



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101300211 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 17

(21) 申请号 200680040819. 4

(22) 申请日 2006. 10. 25

(30) 优先权数据

317904/2005 2005. 11. 01 JP

373789/2005 2005. 12. 27 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/321215 2006. 10. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02007/052505 JA 2007. 05. 10

(73) 专利权人 旭化成化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 山口辰男 野田弘之 渡部彻

桐野俊也

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 田欣

(51) Int. Cl.

C07C 1/24 (2006. 01)

B01J 23/30 (2006. 01)

B01J 27/188 (2006. 01)

B01J 27/19 (2006. 01)

B01J 27/199 (2006. 01)

B01J 39/04 (2006. 01)

C07C 11/09 (2006. 01)

C07C 29/04 (2006. 01)

C07C 29/76 (2006. 01)

C07C 29/80 (2006. 01)

C07C 31/12 (2006. 01)

C22C 19/03 (2006. 01)

C22C 38/00 (2006. 01)

C22C 38/40 (2006. 01)

C22C 38/44 (2006. 01)

C07B 61/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 55-62031 A, 1980. 05. 10,

EP 255948 A2, 1988. 02. 17,

CN 1063863 A, 1992. 08. 26,

Jeanne L. Swecker, et al.. Alcohol

dehydration over model nonporous alumina

powder..《Journal of Catalysis》. 1990, 第 121

卷 (第 1 期), 196-201.

审查员 贾晓

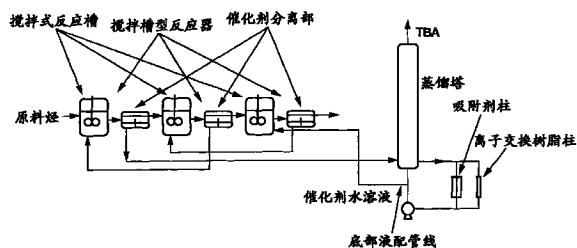
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 3 页

(54) 发明名称

异丁烯和叔丁醇的制造方法

(57) 摘要

本发明目的在于提供一种异丁烯的制造方法, 其是长期持续稳定地以高收率、高选择率由 TBA 制造异丁烯的方法, 此外, 还提供一种 TBA 的制造方法, 其是可以长期稳定地维持高反应活性, 并且可以长期连续运行, 并提高生产量的 TBA 制造方法。根据本发明, 公开了一种异丁烯的制造方法, 其特征在于, 使用 Na 含量换算为 Na_2O 是 0.6 重量%以下, Na 含量换算为 Na_2O_2 是 0.4 重量%以下, 并且比表面积为 $200 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ 的氧化铝催化剂, 并且使脱水分解的温度为 $200 \sim 450^\circ\text{C}$ 。



1. 一种异丁烯的制造方法,是以叔丁醇为原料,制造异丁烯的方法,其特征在于,包括使用 Na 含量换算为 Na_2O 是在 0.1 ~ 0.6 重量%的范围内, Si 含量换算为 SiO_2 是 0.4 重量%以下,并且比表面积为 $200 \sim 600\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝催化剂,在 $200 \sim 450^\circ\text{C}$ 的反应温度下,在气相下,进行脱水反应的工序。

2. 如权利要求 1 所述的异丁烯的制造方法,其特征在于,前述氧化铝催化剂,其催化剂中的总的细孔容积在 $0.1 \sim 0.5\text{cc/g}$ 的范围内,并且细孔半径为 **70Å** 以上的细孔具有的细孔容积在占总细孔容积的 60% 以上的范围内。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的异丁烯的制造方法,其特征在于,前述叔丁醇,是通过由含有异丁烯和正丁烯的烃混合物,并使用含有水和杂多酸催化剂的催化剂水溶液,选择性地使异丁烯水合,来制造叔丁醇的方法而制造的。

异丁烯和叔丁醇的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及使用具有特定物性的氧化铝催化剂作为催化剂,使叔丁醇(Tertiary butanol;以下,简称为“TBA”)脱水,以高收率、高选择率并且长期稳定地制造异丁烯的方法,以及由含有异丁烯和正丁烯的烯烃混合物和水,以高收率、高生产率并且长期稳定地连续制造 TBA 的方法。

背景技术

[0002] 异丁烯,作为异丁烯聚合物、甲基丙烯酸甲酯(MMA)的原料,在近年受到了关注,并且它是重要的工业原料。此外,由于异丁烯通常作为含有正丁烯等的 C4 烯烃混合物存在,因此必须从这些 C4 烯烃混合物中分离异丁烯。

[0003] 作为从 C4 烯烃混合物中分离异丁烯的制法之一,通过组合水合反应和脱水反应,来制造不含正丁烯的异丁烯。即,从 C4 烯烃混合物中选择性地水合异丁烯,并作为 TBA 回收而分离,将所得的 TBA 脱水,由此得到异丁烯的方法。此外,水合并回收分离的 TBA 也是重要的工业原料。特别是作为 MMA 的原料,由于可以不脱水而直接使用 TBA,因此近年来需求增大。

[0004] 形成原料的烯烃混合物,主要是从石脑油分解工序的 C4 馏分中,除去丁二烯而获得的以异丁烯和正丁烯为主成分的萃余液 1(惯用名“spentBB”)。或者,还有从重油的 FCC 分解所得到的含有丁烯类的 C4 馏分等。由于在任一种原料的情况下,都含有异丁烯和正丁烯,并且两者的沸点差接近 1℃以下,因此很难蒸馏分离,因此研究选择性地使异丁烯进行水合反应并反应分离的方法。

[0005] 在水合反应的方式中,有使用强酸性离子交换树脂的填充式固定床反应(例如,参见专利文献 1、专利文献 2 和专利文献 3)。该水合反应方法,由于催化剂是固定的,因此与催化剂的分离良好,另一方面,由于催化效率低,因此存在反应性低的缺点。已经公开了,使用适合于提高反应性和水合反应选择性的溶剂,循环反应液并在最适合循环的范围内进行的改良反应性的方法(例如,参见专利文献 4)。另一方面,已知有在均匀体系的水合反应中,以苯磺酸等为催化剂的方法(例如,参见专利文献 5)。还已知有以杂多酸水溶液作为催化剂并进行接触的方法(例如,参见专利文献 6、专利文献 7、专利文献 8 和专利文献 9)。在使用酸性离子交换树脂等的固定床反应中,还残留有下述应当改良的课题,即,需要使从反应器中排出的大部分生成物进行循环,不使反应原料的烃和水不混合,以及在固体时需要添加有机酸、作为反应生成物的 TBA 来作为用于提高与离子交换树脂的润湿性、提高催化效率的溶剂等。虽然杂多酸反应是反应性高并且对异丁烯的选择性也高的优异方法,但在整个过程中,并非完全没有问题,其还残留有一些问题,并需要进行改善(例如,参见专利文献 10、专利文献 11 和专利文献 12)。

[0006] 然而,在任一种制造方法中,在持续长期稳定地进行制造方面依然残留有问题。各种催化剂在初期也显示出优异的活性,但是会产生经年变化,即,在以年计的时间轴上催化剂活性微小地缓和地逐渐降低的现象,催化剂分离器的分离能力降低等现象,以及蒸馏塔

的分离性能降低等。作为其对策,通过废弃一部分用于长时间反应的催化剂,并追加新催化剂的方法等,来维持连续反应。从近年来的绿色化学的观点考虑,削减形成这些废弃物的量成为课题。

[0007] 此外,在脱水反应的方式中,过去,通常是使用硫酸等强酸而在均匀体系下进行的方法,但由于该方法使用强酸,因此腐蚀性高,需要耐腐蚀性的制造装置,并且由于脱水反应后排出的废硫酸的处理困难,因此不优选用作工业制造方法。近年来,为解决该问题的方法,已提出了一些以含有磺酸基的强酸性离子交换树脂作为催化剂,在不均匀体系下进行该脱水反应的方法。作为其中之一,公开了在使用离子交换树脂的固定床中,在 80 ~ 150℃ 的温度范围下使 TBA 脱水的方法。但是,在该方法中,当反应温度为 120℃ 以下时,由于 TBA 与异丁烯和水存在平衡关系,因此反应后的水的组成比率上升并且反应速度降低。因此,一次的转化率低,必须大量循环 TBA 和水,导致制造过程复杂化。此外,如果要在超过 120℃ 的温度下进行反应,则产生作为副反应的异丁烯的低聚化,导致收率降低。(例如,参见专利文献 13)

