu dient, den bereits vorgenannten erfindungsgemäßen Katalysator herzustellen, wird in bezug auf die Eigenschaften des so hergestellten Katalysators, z. B. in bezug auf den Anteil an katalytisch aktiven Verbindungen, wahlweise zugesetzten Porenbildnern, zugesetztem Sulfat und/oder Phosphat auf das bereits weiter oben Ausgeführte verwiesen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens lassen sich Katalysatoren herstellen, die sich durch eine besondere mechanische Stabilität auszeichnen. Diese mechanische Stabilität konnte dadurch erreicht werden, daß die thermische Behandlung des frisch gefällten TiO_2^{aq} zur gezielten Einstellung einer gewünschten BET-Oberfläche unter wasserhaltiger bzw. wasserdampfhaltiger Atmosphäre durchgeführt wird. Dabei sollte die wasserhaltige oder wasserdampfhaltige Atmosphäre mehr als 10 Vol.%, bevorzugt mehr als 20 Vol.% und besonders bevorzugt mehr als 30 Vol.% Wasser bzw. Wasserdampf enthalten. Das Verfahren kann auch unter einem anderen Druck als dem Atmosphärendruck durchgeführt werden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, die katalytisch aktive(n) Verbindung(en) in einem molaren Verhältnis von Trägermaterial zu katalytisch wirksamer Verbindung von 5,0 - 7,5, vorzugsweise 6,0 - 7,0 aufzubringen.

Anschließend wird das Kalzinieren des Katalysators bevorzugt schrittweise durchgeführt, wobei der Katalysator zunächst bei Temperaturen von 100 – 600°C kalziniert und dann bei Temperaturen bis zu 900°C, vorzugsweise bis zu 700°C zu dem fertigen Katalysator endkalziniert wird. Bei einem Kalzinieren unter schrittweise Erhöhung der Temperatur kann z. B. ein Kalzinieren zunächst bei einer niedrigen Anfangstemperatur, wie z. B. 200°C, anschließender Erhöhung der Temperatur auf z. B. 500°C sowie einem Endkalzinieren unter nochmaliger Temperaturerhöhung erfolgen.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Tetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern- oder Monoestern dieser Polymere durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers unter Verwendung des vorgenannten Katalysators in einer seiner erfindungsgemäßen Ausgestaltungen, wobei der Katalysator beispielsweise nach dem ebenfalls beanspruchten Herstellungsverfahren in einer von dessen erfindungsgemäßen Ausgestaltungen erhalten worden ist.

Die Herstellung von Polytetrahydrofuran und Tetrahydrofuran-Copolymeren sowie Polytetrahydrofurandicarboxylat ist besonders zu nennen und bei der Herstellung von Polytetrahydrofuran die Herstellung aus Tetrahydrofuran und 1,4-Butandiol oder H_2O als Telogen oder unter Verwendung von kurzkettigem PTHF. Die Herstellung des Polytetrahydrofurandicarboxylats erfolgt aus THF und Carbonsäureanhydrid, bevorzugt Essigsäureanhydrid.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

I. Verwendete Meß- und Bestimmungsmethoden

5 I.1. Messung der BET-Oberfläche

Die Bestimmung der BET-Oberflächen wurde durch Adsorption von N₂ entsprechend DIN 66131 vorgenommen.

10 I.2. Messung des Wolfram-Gehalts

200 mg der homogenisierten Probe werden mit ca. 25 g Borax-Lithiumfluorid als Schmelzmittel gemischt und in einem Platin-Tiegel bei 1000°C geschmolzen. Der Schmelzling wird einer Röntgenfluoreszenz-Analyse zugeführt. Die Auswertung erfolgt
15 über externe Kalibration mit matrixangepassten Vergleichen.

I.3. Messung des Glühverlustes des TiO₂-Trägers

Der Glühverlust wurde aus der Einwaage (m₂₀) und dem Gewicht nach fünfstündigem
20 Glühen bei 900 °C an Luft (m₉₀₀) wie folgt berechnet:

$$\text{Glühverlust}[\text{TiO}_2] = 1 - m_{900} / m_{20}$$

I.4. Messung der Hammett-Acidität

25

Die Bestimmung der Menge der sauren Zentren mit pKs <-3 („Acidität“) wurde durch Titration mit Pyrazin als Base in absolutem Toluol als Lösungsmittel mit Dicinnamalaceton (CAS 622-21-9) als Indikator durchgeführt.

Der feingemahlene Katalysator wird bei 200°C unter Ausschluß von Licht unter Vakuum
30 (<1 mbar) über Nacht getrocknet. Dann werden unter Argon ca. 50 ml abs. Toluol und 1 mg Dicinnamalaceton (gelöst in 1 ml abs. Toluol) zugegeben. Anschließend wird unter Rühren mit einer 0,1 Gew.% Lösung von Pyrazin in abs. Toluol titriert, wobei nach jeder Pyrazinzugabe mindestens 5 Stunden lang equilibriert wird. Der Endpunkt der Titration macht sich durch einen Farbumschlag von blau nach rot erkennbar, der deutlicher wird,
35 wenn man kurz vor dem Titrationsendpunkt nochmals 1 mg Dicinnamalaceton hinzugibt.

Ganz allgemein erfolgte die Durchführung der Titration so, wie z. B. in „H. Benesi und B. Winquist, Advances in Catalysis, Vol. 27, 1978, Academic Press, ISBN 0-12-007827-9“ und den darin enthaltenen Referenzen angegeben.

I.5. Messung der Schneidhärte

Die Messung der Schneidhärte wurde wie folgt durchgeführt:

- 5 25 zufällig ausgewählte, optisch rißfreie Extrudate einer mittleren Länge von 2 bis 3 mal dem Durchmesser werden nacheinander durch eine Schneide von 0,3 mm Stärke mit zunehmender Kraft belastet, bis das jeweilige Extrudat durchtrennt ist. Die dazu benötigte Kraft ist die Schneidhärte N.

10 I.6. Messung der Porosität

Die Bestimmung der Porosität der Katalysatoren wurde mit der Hg-Intrusionsmethode entsprechend DIN 66133 vorgenommen.

15 I.7. Einstellen der BET-Oberfläche des TiO₂-Trägers

- Gefälltes TiO₂*aq einer BET-Oberfläche von 275 m²/g wird in einem kontinuierlich betriebenen Drehrohr mit einer Verweilzeit von ca. 1 h bei Temperaturen von 350 bis 500°C unter Luft kalziniert. Man erhält ein einheitliches Material mit einer definierten
20 BET-Oberfläche zwischen 135 und 220 m²/g.

II. Ausgangsverbindungen

25 II.1. Titanoxide und -hydroxide

- Als mögliche Titanoxide bzw. -hydroxide, die als Trägermaterialien zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignet sind und wahlweise verwendet wurden, sind solche zu nennen, die unter der Bezeichnung S 150, S 140 und S 240 von Kemira, unter
30 der Bezeichnung P 25 von der Degussa, als VKR 611, Hombikat UV100 und Hombifine N von Sachtleben, XT 25376 von Norton, DT 51 von Thann et Mulhouse sowie Bayoxide T A-DW-1, Bayoxide T A-K-1 von Bayer, im Handel erhältlich sind.

