

## تولید تتراهیدروفوران از انیدرید مالئیک با استفاده از کاتالیست‌های دو عملگر

پژوهش‌نفت

سال نوزدهم  
شماره ۵۹  
صفحه ۶۰-۵۳، ۱۳۸۸

محمود آفازیارتی<sup>۱\*</sup>، محمد کاظمینی<sup>۲</sup>، محمد سلطانی<sup>۳</sup> و سعید صاحب‌دل‌فر<sup>۳</sup>

۱- دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۲- دانشگاه صنعتی شریف

۳- شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

maziarati@mut.ac.ir

### مقدمه

تتراهیدروفوران ماده اولیه تعدادی از مواد شیمیایی و پلاستیک‌ها و همچنین یکی از مهمترین حلال‌ها برای تولید رزین‌های طبیعی و مصنوعی است. تتراهیدروفوران را می‌توان با استفاده از روش‌های مختلفی مانند آبگیری از ۱-۴ بوتان‌دی‌ال، هیدروژناسیون فوران و غیره تولید کرد [۱ و ۲]. اخیراً به خاطر تولید انیدرید مالئیک از نرمال بوتان، به هیدروژناسیون انیدرید مالئیک و دیگر مواد حد واسط مانند گامابوتیرولاکتون و ۱-۴ بوتان‌دی‌ال به تتراهیدروفوران بسیار توجه شده است [۳-۸]، زیرا این روش ایمن‌تر و اقتصادی‌تر از روش رایج REPPE است. همچنین تتراهیدروفوران می‌تواند از هیدروژناسیون کاتالیستی اسید مالئیک، اسید فورمیک و اسید سوکسینیک و مشتقات انیدریدی و استری آنها نیز تولید شود [۹-۱۹]. در تحقیقات قبلی، بیشتر از سیستم‌های کاتالیستی تک عملگر با عناصر فعال پالادیم، رادیم و ترکیبات آنها با نیکل، مولیبدن و کبالت و کاتالیست‌های بر پایه مس مانند  $Cu/Zn$ ،  $Cu/ZnO/ZrO_2$  و... برای هیدروژناسیون انیدرید مالئیک استفاده شده است [۲۰-۲۴]. به عبارت دیگر در تحقیقات قبلی بیشتر تسریع واکنش هیدروژناسیون بررسی شده و به واکنش آبگیری از مواد حد واسط توجهی نشده است. به همین دلیل، در تحقیقات فوق، سرعت واکنش آبگیری و در نتیجه گزینش‌پذیری از تتراهیدروفوران کمتر است.

### چکیده

در این تحقیق، تبدیل انیدرید مالئیک به تتراهیدروفوران در یک سیستم راکتوری دوغابی و با استفاده از کاتالیست‌های دو عملگر متشکل از جزء هیدروژناسیون  $Cu-ZnO-ZrO_2$  و زئولیت‌های مختلف به‌عنوان جزء آبگیر بررسی شد. کاتالیست‌های دو عملگر به روش هم‌رسوبی - ته‌نشینی تهیه و مشخصات آنها با آنالیزهای XRD و BET تعیین شدند. نتایج آزمایش‌های راکتوری با جزء‌های آبگیر مختلف نشان دادند که کاتالیست دو عملگر شامل  $Cu-ZnO-ZrO_2$  و زئولیت H-Y کارایی بهتری از ترکیبات دیگر در تولید تتراهیدروفوران از انیدرید مالئیک دارد. همچنین نتایج آزمایش‌های راکتوری با نسبت‌های مختلف جزء هیدروژناسیون به جزء آبگیر نشان دادند که نسبت ۳ به ۱ از جزء هیدروژناسیون به جزء آبگیر در کاتالیست دو عملگر بهترین عملکرد را در تولید تتراهیدروفوران از انیدرید مالئیک دارد. در این حالت درصد تبدیل انیدرید مالئیک به تتراهیدروفوران به ترتیب ۱۰۰ درصد و ۶۵ درصد بود. ضمناً همه کاتالیست‌های این تحقیق پایداری بسیار خوبی داشتند. در نهایت، نتیجه گرفته شد که کاتالیست دو عملگر  $Cu-ZnO-ZrO_2/H-Y$  کارایی بالایی در تولید تتراهیدروفوران از انیدرید مالئیک دارد.

