



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I846826 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：109105838

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 24 日

(51) Int. Cl. : C07C67/303 (2006.01)

C07C67/54 (2006.01)

C07C69/75 (2006.01)

C07C69/80 (2006.01)

B01J19/30 (2006.01)

(30) 優先權：2019/02/25 歐洲專利局

19159145.2

(71) 申請人：德商巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)

德國

(72) 發明人：馬卡克 皮洛特 MAKARCZYK, PIOTR (PL)；布萊特史耐德 伯瑞斯

BREITSCHIEDL, BORIS (DE)；紹爾卡 索爾特 約瑟夫 SZARKA, ZSOLT

JOZSEF (HU)；猶大 索尼雅 JUDAT, SONJA (DE)

(74) 代理人：閻啓泰；林景郁

(56) 參考文獻：

CN 1285815A

CN 102256923A

EP 3214067A1

GB 1302146A

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 70 頁

(54) 名稱

苯多羧酸酯的後處理方法及其在製備環己烷多羧酸酯中的用途

(57) 摘要

本發明關於一種純化苯多羧酸酯及藉由氫化經純化苯多羧酸酯以製備環己烷多羧酸酯的方法。本發明進一步關於苯多羧酸酯及環己烷多羧酸酯，其具有小比例的副產物，特別是二烷基醚、又特別是具有小比例的二異壬基醚的二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯。本發明亦關於環己烷多羧酸酯作為塑化劑的用途、特別是用於人類接觸的產物，諸如兒童玩具、食物包裝及醫療物件。

The present invention relates to a process for purifying benzenepolycarboxylic esters and for preparing cyclohexanepolycarboxylic esters by hydrogenating the purified benzenepolycarboxylic esters. The invention further relates to benzenepolycarboxylic esters and cyclohexanepolycarboxylic esters having a small proportion of by-products, especially of dialkyl ethers, and especially to diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate having a small proportion of diisononyl ether. The invention also relates to the use of the cyclohexanepolycarboxylic esters as plasticizers, especially in products intended for human contact, such as children's toys, food packaging and medical articles.

指定代表圖：

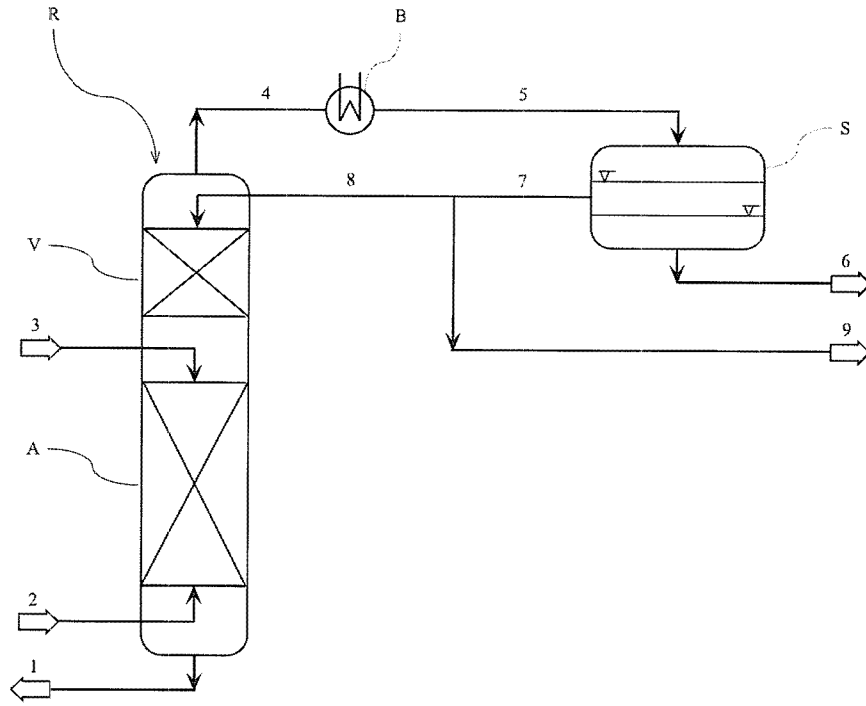


圖1

符號簡單說明：

A:汽提區段

B:蒸汽冷凝器

R:精餾塔

S:相分離容器

V:精餾區段

1:底部產物(酯)

2:含蒸氣的氣流(蒸氣)

3:進料(具有醇、醚、水的粗製酯)

4:蒸汽

5:蒸汽冷凝物

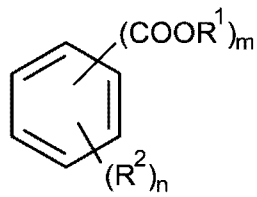
6:水相

7:有機相(醚、醇)

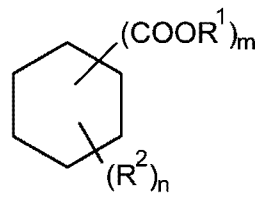
8:有機相(醚、醇)的回流

9:有機相(醚、醇)排放流

特徵化學式：



(II)



(I)



I846826

【發明摘要】

【中文發明名稱】 苯多羧酸酯的後處理方法及其在製備環己烷多羧酸酯中的用途

【英文發明名稱】 Process for workup of benzenepolycarboxylic esters and use thereof for preparation of cyclohexanepolycarboxylic esters

【中文】

本發明關於一種純化苯多羧酸酯及藉由氫化經純化苯多羧酸酯以製備環己烷多羧酸酯的方法。本發明進一步關於苯多羧酸酯及環己烷多羧酸酯，其具有小比例的副產物，特別是二烷基醚、又特別是具有小比例的二異壬基醚的二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯。本發明亦關於環己烷多羧酸酯作為塑化劑的用途、特別是用於人類接觸的產物，諸如兒童玩具、食物包裝及醫療物件。

【英文】

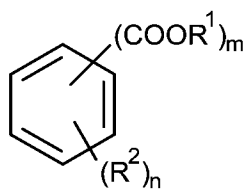
The present invention relates to a process for purifying benzenepolycarboxylic esters and for preparing cyclohexanepolycarboxylic esters by hydrogenating the purified benzenepolycarboxylic esters. The invention further relates to benzenepolycarboxylic esters and cyclohexanepolycarboxylic esters having a small proportion of by-products, especially of dialkyl ethers, and especially to diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate having a small proportion of diisononyl ether. The invention also relates to the use of the cyclohexanepolycarboxylic esters as plasticizers, especially in products intended for human contact, such as children's toys, food packaging and medical articles.

【指定代表圖】 圖1

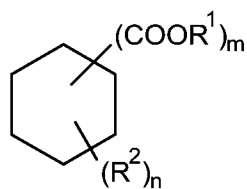
【代表圖之符號簡單說明】

- A:汽提區段
 B:蒸汽冷凝器
 R:精餾塔
 S:相分離容器
 V:精餾區段
 1:底部產物(酯)
 2:含蒸氣的氣流(蒸氣)
 3:進料(具有醇、醚、水的粗製酯)
 4:蒸汽
 5:蒸汽冷凝物
 6:水相
 7:有機相(醚、醇)
 8:有機相(醚、醇)的回流
 9:有機相(醚、醇)排放流

【特徵化學式】



(II)



(I)

【發明說明書】

【中文發明名稱】 苯多羧酸酯的後處理方法及其在製備環己烷多羧酸酯中的用途

【英文發明名稱】 Process for workup of benzenepolycarboxylic esters and use thereof for preparation of cyclohexanepolycarboxylic esters

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種純化苯多羧酸酯及藉由氫化經純化苯多羧酸酯以製備環己烷多羧酸酯的方法。本發明進一步關於苯多羧酸酯及環己烷多羧酸酯，其具有小比例的副產物，特別是二烷基醚、特別是具有小比例的二異壬基醚的二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯。本發明亦關於環己烷多羧酸酯作為塑化劑的用途、特別是用於人類接觸的產物，諸如兒童玩具、食物包裝及醫療物件。

【先前技術】

【0002】 雖然過去苯多羧酸酯被大量使用於塑膠(例如PVC)作為塑化劑，有愈來愈多的試嘗想予以替換，因為鄰苯二甲酸酯塑化劑特別被懷疑有害健康。這對於用於敏感的應用領域諸如兒童玩具、食物包裝或醫療物件的塑膠特別是如此。因為環己烷多羧酸酯相較於其未氫化的芳族類似物並沒有毒理學的顧慮，特別適用於此等敏感應用的替代塑化劑。因此，目前苯多羧酸酯亦作為製備環己烷多羧酸酯的重要中間體。仍然需要能夠提供具有低含量副產物、特別是相對非揮發性副產物(諸如醚)的環己烷多羧酸酯的新穎方法。

【0003】 在許多情況下，苯多羧酸酯係在酯化反應催化劑存在下用醇與羧酸直接酯化反應並伴隨去除水的方式製備。合適的酯化反應催化劑為布忍斯特酸，諸如硫酸、 α -萘磺酸、磷酸、甲磺酸及甲苯磺酸，以及路易士酸，諸如醇鹽、

羧酸鹽及鈦、鋯、錫、鋁及鋅的螯合物化合物。當使用布忍斯特酸作為催化劑，酯化反應的反應溫度有上限。譬如，在使用硫酸進行酯化反應時，通常不應超過高於 140°C 的溫度以避免產物褪色。在個別情況下，可以進行酯化反應的溫度高達 165°C 以達到可接受的產物品質，雖然醇的酸催化脫水增加副反應。除酯化反應外，隨著溫度提高，也會形成對稱醚，最後隨著脫水而導致烯類。當溫度增加至約 175°C 至 200°C ，反應速率會大幅增加，但是無法避免副反應增加所造成的品質劣化，例如醚的形成。使用中性催化劑例如鈦酸鹽及鋯酸鹽具有較低醇斷裂及醚形成的優點。然而，由於相較於布忍斯特酸活性較低，通常必須利用較高的酯化反應溫度(例如高於 180°C)。因此，此等催化劑經常用於製備長鏈苯多羧酸酯。由於長鏈醇的高沸點，可以在不需要在高壓下進行反應而達到高於 200°C 的酯化反應溫度。例如，短鏈醇的酞酸鹽(諸如異丙醇鈦(titanium isopropoxide))與游離較高碳數醇在轉酯化反應反應中快速反應，得到相應原鈦酸鹽，例如與異壬基醇(三甲基-3,3,5-己醇)反應而得到鈦酸四異壬酯，伴隨著蒸餾移除釋出的異丙醇。此處形成的路易斯酸轉化異壬基醇基與所用羧酸的羧基形成酯，並與游離異壬基醇反應而再次獲得鈦酸四異壬酯。在較高溫度(例如高於 200°C)，即使用中性催化劑(諸如鈦酸鹽)，會增加醇脫水以及進一步的副反應(諸如形成醚及烯)。可替代地，相應羧酸酐與醇反應可製備苯二羧酸酯。若酯化反應具有兩階段配置，至少在形成單酯的第一酯化反應階段，可以分配使用酯化反應催化劑。

【0004】 沸點比醇低的雜質可早在酯化反應過程與反應混合物分離是習知的。WO 2010/076192描述製備羧酸酯的方法，係藉由使羧酸或羧酸酐與醇反應，其中在反應中形成的水被蒸汽以醇-水共沸物蒸餾掉，蒸汽至少部分冷凝，冷凝物被分成水相及有機相，沸點低於醇的組分(低沸物)至少部分從有機相移除，且低沸物耗盡的有機相至少部分經回收入反應系統。低沸物主要為從所用醇去除水而形成的烯烴。雖然對大部分的醇而言，從醇回收物流蒸餾且排放低沸物

是可以的，分子量較高而因此揮發性小的第二組分(諸如醚)以雜質形式殘留於產物中。

【0005】 以產業規模製備苯多羧酸酯獲得的粗製酯化反應產物通常會進行多個後處理步驟。此等步驟包含移除過量醇(通常以蒸發進行)以及移除用於酯化反應的催化劑。布忍斯特酸催化劑藉添加鹼性水溶液諸如NaOH或KOH被中和。中性催化劑諸如鈦醇鹽、鋯醇鹽等同樣地藉添加鹼性水溶液被水解，可以形成微溶的金屬鹽及/或金屬醇鹽。失活催化劑可藉萃取移除，此情況下，經鹼性水溶液處理的粗製酯化反應產物靜置，直到經由機械沉降(包含至少一些經水解催化劑的水相及包含主要酯化反應產物的有機相)而分成二相，可分別地被抽取。經萃取分離後獲得的有機相視需要藉用酸性水溶液及/或水洗滌一次或多次而被中和。中性催化劑水解形成的固體可與液體產物相分離(例如藉由沉降及/或過濾)。結果為中性醇耗盡的粗製酯，可經受至少額外純化步驟，使粗製產物不含殘留水分及殘留醇。低沸點組分諸如水及醇會蒸發，而獲得為塔底排放或殘留物形式的非揮發性酯產物。此種後處理步驟可在下方所述情況下進行：例如在減壓下的槽中、在汽提裝置中藉由汽提劑(諸如蒸氣或氮氣)的後處理、在降膜蒸發器、薄膜蒸發器中、在真空蒸氣蒸餾塔或類似物中。如此獲得的苯多羧酸酯視需要可與固體吸附劑(諸如木炭、二氧化矽凝膠或黏土礦物)接觸，例如以達到進一步色數改良。

【0006】 H. Suter 在 Phthalsäureanhydrid und seine Verwendung, Wissenschaftliche Forschungsberichte, Reihe II : Anwendungstechnik und angewandte Wissenschaft [Phthalic Anhydride and Its Use, Scientific Research Reports, Series II : Application Technology and Applied Science], Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1972, 第79-80頁及圖16中描述，用於製備鄰苯二甲酸酯(phthaliate)塑化劑(諸如二-2-乙基己基鄰苯二甲酸酯(DOP))的BASF方法，其藉由用醇酯化鄰

第3頁，共 59 頁(發明說明書)

FCP-062741

苯二甲酸酐。此種方法的特徵為自動催化的操作，即在未添加酸之下操作。在稱為蒸氣-汽提塔的裝置中，醇耗盡的經中和粗製酯在減壓下經蒸氣處理，以減少揮發性組分含量。低沸點水蒸汽及醇組分在塔頂部被抽取，同時經汽提的酯產物連續地從塔中以塔底排放物被抽取。蒸汽冷凝後，水相與醇在相分離器中分離，醇返回合成合成。並沒有移除酯化反應所形成的其他第二組分(諸如烯及醚)的敘述。

【0007】 如本文一開始所述，苯多羧酸酯與氫在氫化催化劑存在下反應進行氫化以獲得相應的環己烷多羧酸酯，同樣也是習知的。例如，EP 0005737 A1 (DE-A 28 23 165)描述在70至250°C溫度及30至200 bar壓力於承載Ni、Ru、Rh或Pd的催化劑上氫化芳香族羧酸酯以得到相應環脂族羧酸酯。

【0008】 WO 99/32427描述使用具有大孔的催化劑氫化苯多羧酸或其衍生物(例如酯)的方法。該方法特徵為高時空產率及高選擇性。此文獻同樣地描述如此獲得的環己烷多羧酸衍生物作為塑膠的塑化劑的用途。例如，特別述及二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯。

【0009】 已經努力地提供具有減少特別副產物含量的環己烷多羧酸酯。

【0010】 WO 2014/053618描述用於製備環己烷多羧酸或其衍生物的方法，其具有小比例的第二組分、特別是六氫酞內酯及異壬基醇。此目的藉由在指定蛋殼催化劑存在下及在不大於50 m/h的表面速度氫化相應苯多羧酸或其衍生物而達成。

【0011】 EP 32140067 A1關於用於純化在氫化相應苯多羧酸酯前驅物所獲得的粗製環己烷多羧酸酯產物的方法，其中作用於苯多羧酸酯的熱應力及在方法中形成且必須被送至加工或廢物處置之廢氣及/或廢水(冷凝物)之數量被最小化。此目的藉由以下方法達成，其中

- i) 提供含環己烷多羧酸酯的粗製產物，

ii) 步驟i)提供的粗製產物在至少一種質量傳遞設備中經受熱純化，係藉由在至少一種質量傳遞設備塔底導入氣流G1得到富含環己烷多羧酸酯的底部產物SP以及富含至少一種雜質的氣流AG1，

其中，氣流G1包含在方法條件下不可冷凝的氣體或氣體混合物及最大30重量%的蒸氣，其中氣流AG1經受存在其中的雜質的至少部分冷凝以得到雜質耗盡的氣流AG2，且視需要與AG1的其餘部分氣流一起再導入質量傳遞設備的塔底。

【0012】 用於製備在先前技術為習知的環己烷多羧酸酯的方法及如此獲得的酯仍然需要改良。譬如，在此等方法輔助下製備的環己烷多羧酸酯仍然具有不欲的高比例副產物。已發現，特別是苯多羧酸酯的酯化反應中形成的中沸物，其具有高於水以及用於酯化反應的醇的沸點且低於苯多羧酸酯沸點的沸點，且截至目前環己烷多羧酸酯的去除仍不足而成為產物的次要組分。對於用於酯化反應的醇經由親核取代之副反應而形成的醚(例如二異壬基醚)尤其如此。在酯化反應中形成為副產物的醚只能限制至有限程度。根據所用原料品質及方法條件，成品中的醚含量可多達數千ppm重量。此外，將苯多羧酸酯氫化為環己烷多羧酸酯時也可以形成醚。高比例副產物的效應可為藉先前技術方法製備的環己烷多羧酸酯當用作塑化劑時具有不利的性能性質，例如高揮發性及/或與塑膠例如PVC的相容性差。結果，先前技術習知的環己烷多羧酸酯並不適用於敏感應用，其中由塑化塑膠製備的產物欲用於與人類接觸，例如兒童玩具、食物包裝或醫療物件。