II.2. Zirkonoxide und -hydroxide

- Als Zirkonoxide bzw. -hydroxide für die Herstellung der erfindungsgemäßen
- 5 Katalysatoren sind S97/718 von MEL, D9-89 der BASF, XZ 16052 von Norton sowie HC 15 von SEPR zu nennen.

II.3. Wolfram- und Molybdän-Verbindungen

- 10 Als Wolfram- bzw. Molybdän-Verbindungen werden WO_3 , MoO_3 , H_2WO_4 sowie Ammoniummeta- und -parawolframat von H. C. Starck verwendet.

III. Allgemeine Angaben zur Herstellung des Katalysators

15

III.1a. Tränken des Trägers mit der katalytisch aktiven Verbindung

- Zur Herstellung des Katalysators wird der Träger mit der entsprechenden Molybdän- und/oder Wolframverbindung in Wasser getränkt. Zu dieser Tränklösung kann wahlweise
- 20 auch ein löslicher Porenbildner, wie exemplarisch weiter oben angegeben, zugesetzt werden. Außerdem kann wahlweise ein Binder in Form eines Pulvers oder in Form einer Suspension zugesetzt werden.

III.1b. Mischen des Trägers mit der katalytisch aktiven Verbindung

25

- Alternativ zu diesem Tränkverfahren kann der Träger auch mit der Molybdän- und/oder Wolframverbindung und Wasser gemischt werden. Dies kann z. B. in einem Kollergang oder Knetter erfolgen. Außerdem kann ein in Wasser löslicher oder unlöslicher Porenbildner und ein Binder in Form eines Pulvers oder einer Suspension zugesetzt
- 30 werden. Diese Verfahrensweise ist gegenüber dem Tränken, wie unter 1a. beschrieben, bevorzugt.

III.2. Versprühen der erhaltenen Maische

Eine wahlweise durchzuführende Zwischenstufe stellt das Versprühen der so erhaltenen Maische, das Trocknen und Vorkalzinieren des Sprühgutes bei etwa 80 bis 600°C, bevorzugt bei 100 bis 500°C, unter oxidierender, inerter oder reduzierender, jeweils
5 entweder ruhender oder strömender Atmosphäre dar. Als oxidierende Atmosphäre kann Luft oder ähnliches, als inerte Atmosphäre N₂, Ar, CO₂ und als reduzierende Atmosphäre können organische Verbindungen in Inertgas, CO oder H₂ verwendet werden.

10 III.3. Kollern oder Verkneten des Materials

Als nächster Herstellungsschritt folgt das Kollern oder Verkneten des Katalysators, wobei jeweils wahlweise wieder ein in Wasser löslicher oder unlöslicher Porenbildner und ein Bindemittel zugesetzt werden können.

15

III.4. Verformen des Katalysators

Anschließend wird der Katalysator z. B. durch Verstrangen, Extrudieren oder Tablettieren zu Formkörpern, wie Zylindern, Kugeln, Ringen, Spiralen, Strängen oder Splitt, verformt.

20

III.5. Vorkalzinieren

Wahlweise kann jetzt ein Vorkalzinieren bei etwa 80 bis 600⁰ C, bevorzugt bei 100 bis 500⁰ C, unter oxidierender, inerter oder reduzierender, jeweils ruhender oder strömender
25 Atmosphäre durchgeführt werden.

III.6. Endkalzinieren

Anschließend erfolgt das Endkalzinieren bei 400 bis 900⁰ C, vorzugsweise bei 550 bis 850⁰
30 C und besonders bevorzugt bei 600 bis 800⁰ C, wieder unter oxidierender, inerter oder reduzierender, jeweils ruhender oder strömender Atmosphäre und unter Verwendung eines

Gases, wie z. B. exemplarisch unter 2. angegeben. Bei einer Temperatur von 600 bis 800⁰ C ergibt sich ein Katalysator mit einer besonders hohen Raum-Zeit-Ausbeute.

Auch gebrauchte Katalysatoren, die durch die üblichen Methoden regeneriert worden sind, z. B. durch Behandeln mit Lösungsmitteln, Wasserdampf oder Kalzinieren über 0,1 bis 10 Stunden bei 300°C bis 600°C in Luft, CO₂ oder reduzierender Atmosphäre, wie H₂ oder CO, können eingesetzt werden. Des weiteren können Katalysatorpulver, -formkörper und/oder es kann Katalysatorsplitt durch Zusetzen zu den oben beschriebenen Herstellungsschritten wiederverwendet werden.

Wahlweise kann sich an dieses Endkalzinieren ein gezieltes Reduzieren anschließen, wie dies in der DE-A-196 41 481 beschrieben worden ist.

Grundsätzlich erfolgt die Herstellung des Katalysators analog den in der DE-A-44 33 606 oder der DE-A-196 49 803 beschriebenen Methoden, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

IV. Herstellung von PTHF

Da die Aktivitäten der jeweiligen erfindungsgemäßen Katalysatoren anhand der Herstellung von PTHF überprüft wurden, wird hier auf dieses Herstellungsverfahren zunächst eingegangen und die dabei grundsätzlich verwendeten Verfahrensvarianten werden vorgestellt.

IV.1. Allgemeines

Zur Herstellung von PTHF kann als Monomer grundsätzlich jedes beliebige THF eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch handelsübliches, durch Säurebehandlung, wie beispielsweise in der EP-A 003 112 beschrieben, oder destillativ vorgereinigtes THF eingesetzt.

Als Telogene eignen sich im einstufigen Verfahren gesättigte oder ungesättigte, unverzweigte oder verzweigte alpha, omega-C₂- bis C₁₂- Diole, Wasser, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton, cyclische Ether oder deren Gemische. Bevorzugt sind Wasser, Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 2-Butin-1,4-diol und Neopentylglykol oder deren Gemische, wobei Wasser, 1,4-Butandiol und/oder Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton besonders bevorzugt sind.

10

Als Telogene zur Herstellung von PTHF und THF-Copolymeren nach dem zweistufigen Verfahren dienen Carbonsäureanhydride und/oder Carbonsäureanhydrid/Protonensäure-Gemische. Bevorzugt sind Carbonsäureanhydride, welche von aliphatischen oder aromatischen, Poly- und/oder Monocarbonsäuren abgeleitet sind, die 2 bis 12, bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt ist Essigsäureanhydrid. Die Protonensäuren sind bevorzugt organische und anorganische Säuren, die im Reaktionssystem löslich sind. Bevorzugte Carbonsäuren sind aliphatische oder aromatische Poly- und/oder Monocarbonsäuren, die 2 bis 12, bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele für aliphatische Carbonsäuren sind Essigsäure, Milchsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure und Pelargonsäure. Beispiele für aromatische Carbonsäuren sind Phthalsäure und Naphthalincarbonsäure. Von diesen Carbonsäuren wird bevorzugt Essigsäure verwendet.

