



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8220121**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor het uitvoeren van een hydrogenolyse van carbonzure esters.**

⑤1 Int.Cl.³: C07B 1/00, C07C 29/136, C07C 31/00, B01J 23/80.

⑦1 Aanvrager: Davy McKee (London) Limited te London.

⑦4 Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.
Algemeen Octrooibureau
Boschdijk 155
5612 HB Eindhoven.

②1 Aanvraag Nr. 8220121.

⑧6 Aanvraagnummer oorspronkelijke internationale aanvraag: PCT/GB82/00118.

②2 Ingediend 21 april 1982.

③2 Voorrang vanaf 9 februari 1982 en 29 april 1981.

③3 Landen van voorrang: Groot-Brittannië (GB) en Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 8203701 en 258733.

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 1 juli 1983.

⑧7 Publicatiedatum oorspronkelijke internationale aanvraag: 11 november 1982.

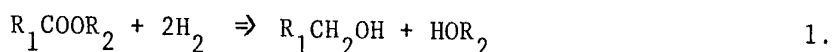
⑧7 Publicatienummer oorspronkelijke internationale aanvraag: WO82/03854.

Deze octrooiaanvraag werd ingediend als internationale octrooiaanvraag onder de bepalingen van het Verdrag tot samenwerking inzake octrooien (PCT). De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van een Nederlandse vertaling van de oorspronkelijk in een andere taal ingediende beschrijving met conclusie(s). De Nederlandse octrooiaanvraag wordt geacht te zijn ingediend op de indieningsdatum van de internationale octrooiaanvraag.

Korte aanduiding: Werkwijze voor het uitvoeren van een hydrogenolyse van carbonzure esters.

De uitvinding heeft betrekking op de hydrogenolyse van carbon-
5 zure esters.

De hydrogenolyse van carbonzure esters is beschreven in een
aantal literatuurplaatsen. Typerend in een dergelijke reactie is dat de
-CO-O-binding van de estergroep wordt gesplitst zodat de zure eenheid
van de estergroep wordt gereduceerd tot een alcohol, terwijl de alcohol-
10 eenheid wordt vrijgemaakt als vrije alcohol volgens de volgende verge-
lijking:



15 waarbij R_1 en R_2 elk alkylradikalen zijn, bijvoorbeeld volgens
blz. 129 en volgende van het boek "Catalytic Hydrogenation in Organic
Synthesis" door M. Freifelden, uitgegeven door John Wiley and Sons Inc
(1978), waarbij de katalysator die wordt gekozen voor deze reactie be-
staat uit door barium geactiveerd koperchromiet. De met name toe te
20 passen reactie-omstandigheden omvatten een temperatuur in het gebied van
250 °C en drukken van 225-250 atmosfeer (ongeveer 22,81 MPa tot ongeveer
25,35 MPa). Hoewel een goede opbrengst aan alcohol vaak wordt verkregen
onder toepassing van deze techniek voor hydrogenolyse van een ester, is
de temperatuur die noodzakelijk is voor de omzetting van de ester tot de
25 alcohol ook de oorzaak van nevenreacties. De verkregen alcohol kan verdere
hydrogenolyse ondergaan tot een koolwaterstof of kan reageren met de
uitgangsstoffen ter verkrijging van een ester met een hoger molekulge-
wicht, die dan moeilijker is te onderwerpen aan hydrogenolyse.

Naast deze nevenreacties hebben koperchromiethoudende kataly-
30 satoren andere nadelen die op grote schaal worden toegepast. Met name
is het gebruik van koperchromiet in katalysatoren nadelig voor het milieu
en maakt het noodzakelijk om specifieke en kostbare bewerkingen uit te
voeren, vanwege de giftigheid van chroom. Bovendien is het moeilijk op elkaar
volgende hoeveelheden koperchromiet te bereiden met een reproduceer-
35 bare katalysatoractiviteit.

Het Amerikaanse octrooi 2.079.414 beschrijft een werkwijze
voor de katalytische hydrogenering van esters onder toepassing van kataly-
satoren zoals gesmolten koperoxide, dat geheel of gedeeltelijk is ge-

reducerd, dat kan worden bevorderd met oxidepromotors zoals mangaan-oxide, zinkoxide, magnesiumoxide of chroomoxide. Met name aanbevolen katalysators zijn die, welke koperoxide bevatten, geactiveerd door chroomoxide zoals koperchromiet. Volgens blz. 3, rechter kolom, regel 5 57 en volgende is vermeld: "Bij het werken in dampfase verdient het de voorkeur om temperaturen te gebruiken tussen 300 °C en 400 °C". Verder is ook vermeld: "De beste omzettingen tot alcoholen worden verkregen bij de hoogste drukken die kunnen worden bewerkstelligd in de toegepaste apparatuur en bij de laagste temperaturen, waarbij nog een praktische 10 reactiesnelheid wordt verkregen" (blz. 4, rechter kolom, regel 2 en volgende). De voorbeelden beschrijven batch-reacties en daarbij is de druk 2500 psia of hoger (17.250 kPa of hoger), terwijl steeds de temperatuur 250 °C of hoger is en in de meeste gevallen boven 300 °C. Een beperking voor de werkwijze is dat methylesters niet kunnen worden toe- 15 gepast omdat methanol, hetgeen een hydrogeneringsprodukt is uit een methylester, onderhevig is aan gasvormige ontleding (zie blz. 5, rechter kolom, regel 58 en volgende). Vergelijkbare overwegingen zijn aangegeven om de toepassing van de werkwijze te voorkomen op esters van mierzuur, omdat de eenheid van mierzuur ook makkelijk methanol geeft.

20 Verder is het gebruik van chromieten als katalysator voor de hydrogenering van esters vermeld in het Amerikaanse octrooi 2.109.844.

Voorbeeld 4 van het Amerikaanse octrooi 3.197.418 beschrijft de bereiding van een koper-zinkkatalysator die kan worden gebruikt bij de hydrogenering in vloeistoffase van oliën en vetten bij drukken boven 25 120 kg/cm² (11.776 kPa) en bij een temperatuur van 320 °C.

Het Amerikaanse octrooi 2.241.417 vermeldt de bereiding van hogere alifatische alcoholen door hydrogenering in de vloeistoffase van glyceriden in aanwezigheid van koperhoudende katalysatoren bij een temperatuur van 200 °C tot 400 °C en bij drukken van 60 tot 500 atmosfeer 30 (5884 tot 49033 kPa).

De hydrogenolyse van esters tot verzadigde koolwaterstoffen onder toepassing van katalysatoren met als belangrijkste stoffen een indium- of rodiumverbinding en een halogeencomponent zoals beschreven in het Amerikaanse octrooi 4.067.900.

35 De katalytische hydrogenolyse van formiaatesters, aanwezig in oxo-reactieprodukten, onder toepassing van nikkelkatalysatoren zoals beschreven in het Oost-Duitse octrooi 92.440 (zie Chem. Abs., 124069j, Vol 78 (1973), blz. 439). Andere literatuurverwijzingen naar de hydroge-

nering van formiaten omvatten een artikel geschreven door E. Lederle, Anales Real Soc. Espan. Fis. y Quim. (Madrid) 57B, blz. 473-475 (1961). Ook de West-Duitse octrooiaanvraag 902.375 beschrijft de bereiding van methanol door hydrogeneren van alkylformiaten bij een druk van 20 tot 50
5 atmosfeer (1961 tot 4903 kPa), onder toepassing van koperchromietkatalysatoren. Zijdelings wordt daarbij opgemerkt om zinkoxide te verwerken in de katalysator.

De katalytische splitsing van mierezure esters is beschreven in het Britse octrooi 1.277.077. Volgens dit voorstel wordt een hydroge-
10 neringskatalysator gebruikt die koper en nikkel bevat, maar van het formylradikaal wordt aangegeven dat dit wordt gedehydrogeneerd tijdens de reactie en verschijnt als koolmonoxide.

De bereiding van ethyleenglycol door hydrogenolyse wordt vermeld door enkele literatuurplaatsen zoals het Amerikaanse octrooi
15 4.113.662, waarin de hydrogenering is vermeld van esters tot alcoholen bij temperaturen van 150 °C tot 450 °C en bij drukken van 500-10.000 psig (3450-69.000 kPa) onder toepassing van katalysatoren die kobalt, zink, en koper bevatten. De voorbeelden IV, V en VIII beschrijven vergelijkende experimenten onder toepassing van polyglycolide en methylglycolaat met
20 Cu-Zn-oxiden als katalysator bij 250 °C en bij drukken van ten minste 2800 psig (19.421 kPa) te weten omstandigheden waaronder de ester (polyglycolide of methylglycolaat) in de vloeibare fase verkeert. Het Amerikaanse octrooi 2.305.104 beschrijft de hydrogenering van alkylglycolaten onder toepassing van katalysatoren die Zn, Cr en Cu bevatten
25 ter bereiding van ethyleenglycol. De hydrogenering in dampfase van oxalaatesters bij temperaturen van 150 °C tot 300 °C voor de bereiding van ethyleenglycol is beschreven in het Amerikaanse octrooi 4.112.145. Deze werkwijze maakt gebruik van koperchromiet of koperzinkchromietkatalysatoren en vereist dat de oxalaatester een zwavelgehalte heeft van minder
30 dan 0,4 dpm.

Het zou gewenst zijn een werkwijze te verkrijgen voor het uitvoeren van een hydrogenolyse van esters met een verwaarloosbare vorming van bijprodukten of van "zware stoffen", welke werkwijze kan worden uitgevoerd onder milde omstandigheden.

35 Het zou verder gewenst zijn een werkwijze te verkrijgen voor het uitvoeren van een hydrogenolyse van formiaatesters en van methylesters zonder een significante ontleding van de bereide methanol tijdens de reactie.

Ook is het gewenst om een werkwijze te verkrijgen voor het uitvoeren van een hydrogenolyse waarbij gebruik wordt gemaakt van een eenvoudige katalysator die kan worden bereid met een reproduceerbare katalysatoractiviteit.

- 5 De onderhavige uitvinding streeft naar een dergelijke verbeterde werkwijze voor het uitvoeren van een hydrogenolyse van esters, welke werkwijze kan worden uitgevoerd onder milde omstandigheden. Verder streeft de uitvinding naar het verkrijgen van een werkwijze voor het uitvoeren van de hydrogenolyse van formiaatesters ter verkrijging van een hoge
10 opbrengst aan methanol bij een hoge conversie.

Verder wordt ook gestreefd naar een werkwijze voor de bereiding van ethanol door de hydrogenolyse uit te voeren van acetaatesters met een hoge opbrengst en bij een hoge conversie onder milde omstandigheden.

- Verder streeft de uitvinding naar het verkrijgen van een ver-
15 beterde werkwijze voor de bereiding van ethyleenglycol door uit te gaan van oxaalzure esters of van glycolzure esters onder toepassing van de katalytische hydrogenolyse onder milde omstandigheden.