واژه‌های کلیدی: انیدرید مالئیک، تتراهیدروفوران، کاتالیست دو عملگر،  $Cu-ZnO-ZrO_2$ ، زئولیت H-Y

کلوین با سرعت دمای ۱۰ درجه در دقیقه، سپس افزایش دما از دمای ۴۲۳ کلوین تا ۶۹۳ کلوین با سرعت حرارت دهی ۲ درجه در دقیقه و نگه داشتن در دمای نهایی برای حداقل دو ساعت انجام شد. هوا به عنوان محیط کلسیناسیون به کار رفت. کاتالیست‌های کلسینه شده در یک راکتور دوغابی همزن‌دار احیا شدند. این کاتالیست‌ها ۳۰۰ میلی لیتر حلال (۱و۴- دی اکسان) به داخل راکتور افزوده شدند. درب راکتور بسته و هوای داخل راکتور با جریان نیتروژن و پس از آن با جریان هیدروژن تخلیه شد. در نهایت، راکتور زیر فشار هیدروژن تا ۳۰ بار قرار گرفت و دمای راکتور همراه با هم زدن شدید به ۵۲۳ کلوین رسید و حدود ۳ ساعت در این دما ثابت نگه داشته شد. پس از آن محتویات داخل راکتور تا دمای محیط سرد و فشار راکتور به فشار نسبی ایمن کاهش یافت و آماده انجام واکنش شد.

#### تعیین مشخصات کاتالیست‌ها

برای اطمینان از ساختار کاتالیست‌های ساخته شده، از آنالیز XRD (X-Ray Diffraction) با مشخصات دستگاه Rigaku Dmax-B Diffractometer (Cu K $\alpha$  radiation, 50kV, 60mA) و نیز از آنالیز BET برای تعیین مساحت سطح کاتالیست‌های آماده شده استفاده شد. این آنالیز با استفاده از ایزوترم جذب سطحی نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین و با کمک دستگاه Micromeritics ASAP2010 انجام شد.

#### انجام واکنش

آزمایش‌های عملکرد کاتالیست در یک اتوکلاو با حجم ۵۰۰ میلی لیتر انجام شدند. این راکتور به همزنی با سرعت‌های متغیر، سیستم گرمایش و سرمایش و کنترل کننده PID مجهز بود. حداکثر دما و فشار عملیاتی به ترتیب ۶۲۳ کلوین و ۱۰۰ بار در نظر گرفته شد (شکل ۱). بعد از احیای کاتالیست‌ها، مخلوط، تا دمای محیط سرد و فشار تا کمی بیشتر از فشار محیط کاهش یافت. سپس مقداری مشخص از ایندیرید مالئیک در ۱و۴- دی اکسان (حلال) حل و در حضور جریان هیدروژن به داخل راکتور منتقل و پس از آن هوای داخل راکتور چندین بار با جریان هیدروژن تخلیه شد.

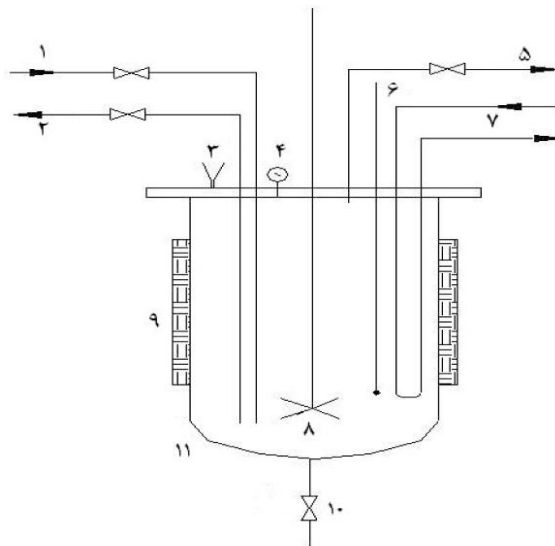
به علاوه در هیچ یک از تحقیقات قبلی عملکرد زئولیت‌ها که کاتالیست‌های بسیار خوبی برای واکنش‌های آبگیری هستند بررسی نشده است.