Als Comonomere sind cyclische Ether, die sich ringöffnend polymerisieren lassen, bevorzugt dreigliedrige, vier- und fünfgliedrige Ringe wie die THF-Derivate, 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran, cyclische Ether wie 1,3-Dioxolan, Trioxan, Oxetan, substituierte Oxetane wie 3,3-Dimethyloxetan, 1,2-Alkylenoxide, zum Beispiel Ethylenoxid oder Propylenoxid, geeignet, wobei 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran besonders bevorzugt sind.

30

Das Telogen wird zweckmäßigerweise gelöst im THF der Polymerisation zugeführt, wobei ein Telogengehalt von 0,04 bis 17 mol-%, bezogen auf Tetrahydrofuran, bevorzugt ist. Comonomere werden ebenfalls zweckmäßigerweise gelöst in THF der Polymerisation zugeführt, wobei der Comonomerengehalt bis zu 30 mol-%, bevorzugt 20 mol-%, bezogen auf Tetrahydrofuran, betragen kann. Es ist jedoch auch möglich, dem Polymerisationsreaktor THF und das Telogen und/oder das Comonomer getrennt

35

zuzuführen. Da das Telogen den Abbruch der Polymerisation bewirkt, läßt sich über die eingesetzte Telogenmenge das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder THF-Copolymeren steuern. Je mehr Telogen im Reaktionsgemisch enthalten ist, desto niedriger wird das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder der betreffenden THF-Copolymere. Je nach Telogengehalt der Polymerisationsmischung können PTHF und THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 650 bis 5000 Dalton, bevorzugt von 650 bis 3000 Dalton und besonders bevorzugt von 1000 bis 3000 Dalton hergestellt werden.

Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 80°C, bevorzugt bei 25 bis 75°C, und besonders bevorzugt bei 40 bis 70°C durchgeführt. Der angewandte Druck ist in der Regel für das Ergebnis der Polymerisation unkritisch, weshalb im allgemeinen bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck des Polymerisationssystems gearbeitet wird.

Zur Vermeidung der Bildung von Etherperoxiden wird die Polymerisation vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre vollzogen. Als Inertgase können z. B. Stickstoff, Kohlendioxid oder die Edelgase dienen, bevorzugt wird Stickstoff verwendet.

Die Polymerisation kann in Gegenwart von Wasserstoff bei Wasserstoffdrucken von 0,1 bis 10 bar durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt kontinuierlich betrieben. Es ist jedoch auch möglich die Polymerisationstufe und/oder eine, mehrere oder alle der Aufarbeitungsstufen des erfindungsgemäßen Verfahrens diskontinuierlich zu betreiben, wobei jedoch bevorzugt zumindest die Polymerisation bevorzugt kontinuierlich betrieben wird.

Dabei kann die Umsetzung bevorzugt in herkömmlichen, für kontinuierliche Verfahren geeigneten Reaktoren oder Reaktorarrangements in Suspensions- oder Festbettfahrweise, bei Suspensionsfahrweise beispielsweise in Schlaufenreaktoren oder Rührreaktoren, oder bei Festbettfahrweise in Rohrreaktoren oder Festbettreaktoren ausgeführt werden. Die Festbettfahrweise ist bevorzugt.

Bei der Festbettfahrweise kann der Polymerisationsreaktor in Sumpffahrweise, d. h. das Reaktionsgemisch wird von unten nach oben geführt, oder in Rieselfahrweise, d. h. Reaktionsgemisch wird von oben nach unten durch den Reaktor geführt, betrieben werden. Das Eduktgemisch (Feed) aus THF und Telogen und/oder Comonomer wird dem Polymerisationsreaktor kontinuierlich zugeführt, wobei die Katalysatorbelastung 0,05 bis 0,8 kg THF/(l h), bevorzugt 0,1 bis 0,6 kg THF/(l h) und besonders bevorzugt 0,15 bis 0,5 kg THF/(l h), beträgt.

Außerdem kann der Polymerisationsreaktor im geraden Durchgang, das heißt ohne Produktrückführung, oder im Umlauf, das heißt, das den Reaktor verlassende Polymerisationsgemisch wird im Kreislauf geführt, betrieben werden. Bei der Umlauffahrweise beträgt das Verhältnis von Umlauf zu Zulauf $\leq 100 : 1$, bevorzugt $< 40 : 1$ und besonders bevorzugt $< 30 : 1$.

IV.2. Kontinuierliche THF-Polymerisation: Variante A

In einen Festbettreaktor ohne Umlauf wurden 150 g Katalysator eingebaut und dieser anschließend 24 Stunden lang bei 200°C im N₂-Strom getrocknet. Dann wurde der Reaktor auf 60°C abgekühlt und bei einer Belastung von 45 g/h mit einem Gemisch aus 4000 ppm 1,4-Butandiol in THF (Tetrahydrofuran) angefahren. Der Austrag wurde täglich gesammelt und durch Erhitzen im Vakuum (0,3 mbar, 120°C) von THF und Butandiol befreit. Für das so erhaltene PTHF wurde dann das Zahlenmittel des Molgewichtes gemessen.

Anschließend wurde der Butandiolgehalt im Edukteintrag (Feed) variiert, bis an drei aufeinanderfolgenden Tagen das mittlere Molgewicht des PTHF $M_n = 2000 \pm 200$ betrug. Über diese drei Tage wurde der THF-Umsatz gemittelt.

IV.3. Kontinuierliche THF-Polymerisation: Variante B

In einem Festbettreaktor ohne Umlauf wurden 200 g Katalysator eingebaut und dieser anschließend 24 Stunden lang bei 200°C im N₂-Strom getrocknet. Dann wurde der Reaktor auf 60°C abgekühlt und bei einer Belastung von 50 g/h mit einem Gemisch aus 4000 ppm 1,4-Butandiol in THF angefahren. Der Austrag wurde täglich gesammelt und durch Erhitzen im Vakuum (0,3 mbar, 120°C) von THF und Butandiol befreit. Für das so enthaltene PTHF wurde dann das Massenmittel des Molgewichtes gemessen. Anschließend wurde der zugeführte Butandiolgehalt variiert, bis an drei aufeinanderfolgenden Tagen das

mittlere Molgewicht des PTHF 2000 $\pm$ 200 betrug. Über diese drei Tage wurde der THF-Umsatz gemittelt.

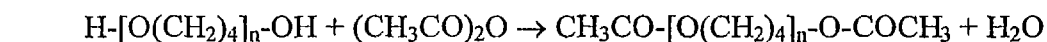
IV.4. Diskontinuierliche THF-Polymerisation

5

Die diskontinuierlichen Polymerisationsversuche wurden in 40-ml GC-Probenfläschchen unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. 5 g Katalysatorstränge, die vor ihrer Verwendung zur Entfernung von adsorbiertem Wasser 18 Stunden lang bei 400°C im O₂/N₂-Strom („synthetische Luft“) getrocknet worden waren, wurden in 20,75 g Butandiolhaltigem THF (Butandiolkonzentration 2000 ppm) 6 Stunden lang unter Ar auf 60°C unter Schütteln erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß abgekühlt, der Katalysator abfiltriert und dreimal mit je 10 g THF gewaschen. Die Filtrate wurden vereinigt, bei 70°C/20mbar am Rotationsverdampfer eingengt und gewogen.