[0008] 另一方面,对于在气相下,在催化剂中使用固体酸的异丁烯的制造,也已知有很多方法。由于醇的脱水反应是大量吸热的反应,因此如专利文献 14 中所实施的那样,通常,在气相中,在 250℃ 以上的高温下进行反应。作为该脱水反应的特征,因生成的异丁烯的低聚化反应而导致二异丁烯等的生成,并且为了抑制该低聚化,优选在更高温度下的反应。然而,随着温度升高,碳在催化剂表面的析出加速,引起经时的催化剂活性降低,并且对长期稳定的工业生产带来坏影响。

[0009] 在通过醇脱水进行的烯烃制造中,在气相下使用固体酸催化剂的反应中,能够长期维持催化剂活性的催化剂的开发,在工业上具有重大意义,最近提出了一些方法。作为其中之一,已提出了在使碳数为 2 ~ 4 的低级醇脱水而制造低级烯烃的情况下,使用 γ -氧化铝作为催化剂的方法(例如,参见专利文献 15)。然而,根据专利文献 15 的记载,在实施例中的异丁烯制造方法中使用异丁醇作为原料,在以 TBA 为原料的情况下,无法预料形成怎样的结果。此外,为了实现目的,需要高压,并且对于实施例中的异丁烯收率,也无法满足。

[0010] 如上所述,在以往方法中,在液相中的较低温度下实施的方法、在气相中在高温下实施的方法的任一种,各自都存在问题。此外,关于气相下使用固体酸催化剂的方法,现状是如关于前述专利文献 15 的描述的那样,目前还没有提出关于在气相下使用固体酸催化剂并由 TBA 制造异丁烯的方法中能够长期维持催化剂活性的催化剂的提案。

[0011] 专利文献 1:特开昭 56-10124 号

[0012] 专利文献 2:特公昭 56-2855 号

[0013] 专利文献 3:特开昭 55-64534 号

[0014] 专利文献 4:特开平 11-193255 号

[0015] 专利文献 5:特开昭 55-51028 号

[0016] 专利文献 6:特开昭 54-160309 号

[0017] 专利文献 7:特开昭 55-7213 号

[0018] 专利文献 8:特开昭 55-62031 号

[0019] 专利文献 9:特公昭 58-39806 号

[0020] 专利文献 10:特开 2000-44497 号

- [0021] 专利文献 11 :特开 2000-43242 号
[0022] 专利文献 12 :特开 2000-44502 号
[0023] 专利文献 13 :特开昭 58-116427 号
[0024] 专利文献 14 :特公昭 48-10121 号
[0025] 专利文献 15 :特开平 4-300840 号

发明内容

[0026] 本发明的目的在于提供以氧化铝为催化剂,长期持续稳定地以高收率、高选择率,由 TBA 制造异丁烯的方法;以及以酸为催化剂,从含有异丁烯和正丁烯的烃混合物中选择性地水合异丁烯,并连续长期稳定地制造 TBA 的方法。

[0027] 本发明者们在通过经济的方法开发由 TBA 制造异丁烯的方法时,着眼于在气相下使用固体酸催化剂,进行了深入研究。然而众所周知的是,在脱水反应条件下,引起经时的催化剂活性降低的在催化剂表面的碳的析出,依赖于固体酸的酸强度,并且酸强度越强,则生成的异丁烯越产生环化、脱氢、氢转移反应等,从而促进碳析出。硅铝(silica alumina)等通常为强酸性的固体酸,虽然其初期活性高,但由于碳析出,其经时的活性降低是显著的。因此,对于通常为弱酸性的氧化铝催化剂,使用催化剂中 Na 等杂质的含量、比表面积、细孔容积不同的催化剂,进行了具体研究,结果惊奇地发现经过长时间也未产生碳析出,维持了高活性,并且对异丁烯的选择率也高。

[0028] 此外,在 TBA 的制造中,如果进行长时间运行,则由于虽然缓慢,但是反应活性的下降、催化剂分离特性的恶化、蒸馏塔的分離能力的下降随着反应时间而出现的现象,因此存在有必须通过不定期地停机,替换一部分催化剂等来恢复反应性、运转性的课题。本发明者们为了实现长期稳定运行,并且为了彻底的分析和解决这些现象,进行了研究。结果发现,在 TBA 的制造中,催化剂活性降低的原因、催化剂分离的恶化、蒸馏塔分离性能的降低,是由于蓄积性杂质,并且基于该发现,完成了本发明。

[0029] 即,在本发明的第一方式中,提供了

[0030] 一种异丁烯的制造方法,是以叔丁醇为原料,制造异丁烯的方法,其特征在于,包括使用氧化铝催化剂,在 200 ~ 450℃ 的反应温度、气相下进行脱水反应的工序,所述氧化铝催化剂的 Na 含量换算成 Na₂O 在 0.1 ~ 0.6 重量% 的范围内, Si 含量换算成 SiO₂ 在 0.4 重量% 以下,并且比表面积为 200 ~ 600m²/g;

[0031] 如 [1] 所述的异丁烯的制造方法,其特征在于,前述氧化铝催化剂,催化剂中的总的细孔容积在 0.1 ~ 0.5cc/g 的范围内,并且细孔半径为 **70Å** 以上的细孔具有的细孔容积在占总细孔容积的 60% 以上的范围内;

[0032] 如 [1] 或 [2] 所述的异丁烯的制造方法,其特征在于,前述叔丁醇是通过由含有异丁烯和正丁烯的烃混合物,使用含有水和杂多酸催化剂的催化剂水溶液,选择性地使异丁烯水合,来制造叔丁醇的方法而制造的。

[0033] 此外,在本发明的第二方式中,提供了

[0034] 一种叔丁醇的连续制造方法,是由含有异丁烯和正丁烯的烃混合物,使用含有水和催化剂的催化剂水溶液选择性地使异丁烯水合,从而连续制造叔丁醇的方法,其特征在

于,包括下述工序:

[0035] 使用使前述烃混合物、前述催化剂和叔丁醇中的至少一种进行循环的循环体系,使前述至少一种进行循环的工序,和

[0036] 从该循环体系中除去一部分蓄积性杂质的工序;

[0037] 如[4]所述的制造方法,其特征在于,在前述除去蓄积性杂质的工序中,使用多孔质吸附剂和/或离子交换树脂;

[0038] 如[4]或[5]所述的制造方法,其特征在于,前述多孔质吸附剂的细孔半径在0.5~500nm的范围内;

[0039] 如[4]~[6]中任一项所述的制造方法,其特征在于,前述催化剂是以哈密特酸度函数 H_o 计, $H_o \leq -5.6$ 所表示的强酸或强酸盐;

[0040] 如[4]~[7]中任一项所述的制造方法,其特征在于,前述催化剂是杂多酸;

[0041] 如[8]所述的制造方法,其特征在于,前述杂多酸选自磷钼酸、磷钼钒酸、磷钨酸、磷钨钒酸、硅钨酸以及它们的盐,它们各自单独使用或2种以上杂多酸混合使用;

[0042] 如[5]所述的制造方法,其特征在于,前述离子交换树脂是阳离子交换树脂;

[0043] 如[4]~[10]中任一项所述的制造方法,其特征在于,包括一边将前述催化剂水溶液和前述烃混合物按照形成对流那样进行供给,一边使其反应的工序;

[0044] 如[4]~[11]中任一项所述的制造方法,其特征在于,进一步包括连续或不连续地添加氧化剂的工序。

[0045] 进一步,在本发明的第三方式中,提供了

[0046] 一种叔丁醇的连续制造装置,具有

[0047] 至少一个搅拌槽型反应器;

[0048] 与前述搅拌槽型反应器连接的蒸馏塔;

[0049] 与前述搅拌槽型反应器和/或前述蒸馏塔连接,并除去杂质的分离器;和

[0050] 使前述分离器与前述搅拌槽型反应器和/或前述蒸馏塔连通的底部液配管;

[0051] 如[13]所述的叔丁醇的连续制造装置,其特征在于,前述搅拌槽型反应器具有催化剂分离器;

[0052] 如[14]所述的叔丁醇的连续制造装置,其特征在于,前述分离器与前述催化剂分离器连通;

[0053] 如[13]~[15]所述的叔丁醇的连续制造装置,其特征在于,前述分离器具有吸附剂柱和/或离子交换树脂柱;

[0054] 如[13]~[16]中任一项所述的叔丁醇的连续制造装置,其特征在于,前述搅拌槽型反应器是一边将催化剂水溶液和原料烃混合物按照形成对流那样进行供给,一边使其反应的对流型反应器;

[0055] 如[13]~[17]中任一项所述的叔丁醇的连续制造装置,其特征在于,在前述连续制造装置中,与催化剂接触的部位的材质,由至少含有17~21%的Cr和8~14%的Ni,并且C为0.10%以下的不锈钢构成;