- Verder streeft de uitvinding naar het verkrijgen van een nieuwe werkwijze voor hydrogenolyse tot diolen zoals ethyleenglycol, 1,2-propaan-
20 diol, 1,4-butaandiol en 1,6-hexaandiol door uit te gaan van diësters van dicarbonsuren of monoësters van hydroxycarbonsuren.

- Verder streeft de uitvinding naar het verkrijgen van een werkwijze voor het uitvoeren van een hydrogenolyse van methylesters en van formiaatesters onder milde omstandigheden zodat de ontleding van signifi-
25 cante hoeveelheden van het produkt methanol onder de toegepaste reactieomstandigheden in hoofdzaak wordt vermeden.

Ook is een doelstelling volgens de uitvinding het verkrijgen van een verbeterde werkwijze ter bereiding van 1,4-butaandiol door hydrogenolyse van butyrolacton.

- 30 Volgens de uitvinding wordt een werkwijze verkregen voor het uitvoeren van een hydrogenolyse van een carbonzure ester, waarbij een dampvormig mengsel dat de ester en waterstof bevat in contact wordt gebracht met een katalysator die een gereduceerd mengsel bevat van koperoxide en zinkoxide bij een temperatuur van ongeveer 75°C tot ongeveer
35 300°C en bij een druk in het gebied van ongeveer $0,1\text{ kg/cm}^2$ absoluut (ongeveer $9,8\text{ kPa}$) tot ongeveer 100 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 9813 kPa).

De ester kan in wezen elke dampvormige ester zijn. De toe te passen esters zijn esters van mono-, di- en polycarbonsuren, die kunnen

zijn afgeleid van mono-, di- of polyolen.

Als voorbeelden van geschikte esters kunnen worden genoemd de esters met algemene formule: $R(COOR')_n$, evenals die met algemene formule: $(R''COO)_pR'''$. In deze formules stellen n en p elk een integer voor, bij voorkeur een integer van 1 tot ongeveer 5 zoals 1, 2 of 3 en R, R', R'', en R''' stellen elk een eventueel gesubstitueerde, verzadigde of onverzadigde cyclische of acyclische koolwaterstofradikaal voor, waarbij één of meer koolstofatomen kan zijn vervangen door hetero-atomen, zoals stikstof, zuurstof of fosfor. Voorbeelden van mogelijke substituenten op de R, R', R'' en R'''-radikalen zijn zuurstofatomen, evenals hydroxy- en alkoxygroepen. Bij voorkeur omvatten R, R', R'' en R''' elk 1 tot 12 koolstofatomen. Met name kunnen R, R', R'', R''' zijn gekozen uit alkyl, alkenyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, aryl, aralkyl, alkylaryl, alkoxyaryl, hydroxyaryl, cycloalkyl, alkylcycloalkyl, alkoxycycloalkyl, hydroxycycloalkyl en cycloalkylalkylradikalen.

Dergelijke esters kunnen zijn afgeleid van de volgende zuren: mierzuur, azijnzuur, propionzuur, n- en isoboterzuren, n- en isovaleriaanzuren, caproïnezuur, caprylzuur, caprinezuur, 2-ethylhexaanzuur, glycolzuur, pyrodruivenzuur, cyclohexaancarbonsuur, benzoëzuur, o-, m- en p-tolueenzuren, o-, m- en p-methoxybenzoëzuren, 2-naftoëzuur, kaneelzuur, oxaalzuur, malonzuur, barnsteen zuur, glutaarzuur, adipinezuur, maleïnezuur, fumaarzuur, acrylzuur, methacrylzuur, alfa- of beta-crotonzuur, acetyleendicarbonzuur, methoxyazijnzuur, fenylazijnzuur, vanillezuur, tereftaalzuur, o-salicylzuur, melkzuur, citroenzuur, gamma-hydroxyboterzuur, furoïnezuur en dergelijke.

Bij voorkeur bevat het zuur 1 tot 12 koolstofatomen.

Geschikte mono-, di- of polyolen kunnen worden gekozen uit: methanol, ethanol, n- of isopropanol, n-, iso-, sec- of t-butanol, pentaan-1- of -2-ol, 2-methylbutaan-2-, -3- of -4-ol, hexanolen, heptanolen, octanolen (zoals 2-ethylhexanol), cetylalcohol, lauryl-alcohol, furfurylalcohol, ethyleenglycol, 1,2- of 1,3-propyleenglycol, 1,4-butaandiol, 1,6-hexaandiol, glycerol, allylalcohol, vinylalcohol, fenol, o-, m- of p-cresol, benzylalcohol, fenylethylalcohol, ethyleenglycolmonomethylether, ethyleenglycolmonoethylether, cyclohexanol, mono-, di- en tri-ethanolamine en dergelijke.

Bij voorkeur bevatten de mono-, di- of polyolen niet meer dan ongeveer 12 koolstofatomen.

Voorbeelden van specifieke esters zijn:

alkylformiaten (zoals methyl, ethyl, n- en iso-propyl, n-, iso-, sec- en t-butylformiaten), alkylacetaten (zoals methyl, ethyl, n- en iso-propyl, en n-, iso-, sec- en t-butylacetaten), cycloalkylacetaten (zoals cyclohexylacetaat), alkylpropionaten (zoals n-propylpropionaat),

5 alkyl n-butyraten (zoals n-butyl n-butyraat), alkyl iso-butyraten (zoals iso-butyl iso-butyraat), alkyl n-valeriaten (zoals n-amylvaleriaat), alkyl iso-valeriaten (zoals methyl iso-valeriaat), alkylcaproaten (zoals ethylcaproaat), alkylcaprylaten (zoals methylcaprylaat), alkylcapraten (zoals ethylcapraat), alkyl 2-ethylhexanoaten (zoals 2-ethylhexyl 2-

10 ethylhexanoaat), vinylacetaat, allylacetaat, alkylalkoxyacetaten (zoals methylmethoxyacetaat), alkylglycolaten (zoals methyl- en ethylglycolaten), dialkyloxalaten (zoals dimethyl, diethyl en di-n-butyloxalaten), dialkylsuccinaten (zoals dimethyl- en diethylsuccinaten), dialkyladipaten (zoals dimethyl- en diethyladipaten), ethyleenglycol mono- en di-carboxylaten

15 (zoals ethyleenglycoldiformiaat, ethyleenglycolmono- en di-acetaten, ethyleenglycol di-n-butyraat, ethyleenoxalaat, ethyleenglycolglycolaat), monocarbonzure esters van furfurylalcohol (zoals furfurylacetaat), alkyl-esters van aromatische zuren (zoals methylbenzooat, ethylbenzooat, methyl-o-toluaat, methylnaft-2-oaat, methylfenylacetaat, ethylfenylacetaat),

20 fenylesters van monocarbonzuren (zoals fenylacetaat), benzylesters van monocarbonzuren (zoals benzylacetaat), dialkylmaleaten (zoals dimethylmaleaat, diethylmaleaat), dialkylfumaraten (zoals dimethylfumaraat, diethylfumaraat), dialkylesters van acetyleendicarbonzuur (zoals dimethylacetyleen-dicarboxyfaat), dialkylmalonaten (zoals diethylmalonaat) alkyl-

25 glycolaten (zoals methylglycolaat, ethylglycolaat), alkylactaten (zoals ethyllactaat), alkylpyruvaten (zoals ethylpyruvaat), alkylcyclohexaan-carboxylaten (zoals methylcyclohexaan-carboxyfaat), lactonen (zoals gamma-butyrolacton) en dergelijke.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding bevat het dampvormige

30 mengsel dat in contact wordt gebracht met de katalysator naast de ester waterstof, alleen, of gemengd met andere gasen (bij voorkeur gasen die inert zijn ten aanzien van de ester en de katalysator). De gasvormige mengsels met waterstof omvatten inerte gasen zoals stikstof of koolmonoxide.

35 De aanduiding "waterstofhoudend gas", zoals in deze samenhang gebruikt, omvat zowel zuivere waterstof als gasvormige mengsels die waterstof bevatten.

De hydrogenolysebewerking volgens de uitvinding wordt uitgevoerd

bij een temperatuur tussen ongeveer 75 °C en ongeveer 300 °C, hoewel in veel gevallen de bij voorkeur toegepaste temperatuur kan liggen tussen ongeveer 150 °C en ongeveer 200 °C, met name bij alkylformiaten, waarbij in de meeste gevallen de temperatuur gelegen is tussen ongeveer 180 °C en ongeveer 240 °C. In sommige gevallen kan een lager gebied de voorkeur verdienen, bijvoorbeeld bij t-butylformiaat is de bij voorkeur toegepaste temperatuur gelegen tussen ongeveer 130 °C en ongeveer 190 °C. De totale druk is gelegen tussen ongeveer 0,1 kg/cm² absoluut (ongeveer 9,8 kPa) en ongeveer 100 kg/cm² absoluut (ongeveer 9813 kPa), bij voorkeur niet hoger dan ongeveer 50 kg/cm² absoluut (ongeveer 4906 kPa), en meer in het bijzonder tussen ongeveer 5 kg/cm² absoluut (ongeveer 491 kPa) en ongeveer 25 kg/cm² absoluut (ongeveer 2453 kPa).

Het mengsel van CuO en ZnO bevat bij voorkeur voor de reductie ongeveer 5 tot ongeveer 95 gew.%, met name ongeveer 10 tot ongeveer 70 gew.% CuO en 95 tot ongeveer 5 gew.%, met name ongeveer 90 tot ongeveer 30 gew.% ZnO. Het mengsel kan echter bijvoorbeeld ongeveer 20 tot ongeveer 40 gew.% CuO en ongeveer 60 tot ongeveer 80 gew.% ZnO bevatten. Een bij voorkeur toegepast mengsel bevat bijvoorbeeld ongeveer 30 tot ongeveer 36 gew.% CuO en ongeveer 62 tot ongeveer 68 gew.% ZnO. Andere bij voorkeur toegepaste mengsels bevatten ongeveer 65 tot ongeveer 85 gew.% CuO en ongeveer 35 tot ongeveer 15 gew.% ZnO, bijvoorbeeld mengsels die ongeveer 68 tot ongeveer 75 gew.% CuO bevatten en ongeveer 32 tot ongeveer 25 gew.% ZnO. De hydrogenolysekatalysator kan kleine hoeveelheden andere stoffen bevatten zoals koolstof, natrium, titaan, zirconium, mangaan, siliciumoxide, diatomeeënaarde, kiezelgoer en aluminiumoxide. Dergelijke andere stoffen omvatten gewoonlijk niet meer dan ongeveer 20 gew.%, berekend (met uitzondering van koolstof) als oxide. Bij natrium verdient het de voorkeur dat dit niet meer is dan ongeveer 0,5 gew.%, berekend als oxide. Zodoende zijn andere bij voorkeur toegepaste katalysatoren mengsels van ongeveer 40 tot 50 gew.% van zowel CuO als ZnO en van 0 tot ongeveer 20 gew.% aluminiumoxide. De katalysator is echter bij voorkeur nagenoeg vrij van andere metalen, met name van metalen uit de groep VIII van het Periodiek Systeem, zoals Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir en Pt, evenals van metalen uit groep VIB zoals Cr, Mo en W, van de metalen Tc, Ag, Re, Au en Cd en ook van elementen met atoomgetal 80 en hoger, zoals Hg en Pb. Met de aanduiding "nagenoeg vrij van" wordt bedoeld dat de katalysator niet meer dan ongeveer 0,1 gew.% (te weten niet meer dan ongeveer 1000 dpm) en bij voorkeur niet meer dan ongeveer 250 dpm van het be-

doelde element mag bevatten. De katalysator kan worden bereid volgens op zich bekende werkwijzen voor het vormen van een samenstelling van koperoxide en zinkoxide. De katalysator kan worden bereid door aanbrenging van de afzonderlijke oxiden, door coprecipitatie van de oxalaten, 5 nitraten, carbonaten of acetaten, gevolgd door roosten. De coprecipitatie-methode verdient de voorkeur. In het algemeen wordt het mengsel van CuO en ZnO gereduceerd door waterstof en koolmonoxide bij een temperatuur tussen ongeveer 160 °C en ongeveer 250 °C gedurende enkele uren, bij voorkeur gedurende 8 tot 24 uren, voordat het in contact komt met het damp- 10 vormige mengsel dat de ester en waterstof bevat. Indien de katalysator wordt toegevoerd in een te voren gereduceerde vorm kan de periode die vereist is voor de reductie overeenkomstig worden verlaagd.