در این تحقیق، از یک سیستم کاتالیستی دو عملگر شامل Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> به عنوان کاتالیست هیدروژناسیون و زئولیت H-Y به عنوان کاتالیست آبگیر برای تولید تتراهیدروفوران از ایندیرید مالئیک استفاده شد. این کاتالیست با استفاده از روش هم‌رسوبی-ته‌نشینی آماده و عملکرد آن در راکتور دوغابی بررسی شد. نتایج آزمایش‌های راکتوری نشان دادند که این سیستم کاتالیستی، کارایی بسیار خوبی برای تولید تتراهیدروفوران از ایندیرید مالئیک دارد.

#### بخش تجربی

##### روش آماده کردن کاتالیست‌ها

کاتالیست‌های دو عملگر با استفاده از روش هم‌رسوبی-ته‌نشینی آماده شدند [۸ و ۲۵]. در این روش، ابتدا محلول نمک‌های فلزات مس، روی و زیرکونیم [Cu(NO<sub>3</sub>).3H<sub>2</sub>O، Zn(NO<sub>3</sub>).6H<sub>2</sub>O و [ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O] و محلول یک مولار کربنات سدیم هم‌زمان به ۵۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه افزوده شدند. غلظت کلی محلول نمک‌های فلزات یک مولار بود اما غلظت هریک از نمک‌های فلزات به ترکیب درصد جزء هیدروژناسیون کاتالیست نهایی (Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>:47/43/10) بستگی داشت. سرعت افزودن محلول نمک‌های فلزات یک میلی لیتر در دقیقه بود درحالی که همواره pH محلول با جریان محلول کربنات سدیم کنترل می‌شد. دما و pH محلول پیش‌تاز به ترتیب در ۷۰ درجه سانتیگراد و ۶ ثابت بود. سرعت همزن ۸۰۰ دور در دقیقه تنظیم شد. پس از اتمام مرحله واکنش رسوب‌گیری، رسوبات نیم ساعت در همان دمای قبلی و با هم زدن ملایم ۲۰۰ دور در دقیقه نگه داشته شدند. در نهایت، رسوبات تولید شده فیلتر و چندین بار با آب دیونیزه شسته و سپس به سوسپانسیون حاوی زئولیت H-Y افزوده شدند. مخلوط به دست آمده چند دقیقه هم زده و پس از آن فیلتر و در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک شد. کلسیناسیون پیش‌تازها در یک راکتور بستر ثابت و با برنامه دمایی حرارت دادن از دمای محیط تا دمای ۴۲۳

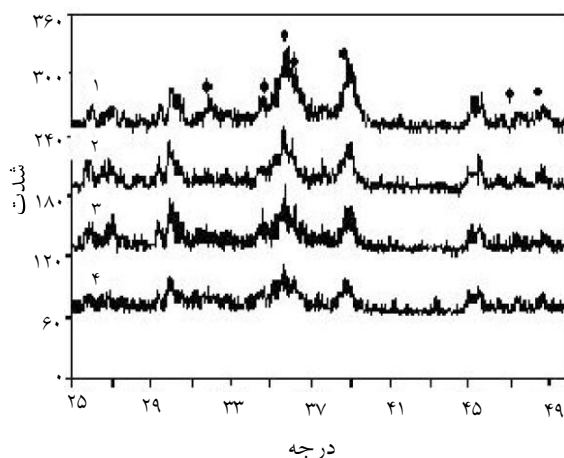


شکل ۱- راکتور واکنش هیدروژناسیون انیدرید مالئیک: ۱- محل ورود گاز ۲- محل نمونه‌گیری ۳- محل ورود دوغاب ۴- فشارسنج ۵- محل خروج گاز ۶- ترموکوپل ۷- خنک کن ۸- همزن ۹- گرم کن ۱۰- شیر تخلیه ۱۱- بدنه اصلی راکتور