[0056] 如[18]所述的叔丁醇的连续制造装置,其特征在于,前述催化剂是杂多酸。

[0057] 根据本发明,对于异丁烯的制造方法,可以长期稳定地以高收率、高选择率由叔丁醇制造异丁烯。此外,对于叔丁醇的制造方法,提供了一种通过长期稳定地,维持高反应活

性而可以长期连续运行,且生产量提高的叔丁醇的制造方法。进一步,可以大幅削减催化剂损失,以及随着运行停止而导致的生产损失,并且可以实现废弃物的削减,以及节能。

具体实施方式

[0058] 以下,通过列举本发明的实施例和比较例,进一步详细说明本发明,但它们是例示性的,本发明并不限于以下的具体例子。本领域技术人员可以对以下所示的实施例进行各种改变而实施本发明,并且这种改变也包含在本申请权利要求的范围内。

[0059] 本发明的一种方式,涉及以叔丁醇(以下,称为“TBA”)为原料,在气相下通过脱水反应来制造异丁烯的方法。

[0060] 本发明的异丁烯的制造中所用的催化剂,是以 γ 型晶体结构为主成分的氧化铝。氧化铝催化剂中的 Na 含量,换算为 Na_2O 为 0.1 ~ 0.6 重量%,优选为 0.1 ~ 0.5 重量%,更优选为 0.1 ~ 0.4 重量%的范围,其 Si 含量,换算为 SiO_2 ,为 0.4 重量%以下,优选为 0.3 重量%以下,更优选为 0.2 重量%以下,并且比表面积为 $200 \sim 600\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $250 \sim 600\text{m}^2/\text{g}$,且更优选为 $300 \sim 600\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0061] 异丁烯的制造中所用的氧化铝催化剂,在该脱水反应中特别有效的原因,推测是由于具有最适合于脱水反应活性的酸性质,但如果氧化铝催化剂中所含的 Na 量增加,则催化剂表面的酸性位点被中和,脱水反应收率显著下降。与此相对,当氧化铝催化剂中存在作为杂质的 SiO_2 时,随着 Si 含量的增加,表现出来自于 Si-O-Al 的强酸性位点,并且脱水反应收率降低,碳析出加速。因此,氧化铝催化剂中的 Na 含量和 Si 含量越少越有利,在氧化铝催化剂中含有少量 SiO_2 的情况下,为了中和来自 Si 的强酸性位点,需要存在某种程度的 Na。通常,由于从脱水反应所用的氧化铝催化剂中完全除去 Si 是不现实的,因此对于 Na 含量,以将催化剂表面的酸性质维持在最适合状态所需的最低限量存在,是很重要的。另一方面可认为,在含有某种程度的 SiO_2 的氧化铝催化剂的情况下,只要用 Na 中和所存在的强酸性位点,则可以得到最适合的酸性质。但是,在该情况下,如果催化剂表面的 Na 和 Si 增加,则其分布变得不均匀,并且在脱水反应中活性的酸性位点被中和,且由于强酸性位点依然存在,因此脱水反应收率显著降低。

[0062] 在异丁烯制造中所用的氧化铝催化剂的比表面积的巨大,不仅有助于脱水反应活性,而且具有延缓因碳析出而引起的经时的催化剂活性降低的效果,因此比表面积为 $200 \sim 600\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $250 \sim 600\text{m}^2/\text{g}$,并更优选为 $300 \sim 600\text{m}^2/\text{g}$ 。比表面积优选为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以下的原因,是由于比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以下的氧化铝催化剂,其细孔半径小的细孔占总细孔容积的比例少,因此不易因碳析出而引起细孔闭塞,并且经时的催化剂活性的降低变慢。

[0063] 在异丁烯制造中所用的氧化铝催化剂,是具有上述性质的氧化铝催化剂,此外,优选兼具下述性质。也就是说,是该氧化铝催化剂中的总的细孔容积在 0.1 ~ 0.5cc/g 的范围内,并且细孔半径为 $70\text{\AA}$ 以上的细孔具有的细孔容积在占总细孔容积的 60% 以上的范围内的氧化铝催化剂。氧化铝催化剂的总细孔容积,以及细孔半径为 $70\text{\AA}$ 以上的细孔所占的细孔容积在上述范围内的氧化铝催化剂,其脱水反应收率高,并且催化剂活性的经时降低小。

[0064] 如果在异丁烯的制造中所用的氧化铝催化剂所具有的性状在上述范围内,则其制造方法,可以使用由公知方法制造的氧化铝。例如,很容易通过热分解法、沉淀法、沉积法、混炼法或并用这些方法的任一种方法制造。这时,作为氧化铝的原料,可以使用由热解或水解而生成氧化铝或氧化铝水合物的硝酸盐、乙酸盐、醇盐、硫酸盐、氯化物、铝酸碱金属盐以及硫酸钾铝。作为用于水解的碱,可以使用苛性碱、碳酸碱金属盐、氨水、碳酸铵等的任一者,并优选不含钠成分的物质。

[0065] 对于在异丁烯制造中所用的氧化铝催化剂的形状,没有特别限制,可以是粉末状、粒状、球状、圆柱状、环状等任一种,并且在实际中,通过考虑反应器的压力损失而决定。一般来说,使用直径为 0.5 ~ 20mm 的球状,直径和高度为 2 ~ 20mm 的圆柱状,外径为 4 ~ 20mm、内径为 2 ~ 16mm、高度为 2 ~ 20mm 的环状物。

[0066] 对于在异丁烯制造中所用的氧化铝催化剂的成型法,没有特别限制,对于催化剂成型法来说,通常,在成型为球状形态的情况下,有转动式造粒法、球形造粒 (marumerizer) 成型法、流动床造粒法等,在成型为圆柱状或环状形态时,采用挤出成型法、打片成型法等,可以使用任一种方法。催化剂的前处理并非特别必要,也可以进行烧结处理等前处理。

[0067] 在本发明的异丁烯的制造方法中,作为原料物质的 TBA 的脱水分解反应的条件如下所述。具体来说,反应温度为 200 ~ 450℃,优选为 250 ~ 420℃,并更优选为 300 ~ 400℃。从脱水反应收率、抑制碳析出的观点考虑,优选该范围内的脱水分解温度。

[0068] 原料向反应器中的供给量,以原料 TBA 的供给速度 (LHSV) 计,为 0.1 ~ 10hr⁻¹,优选为 0.5 ~ 5hr⁻¹。从经济性、脱水反应收率、抑制碳析出的观点考虑,优选该范围内的供给速度。对反应压力,没有特别限定,可以是减压、常压、加压中的任一种,但是从可以使用工业中常用的冷却剂进行冷凝的观点,以及从可以使反应器小型化、催化剂少量化的观点考虑,在加压条件下是有利的。

[0069] 原料 TBA 蒸气,通常与水蒸气和 / 或氮气这样的惰性气体一起供给,但在本发明的方法中,即使只通入 TBA 蒸气,也可以运行 • 操作。这是因为在本发明的异丁烯的制造方法中,产生的副反应少,因此具有碳析出也少的特征。

[0070] 本发明的异丁烯的制造方法的反应方式,优选为连续反应,作为反应器的形式,优选为固定床方式。

[0071] 在本发明的异丁烯制造方法中所使用的 TBA 原料,并非必须是纯的,也可以使用少量混入有在反应条件下不会引起化学反应的有机物的原料。但是,优选尽可能不含引起碳析出那样的有机物。更优选的是,使用含有水和杂多酸催化剂的催化剂水溶液,从含有异丁烯和正丁烯的烃混合物中,选择性地水合异丁烯而制造的 TBA。本发明者们使用了多种制法不同的 TBA 并进行了研究,结果发现通过杂多酸的水合而制造的 TBA,其二异丁烯、含氧化合物等杂质最少,并且碳析出最少。这可以认为,杂多酸的水合反应的选择性高是原因之一。另一方面,对于通过其它制法制造的 TBA,例如,在制造环氧丙烷时副生的 TBA 中,含有大量各种酮类等含氧化合物,另外,对于通过离子交换树脂水合的 TBA,其含有为了提高催化效率而添加的有机酸和丁烯类的酯类,另外即使在不使用有机酸而制造的 TBA 中,二异丁烯也多,因此认为有加速碳析出的可能性。此外,还可以使用含有水分的 TBA,并且从抑制碳析出的观点考虑,优选使用含有某种程度的水分的 TBA 原料。此外,如果可以使用含有水分的 TBA 作为原料,则不需要通过精制而除去 TBA 共沸水的工序,因此在经济上有利,