Het mengsel van CuO en ZnO wordt gereduceerd voordat het wordt toegepast als katalysator bij de hydrogenolysestap. Waterstof of CO of 15 mengsels hiervan worden in het algemeen gemengd met een verdunnend gas zoals stoom, stikstof of een verbrandingsgas om de temperatuur van het katalysatorbed te handhaven en om de warmte van de reductie weg te voeren.

De reductie van het mengsel van CO en ZnO is volledig wanneer geen waterstof of koolmonoxide meer reageert zoals wordt aangegeven door 20 de analyse van het toegevoerde en afgevoerde gas. Wanneer waterstof wordt toegepast heeft de volledige reductie van het mengsel plaats wanneer de totale hoeveelheid geproduceerd water bij de reductie gelijk is aan de stoichiometrische hoeveelheid water die zou worden geproduceerd wanneer een bepaalde hoeveelheid koperoxide is gereduceerd tot koper. 25 Deze waarde is ongeveer 0,079 kg van water per kg katalysator voor een mengsel dat 35 gew.% CuO bevat.

In de hydrogenolysekatalysator-samenstelling kan een inert dragermateriaal worden gebruikt. De katalysator wordt in het algemeen gevormd tot korrels, tabletten of een andere geschikte vorm voordat deze 30 wordt toegepast volgens een conventionele techniek.

Het heeft voordelen dat het mengsel van CuO en ZnO een intern oppervlak heeft van ongeveer 25 tot ongeveer 50 m²/g. Het inwendige oppervlak kan worden bepaald volgens de algemeen bekende BET-methode.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt bij voorkeur uitgevoerd 35 op continue wijze, hoewel een semi-continue of batch-bewerking ook kan worden toegepast. Bij de bij voorkeur toegepaste continue bewerking wordt een ester of een mengsel van esters, een waterstofhoudend gas of eventueel een draaggas zoals stikstof samengebracht, onder de ge-

wenste druk en in contact gebracht in dampvormige toestand met de katalysator. De reactiezone is bij voorkeur een langwerpige buisvormige reactor waarin de katalysator is geplaatst.

5 Bij de hydrogenolysebewerking volgens de uitvinding is de eerste reactie die wordt waargenomen met veel esters die zoals aangegeven met vergelijking 1. Zodoende wordt uit een monocarbonzure ester een mengsel van alcoholen verkregen, waarbij de ene is afgeleid van de carbonzure eenheid en de ander is afgeleid van de alcoholeenheid. Esters van di-carbonzuren en afgeleid van polyolen geven overeenkomstige di- en poly-
10 olen. Zodoende wordt bijvoorbeeld uit dialkyloxalaten ethyleenglycol verkregen en de corresponderende alkylalcohol. In sommige gevallen echter omvatten de produkten koolwaterstoffen afgeleid van de carbonzure eenheid of van de alcoholeenheid of van beide. Aangenomen wordt dat de alcoholen eerst worden gevormd, maar daarna snel worden gehydrogeneerd
15 tot de overeenkomstige koolwaterstof onder de toegepaste reactie-omstandigheden. Onder normale bewerkingsomstandigheden zijn de alcoholen de belangrijkste produkten wanneer alkylesters van alifatische zuren worden gebruikt als uitgangsmateriaal. Wanneer echter esters worden toegepast van aromatische zuren zoals benzoëzuur of van aromatische alcoholen
20 zoals benzylalcohol, is het hoofdprodukt, afgeleid van de aromatische zuureenheid of van de aromatische alcoholeenheid, zoals dit kan gebeuren, gewoonlijk de corresponderende koolwaterstof.

In sommige gevallen kan een alcohol die wordt geproduceerd als primair produkt een verdere reactie ondergaan. Zo kan bijvoorbeeld de
25 hydrogenolyse van diëthylmaleaat of diëthylsuccinaat niet 1,4-butaandiol opbrengen, dat verwacht kon worden als primair produkt, maar tetrahydrofuran. Bovendien bevat bij de hydrogenolyse van t-butylacetaat het verkregen produkt niet alleen t-butylalcohol maar ook isobuteen, waarschijnlijk gevormd door dehydratie van t-butanol onder de toegepaste
30 reactie-omstandigheden.

De alcohol en/of het koolwaterstofprodukt of de produkten (indien het vloeibaar kan worden gemaakt), uit de hydrogenolysereactie, kan worden afgescheiden van de waterstof door condensatie en de overmaat waterstof kan worden gecomprimeerd en gerecirculeerd naar de reactiezone.
35 De ruwe alcohol of het koolwaterstofprodukt kan in deze vorm worden gebruikt of kan verder worden gezuiverd volgens een bekende werkwijze zoals door fractionele destillatie. Desgewenst kan het niet omgezette deel van de ester of het estermengsel worden afgescheiden uit het reactie-

produkt en gerecirculeerd naar de reactiezone en bij voorkeur worden gemengd met verse toe te voeren gassen voordat ze in de reactiezone worden geleid.

5 Bij het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding kan de partiële druk van de ester variëren binnen ruime grenzen zoals van ongeveer $0,05 \text{ kg/cm}^2$ (4,9 kPa) of minder tot ongeveer 10 kg/cm^2 (981 kPa) of meer. Er moet echter voor worden gezorgd dat steeds de temperatuur van het dampvormige mengsel in contact is met de katalysator boven het dauwpunt van de ester onder de aangegeven drukomstandigheden.

10 Het dampvormige mengsel bevat bij voorkeur ten minste één zodanige hoeveelheid waterstof dat dit correspondeert met de stoechiometrische hoeveelheid waterstof die vereist is voor de hydrogenolyse. Gewoonlijk zal een overmaat aan waterstof aanwezig zijn ten opzichte van de stoechiometrische hoeveelheid. Daarbij kan de overmaat aan waterstof
15 die achterblijft in het produkt worden gewonnen en gerecirculeerd aan de katalytische reactiezone. Zoals duidelijk zal zijn uit reactievergelijking 1 zijn 2 mol waterstof vereist voor de hydrogenolyse van elke carbonzure estergroep, aanwezig in het estermolekuul. Indien de ester een niet-aromatische onverzadiging bevat (te weten een kool-
20 stof-koolstof dubbele of driedubbele binding) kunnen dergelijke onverzadigde bindingen ook hydrogenering ondergaan onder de toegepaste hydrogenolyse-omstandigheden. Daarom kan de stoechiometrische hoeveelheid waterstof die vereist is voor de reductie van 1 mol van een onverzadigde mono-ester overeenkomen met 3, 4 of meer mol waterstof.

25 Diësters vereisen 4 mol waterstof per mol diëster, indien verzadigd, voor de hydrogenolyse. Niet-aromatische onverzadigde esters kunnen 5 of meer mol waterstof vereisen voor de hydrogenolyse van 1 mol diëster. Triësters en hogere polyesters zullen 6 of meer mol waterstof vereisen, in afhankelijkheid van het aantal estergroepen en niet-aromatische onverzadigde bindingen per mol voor de hydrogenolyse.
30

De molaire verhouding waterstof:ester binnen het dampmengsel kan variëren binnen ruime grenzen, te weten van 2:1 tot ongeveer 100:1 of meer voor een monoëster en van ongeveer 4:1 tot ongeveer 100:1 of meer voor een diëster. Deze verhouding zal afhankelijk zijn, ten minste
35 in enige mate, van de vluchtigheid van de toegepaste ester evenals van het aantal estergroepen in het estersubstraat dat wordt gereduceerd. Met name is de molaire verhouding waterstof:ester ten minste ongeveer 25:1.

Hoewel de werkwijze volgens de uitvinding in het algemeen toe-
pasbaar is voor carbonzure esters zullen de beste resultaten gewoonlijk
worden verkregen met esters die een kookpunt hebben van niet meer dan
ongeveer 300 °C bij atmosferische druk. Hoewel het mogelijk is om
5 esters te gebruiken met een nog hoger kookpunt beperkt het gebruik van
hoger kokende stoffen de partiële druk van de ester die kan worden
toegepast in het dampmengsel en zodoende de snelheid van de hydrogenolyse.
Indien extreem hoog kokende esters worden toegepast, dan zal de reactie-
snelheid op overeenkomstige wijze worden verlaagd.

10 Bepaalde esters kunnen een thermische ontleding ondergaan bij
temperaturen van ongeveer 300 °C en mogelijk bij temperaturen beneden
het kookpunt bij atmosferische druk. Wanneer dergelijke esters worden
toegepast moet de temperatuur tijdens de hydrogenolyse niet zo hoog zijn
dat een significante thermische ontleding van de ester plaatsheeft.

15 In het algemeen verdient het de voorkeur om monocarbonzure
esters te gebruiken, bij voorkeur alifatische monocarbonzure esters van
alifatische alcoholen met 2 tot ongeveer 20 koolstofatomen of dicarbon-
zure diësters, bij voorkeur alifatische dicarbonzure diësters met 4 tot
ongeveer 16 koolstofatomen.