### نتایج و بحث

#### تعیین مشخصات کاتالیست‌ها

کاتالیست‌های دو عملگر با آبگیرهای مختلف و با نسبت‌های وزنی متفاوت از جزء هیدروژناسیون به جزء آبگیر تهیه شدند (جدول‌های ۲ و ۳). پس از ساخت این کاتالیست‌ها، آنالیزهای XRD و BET برای آنها انجام شدند که نتایج آنالیز XRD در شکل ۲ آورده شده است. در همه کاتالیست‌های دو عملگر، به جز پیک‌های مربوط به عناصر مس و روی، هیچ پیک دیگری دیده نمی‌شود. نتایج آنالیز BET نیز در جدول ۲ آمده‌اند.



شکل ۲- نتایج حاصل از آنالیز XRD کاتالیست‌های جدول (۲)؛  
◆: مس، \*: روی

مخلوط همراه با هم زدن ملایم تا دمای واکنش حرارت دید. به محض این‌که دما به مقدار مطلوب رسید، سرعت هم زدن به ۱۰۰۰ دور در دقیقه افزایش یافت و واکنش شروع شد. شرایط عملیاتی در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- شرایط عملیاتی واکنش هیدروژناسیون انیدرید مالئیک

مقدار	عامل
۴۹۳	دما (K)
۵۰	فشار راکتور (bar)
۳۰۰	دور اولیه همزن (rpm)
۱۰۰۰	دور ثانویه همزن (rpm)
۳۵۰	مقدار حلال (ml)
۲۵	مقدار واکنشگر (gr)
۶	زمان واکنش (h)
۸	مقدار کاتالیست (gr)

واکنشگرها و محصولات با استفاده از کروماتوگرافی با مایع (HPLC, Model Waters 2410) و کروماتوگرافی با گاز (GC, Model Perichrom) آنالیز شدند. انیدرید مالئیک و انیدرید سوکسینیک با HPLC و با کمک ستون Sugar-pak RP-18 و دیگر مواد مانند تتراهیدروفوران، گامابوتیرولاکتون و بوتان‌دی‌ال با GC با شناساگر FID و با ستون مویین مدل BP ۲۰ به طول ۲۵ متر و قطر داخلی ۰/۳۳ میلی‌متر و با کمک جریان گاز حامل هلیوم آنالیز شدند.

جدول ۲- نتایج آزمایش های راکتوری با کاتالیست های آبگیر مختلف

شماره کاتالیست	جزء آبگیر	مساحت سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	درصد تبدیل	درصد گزینش پذیری			
				انیدرید سوکسینیک	گامابوتیرولاکتون	۴و۱- بوتان دی ال	تتراهیدروفوران
۱	H-Y	۲۰۸/۴۴	۱۰۰	۲	۳۸	۰	۵۵
۲	H-ZSM-5	۲۰۰/۸۶	۱۰۰	۰	۱۵	۰	۲۳
۳	Na-Y	۲۰۲/۲	۱۰۰	۳	۶۵	۰	۳۰
۴	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۴۵/۲	۱۰۰	۶	۷۷	۰	۱۴