【0013】 如此，仍然需要能夠製備具有小比例副產物(指定為中沸物、且特別為醚)的環己烷多羧酸酯的方法。更特別的是，本發明的目的為提供製備具有少量含量二異壬基醚的二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯的方法。該方法為經濟上可行且有效，避免特別複雜的純化步驟及/或損失原料醇。

【0014】 已經令人驚訝地發現，藉由使用含蒸氣的氣流汽提粗製酯，可以

後處理來自至少一種醇與苯多羧酸酯化的粗製酯，使用來自酯產物的蒸汽至少部分移除形成為副產物的醚。已經另外地發現，經由選擇合適催化劑可以減少或避免在氫化苯多羧酸酯時形成醚而得到環己烷多羧酸酯。

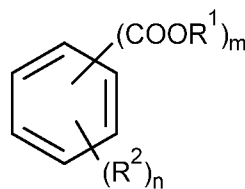
【發明內容】

【0015】 本發明因此首先提供用於後處理來自苯多羧酸與至少一種C₄-C₁₂單烷醇的酯化反應的粗製酯之方法，其中該粗製酯額外地包含

- 來自至少一種C₄-C₁₂單烷醇的醚化的至少一種二-(C₄-C₁₂-烷基)醚，
- 視情況存在的至少一種C₄-C₁₂單烷醇，及
- 視情況存在的水，

其中該粗製酯在至少一種質量傳遞設備中經受熱純化，其藉由將含蒸氣的氣流導入質量傳遞設備底部區域，獲得富含至少一種苯多羧酸酯及耗盡至少一種二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的底部產物以及富含至少一種二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的蒸汽。

【0016】 本發明進一步提供包含至少一種通式(II)苯多羧酸酯的組成物



(II)

其中

m為2、3或4，

n為0、1、2或3，

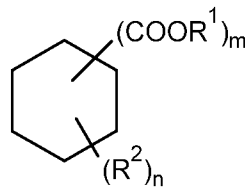
R¹獨立地為直鏈或分支鏈C₄-C₁₂-烷基，及

R²獨立地為直鏈或分支鏈C₁-C₄-烷基，

以及以組成物總重量計1至500 ppm重量的至少一種通式R¹-O-R¹的醚。

【0017】 本發明進一步提供組成物，其包含二異壬基鄰苯二甲酸酯及以組成物總重量計10至500 ppm重量的二異壬基醚。

【0018】 本發明進一步提供組成物，其包含至少一種通式(I)環己烷多羧酸酯



(I)

其中

m 為2、3或4，

n 為0、1、2或3，

R^1 獨立地為直鏈或分支鏈 C_4 - C_{12} -烷基，及

R^2 獨立地為直鏈或分支鏈 C_1 - C_4 -烷基，

以及以組成物總重量計1至1000 ppm重量的至少一種通式 R^1 - O - R^1 的醚。

【0019】 本發明進一步提供組成物，其包含二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯及以組成物總重量計10至1000 ppm重量的二異壬基醚。

【0020】 本發明進一步提供如全文所定義的組成物之用途，係作為塑化劑，較佳為用於聚氯乙烯的塑化劑。

【0021】 本發明進一步提供如全文所定義的組成物之用途，意欲用於與人類接觸的產物，較佳為兒童玩具、食物包裝或醫療物件。

【圖式簡單說明】

【0022】 以下的圖及實施例用於敘明本發明而不以任何方式對本發明構成限制。

[圖1]顯示本發明方法的較佳具體實例，具有蒸汽相分離容器。

[圖2]顯示本發明方法的進一步較佳具體實例，具有額外的蒸餾塔用於移除蒸汽冷凝物。

[圖3]顯示本發明方法同樣較佳的具體實例，具有用於分離連結至圖2所示具體實例的替代模式中蒸汽冷凝物的額外蒸餾塔。

[圖4]顯示底部產物中二異壬基醚含量，視粗製酯的入口溫度而定。

[圖5]顯示根據本發明方法變項2的具體實例。曲線2顯示藉由自冷凝蒸汽相分離獲得的有機相以固定速率(200 kg/h)作為回收物流流向汽提塔頂部。曲線3顯示將其餘量的有機相回收至酯合成或排放的間隔。曲線1顯示底部產物中的二異壬基醚含量。

【實施方式】

【0023】 苯多羧酸與至少一種 C_4-C_{12} 單烷醇的酯在後文亦簡稱為「苯多羧酯」。相應的，環己烷多羧酸與至少一種 C_4-C_{12} 單烷醇的酯亦簡稱為「環己烷多羧酸酯」。

【0024】 用於本發明方法中後處理的粗製酯為包含具有不同沸點的組分的組成物。作為高沸物的粗製酯包含至少一種苯多羧酸酯與至少一種 C_4-C_{12} 單烷醇。低沸點組分為 C_4-C_{12} 單烷醇、水及 C_4-C_{12} -烯。具有介於高沸物與低沸物之間的沸點之中沸組分為二- $(C_4-C_{12}$ -烷基)醚。

【0025】 用於後處理的粗製酯較佳包含

- 91%至99.8重量%的至少一種苯多羧酸與至少一種 C_4-C_{12} 單烷醇的酯，
- 0.05%至1重量%的至少一種二- $(C_4-C_{12}$ -烷基)醚，
- 0.1%至5重量%的至少一種 C_4-C_{12} 單烷醇，及
- 0.05%至3重量%的水。

【0026】 合適用於本發明後處理粗製酯的方法的較佳苯多羧酸酯為本文全文中詳細定義的通式(II)化合物，完全參考其內容。

苯多羧酸的粗製酯的後處理

【0027】 本發明方法中，藉由將含蒸氣的氣流導入質量傳遞設備塔底區，含苯多羧酯的粗製產物在至少一種質量傳遞設備中經受熱純化。此種熱純化在後文中也稱為「汽提」。一般而言，應理解用語「汽提」意指為發明所屬技術領域人士習知的方法，該方法中包含可蒸發性雜質的粗製產物在合適的質量傳遞設備中與吸收至少一些雜質的氣態汽提媒介(亦稱為「汽提氣體」)接觸。特定而言，至少一種質量傳遞設備中的熱純化在減壓下進行。

【0028】 藉由本發明方法後處理粗製酯較佳連續地進行。此意指粗製酯連續進料至質量傳遞設備，導入含蒸氣的氣流，排放蒸氣流。其與無關地，從蒸氣流中除去至少一部分二-(C₄-C₁₂-烷基)醚及/或將至少一部分冷凝的蒸汽回收至質量傳遞可為非連續或連續。後者在後文中詳細敘述。

【0029】 根據本發明，將作為汽提氣體的含蒸氣的氣流導入質量傳遞設備。此氣流較佳為包含至少50體積%、更佳至少70體積%及特別至少90體積%的蒸氣。視需要，導入質量傳遞設備的氣流可額外地包含至少一種在方法條件下不冷凝的氣體。不冷凝氣體較佳選自氮氣、二氧化碳、氧氣、氫氣、氬氣、氖氣及其混合物。更特別的是，導入質量傳遞設備的氣流只由蒸氣組成。

【0030】 本發明內容中，要瞭解的是，用語「熱純化」意指熟習該項技術者習知的方法，其中物質混合物藉由提供氣體及視需要額外地提供熱能而分離。原則上，由於存在於物質混合物中的化合物沸點不同，提供熱能使物質混合物分離。分離特別為蒸餾分離。藉由對物質混合物提供氣體，藉由存在於物質混合物中個別化合物不同揮發性而實質進行分離。揮發性化合物，即更容易轉化成氣相的化合物，比非揮發性化合物(即難以轉化成氣相的化合物)更容易被挾帶。較佳

的，藉由本發明方法的粗製酯的熱純化中，待分離的混合物藉由導入汽提氣體及供應熱能二者分離。

【0031】 主要經由入料含苯多羧酯的粗製產物供應熱。此外，經由含蒸氣的氣流(即汽提氣體)可額外地供應熱及/或塔底可藉由底部加熱被加熱。

【0032】 本發明內容中，應理解用語「質量傳遞設備」意指裝置中氣體及液體彼此接觸且氣體或氣相與液體或液相之間能夠質量傳遞(從氣體或氣相至液體或液相的質量傳遞及/或從液體或液相至氣體或氣相的質量傳遞)。

【0033】 本方法中，質量傳遞設備通常為使存在於液體或液相中的揮發性成分通達氣體或氣相的裝置。

【0034】 合適的質量傳遞裝置通常為該項技術者所熟習用於分離包含液體組分的反應混合物的所有裝置。合適裝置包含塔，可配備內部零件及/或填充物、氣泡塔、旋帶塔蒸發器、薄膜蒸發器、降膜蒸發器、強迫循環蒸發器、Sambay蒸發器、噴霧裝置等及其組合。特定的配置中，使用的質量傳遞設備為單塔。

【0035】 較佳地，至少一種塔用於粗製酯的熱純化、特別是汽提蒸餾塔或包含至少一種汽提蒸餾塔的塔配置。特定配置中，純化係在單汽提蒸餾塔中進行。更佳地，粗製酯的熱純化係使用至少一種配備內部零件的塔而完成，例如配備塔板(trays)、諸如泡罩塔板(bubble-cap trays)或篩塔板(sieve trays)、或配備板(plates)、諸如篩板(sieve plates)、及/或配備填充物、例如配備隨機填充物(例如Pall rings、IMTP隨機填充物或其他高性能隨機填充物)或結構化填充物(例如Mellapak Plus™)。適合熱純化的蒸餾裝置之合適配置例如可見於Green, Don W.; Perry, Robert H. (2008), *Perry's Chemical Engineer's Handbook (8th Edition)* McGraw-Hill, Section 14。

【0036】 粗製酯的熱純化更佳使用至少一種填充塔完成。此種填充塔特定地具有低壓降內部零件及/或填充物，諸如特別是高性能結構化填充物。

【0037】 本發明方法的特定配置中，使用至少一種塔完成粗製酯的熱純化，其中將粗製酯進料於塔的側區域。要瞭解的是，本發明內容中「塔側區域」意指在頂部區域下方且在塔底上方的區域。一般而言，粗製酯進料下方有分離內部零件。較佳在粗製酯進料上方及下方有分離內部零件。進料上方的區域亦稱為「精餾區段」且進料下方的區域稱為「汽提區段」。本發明內容中，而不是汽提區段，亦可以提供類似裝置，例如外部強制循環蒸發器。要瞭解的是，本發明內容中「塔的頂部區域」意指位於粗製酯進料上方的塔的上部區域，若存在，在分離塔內部零件上方。相應地，「塔的底部區域」指的是在分離塔內部零件下方的塔的底部末端區域且包含液體底部產物。

【0038】 特定具體實例中，使用至少一種塔完成粗製酯的熱純化，該塔具有

- 粗製酯的側進料，
- 粗製酯進料點上方的精餾區段，
- 精餾區段上方至少一部分冷凝蒸汽的回流進料，
- 塔的底部區域中的含蒸氣的氣流進料。

【0039】 此特定具體實例特別適合下文描述的變項2及3。

【0040】 較佳地，粗製酯進料點上方的精餾區段具有0至10個理論層板、更佳為0至5個理論層板、特別為0至2個理論層板。

【0041】 粗製酯熱純化所用至少一種塔可包含進一步內部零件。此等包含例如液體分配器。此等較佳為位於至少一部分冷凝蒸汽的回流進料下方及/或位於粗製酯進料點下方。此等進一步包含液體收集器。此等較佳位於精餾區段下方或內部。液體收集器用於所收集液體的再分配及/或至少部分排放。

【0042】 在質量傳遞設備頂部抽取本發明後處理粗製酯所獲得的蒸汽。若使用塔完成粗製酯熱純化，在塔頂部抽取蒸汽。

【0043】 可使用所有合適冷凝器完成部分或全部的蒸汽冷凝。此等蒸汽可藉任何所欲冷媒冷卻。較佳為具有空氣冷卻及/或水冷卻的冷凝器，特佳為具有空氣冷卻的冷凝器。

【0044】 冷凝的蒸汽可進行相分離而成為水相及有機相。為此目的，通常使冷凝物通過相分離器(傾析器)，由於機械沉降冷凝物在此分成二相，且可被分別地抽取。移除水相且視需要在後處理之後可被丟棄或用於製造汽提粗製酯的蒸氣。冷凝的蒸汽可被部分或全部排放或部分或全部進行下文描述的進一步應用。

【0045】 若蒸汽包含沸點低於C₄-C₁₂單烷醇的組分，特定是無法在一個階段用C₄-C₁₂單烷醇及二-(C₄-C₁₂-烷基)醚以可接受的費用進行縮合的C₄-C₁₂烯，或在冷凝的蒸汽中富含該組分是不欲的，此等可作為氣相被分離且再冷凝或排放。

【0046】 已經令人驚訝地發現，可以藉由本發明方法後處理粗製酯以獲得耗盡二-(C₄-C₁₂-烷基)醚及富含苯多羧酯的底部產物、以及富含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的蒸汽。二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的蒸汽含量可以較佳地經由一或多種以下參數控制：

- 粗製酯進入質量傳遞設備時的溫度，
- 粗製酯熱純化中的壓力，
- 導入質量傳遞設備中含蒸氣的氣流的溫度，及
- 導入質量傳遞設備中含蒸氣的氣流的量。

【0047】 同時，有可以同時防止有價值的產物(即苯多羧酯)以顯著量進入蒸汽。

【0048】 粗製酯熱純化的溫度通常為20至280°C範圍、較佳為40至250°C範圍、特別為100至220°C範圍。此溫度相應於粗製酯進入質量傳遞設備，特定是進入塔的溫度。當使用具有粗製酯側進料的塔時，溫度相應於粗製酯經由側進料

進入的溫度。

【0049】 粗製酯熱純化可在環境壓力或在減壓下進行。熱純化較佳在減壓下進行。

【0050】 更佳地，粗製酯熱純化在1至500 mbar (絕對)範圍、特別為10至300 mbar (絕對)範圍的壓力進行。

【0051】 導入質量傳遞設備中含蒸氣的氣流的溫度較佳在100至200°C、更佳在110至170°C範圍內。

【0052】 含蒸氣的氣流進入質量傳遞設備之前的壓力不大於10 bar、較佳不大於6 bar、特別不大於4 bar。在進入質量傳遞設備之前或同時，立即將含蒸氣的氣流膨脹至質量傳遞設備的壓力。此種作法冷卻含蒸氣的氣流。

【0053】 較佳地，導入質量傳遞設備中的含蒸氣的氣流的量為每kg粗製酯12至62 L(STP)氣體(相應於約1%至5重量%)、更佳為每kg粗製酯25至50 L (STP)氣體(相應於約2%至4重量%)。(L (STP) =標準升)。

【0054】 存在於蒸汽中的二-(C₄-C₁₂-烷基)醚至少部分排放。此意指至少部分存在於蒸汽中的二-(C₄-C₁₂-烷基)醚並未回收至苯多羧酸與至少一種C₄-C₁₂單烷醇的酯化反應或至後處理步驟中之一者。因此，即使在粗製酯的連續後處理情況下，也可以提供相較於習知方法具有明顯地減少二-(C₄-C₁₂-烷基)醚含量的苯多羧酯。

【0055】 移除至少一部分存在於蒸汽中的二-(C₄-C₁₂-烷基)醚較佳根據下文描述的變項1、2及3中之一者進行。

變項1：

【0056】 此變項為相較於習用方法明顯減少獲得作為底部產物的苯多羧酸酯中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚含量之簡單及有效的方法。如上所述，令人驚訝地，粗製酯熱純化中使用蒸汽可以分離至少一些存在於其中的二-(C₄-C₁₂-烷基)醚。此

蒸汽至少部分冷凝且冷凝的蒸汽部分或全部排放。因此，可以製備高純度的苯多羧酸酯而不需要使粗製酯藉由汽提進行後處理的現有設備經受昂貴的改裝。

【0057】 所有前述質量傳遞裝置原則上都適合第一方法變項的性能。特定而言，藉由第一變項的粗製酯熱純化，使用至少一種塔，其具有以下所列

- 粗製酯的側進料，
- 在塔的頂部區域抽取蒸汽，及
- 在塔的底部區域的含蒸氣的氣流的進料。

【0058】 在此變項中，可以使用相對簡單設計的塔。譬如，塔較佳不具有分離內部零件且在粗製酯進料點上方及在蒸汽抽取下方的精餾區段。然而，當塔具有在粗製酯進料點上方及在蒸汽抽取下方的液滴分離器(除霧器)可能是有利的。所用液滴分離器可為習慣上用於此目的由不鏽鋼、鋁等製成的線編織物(wire knits)及線織物(wire weaves)。較佳地，根據此變項所用塔不具有在粗製酯進料點上方的回流進料。因此，在此變項中，特定地沒有冷凝蒸汽被回收至塔的頂部區域。

【0059】 在此變項中，冷凝的蒸汽包含C₄-C₁₂-單烷醇、二-(C₄-C₁₂-烷基)醚以及以冷凝的蒸汽總重量計多達至30重量%的苯多羧酯。冷凝的蒸汽可經受蒸餾分離，以至少部分地分離存在其中的苯多羧酸酯及/或C₄-C₁₂單烷醇。因此，可以使有價值的產物及/或原料的任何損失最小化。

變項2：

【0060】 本發明方法的進一步較佳具體實例，從質量傳遞設備排放的蒸汽至少部分冷凝，冷凝物分離為水相及有機相，其中有機相包含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚及C₄-C₁₂單烷醇，一部分有機相作為回流物流被回收至粗製酯的熱純化中，且將其他部分的有機相排放。