此外,在低温下难以冻结,容易处理。对于水分浓度来说,使用杂多酸作为催化剂而制造的 TBA,由于具有稳定的恒定的水分浓度,因此是更优选的原料。

[0072] 接着,对作为本发明的其它方式的 TBA 制造方法进行说明。关于本发明的 TBS 制造方法,发现了在使用含有水和催化剂的催化剂水溶液,从含有异丁烯和正丁烯的烃混合物中,选择性水合异丁烯而连续制造 TBA 方法中,蓄积性杂质是催化剂活性低下的原因,并且是催化剂分离恶化、蒸馏塔分离性能低下的原因。因此,在本发明的 TBA 制造方法中,通过赋予了新的技术思想,即所谓的使用循环含有异丁烯和正丁烯的烃混合物、催化剂水溶液或 TBA 中至少一种的循环体系,使蓄积性杂质控制为一定浓度以下的管理工序,从而提供一种稳定的 TBA 的连续制造方法。

[0073] 此外,在本发明的其它方式中,提供了本发明的 TBA 制造中所涉及的叔丁醇的连续制造装置,作为用于确保 TBA 有效生产的反应体系。本发明的叔丁醇的连续制造装置具有:至少一个搅拌槽型反应器;与前述搅拌槽型反应器连接的蒸馏塔;与前述搅拌槽型反应器和/或前述蒸馏塔连接,并除去杂质的分离器;以及使前述分离器与前述搅拌槽型反应器和/或前述蒸馏塔连通的底部液配管。在本发明的连续制造装置的优选方式中,前述搅拌槽型反应器具有催化剂分离器,并且该催化剂分离器也与前述分离器连接。此外,在本发明的连续制造装置的其它优选方式中,前述分离器具有吸附剂柱和/或离子交换树脂柱。在涉及 TBA 制造的本发明的连续制造装置的优选方式中,前述搅拌槽型反应器是一边将催化剂水溶液和原料烃混合物以形成对流的形式进行供给,一边使其反应的对流型反应器。如此所述,通过一边将作为催化剂水溶液和原料的烃混合物按照形成对流那样进行供给,一边使其反应,可以实现高生产率。此外,通过添加氧化剂,还可以使降低的活性恢复。如此所述,在本发明的 TBA 连续制造装置中,通过分离器,如后所述,可以建立原料、生成物或催化剂的循环体系。

[0074] 由于使用含有水和催化剂的催化剂水溶液,从含有异丁烯和正丁烯的烃混合物中,选择性地水合异丁烯来制造 TBA 的反应条件,可以推定蓄积性杂质有时为单独物质,但很多情况下,由多种物质形成。例如,本发明者们阐明了,在其一种情况下,反应器材质因腐蚀等而溶解,并作为金属离子蓄积在反应体系中也是催化剂活性降低的原因之一。推测是由于作为催化剂的酸性物质,并且通过对可以大大降低腐蚀的金属材料进行了广泛研究以及进一步试验,发现了从以往的不锈钢耐腐蚀性概念中,无法预料的现象。也就是说,在本发明中,在 TBA 的制造中,极力抑制在反应体系中产生杂质,以及在循环体系中使产生的微量蓄积性杂质浓缩并将其有效除去。杂质的除去,本来认为在杂质产生或存在的部位进行是优选的,但在实际中尝试实施时,有效除去微量杂质是极其困难的。然而,在由于微量而很难除去的情况下,通过在本发明的循环体系中浓缩蓄积性杂质,分离效率变得非常容易,并且可以通过简单的设备有效除去。

[0075] 本发明的 TBA 的制造方法中的除去工序,可以在后述至少一个循环体系中实施,来浓缩蓄积性杂质,并根据反应方法等的差异,在适当的位置进行蓄积性杂质的除去工序。在催化剂水溶液中含有大量蓄积性杂质时,可以在催化剂的循环体系中进行除去工序。此外,在未反应的原料体系中含有大量蓄积性杂质的情况下,可以在其循环体系中进行除去工序。进一步,在循环一部分生成物的体系中含有大量蓄积性杂质的情况下,可以在其循环体系中进行除去工序,并优选在根据工艺的有效位置的循环体系中进行除去工序。此外,在

本发明的 TBA 制造方法中,可以在催化剂、原料以及制品的所有循环体系中,除去蓄积性杂质。

[0076] 接着,作为在本发明的 TBA 制造方法中使用的强酸性催化剂,列举出在催化剂中使用杂多酸水溶液的体系,并对本发明的 TBA 制造方法中的蓄积性杂质的除去工序进行说明。

[0077] (在催化剂的循环体系中)

[0078] 首先,作为催化剂的杂多酸,其阴离子是直径约为 1nm,并且比作为一般的无机酸的硝酸、盐酸、硫酸大的阴离子。这形成了与其它无机酸相比,提高了作为质子的酸强度的结果。在异丁烯的水合反应中,在相同质子浓度下,与硝酸等一般的无机酸相比,显示出了高反应活性。此外,可以推测,大的阴离子与异丁烯的相互作用比正丁烯强,并且认为引起了高选择水合反应特性。进一步,例如,在 100℃ 左右的反应温度区域中稳定,并且与存在热劣化的离子交换树脂相比,从寿命的观点考虑,也是有利的。因此,作为催化剂,比离子交换树脂优异。然而,近年来,在经过约 1 年的长时间维持地连续反应时,产生了反应活性慢慢降低这样的问题。本发明者们等对其原因及劣化进行了详细研究,结果在本发明的 TBA 制造方法中,发现了以下这样的对策。

[0079] 也就是说,对用于长期反应并且催化剂活性降低了的循环体系的杂多酸水溶液进行了分析,结果可知蓄积了杂质。因此,例如从对蒸馏分离溶解的 TBA 的蒸馏塔的底部催化剂水溶液的一部分进行循环的场所,例如,可以吸附分离蓄积性杂质并将其除去。此外,还发现,通过添加氧化剂,可以恢复催化剂分离特性、蒸馏塔的运行性、活性。虽然活性降低、恢复的机理还不是完全清楚,但可以推测为,在长期反应运行中生成的微量杂质残留并蓄积在循环体系中,其浓度变高,并且在使催化剂分离工序的分离性恶化的蒸馏塔的运行中,产生了发泡现象等,使分离特性恶化。此外,还设想为,由于吸附或配位于作为催化剂的杂多酸,因此产生了对异丁烯的反应阻碍。作为该考察之一,在反应初期没有由催化剂水溶液的分析发现的铁离子等,随着反应时间的增加而确实增加。也就是说,作为蓄积性杂质之一,推测为从反应器、配管材料中溶出的铁等金属离子等。铁离子等的产生,可认为是由于反应器等装置材料的腐蚀而产生的。对这些金属离子等的除去方法进行了研究,结果发现金属离子等几乎都可以通过离子交换树脂选择性地吸附除去。

[0080] 在金属离子的吸附除去中,还可以利用活性炭类,但在选择性除去金属离子时,优选从离子交换树脂类中选择使用来除去金属离子。具体来说,可以列举具有砷基、羧基的苯乙烯类凝胶型、苯乙烯类 MR 型、甲基丙烯酸 MR 型、丙烯酸 MR 型、丙烯酸凝胶型等阳离子交换树脂等,并优选从 H(酸)型或螯合树脂中选择使用比 Na 型更合适的类型。

[0081] (在原料的循环体系中)

[0082] 此外,由于作为原料的含异丁烯和正丁烯的烃混合物中的丁烯类,具有乙烯基这种反应性官能基,因此推测,通过某种聚合反应等而生成高沸点的蓄积性有机化合物。

[0083] 接着,对其原因已推测是由于高沸点的蓄积性有机化合物的、催化剂相(水相)与烃相(油相)的分离性恶化现象的解决方法进行详细说明。催化剂水溶液相和烃相即水相、油相恶化的现象,推测是由于使水和油乳化的成分即具有表面活性剂机能的蓄积性杂质,在体系内微量生成,并且该成分随着时间而蓄积而引起的。进行了深入的研究,结果在使用某种特定的吸附剂时,对杂质的吸附分离取得成功。在分析该杂质时,可以确认具有表面活

性机能。此外,当抽出杂质,并添加至新鲜的催化剂水溶液和烃混合物中时,再现了明显地使分离界面恶化的现象。

[0084] 也就是说,关于催化剂分离界面的恶化、蒸馏塔分离(发泡)原因物质,在循环体系中蓄积的杂质是原因物质,并且从使用 NMR、MS、IR 等的分析中还发现,该原因物质是与推测具有有机分子成分和阴离子的表面活性剂具有类似机能的杂质。

[0085] (对于生成物的循环体系)

[0086] 蒸馏塔中的分离性能恶化现象,通过试验可以验证为当蓄积性杂质的浓度变高时其恶化等的关系。已发现,作为异丁烯的水合反应生成物的 TBA,如果以某范围浓度包含在催化剂水溶液中,则如特开 2000-44502 号所示,具有使蒸馏塔中所产生的发泡现象消泡的机能。由于醇类可以用作抑制发泡现象的消泡剂,因此作为本反应目标生成物的 TBA 还可认为起到了消泡剂的功能。