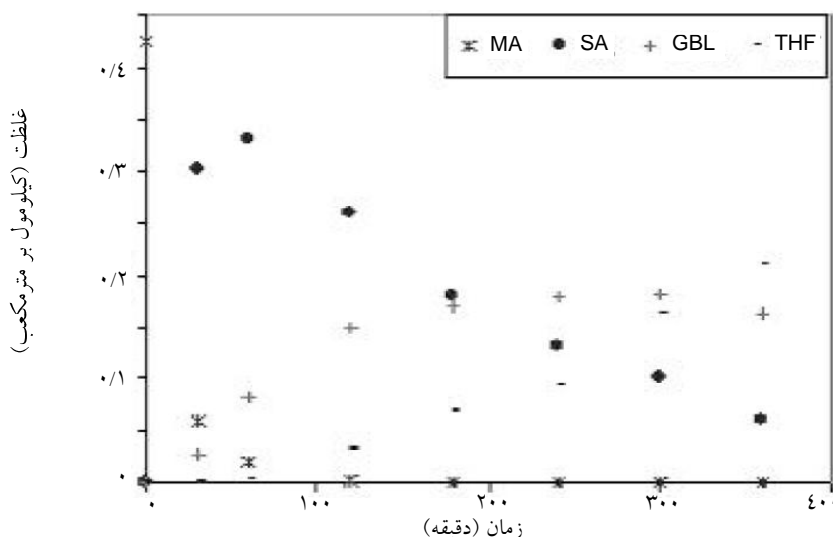
### تعیین بهترین کاتالیست آبگیر

در تحقیق قبلی [۲۵] مشخص شد که عملکرد زئولیت های H-ZSM-5 و Y در تبدیل ۴و۱ بوتان دی ال به تتراهیدروفوران خوب است. برای بررسی کارایی این زئولیت ها در تولید مستقیم تتراهیدروفوران از انیدرید مالئیک، کاتالیست های دو عملگر با بهترین کاتالیست هیدروژناسیون [۲۶] و کاتالیست های آبگیر مختلف (با نسبت وزنی یک به یک جزء هیدروژناسیون به جزء آبگیر) ساخته شدند. نتایج آزمایش های راکتوری حاصل از این کاتالیست ها در جدول ۲ دیده می شوند.

نتایج نشان دادند که در بین زئولیت های بررسی شده، زئولیت H-Y عملکرد بهتری از دیگر زئولیت ها دارد. زئولیت H-ZSM-5 محصولات جانبی زیادی تولید می کند. با بررسی ساختار زئولیت H-ZSM-5 و مولکول های مواد واکنش دهنده مشخص شد که ممکن است به دلیل وجود

حفره هایی کوچکتر از اندازه مولکول های واکنشگر و واسطه در زئولیت H-ZSM-5، این مولکول ها در داخل حفره ها گیر کنند و واکنش به سمت تولید محصولات دیگر پیش رود.

مقایسه نتایج حاصل از زئولیت های H-Y و Na-Y نشان می دهد که هر چه اسیدیته زئولیت قویتر باشد، میزان تولید تتراهیدروفوران افزایش می یابد بدون آنکه اثری منفی بر واکنش داشته باشد. همچنین نتایج حاصل از آبگیر گاما آلومینا نشان می دهند که کاتالیست های آبگیر با اسیدیته برونشند نتایجی بهتر از کاتالیست های با اسیدیته لوئیس ارائه می دهند. برای اطلاع از نحوه انجام واکنش، در فواصل زمانی مشخص، از محتویات راکتور نمونه برداری شد. به عنوان نمونه، در شکل ۳ تغییرات غلظت مواد برحسب زمان در آزمایش با کاتالیست شماره ۱ از جدول ۲ ارائه شده اند.



شکل ۳- تغییرات غلظت برحسب زمان برای فرایند هیدروژناسیون انیدرید مالئیک با استفاده از کاتالیست شماره ۱ از جدول ۲

