



(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 I483922 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：098119272

(22)申請日：中華民國 95 (2006) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl. : C07C29/04 (2006.01)

C07C29/74 (2006.01)

C07C31/12 (2006.01)

(30)優先權：2005/11/01 日本

2005-317904

2005/12/27 日本

2005-373789

(71)申請人：旭化成化學股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：山口辰男 YAMAGUCHI, TATSUO (JP)；野田弘之 NODA, HIROYUKI (JP)；渡部徹 WATANABE, TORU (JP)；桐野俊也 KIRINO, SHUNYA (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1176957A

CN 1511814A

US 4236034

US 4351971

審查人員：魏鳳鳳

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 43 頁

(54)名稱

三級丁醇之製造方法及三級丁醇之連續製造裝置

PROCESSES FOR PRODUCTION OF TERTIARY BUTANOL AND CONTINUOUS PRODUCTION APPARATUS OF TERTIARY BUTANOL

(57)摘要

本發明之目的係關於異丁烯之製造方法，提供一種長期穩定地以高產率、高選擇率由 TBA 製造異丁烯之方法；又，關於 TBA 之製造方法，係提供一種長期穩定地維持高反應活性，而可實現長期連續運轉、提高生產量之 TBA 之製造方法。根據本發明，揭示一種異丁烯之製造方法，其特徵在於：使用 Na 含量(換算成 Na₂O)為 0.6 重量%以下、Si 含量(換算成 SiO₂)為 0.4 重量%以下、且比表面積為 200~600m²/g 之氧化鋁觸媒，將進行脫水分解之溫度設為 200~450℃。

An object of the present invention is to provide, for the production of isobutene, a high-yielding, highly-selective, and long-term stable production process of isobutene from TBA. With respect to the production of TBA, an object of the present invention is to provide a TBA production process in which, through long-term stable maintenance of a high reaction activity, long-term continuous operation is enabled and the productivity is improved. The present invention discloses a process for producing isobutene that employs a dehydration temperature of from 200 to 450℃. in use of an alumina catalyst that contains a Na content of 0.6% by weight or less in terms of Na₂O and a Si content of 0.4% by weight in terms of SiO₂, and has a specific surface area of from 200 to 600 m²/g.

(無元件符號說明)

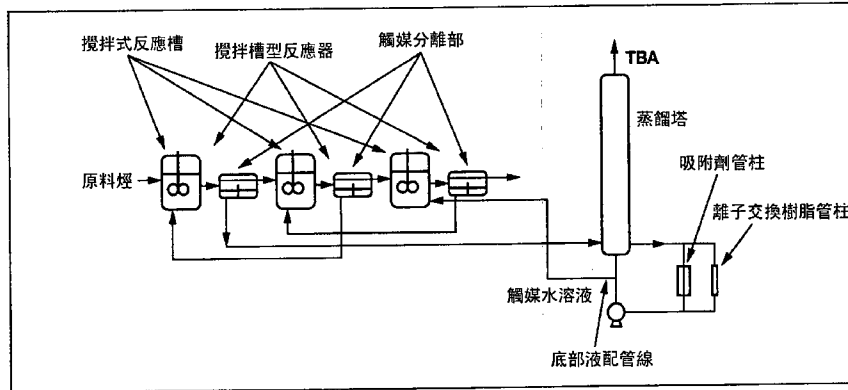


圖2

發明專利說明書

中文說明書替換頁(103年12月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：098119272

※ 申請日期：95年11月1日

※IPC 分類：C07C ^{29/04, 29/74, 31/12}

原申請案號：095140458

一、發明名稱：(中文/英文)

三級丁醇之製造方法及三級丁醇之連續製造裝置

PROCESSES FOR PRODUCTION OF TERTIARY BUTANOL AND
CONTINUOUS PRODUCTION APPARATUS OF TERTIARY BUTANOL

二、中文發明摘要：

本發明之目的係關於異丁烯之製造方法，提供一種長期穩定地以高產率、高選擇率由TBA製造異丁烯之方法；又，關於TBA之製造方法，係提供一種長期穩定地維持高反應活性，而可實現長期連續運轉、提高生產量之TBA之製造方法。根據本發明，揭示一種異丁烯之製造方法，其特徵在於：使用Na含量(換算成Na₂O)為0.6重量%以下、Si含量(換算成SiO₂)為0.4重量%以下、且比表面積為200~600 m²/g之氧化鋁觸媒，將進行脫水分解之溫度設為200~450℃。