20 Volgens een in het bijzonder bij voorkeur toegepast aspect van
de uitvinding wordt een werkwijze verkregen voor de bereiding van ethy-
leenglycol, door het uitvoeren van een hydrogenolyse van een oxaalzure
ester door een dampvormig mengsel dat de ester en waterstof bevat in
contact te brengen met een katalysator bestaande uit een gereduceerd
25 mengsel van koperoxide en zinkoxide bij een temperatuur van ongeveer
75 °C tot ongeveer 300 °C en bij een druk van ongeveer 0,1 kg/cm²
absoluut (ongeveer 9,8 kPa) tot ongeveer 100 kg/cm² absoluut (ongeveer
9813 kPa) en het winnen van de verkregen ethyleenglycol. Bij de hydro-
genolyse van oxaalzure esters verdient het de voorkeur een temperatuur
30 toe te passen van ongeveer 180 °C tot ongeveer 240 °C, is de bij voor-
keur toegepaste druk gelegen tussen ongeveer 5 kg/cm² absoluut (onge-
veer 491 kPa) tot ongeveer 35 kg/cm² absoluut (ongeveer 3435 kPa).

Volgens een ander bij voorkeur toegepast aspect van de onderhavige
uitvinding wordt een werkwijze verkregen voor de bereiding van methanol,
35 door de hydrogenolyse van een mierzure ester door een dampvormig mengsel
dat de ester en waterstof bevat in contact te brengen met een katalysa-
tor bestaande uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide bij
een temperatuur tussen ongeveer 75 °C en ongeveer 300 °C en bij een druk

gelegen tussen ongeveer $0,1 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (ongeveer $9,8 \text{ kPa}$) tot ongeveer 100 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 9813 kPa) en het winnen van de verkregen methanol. Bij de hydrogenolyse van mierzure esters ter bereiding van methanol varieert de temperatuur bij voorkeur van ongeveer 130°C tot ongeveer 220°C , zoals van 150°C tot ongeveer 190°C , en de druk varieert bij voorkeur van ongeveer 5 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 491 kPa) tot ongeveer 35 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 3435 kPa).

Volgens een verder aspect van de onderhavige uitvinding wordt een werkwijze verkregen voor de bereiding van ethanol, door het uitvoeren van een hydrogenolyse van een azijnzure ester door een dampvormig mengsel dat de ester bevat en waterstof in contact te brengen met een katalysator bestaande uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide bij een temperatuur tussen ongeveer 75°C tot ongeveer 300°C en bij een druk die is gelegen tussen ongeveer $0,1 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (ongeveer $9,8 \text{ kPa}$) tot ongeveer 100 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 9813 kPa) en het winnen van de verkregen alcohol. Bij de hydrogenolyse van azijnzure esters ter bereiding van ethanol varieert de temperatuur bij voorkeur tussen ongeveer 180°C en ongeveer 240°C en de druk tussen ongeveer 5 kg/cm^2 (ongeveer 491 kPa) tot ongeveer 35 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 3435 kPa).

Verder wordt volgens de uitvinding een werkwijze verkregen voor de bereiding van 1,4-butaandiol en/of tetrahydrofuran, door het uitvoeren van een hydrogenolyse van een ester van een zuur gekozen uit maleïnezuur, fumaarzuur, acetyleneendicarbonzuur en barnsteen zuur door een dampvormig mengsel dat de ester en waterstof bevat in contact te brengen met een katalysator, bestaande uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide bij een temperatuur gelegen tussen ongeveer 75°C en ongeveer 300°C en bij een druk tussen ongeveer $0,1 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (ongeveer $9,8 \text{ kPa}$) tot ongeveer 100 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 9813 kPa) en het winnen van de verkregen 1,4-butaandiol en/of tetrahydrofuran. Bij de bereiding van 1,4-butaandiol en/of tetrahydrofuran door het toepassen van een dergelijke werkwijze, verdient het de voorkeur dat de temperatuur moet zijn gelegen tussen ongeveer 180°C en ongeveer 240°C , terwijl de bij voorkeur toegepaste druk varieert van ongeveer 5 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 491 kPa) tot ongeveer 35 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 3435 kPa).

Volgens de uitvinding wordt ook een werkwijze verkregen voor de bereiding van ethyleenglycol, door het uitvoeren van een hydrogenolyse van een glycolzure ester door een dampvormig mengsel dat de ester en waterstof bevat in contact te brengen met een katalysator bestaande uit

een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide bij een temperatuur gelegen tussen ongeveer 75°C en ongeveer 300°C bij een druk tussen ongeveer $0,1 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (ongeveer 9,8 kPa) en ongeveer 100 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 9813 kPa) en het winnen van de verkregen ethyleenglycol. Bij de hydrogenolyse van de glycolzure esters ter bereiding van ethyleenglycol verdient het de voorkeur om te werken bij een temperatuur van ongeveer 180°C tot ongeveer 240°C en om drukken toe te passen van ongeveer 5 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 491 kPa) tot ongeveer 35 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 3435 kPa).

Verder wordt een werkwijze verkregen voor de bereiding van 1,4-butaandiol door het uitvoeren van een hydrogenolyse van butyrolacton door een dampvormig mengsel dat butyrolacton en waterstof bevat in contact te brengen met een katalysator bestaande uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide bij een temperatuur tussen ongeveer 75°C en ongeveer 300°C en bij een druk tussen ongeveer $0,1 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (ongeveer 9,8 kPa) en ongeveer 100 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 9813 kPa) en het winnen van de verkregen 1,4-butaandiol. Bij de hydrogenolyse van butyrolacton verdient het de voorkeur om een temperatuur te gebruiken die gelegen is bij ongeveer 180°C tot ongeveer 240°C en een druk van ongeveer 5 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 491 kPa) tot ongeveer 45 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 4416 kPa). De beste resultaten voor 1,4-butaandiol worden in het algemeen verkregen nabij de hogere waarden voor de druk, bijvoorbeeld wanneer de druk is gelegen tussen ongeveer 25 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 2453 kPa) tot ongeveer 45 kg/cm^2 absoluut (ongeveer 4416 kPa).

Steeds kan de winning van de produkten verkregen door de hydrogenolyse op conventionele wijze worden uitgevoerd, bijvoorbeeld door condensatie, gevolgd indien gewenst, door fractionele destillatie onder normale, verlaagde of verhoogde druk.

De uitvinding zal nader worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden.

Voorbeeld I

In een elektrisch verwarmd gas/vloeistofmengorgaan werd n-butylbutyraat gepompt in een hoeveelheid van 3,8 ml/uur, waaraan waterstof werd toegevoerd bij een bepaalde snelheid en druk. Het verkregen dampmengsel werd door een geïsoleerde, elektrisch verwarmde leiding gevoerd naar een voorverwarmde spiraal voordat het mengsel door een buisvormige reactor werd geleid gepakt met 146 ml poedervormige katalysator. Zowel

de buisvormige reactor als de voorverwarmde spiraal werden ondergedompeld in een gesmolten zoutbad dat was verwarmd tot 174°C . Het dampvormige mengsel dat uit de reactor trad werd door een met water gekoelde koeler gevoerd en het verkregen condensaat werd verzameld in een met water gekoelde opvangpot. De druk van het afgas werd geregeld op $10,55 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (1035 kPa). De niet gecondenseerde gassen werden vervolgens door een drukverlagende klep gevoerd, waarbij de gasstroom werd geregistreerd na deze klep met behulp van een natte gasmeter. Een gasstroomsnelheid van $46,4 \text{ l/uur}$ (gemeten bij atmosferische druk) werd tijdens het experiment gehandhaafd.

Het vloeistofcondensaat werd gaschromatografisch geanalyseerd onder toepassing van 2 meter roestvrijstalen kolom, (buitendiameter 6 mm) gepakt met polyethyleenglycol (nominaal molekulgewicht 20.000) op Chromosorb PAW, een heliumgasstroom van 30 ml/minuut en een vlam-ionisatiedetector. Het instrument werd verbonden met een kaartrecorder met een piekintegrator en werd geijkt onder toepassing van een mengsel van n-butanol en n-butylbutyraat van een bekende samenstelling. Daarbij bleek dat het condensaat een mengsel bevatte van $99,62 \text{ gew.}\%$ butanol en $0,28 \text{ gew.}\%$ n-butylbutyraat, overeenkomend met een conversie van $99,7\%$, met een selectiviteit van nagenoeg 100% .

De katalysator die was toegepast in dit voorbeeld werd toegevoerd aan de reactor als een co-geprecipiteerd mengsel van CuO en ZnO dat $33 \pm 3\%$ CuO en $65 \pm 3\%$ ZnO bevatte met een deeltjesgrootte van ongeveer $1,2 \text{ mm}$ tot $2,4 \text{ mm}$ en een inwendig oppervlak van ongeveer $45 \text{ m}^2/\text{g}$. Dit werd eerst gereduceerd in de reactor onder toepassing van $5 \text{ vol.}\%$ H_2 in stikstof als gasmengsel bij 200°C gedurende 17 uren, gevolgd door zuivere waterstof bij 200°C gedurende 8 uren, waarbij de gasstroomsnelheid steeds ongeveer 20 l/uur bedroeg (gemeten bij atmosferische druk onder toepassing van een natte gasmeter) en de gasdruk was $10,55 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (1035 kPa). Na deze voorreductie werd de katalysator steeds gehouden in een waterstofhoudende atmosfeer.

Voorbeeld II

De werkwijze van voorbeeld I werd herhaald onder toepassing van ethylacetaat in plaats van n-butylbutyraat bij een toevoersnelheid van $7,4 \text{ ml/uur}$ en een waterstofstroomsnelheid van $41,9 \text{ l/uur}$ (gemeten bij atmosferische druk met behulp van een natte gasmeter). In dit experiment werd de temperatuur van het zoutbad gehouden op 185°C en de druk van het uitstromende gas was $10,55 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (1035 kPa).

Het vloeibare condensaat bleek een kleine hoeveelheid ethylacetaat te bevatten, een grote hoeveelheid ethanol en een spoor n-butanol. De waargenomen conversie tot ethanol was 97,1% en de selectiviteit tot ethanol was ongeveer 95%.

5 Voorbeeld III

De werkwijze vermeld in voorbeeld II werd herhaald bij een temperatuur van het zoutbad van 203 °C met een gasstroomsnelheid van 160,4 l/uur en een stroomsnelheid van de vloeistof (van ethylacetaat) van 34,8 ml/uur, waarbij zowel ethylacetaat als ethanol werden aange-
10 toond in het vloeibare condensaat, doch waarbij nagenoeg geen n-butanol was gevormd. De conversie van de ester bedroeg 82,6% en de selectiviteit tot ethanol was ongeveer 100%.

Voorbeeld IV

De werkwijze vermeld in voorbeeld I werd gevolgd onder toepassing
15 van iso-propylformiaat, dat werd toegevoerd bij een snelheid van 23,4 ml/uur en een gasstroomsnelheid van 35,1 l/uur (gemeten bij atmosferische druk met behulp van de natte gasmeter). De temperatuur van het zoutbad was 185 °C en de druk van het afgas was 10,55 kg/cm² absoluut (1035 kPa). Het vloeistofcondensaat werd geanalyseerd en bleek als
20 hoofdcomponenten, naast kleine spoorhoeveelheden aceton en butanol, methanol en isopropanol te bevatten. De conversie van de ester waarvan was uitgegaan was nagenoeg 100% en de selectiviteit tot methanol was ongeveer 99%.