[0087] 但是,已发现在本发明的 TBA 制造方法中,即使在没有 TBA 的条件下,也可以通过除去蓄积性杂质,来抑制催化剂分离恶化、蒸馏塔的运行性恶化。也就是说,具有表面活性能的蓄积性杂质在催化剂水溶液中的浓度为 10.0~0.1 重量%,优选为 5.0~0.1 重量%,并更优选为 3.0~0.1 重量%。此外,优选控制在低水平,但是用于除去的吸附剂量必须为大量,这样的负荷等增大。因此,可以根据随着分离状况和运行条件而不同的 TBA 的存在浓度,设定为最适合的浓度水平。对有效除去推测为发泡原因物质的蓄积性杂质的机能材料进行了深入研究,结果发现吸附剂的表面积和吸附效果并非简单地依存,并且对于吸附效果之一,重要因素是细孔径。具体来说,优选多孔质吸附剂。作为吸附剂,可以列举二氧化硅、氧化铝、活性炭、沸石类、细孔径大的 MCM-41 等的介孔(mesoporous)沸石类等无机多孔质材料,以不具有离子交换基的苯乙烯-二乙烯基苯、甲基丙烯酸酯和乙二醇二甲基丙烯酸酯为原料的交联合成有机高分子,壳聚糖树脂等。是细孔半径在 0.5~500nm 范围内的尺寸的多孔性吸附剂,优选为具有细孔半径为 1~250nm 范围,更优选为 2~50nm 的细孔的多孔性材料。根据材质,与亲水性材料比较,更优选亲油性材料,作为优选的原材料,是通过硅烷偶联剂等进行了有机改性的二氧化硅凝胶、进行了有机改性的氧化铝、进行了有机改性的 MCM-41 等的介孔材料,进一步优选合成树脂类材料。

[0088] 如此所述,在本发明的 TBA 制造方法中,通过采用催化剂、原料或生成物的循环体系,并在该循环体系中,设置吸附剂和/或离子交换树脂等的分离器,可以在各循环体系中浓缩并除去蓄积性杂质。通过进行这种浓缩和除去,可以长期稳定地维持催化剂的反应活性,实现 TBA 的连续制造。

[0089] 本发明的 TBS 制造方法中所用的催化剂,可以使用显示酸性的物质,但从反应速度的观点考虑,可以从以哈密特酸度函数 H_0 计, $H_0 \leq -5.6$ 所表示的强酸性物质中选择使用。作为强酸性物质的实例,可以列举 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-ZrO_2 、 SiO_2-BeO 、 $SiO_2-Y_2O_3$ 、 $SiO_2-La_2O_3$ 、 $Al_2O_3-ZrO_2$ 、 TiO_2-ZrO_2 、H-Y 沸石、H-ZSM-5、80%以上的 H_2SO_4 、Nafion-H、强酸性阳离子交换树脂、对甲苯磺酸、杂多酸等,并且可以从这些中选择作为酸催化剂使用。

[0090] 作为在本发明的 TBA 制造方法中所用的杂多酸的实例,可以从 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 、 $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$ 、 $H_9AlMo_{24}O_{72}$ 、 $H_3AsMo_{12}O_{40}$ 、 $H_8CeMo_{12}O_{42}$ 、 $H_9GaMo_{24}O_{72}$ 、 $H_5IMo_{12}O_{40}$ 、 $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 、 $H_4GeMo_{12}O_{40}$ 、 $H_4PVMo_{11}O_{40}$ 、 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ 、 $H_5BW_{12}O_{40}$ 、 $H_4PW_{11}AlO_{40}$ 、 $H_3PW_{12}O_{40}$ 、 $H_5AlW_{12}O_{40}$ 、 $H_6SiV_2W_{10}O_{40}$ 、 $H_5SiVW_{11}O_{40}$ 、 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 、 $H_5GaW_{12}O_{40}$ 、 $H_9NdW_{18}O_{36}$ 、 $H_9CeW_{18}O_{36}$ 、 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 的酸和 $H_3NaSiW_{12}O_{40}$ 、 $H_3KSiW_{12}O_{40}$ 等的盐

类中选择使用,并且从反应性来看,优选磷钼酸 ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)、 $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ 、磷钨酸 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)、磷钨酸 ($\text{H}_4\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}$)、硅钨酸 ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$)。

[0091] 在本发明的 TBA 制造方法中所用的装置材质中,作为与显示酸性的催化剂水溶液接触的部位,例如,可以列举反应容器、搅拌桨片、隔板、衬垫、倾析器、澄清槽 (settler)、蒸馏塔、蒸馏塔塔板、配管、法兰盘、测定装置部件、接头类等连接部件等。作为这些部件,碳钢等的铁、铜、黄铜、铝等材料的腐蚀性剧烈,因此不优选。在作为催化剂的杂多酸所接触的部位中,不锈钢是优选的材料,并且不锈钢可以广泛适用。更优选含有铁、铬、镍的合金类不锈钢,它们是腐蚀性优异的材料。进一步优选,含有 17 ~ 21% 的 Cr 和 8 ~ 14% 的 Ni,并且 C 为 0.10% 以下的奥氏体类不锈钢,它们可以在杂多酸所接触的部位中用作适合耐腐蚀性的材料。如果以 JIS 的规格例示,则可以列举 SUS304、304L、305、305L、308、316、316J、316L、317、317L 等,并更优选 SUS304。作为这些材料特别表现出耐腐蚀性的机理,本发明者推测可能是由于杂多酸与这些材料的构成元素在材料表面进行特别的反应并形成钝态层而达到稳定化,因此抑制腐蚀的进一步进行。

[0092] 此外发现,在本发明的 TBA 制造方法中,通过添加氧化剂,可以表现出催化剂活性的恢复效果,同时稍微着色的催化剂水溶液的着色程度也变浅。这推测是由于还原了的催化剂通过氧化而被氧化,或引起反应阻碍的杂质通过氧化分解而被除去。作为氧化剂,用空气或氧气进行氧化的方法,可以观察到活性的改善效果,但是需要稍长的时间。臭氧、电化学的氧化方法也可以用作氧化剂。优选过氧化氢等氧化力高的氧化剂。作为氧化力的指标,优选与过氧化氢同等的氧化力,并更优选过氧化氢这种在反应后生成水并且不会对水合反应产生大影响的氧化剂。对于添加的氧化剂的量和频率,由于根据氧化剂的种类、由催化剂的使用时间的不同而产生的活性降低程度、蓄积性杂质的共存量等不同,因此无法一概决定。但是,例如,在使用过氧化氢作为氧化剂的情况下,可以过量添加,在过氧化氢的情况下,由于其随时间而分解,因此即使若干程度地过量添加也没有问题,从这点来看,过氧化氢也可选作优选的氧化剂之一。但是,过量的过氧化氢的添加,从经济的观点考虑是浪费的,因此不优选。因此,由运行的成效随时判断而决定,以大概的添加目标使用过氧化氢的情况下的例子有,以相对于催化剂水溶液为 0.01 ~ 5000ppm/h,优选为 0.1 ~ 3000ppm/h,进一步优选为 1 ~ 1000ppm/h,不连续或连续地添加。添加的情况下的温度,可以从室温 ~ 约 100℃ 左右的温度范围内选择。温度越高,氧化反应速度一般越快,但另一方面,由于容易引起过氧化氢自身的分解,因此优选为 30 ~ 80℃,进一步优选为 40 ~ 80℃。作为添加氧化剂的部位,优选基本位于形成由催化剂和水形成的水相的位置,并更优选是尽量不存在烯烃等烃的部位、位置。

[0093] [实施例]

[0094] 以下,通过实施例和比较例来具体说明本发明,但它们对本发明的范围没有任何限定。另外,本发明的异丁烯制造方法的实施例中所采用的测定方法如下所述。

[0095] (1) 氧化铝催化剂中的 Na 含量、Si 含量的测定

[0096] 通过使用标准试样的荧光 X 射线分析法,并使用 リ ガ ク 制 RIX1000 来实施分析。

[0097] (2) 氧化铝催化剂的比表面积测定

[0098] 通过氮吸附法,并使用岛津制 Gemini2360 来测定比表面积。

[0099] (3) 氧化铝催化剂的细孔容积、细孔分布的测定

[0100] 通过水银压入法,并使用 QUANTACHROME 制 Pore Master GT33 来测定细孔容积、细孔分布。

[0101] [实施例 1]