【0061】 一部分有機相作為回流物流回收至粗製酯熱純化可為連續或不

連續。較佳地，一部分有機相作為回流物流連續回收至粗製酯的熱純化中。

【0062】 作為回流物流回收至粗製酯的熱純化中的有機相部分被回收至粗製酯進料點及(若存在)精餾區段上方質量傳遞設備的頂部區域。

【0063】 對變項2而言，所用質量傳遞設備較佳為具有粗製酯側進料、粗製酯進料點上方的精餾區段以及精餾區段上方的回流進料的塔，與冷凝的蒸汽分離的一部分有機相經由回流進料而回收。

【0064】 已經令人驚訝地發現，塔的頂部區域中的有機相的部分回收改善塔的分離功效，使得蒸汽中苯多羧酸酯含量明顯地減少。同時，蒸汽中的二-(C₄-C₁₂-烷基)醚含量即使有也未顯著地減少。因此，可以在此變項中製備二-(C₄-C₁₂-烷基)醚-耗盡的底部產物，苯多羧酯損失明顯較少。

【0065】 進入熱純化的回流物流的速率較佳為0.5至50 kg/h/1000 kg的粗製酯、更佳為2.5至25 kg/h/1000 kg的粗製酯、特別為5至15 kg/h/1000 kg的粗製酯。

【0066】 原則上，作為回流物流的有機相可以被其他液體組分部分或全部置換。為此目的，例如可以使用水、粗製酯、經純化苯多羧酸酯及其混合物。

【0067】 合適的實施方式中，藉由氣相層析法(GC)分析粗製酯、蒸汽、有機相等的組分。然後，經由其面積積分確定樣品中存在化合物的比例。換言之，經由樣品中個別化合物含量，直接獲得的數值為GC面積%。可以使用正規化因子將GC面積%的數字量轉換成重量%。顯示具有純化合物及不同比率純化合物的混合物的量測系列，例如C₄-C₁₂單烷醇及苯多羧酸的正規化因子約為1。

【0068】 如上所述，冷凝的蒸汽經受相分離而成為水相及有機相。分離冷凝物獲得的水相可被移除及丟棄或用於製造用於汽提粗製酯的蒸氣。

【0069】 較佳地，從冷凝的蒸汽分離的有機相包含以有機相總重量計80%至99重量%、較佳82%至98.5重量%的至少一種C₄-C₁₂單烷醇。

【0070】 較佳地，從冷凝的蒸汽分離的有機相包含以有機相總重量計不大於9重量%、更佳為不大於8重量%、特別不大於6重量%的苯多羧酯。

【0071】 較佳地，從冷凝的蒸汽分離的有機相包含以有機相總重量計至少2重量%、較佳至少3重量%的二-(C₄-C₁₂-烷基)醚。

【0072】 較佳地，從冷凝的蒸汽分離的有機相包含以有機相總重量計不大於8重量%、較佳不大於6重量%的水。

【0073】 從冷凝蒸汽分離的有機相可包含其他組分。較佳地，此等組分的每一者僅以少量存在，以有機相總重量計，較佳為每一組分不大於2重量%的量、更佳為每一組分不大於1重量%的量、特別為每一組分不大於0.5重量%的量。特定而言，有機相可包含至少一種其他低沸點組分。此等包含，例如C₄-C₁₂-烯。譬如，在用C₉單烷醇異構物混合物與苯多羧酸酯化反應的情況下，可能存在異構壬烯。其他低沸物為用於酯化反應的苯多羧酸或其酸酐或由其形成的副產物。此等包含、例如鄰苯二甲酸酐、酞內酯、苯甲酸或苯甲酸酯。此外，有機相可包含至少一種其他中沸點組分及/或至少一種其他高沸點組分。

【0074】 更佳地，從冷凝蒸汽分離的有機相包含以有機相總重量計的：

- 0%至9重量%、較佳0%至6重量%的苯多羧酯，
- 2%至8重量%、較佳3%至6重量%的至少一種二-(C₄-C₁₂-烷基)醚，
- 83%至98重量%、較佳85%至95重量%的至少一種C₄-C₁₂單烷醇，
- 0%至8重量%、較佳0.1%至6重量%的水。從冷凝蒸汽分離的有機相可包含至少一種其他前述低、中或高沸點組分，其中其總量以有機相總重量計較佳為0%至5重量%、更佳為0%至1重量%。

【0075】 根據本發明方法的變項2，有機相一部分被排放且一部分作為回流物流被回收至粗製酯的熱純化。較佳具體實例中，另一部分有機相被回收至苯多羧酸與至少一種C₄-C₁₂單烷醇的酯化反應中。以此方式，有價值反應物醇的損

失可最小化，且苯多羧酸酯的醚含量仍然可同時保持低量。

【0076】 一部分有機相的排放可為不連續或連續。較佳地，一部分有機相的排放為不連續。

【0077】 定義上，「封閉迴路控制」指的是一種操作，其中連續檢測參數(控制變量((實際值))，並將其與另一個參數(參考變量((目標值))比較，並以同化參考變量的方式受影響。因為實際值與標值之差距造成的封閉迴路控制偏差被送至封閉迴路控制器，從而形成操縱變量。操縱變量為所用控制元件的輸出參數(該位置)，藉助該參數可以對控制系統進行控制干預。控制元件可為封閉迴路控制器的一部分，但是在許多情況下為分離裝置。控制元件的設定或調整控制方法，例如藉由改變質量流或能量流。控制元件的實例為閥門、開關等。

【0078】 本發明方法的控制變量為底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量。可藉由GC進行量測。合適的程序中，定期地取樣及分析。同樣地可想到線上取樣(online sampling)及量測。

【0079】 本發明方法第2變項的較佳具體實例中，藉由對至少一種以下操作變量實施控制干預以控制底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量：

- 有機相回流物流的質量流，
- 回收至酯化反應的有機相質量流，
- 排放的有機相質量流。

【0080】 此處程序較佳使得

- 底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量目標值以及實際值與目標值的差異上限及下限為固定的，
- 確定底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量的實際值，
- 在達到實際值與目標值的差異上限時實施控制干預，直到底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量已落入實際值與目標值的差異下限。

【0081】 底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量目標值較佳不大於1000 ppm重量、更佳不大於800 ppm重量、特別不大於600 ppm重量、尤其不大於500 ppm重量。

【0082】 特別發現，底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量可藉由不連續排放一部分有機相有利地獲得控制。為此目的，例如可在規則間隔量測底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量，當超過固定最大值時，可排放一部分有機相直到底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量掉回固定最小值。然後，回收另外部分有機相至酯化反應中可以與不連續排放一部分有機相無關或相關的方式進行。例如，可以交替地排放一部分有機相，且當不排放時，回收一部分有機相至酯化反應中。

【0083】 本發明方法進一步變項中，至少一部分二-(C₄-C₁₂-烷基)醚經由用於粗製酯後處理的塔中側抽取而排放。

【0084】 同樣地在此變項中，所用質量傳遞設備為具有粗製酯的側進料、粗製酯進料點上方的精餾區段以及精餾區段上方的回流進料的塔，經由回流進料回收從冷凝蒸汽移除的一部分有機相。

【0085】 此外，塔具有在精餾區段內或在精餾區段下方但在粗製酯進料點上方的液體收集器，其收集從塔頂部流下來的液體且使得部分或全部排放。

【0086】 替代地或額外地從液體收集器排放含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的物流，可以如上所述排放一部分從冷凝蒸汽分離的有機相。

變項3：

【0087】 本發明方法進一步較佳具體實例中，從質量傳遞設備排放的蒸汽至少部分地冷凝，冷凝物經分離成為水相及有機相，其中有機相包含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚及C₄-C₁₂單烷醇，將至少一部分有機相分離成為富含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的餾分及富含C₄-C₁₂單烷醇的餾分，且部分地或完全排放富含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的餾分。

【0088】 從蒸汽冷凝物分離中進一步分離至少一部分有機相可減少酯化反應中反應物醇的損失，且同時進一步減少底部產物中醚含量。已發現可以高純度從有機相分離C₄-C₁₂單烷醇。關於有機相的組成，完全參考變項2的內容。

【0089】 存在於有機相的高沸物，特定為從粗製酯純化中隨著蒸汽移除的苯多羧酸酯餾分保留在底部產物中。存在於有機相中的中沸物，特定為粗製酯純化中隨著蒸汽分離的二-(C₄-C₁₂-烷基)醚亦保留在底部產物中，也可以一起排放。

【0090】 有機相的蒸餾分離係藉由熟習該項技術者習知的常用方法進行。較佳為使用具有多重分離階段、頂部冷凝器、及回流進料的蒸餾塔，其能夠回收塔頂部區域中至少部分頂部產物。蒸餾塔可具有常用內部零件，諸如結構化填充物、隨機填充物、分離層板及塔內部零件(例如分配器及收集器)。除了汽提區段，也可以提供類似裝置，例如外部強制循環蒸發器。

【0091】 合適具體實例中，有機相經入料至塔底或內部零件下方的塔底末端。在該情況下，塔沒有汽提區段。它較佳具有至少一個理論層板、較佳至少4個理論層板、特別至少6個理論層板。特定而言，塔具有4至25個理論層板、較佳為6至25個理論層板、特別為8至20個理論層板。

【0092】 進一步合適的具體實例中，有機相經由側進料入料至塔。在該情況下，蒸餾塔具有精餾區段及汽提區段。在該情況下，蒸餾塔較佳在精餾區段具有至少一個理論層板、較佳在精餾區段具有至少4個理論層板、特別在精餾區段具有至少6個理論層板。

【0093】 在環境壓力或較佳在減壓下進行蒸餾。蒸餾的壓力較佳為0.01 bar至1 bar、更佳為0.02 bar至0.5 bar、特別為0.05 bar至0.2 bar。

【0094】 塔底溫度較佳為50至280°C、更佳為80至200°C範圍內。

【0095】 回流比率(回流速率與餾出物移除的比率)較佳為0至10、更佳為0.05至5、特別為0.1至2範圍內。

【0096】 至少一部分有機相的蒸餾分離可以連續、半連續或不連續地進行。

【0097】 合適的不連續具體實例中，收集在容器中來自分離蒸汽冷凝物的有機相，並將其送至蒸餾分離成為富含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的餾分及富含C₄-C₁₂單烷醇的餾分。蒸餾分離可為連續或半連續。在用於半連續分離有機相的合適配置中，首先將從相分離容器排放的有機相引入收集容器，並由此引入蒸餾分離。若蒸餾塔每單位時間能夠分離比從相分離排放的有機相更大量的有機相，可以連續進行蒸餾一定時間，直到收集容器為空。然後，停止蒸餾直到再度有用於下一次蒸餾間隔的足夠有機相。

【0098】 可如下文描述使用富含C₄-C₁₂單烷醇的餾分。排放富含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的餾分。

【0099】 較佳連續具體實例中，直接將來自分離蒸汽冷凝物的有機相送至連續蒸餾分離，成為富含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的餾分及富含C₄-C₁₂單烷醇的餾分。可如下文描述使用富含C₄-C₁₂單烷醇的餾分。排放富含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的餾分。

【0100】 較佳地，本發明方法變項3也是，粗製酯後處理所用質量傳遞設備具有頂部區域中的液體回流進料。對變項3而言，所用質量傳遞設備特別為一種塔，其具有粗製酯側進料、粗製酯進料點上方的精餾區段以及精餾區段上方的回流進料，其中經由回流進料回收一部分從冷凝蒸汽分離的有機相及/或回收至少一部分分離有機相獲得的富含C₄-C₁₂單烷醇的餾分。

【0101】 較佳具體實例中，僅有一部分分離冷凝蒸汽獲得的有機相經受分離成為富含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的餾分及富含C₄-C₁₂單烷醇的餾分，且另外部分的有機相作為回流物流回收至粗製酯熱純化中。

【0102】 較佳具體實例中，富含C₄-C₁₂單烷醇的餾分作為回流物流部分或

全部回收至粗製酯熱純化中。因此，可以獲得具有十分低含量的二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的底部產物。

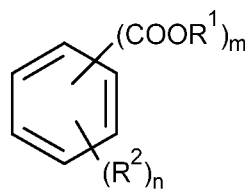
【0103】 較佳具體實例中，富含C₄-C₁₂單烷醇的餾分部分或全部回收至苯多羧酸與至少一種C₄-C₁₂單烷醇的酯化反應中。因此，可以避免有價值反應物醇的損失。

【0104】 回收從冷凝蒸汽分離有機相及/或回收分離作為回流物流的有機相至粗製酯熱純化中獲得的富含C₄-C₁₂單烷醇的餾分可為連續或不連續，較佳為連續。

苯多羧酸酯及環己烷多羧酸酯

【0105】 以上所述方法能夠製備具有小比例二烷基醚的苯多羧酸酯。它們適合用於製備同樣地具有小比例副產物且特別是二烷基醚的環己烷二羧酸酯。

【0106】 本發明方法所用苯多羧酸酯較佳為選自通式(II)化合物



(II)

其中

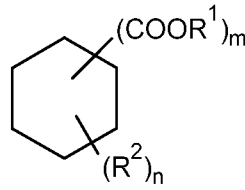
m為2、3或4，

n為0、1、2或3，

R¹獨立地為直鏈或分支鏈C₄-C₁₂-烷基，及

R²獨立地為直鏈或分支鏈C₁-C₄-烷基。

【0107】 根據本發明製備的環己烷多羧酸酯較佳為選自通式(I)化合物



(I)

其中

m 為 2、3 或 4，

n 為 0、1、2 或 3，

R^1 獨立地為直鏈或分支鏈 C_4 - C_{12} -烷基，及

R^2 獨立地為直鏈或分支鏈 C_1 - C_4 -烷基。

【0108】 下文指定的 m 、 n 、 R^1 及 R^2 之合適及較佳具體實例同樣適用於式 (I) 及式 (II) 化合物。化合物 (I) 為氫化化合物 (II) 的苯環而獲得，使得化合物 (I) 中每個環碳原子比化合物 (II) 中相應環碳原子多一個氫原子。

【0109】 當 m 為 2 或 3 時， R^1 基團可為相同或不同。 C_1 - C_4 -烷基可為直鏈或分支鏈。當 R^1 為烷基，其較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基或第三丁基。較佳地， m 為 0，意指沒有 C_1 - C_4 -烷基取代基而只有氫原子，使得環為芳香族苯環 (通式 II) 或飽和環己基環 (通式 I)。

【0110】 n 個 R^2 基團可為相同或不同。 C_4 - C_{12} -烷基可為直鏈或分支鏈。 R^2 較佳為 C_6 - C_{12} -烷基、更佳為 C_8 - C_{10} -烷基。此種烷基的實例為正丁基、異丁基、第二丁基或第三丁基、正戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、異壬基、正癸基、異癸基、正十一烷基、異十一烷基、正十二烷基、異十二烷基、正十三烷基、異十三烷基、硬脂基及正二十烷基。

【0111】 每個烷基可為所述烷基個別異構物或不同烷基的混合物。不同烷基可為具有相同數目碳原子的不同異構物及/或具有不同數目碳原子的烷基。

【0112】 根據本發明獲得的通式 (I) 環己烷多羧酸酯特別為環己烷多羧酸

的單酯、二酯、三酯或四酯。較佳地，所有羧酸基團已被酯化。所用酯為烷基酯，較佳的烷基R²已如前述所指定。

【0113】 本發明較佳提供環己烷多羧酸酯，其係選自由以下組成之群組：鄰苯二甲酸、間苯二甲酸及對苯二甲酸的環氫化單烷基酯及二烷基酯、偏苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸(trimesic acid)及1,2,3-苯三甲酸(hemimellitic acid)的環氫化單烷基酯、二烷基酯及三烷基酯、或焦蜜石酸(pyromellitic acid)的單烷基酯、二烷基酯、三烷基酯及四烷基酯，其中烷基R¹具有以上所述定義。

【0114】 根據本發明較佳使用的苯多羧酸酯特別選自由鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、1,2,3-苯三甲酸、焦蜜石酸及其混合物組成之群組。特佳為使用鄰苯二甲酸。以上所述酸為市售。

【0115】 根據本發明，進一步較佳為使用通式(II)苯多羧酸酯。此等例如藉由至少一種選自由鄰苯二甲酸、間鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、1,2,3-苯三甲酸、焦蜜石酸及其混合物組成之群組的苯多羧酸與相應醇R¹-OH反應而獲得。

【0116】 所用醇較佳為相應於式I環己烷多羧酸酯的R¹基團的醇。

【0117】 因此，較佳使用具有C₄-C₁₂-烷基的直鏈或分支鏈醇。用於與苯多羧酸進行酯化反應的醇在每種情況下可為相應於以上所述R基團的醇的個別異構物或具有含有相同數目碳原子的異構烷基基團的不同醇的混合物及/或具有不同數目碳原子的不同醇的混合物。

【0118】 適合與苯多羧酸反應的醇或醇混合物可藉為熟習該項技術者習知的任何方法製備。製備醇的合適方法或製備醇所用方法步驟例如為：

氫甲醯化，隨後氫化所形成的醛，例如揭示於WO 92/13818；

醛醇(aldol)產物的氫化，例如揭示於DE-A 102 51 311；

烯的水合，例如揭示於US 5,136,108；

羧酸及羧酸酯(特別是脂肪酸及脂肪酸酯)的氫化，例如揭示於US 5,463,143；
不飽和醇或羰基化合物的氫化，例如揭示於EP-A 0 394 842；
環氧化物的氫化，例如揭示於GB-A 879 803；
包含短鏈聚合(telomerization)步驟的方法，例如揭示於US 3,091,628；
包含異構化步驟的方法，例如DE-A 42 28 887所揭示；
硫酸鹽的水解，例如GB-A 1,165,309所揭示；
二烯與胺的反應，例如DE-A 44 31 528所揭示；
酶製備醇，例如WO 93/24644所揭示；
二烯的選擇氫化，例如US 3,203,998所揭示；
由腓製備醇，例如EP-A 0 271 092所揭示；
藉炔的轉化製備醇，例如RU 205 9597-C1所揭示；及
經取代四氫呋喃的氫解，例如GB 1,320,188所揭示。