Voorbeeld V

25 De werkwijze vermeld in voorbeeld I werd herhaald onder toepassing van methylacetaat in plaats van n-butylbutyraat bij een toevoersnelheid van 75 ml/uur en bij een waterstofstroomsnelheid van 115,2 l/uur, (gemeten bij atmosferische druk). In dit experiment was de temperatuur van het zoutbad 194 °C en de druk van het afgas 9,49 kg/cm² absoluut (935 kPa).
30 Het vloeibare condensaat bleek 55,7 gew.% methylacetaat, 10,02 gew.% ethylacetaat, 15,24 gew.% ethanol en 18,95 gew.% methanol te bevatten. De waargenomen conversie tot ethanol was 52,4 mol%.

Voorbeeld VI

De werkwijze beschreven in voorbeeld V werd herhaald bij een
35 temperatuur van het zoutbad van 217 °C bij een druk van het afgas van 8,86 kg/cm² absoluut (868 kPa), met een gasstroomsnelheid van 225 l/uur en met een stroomsnelheid van de toegevoerde vloeistof (van methylacetaat) van 75 ml/uur. Het vloeibare condensaat bleek 19,31 gew.% methyl-

acetaat, 11,19 gew.% ethylacetaat, 35,64 gew.% ethanol en 31,96 gew.% methanol te bevatten. De waargenomen conversie tot ethanol was 72,40 mol%.

Voorbeeld VII

De werkwijze vermeld in voorbeeld I werd herhaald onder toepassing
5 van sec-butylacetaat in plaats van n-butylbutyraat bij een toevoer-
snelheid van 118 ml/uur en bij een stroomsnelheid van de waterstof van
143,9 l/uur (gemeten bij atmosferische druk). In dit experiment werd de
temperatuur van het zoutbad 203 °C en de druk van het afgas was 10,55
kg/cm² absoluut (1035 kPa). Het vloeibare condensaat bleek 6,0 gew.%
10 ethylacetaat, 20,6 gew.% ethanol, 40,1 gew.% sec-butylacetaat en
33,3 gew.% sec-butanol te bevatten. De waargenomen conversie tot etha-
nol was 59,9 mol% en de selectiviteit tot ethanol en sec-butanol was
nagenoeg 100%.

Voorbeeld VIII

15 Di-n-butyloxalaat werd gepompt bij een snelheid van 15,4 ml/uur
naar een elektrisch verwarmd gas/vloeistofmengorgaan waaraan ook
waterstof werd toegevoerd bij een geregelde snelheid en druk via een
elektrisch verwarmde leiding. Het verkregen dampvormige mengsel werd
door een geïsoleerde, elektrisch verwarmde leiding gepompt naar een
20 voorverwarmde spiraal voordat het mengsel door een buisvormige roest-
vrijstalen reactor werd geleid, gepakt met 15 ml van een fijn-gemaakte
katalysator. Zowel de buisvormige reactor als de voorverwarmde spiraal
werden ondergedompeld in een gesmolten zoutbad. De temperatuur van het
zoutbad werd ingesteld tot de temperatuur van het dampvormige mengsel,
25 bepaald met behulp van een thermokoppel, aangebracht direct voor het
katalysatorbed en was 240 °C. Het dampvormige mengsel dat uit de reactor
werd gevoerd werd door een met water gekoelde koeler geleid en ver-
volgens door een tweede gekoelde koeler waardoor een koelmiddel werd
geleid bij een temperatuur van -15 °C. Het verkregen condensaat werd
30 verzameld in een afgekoelde verzamel-pot die ook werd gehouden op een
temperatuur van -15 °C. De druk van het afgas werd geregeld op 15,5 kg/cm²
absoluut (1518 kPa). De niet gecondenseerde gassen werden vervolgens
door een klep gevoerd om de druk te verlagen, waarbij de gasstroom-
snelheid werd geregistreerd naar deze klep met behulp van een natte
35 gasmeter. Een gasstroomsnelheid van 156,6 l/uur (gemeten bij atmosfe-
rische druk) werd tijdens dit experiment gehandhaafd. De ruimtesnelheid
van de vloeistof van di-n-butyloxalaat was 1,03 uur⁻¹.

Het vloeibare condensaat werd gaschromatografisch geanalyseerd

onder toepassing van een roestvrijstalen kolom van 2 meter (buitendiameter 6 mm) gepakt met polyethyleenglycol (nominaal molekulgewicht 20.000) op Chromosorb PAW, een heliumgasstroomsnelheid van 30 ml/minuut en een thermisch geleidende detector. Het instrument werd verbonden met
5 een kaartrecorder met een piekintegrator en werd geijkt onder toepassing van een mengsel bestaande uit ethanol, n-butanol, ethylglycolaat en n-butylglycolaat, ethyleenglycol en di-n-butyloxalaat met een bekende samenstelling. Het condensaat bleek een mengsel te bevatten van
0,60 gew.% ethanol, 31,37 gew.% n-butanol, 0,1 gew.% ethylglycolaat,
10 0,7 gew.% n-butylglycolaat, 15,88 gew.% ethyleenglycol en 70,15 gew.% n-butyloxalaat, overeenkomend met een conversie van 27,5% met een selectiviteit tot ethyleenglycol van 93,0%.

De katalysator die werd toegepast in dit voorbeeld werd toegevoerd aan de reactor als een co-geprecipiteerd mengsel van CuO en ZnO
15 dat $33 \pm 3\%$ CuO en $65 \pm 3\%$ ZnO bevat met een deeltjesgrootte van 1,2 mm tot 2,4 mm en een inwendig oppervlak van ongeveer $45 \text{ m}^2/\text{g}$. Dit werd eerst gereduceerd in de reactor onder toepassing van 5 vol% H_2 in een stikstofhoudend gasmengsel bij 200°C gedurende 16 uren, gevolgd door zuivere waterstof bij 200°C gedurende 16 uren, waarbij de gas-
20 stroomsnelheid in elk geval ongeveer 20 l/uur bedroeg (gemeten bij atmosferische druk) en de gasdruk was $15,5 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (1518 kPa). Na deze voorreductiebewerking werd de katalysator steeds gehouden in een waterstof bevattende atmosfeer.

Voorbeeld IX

25 De werkwijze beschreven in voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van di-n-butyloxalaat, toegevoerd bij een snelheid van 30,6 ml/uur en een waterstofstroomsnelheid van 284 l/uur, (gemeten bij atmosferische druk). Het vloeibare condensaat bleek 0,25 gew.% ethanol, 14,62 gew.% n-butanol, 0,50 gew.% n-butylglycolaat, 10,19 gew.% ethyleen-
30 glycol en 75,73 gew.% di-n-butyloxalaat te bevatten. De waargenomen conversie tot ethyleenglycol was 21,5% en de selectiviteit tot ethyleenglycol was 94,7%.

Voorbeeld X

De werkwijze beschreven in voorbeeld VIII werd herhaald onder
35 toepassing van diëthylsuccinaat bij een toevoersnelheid van 15,4 ml/uur. De reactordruk bedroeg $15,5 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (1518 kPa) en de toevoertemperatuur was 242°C . De gasstroomsnelheid was 157,8 l/uur (gemeten bij atmosferische druk). De vloeistofstroomsnelheid was $1,03 \text{ uur}^{-1}$.

De gaschromatografische analyse gaf aan dat het condensaat bevatte 16,86 gew.% ethanol, 4,4 gew.% tetrahydrofuran, 0,8 gew.% n-butanol en 66,53 gew.% diëthylsuccinaat.

5 Dit komt overeen met een conversie van 32,3% diëthylsuccinaat met een selectiviteit van 85,0% tot tetrahydrofuran en 14,0% tot n-butanol.

Voorbeeld XI

De werkwijze beschreven in voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van diëthylmaleaat bij een toevoersnelheid van 16,9 ml/uur. De reactordruk was 15,1 kg/cm² absoluut (1484 kPa) en de toevoertempera-
10 tuur bedroeg 222 °C. De gasstroomsnelheid was 156,6 l/uur (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof bedroeg 1,13 uur⁻¹.

De gaschromatografische analysegegevens gaven aan dat het condensaat 2,67 gew.% tetrahydrofuran, 8,49 gew.% ethanol, 0,4 gew.% n-butanol, 16,24 gew.% diëthylsuccinaat en 64,08 gew.% diëthylmaleaat
15 bevatte.

Dit kwam overeen met een conversie van 22,2% aan diëthylmaleaat tot tetrahydrofuran en n-butanol met een selectiviteit van 87,0% tot tetrahydrofuran en 12,7% tot n-butanol en een conversie van 15,6% tot diëthylsuccinaat.

20 Voorbeeld XII

De werkwijze beschreven in voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van cyclohexylacetaat bij een toevoersnelheid van 17,3 ml/uur. De reactordruk was 15,5 kg/cm² absoluut (1518 kPa) en de toevoertemperatuur was 229 °C. De gasstroomsnelheid was 157,2 l/uur (gemeten bij atmos-
25 ferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof bedroeg 1,15 uur⁻¹.

De gaschromatografische analysegegevens gaven aan dat het condensaat 1,14 gew.% cyclohexaan, 1,36 gew.% ethylacetaat, 24,43 gew.% ethanol, 52,16 gew.% cyclohexanol en 7,86 gew.% cyclohexylacetaat bevatte.

Dit komt overeen met een conversie van 92,8% voor cyclohexyl-
30 acetaat.

Voorbeeld XIII

De werkwijze vermeld in voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van benzylacetaat bij een toevoersnelheid van 47,8 ml/uur. De reactordruk was 16,9 kg/cm² absoluut (1656 kPa) en de toevoertemperatuur was 235 °C. De gasstroomsnelheid was 466,2 l/uur (gemeten bij atmos-
35 ferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof bedroeg 3,19 uur⁻¹.

De gaschromatografische analysegegevens gaven aan dat het condensaat 0,42 gew.% ethylacetaat, 15,80 gew.% ethanol, 31,67 gew.% toluen,

1,90 gew.% azijnzuur, 0,50 gew.% benzylalcohol en 41,33 gew.% benzylacetaat bevatte.

Dit komt overeen met een conversie van 58,7% voor benzylacetaat met een selectiviteit van 98,5% ten opzichte van toluene.

5 Voorbeeld XIV

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van methylbenzoaat bij een stroomsnelheid van 15,4 ml/uur. De reactordruk was 15,5 kg/cm² absoluut (1518 kPa) en de toevoertemperatuur was 220 °C. De gasstroomsnelheid was 156,6 l/uur (gemeten bij atmosferische druk).

10 De ruimtesnelheid van de vloeistof bedroeg 1,03 uur⁻¹.

Het condensaat werd gescheiden in twee lagen en zodoende kon geen nauwkeurige analyse worden uitgevoerd. Uit de gaschromatografische analyse bleek echter dat het hoofdproduct toluene en methanol was.

Daarbij werd aangenomen dat ongeveer 40% conversie van methylbenzoaat was bereikt met slechts ongeveer 1% selectiviteit tot benzylalcohol.