[0102] 将 10ml 成型为直径为 2 ~ 5mm 的球状的氧化铝催化剂 (催化剂 A) 填充至外部具有电炉的内径为 10mm, 长度为 30cm 的 SUS316 制立式管状反应管中, 并将电炉的温度设定为 360℃, 其中, 所述氧化铝催化剂的 Na 含量换算至 Na₂O 为 0.25 重量%, Si 含量换算至 SiO₂ 为 0.06 重量%, 比表面积为 402m²/g, 总细孔容积为 0.21cc/g, 细孔半径为 70Å 以上的细孔具有的细孔容积是总细孔容积的 78%。将使用含有水和杂多酸催化剂的催化剂水溶液, 从含有异丁烯和正丁烯的烃混合物中选择性地水合异丁烯而制造的 TBA 的 85 重量%水溶液预热至 100℃, 并以 20ml/Hr (LHSV = 2.0hr⁻¹) 的速度从反应器塔顶部进料, 使反应管内的压力为 4Kg/cm²G 并进行反应。将由反应管下部排出的气液混合物分离为液相部和气相部。试验开始后, 经过一定时间后, 使用气相色谱法对气相部的反应生成物进行分析, 求出反应结果。经过 5 小时时的 TBA 转化率为 95%, 异丁烯选择率为 99%, 收率为 94%。经过 800 小时时的 TBA 转化率为 94%, 异丁烯选择率为 99%, 收率为 93%。

[0103] [实施例 2, 比较例 1 ~ 5]

[0104] 以物性值不同的各种氧化铝催化剂 (催化剂 B、C、D、E、F、G) 作为催化剂, 并在与实施例 1 完全相同的反应条件下进行性能评价。其结果示于表 1。主要的副产物是二异丁烯和仲丁醇。

[0105] 由表 1 可知, 异丁烯的收率特别是 800 小时后的收率高的催化剂, 是催化剂 A、B。

[0106] [实施例 3]

[0107] 将 10ml 催化剂 A 填充至实施例 1 中所用的反应管中, 并将电炉的温度设定为 250℃。将实施例 1 中所用的 TBA 的 85 重量%水溶液预热至 100℃, 并以 5ml/Hr (LHSV = 0.5hr⁻¹) 的速度从反应器塔顶部进料, 使反应管内的压力为 4Kg/cm²G 并进行反应。结果示于表 2。

[0108] [实施例 4]

[0109] 将 10ml 催化剂 A 填充至实施例 1 中所用的反应管中, 并将电炉的温度设定为 400℃。将实施例 1 中所用的 TBA 的 85 重量%水溶液预热至 100℃, 并以 10ml/Hr (LHSV = 1.0hr⁻¹) 的速度从反应器塔顶部进料, 使反应管内的压力为 4Kg/cm²G 并进行反应。结果示于表 2。

[0110] [比较例 6 和 7]

[0111] 将实施例 2、3 的电炉温度设定为 150℃和 500℃, 其它条件完全相同, 进行反应。结果示于表 2。

[0112] [实施例 5]

[0113] 将 600ml 催化剂 A 填充至外部具有油加热槽的内径为 25.4mm, 长度为 280cm 的 SUS316 制的立式管状反应管中, 并将电炉的温度设定为 350℃。将实施例 1 中所用的 TBA 的 85 重量%水溶液预热至 100℃, 并以 600ml/Hr (LHSV = 1.5hr⁻¹) 的速度进料, 将反应管内的压力设定为 4Kg/cm²G 并进行反应。实施上述条件下的催化剂寿命测试, 总反应时间为 1800 小时和 9000 小时的反应结果示于表 3。

[0114] [比较例 8 ~ 10]

[0115] 除了改变作为原料的 TBA 水溶液之外,其他用与实施例 1 完全相同的催化剂和反应条件下,进行性能评价。在比较例 8 中,使用制造环氧丙烷时副生成的 TBA,在比较例 9 中,使用通过离子交换树脂并在乙酸存在下从含有异丁烯和正丁烯的烃混合物中水合的 TBA,在比较例 10 中,使用通过离子交换树脂从含有异丁烯和正丁烯的烃混合物中水合的 TBA。为了进行比较,将实施例 1 中所用的 TBA 的组成和反应结果,以及总反应时间为 800 小时的结果,一并示于表 4。

[0116] [表 1]

[0117]

	实施例 1		实施例 2		比较例 1		比较例 2		比较例 3		比较例 4		比较例 5	
LHSV(hr ⁻¹)	2		2		2		2		2		2		2	
温度(℃)	360		360		360		360		360		360		360	
压力(Kg/cm ² G)	4		4		4		4		4		4		4	
催化剂	A		B		C		D		E		F		G	
比表面积(m ² /g)	402		391		368		389		178		327		376	
总细孔容积(cc/g)	0.21		0.19		0.30		0.32		0.41		0.08		0.27	
细孔半径为 70Å 以上的细孔容积的占有率(%)	78		74		73		74		84		53		75	
Na ₂ O(wt %)	0.25		0.13		0.68		0.33		0.31		0.65		0.05	
SiO ₂ (wt %)	0.06		0.35		0.13		0.52		0.08		0.09		0.36	
反应时间(hr)	5	800	5	800	5	800	5	800	5	800	5	800	50	800
转化率(%)	95	94	97	95	81	75	98	78	82	74	78	66	98	79
选择率(%)	99	99	97	95	97	95	91	88	99	97	97	94	89	85
收率(%)	94	93	94	90	79	71	89	69	81	72	76	62	87	67

[0118] [表 2]

[0119]

	实施例 3		实施例 4		比较例 6		比较例 7	
LHSV(hr ⁻¹)	0.5		1		0.5		1	
温度(℃)	250		400		150		500	
压力(Kg/cm ² G)	4		4		4		4	
催化剂	A		A		A		A	
反应时间(hr)	5	300	5	300	5	300	5	300
转化率(%)	86	86	100	100	57	58	100	85
选择率(%)	98	98	99	99	79	78	77	75
收率(%)	84	84	99	99	45	45	77	64

[0120] [表 3]

[0121]

	实施例 5		
LHSV(hr ⁻¹)	1		
温度(°C)	350		
压力(Kg/cm ² G)	4		
催化剂	A		
反应时间(hr)	5	1800	9000
转化率(%)	100	100	98
选择率(%)	99	99	99
收率(%)	99	99	97

[0122] [表 4]

[0123]

	实施例 1		比较例 8		比较例 9		比较例 10	
TBA 纯度(wt %)	85.0		97.4		85.9		86.7	
水浓度(wt %)	14.9		0.7		13.2		13.2	
二异丁烯浓度(wt %)	0.01		0.02		0.01		0.03	
酮类浓度(wt %)	0		1.7		0		0	
乙酸丁酯类浓度(wt %)	0		0		0.8		0	
反应时间(hr)	5	800	5	800	5	800	5	800
转化率(%)	95	94	93	83	95	89	95	91
选择率(%)	99	99	99	93	99	96	99	98
收率(%)	94	93	92	77	94	85	94	89

[0124] 接着,本发明的 TBA 制造实施例中所采用的参考试验如下所述。

[0125] [参考试验 1] 蓄积性杂质(表面活性能的原因物质)的分析:

[0126] 将 1000g 含有约 50 重量%的磷钼酸并且在约 1 年连续反应中使用的催化剂水溶液和 250g 珠状吸附剂(三菱化学制造,セパビーズ SP207:改性苯乙烯类,比表面积:630m²/g,最高频率细孔直径:21nm),在约 60°C 下混合 3 小时,同时使其接触。然后,过滤吸附剂,直至洗涤液变为无色透明,并使用蒸馏水洗涤。在风干吸附剂后,将其浸渍在 1000ml 的丙酮溶液中,放置约 1 小时后,丙酮溶液着色为茶褐色。对着色为茶褐色的丙酮溶液,使用旋转蒸发器在减压下,在 60°C 下除去丙酮,得到茶褐色的固体状物质。对茶褐色固体状物质进行元素分析,结果是由磷、钼、碳、氮和氢所构成的物质。此外,测定该物质的红外吸收光谱,得到光谱图。图 1 表示本发明中所得到的蓄积性杂质的红外吸收光谱。在该红外吸收光谱中,可以观察到 kegin 型杂多酸中的特征的 1062cm⁻¹、960cm⁻¹、880cm⁻¹、808cm⁻¹ 的吸收、2970cm⁻¹ 的 C-H 伸缩振动等、来自有机物化合物的吸收,并且可以确认具有烷基和阴离子的化合物是蓄积性杂质之一。

[0127] [参考试验 2] 分离性的评价:

[0128] 将 50ml 由新试剂制备的磷钼酸 50 重量%水溶液和 50ml 含有 43 重量%异丁烯的萃余液 (raffinate) 收集在耐压的玻璃容器中,激烈振荡混合 3 分钟后静置,测定形成界面的时间。反复进行 5 次的结果是,直至分离成两相而形成界面的时间平均为 6 秒钟。