【0119】 熟習該項技術者知悉同樣地用合適醇或醇混合物與苯多羧酸的酯化反應之製備醇的其他方法。

【0120】 如上所述，較佳使用的醇為具有C₄-C₁₂-烷基基團的醇。特別的，長鏈C₅-C₁₂醇或包含此等醇的醇混合物更佳藉由烯烴的催化氫甲醯化(也稱為羰氧化反應(oxo reaction))及隨後氫化所形成的醛而製備。

【0121】 合適的氫甲醯化方法為熟習該項技術者習知且揭示於以上所述文獻。揭示於引述文獻中的醇及醇混合物可與以上所述苯多羧酸反應而得到所欲烷基苯多羧酸酯或苯多羧酸酯混合物。

【0122】 C₅醇或包含C₅醇(更佳為正戊醇)的混合物例如可藉由在銻化合物及作為催化劑的膦之水溶液存在下氫甲醯化丁二烯而製備。此種方法例如揭示於EP-A 0 643 031。

【0123】 可用於與苯多羧酸的酯化反應的合適C₇醇混合物例如揭示於JP-

A 2000/319 444。藉由氫甲醯化及隨後氫化氫化所形成的醛而製備C₇醇混合物。

【0124】 包含C₈醇的混合物及其製備方法揭示於例如GB-A 721 540，其中描述由庚烯藉由氫甲醯化及隨後氫化以製備異辛基醇的方法。藉由舉例方式引述的揭示製備C₇醇或包含此等醇的混合物之另外文獻為DE-A 195 30 414。

【0125】 C₉醇或包含C₉的醇混合物較佳藉由丁烯的二聚合、獲得的辛烯的氫甲醯化及隨後獲得的C₉醛的氫化而製備。

【0126】 合適的方法及包含C₉醇的混合物揭示於例如WO 92/13818。

【0127】 C₁₀醇及包含此等醇的混合物揭示於例如WO 2003/66642。

【0128】 C₁₂醇或包含C₁₂醇(特別是三甲基壬醇)的混合物及其製備方法揭示於例如WO 98/03462。

【0129】 更佳地，根據本發明，獲得以上所述環己烷二羧酸的二烷基酯、特別為1,2-、1,3-或1,4-二烷基酯且最佳為1,2-二烷基酯。此處可以獲得二烷基酯或使用相應的二烷基苯二羧酸酯，其中二烷基酯的二個酯基帶有相同烷基基團，酯基其中二烷基酯的二個酯基帶有不同烷基。前文已所述混合及未混合的二烷基酯實例。此外，可以為烷基具有相同數目碳原子但為直鏈，或具有不同支鏈且因此為異構物混合物。當所用二烷基酯的烷基的碳數不同時，也可以使用此種異構物混合物。烷基不同異構物的比例通常來自與苯二羧酸的酯化反應之醇的組成，其在酯化反應後根據本發明被氫化為環己烷二羧酸酯。前文已提及合適的醇混合物。本案全文中，要瞭解具有指定數目的碳原子的直鏈或分支鏈烷基不僅意指個別異構物亦意指異構物混合物，如上所述，其組成來自用於苯二羧酸酯化反應的醇組成。

【0130】 本案全文中，要瞭解直鏈烷基意指完全(exclusively)直鏈烷基，但亦意指主要為直鏈的烷基混合物。

【0131】 若環己烷多羧酸酯的烷基R¹為C₄-烷基，此等藉由式(II)苯多羧酸

(其中 $R^1 = \text{氫}$)與正丁醇、異丁醇、第二丁醇或第三丁醇的反應而獲得。對製備苯多羧酸酯(其中 R^1 為 C_4)而言，在每種情況下可以使用所述丁醇或個別異構物的混合物。較佳為使用個別異構物丁醇。以上所述 C_4 醇的製備為熟習該項技術者熟知。

【0132】 若環己烷多羧酸酯的烷基 R 為 C_5 -烷基至 C_{12} -烷基、較佳為使用 C_5 至 C_{12} 醇，其通常具有0.10至4、較佳為0.5至3、更佳為0.8至2及特別為1至1.5的分支度(ISO指數)，意指個別醇通常為不同異構物的混合物。

【0133】 特佳為使用具有ISO指數1至2.5的 C_9 醇混合物、特別為具有ISO指數1.25或1.6的壬醇混合物。ISO指數為藉由氣相層析法確定的無因次量。

【0134】

方法： Capillary GC

設備： 具有自動採樣器、分流/不分流注射系統及火焰離子化檢知器(FID)的Capillary氣相層析法

化學品： MSTFA (N-甲基-N-三甲基矽基三氟乙醯胺)

用於確定停留時間的適合比較物質

樣品製備： 將3滴樣品溶於1 ml的MSTFA並在 80°C 保持60分鐘

GC條件： Ultra-1 capillary塔、長度50m、內徑0.25mm、膜厚度0.1微米、載體氣體氮

塔壓力固定在200 psi

分流： 80 ml/min

中隔吹掃： 3 ml/min

烘箱溫度： 120°C 、25 min、等溫

注射器溫度： 250°C

檢知器溫度： 250°C (FID)

注射體積： 0.5微升

計算： 計算Iso指數的程序在下表中更為清楚。

【0135】 下表含有例示性計算Iso指數：

組分	名稱	分支	餾分體積%	指數
1	2-乙基-2-甲基己醇-1	2	1.00	0.0200
2	2-乙基-4-甲基己醇-1	2	1.00	0.0200
3	2-乙基-4-甲基己醇-1	2	1.00	0.0200
4	2-丙基-3-甲基戊醇-1	2	1.00	0.0200
5	2-丙基己醇-1	1	1.00	0.0100
6	2,5-二甲基庚醇-1	2	1.00	0.0200
7	2,3-二甲基庚醇-1	2	1.00	0.0200
8	2,3,4-三甲基己醇-1	3	1.00	0.0300
9	2-乙基庚醇-1	1	1.00	0.0100
10	3-乙基-4-甲基己醇-1	2	82.00	1.6400
11	3-乙基庚醇-1	1	1.00	0.0100
12	2-甲基辛醇-1	1	1.00	0.0100
13	4,5-二甲基庚醇-1	2	1.00	0.0200
14	4,5-二甲基庚醇-1	2	1.00	0.0200
15	4-甲基辛醇-1	1	1.00	0.0100
15a	7-甲基辛醇-1	1	1.00	0.0000
16	6-甲基辛醇-1	1	1.00	0.0100
17	壬醇-1	0	1.00	0.0000

組分	名稱	分支	餾分體積%	指數
	未知組分	2	1.00	0.0200
	總計		99.00	1.9000
			Iso 指數：	1.9200

【0136】 C₅至C₁₂醇藉由以上所述方法製備。對製備苯多羧酸酯(其中R¹為C₉-烷基)，特佳使用壬醇混合物(其中0%至20重量%、較佳0.5%至18重量%、更佳6%至16重量%的壬醇混合物沒有分支，5%至90重量%、較佳10%至80重量%、更佳45%至75重量%具有一個分支，5%至70重量%、較佳10%至60重量%、更佳15%至35重量%具有二個分支，0%至10重量%、較佳0%至8重量%、更佳0%至4重量%具有三個分支，及0%至40重量%、較佳0.1%至30重量%、更佳0.5%至6.5重量%為其他組分。通常瞭解其他組分意指具有大於三個分支的壬醇、癸醇或辛醇，其中所述組分總和為100重量%的。

【0137】 因此，本發明較佳關於本發明方法，其中至少一種苯多羧酸的衍生物包含苯多羧酸的單酯、二酯、三酯、四酯及酸酐。較佳地，所有羧酸基團已被酯化。所用酯為烷基酯、較佳烷基團R¹已如上所述的指定。

【0138】 更佳地，本發明關於本發明的方法，其中至少一種苯多羧酸的衍生物包含苯多羧酸的單酯、二酯、三酯及四酯，其中此等藉與壬醇混合物反應而被轉化，其中0%至20重量%、較佳0.5%至18重量%、更佳6%至16重量%壬醇混合物沒有分支，5%至90重量%、較佳10%至80重量%、更佳45%至75重量%壬醇混合物具有一個分支，5%至70重量%、較佳10%至60重量%、更佳15%至35重量%壬醇混合物具有二個分支，0%至10重量%、較佳0%至8重量%、更佳0%至4重量%壬醇混合物具有三個分支，及0%至40重量%、較佳0.1%至30重量%、更佳

0.5%至6.5重量%為其他組分，其中所述組分總和為100重量%。

【0139】 用於製備較佳使用的苯多羧酸酯的壬醇混合物的特佳具體實例具有以下組成：

1.73%至3.73重量%、較佳1.93%至3.53重量%、更佳2.23%至3.23重量%的3-乙基-6-甲基己醇；

0.38%至1.38重量%、較佳0.48%至1.28重量%、更佳0.58%至1.18重量%的2,6-二甲基庚醇；

2.78%至4.78重量%的、較佳2.98%至4.58重量%的、更佳3.28%至4.28重量%的3,5-二甲基庚醇；

6.30%至16.30重量%、較佳7.30%至15.30重量%、更佳8.30%至14.30重量%的3,6-二甲基庚醇；

5.74%至11.74重量%、較佳6.24%至11.24重量%、更佳6.74%至10.74重量%的4,6-二甲基庚醇；

1.64%至3.64重量%、較佳1.84%至3.44重量%、更佳2.14%至3.14重量%的3,4,5-三甲基己醇；

1.47%至5.47重量%、較佳1.97%至4.97重量%、更佳2.47%至4.47重量%的3,4,5-三甲基己醇、3-甲基-4-乙基己醇及3-乙基-4-甲基己醇；

4.00%至10.00重量%、較佳4.50%至9.50重量%、更佳5.00%至9.00重量%的3,4-二甲基庚醇；

0.99%至2.99重量%、較佳1.19%至2.79重量%、更佳1.49%至2.49重量%的4-乙基-5-甲基己醇及3-乙基庚醇；

2.45%至8.45重量%、較佳2.95%至7.95重量%、更佳3.45%至7.45重量%的4,5-二甲基庚醇及3-甲基辛醇；

1.21%至5.21重量%、較佳1.71%至4.71重量%、更佳2.21%至4.21重量%的4,5-

二甲基庚醇；

1.55%至5.55重量%、較佳2.05%至5.05重量%、更佳2.55%至4.55重量%的5,6-

二甲基庚醇；

1.63%至3.63重量%、較佳1.83%至3.43重量%、更佳2.13%至3.13重量%的4-

甲基辛醇；

0.98%至2.98重量%、較佳1.18%至2.78重量%、更佳1.48%至2.48重量%的5-
甲基辛醇；

0.70%至2.70重量%、較佳0.90%至2.50重量%、更佳1.20%至2.20重量%的
3,6,6-三甲基己醇；

1.96%至3.96重量%、較佳2.16%至3.76重量%、更佳2.46%至3.46重量%的7-
甲基辛醇；

1.24%至3.24重量%、較佳1.44%至3.04重量%、更佳1.74%至2.74重量%的6-
甲基辛醇；0.1%至3重量%、較佳0.2%至2重量%、更佳0.3%至1重量%的正壬醇；

25%至35重量%、較佳28%至33重量%、更佳29%至32重量%的具有9及10個
碳原子的其他醇；

其中所述組分總和為100重量%。

【0140】 在CAS No. 68515-48-0的鄰苯二甲酸二異壬酯中，此種異壬基醇混合物已經與鄰苯二甲酸酯化，可經由本發明方法藉由氫化芳香環而製備具有相應異壬基組分的二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯。此種異壬基醇混合物可經由C₂、C₃及C₄烯烴混合物的沸石催化寡聚合路徑(稱為多氣體方法(polygas process))獲得，由經寡聚合材料獲得C₈餾分，且隨後對其進行氫甲醯化及氫化。

【0141】 用於製備較佳使用的苯多羧酸酯的壬醇混合物的進一步特佳具體實例具有以下組成：

6.0%至16.0重量%、較佳7.0%至15.0重量%、更佳8.0%至14.0重量%的正壬

醇；

12.8%至28.8重量%、較佳14.8%至26.8重量%、更佳15.8%至25.8重量%的6-甲基辛醇；

12.5%至28.8重量%、較佳14.5%至26.5重量%、更佳15.5%至25.5重量%的4-甲基辛醇；

3.3%至7.3重量%、較佳3.8%至6.8重量%、更佳4.3%至6.3重量%的甲基辛醇；

5.7%至11.7重量%、較佳6.3%至11.3重量%、更佳6.7%至10.7重量%的3-乙庚醇；

1.9%至3.9重量%、較佳2.1%至3.7重量%、更佳2.4%至3.4重量%的2-乙基庚醇；

1.7%至3.7重量%、較佳1.9%至3.5重量%、更佳2.2%至3.2重量%的2-丙基己醇；

3.2%至9.2重量%、較佳3.7%至8.7重量%、更佳4.2%至8.2重量%的3,5-二甲基庚醇；6.0%至16.0重量%、較佳7.0%至15.0重量%、更佳8.0%至14.0重量%的2,5-二甲基庚醇；

1.8%至3.8重量%、較佳2.0%至3.6重量%、更佳2.3%至3.3重量%的2,3-二甲基庚醇；

0.6%至2.6重量%、較佳0.8%至2.4重量%、更佳1.1%至2.1重量%的3-乙基-4-甲基己醇；

2.0%至4.0重量%、較佳2.2%至3.8重量%、更佳2.5%至3.5重量%的2-乙基-4-甲基己醇；

0.5%至6.5重量%、較佳1.5%至6重量%、更佳1.5至5.5重量%的具有9個碳原子的其他醇；

其中所述組分總數為100重量%。

【0142】 在CAS No. 28553-12-0的鄰苯二甲酸二異壬酯中，此種異壬基醇混合物已經與鄰苯二甲酸酯化，可經由本發明方法藉由氫化芳香環而製備具有相應異壬基組分的二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯。此種異壬基醇混合物可藉由含鎳催化劑，例如藉由WO 95/14647的方法，經由主要將正丁烯二聚合為辛烯混合物的路徑，接著對獲得的辛烯混合物進行氫甲醯化(較佳為鈷催化的氫甲醯化)及氫化而獲得。

【0143】 本發明方法十分特佳的產物為選自由以下組成之群組：二-正辛基環己烷-1,2-二羧酸酯、二異辛基環己烷-1,2-二羧酸酯、二-(2-乙基庚基)環己烷-1,2-二羧酸酯、二-正壬基環己烷-1,2-二羧酸酯、二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯、二-(2-丙基庚基)環己烷-1,2-二羧酸酯、二-正癸基環己烷-1,2-二羧酸酯、二異癸基環己烷-1,2-二羧酸酯及其混合物。

【0144】 根據本發明較佳獲得的產物為揭示於WO 99/32427且再次列於以下的環己烷-1,2-二羧酸酯：

二(異壬基)環己烷-1,2-二羧酸酯，可藉由本發明氫化具有CAS No. 68515-48-0的二(異壬基)鄰苯二甲酸酯而獲得；

二(異壬基)環己烷-1,2-二羧酸酯，可藉由本發明氫化具有CAS No. 28553-12-0的二(異壬基)鄰苯二甲酸酯(以正丁烯為基礎)而獲得；

二(異壬基)環己烷-1,2-二羧酸酯，可藉由本發明氫化具有CAS No. 28553-12-0的二(異壬基)鄰苯二甲酸酯(以異丁烯為基礎)而獲得；

環己烷二羧酸的1,2-二-C₉酯，可藉由本發明氫化具有CAS No. 68515-46-8的二(壬基)鄰苯二甲酸酯而獲得；

二(異癸基)環己烷-1,2-二羧酸酯，可藉由本發明氫化具有CAS No. 68515-49-1的二(異癸基)鄰苯二甲酸酯而獲得；

二(異癸基)環己烷-1,2-二羧酸酯，可藉由本發明氫化主要由二-(2-丙基庚基)

鄰苯二甲酸酯組成的二(異癸基)鄰苯二甲酸酯而獲得。

【0145】 此外，具有商標名Jayflex DINP (CAS No. 68515-25 48-0)、 Jayflex DIDP (CAS No. 68515-49-1)、 Palatinol 9-P、 Vestinol 9 (CAS No. 28553-12-0)、 Palatinol N (CAS No. 28553-12-0)、 Jayflex DIOP (CAS No. 27554-26-3)、 Palatinol AH (CAS No. 117-81-7)及Palatinol Z (CAS No. 26761-40-0)的市售苯羧酸酯亦為適合本發明方法的反應物。

製備環己烷多羧酸酯的方法

【0146】 來自以上所述粗製酯後處理的苯多羧酸酯，由於其副產物(特別是二-(C₄-C₁₂-烷基)醚)含量低，有利地適合製備環己烷多羧酸酯。

【0147】 本發明進一步提供製備環己烷多羧酸酯的方法，其中

- i) 提供來自苯多羧酸與至少一種C₄-C₁₂單烷醇的酯化反應的粗製酯，
- ii) 使步驟i)提供的粗製酯經受以上定義的後處理，獲得相較於粗製酯耗盡二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的苯多羧酸酯，
- iii) 使步驟ii)獲得的二-(C₄-C₁₂-烷基)醚耗盡的苯多羧酸酯在氫化催化劑存在下用含氫氣體經受氫化。

【0148】 關於步驟i)中提供來自苯多羧酸與至少一種C₄-C₁₂單烷醇的酯化反應的粗製酯，完全參考以上說明。此外，關於步驟ii)中粗製酯的後處理，完全參考以上說明。