Voorbeeld XV

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van ethylfenylacetaat bij een toevoersnelheid van 16,7 ml/uur. De reactordruk was 15,5 kg/cm² absoluut (1518 kPa) en de toevoertemperatuur was 215 °C. De gasstroomsnelheid was 157,8 l/uur (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid voor de vloeistof was 1,11 uur⁻¹.

De gaschromatografische analyse gaf aan dat het condensaat 12,16 gew.% ethanol, 6,94 gew.% ethylbenzeen, 21,50 gew.% fenylethanol en 53,04 gew.% ethylfenylacetaat bevatte.

25 Dit komt overeen met een conversie van 46,7% ethylfenylacetaat met een selectiviteit van ongeveer 100% tot ethanol, 27,0% tot ethylbenzeen en 72,9% tot fenylethanol.

Voorbeeld XVI

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van ethyleenglycoldiacetaat bij een toevoersnelheid van 16,8 ml/uur. De reactordruk was 28,0 kg/cm² absoluut (2746 kPa) en de toevoertemperatuur bedroeg 197 °C. De gasstroomsnelheid was 240 l/uur (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof was 1,12 uur⁻¹.

De gegevens uit de gaschromatografische analyse gaf aan dat 35 het condensaat 0,63 gew.% ethylacetaat, 2,37 gew.% ethanol, 10,99 gew.% ethyleenglycolmonoacetaat en 85,38 gew.% ethyleenglycoldiacetaat bevatte.

Dit komt overeen met een conversie van 13,0% van ethyleenglycoldiacetaat met een selectiviteit van 87,7% tot ethanol, 12,2% tot ethylacetaat en 100% tot ethyleenglycolmonoacetaat.

8220121

Voorbeeld XVII

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van ethyllactaat bij een toevoersnelheid van 15,9 ml/uur. De reactordruk was 16,4 kg/cm² absoluut (1608 kPa) en de toevoertemperatuur was 234 °C. De gasstroomsnelheid bedroeg 156,6 l/uur (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof bedroeg 1,06 uur⁻¹.

De gaschromatografische analysegegevens gaven aan dat het condensaat 12,62 gew.% ethanol, 0,25 gew.% n-propanol, 14,41 gew.% 1,2-propaandiol en 64,49 gew.% ethyllactaat bevatte.

Dit komt overeen met een conversie van 34,7% ethyllactaat met een selectiviteit van 97,7% tot 1,2-propaandiol en 2,3% tot n-propanol.

Voorbeeld XVIII

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van dimethyladipaat bij een toevoersnelheid van 16,7 ml/uur. De reactordruk was 29,5 kg/cm² absoluut (2898 kPa) en de toevoertemperatuur was 233 °C. De gasstroomsnelheid bedroeg 240 l/uur (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof was 1,11 uur⁻¹.

De gaschromatografische analysegegevens gaven aan dat het condensaat 4,92 gew.% methanol, 84,29 gew.% dimethyladipaat en 6,44 gew.% 1,6-hexaandiol bevatte.

Het condensaat bevatte ook andere niet geïdentificeerde verbindingen.

Dit komt overeen met 23,0 % conversie van dimethyladipaat met een selectiviteit van ongeveer 100% tot methanol en ongeveer 95% tot 1,6 hexaandiol.

Voorbeeld XIX

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van t-butylacetaat bij een toevoersnelheid van 18,3 ml/uur. De reactordruk was 26,7 kg/cm² absoluut (2622 kPa) en de toevoertemperatuur was 200 °C. De gasstroomsnelheid was 156,6 l/uur (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof was 1,22 uur⁻¹.

De gaschromatografische analysegegevens gaven aan dat het condensaat 19,87 gew.% ethanol, 3,18 gew.% t-butanol, 0,74 gew.% ethylacetaat, 65,58 gew.% t-butylacetaat en 6,51 gew.% water bevatte.

Dit komt overeen met een conversie van 56,5% van t-butylacetaat. Hoewel de selectiviteit tot ethanol en t-butanol hoog bleek te zijn, kon een nauwkeurige bepaling van de selectiviteit moeilijk worden uitgevoerd omdat een deel van de t-butanol dehydratie onderging tot iso-

buteen, dat werd bepaald als een produkt, maar niet werd verzameld.

Voorbeeld XX

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van methylmethoxyacetaat toegevoerd met een snelheid van 17,3 ml/uur. De
5 reactordruk was 29 kg/cm^2 absoluut (2850 kPa) en de toevoertemperatuur bedroeg 217°C . De gasstroomsnelheid was 157,2 l/uur (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof was $1,15 \text{ uur}^{-1}$.

De gaschromatografische analysegegevens gaven aan dat het condensaat 22,23 gew.% methanol, 0,62 gew.% ethanol, 46,55 gew.% 2-methoxyethanol, 23,23 gew.% methylmethoxyacetaat en 4,53 gew.% methoxyethylmethoxyacetaat bevatte.
10

De komt overeen met 77,6% conversie van methylmethoxyacetaat en een selectiviteit van 2,0% tot ethanol, 93,2% tot methoxyethanol en 4,6% tot methoxyethylmethoxyacetaat.

15 Voorbeeld XXI

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van methylcyclohexaancarboxylaat bij een toevoersnelheid van 16,0 ml/uur. De reactordruk was $14,8 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (1449 kPa) en de toevoertemperatuur was 217°C . De gasstroomsnelheid was 156,0 l/uur (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof was $1,07 \text{ uur}^{-1}$.
20

De gaschromatografische analysegegevens gaven aan dat het condensaat 11,80 gew.% methanol, 44,03 gew.% cyclohexylmethanol en 42,50 gew.% methylcyclohexaancarboxylaat bevatte.

Dit komt overeen met een conversie van 57,8% met een selectiviteit van ongeveer 100% tot methanol en cyclohexaanmethanol.
25

Voorbeeld XXII

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van gamma-butyrolacton bij een toevoersnelheid van 16,2 ml/uur. De reactordruk was $28,8 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (2829 kPa) en de toevoertemperatuur was 226°C . De gasstroomsnelheid was 156,0 l/uur, (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid was $1,08 \text{ uur}^{-1}$.
30

De gaschromatografische analysegegevens gaven aan dat het condensaat 12,40 gew.% tetrahydrofuran, 1,19 gew.% n-butanol, 12,19 gew.% 1,4-butaandiol en 66,84 gew.% gamma-butyrolacton bevatte.

Dit komt overeen met een conversie van 47,6% van gamma-butyrolacton met een selectiviteit van 53,2% tot tetrahydrofuran, 41,8% tot 1,4-butaandiol en 5,0% tot n-butanol.
35

Voorbeeld XXIII

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van gamma-butyrolacton bij een toevoersnelheid van 16,0 ml/uur. De reactordruk bedroeg 15,5 kg/cm² absoluut (1518 kPa) en de toevoertemperatuur was 215 °C. De gasstroomsnelheid was 450 l/uur (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof was 1,07 uur⁻¹.

De gaschromatografische analysegegevens gaven aan dat het condensaat 0,02 gew.% tetrahydrofuran, 0,03 gew.% n-butanol, 9,17 gew.% 1,4-butaandiol en 90,59 gew.% gamma-butyrolacton bevatte.

Dit komt overeen met een conversie van 9,4% van gamma-butyrolacton met een selectiviteit van 97,4% tot 1,4-butaandiol.

Voorbeeld XXIV

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van gamma-butyrolacton bij een toevoersnelheid van 15,4 ml/uur. De reactordruk bedroeg 28,5 kg/cm² absoluut (2794 kPa) en de toevoertemperatuur was 217 °C. De gasstroomsnelheid was 450 l/uur (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof bedroeg 1,03 uur⁻¹.

De gaschromatografische analyse gaf aan dat het condensaat 0,04 gew.% tetrahydrofuran, 0,04 gew.% n-butanol, 15,79 gew.% 1,4-butaandiol en 83,96 gew.% gamma-butyrolacton bevatte.

Dit komt overeen met een conversie van 16,1% van gamma-butyrolacton met een selectiviteit van 98,4% tot 1,4-butaandiol.

Voorbeeld XXV

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van t-butylformiaat bij een toevoersnelheid van 64,1 ml/uur. De reactordruk was 14,4 kg/cm² absoluut (1414 kPa) en de toevoertemperatuur was 170 °C. De gasstroomsnelheid was 155,4 l/uur (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof bedroeg 4,27 uur⁻¹.

De gaschromatografische analysegegevens gaven aan dat het condensaat 21,49 gew.% methanol, 2,36 gew.% methylformiaat, 64,50 gew.% t-butanol en 0,98 gew.% t-butylformiaat bevatte.

Dit komt overeen met een conversie van 99% van t-butylformiaat. Een nauwkeurige bepaling van de selectiviteit werd niet uitgevoerd. Iso-buteen werd ook bepaald als produkt, welke stof waarschijnlijk werd gevormd door dehydratie van t-butanol.

Voorbeeld XXVI

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van fenylacetaat bij een toevoersnelheid van 17,1 ml/uur. De reactordruk

was $29,0 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (2850 kPa) en de toevoertemperatuur was 222°C . De gasstroomsnelheid was $156,0 \text{ l/uur}$ (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof was $1,14 \text{ uur}^{-1}$.

De gaschromatografische analyse gaf aan dat het condensaat
5 5,96 gew.% ethanol, 6,17 gew.% ethylacetaat, 24,69 gew.% fenol en
61,44 gew.% fenylacetaat bevatte.

Dit komt overeen met een conversie van 40,9% van fenylacetaat met een selectiviteit van ongeveer 100% tot fenol, 64,9% tot ethanol en 35,1% tot ethylacetaat.

10 Voorbeeld XXVII

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van methylformiaat bij een toevoersnelheid van $60,0 \text{ ml/uur}$. De reactordruk was $8,6 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (842 kPa) en de toevoertemperatuur was 194°C . De gasstroomsnelheid was 540 l/uur (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof was $4,0 \text{ uur}^{-1}$.
15

De gaschromatografische analyse gaf aan dat het condensaat 99,49 gew.% methanol en 0,22 gew.% methylformiaat bevatte.

Dit komt overeen met een conversie van 99,7% van methylformiaat en een selectiviteit van 99,0% tot methanol.

20 Voorbeeld XXVIII

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van methylformiaat bij een toevoersnelheid van 180 ml/uur . De reactordruk was $8,4 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (828 kPa) en de toevoertemperatuur was 200°C . De gasstroomsnelheid was 540 l/uur (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof was $12,0 \text{ uur}^{-1}$.
25

De gaschromatografische analyse gaf aan dat het condensaat 76,73 gew.% methanol en 23,10 gew.% methylformiaat bevatte.

Dit komt overeen met een conversie van 76,9% van methylformiaat met een selectiviteit van 99,2% tot methanol.