15 IV.5. Messung des PTHF-Molgewichtes

Das Molgewicht wird durch die Bestimmung der Hydroxylzahl in Polytetrahydrofuran festgelegt. Unter der Hydroxylzahl wird diejenige Menge Kaliumhydroxid in mg verstanden, die der bei der Acetylierung von 1 g Substanz gebundenen Menge Essigsäure äquivalent ist. Die Hydroxylzahl wird bestimmt durch die Veresterung der vorhandenen Hydroxylgruppen mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid.



25 Nach der Umsetzung wird das überschüssige Essigsäureanhydrid gemäß folgender Reaktionsgleichung mit Wasser hydrolysiert



30 und als Essigsäure mit Natronlauge zurücktitriert.

35

Katalysatoren - Beispiele

I. Beispiele für die Einstellung einer Transportporengröße von >25 nm und eines

5 Porenvolumens von mindestens 50 mm³/g bei den fertigen Katalysatoren

Vergleichsbeispiel 1

10 In einem Kollergang wurden 130 kg TiO₂*aq (= 100 kg TiO₂), 26,7 kg Wolframsäure (= 25 kg WO₃) mit 1,52 kg H₃PO₄ (85 %) und 46,7 kg H₂O verdichtet, die entstehende Paste extrudiert und zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden bei 170°C getrocknet und anschließend bei 690°C 2 Stunden lang kalziniert.

Beispiel 1

15 In einem Kollergang wurden 119 kg TiO₂*aq (= 95,6 kg TiO₂), 25,6 kg Wolframsäure (= 23,9 kg WO₃) mit 1,46 kg H₃PO₄ (85 %) und 48 kg H₂O verdichtet, die entstehende Paste extrudiert und zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden bei 170°C getrocknet und anschließend bei 690°C 2 Stunden lang kalziniert.

Beispiel 2

20 In einem Laborkneteter wurden 150,2 g TiO₂*aq (= 115,7 g TiO₂), 40,46 g Wolframsäure (= 37,63 g WO₃) mit 94 g Stearinsäure, 9,4 g Weinsäure, 2,2 g H₃PO₄ (85 %) und 92 g H₂O verknetet und die entstehende Paste zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden 4 Stunden bei 400°C im N₂-Strom getrocknet und anschließend 3 Stunden lang bei 650°C an Luft kalziniert.

25

Beispiel 3

In einem Laborkneteter wurden 200 g TiO₂*aq (= 160 g TiO₂), 43 g Wolframsäure (= 40 g WO₃) mit 48,6 g Stearinsäure, 12,2g Weinsäure, 38,6 g wäßriges Silicasol (15,8 % SiO₂) und 40 g H₂O verknetet und die entstehende Paste zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden anschließend 2 Stunden lang bei 350°C an Luft getrocknet und 3
30 Stunden lang bei 700°C an Luft kalziniert.

Beispiel 4

In einem Laborkneteter wurden 128,7g $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ (= 99 g TiO_2), 35,4 g Wolframsäure (= 33 g WO_3), 65,9 g Oxalsäure, 6,9 g Methylzellulose und 70 g H_2O verknetet und die
5 entstehende Paste zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden anschließend 2 Stunden lang bei 650°C an Luft kalziniert.

Beispiel 4a

In einem Laborkneteter wurden 100 g $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ (= 80 g TiO_2), 31,3 g
10 Ammoniumparawolframat (= 28,2 g WO_3), 91,9 g Oxalsäure, 4 g Polyvinylalkohol, 4 g Polyethylenoxid und 80 g H_2O verknetet und die entstehende Paste zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden anschließend 1,5 Stunden lang bei 650°C an Luft kalziniert.

Beispiel 5

In einem Laborkneteter wurden 143,2 g $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ (= 110 g TiO_2), 29,6 g Wolframsäure (= 27,5 g WO_3), 68,7 g Stearinsäure, 6,9g Weinsäure, 60,8 g Guanidiniumcarbonat, 1,6 g H_3PO_4 (85 %) und 80 g H_2O verknetet und die entstehende Paste zu Strängen von 4 mm
20 Durchmesser verformt. Diese wurden 4 Stunden lang bei 400°C im N_2 -Strom getrocknet und anschließend 3 Stunden lang bei 650°C an Luft kalziniert.

Beispiel 6

In einem Laborkneteter wurden 217,5 g $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ (= 167,6 g TiO_2), 44,9 g Wolframsäure (= 41,8 g WO_3), 104,4 g Ammoniumcitrat, 10,4 g Weinsäure, 2,5 g H_3PO_4 (85 %) und 41,5 g
25 25-prozentige NH_3 -Lösung verknetet und die entstehende Paste zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden 3 Stunden lang bei 650°C an Luft kalziniert.

Beispiel 7

In einem Laborkneteter wurden 143 g $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ (= 110 g TiO_2), 29,6 g Wolframsäure (= 27,5 g WO_3), 68,7 g Guanidiniumcarbonat, 35 g Ameisensäure, 6,9 g Weinsäure, 1,6 g H_3PO_4 (85 %) und 15 g H_2O verknetet und die entstehende Paste zu Strängen von 4 mm
30 Durchmesser verformt. Diese wurden 3 Stunden lang bei 650°C an Luft kalziniert.

Beispiel 8

In einem Laborkneteter wurden 150 g TiO_2^*aq (= 115,7 g TiO_2), 40,46 g Wolframsäure (= 37,63 g WO_3) mit 94 g Gelatine, 9,4 g Weinsäure, 2,2 g H_3PO_4 (85 %) und 117 g H_2O verknetet und die entstehende Paste zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden anschließend 3 Stunden lang bei 700°C an Luft kalziniert.

Beispiel 9

In einem Laborkneteter wurden 150,2 g TiO_2^*aq (= 115,7 g TiO_2), 40,46 g Wolframsäure (= 37,63 g WO_3) mit 94 g reine, lösliche Stärke, 9,4 g Weinsäure, 2,2 g H_3PO_4 (85 %) und 140 g H_2O verknetet und die entstehende Paste zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden anschließend 3 Stunden lang bei 700°C an Luft kalziniert.

Beispiel 10

In einem Laborkneteter wurden 150,2 g TiO_2^*aq (= 115,7 g TiO_2), 40,46 g Wolframsäure (= 37,63 g WO_3) mit 93,9 g kalt gemahlenem Paraffin, 9,4 g Weinsäure, 2,2 g H_3PO_4 (85 %) und 100 g H_2O verknetet und die entstehende Paste zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden anschließend 4 Stunden lang bei 400°C im N_2 -Strom getrocknet und 3 Stunden lang bei 700°C an Luft kalziniert.