【0149】 已發現當氫化相應苯多羧酸酯是在下文描述的製備方法進行時，獲得的環己烷多羧酸酯具有減少比例的副產物(特別是二-(C₄-C₁₂-烷基)醚)。更特別的是，因此可以製備具有小比例的二異壬基醚。

【0150】 本發明使至少一種苯多羧酸酯與含氫氣體接觸導致此等化合物氫化，以獲得所欲的至少一種環己烷多羧酸酯。較佳地，根據本發明只有芳香族系統被氫化(即被還原)，以獲得相應飽和環脂族系統，意指根據本發明，至少一

種基材中存在的任何其他可還原基團較佳不被還原。

【0151】 適用於本發明方法的催化劑包含至少一種可用作全活性催化劑或施用於載體的活性金屬。

【0152】 所用活性金屬原則上可為週期表第VIII過渡族的所有金屬。所用活性金屬較佳為鉑、銻、鈮、鈷、鎳或鈦、或其二或更多種的混合物，特別是使用鈦或鎳作為活性金屬。在同樣有用的週期表第I、II或VII過渡族金屬中，原則上同樣可用，較佳使用銅、鋅及/或銻。

【0153】 相應催化劑例如記載於 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Vol. 18, *Hydrogenation and Dehydrogenation* chapter, pages 483-541。

【0154】 合適的活性金屬可以已施用於惰性載體；合適載體材料為例如活性碳、金屬氧化物及沸石。較佳的催化劑包含作為載體材料的氧化鋁、二氧化矽、木炭或包含氧化鋁及/或二氧化矽的混合氧化物。合適材料例如記載於 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Vol. 17, *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalyst, 2. Development and Types of Solid Catalyst* chapter, pages 483-541。

【0155】 若為鉑系金屬情況(鈦、銻、鈮、鉑)，每種情況以所用催化劑總重量計，活性金屬含量通常為0.01%至30重量%、較佳為0.01%至5重量%且特別為0.1%至5重量%，且在下文描述較佳所用催化劑1至3中的較佳所用含量，會在討論此等催化劑中個別再次說明。若以鎳或鈷作為活性金屬，活性金屬含量以催化劑總重量計通常為5%及100重量%之間。

【0156】 以下是根據本發明較佳使用的催化劑的詳細敘述。以鈦作為活性金屬為例作敘述。以下詳細內容亦適用於以上定義的其他合適活性金屬。

催化劑1

【0157】 根據本發明使用的催化劑1可以產業方式製備，其係將至少一種週期表第VIII過渡族金屬及視需要至少一種週期表第I或VII過渡族金屬施用於

合適載體。

【0158】 可將載體浸漬於金屬鹽水溶液(例如鈉鹽水溶液)、藉由噴霧施用合宜金屬鹽溶液至載體、或藉由其他合適方法而完成施用。週期表第I、VII或VIII過渡族的合適金屬鹽為相應金屬的硝酸鹽、亞硝酸基硝酸鹽(nitrosyl nitrates)、鹵化物、碳酸鹽、羧酸鹽、乙醯丙酮化物、氯複合物、亞硝基(nitrito)複合物或氨(ammine)複合物，較佳為硝酸鹽及亞硝酸基硝酸鹽。

【0159】 在不僅包含週期表第VIII過渡族金屬及施用於載體作為活性金屬的其他金屬的催化劑中，金屬鹽或金屬鹽溶液可同時或相繼施用。

【0160】 經塗覆或浸漬金屬鹽溶液的載體隨後較佳在100至150°C的溫度乾燥，視需要在200至600°C、較佳350至450°C的溫度煅燒。在分開浸漬情況下，催化劑在每一次浸漬步驟後乾燥，視需要如以上描述煅燒。此處可自由選擇藉浸漬施用活性組分的順序。

【0161】 隨後，經塗覆及乾燥及視需要煅燒的載體藉由在30至600°C、較佳150至450°C的溫度在包含游離氫的氣流中經後處理而活化。氣流較佳由50%至100體積%的H₂及0%至50體積%的N₂組成。

【0162】 金屬鹽溶液施用於載體的量使得活性金屬總含量在每種情況以催化劑總重量計為0.01%至30重量%、較佳為0.01%至5重量%、進一步較佳為0.01%至1重量%、且特別為0.05%至1重量%。

【0163】 催化劑1上的金屬表面積較佳總計為催化劑的0.01至10 m²/g、更佳為0.05至5 m²/g且特別為0.05至3 m²/g。金屬表面積為藉由 J. Lemaitre等人在 *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, ed. Francis Delaney, Marcel Dekker, New York 1984, p. 310-324描述的化學吸著方法而確定。

【0164】 根據本發明使用的催化劑1，活性金屬表面積與催化劑載體表面積的比率較佳為小於0.05，下限為0.0005。

【0165】 用於製備根據本發明催化劑使用的載體材料為那些為大孔且具有至少50 nm、較佳至少100 nm、特別至少500 nm的平均孔直徑、且具有不大於30 m²/g、較佳不大於15 m²/g、更佳不大於10 m²/g、特別不大於5 m²/g且更佳不大於3 m²/g的BET表面積。載體的平均孔直徑較佳為100 nm至200 μm、更佳為500 nm至50 μm。載體的表面積較佳為0.2至15 m²/g、更佳為0.5至10 m²/g、特別為0.5至5 m²/g且更佳為0.5至3 m²/g。

【0166】 載體表面積係藉由BET方法經N₂吸附(特別是DIN 66131)確定。平均孔直徑及孔徑分布係藉汞孔隙率(特別是DIN 66133)確定。

【0167】 載體孔徑分布較佳可為基本上雙峰，且雙峰分布中的孔直徑分布最大為約600 nm及約20 μm構成本發明的特定具體實例。

【0168】 更佳為具有表面積1.70至180 m²/g(例如1.75 m²/g)的載體，其具有此孔直徑的雙峰分布。此較佳載體的孔體積較佳為約0.50至0.60 ml/g，例如0.53 ml/g。

【0169】 有用的大孔載體材料的實例為以下具有大孔的材料：活性碳、二氧化矽、氧化鋁、碳化矽、二氧化鈦、二氧化鋯、氧化鎂、氧化鋅或其二或更多種的混合物；較佳為使用氧化鋁及二氧化鋯。

【0170】 關於催化劑1及其製備的其他詳細內容可見於DE-A 25 196 24 484，其關於此方面的內容以引用方式全文納入本文中。

催化劑2

【0171】 根據本發明使用的催化劑2包含一或多種週期表第VIII過渡族的金屬作為如本文所定義的載體上的活性組分。較佳為使用鈥、鈾及/或銻作為活性組分。

【0172】 根據本發明使用的催化劑2可以產業方式製備，其係將至少一種週期表第VIII過渡族的活性金屬(較佳為鈥或鈾)及視需要至少一種週期表第I或

VII 過渡族金屬施用於合適載體。可將載體浸漬於金屬鹽水溶液(例如鈦或鈮鹽溶液)、藉由噴霧施用合宜金屬鹽溶液至載體、或藉由其他合適方法而完成施用。用於製備金屬鹽溶液的合適金屬鹽為相應金屬的硝酸鹽、亞硝酸基硝酸鹽、鹵化物、碳酸鹽、羧酸鹽、乙醯丙酮化物、氨複合物、亞硝基複合物或氨複合物，較佳為硝酸鹽及亞硝酸基硝酸鹽。

【0173】 在包含二或更多施用於載體的活性金屬的催化劑情況下，金屬鹽或金屬鹽溶液可同時或相繼施用。

【0174】 經金屬鹽溶液塗覆或浸漬的載體隨後較佳在100至150°C的溫度乾燥。此等載體可視需要在200至600°C、較佳350至450°C的溫度煅燒。隨後，經塗覆的載體藉由在30至600°C、較佳100至450°C及特別100至300°C的溫度在包含游離氫的氣流中經後處理而活化。氣流較佳由50%至100體積%的H₂及0%至50體積%的N₂組成。

【0175】 若多個活性金屬被施用於載體且施用係相繼進行，載體可在每一次施用或浸漬之後在100至150°C的溫度乾燥及視需要在200至600°C的溫度煅燒。此處，施用金屬鹽溶液或藉浸漬施用的順序可任意選擇。

【0176】 施用於載體的金屬鹽溶液的量使得活性金屬含量以催化劑總重量計為0.01%至30重量%、較佳0.01%至10重量%、更佳0.01%至5重量%及特別0.3%至1重量%。

【0177】 催化劑上的金屬表面積較佳總計為催化劑的0.01至10 m²/g、更佳為0.05至5 m²/g且又更佳為0.05至3 m²/g。金屬表面積為藉由J. Lemaitre等人在 *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, ed. Francis Delaney, Marcel Dekker, New York 1984, p. 310-324描述的化學吸著方法而確定。

【0178】 根據本發明使用的催化劑2，至少一種活性金屬表面積與催化劑載體表面積的比率小於0.3、較佳小於0.1及特別為0.05或更小，下限為0.0005。

【0179】 適用於製備根據本發明使用的催化劑2的載體材料具有大孔及中孔。

【0180】 根據本發明較佳使用的載體具有孔分布，其中5%至50%、較佳10%至40%、更佳10%至30%及特別15%至25%的孔體積係由大孔形成，大孔具有50 nm至10 000 nm範圍的孔直徑、及50%至95%、較佳55%至90%、更佳70%至90%及特別75%至85%的孔體積係由中孔形成，中孔具有2至50 nm的孔直徑，其中每一個孔體積比例總和達100%。

【0181】 根據本發明使用的載體的總孔體積為0.05至1.5 cm³/g、較佳為0.1至1.2 cm³/g及特別為0.3至1.0 cm³/g。根據本發明使用的載體的平均孔直徑為5至20 nm、較佳為8至15 nm及特別為9至12 nm。

【0182】 載體表面積較佳為載體的50至500 m²/g、更佳為200至350 m²/g及特別為250至300 m²/g。

【0183】 載體表面積係藉由BET方法經N₂吸附(特別是DIN 66131)確定。平均孔直徑及孔徑分布係藉汞孔隙率(特別是DIN 66133)確定。

【0184】 雖然原則上可以使用製造催化劑習知的所有載體材料，即具有以上所定義的孔徑分布者，較佳使用具有大孔的以下材料：活性碳、碳化矽、氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、二氧化鋯、氧化鎂、氧化鋅或其混合物；更佳為氧化鋁及二氧化鋯。

【0185】 特定具體實例為催化劑，其包含單獨鈦或與至少一種元素週期表第I、VII或VIII過渡族的其他金屬之組合作為活性金屬，其量以施用於載體的催化劑總重量計0.01%至30重量%的活性金屬，或特定具體實例為催化劑，其包含單獨鈮或與至少一種元素週期表第I、VII或VIII過渡族的其他金屬之組合作為活性金屬，其量以施用於載體的催化劑總重量計0.01%至30重量%的活性金屬，其中在每種情況下載體的5%至50%孔體積係由大孔形成，大孔具有50 nm至10 000

nm範圍的孔直徑，且載體的50%至95%孔體積係由中孔形成，中孔具有2至小於50 nm範圍的孔直徑，其中孔體積的總和達100%。更特別的是，所用活性金屬為單獨鈦或與至少一種元素週期表第I、VII或VIII過渡族的其他金屬之組合。

【0186】 關於催化劑2及其製備的其他詳細內容可見於EP-A-0814098及DE-A 196 24 485，為EP-A-0814098優先權文件之一。此等文獻的內容以引用方式全文納入本文中。

【0187】 催化劑2作為氫化催化劑的用途為本發明方法特佳的具體實例。

催化劑3

【0188】 根據本發明使用的催化劑3可以產業方式製備，其係將週期表第VIII過渡族的活性金屬及視需要至少一種週期表第I或VII過渡族金屬施用於合適載體。可將載體浸漬於金屬鹽水溶液(例如鈦鹽溶液)、藉由噴霧施用合宜金屬鹽溶液至載體、或藉由其他合適方法而完成施用。用於製備鈦鹽溶液的合適鈦鹽以及亦合適的第I、VII或VIII過渡族金屬鹽為硝酸鹽、亞硝酸基硝酸鹽、鹵化物、碳酸鹽、羧酸鹽、乙醯丙酮化物、氯複合物、亞硝基複合物或氨複合物，較佳為硝酸鹽及亞硝酸基硝酸鹽。

【0189】 在包含二或更多施用於載體的金屬的催化劑情況下，金屬鹽或金屬鹽溶液可同時或相繼施用。

【0190】 經鈦鹽或金屬鹽溶液塗覆或浸漬的載體隨後較佳在100至150°C的溫度乾燥、及視需要在200至600°C的溫度煅燒。

【0191】 隨後，經塗覆的載體藉由在30至600°C、較佳150至450°C的溫度在包含游離氫的氣流中經後處理而活化。氣流較佳由50%至100體積%的H₂及0%至50體積%的N₂組成。

【0192】 若不僅週期表第VIII過渡族的活性金屬，連第I或VII過渡族金屬也被施用於載體且施用係相繼進行，載體可在每一次施用或浸漬之後在100至

150°C的溫度乾燥及視需要在200至600°C的溫度煅燒。此處，施用金屬鹽溶液或藉浸漬施用的順序可任意選擇。

【0193】 施用於載體的金屬鹽溶液的量为使得以催化劑總重量計0.01%至30重量%的活性金屬已施用於載體。此量較佳為0.2%至15重量%、更佳為約0.5重量%。

【0194】 催化劑3上的金屬表面積較佳總計為催化劑的0.01至10 m²/g、更佳為0.05至5 m²/g，特別為0.05至3 m²/g。

【0195】 適用於製備根據本發明使用的催化劑3的載體材料為那些係大孔且具有至少0.1 μm、較佳至少0.5 μm的平均孔直徑、及不大於15 m²/g、較佳不大於10 m²/g、更佳不大於5 m²/g、特別不大於3 m²/g的表面積。

【0196】 載體的平均孔直徑較佳為0.1至200 μm、特別為0.5至50 μm範圍內。載體的表面積較佳為載體的0.2至15 m²/g、更佳0.5至10 m²/g、特別0.5至5 m²/g、尤其0.5至3 m²/g。

【0197】 載體表面積係藉由BET方法經N₂吸附(特別是DIN 66131)確定。平均孔直徑及孔徑分布係藉汞孔隙率(特別是DIN 66133)確定。載體孔徑分布較佳可為基本上雙峰，且雙峰分布中的孔直徑分布最大為約0.6 μm及約20 μm構成本發明的特定具體實例。

【0198】 特佳為具有表面積1.75 m²/g的載體，其具有此孔直徑的雙峰分布。此較佳載體的孔體積較佳為約0.53 ml/g。

【0199】 有用的大孔載體材料例如為以下具有大孔的材料：活性碳、二氧化矽、氧化鋁、碳化矽、二氧化鈦、二氧化鋯、氧化鎂、氧化鋅或其混合物；較佳為使用氧化鋁及二氧化鋯。

【0200】 關於催化劑3及其製備的其他詳細內容可見於DE 196 04 791.9。其關於此方面的內容以引用方式全文納入本文中。

催化劑4：

【0201】 根據本發明特別適合者為蛋殼催化劑(催化劑4)，其包含載體上的活性金屬。相應蛋殼催化劑特定於WO 2011/082991。WO 2011/082991內容以引用方式全文納入本文中。

【0202】 特佳為相應蛋殼催化劑，其包含選自由鈦、銻、鈮、鉑及其混合物組成之群組之活性金屬，活性金屬經施用於包含二氧化矽的載體材料，其中載體材料的孔體積為0.6至1.0 ml/g(由汞孔隙率確定)、BET表面積為280至500 m²/g、且至少90%孔具有6至12 nm的直徑。

【0203】 因此，本發明較佳關於本發明方法，其中所用催化劑為蛋殼催化劑，其包含選自由鈦、銻、鈮、鉑及其混合物組成之群組之活性金屬，活性金屬經施用於包含二氧化矽的載體材料，其中載體材料的孔體積為0.6至1.0 ml/g(由汞孔隙率確定)、BET表面積為280至500 m²/g、且至少90%孔具有6至12 nm的直徑。

【0204】 所用蛋殼催化劑較佳包含選自由鈦、銻、鈮、鉑及其混合物組成之群組(較佳為鈦、最佳為鈦)之活性金屬作為單獨活性金屬。

【0205】 根據本發明較佳使用的蛋殼催化劑中，活性金屬的量以催化劑總重量計通常小於1重量%、較佳為0.1%至0.5重量%、更佳為0.25至0.35重量%。

【0206】 蛋殼催化劑本身對熟習該項技術者係習知者。本發明內容中，用語「蛋殼催化劑」意指至少一種活性金屬(較佳為鈦)主要存在於載體材料外殼。

【0207】 根據本發明較佳使用的蛋殼催化劑中，以活性金屬總量計較佳40%至70重量%、更佳50%至60重量%的活性金屬存在於催化劑殼達200 μm的滲透深度。特佳的具體實例中，以活性金屬總量計60%至90重量%、最佳70%至80重量%的活性金屬存在於催化劑殼達500 μm的滲透深度。以上所述數據藉由SEM (掃描電子顯微鏡) EPMA (電子探針微量分析) - EDXS (能量色散X射線光譜

法)確認，且為平均值。關於以上所述分析方法及技術的進一步訊息例如揭示於 J. W. Niemantsverdriet, VCH, 1995的*Spectroscopy in Catalysis*或S. Amelinckx 等人的*Handbook of Microscopy*。為了確認活性金屬粒子的滲透深度，數種催化劑粒子(例如3、4或6種)經表面研磨。然後，藉由線性掃描(line scans)，檢測活性金屬/Si的濃度比率輪廓。在每條測量線上，以等間隔量測多個量測點(例如15至20個)；量測點尺寸約 $10\ \mu\text{m} * 10\ \mu\text{m}$ 。在沿著深度積分活性金屬的量之後，可以確定區域中活性金屬出現的數次。