جدول ۳- نتایج آزمایش‌های راکتوری

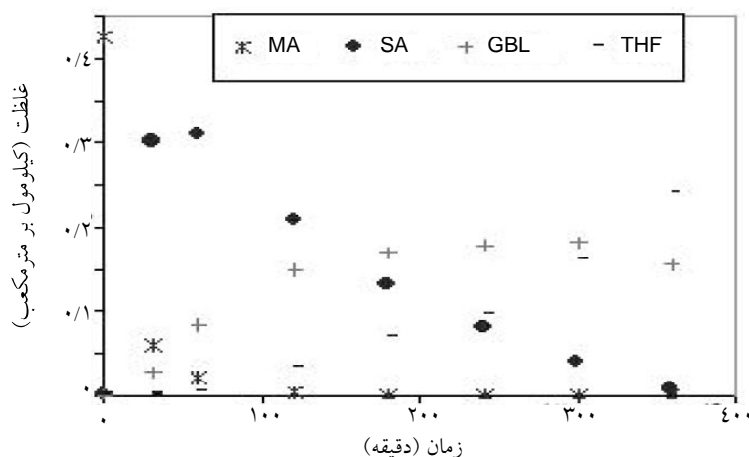
شماره کاتالیست	نسبت جزء هیدروژناسیون به جزء آبگیر	درصد تبدیل			انیدرید مالئیک	درصد گزینش پذیری	
		انیدرید سوکسینیک	گامابوتیرولاکتون	۴و۱- بوتان‌دی‌ال		تتراهیدروفوران	دیگر مواد
۱	۰/۳۳	۱۰۰	۳۴	۰	۸	۷	
۲	۱	۱۰۰	۳۸	۰	۵۵	۵	
۳	۳	۱۰۰	۳۱	۰	۶۵	۴	
۴	۴	۱۰۰	۴۹	۱۳	۳۰	۲	
۵	∞	۱۰۰	۵۵	۲۳	۶	۲	

تعیین بهترین نسبت کاتالیست هیدروژناسیون به کاتالیست آبگیر  
مقدار کاتالیست هیدروژناسیون بر مقدار هیدروژناسیون انیدرید مالئیک تأثیری مستقیم دارد. از طرفی چون تتراهیدروفوران محصول مطلوب است، مقدار تولید آن نیز بسیار مهم است. برای افزایش تولید آن، عنصر آبگیر باید به اندازه کافی در کاتالیست دو عملگر موجود باشد. در کاتالیست به کار رفته در این تحقیق، زئولیت H-Y وظیفه آبگیری از ۴و۱ بوتان دی ال را برعهده داشت. با توجه به اینکه مقدار کل کاتالیست دو عملگر مقداری ثابت است، برای رسیدن به بیشترین بازده تولید تتراهیدروفوران نسبت کاتالیست هیدروژناسیون ( $\text{Cu-ZnO-ZrO}_2$ ) به کاتالیست آبگیر (H-Y) باید بهینه باشد. برای این منظور کاتالیست‌های دو عملگر با نسبت‌های مختلف از جزء هیدروژناسیون به جزء آبگیر ساخته و ارزیابی راکتوری شدند (جدول ۳).  
در جدول ۳ دیده می‌شود که با افزایش نسبت کاتالیست

هیدروژناسیون به کاتالیست آبگیر تا نسبت ۳، بازده تولید مواد واسطه انیدرید سوکسینیک و گامابوتیرولاکتون، به عبارت دیگر سرعت واکنش هیدروژناسیون، افزایش می‌یابد. از طرفی به دلیل کند بودن واکنش هیدروژناسیون مواد واسطه و سریع بودن واکنش آبگیری، کاهش مقدار کاتالیست آبگیری تأثیری چندانی بر تولید تتراهیدروفوران از ۴و۱ بوتان دی ال ندارد؛ بلکه به دلیل افزایش مقدار مواد واسطه، مقدار آن نیز افزایش می‌یابد. در نسبت‌های بالاتر از ۳ به دو دلیل مقدار تولید تتراهیدروفوران کاهش می‌یابد:

- ۱- کاهش سرعت واکنش آبگیری؛
- ۲- کاهش پراکندگی کاتالیست هیدروژناسیون و در نتیجه کاهش تولید مواد واسطه.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیست دو عملگر با نسبت ۳ از کاتالیست هیدروژناسیون به کاتالیست آبگیر بهترین عملکرد را دارد. در شکل ۴ تغییرات غلظت برحسب زمان برای کاتالیست شماره ۳ از جدول ۳ ارائه شده‌اند.