Beispiel 11

In einem Laborkneteter wurden 160 g TiO_2^*aq (= 128 g TiO_2), 34,4 g Wolframsäure (= 32 g WO_3) mit 77,8 g Ruß (Printex 75, Fa. Degussa), 9,8 g Weinsäure, 2,3 g H_3PO_4 (85 %), 20,4 g alkalifreiem Lutensol und 120 g H_2O verknetet und die entstehende Paste zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden anschließend 4 Stunden lang bei 400°C im N_2 -Strom getrocknet und 8 Stunden lang bei 600°C an Luft kalziniert.

Beispiel 12

In einem Becherglas wurden 200 g TiO_2^*aq (= 160 g TiO_2), 41,4 g $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^*\text{aq}$ (= 33,2 g WO_3) mit 520 g H_2O gerührt und bei 60°C im Vakuum eingedampft. Anschließend wurde das Material im N_2 -Strom auf 500°C erhitzt und 2 Stunden lang bei dieser Temperatur an Luft kalziniert. Das Produkt wurde in einer Analysenmühle fein gemahlen, in einem Laborkneteter mit 120,8 g H_2O verknetet und die entstehende Paste zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden anschließend 3 Stunden lang bei 700°C an Luft kalziniert.

Beispiel 13

In einem Becherglas wurden 375 g $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ (= 300 g TiO_2), 103,4 g $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{aq}$ (= 82,9 g WO_3) mit 1040 g H_2O gerührt und bei 60° C im Vakuum eingedampft.
5 Anschließend wurde das Material im N_2 -Strom auf 500° C erhitzt und 2 Stunden lang bei dieser Temperatur an Luft kalziniert. Das Produkt wurde in einer Spiralstrahlmühle bei 8 bar zu Teilchen einer mittleren Größe von 0,8 μm gemahlen, in einem Laborkneteter mit 120,8 g H_2O verknetet und die entstehende Paste zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden anschließend 1 Stunde lang bei 650° C an Luft kalziniert.

10

Beispiel 14

8,38 kg $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ (= 6,44 kg TiO_2) und 2,00 kg $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{aq}$ (= 1,61 kg WO_3) wurden mit 138 kg H_2O angemaischt und in einem Sprühturm bei 120° C zu einem Pulver einer mittleren Teilchengröße von 2,7 μm versprüht, welches anschließend 2 Stunden lang bei
15 500° C kalziniert wurde. 200 g dieses Sprühpulvers wurden mit 10 g Methylzellulose und 120 g H_2O in einem Laborkneteter verknetet und die entstehende Paste zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden anschließend 3 Stunden lang bei 700° C an Luft kalziniert.

Beispiel 15

7,86 kg $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ (= 6,04 kg TiO_2) und 2,50 kg $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{aq}$ (= 2,01 kg WO_3) wurden mit 138 kg H_2O angemaischt und in einem Sprühturm bei 120° C zu einem Pulver einer mittleren Teilchengröße von 2,6 μm versprüht, welches anschließend 2 Stunden lang bei
25 500° C kalziniert wurde. 200 g dieses Sprühpulvers wurden mit 10 g Methylzellulose und 120 g H_2O in einem Laborkneteter verknetet und die entstehende Paste zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden anschließend 3 Stunden lang bei 650° C an Luft kalziniert.

Beispiel 16

7,86 kg $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ (= 6,04 kg TiO_2) und 2,50 kg $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{aq}$ (= 2,01 kg WO_3) wurden mit 138 kg H_2O angemaischt und in einem Sprühturm bei 120° C zu einem Pulver einer mittleren Teilchengröße von 2,6 μm versprüht, welches anschließend 2 Stunden lang bei

500⁰C kalziniert wurde. 200 g dieses Sprühpulvers wurden mit 6 g Polyethylenoxid und 116 g H₂O in einem Laborkneteter verknetet und die entstehende Paste zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden anschließend 2 Stunden lang bei 650⁰C an Luft kalziniert.

5

Einen Vergleich der Katalysatoren gemäß des Vergleichsbeispiels 1 und der Beispiele 1 bis 16 in bezug auf die Verwendung bei der Polymerisation von THF ist in Tabelle 1 angegeben. Dabei wurde THF diskontinuierlich polymerisiert, wie weiter oben, unter IV.4. erläutert.

- 10 Die Versuche zeigen, daß die Verwendung von Katalysatoren mit einem hohen Anteil an Transportporen >25 nm im erfindungsgemäßen Verfahren in allen Fällen zu einer Aktivitätssteigerung führt. Beim Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Kapazität bestehender Anlagen zur Herstellung von PTHF ohne Umrüstung daher deutlich gesteigert werden oder es können entsprechend zukünftige Anlagen kleiner und daher mit
- 15 entsprechend verringertem Investitionsvolumen gebaut werden.

Tabelle 1: Vergleich der Beispiekkatalysatoren

Methode, nach der Porosität erhalten wurde	Kat.	WO ₃ -Gehalt der Einwage [Gew.-%]	BET [m ² /g]	Acidität PKs <-3 [μmol/g]	Volumen Poren > 25 nm [cm ³ /g]	RZA [g _(pTTF) /kg _(Kat) *h]
„trocken“ verformt	VB1	20	79	28	0,020	18
„naß“verformt	B1	20	76	36	0,146	33
Porenbildner	B2	24,5	93	45	0,754	104
Stearinsäure	B3	20	71	25	0,311	69
Oxalsäure	B4	25	74	27	0,376	86
Oxalsäure	B4a	26	73	48	0,365	140
Carbonate	B5	20	65	37	0,779	79
Ammoniumsalze	B6	20	71	19	0,153	51
Guanidiniumsalze	B7	20	63	22	0,054	26
Eiweiße	B8	24,5	91	37	0,624	84

Kohlendydrate	B9	24,5	107	42	0,106	66
Paraffin	B10	24,5	73	37	0,440	92
Ruß	B11	25	75	30	0,477	70
Mahlen + Formen	B12	18	59	22	0,438	54
	B13	21	67	19	0,248	65
Versprühen + Formen	B14	20	65	19	0,481	41
	B15	25	79	30	0,435	45
	B16	25	78	34	0,397	69

II. Beispiele für die Einstellung eines Wolframgehalts von > 10,1 bis < 20,9 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$

Vergleichsbeispiel II. 1

5 In einem Laborkneter wurden 100 g TiO_2^*aq (= 78 g TiO_2), 15,5 g Ammoniumparawolframat (= 13,8 g WO_3) und 80,9 g wasserfreie Oxalsäure mit 75 g H_2O verdichtet, die entstehende Masse extrudiert und zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden 2 Stunden lang bei 200⁰ C, 3 Stunden bei 500⁰ C und 3 Stunden bei 600⁰ C kalziniert.

10

Vergleichsbeispiel II. 2

In einem Laborkneter wurden 184,7 g TiO_2^*aq (= 144 g TiO_2), 29 g Wolframsäure (= 27 g WO_3) und 67 g H_2O verdichtet, die entstehende Masse extrudiert und zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden bei 105⁰ C getrocknet und anschließend 24
15 Stunden lang bei 775⁰ C kalziniert.