【0208】 最佳地，藉由SEM EPMA - EDXS確定在蛋殼催化劑表面的活性金屬的量，以活性金屬對Si的濃度比率計為2%至25%、較佳為4%至10%、更佳為4%至6%。藉由對面積為 $800\ \mu\text{m} * 2000\ \mu\text{m}$ 且訊息深度約為 $2\ \mu\text{m}$ 的區域進行面積分析以分析表面。元素組成係以重量%確定(正規化至100重量%的)。平均濃度比率(活性金屬/Si)為10個量測面積。

【0209】 本發明內容中，要瞭解蛋殼催化劑表面意指達約 $2\ \mu\text{m}$ 滲透深度的催化劑外殼。此滲透深度相應於以上所述表面分析的訊息深度。

【0210】 特佳為蛋殼催化劑，其中藉由SEM EPMA (EDXS)確定，活性金屬量以活性金屬對Si (w/w %)重量比率計在蛋殼催化劑表面為4%至6%、滲透深度 $50\ \mu\text{m}$ 處為1.5%至3%、及滲透深度 $50\ \mu\text{m}$ 至 $150\ \mu\text{m}$ 範圍處為0.5%至2%。引述值為平均值。

【0211】 此外，藉由(FEG)-TEM分析確定，活性金屬粒子的尺寸較佳隨著滲透深度增加而減少。

【0212】 本發明蛋殼催化劑中的活性金屬較佳為部分或完全結晶形式。較佳情況下，超細結晶活性金屬可藉由本發明蛋殼催化劑殼中的SAD(選擇面積繞射)檢測。

【0213】 根據本發明較佳的蛋殼催化劑可額外地包含鹼土金屬離子

(M^{2+})、即 $M = \text{Be}、\text{Mg}、\text{Ca}、\text{Sr}$ 及/或 Ba ，特別為 Mg 及/或 Ca ，更特別為 Mg 。催化劑中的鹼土金屬離子(M^{2+})含量在每種情況下以二氧化矽載體材料重量計較佳為0.01%至1重量%、特別為0.05%至0.5重量%、更特別為0.1%至0.25重量%。

【0214】 根據本發明較佳催化劑的基本組分為包含二氧化矽(較佳不定形二氧化矽)的載體材料，就此而言，用語「不定形」意指結晶二氧化矽相的比例小於載體材料的10重量%。然而，用於製備催化劑的載體材料可具有上層建築，係由載體材料中孔規則配置所形成。

【0215】 有用的載體材料原則上包含不定形二氧化矽類型，由至少90重量%的二氧化矽組成，其中其餘10重量%、較佳不大於5重量%的載體材料亦可為其他氧化材料、例如 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 ZrO_2 及/或 Al_2O_3 。

【0216】 本發明較佳具體實例中，載體材料不含鹵素，特別為不含氯，意指載體材料中的鹵素含量通常小於500 ppm重量、例如在0至400 ppm重量範圍。因此，較佳為包含以催化劑總重量計小於0.05重量%的鹵化物(藉由離子層析法確定)的蛋殼催化劑。更佳地，載體材料的鹵化物含量低於分析檢測限制。較佳為包含具有280至500 m^2/g 、更佳280至400 m^2/g 、最佳300至350 m^2/g 範圍(根據DIN 66131的BET表面積)比表面積之二氧化矽的載體材料。載體材料可為天然來源或已被合成製造。以二氧化矽為基礎的不定形載體材料的適合實例為二氧化矽凝膠、矽藻土、煙化二氧化矽及沉澱二氧化矽。本發明較佳具體實例中，催化劑具有二氧化矽凝膠作為載體材料。

【0217】 根據本發明，藉由汞孔隙率(DIN 66133)確定，載體材料的孔體積為0.6至1.0 ml/g、較佳為0.65至0.9 ml/g、例如0.7至0.8 ml/g。根據本發明的蛋殼較佳催化劑中，至少90%孔具有6至12 nm、較佳7至11 nm、更佳8至10 nm的孔直徑。孔直徑可藉由為熟習該項技術者習知的方法，例如藉由汞孔隙率或 N_2 物理吸附作用確定。較佳具體實例中，至少95%、更佳至少98%的孔具有6至12 nm、較

佳7至11 nm、更佳8至10 nm的孔直徑。

【0218】 根據本發明較佳蛋殼催化劑的較佳具體實例中，沒有小於5 nm的孔。此外，根據本發明的較佳蛋殼催化劑，沒有大於25 nm、特別是大於15 nm的孔。就此而言，「沒有...孔」意指沒有具有此等直徑的孔被標準測試方法(例如汞孔隙率或N₂物理吸附作用)發現。根據本發明的較佳蛋殼催化劑，在所用分析量測精度範圍內，沒有大孔，只有中孔。

【0219】 根據本發明的較佳蛋殼催化劑，特佳使用可獲得的載體材料成形體，例如可藉由擠製、絞合壓製(strand pressing)或製錠獲得且可具有例如球體、錠片、圓柱體、擠出物、環或中空圓柱體、星形等形狀，更佳為球體形狀。此等成形體尺寸通常在0.5 mm至25 mm範圍內變化。較佳使用具有球體直徑為1.0至6.0 mm、更佳為2.5至5.5 mm的催化劑球體。根據本發明較佳蛋殼催化劑，活性金屬的分散度較佳為30%至60%、更佳為30%至50%。活性金屬分散度的量測方法本身為熟習該項技術者習知，例如經由脈衝化學吸著，其中貴金屬分散物(比金屬表面積、微晶尺寸)係藉由CO脈衝方法(DIN 66136(1-3)確定。

【0220】 根據本發明的較佳蛋殼催化劑，活性金屬的表面積較佳為0.2至0.8 m²/g、更佳為0.3至0.7 m²/g。活性金屬表面積的量測方法本身為熟習該項技術者習知。

【0221】 根據本發明的較佳蛋殼催化劑係例如藉由首先用包含活性金屬化合物前驅物之溶液浸泡載體材料一次或一次以上、乾燥，然後還原所得固體加以製備。個別方法步驟本身為熟習該項技術者習知，且描述於WO 2011/082991。

【0222】 使用途催化劑4作為氫化催化劑為本發明方法進一步特佳的具體實例。

催化劑5：

【0223】 根據WO 2004/046078，根據本發明同樣合適者為催化劑5，其具

有在中孔載體上的活性金屬。催化劑5包含沉積在包含一或多種有序中孔材料的催化劑載體材料上的一或多種催化活性金屬(諸如鉑、鈀、鈳或其混合物)。WO 2004/046078內容以引用方式全文納入本文中。

催化劑6：

【0224】 根據US 7,893,295，根據本發明同樣合適者為催化劑6，其具有在中孔載體上的活性金屬。其中指定的催化劑包含沉積在包含一或多種有序中孔材料的催化劑載體材料上的一或多種催化活性金屬(諸如鉑、鈀、鈳或其混合物)。US 7,893,295內容以引用方式全文納入本文中。

催化劑7：

【0225】 根據DE 10225565，根據本發明同樣合適者為中孔金屬/載體催化劑7。此催化劑包含在載體材料上或內的至少一種第8族金屬，載體材料具有25至50 nm的平均孔直徑及大於30 m²/g的比表面積。DE 10225565內容以引用方式全文納入本文中。

催化劑8：

【0226】 根據DE 10146847，根據本發明同樣合適者為以鎳/鋅為基礎的催化劑8。DE 10146847內容以引用方式全文納入本文中。

催化劑9：

【0227】 根據WO 04/009526，根據本發明同樣合適者為在二氧化鈦載體上的微孔金屬催化劑9。WO 04/009526內容以引用方式全文納入本文中。

【0228】 氫化溫度較佳為50至250°C、更佳為70至200°C、特別90至150°C範圍內。

【0229】 氫化絕對壓力較佳為50至330 bar範圍內、更佳為200至300 bar範圍內、特別為220至270 bar範圍內。

【0230】 本發明方法可以連續或不連續方式進行，方法較佳以連續方式進

行。

【0231】 苯多羧酸酯較佳以涓流(trickle)模式或液相模式在固定床催化劑上氫化。在涓流模式中，使反應器中的液體反應介質涓流到設置在反應器中的催化劑床上，並在催化劑上形成薄液體膜。當以液相模式運作時，將含氫氣體導入充滿液體反應介質的反應器中，氫氣以上升的氣泡通過催化劑床。

【0232】 可以與待氫化的反應物溶液同向流或逆流將含氫氣體引導通過催化劑。氫化亦可以批次模式不連續地進行。

【0233】 在連續方法方案中，催化劑每小時空間速度較佳為0.05至120 kg (苯多羧酸) / (L(催化劑) x h)、更佳為0.5至12 kg (苯多羧酸) / (L(催化劑) x h)。

【0234】 本發明方法可以在無或有溶劑或稀釋劑之下進行，意指無需在溶液中進行該方法。

【0235】 然而，較佳使用溶劑或稀釋劑。所用溶劑或稀釋劑可為任何合適的溶劑或稀釋劑。此處的選擇並不重要，只要所用溶劑或稀釋劑能夠與至少一種苯多羧酯形成均質溶液。

【0236】 例如，溶劑或稀釋劑亦可包含水。例如，溶劑或稀釋劑係選自由以下組成之群組：直鏈或環醚(例如四氫呋喃或二噁烷)、脂族醇(其中烷基較佳具有1至10個碳原子、特別3至6個碳原子)，例如異丙醇、正丁醇、異丁醇、正己醇及其混合物。

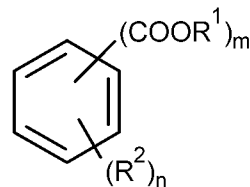
【0237】 溶劑或稀釋劑所用的量並未特別受限，可視需要自由選擇，儘管該等量較佳導致用於氫化的至少一種苯多羧酸酯為10%至70重量%的溶液。

【0238】 更佳地，本發明方法的全文中，氫化中形成的產物，即相應環己烷多羧酸酯，作為溶劑使用，視需要與其他溶劑或稀釋劑一起使用。在每種情況下，方法中形成的一部分產物可與未經氫化的苯多羧酸酯混合。以用於氫化的化合物重量計，較佳混合1至30倍、較佳5至20倍、特別5至10倍作為溶劑或稀釋劑

的反應產物的量。

【0239】 本發明方法通常以1至500 m/h的表面速度進行；本發明方法較佳以5至300 m/h的表面速度進行；本發明方法更佳以10至180 m/h的表面速度進行。

【0240】 本發明進一步提供組成物，其包含至少一種通式(II)苯多羧酸酯



(II)

其中

m 為2、3或4，

n 為0、1、2或3，

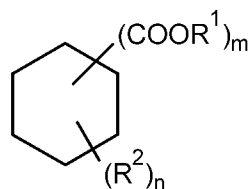
R^1 獨立地為直鏈或分支鏈 C_4 - C_{12} -烷基，及

R^2 獨立地為直鏈或分支鏈 C_1 - C_4 -烷基，

以及以組成物總重量計1至500 ppm重量的至少一種通式 R^1 - O - R^1 的醚。

【0241】 本發明進一步提供組成物，其包含二異壬基鄰苯二甲酸酯及以組成物總重量計10至500 ppm重量的二異壬基醚。

【0242】 本發明進一步提供組成物，其包含至少一種通式(I)環己烷多羧酸酯



(I)

其中

m 為2、3或4，

n 為0、1、2或3，

R^1 獨立地為直鏈或分支鏈 C_4 - C_{12} -烷基，及
 R^2 獨立地為直鏈或分支鏈 C_1 - C_4 -烷基，
以及以組成物總重量計1至1000 ppm重量的至少一種通式 R^1 -O- R^1 的醚。

【0243】 本發明進一步提供組成物，其包含二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯及以組成物總重量計10至1000 ppm重量的二異壬基醚。

【0244】 本發明進一步提供如以上定義的環己烷多羧酸酯組成物作為塑化劑的用途，較佳作為聚氯乙烯的塑化劑。

【0245】 本發明進一步提供如以上定義的環己烷多羧酸酯組成物用於人類接觸的產物的用途，較佳於兒童玩具、食物包裝或醫療物件的用途。

【0246】 圖1顯示本發明方法的具體實例。精餾塔R中，將作為進料3的粗製酯入料於汽提區段A與精餾區段V之間。粗製酯基本上由一或多種苯多羧酯、 C_4 - C_{12} 單烷醇、二-(C_4 - C_{12} -烷基)醚及水組成。汽提區段A中，以逆流方式將含蒸氣的氣流2(下文中亦稱為蒸氣)入料於塔底上方。在塔底抽取底部產物1。底部產物1基本上由相較於進料具有耗盡比例的二-(C_4 - C_{12} -烷基)醚的苯多羧酸酯、 C_4 - C_{12} 單烷醇及水組成。蒸氣2流經汽提區段A，然後流經精餾區段V，將來自進料3的醇、醚及水帶進蒸汽相2。在塔頂部抽取蒸汽4。蒸汽4為包含蒸氣、二-(C_4 - C_{12} -烷基)醚及 C_4 - C_{12} 單烷醇的混合物，也可含有少量苯多羧酸酯及其他組分。蒸汽4至少部分地在蒸汽冷凝器B內冷凝，且作為蒸汽冷凝物5入料至相分離容器S。相分離容器S中，在底部區域抽取基本上包含水的水相6。在那之上，抽取基本上包含二-(C_4 - C_{12} -烷基)醚及 C_4 - C_{12} 單烷醇的有機相7。從相分離容器S抽取的有機相7被分成排放流9及冷凝物回流物流8。將冷凝物回流物流8入料至精餾區段V上方的精餾塔R頂部，使得其以逆流於蒸氣2被導引。

【0247】 從相分離容器S抽取的水相6可以合適地被處理或視需要回收至後處理方法。排放流9可以合適地被處理或送至合適用途。

【0248】 圖2顯示本發明方法的進一步具體實例。精餾塔R中，將作為進料3的粗製酯入料於汽提區段A與精餾區段V之間。汽提區段A中，以逆流方式將蒸氣2入料於塔底上方。在塔底抽取底部產物1。蒸氣2流經汽提區段A，然後流經精餾區段V，將來自進料3的醇、醚及水帶進蒸汽相。在塔頂部抽取蒸汽4。蒸汽4至少部分地在蒸汽冷凝器B內冷凝，且作為蒸汽冷凝物5入料至相分離容器S。相分離容器S中，在底部區域抽取水相6。從相分離容器S抽取的水相6可以合適地被處理或視需要回收至後處理方法。

【0249】 相分離容器S中，經由水相6抽取有機相7。有機相7被分成回流物流8及子流10。將回流物流8入料至精餾區段V上方的精餾塔R頂部，使得其以逆流於蒸氣2被導引。

【0250】 子流10被送至塔底上方的蒸餾塔D。蒸餾塔D的底部中，抽取基本上包含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚、C₄-C₁₂單醇及/或苯多羧酸酯的排放流9'。排放流9'可以合適地被處理或送至合適用途。

【0251】 在蒸餾塔D頂部，抽取含醇氣相且至少部分地在冷凝器K中冷凝。含醇氣相以及C₄-C₁₂單烷醇可以包含少量水及二-(C₄-C₁₂-烷基)醚。一部分獲得的醇冷凝物12作為冷凝物回流物流13被回收至蒸餾塔D頂部。其餘醇冷凝物作為冷凝物抽取流14被排放，且可以部分或全部回收至苯多羧酸與至少一種C₄-C₁₂單烷醇的酯化反應。

【0252】 圖3顯示本發明方法的進一步具體實例。此為連結至具有有機相蒸餾分離的圖2所示變項之替代模式。精餾塔R中，將作為進料3的粗製酯入料於汽提區段A與精餾區段V之間。汽提區段A中，以逆流方式將蒸氣2入料於塔底上方。在塔底抽取底部產物1。蒸氣2流經汽提區段A，然後流經精餾區段V，將來自進料3的醇、醚及水帶進蒸汽相。在塔頂部抽取蒸汽4。蒸汽4至少部分地在蒸汽冷凝器B內冷凝，且作為蒸汽冷凝物5入料至相分離容器S。相分離容器S中，

在底部區域抽取水相6。從相分離容器S抽取的水相6可以合適地被處理或視需要回收至後處理方法。

【0253】 相分離容器S中，經由水相6抽取有機相7。有機相7被送至底部上方的蒸餾塔D。蒸餾塔D的底部中，抽取基本上包含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚及可以添加水、C₄-C₁₂單醇及/或苯多羧酸酯的排放流9'。排放流9'可以合適地被處理或送至合適用途。

【0254】 在蒸餾塔D頂部，抽取含醇氣相且至少部分地在冷凝器K中冷凝。含醇氣相以及C₄-C₁₂單烷醇可以包含少量水及二-(C₄-C₁₂-烷基)醚。一部分獲得的醇冷凝物12以冷凝物回流物流13被回收至蒸餾塔D頂部。將以回流物流8'的其他部分其餘醇冷凝物12入料至精餾區段V上方的精餾塔R頂部，使得其以逆流於蒸氣2被導引。其餘部分醇冷凝物12以冷凝物抽取流14被排放，且可以部分或全部被回收至苯多羧酸與至少一種C₄-C₁₂單烷醇的酯化反應。