30 Voorbeeld XXIX

De werkwijze van voorbeeld VIII werd herhaald onder toepassing van een mengsel bestaande uit 75 mol% methylglycolaat en 25 mol% methanol bij een toevoersnelheid van $10,0 \text{ ml/uur}$. De reactordruk was $28,1 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (2760 kPa) en de toevoertemperatuur was 210°C . De gasstroomsnelheid was $155,4 \text{ l/uur}$ (gemeten bij atmosferische druk). De ruimtesnelheid van de vloeistof was $0,67 \text{ uur}^{-1}$.
35

De gaschromatografische analyse gaf aan dat het condensaat een mengsel bevatte van methanol, methylglycolaat en ethyleenglycol.

Berekeningen gaven aan dat de conversie van methylglycolaat 13,7% bedroeg bij een selectiviteit van ongeveer 98,0% tot ethyleenglycol.

Voorbeeld XXX

Onder toepassing van de werkwijze zoals vermeld in voorbeeld VIII, maar met een katalysatorhoeveelheid van 50 ml, werd de hydrogenolyse van ethylacetaat uitgevoerd onder toepassing van een fijnge maakte katalysator die een gereduceerd mengsel bevatte van 71,5% CuO en 18,5% ZnO. Bij een toevoersnelheid van de vloeistof van 21,7 ml/uur, overeenkomend met een ruimtesnelheid van $0,43 \text{ uur}^{-1}$ en een 5 mol% ethylacetaat in het toegevoerde waterstofmengsel werd de conversie verkregen bij $11,6 \text{ kg/cm}^2$ absoluut (1138 kPa) en 150°C , van 65,1% met een nagenoeg kwantitatieve vorming van ethanol. Onder dezelfde druk en stroomomstandigheden bij 200°C bedroeg de waargenomen conversie 90,6%, waarbij ook een nagenoeg kwantitatieve produktie van ethanol werd verkregen.

15 Voorbeeld XXXI

Wanneer voorbeeld XXX werd herhaald onder toepassing van een katalysator bestaande uit een gereduceerd mengsel van 44,3% CuO, 46,3% ZnO en 9,4% Al_2O_3 , bedroeg de conversie bij 150°C 48,9% en bij 200°C 84,2%, waarbij in beide gevallen een nagenoeg kwantitatieve vorming van ethanol werd verkregen.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het uitvoeren van een hydrogenolyse van een carbonzure ester door een mengsel dat de ester en waterstof bevat in contact te brengen met een hydrogenolysekatalysator bij verhoogde temperatuur, met het kenmerk, dat een dampmengsel dat de ester en waterstof bevat in contact wordt gebracht met een katalysator bestaande uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide bij een temperatuur van ongeveer 75 °C tot ongeveer 300 °C en bij een druk van ongeveer 0,1 kg/cm² absoluut (ongeveer 9,8 kPa) tot ongeveer 100 kg/cm² absoluut (ongeveer 9813 kPa).

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de druk is gelegen tussen ongeveer 0,1 kg/cm² absoluut (ongeveer 9,8 kPa) en ongeveer 50 kg/cm² absoluut (ongeveer 4906 kPa).

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de druk gelegen is tussen ongeveer 5 kg/cm² absoluut (ongeveer 491 kPa) en ongeveer 25 kg/cm² absoluut (ongeveer 2453 kPa).

4. Werkwijze volgens een van de conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat de temperatuur is gelegen tussen ongeveer 180 °C en ongeveer 240 °C.

4. Werkwijze volgens een van de conclusies 1 tot 4, met het kenmerk, dat de carbonzure ester wordt gekozen uit esters met algemene formule $R(\text{COOR}')_n$ en $(\text{R}''\text{COO})_p\text{R}'''$, waarbij n en p elk een integer voorstellen van 1 tot ongeveer 5 en R, R', R'' en R''' elk een eventueel gesubstitueerde verzadigde of onverzadigde cyclische of acyclische koolwaterstofradikaal voorstellen, een of meer koolstofatomen die kunnen zijn vervangen door hetero-atomen, gekozen uit stikstof, zuurstof en fosfor.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat R, R', R'' en R''' 1 tot 12 koolstofatomen bevatten.

7. Werkwijze volgens één van de conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat de carbonzure ester een ester is van mierzuur en methanol een produkt is van de hydrogenolyse.

8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de carbonzure ester wordt gekozen uit methylformiaat, iso-propylformiaat en t-butylformiaat.

9. Werkwijze volgens een van de conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat de carbonzure ester een ester is van azijnzuur en ethanol

een hydrogenolyseprodukt is.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de carbonzure ester wordt gekozen uit methylacetaat, ethylacetaat, sec-butylacetaat, t-butylacetaat, fenylacetaat, cyclohexylacetaat en benzyl-
5 acetaat.

11. Werkwijze volgens een van de conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat het carbonzure ester een ester is van boterzuur en n-butanol een hydrogenolyseprodukt is.

12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat de
10 carbonzure ester n-butylbutyraat is.

13. Werkwijze volgens een van de conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat het carbonzure ester een ester is van oxaalzuur en ethyleenglycol een hydrogenolyseprodukt is.

14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de
15 carbonzure ester di-n-butyloxalaat is.

15. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de carbonzure ester een ester is van een zuur gekozen uit maleïnezuur, fumaarzuur, acetyleendicarbonzuur en barnsteen-
20 zuur en de hydrogenolyse leidt tot 1,4-butaandiol en/of tetrahydrofuran.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de carbonzure ester diëthylsuccinaat of diëthylmaleaat is.

17. Werkwijze volgens een van de conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat het carbonzure ester een ester is van fenylazijnzuur en 2-fenylethanol een hydrogenolyseprodukt is.

18. Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk, dat de
25 carbonzure ester ethylfenylacetaat is.

19. Werkwijze volgens een van de conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat de carbonzure ester een ester is van melkzuur en 1,2-pro-
30 paandiol een hydrogenolyseprodukt is.

20. Werkwijze volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat de carbonzure ester ethyllactaat is.

21. Werkwijze volgens een van de conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat de carbonzure ester een ester is van adipinezuur en 1,6-
35 hexaandiol een hydrogenolyseprodukt is.

22. Werkwijze volgens conclusie 21, met het kenmerk, dat de carbonzure ester dimethyladipaat is.

23. Werkwijze volgens een van de conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat de carbonzure ester een lacton is en een diol het hydro-

genolyseprodukt is.

24. Werkwijze volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat de carbonzure ester gamma-butyrolacton is en 1,4-butaandiol een hydrogenolyseprodukt is.

5 25. Werkwijze volgens een van de conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat de carbonzure ester een ester is van glycolzuur en ethyleenglycol een hydrogenolyseprodukt is.

26. Werkwijze volgens conclusie 25, met het kenmerk, dat de carbonzure ester methylglycolaat is.

10 27. Werkwijze volgens een van de conclusies 1 tot 26, met het kenmerk, dat de katalysator bestaat uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide, afgeleid van een mengsel dat, voor reductie, bestaat uit ongeveer 10 tot ongeveer 70 gew.% CuO en ongeveer 90 tot ongeveer 30 gew.% ZnO.

15 28. Werkwijze volgens conclusie 27, met het kenmerk, dat het mengsel bestaat uit ongeveer 20 tot ongeveer 40 gew.% CuO en van ongeveer 60 tot 80 gew.% ZnO.

29. Werkwijze volgens een van de conclusies 1 tot 26, met het kenmerk, dat de katalysator bestaat uit een gereduceerd mengsel van
20 koperoxide en zinkoxide afgeleid van een mengsel dat voor reductie, bestaat uit ongeveer 65 tot ongeveer 85 gew.% CuO en ongeveer 15 tot ongeveer 35 gew.% ZnO.

30. Werkwijze voor de bereiding van ethyleenglycol, door het uitvoeren van een hydrogenolyse van een oxaalzure ester door een mengsel
25 dat de ester en waterstof bevat in contact te brengen met een hydrogenolysekatalysator bij een verhoogde temperatuur, met het kenmerk, dat een dampvormig mengsel dat de ester en waterstof bevat in contact wordt gebracht met een katalysator bestaande uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide bij een temperatuur tussen ongeveer 75 °C tot
30 ongeveer 300 °C en bij een druk tussen ongeveer 0,1 kg/cm² absoluut (ongeveer 9,8 kPa) en ongeveer 100 kg/cm² absoluut (ongeveer 9813 kPa) en de verkregen ethyleenglycol wordt gewonnen.

31. Werkwijze volgens conclusie 30, met het kenmerk, dat de druk is gelegen tussen ongeveer 0,1 kg/cm² absoluut (ongeveer 9,8 kPa)
35 en ongeveer 50 kg/cm² absoluut (ongeveer 4906 kPa).

32. Werkwijze volgens conclusie 30 of conclusie 31, met het kenmerk, dat de druk is gelegen tussen ongeveer 5 kg/cm² absoluut (ongeveer 491 kPa) en ongeveer 35 kg/cm² absoluut (ongeveer 3435 kPa).

8220121

33. Werkwijze volgens een van de conclusies 30 tot 32, met het kenmerk, dat de temperatuur is gelegen tussen ongeveer 180 °C en ongeveer 240 °C.

5 34. Werkwijze volgens een van de conclusies 30 tot 33, met het kenmerk, dat de carbonzure ester di-n-butyloxalaat is.

35. Werkwijze volgens een van de conclusies 30 tot 34, met het kenmerk, dat de katalysator bestaat uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide afgeleid van een mengsel dat voor de reductie bestaat uit ongeveer 10 tot ongeveer 70 gew.% CuO en ongeveer 90 tot 10 ongeveer 30 gew.% ZnO.

36. Werkwijze volgens conclusie 35, met het kenmerk, dat het mengsel bestaat uit ongeveer 20 tot ongeveer 40 gew.% CuO en uit ongeveer 60 tot 80 gew.% ZnO.

15 37. Werkwijze volgens een van de conclusies 30 tot 34, met het kenmerk, dat de katalysator bestaat uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide, afgeleid uit een mengsel dat voor reductie, bestaat uit ongeveer 65 tot ongeveer 85 gew.% CuO en ongeveer 15 tot ongeveer 35 gew.% ZnO.

20 38. Werkwijze voor de bereiding van methanol, met het kenmerk, dat een dampvormig mengsel dat een mierzure ester en waterstof bevat in contact wordt gebracht met een katalysator bestaande uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide bij een temperatuur gelegen tussen ongeveer 75 °C en ongeveer 300 °C en bij een druk gelegen tussen ongeveer 0,1 kg/cm² absoluut (ongeveer 9,8 kPa) en ongeveer 100 kg/cm² absoluut (ongeveer 9813 kPa) en de verkregen methanol wordt gewonnen. 25

39. Werkwijze volgens conclusie 38, met het kenmerk, dat de druk is gelegen tussen ongeveer 0,1 kg/cm² absoluut (ongeveer 9,8 kPa) en ongeveer 50 kg/cm² absoluut (ongeveer 4906 kPa).