Vergleichsbeispiel II. 3

In einem Kollergang wurden 123,1 kg TiO_2^*aq (= 96 g TiO_2), 25,7 kg Wolframsäure (= 24 kg WO_3) und 6,09 kg Weinsäure mit 2,95 kg wäßriger H_3PO_4 (= 1,764 kg P_2O_5) und 45 kg
20 H_2O verdichtet, die entstehende Masse extrudiert und zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden bei 105⁰ C getrocknet und anschließend 2 Stunden lang bei 690⁰ C kalziniert.

Vergleichsbeispiel II. 4

25 In einem Laborkneter wurden 180 g TiO_2^*aq (= 144,4 g TiO_2), 38,7 g Wolframsäure (= 36,1 g WO_3) und 9,02 g Weinsäure mit 2,21 g wäßriger H_3PO_4 (= 1,32 g P_2O_5) und 73 ml H_2O verdichtet, die entstehende Masse extrudiert und zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden bei 105⁰ C getrocknet und anschließend 48 Stunden lang bei 690⁰ C kalziniert.

30

Vergleichsbeispiel II. 5

In einem Laborkneter wurden 180 g TiO_2^*aq (= 140 g TiO_2), 69,9 g Ammoniumparawolframat (= 62,2 g WO_3) und 37,5 g wasserfreie Oxalsäure mit 53 g H_2O

verdichtet, die entstehende Masse extrudiert und zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden bei 35⁰ C getrocknet und anschließend 2 Stunden lang bei 200⁰ C und 3 Stunden bei 500⁰ C kalziniert.

5 **Vergleichsbeispiel II. 6**

In einem Laborkneteter wurden 125 g TiO₂*aq (= 97,5 g TiO₂), 48,5 g Ammoniumparawolframat (= 43,2 g WO₃) und 43,4 g wasserfreie Oxalsäure mit 56 g H₂O verdichtet, die entstehende Masse extrudiert und zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden bei 40⁰ C getrocknet und anschließend 2 Stunden lang bei 200⁰ C
10 und 7 Stunden bei 500⁰ C und 3 Stunden bei 670⁰ C kalziniert.

Vergleichsbeispiel II. 7

In einem Kollergang wurden 66,6 kg TiO₂*aq (= 51,5 kg TiO₂), 31,1 kg Ammoniumparawolframat (= 27,7 kg WO₃) mit 20,4 kg Oxalsäuredihydrat und 15 kg H₂O
15 verdichtet, die entstehende Masse extrudiert und zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden bei 90⁰ C getrocknet und anschließend 2 Stunden lang bei 200⁰ C, 3 Stunden bei 500⁰ C und 3 Stunden bei 510⁰ C kalziniert.

Vergleichsbeispiel II. 8

20 Der Katalysator von Beispiel 7 wurde zusätzlich 12 Stunden lang bei 690⁰C kalziniert.

Beispiel II. 1

In einem Laborkneteter wurden 184,7 g TiO₂*aq (= 144 g TiO₂), 29 g Wolframsäure (= 27 g WO₃) und 67 g H₂O verdichtet, die entstehende Masse extrudiert und zu Strängen von 4
25 mm Durchmesser verformt. Diese wurden bei 105⁰ C getrocknet und anschließend 16 Stunden lang bei 675⁰ C kalziniert.

Beispiel II. 2

In einem Kollergang wurden 119,1 kg TiO₂*aq (= 95,6 kg TiO₂), 25,6 kg Wolframsäure (= 23,9 kg WO₃) und 5,97 kg Weinsäure mit 1,46 kg wäßriger H₃PO₄ (= 0,872 kg P₂O₅) und
30 48 kg H₂O verdichtet, die entstehende Masse extrudiert und zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden bei 105⁰ C getrocknet und anschließend 2 Stunden lang bei 690⁰ C kalziniert.

Beispiel II. 3

In einem Kollergang wurden 119,1 kg TiO_2^*aq (= 95,6 kg TiO_2), 25,6 kg Wolframsäure (= 23,9 kg WO_3) und 5,97 kg Weinsäure mit 1,46 kg wäßriger H_3PO_4 (= 0,872 kg P_2O_5) und 48 kg H_2O verdichtet, die entstehende Masse extrudiert und zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden bei 120° C getrocknet und anschließend 2 Stunden lang bei 400° C und 3 Stunden bei 750° C kalziniert.

Beispiel II. 4

In einem Laborkneteter wurden 180 g TiO_2^*aq (= 140 g TiO_2), 71,7 g Ammoniumparawolframat (= 63,8 g WO_3) und 37,8 g wasserfreie Oxalsäure mit 48 g H_2O verdichtet, die entstehende Masse extrudiert und zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden 2 Stunden lang bei 90° C getrocknet und anschließend 2 Stunden bei 200° C, 5 Stunden bei 500° C und 3 Stunden bei 650° C kalziniert.

Beispiel II. 5

In einem Laborkneteter wurden 180 g TiO_2^*aq (= 140 g TiO_2), 71,7 g Ammoniumparawolframat (= 63,8 g WO_3) und 37,8 g wasserfreie Oxalsäure mit 48 g H_2O verdichtet, die entstehende Masse extrudiert und zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden bei 35° C getrocknet und anschließend 2 Stunden lang bei 200° C, 5 Stunden bei 500° C und 3 Stunden bei 620° C kalziniert.

Beispiel II. 6

In einem Kollergang wurden 66,6 kg TiO_2^*aq (= 51,5 kg TiO_2), 31,1 kg Ammoniumparawolframat (= 27,7 kg WO_3) mit 20,4 kg Oxalsäuredihydrat und 15 kg H_2O verdichtet, die entstehende Masse extrudiert und zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden bei 90° C getrocknet und anschließend 2 Stunden lang bei 200° C, 3 Stunden bei 500° C und 3 Stunden bei 610° C kalziniert.

Die so hergestellten Katalysatoren wurden bei der weiter oben unter IV.3. als Variante B angegebenen kontinuierlichen THF-Polymerisation eingesetzt. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgelistet, deren letzte Spalte den THF-Umsatz in Prozentzahlen angibt.