شکل ۴- تغییرات غلظت برحسب زمان برای فرایند هیدروژناسیون انیدرید مالئیک با استفاده از کاتالیست شماره ۳ از جدول ۳

## نتیجه گیری

این تحقیق نشان داد که کاتالیست دو عملگر متشکل از کاتالیست هیدروژناسیون  $\text{Cu-ZnO-ZrO}_2$  و یک جزء آبگیر مناسب، کارایی بالایی در تولید تتراهیدروفوران از انیدرید مالئیک دارد. ژئولیت H-ZSM-5 به دلیل ساختارش یک کاتالیست آبگیر مناسب برای استفاده در سیستم کاتالیستی دو عملگر برای تولید تتراهیدروفوران از انیدرید مالئیک نیست. همچنین در صورت مناسب نبودن نسبت جزء هیدروژناسیون به جزء آبگیر در کاتالیست دو عملگر، تولید تتراهیدروفوران کاهش می‌یابد. در نهایت نتیجه گرفته شد که سیستم کاتالیستی دو عملگر شامل ژئولیت H-Y به عنوان جزء آبگیر و نسبت ۳ به ۱ کاتالیست

هیدروژناسیون به کاتالیست آبگیر بهترین کاتالیست دو عملگر برای تولید تتراهیدروفوران از انیدرید مالئیک است.

## تقدیر و تشکر

از شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی به دلیل حمایت مالی از این تحقیق تشکر و قدردانی می‌شود.

## علائم اختصاری

BDO= 1, 4 –butanediol  
GBI= gamma-butyrolactone  
MA= maleic anhydride  
SA= succinic anhydride  
THF= tetrahydrofurane

## منابع

- [1] Limbeck U., Altwicker C., Kunz U. & Hoffmann U., "Rate expression for THF synthesis on acidic ion exchange resin", *Chemical Engineering Science*, Vol. 56, pp. 2171–2178, 2001.
- [2] Vaidya S.H., Bhandari V.M. & Chaudhari R.V., "Reaction kinetics studies on catalytic dehydration of 1,4-butane-diol using cation exchange resin", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 242, pp. 321–328, 2003.
- [3] Castiglioni G.L., Ferrari M., Guercio A., Vaccari A., Lancia R. & Fumagalli C., "Chromium – free catalysts for selective vapor phase hydrogenation of maleic anhydride to  $\gamma$  - butyrolactone", *Catalysis Today*, Vol. 27, pp. 181–186, 1996.
- [4] Jung S.M., Godard E., Jung S.Y., Park K. & Choi J.U., "Liquid – phase hydrogenation of maleic anhydride over  $\text{Pd/SiO}_2$ : effect of tin on catalytic activity and deactivation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 198, pp. 297–302, 2003.
- [5] Herrmann U. & Emig G., "Liquid phase hydrogenation of maleic anhydride and intermediates on copper – based and noble metal catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, pp. 2885–2896, 1997.
- [6] Herrmann U. & Emig G., "Liquid phase hydrogenation of maleic anhydride to 1,4 – butanediol in a packed bubble column reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 37, pp. 759–769, 1998.