[0129] [参考试验 3] 分离性的评价:

[0130] 在 50ml 由新试剂制备的磷钼酸 50 重量%水溶液中加入 0.5g 参考试验 1 中所得到的蓄积性杂质,并将 50ml 含有 43 重量%异丁烯的萃余液收集在耐压的玻璃容器中,激烈振荡混合 3 分钟后静置,测定形成界面的时间。反复进行 5 次的结果是,直至分离成两相而形成界面的时间平均为 120 秒钟,并且界面不明确。

[0131] [实施例 6]

[0132] 图 2 例示作为用于实施本发明 TBA 制造方法的一种方式连续制造装置。本发明的连续制造装置,其搅拌槽型反应器和配管等部位全部由 SUS304 (Cr18.0%, Ni8.0%, C: 0.08% 以下) 构成,并且具有 3 个由反应容积为 10L 的搅拌式反应槽和 2L 容积的催化剂分离部所构成的搅拌槽型反应器。另外,在图 2 中,例示 3 个搅拌槽型反应器,但本发明的连续制造装置并不限于具有 3 个搅拌型反应器,本发明的连续制造装置具有至少一个搅拌槽型反应器。在各反应器中设置的催化剂分离器中分离各烃相 (油相) 和催化剂水溶液 (水相),将作为原料的烃和催化剂水溶液以形成对流的流进行反应,并将由最终反应槽的催化剂分离器所分离的含有生成的 TBA 的催化剂水溶液供给至理论级数为 20 级的填充塔式蒸馏塔中,从蒸馏塔的上部分离 TBA,并在减压下进行管理以使底部温度为 70℃,进行从底部回收催化剂水溶液的操作。此外,在底部液配管线中,设置填充了 500 毫升三菱化学社制的酸型阳离子交换树脂 (SK1B) 的柱和作为吸附剂的三菱化学社制合成树脂类 (セパビーズ; P207, 最高频率细孔直径: 21nm, 填充量为 500 毫升), 使底部液量的约 1/10 的流量循环,连续吸附除去杂质金属离子、蓄积性杂质,同时将催化剂水溶液供给至搅拌槽型反应器 (参见图 2)。制备 50 重量%的新的磷钼酸 ($H_3PMo_{12}O_{40}$) 溶液 (哈密特酸度函数 H_o 为 $H_o \leq -5.6$) 作为催化剂,以 50L/h 的速度向图 2 所示的全部反应器中供给,并按照形成对流那样,以 20L/h 的速度供给含有 43 重量%异丁烯的萃余液 1 作为烃原料。反应温度,管理至各反应器的搅拌式反应槽为 70℃。此外,从反应开始,每经过 48 小时,进行用 1 小时将 100ml 的 10wt% 的过氧化氢水供给至蒸馏塔底部配管的间歇操作,进行约 2000 小时的连续运行。显示出反应初期的异丁烯的转化率为 95%,除去了水的 TBA 的选择率为 99%,并且即使经过 2000 小时,也可以维持大致相同的反应结果。此外,完全没有产生因催化剂分离器中的催化剂分离状态恶化而导致的催化剂向未反应的烃的流出,也完全没有产生随着蒸馏塔的差压上升而产生的运行性恶化。将 50ml 这时的催化剂水溶液和 30ml 新吸附材料セパビーズ接触,来吸附蓄积杂质量。然后,通过与参考例 1 相同的操作来水洗吸附材料而分离后,使用丙酮从吸附材料中溶解蓄积性杂质,蒸发丙酮,求出作为残渣的杂质量,结果催化剂水溶液中的蓄积性杂质量为 2.1wt%。

[0133] [比较例 11]

[0134] 除了不设置实施例 6 的底部液配管线的酸型阳离子交换树脂柱和吸附剂柱外,用与实施例 6 相同的操作进行连续反应。从反应开始的 100 小时,维持了 95% 的转化率,从经过约 150 小时开始,可以观察到蒸馏塔的差压上升,并进一步在未反应烃中产生若干的浑浊。使未反应烃蒸发,使用荧光 X 射线分析残渣,结果检测到钼。由于催化剂分离部的分离

性能降低以及蒸馏塔的分离恶化而导致反应难以继续,因此停止。反应停止后,取出催化剂水溶液,测试参考试验 2 的催化剂分离性能。反复 5 次的结果是,直至形成两相分离界面的时间平均为 160 秒钟,并且界面不明确。将 50ml 这时的催化剂水溶液和 30ml 新吸附材料 セパビーズ 接触,来吸附蓄积杂质质量。然后,通过与参考例相同的操作来求出蓄积性杂质的量,催化剂水溶液中的蓄积性杂质质量为 11.5wt%。

[0135] [实施例 7]

[0136] 除了不使用过氧化氢进行氧化处理外,用与实施例 6 同样的操作进行反应。反应初期约第 10 小时的异丁烯转化率为 95%。反应运行稳定维持,并且可以长期运行。但是,约 500 小时以后,可以确认活性缓慢降低,约第 1000 小时的异丁烯转化率为 94.2%,在经过 2000 小时的时刻为 93.6%,可以确认长期反应时活性降低。

[0137] [实施例 8]

[0138] 除了将搅拌器的材质改变为通常比 SUS304 耐酸腐蚀性更优异的 HastelloyB(Ni67%,Mo28%,Fe5%),并且不设置离子交换树脂外,用与实施例 6 同样的操作进行。反应初期约第 10 小时的异丁烯转化率为 95%。反应运行稳定维持,并且可以长期运行。但是,约 300 小时以后,可以确认活性缓慢降低,约第 1000 小时的异丁烯转化率为 94.5%,在经过 2000 小时的时刻为 94.1%,可以确认长期反应时活性降低。反应停止后,分析催化剂水溶液,结果是铁离子为 800ppm,其增加了约 700ppm,并且确认了由一般的耐腐蚀性所预料的结果。

[0139] [实施例 9]

[0140] 除了将实施例 6 的 3 台反应器改变为 1 台图 3 所示结构的具有 8 个混合反应部,并且各混合反应部的容积为 15L 的对流型反应器外,同样进行反应。由于可以得到异丁烯的转化率高达 97.5% 的值,因此可以确认以对流供给催化剂和原料的方法和对流型反应器的高反应性。

[0141] [实施例 10]

[0142] 除了将催化剂改变为磷钨酸 ($H_3PW_{12}O_{40}$),并且同样设定质子浓度外,用与实施例 6 同样的操作进行 500 小时的反应。反应 10 小时后的异丁烯转化率为 95.2%,经过 500 小时后,转化率也为 95.2%,因此完全没有运行状况的问题。

[0143] [实施例 11]

[0144] 除了将催化剂改变为磷钼钨酸 ($H_4PVMo_{11}O_{40}$),并且同样设定质子浓度外,用与实施例 6 同样的操作进行 500 小时的反应。反应 10 小时后的异丁烯转化率为 94.7%,经过 500 小时,转化率也为 94.8%,因此完全没有运行状况的问题。

[0145] [实施例 12]

[0146] 除了将催化剂改变为硅钨酸 ($H_4SiW_{12}O_{40}$),并且同样设定质子浓度外,用与实施例 6 同样的操作进行 500 小时的反应。反应 10 小时后的异丁烯转化率为 95.3%,经过 500 小时转化率为 95.2%,因此完全没有运行状况的问题。

[0147] [实施例 13]

[0148] 除了将搅拌器的材质由 SUS304 改变为进一步含有少量钼的 SUS316(Cr:18.0%,Ni:10.0%,C:0.08%以下,Mo:2.0%),并且不设置离子交换树脂外,用与实施例 6 同样的操作进行。反应初期约第 10 小时的异丁烯转化率为 95.2%。反应运行稳定维持,并且

可以长期运行,约 300 小时以后,也未观察到变化,并且约第 1000 小时的异丁烯转化率为 95.1%,在经过 2000 小时的时刻为 95.2%,因此即使长期反应,也未确认活性降低。反应停止后,分析催化剂水溶液的结果,是铁离子为 98ppm,并且未发现从初期开始产生了大的变化。

[0149] 工业可利用性

[0150] 根据本发明的异丁烯制造方法,提供一种长期持续,稳定地以高收率、高选择率由 TBA 制造异丁烯的方法。此外,根据本发明的 TBA 制造方法,提供一种通过长期稳定地,维持高反应活性,从而可以长期连续运行,且生产量提高的 TBA 制造方法。进一步,根据本发明,可以大幅削减催化剂损失,以及随着运行停止而导致的生产损失,并且可以实现废弃物的削减,以及节能。