Tabelle 2: Vergleich der Beispielkatalysatoren

Katalysator	W[g/100g]	BET	W[$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	Umsatz
Vergleichsbeispiel II. 1	11,5	75	8,3	3,2 %
Beispiel II. 1	11,2	54	11,3	4,4 %
Vergleichsbeispiel II. 2	11,4	29,5	21,0	2,2 %
Vergleichsbeispiel II. 3	15,2	86,4	9,6	3,0 %
Beispiel II. 2	15,8	75,5	11,2	4,7 %
Beispiel II. 3	15,6	47,2	18,0	4,1 %
Vergleichsbeispiel II. 4	15,9	39,6	21,8	3,4 %
Vergleichsbeispiel II. 5	24,0	172	7,6	3,6 %
Beispiel II. 4	24,7	95	14,1	5,4 %
Beispiel II. 5	24,3	84,5	15,6	5,7 %
Vergleichsbeispiel II. 6	23,9	59,7	21,8	4,6 %
Vergleichsbeispiel II. 7	27,8	151	10,0	4,1 %
Beispiel II. 6	27,2	109	13,6	5,7 %
Vergleichsbeispiel II. 8	27,8	68	22,2	4,2 %

III. Beispiele für die Einstellung einer definierten BET-Oberfläche des oxidischen Trägermaterials

Beispiel III. 1: Herstellung des Katalysators

Variante 1

In einem Laborkneteter wurden 720 g vorkalziniertes TiO_2^{aq} mit den jeweils in Tabelle 1 angegebenen BET-Oberflächen, Ammoniumparawolframat – entsprechend einem molaren Verhältnis von Ti zu W von 6,77 – und 156,4 g wasserfreie Oxalsäure mit einer geeigneten Menge an H_2O verdichtet, die entstehende Masse extrudiert und zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Die benötigte Wassermenge hängt dabei vom Typ des verwendeten Kneters und dem TiO_2 -Material ab, sie hat auf Aktivität und Acidität keinen Einfluß. Typischerweise beträgt sie 240 bis 340 g. Die Knetmasse wurde bei 35°C über Nacht getrocknet, anschließend schrittweise 2 Stunden lang bei 200°C und weitere 3 Stunden bei 500°C im Luftstrom kalziniert. Dann wurde eine Stunde lang bei der in Tabelle 3 angegebenen Temperatur zu dem fertigen Katalysator endkalziniert. Tabelle 3 gibt die jeweils ermittelten Glühverluste des TiO_2^{aq} , die für das Endkalzinieren zu dem fertigen Katalysator verwendeten Temperaturen, die maximale BET-Oberfläche und die BET-Oberfläche der so erhaltenen Katalysatoren sowie den errechneten BET-Verlust, die Acidität bei $\text{pKs} < -3$ und den Umsatz der PTHF-Polymerisation an. Man erkennt an den in Tabelle 3 angegebenen Werten deutlich, daß die verringerte Oberfläche des thermisch vorbehandelten TiO_2^{aq} weniger anfällig ist gegen weiteres Sintern und zu Katalysatoren auf der Basis von $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ führt, die eine deutlich erhöhte Anzahl an Zentren mit $\text{pKs} < -3$ aufweisen. Besonders im Bereich einer BET-Oberfläche des behandelten TiO_2^{aq} -Trägers um 200 m^2/g ergeben sich maximale Aciditäten und Aktivitäten für die saure Katalyse. Die PTHF-Polymerisation wurde nach dem weiter oben unter IV.2. als Variante A angegebenen kontinuierlichen Verfahren durchgeführt.

Tabelle 3: Vergleich der Katalysatoren

Vorkalziniierung des gefällten Ti*aq [°C]	BET des TiO ₂ *aq Vorkalz. [m ² /g]	Glühverlust des TiO ₂ *aq nach Vorkalz.	Temperatur der Endkalz. [°C]	max. BET des Katalysators [m ² /g]	BET des Katalysators [m ² /g]	BET-Verlust [1-BET/BET (max)]	Acidität pKs < -3 (μmol/g)	Umsatz der THF-Poly- merisation M _n (pTHF) = 2000
500	142	9%	550	109	91	17%	95	
500	142	9%	575	109	97	11%	96	
500	142	9%	600	109	92	16%	100	
500	142	9%	630	109	87	20%	95	5,3%
430	195	9%	550	150	99	34%	95	
430	195	9%	575	150	121	19%	104	7,0%
430	195	9%	600	150	108	28%	104	
430	195	9%	630	150	86	43%	97	6,3%
410	214	9%	550	165	120	27%	87	
410	214	9%	575	165	116	30%	98	7,7%
410	214	9%	600	165	95	42%	95	
410	214	9%	630	165	96	42%	88	
390	225	9%	550	173	118	32%	85	3,7%
390	225	9%	575	173	105	39%	89	
390	225	9%	600	173	138	20%	90	3,0%

390	225	9%	630	173	104	40%	88	
200	275	10%	550	214	114	47%	59	3,0%
200	275	10%	575	214	112	48%	59	
200	275	10%	600	214	97	55%	72	
200	275	10%	630	214	100	53%	70	4,3%

**Beispiel III. 2: Herstellung des Katalysators unter Wasserdampfatmosphäre
Variante 2a**

5 2 kg frisch gefälltes und bei 100°C getrocknetes TiO_2^*aq (78% TiO_2) wurde bei 400°C in einem nicht luftdurchströmten Drehrohr – d. h. unter der aus dem TiO_2^*aq entwichenen Wasserdampfatmosphäre – 3 Stunden bei 400°C in diskontinuierlicher Fahrweise (Batch-Fahrweise) kalziniert. Es resultierte ein Material mit einer BET-Oberfläche von 143 m^2/g und einem Glühverlust von 9%. 720 g dieses Materials wurden anschließend mit 322 g
10 Ammoniumparawolframat (88% WO_3), 156 g Oxalsäure und 290 g H_2O verknetet und zu Strängen mit 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden anschließend schrittweise 2 Stunden lang bei 200°C und 3 Stunden bei 500°C kalziniert sowie eine Stunde lang bei 575°C zu dem fertigen Katalysator endkalziniert.
Die Katalysatorstränge besaßen im Mittel eine Schneidhärte von 34 N und leisteten beim
15 kontinuierlichen THF-Polymerisationstest einen Umsatz von 5,2%.

**Beispiel III. 2: Herstellung des Katalysators unter Wasserdampfatmosphäre
Variante 2b**

20 1,2 kg frisch gefälltes und bei 100°C getrocknetes TiO_2^*aq (78% TiO_2) wurde binnen 5 Stunden in einem kontinuierlich betriebenen Drehrohr mit 4 cm Innendurchmesser bei 400°C und einer Verweilzeit von 20 Minuten vorkalziniert. Das Drehrohr wurde mit 400 Normliter Luft pro Stunde durchströmt. Zusätzlich wurden in den Luftstrom 60 ml
25 flüssiges H_2O pro Stunde dosiert. Es resultierte ein Material mit einer BET-Oberfläche von 195 m^2/g und einem Glühverlust von 8%. 216 g dieses Materials wurden anschließend mit 96,6 g Ammoniumparawolframat (88% WO_3), 46,8 g Oxalsäure und 80 g H_2O verknetet und zu Strängen mit 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden anschließend schrittweise 2 Stunden lang bei 200°C und 3 Stunden bei 500°C kalziniert sowie eine Stunde lang bei
30 575°C endkalziniert.
Die Katalysatorstränge besaßen im Mittel eine Schneidhärte von 20 N und leisteten beim kontinuierlichen THF-Polymerisationstest einen Umsatz von 6,0%.

Die nachfolgend angegebenen Vergleichsbeispiele zeigen den Einfluß der Wasserzugabe
35 bei der Vorkalziniierung des Trägermaterials auf die Schneidhärte und zum anderen den Einfluß der Vorkalziniierung als solcher auf die Aktivität des fertigen Katalysators.