- [7] Jeong H., Kim T.H., Kim K.I. & Cho S.H., "The hydrogenation of maleic anhydride to  $\gamma$ -butyrolactone using mixed metal oxide catalysts in a batch-type reactor", *Fuel Processing Technology*, Vol. 87, pp. 497-503, 2006.
- [8] Hu T., Yin H., Zhang R., Wu H., Jiang T. & Wada Y., "Gas phase hydrogenation of maleic anhydride to  $\gamma$ -butyrolactone by Cu-Zn-Ti catalysts", *Catalysis Communications*, Vol. 8, pp. 193-198, 2007.
- [9] Kuksal A., Klemm E. & Emig G., "Reaction kinetics of the liquid-phase hydrogenation of succinic anhydride on CuZn-catalysts with varying copper- to -zinc ratios in a three-phase slurry reactor", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 228, pp. 237-251, 2002.
- [10] Turek T., Trimm D.L., Black D.S. & Cant N.W., "Hydrogenolysis of dimethyl succinate on copper-based catalysts", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 116, pp. 137-150, 1994.
- [11] Cybulski A., Chrzaszcz J. & Twigg M.V., "Hydrogenation of dimethyl succinate over monolithic catalysts", *Catalysis Today*, Vol. 69, pp. 241-245, 2001.
- [12] Ohlinger C. & Kraushaar-Czarnetzki B., "Improved processing stability in the hydrogenation of dimethyl maleate to  $\gamma$ -butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran", *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, pp. 1453-1461, 2003.
- [13] Muller S.P., Kucher M., Ohlinger C. & Kraushaar-Czarnetzki B., "Extrusion of Cu/Zn catalysts for the single-stage gas-phase processing of dimethyl maleate to tetrahydrofuran", *Journal of catalysis*, Vol. 218, pp. 419-426, 2003.
- [14] Chaudhari R.V., Jaganathan R., Vaiya S.H., Chaudhari S.T., Naik R.V. & Rode C.V., "Hydrogenation of diethyl maleate in a fixed-bed catalytic reactor: kinetics, reactor modelling and pilot plant studies", *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, pp. 3643-3651, 1999.
- [15] Schlander J.H. & Turek T., "Gas-Phase Hydrogenolysis of Dimethyl Maleate to 1,4-Butanediol and  $\gamma$ -butyrolactone over Copper / Zinc oxide catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, pp. 1264-1270, 1999.
- [16] Chaudhari R.V., Rode C.V., Deshpande R.M., Jaganathan R., Leib T.M. & Mills P.L., "Kinetics of hydrogenation of maleic acid in a batch slurry reactor using a bimetallic Ru-Re/C catalyst", *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, pp. 627-632, 2003.
- [17] Chaudhari R.V., Jaganathan R., Vaiya S.H., Chaudhari S.T., Naik R.V. & Rode C.V., "Hydrogenation of diethyl maleate in a fixed-bed catalytic reactor: kinetics, reactor modelling and pilot plant studies", *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, pp. 3643-3651, 1999.
- [18] Guo P.J., Chen L.F., Yan S.R., Dai W.L., Qiao M.H., Xu H.L. & Fan K.N., "One-step hydrogenolysis of dimethyl maleate to tetrahydrofuran over chromium-modified Cu-B/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Journal of Molecular catalysis A: Chemical*, Vol. 256, pp. 164-170, 2006.
- [19] Vaidya S.H., Rode C.V. & Chaudhari R.V., "Bimetallic Pt-Sn/ $\gamma$ -alumina catalyst for highly selective liquid phase hydrogenation of diethyl succinate to  $\gamma$ -butyrolactone", *Catalysis Communications*, Vol. 8, pp. 340-346, 2007.
- [20] Pillai U.R., Sahle-Demessie E. & Young D., "Maleic anhydride hydrogenation over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under supercritical CO<sub>2</sub> medium", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 43, pp. 131-138, 2003.
- [21] Lu W., Lu G., Guo Y., Guo Y. & Wang Y., "Gas-phase hydrogenation of maleic anhydride to butyric acid over

Cu/TiO<sub>2</sub>/γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst promoted by Pd”, *Catalysis Communications*, Vol. 4, pp. 177–181, 2003.

[22] Jung S.M., Godard E. & Jung S.Y., “Liquid – phase hydrogenation of maleic anhydride over Pd – Sn / SiO<sub>2</sub>”, *Catalysis Today*, Vol. 87, pp. 171–177, 2003.

[23] Pu L., Ye L. & Yuanqi Y., “Homogeneous hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride catalyzed by Rh complex catalyst”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 138, pp. 129–133, 1999.

[24] Castiglioni G.L., Vaccari A. & Fierro G., “Structure and reactivity of copper–zinc–cadmium–chromite catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 123, pp. 123–144, 1995.

[25] Aghaziarati M., Kazemeini M., Soltanieh M. & Sahebdehfar S., “Evaluation of zeolites in production of tetrahydrofuran from 1,4-butanediol: performance tests and kinetic investigations”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 46, pp. 726-733, 2007.

[26] Aghaziarati M., Soltanieh M., Kazemeini M. & Khandan N., “Synthesis of tetrahydrofuran from maleic anhydride on Cu–ZnO–ZrO<sub>2</sub>/H-Y bifunctional catalysts”, *Catalysis Communications*, Vol. 9, pp. 2195–2200, 2008.