實施例

【0255】 實施例1

【0256】 粗製酯進入汽提塔的人口溫度的影響

【0257】 根據圖1，以13 000 kg/h的進料速率將粗製二異壬基鄰苯二甲酸酯作為進料入料至精餾塔(汽提塔)的汽提區段與精餾區段之間。粗製酯進一步包含二異壬醇、二異壬基醚及水。汽提塔在絕對壓力50 mbar操作。在塔底上方，以與粗製酯逆流方式以4 bar壓力將蒸氣入料，且用以粗製酯計3重量%的蒸氣汽提粗製酯。粗製酯進入塔的人口溫度首先保持固定在185°C，然後經過多個步驟後提高至195°C。在塔頂部，蒸汽被抽取、冷凝及排放。冷凝蒸汽未回收至塔頂部。確定底部產物中二異壬基醚含量。圖4顯示底部產物中的二異壬基醚含量，視粗製酯的人口溫度而定。顯示藉由提高粗製酯進入塔的人口溫度，可將底部產物中的二異壬基醚含量由約600-800 ppm重量明顯地減少至約400 ppm重量。

【0258】 實施例2：

【0259】 將二異壬基鄰苯二甲酸酯(DINP)氫化成為二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯(DINCH)

【0260】 本發明氫化1所用原料為來自實施例1批料的二異壬基鄰苯二甲酸酯，其中由於汽提溫度升高，二異壬基醚含量為500 ppm重量。氫化V1為比較性實驗，其中所用原料為來自實施例1批料的二異壬基鄰苯二甲酸酯，其中由於汽提溫度較低，醚濃度為590 ppm重量。用於所有實驗的氫化催化劑為巨孔/中孔氧化鋁載體上的鈦催化劑，係根據DE 19624485 A1第7頁第36-47行的催化劑製備實施例所製備。催化劑的鈦含量為0.5%。

【0261】 氫化在3個反應器級聯中進行(內徑1 m，長度20 m)。第一反應器作為具有循環的主反應器操作，即來自第一反應器的排放部分回收至第一反應器的入口。最後2個反應器作為後反應器操作而直接通過。每個反應器被加入9000 kg催化劑。

【0262】 氫化係在純氫氣下進行。選擇進料，使得主反應器中催化劑每小時空間速度(kg(二異壬基鄰苯二甲酸酯)/L(催化劑)·h)達到下表指定的值。選擇回收速率，使得主反應器中的表面速度具有表1中指定的值。以壓力調節方式提供表1指定壓力的氫氣。反應溫度同樣地指定於表1。

【0263】 表1：氫化實驗

編號	主反應器				後反應器 1			後反應器 2			壓力 反應器 [bar]
	A	B	C	D	A	B	C	A	B	C	
V1	9.8	160	123	10	3.0	52	138	1.3	23	117	250
1	9.8	160	123	10	3.0	52	138	1.3	23	117	250

A) 催化劑每小時空間速度： $\text{kg}(\text{二異壬基鄰苯二甲酸酯})/(\text{L}(\text{催化劑})\text{h})$

B) 表面速度： $\text{m}^3(\text{二異壬基鄰苯二甲酸酯})/(\text{m}^2(\text{反應器截面積})\text{(h)})$

C) 溫度[°C]

D) 回收速率： $\text{氫化產物回收}(\text{kg}) / \text{二異壬基鄰苯二甲酸酯}(\text{kg})$

【0264】 藉由以下GC方法所用二異壬基鄰苯二甲酸酯及獲得的二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯進行分析：

塔： DB-1 30m (100%二甲基聚矽氧烷)，ID 0.32 mm，

FD 0.25 μm

檢知器： 火焰離子化檢知器(FID)

溫度程式： 起始溫度80°C，保持時間1 min，以5°C/min加熱至300°C，保持時間15 min

注射體積： 0.2 μL

入口溫度： 300°C

檢知器溫度： 320°C

停留時間：

異壬醇：4 – 9.5 min

二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯(DINCH)：32.5 - 43 min

【0265】 表2a及2b：氫化實驗結果

	二異壬基鄰苯二甲酸酯 (DINP)	二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯 (DINCH)		
編號	二異壬基醚 [重量%的] ^{a)}	DINCH [重量%]	二異壬基醚 [重量%]	其他總量 [重量%]
V1	0.059	99.84	0.113	0.047
1	0.050	99.82	0.082	0.098

a) 以GC面積%確定

【0266】

編號	二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯 (DINCH)			
	水[重量%的]	酸價[mg KOH/g]	Pt/Co色數	剩餘芳香族 (DINP) [ppm]
V1	0.019	0.03	3	4
1	0.013	0.01	4	2

【0267】 實驗顯示，藉由本發明的方法，具有低含量二異壬基醚的二異壬基鄰苯二甲酸酯在使用在巨孔/中孔氧化鋁載體上的鈦催化劑經由氫化而提供具有含量二異壬基醚不大於0.1重量%的二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯 (DINCH)。實驗同樣顯示，藉由本發明氫化方法，具有提高二異壬基醚含量的二異壬基鄰苯二甲酸酯提供具有不欲的大於0.1重量%的高含量二異壬基醚的二異壬基環己烷-1,2-二羧酸酯(DINCH)。

【0268】 實施例3

【0269】 根據圖1，將粗製二異壬基鄰苯二甲酸酯作為進料以20 000 kg/h 進料速率連續入料至汽提塔。粗製酯進入塔的人口溫度為185°C。汽提塔在50 mbar絕對壓力操作。在塔底上方，以與粗製酯逆流方式以4 bar壓力將蒸氣入料，且用以粗製酯計3重量%的蒸氣汽提粗製酯。冷凝蒸汽在相分離容器中被分離成水相及有機相。在每一種情況下，水相經處理。直到第8日，有機相亦從相分離容器完全被抽取作為排放流。在8日內連續排放冷凝蒸汽，將底部產物中的二異壬基醚濃度從310 ppm重量減少至250 ppm重量。相應地，有機相中的二異壬基醚濃度亦減少。相較之下，有機相中價值產物 (DINP)濃度及蒸汽(餾出物)總量維持不變。

【0270】 在第28日及46日進行有機相200 kg/h的回流物流，並將其餘有機相回收至酯合成，明顯減少有機相中DINP的濃度。蒸汽(餾出物)的總量亦減少；同時在有機相及經汽提底部產物中二異壬基醚的量略增。此行為可重現。

【0271】 表3：操作實驗的結果

口	塔頂部的回流率	蒸汽排放或返回頂部且進入合成	餾出物速率	低沸物 ^{a)}	醚	高沸物	異壬醇	DINP	產物中的醚
	[kg/h]		[kg/h]	重量 %	重量 %	重量 %	重量 %	重量 %	ppm 重量
0	0	處置	171	1.4	3.3	0	71	23	310
1	0	處置	182	1.2	3	0	76	19	310
4	0	處置	183	0.9	2.56	0	77	19	280
5	0	處置	179	0.8	2.4	0	72	23	260
8	0	處置	179	0.9	2.24	0	77	20	250
28	200	合成	165	1.1	4.3	0	87.5	5.8	350
42	0	處置	190	1	2.2	0	72.5	23.8	200
44	0	處置	188	1	2.2	0	72.4	23.8	300
46	200	合成	150	1	3.6	0	89.5	4.8	320
49	0	處置	182	1.2	3.7	0	89.5	4.6	370
50	0	處置	200	0.9	2.5	0	73	22.6	280

a) 主要為C₉-烯

【0272】 實施例4：

【0273】 如實施例3描述，根據圖1粗製二異壬基鄰苯二甲酸酯在汽提塔中經處理。藉與冷凝蒸汽相分離獲得的一部分有機相作為回收物流流至汽提塔頂

部(200 kg/h)。其餘量的有機相交替地回收至酯合成或排放。藉此方法，底部產物中二異壬基醚的濃度可受控制且保持在300至400 ppm重量的所欲含量。因此，可以達到產物中低醚含量且同時明顯地減少排放蒸汽流中價值產物(DINP)的比例(見圖5)。

【0274】 實施例5

【0275】 實驗室規模的醚與醇之分離

【0276】 使用油加熱的2 L夾套容器，其配備攪拌器及頂部蒸餾塔(直徑30 mm、長度3.05 m、填充1.75 m的Sulzer DX及1.3 m的Montz A3-1000結構化填料)。塔具有頂部冷凝器，藉由冷凝器可以建立確定的回流，並且可以在減壓下蒸餾。

【0277】 首先將1.3 kg包含5.36重量%的水、1.15重量%的低沸物(壬烯、鄰苯二甲酸酐、酞內酯、苯甲酸、苯甲酸壬酯)、84.5重量%的異壬醇、3.5重量%的二異壬基醚、1.04重量%的其他中沸物及4.4重量%的DINP的混合物加入鍋中。

【0278】 在100 mbar減壓下進行蒸餾；經由塔內壓降控制供熱至容器且因此控制蒸餾溫度。將回流比率設定在2之值，塔內的壓降至2.5 mbar。

【0279】 混合物組分根據其沸點依序地被蒸餾掉。在實驗期間取樣每份20至30 g的餾出物樣品。總計取樣23個樣品，且藉由氣相層析法。樣品組成如表4所示。當塔底溫度達到180°C，結束蒸餾。容器中的殘留物藉由氣相層析法分析。經由蒸餾，可以將DINP/醚混合物從約7.9%濃縮至約84%。分離的餾出物為醇濃度大於95%的異壬醇/水混合物。此種醇可用於DINP的合成。

【0281】 表4：

【0282】 餾出物樣品及蒸餾結束時殘留塔底物之組成

【0283】

餾出物 樣品	水[重量 %]	低沸物 [重量%]	異壬醇 [重量%]	中沸物1 ^{a)} [重量%]	二異壬基 醚 [重量%]	中沸物2 ^{b)} [重量%]	DINP [重量%]
1	88.48	8.59	2.35	0.00	0.00	0.00	0.00
2	96.62	1.79	0.59	0.00	0.00	0.00	1.00
3	99.90	0.07	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01
4	46.39	22.36	31.87	0.04	0.00	0.00	0.30
5	1.14	15.01	83.77	0.07	0.00	0.00	0.01
6	1.83	3.72	94.11	0.17	0.00	0.00	0.16
7	1.19	1.39	97.17	0.16	0.00	0.00	0.10
8	1.42	0.46	97.77	0.15	0.00	0.00	0.21
9	0.89	0.05	98.38	0.21	0.00	0.01	0.46
10	0.78	0.04	98.53	0.65	0.00	0.00	0.00
11	1.72	0.03	96.31	1.94	0.00	0.00	0.00
12	1.00	0.02	96.62	2.28	0.00	0.00	0.00
13	0.40	0.01	96.91	2.69	0.00	0.00	0.00
14	0.14	0.01	96.84	3.01	0.00	0.00	0.00
15	0.06	0.00	99.26	0.68	0.00	0.00	0.00
16	0.03	0.00	99.46	0.50	0.00	0.00	0.00
17	0.03	0.00	99.59	0.39	0.00	0.00	0.00

18	0.03	0.00	99.64	0.33	0.00	0.00	0.00
19	0.04	0.01	99.40	0.55	0.00	0.00	0.01
20	0.04	0.00	99.69	0.19	0.00	0.00	0.06
21	0.02	0.00	99.86	0.11	0.00	0.00	0.00
22	0.02	0.00	99.89	0.08	0.00	0.00	0.02
23	0.04	0.01	99.86	0.09	0.00	0.00	0.01
塔底	0.01	0	6.25	8.44	34.92	0.61	49.75

a)低於二異壬基醚的沸點

b)高於二異壬基醚的沸點

【符號說明】

【0284】

A:汽提區段

B:蒸汽冷凝器

D:蒸餾塔

K:冷凝器

R:精餾塔

S:相分離容器

V:精餾區段

1:底部產物(酯)

2:含蒸氣的氣流(蒸氣)

3:進料(具有醇、醚、水的粗製酯)

4:蒸汽

5:蒸汽冷凝物

- 6:水相
- 7:有機相(醚、醇)
- 8:有機相(醚、醇)的回流
- 8':醇冷凝物的回流
- 9:有機相(醚、醇)排放流
- 9':醚排放流
- 10:有機相子流
- 11:含醇的氣相
- 12:醇冷凝物
- 13:冷凝物回流
- 14:醇冷凝物的抽取

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種用於後處理來自苯多羧酸與至少一種C₄-C₁₂單烷醇的酯化反應的粗製酯之方法，其中該粗製酯額外地包含

來自該至少一種C₄-C₁₂單烷醇的醚化的至少一種二-(C₄-C₁₂-烷基)醚，
視情況存在的該至少一種C₄-C₁₂單烷醇，及
視情況存在的水，

其中該粗製酯在至少一種質量傳遞設備中經受熱純化，其藉由將含蒸氣的氣流導入該質量傳遞設備底部區域，獲得富含至少一種苯多羧酸酯及耗盡至少一種二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的底部產物以及富含至少一種二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的蒸汽，

其中該蒸汽至少部分冷凝，且冷凝物分離為水相及有機相，其中有機相包含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚及C₄-C₁₂單烷醇，第一部分有機相以回流物流被回收至該粗製酯的熱純化中，且將第二部分的有機相排放。

【請求項2】如請求項1之方法，其中第三部分的有機相回收至苯多羧酸與至少一種C₄-C₁₂單烷醇的酯化反應。

【請求項3】如請求項1或2之方法，其中一部分該有機相的排放為批次或連續。

【請求項4】如請求項1或2之方法，其中底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量係藉由對至少一種以下操作變量實施控制干預：

該有機相回流物流的質量流，
回收至酯化反應的該有機相的質量流，
排放的該有機相的質量流。

【請求項5】如請求項4之方法，其中
該底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量目標值以及實際值與目標值的差異

上限及下限為固定的，

確定該底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量的實際值，

在達到實際值與目標值的差異上限時實施控制干預，直到該底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量已落入實際值與目標值的差異下限。

【請求項6】如請求項5之方法，其中該底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量目標值不大於1000 ppm重量。

【請求項7】如請求項5之方法，其中該底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量目標值不大於800 ppm重量。

【請求項8】如請求項5之方法，其中該底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量目標值不大於600 ppm重量。

【請求項9】如請求項5之方法，其中該底部產物中二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的含量目標值不大於500 ppm重量。

【請求項10】一種用於後處理來自苯多羧酸與至少一種C₄-C₁₂單烷醇的酯化反應的粗製酯之方法，其中該粗製酯額外地包含

來自該至少一種C₄-C₁₂單烷醇的醚化的至少一種二-(C₄-C₁₂-烷基)醚，

視情況存在的該至少一種C₄-C₁₂單烷醇，及

視情況存在的水，

其中該粗製酯在至少一種質量傳遞設備中經受熱純化，其藉由將含蒸氣的氣流導入該質量傳遞設備底部區域，獲得富含至少一種苯多羧酸酯及耗盡至少一種二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的底部產物以及富含至少一種二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的蒸汽，

其中蒸汽至少部分冷凝，冷凝物經分離成為水相及有機相，其中有機相包含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚及C₄-C₁₂單烷醇，將至少一部分有機相經受分離為富含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的餾分及富含C₄-C₁₂單烷醇的餾分，且部分或完全排放富含二-(C₄-

C₁₂-烷基)醚的餾分。

【請求項11】如請求項10之方法，其中一部分該有機相經受分離為富含二-(C₄-C₁₂-烷基)醚的餾分及富含C₄-C₁₂單烷醇的餾分，且其他部分的該有機相以回流物流回收至粗製酯的熱純化中。

【請求項12】如請求項10或11之方法，其中富含C₄-C₁₂單烷醇的餾分部分或全部以回流物流回收至粗製酯的熱純化中。

【請求項13】如請求項10或11之方法，其中富含C₄-C₁₂單烷醇的餾分部分或全部回收至苯多羧酸與至少一種C₄-C₁₂單烷醇的酯化反應。

【請求項14】如請求項10或11之方法，其中用於後處理的該粗製酯包含91%至99.8重量%的該至少一種苯多羧酸與至少一種C₄-C₁₂單烷醇的苯多羧酸酯，

0.05%至1重量%的至少一種二-(C₄-C₁₂-烷基)醚，

0.1%至5重量%的至少一種C₄-C₁₂單烷醇，及

0.05%至3重量%的水。

【請求項15】如請求項10或11之方法，其中熱純化係使用至少一種塔完成，該塔具有

該粗製酯的側進料，

該粗製酯進料點上方的精餾區段，

該精餾區段上方至少一部分冷凝蒸汽的回流進料，

塔的底部區域中的含蒸氣的氣流進料。

【請求項16】如請求項15之方法，其中該粗製酯進料點上方的精餾區段具有0至10個理論層板。

【請求項17】如請求項15之方法，其中該粗製酯進料點上方的精餾區段具有0至5個理論層板。

【請求項18】如請求項15之方法，其中該粗製酯進料點上方的精餾區段具有0至2個理論層板。

【請求項19】一種製備環己烷多羧酸酯方法，其中

- i) 提供來自苯多羧酸與至少一種C₄-C₁₂單烷醇的酯化反應的粗製酯，
- ii) 使步驟i)提供的該粗製酯經受如請求項1至18中任一項定義的後處理，相較於該粗製酯獲得二-(C₄-C₁₂-烷基)醚耗盡的苯多羧酸酯，
- iii) 使步驟ii)獲得的二-(C₄-C₁₂-烷基)醚耗盡的苯多羧酸酯在氫化催化劑存在下用含氫氣體經受氫化。

【請求項20】如請求項19之方法，其中步驟iii)所用氫化催化劑係選自催化劑，其包含至少一種元素週期表第VIII過渡族金屬作為活性金屬施用於載體，其中在每種情況下該載體的5%至50%孔體積係由大孔形成，大孔具有50 nm至10 000 nm範圍的孔直徑，且該載體的50%至95%孔體積係由中孔形成，中孔具有2至小於50 nm範圍的孔直徑，其中孔體積的總和達100%，及