Vergleichsbeispiel III. 1 in bezug auf die Schneidhärte

1,2 kg frisch gefälltes und bei 100° C getrocknetes TiO₂*aq (78% TiO₂) wurde wie oben vorkalziniert, jedoch wurde kein H₂O in das Drehrohr eindosiert. Es resultierte ein Material mit einer BET-Oberfläche von 211 m²/g und einem Glühverlust von 9%. 720 g dieses Materials wurden anschließend mit 322 g Ammoniumparawolframat (88% WO₃), 156 g Oxalsäure und 350 g H₂O verknetet und zu Strängen mit einem Durchmesser von 4 mm verformt. Diese wurden anschließend schrittweise 2 Stunden lang bei 200°C und 3 Stunden bei 500°C kalziniert sowie eine Stunde lang bei 575°C endkalziniert.

Die Katalysatorstränge besaßen im Mittel eine Schneidhärte von 8 N und leisteten beim kontinuierlichen THF-Polymerisationstest einen Umsatz von 7,5 %.

Bei diesem Vergleichsbeispiel wurde das Trägermaterial TiO₂*aq zwar erfindungsgemäß hergestellt, jedoch nach Variante 1 ohne Wasserzusatz vorkalziniert. Die mit diesem Träger hergestellten Katalysatoren erwiesen sich als mechanisch instabil im Vergleich zu den nach den Varianten 2a und 2b hergestellten Katalysatoren

Vergleichsbeispiel III. 2 in bezug auf die Katalysatoraktivität

750 g frisch gefälltes und bei 100°C getrocknetes TiO₂*aq (78% TiO₂) wurden mit 230 g Ammoniumparawolframat (88% WO₃), 156 g Oxalsäure und 190 g H₂O verknetet und zu Strängen mit 4 mm Durchmesser verformt. Diese wurden anschließend schrittweise 2 Stunden lang bei 200°C und 3 Stunden bei 500°C sowie eine Stunde lang bei 575°C kalziniert.

Die Katalysatorstränge besaßen im Mittel eine Schneidhärte von 26 N und leisteten beim kontinuierlichen THF-Polymerisationstest einen Umsatz von 3,2 %.

Bei diesem Vergleichsbeispiel wurde das Trägermaterial TiO₂*aq überhaupt nicht vorkalziniert. Gegenüber den erfindungsgemäß nach den Varianten 1 und 2a, 2b hergestellten Katalysatoren wurde ein Katalysator mit geringerer Aktivität erhalten.

Patentansprüche

5

1. Katalysator, der auf einem oxidischen Trägermaterial eine katalytisch aktive Menge mindestens einer sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindung enthält, und der nach Aufbringen der Vorläuferverbindungen der katalytisch aktiven Verbindungen auf das Trägermaterial oder einen Trägermaterial-Vorläufer bei Temperaturen von 400°C bis 900°C kalziniert worden ist, gekennzeichnet durch eine Porosität des Katalysators mit
- Transportporen jeweils eines Durchmessers von > 25 nm, und
 - einem Volumen dieser Transportporen von mindestens 50 mm³/g.

10

2. Katalysator nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Molybdän und/oder Wolfram, bezogen auf den fertigen Katalysator, von:

15

$$x \text{ } \mu\text{mol (Wolfram und/oder Molybdän)} / \text{m}^2$$

mit $10,1 < x < 20,9$.

20

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch eine BET-Oberfläche von 25 bis 200 m²/g, bevorzugt 40 bis 150 m²/g und besonders bevorzugt 50 bis 120 m²/g.
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidische Trägermaterial eine BET-Oberfläche von 135 bis 220 m²/g aufweist.

25

5. Katalysator nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidische Trägermaterial eine BET-Oberfläche von 170 bis 220 m²/g, bevorzugt 190 bis 220 m²/g aufweist.

30

6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch eine Acidität bei pKs < -3 von mindestens 10 µmol/g.

35

7. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch eine Acidität bei pKs < -3 von mindestens 70 µmol/g, vorzugsweise von mindestens 90 µmol/g, im trockenen Zustand.

8. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine katalytisch aktive Menge mindestens einer sauerstoffhaltigen Wolframverbindung enthält.
- 5 9. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidische Trägermaterial Zirkondioxid oder Titandioxid, bevorzugt Titandioxid ist.
- 10 10. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet daß der Katalysator 0,1 bis 70 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 10 bis 35 Gew.%, der katalytisch aktiven Verbindung(en) enthält, berechnet als MoO_3 und/oder WO_3 und bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.
- 15 11. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Porenbildnern von bis zu 200 Gew.%, vorzugsweise bis zu 100 Gew.%, besonders bevorzugt bis zu 60 Gew.%, jeweils bezogen auf den Anteil der katalytisch aktiven Verbindung zusammen mit dem Trägermaterial.
- 20 12. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator bis zu 15 Gew.%, bevorzugt bis zu 10 Gew.%, besonders bevorzugt bis zu 8 Gew.% Sulfat und/oder Phosphat enthält.
- 25 13. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, der auf einem oxidischen Trägermaterial eine katalytisch aktive Menge mindestens einer sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindung enthält, mit den folgenden Schritten:
- Fällen des oxidischen Trägermaterials,
 - thermische Behandlung des oxidischen Trägermaterials zur Einstellung einer BET-Oberfläche von $135 - 220 \text{ m}^2/\text{g}$,
 - Aufbringen der katalytisch aktiven Verbindung(en) oder deren Vorläuferverbindung(en) auf das Trägermaterial und
 - 30 - Kalzinieren des so hergestellten Katalysators bei Temperaturen von 400°C bis 900°C zu dem fertigen Katalysator.
- 35 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung des oxidischen Trägermaterials in wasserhaltiger Atmosphäre durchgeführt wird, die mehr als 10 Vol.%, bevorzugt mehr als 20 Vol.% und besonders bevorzugt mehr als 30 Vol.% Wasser enthält.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive(n) Verbindung(en) in einem molaren Verhältnis von Trägermaterial zu katalytisch wirksamer Verbindung von 5,0 – 7,5, vorzugsweise 6,0 – 7,0 aufgebracht wird oder werden.
- 5
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zunächst bei 100 – 600°C und anschließend bei Temperaturen bis 900°C, vorzugsweise bis 700°C zu dem fertigen Katalysator kalziniert wird.
- 10
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Kalzinieren unter schrittweiser Erhöhung der Temperatur durchgeführt wird.
18. Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Tetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern- oder Monoestern dieser Polymere durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers unter Verwendung eines Katalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.
- 15
19. Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Tetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern- oder Monoestern dieser Polymere durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers unter Verwendung eines Katalysators, der nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 17 erhalten worden ist.
- 20
20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19 zur Herstellung von Polytetrahydrofuran.
- 25
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 20 zur Herstellung von Polytetrahydrofuran aus Tetrahydrofuran und 1,4-Butandiol oder H₂O als Telogen.
22. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19 zur Herstellung von Polytetrahydrofuran aus Tetrahydrofuran und Carbonsäureanhydrid.
- 30