30 40. Werkwijze volgens conclusie 38 of conclusie 39, met het kenmerk, dat de druk is gelegen tussen ongeveer 5 kg/cm² absoluut (ongeveer 491 kPa) en ongeveer 35 kg/cm² absoluut (ongeveer 3435 kPa).

41. Werkwijze volgens een van de conclusies 38 tot 40, met het kenmerk, dat de temperatuur is gelegen tussen ongeveer 130 °C en ongeveer 220 °C.

35 42. Werkwijze volgens een van de conclusies 38 tot 41, met het kenmerk, dat de mierzure ester wordt gekozen uit methylformiaat, isopropylformiaat en t-butylformiaat.

43. Werkwijze volgens een van de conclusies 28 tot 42, met het kenmerk, dat de katalysator bestaat uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide, afgeleid uit een mengsel dat voor reductie, bestaat uit ongeveer 10 tot ongeveer 70 gew.% CuO en ongeveer 90 tot
5 ongeveer 30 gew.% ZnO.

44. Werkwijze volgens conclusie 43, met het kenmerk, dat het mengsel bestaat uit ongeveer 20 tot ongeveer 40 gew.% CuO en ongeveer 60 tot 80 gew.% ZnO.

45. Werkwijze volgens een van de conclusies 38 tot 42, met
10 het kenmerk, dat de katalysator bestaat uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide, afgeleid uit een mengsel dat voor reductie, bestaat uit ongeveer 65 tot ongeveer 85 gew.% CuO en ongeveer 15 tot ongeveer 35 gew.% ZnO.

46. Werkwijze voor de bereiding van ethanol, met het kenmerk,
15 dat een dampvormig mengsel dat een azijnzure ester en waterstof bevat, in contact wordt gebracht met een katalysator bestaande uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide bij een temperatuur tussen ongeveer 75 °C en ongeveer 300 °C en bij een druk tussen ongeveer 0,1 kg/cm² absoluut (ongeveer 9,8 kPa) en ongeveer 100 kg/cm² absoluut
20 (ongeveer 9813 kPa) en de verkregen ethanol wordt gewonnen.

47. Werkwijze volgens conclusie 46, met het kenmerk, dat de druk is gelegen tussen ongeveer 0,1 kg/cm² absoluut (ongeveer 9,8 kPa) en ongeveer 50 kg/cm² absoluut (ongeveer 4906 kPa).

48. Werkwijze volgens conclusie 46 of conclusie 47, met het
25 kenmerk, dat de druk is gelegen tussen ongeveer 5 kg/cm² absoluut (ongeveer 491 kPa) en ongeveer 35 kg/cm² absoluut (ongeveer 3435 kPa).

49. Werkwijze volgens een van de conclusies 46 tot 48, met het kenmerk, dat de temperatuur is gelegen tussen ongeveer 180 °C en ongeveer 240 °C.

30 50. Werkwijze volgens een van de conclusies 46 tot 49, met het kenmerk, dat de azijnzure ester wordt gekozen uit methylacetaat, ethylacetaat, sec-butylacetaat en t-butylacetaat.

51. Werkwijze volgens een van de conclusies 46 tot 50, met het kenmerk, dat de katalysator bestaat uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide afgeleid uit een mengsel dat voor reductie, bestaat uit
35 ongeveer 10 tot ongeveer 70 gew.% CuO en ongeveer 90 tot ongeveer 30 gew.% ZnO.

52. Werkwijze volgens conclusie 51, met het kenmerk, dat het mengsel bestaat uit ongeveer 20 tot ongeveer 40 gew.% CuO en uit ongeveer 60 tot 80 gew.% ZnO.

53. Werkwijze volgens een van de conclusies 46 tot 50, met
5 het kenmerk, dat de katalysator bestaat uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide, afgeleid uit een mengsel dat voor reductie, bestaat uit ongeveer 65 tot ongeveer 85 gew.% CuO en uit ongeveer 15 tot ongeveer 35 gew.% ZnO.

54. Werkwijze voor de bereiding van 1,4-butaandiol en/of
10 tetrahydrofuran, met het kenmerk, dat een dampvormig mengsel dat een ester bevat van een zuur gekozen uit maleïnezuur, fumaarzuur, acetylleendicarbonzuur en barnsteen zuur en waterstof in contact wordt gebracht met een katalysator bestaande uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide bij een temperatuur tussen ongeveer 75 °C en
15 ongeveer 300 °C en bij een druk tussen ongeveer 0,1 kg/cm² absoluut (ongeveer 9,8 kPa) en ongeveer 100 kg/cm² absoluut (ongeveer 9813 kPa), en het verkregen 1,4-butaandiol en/of tetrahydrofuran wordt gewonnen.

55. Werkwijze volgens conclusie 54, met het kenmerk, dat de druk is gelegen tussen ongeveer 0,1 kg/cm² absoluut (ongeveer 9,8
20 kPa) en ongeveer 50 kg/cm² absoluut (ongeveer 4906 kPa).

56. Werkwijze volgens conclusie 54 of conclusie 55, met het kenmerk, dat de druk is gelegen tussen ongeveer 5 kg/cm² absoluut (ongeveer 491 kPa) en ongeveer 35 kg/cm² absoluut (ongeveer 3435 kPa).

57. Werkwijze volgens een van de conclusies 54 tot 56, met
25 het kenmerk, dat de temperatuur is gelegen tussen ongeveer 180 °C en ongeveer 240 °C.

58. Werkwijze volgens een van de conclusies 54 tot 57, met het kenmerk, dat de ester diëthylmaleaat is.

59. Werkwijze volgens een van de conclusies 54 tot 58, met
30 het kenmerk, dat het mengsel bestaat uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide afgeleid van een mengsel bestaande voor de reductie, uit ongeveer 10 tot ongeveer 70 gew.% CuO en ongeveer 90 tot ongeveer 30 gew.% ZnO.

60. Werkwijze volgens conclusie 59, met het kenmerk, dat het
35 mengsel bestaat uit ongeveer 20 tot ongeveer 40 gew.% CuO en uit ongeveer 60 tot 80 gew.% ZnO.

61. Werkwijze volgens een van de conclusies 54 tot 58, met het kenmerk, dat de katalysator bestaat uit een gereduceerd mengsel van

8220121

koperoxide en zinkoxide afgeleid uit een mengsel dat voor de reductie bestaat uit ongeveer 65 tot ongeveer 85 gew.% CuO en ongeveer 15 tot ongeveer 35 gew.% ZnO.

5 62. Werkwijze voor de bereiding van ethyleenglycol, met het kenmerk, dat een dampvormig mengsel dat een glycolzure ester en waterstof bevat in contact wordt gebracht met een katalysator bestaande uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide bij een temperatuur tussen ongeveer 75 °C en ongeveer 300 °C en bij een druk tussen ongeveer 0,1 kg/cm² absoluut (ongeveer 9,8 kPa) en ongeveer 100 kg/cm² absoluut
10 (ongeveer 9813 kPa) en de verkregen ethyleenglycol wordt gewonnen.

63. Werkwijze volgens conclusie 62, met het kenmerk, dat de druk is gelegen tussen ongeveer 0,1 kg/cm² absoluut (ongeveer 9,8 kPa) en ongeveer 50 kg/cm² absoluut (ongeveer 4906 kPa).

15 64. Werkwijze volgens conclusie 62 of conclusie 63, met het kenmerk, dat de druk is gelegen tussen ongeveer 5 kg/cm² absoluut (ongeveer 491 kPa) en ongeveer 35 kg/cm² absoluut (ongeveer 3435 kPa).

65. Werkwijze volgens een van de conclusies 62 tot 64, met het kenmerk, dat de temperatuur is gelegen tussen ongeveer 180 °C en ongeveer 240 °C.

20 66. Werkwijze volgens een van de conclusies 62 tot 65, met het kenmerk, dat de glycolzure ester methylglycolaat is.

67. Werkwijze volgens een van de conclusies 62 tot 66, met het kenmerk, dat de katalysator bestaat uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide afgeleid uit een mengsel dat voor reductie, be-
25 staat uit ongeveer 10 tot ongeveer 70 gew.% CuO en ongeveer 90 tot ongeveer 30 gew.% ZnO.

68. Werkwijze volgens conclusie 67, met het kenmerk, dat het mengsel bestaat uit ongeveer 20 tot ongeveer 40 gew.% CuO en uit ongeveer 60 tot 80 gew.% ZnO.

30 69. Werkwijze volgens conclusies 62 tot 66, met het kenmerk, dat de katalysator bestaat uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide afgeleid uit een mengsel dat voor reductie, bestaat uit ongeveer 65 tot ongeveer 85 gew.% CuO en uit ongeveer 15 tot ongeveer 35 gew.% ZnO.

35 70. Werkwijze voor de bereiding van 1,4-butaandiol, met het kenmerk, dat een dampvormig mengsel dat butyrolacton en waterstof bevat in contact wordt gebracht met een katalysator bestaande uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide bij een temperatuur gelegen

tussen ongeveer 75 °C en ongeveer 300 °C en bij een druk gelegen tussen ongeveer 0,1 kg/cm² absoluut (ongeveer 9,8 kPa) en ongeveer 100 kg/cm² absoluut (ongeveer 9813 kPa) en de verkregen 1,4-butaandiol wordt gewonnen.

- 5 71. Werkwijze volgens conclusie 70, met het kenmerk, dat de druk is gelegen tussen ongeveer 0,1 kg/cm² absoluut (ongeveer 9,8 kPa) en ongeveer 50 kg/cm² absoluut (ongeveer 4906 kPa).

72. Werkwijze volgens conclusie 70 of conclusie 71, met het kenmerk, dat de druk is gelegen tussen ongeveer 5 kg/cm² absoluut
10 (ongeveer 491 kPa) en ongeveer 45 kg/cm² absoluut (ongeveer 4416 kPa).

 73. Werkwijze volgens een van de conclusies 70 tot 72, met het kenmerk, dat de temperatuur is gelegen tussen ongeveer 180 °C en ongeveer 240 °C.

74. Werkwijze volgens een van de conclusies 70 tot 73, met
15 het kenmerk, dat de katalysator bestaat uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide afgeleid uit een mengsel dat voor reductie, bestaat uit ongeveer 10 tot ongeveer 70 gew.% CuO en uit ongeveer 90 tot ongeveer 30 gew.% ZnO.

75. Werkwijze volgens conclusie 74, met het kenmerk, dat het
20 mengsel bestaat uit ongeveer 20 tot 40 gew.% CuO en uit ongeveer 60 tot 80 gew.% ZnO.

76. Werkwijze volgens een van de conclusies 70 tot 73, met het kenmerk, dat de katalysator bestaat uit een gereduceerd mengsel van koperoxide en zinkoxide afgeleid uit een mengsel dat voor de reductie,
25 bestaat uit ongeveer 65 tot ongeveer 85 gew.% CuO en ongeveer 15 tot ongeveer 35 gew.% ZnO.

 77. Produkt verkregen volgens een werkwijze beschreven in een van de conclusies 1 tot 76.

Eindhoven, april 1983

8220121