[0151] 附图的简单说明

[0152] [图 1] 图 1 表示 TBA 的制造方法中所得到的蓄积性杂质的红外吸收光谱。

[0153] [图 2] 图 2 表示作为用于实施本发明 TBA 制造方法的一种方式连续制造装置。

[0154] [图 3] 图 3 表示本发明 TBA 制造方法中所使用的反应器一例的概略图。

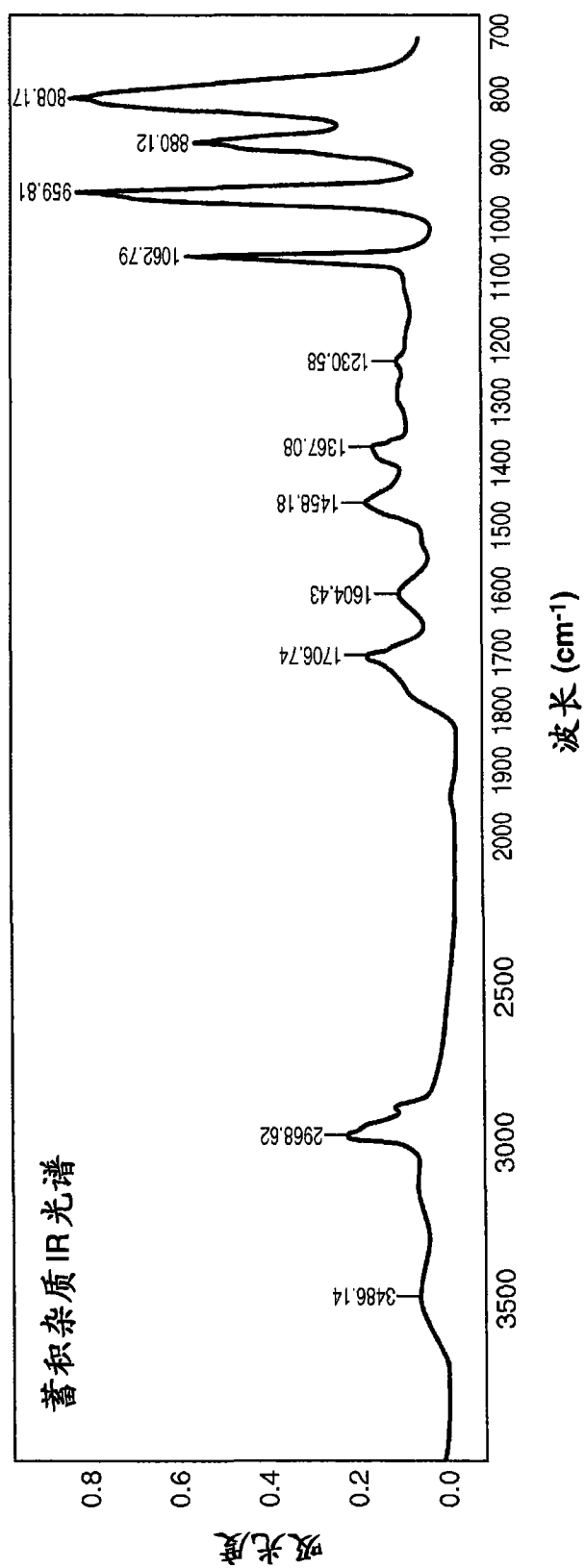


图 1

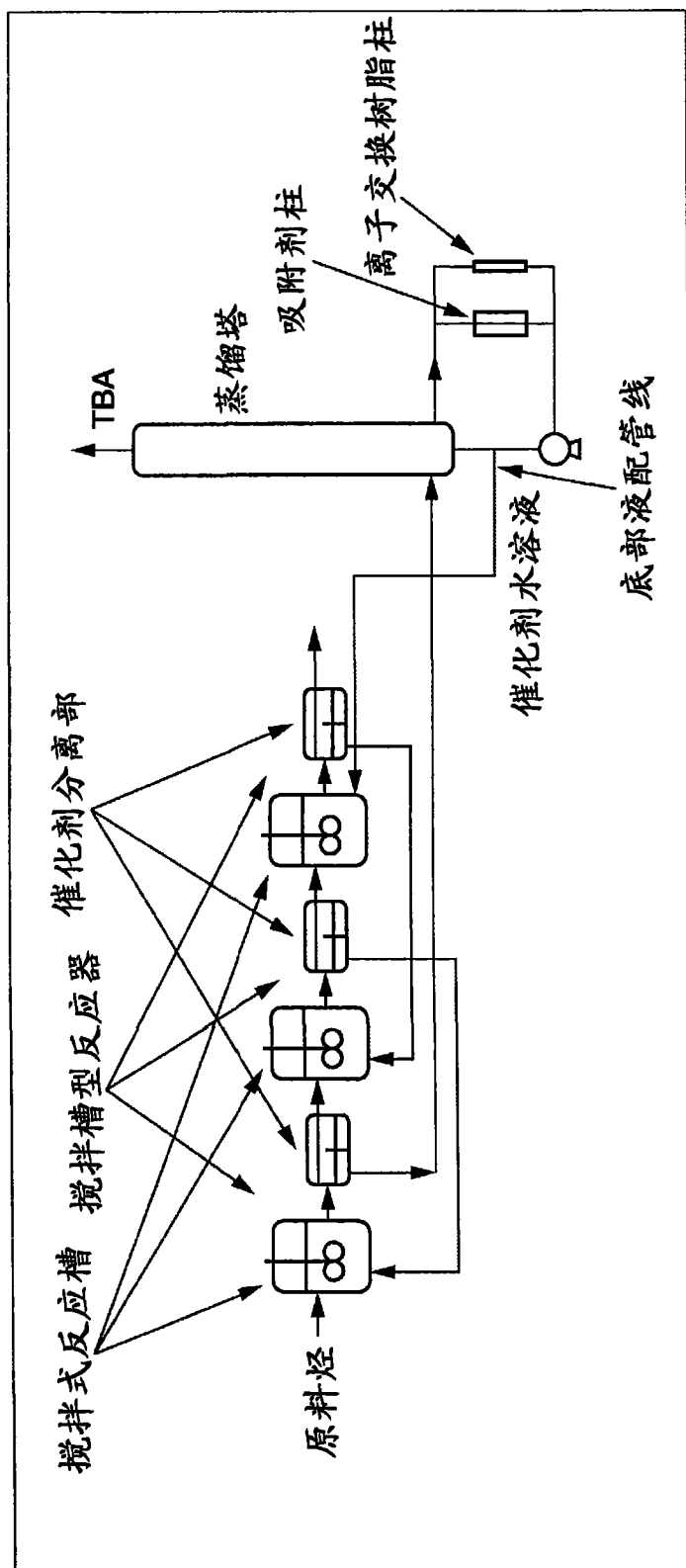


图 2

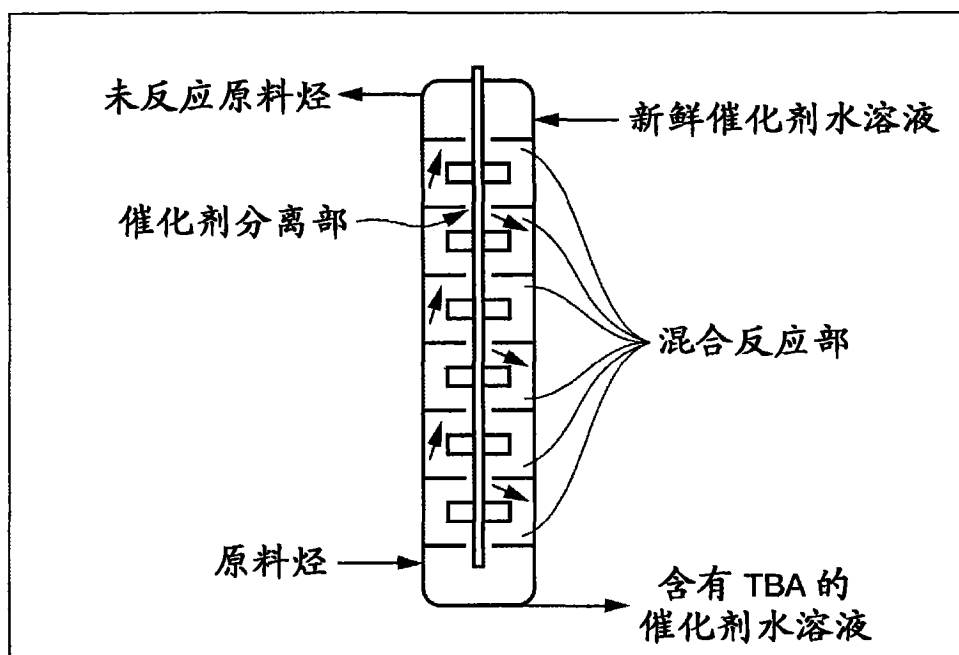


图 3