蛋殼催化劑，其包含選自鈮、銻、鈹、鉑及其混合物之活性金屬經施用於包含二氧化矽的載體材料，其中該載體材料的孔體積為0.6至1.0 ml/g(由汞孔隙率確定)、BET表面積為280至500 m²/g、且至少90%存在的孔具有6至12 nm的直徑。

【發明圖式】

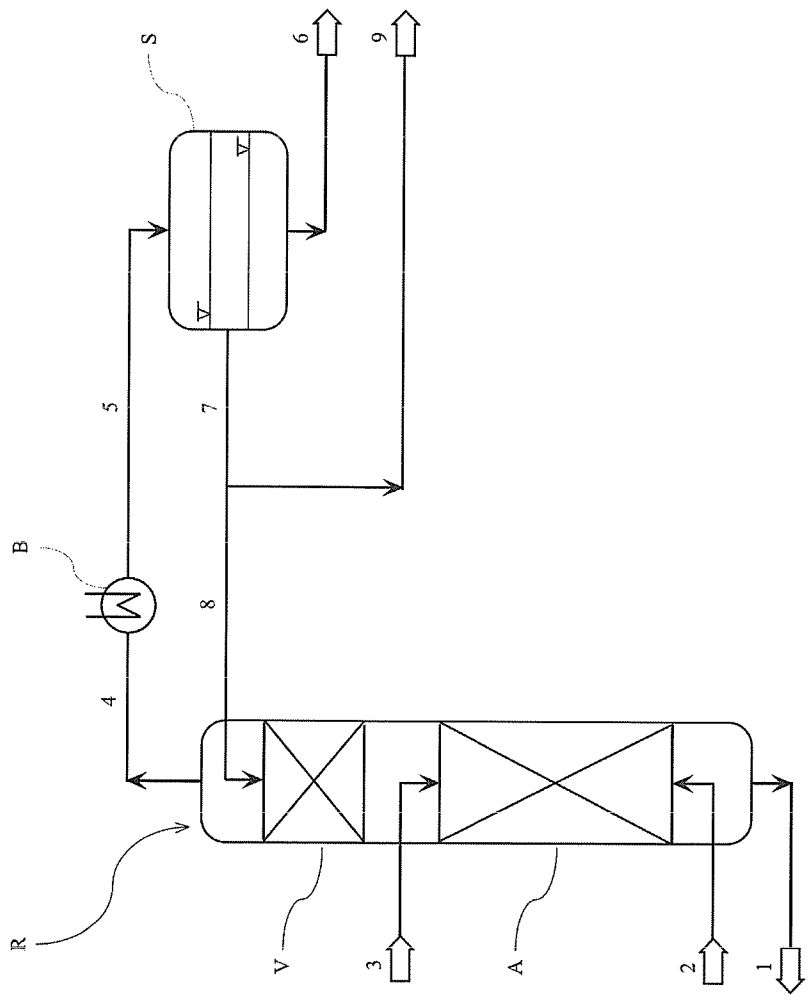


圖1

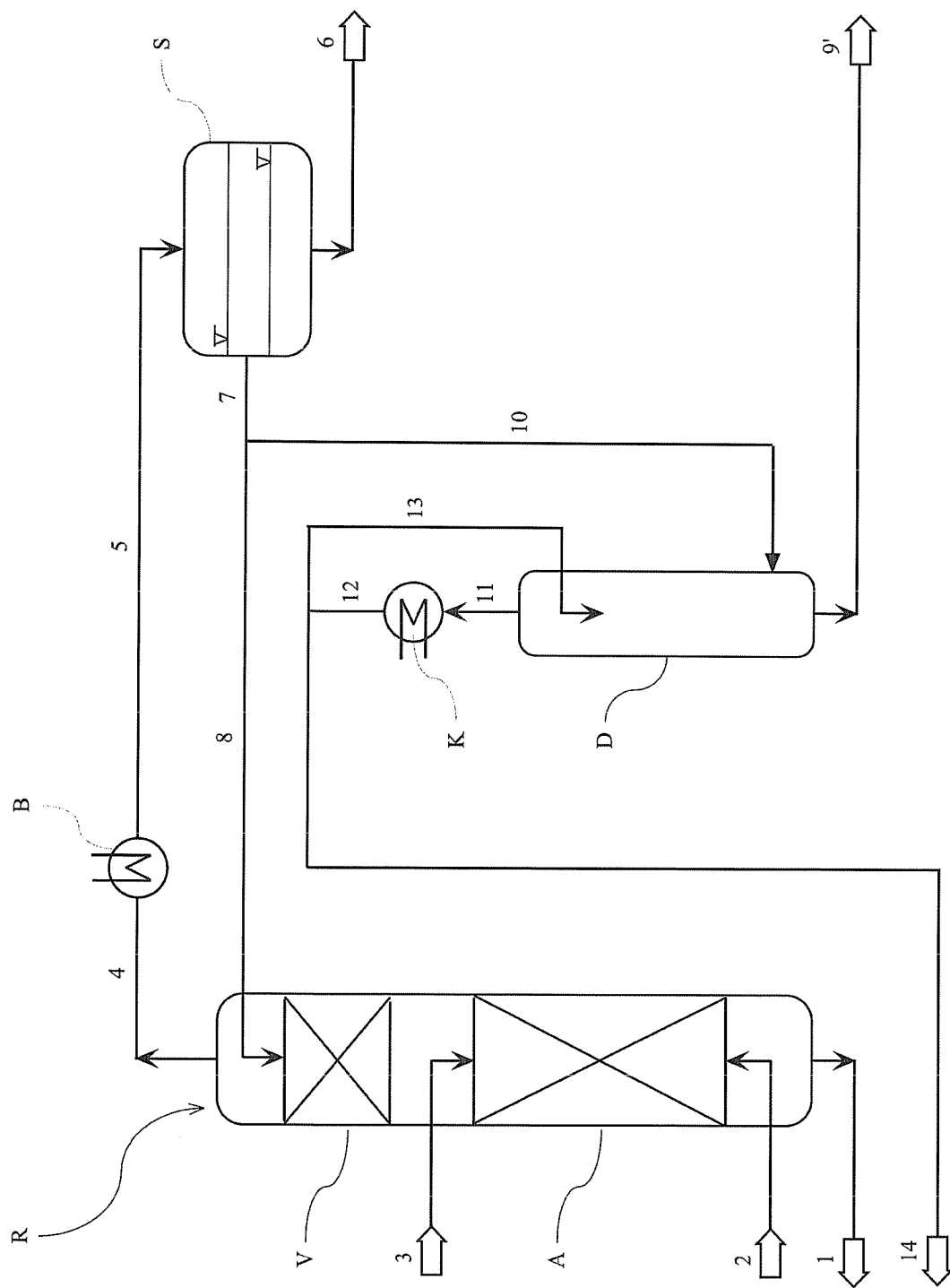


圖2

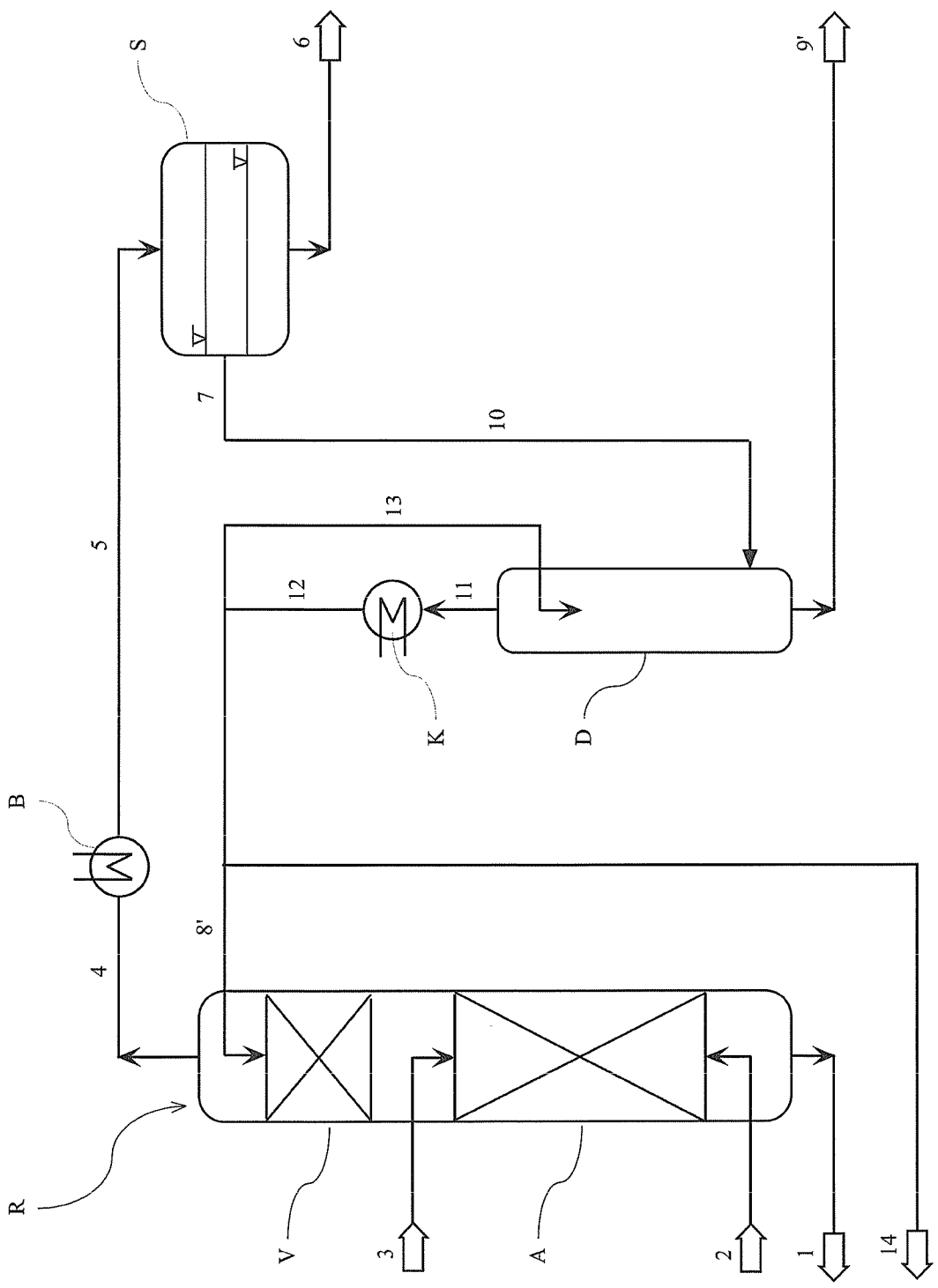


圖3

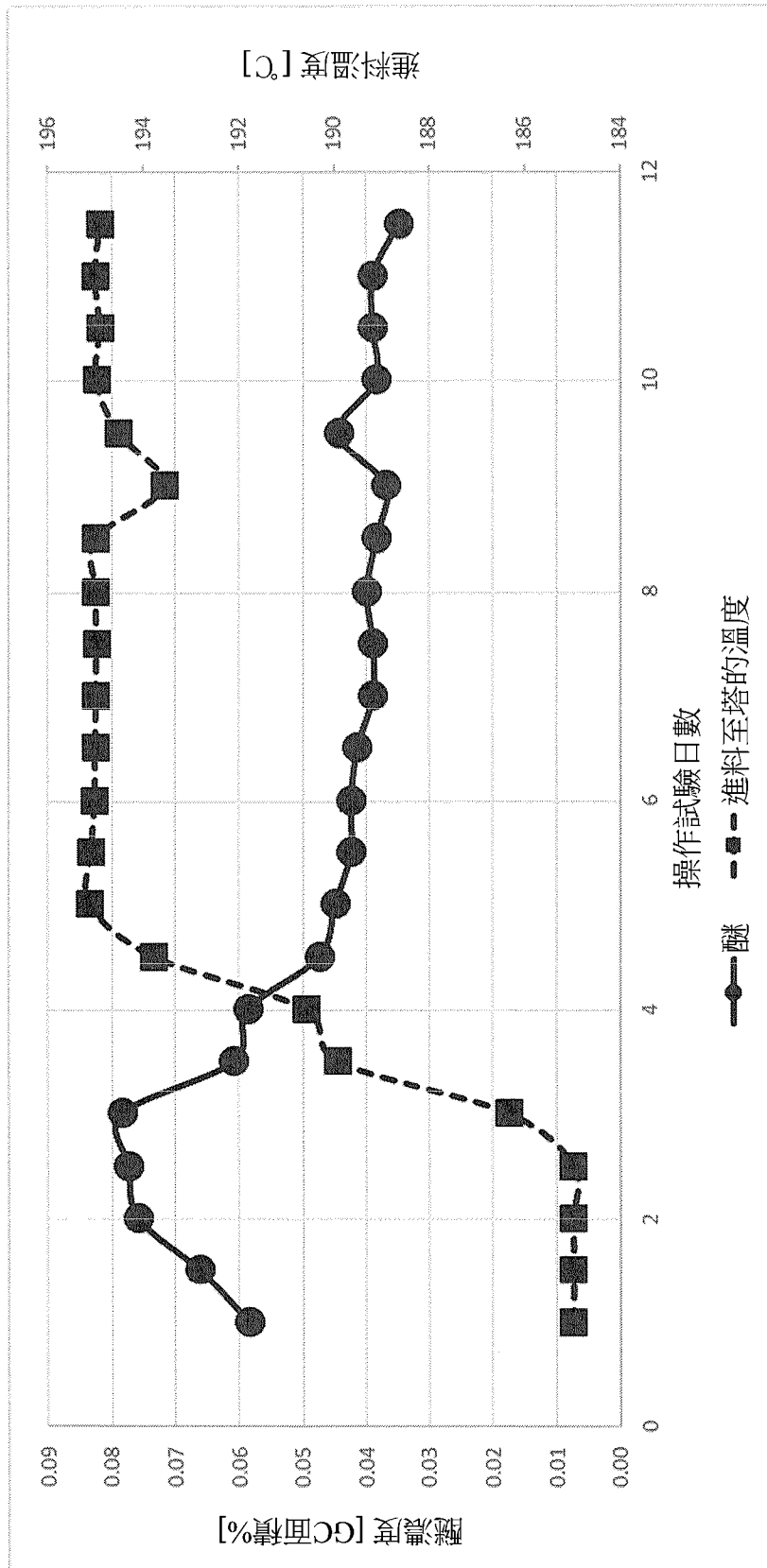


圖4

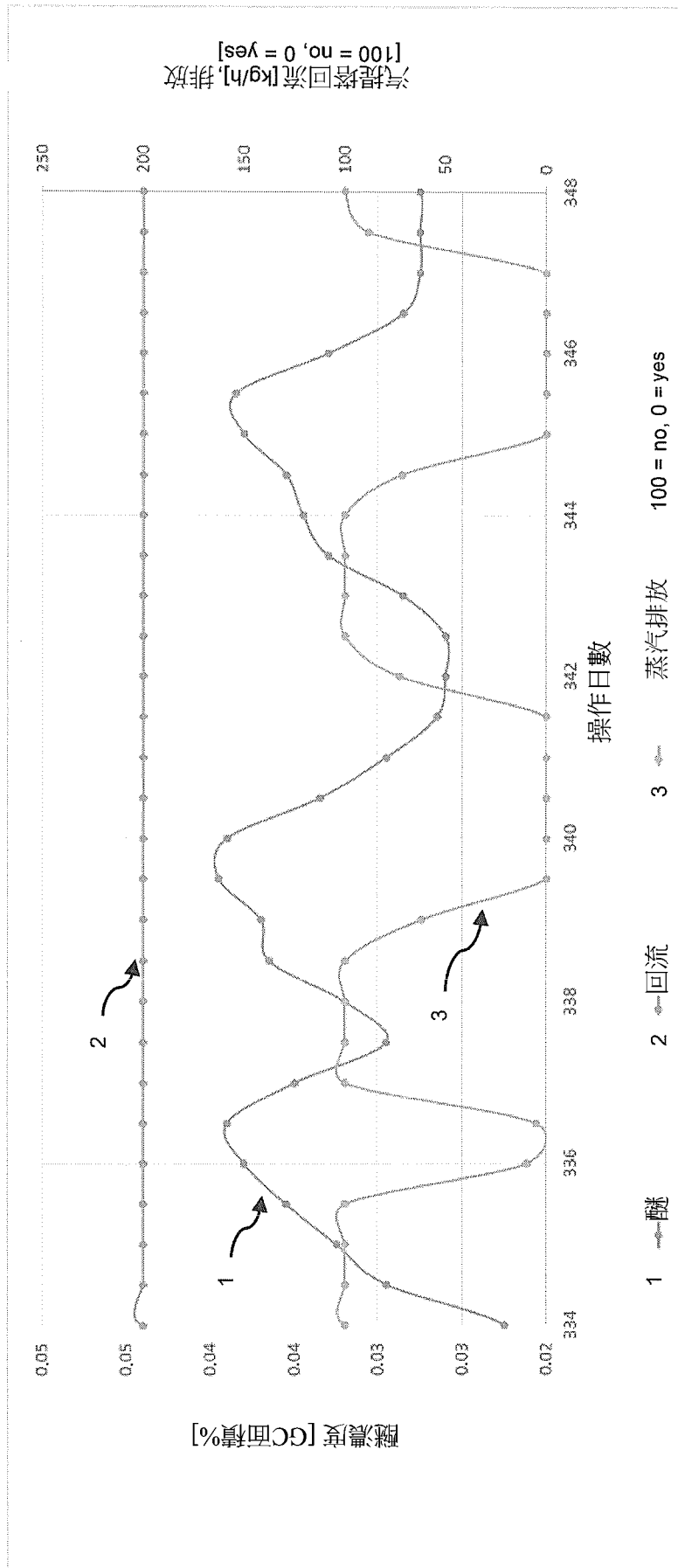


圖5