三、英文發明摘要：

An object of the present invention is to provide, for the production of isobutene, a high-yielding, highly-selective, and long-term stable production process of isobutene from TBA. With respect to the production of TBA, an object of the present invention is to provide a TBA production process in which, through long-term stable maintenance of a high reaction activity, long-term continuous operation is enabled and the productivity is improved. The present invention discloses a process for producing isobutene that employs a dehydration temperature of from 200 to 450° C. in use of an alumina catalyst that contains a Na content of 0.6% by weight or less in terms of Na₂O and a Si content of 0.4% by weight in terms of SiO₂, and has a specific surface area of from 200 to 600 m²/g.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用具有特定物性之氧化鋁觸媒作為觸媒而將三級丁醇(第三丁醇：以下簡稱為"TBA")進行脫水，以高產率、高選擇率且長期穩定製造異丁烯之方法；以及一種由含有異丁烯與正丁烯之烯烴混合物以及水，以高產率、高生產性且長期穩定連續性地製造TBA之方法。

【先前技術】

近年來，異丁烯作為異丁烯聚合物或甲基丙烯酸甲酯(MMA)之原料而引人注目，其係重要之工業原料。又，異丁烯通常以含有正丁烯等的C4烯烴混合物之形式而存在，因此必須自該等C4烯烴混合物中分離出異丁烯。

作為由C4烯烴混合物製造異丁烯之方法之一，係藉由組水合反應與脫水反應，而製造不含正丁烯之異丁烯。即，其係藉由下述製程而獲得異丁烯之方法：首先自C4烯烴混合物中選擇性地將異丁烯進行水合反應且作為TBA而回收，藉此進行分離，且將所得之TBA進行脫水反應。又，經水合再經回收分離之TBA亦係重要之工業原料。特別是，因TBA作為MMA之原料可未經脫水而直接使用，故近年來其需求增加。

作為原料之烯烴混合物，係主要以自石腦油分解步驟之C4餾份中將丁二烯除去之異丁烯以及正丁烯作為主成分的萃餘物1(慣用名為"spent BB")。或者，存在含有自重油之FCC分解而獲得之丁烯類的C4餾份等。任一種原料之情形

亦含有異丁烯及正丁烯，然而，因兩者之沸點差接近於 1°C 以下，故若藉由蒸餾而分離，則較為困難，因此業者正在努力尋求選擇性地使異丁烯水合反應之藉由反應而分離之方法。

於水合反應之方式中，存在使用強酸性離子交換樹脂之填充式固定床反應(例如，參照專利文獻1、專利文獻2、及專利文獻3)。該水合反應方法存在一方面因觸媒被固定，故與觸媒之分離良好；另一方面因接觸效率較低，故反應性較低之缺點。揭示有一種將所謂反應性改良之方法，該反應性係使用適合用以提高反應性以及水合反應選擇性之溶劑，使反應液循環且於最佳循環之範圍內進行(例如，參照專利文獻4)。另一方面，已知悉一種於均勻系之水合反應中，將苯磺酸等作為觸媒之方法(例如，參照專利文獻5)。亦知悉一種將異聚酸(heteropoly acid)水溶液作為觸媒接觸之方法(例如，參照專利文獻6、專利文獻7、專利文獻8、及專利文獻9)。於使用酸性離子交換樹脂等固定床反應中，殘留有應改善之以下問題：必須使自反應器中所產生之大部分產物循環；使反應原料之烴及水不會相混合；進而，作為用以提高與作為固體之離子交換樹脂之潤濕性，並提高接觸效率之溶劑，必須添加有機酸或作為反應產物之TBA等。使用異聚酸之方法係反應性較高且針對異丁烯之選擇性亦較高之優良方法，但是，並非於整個製程中無任何課題，而是存在有數個未解決之課題，並存在有對此類課題之改善(例如，參照專利文獻10、專

利文獻11、以及專利文獻12)。

但是，於任一製造方法之情形時，均於持續長期穩定製造方面依然殘留有課題。各種觸媒亦雖然於初期顯示出優良之活性，但是，於所謂年之時間單位上，產生觸媒活性雖有少量卻緩慢地下降之現象、或觸媒分離器之分離能力下降等現象、蒸餾塔之分離性能下降等經年變化。作為其之解決方案，可藉由所謂將長期反應中所使用之觸媒之一部分廢棄，並追加新觸媒之方法等，而使連續反應持續進行。就近年來之綠色化學(green chemistry)之觀點而言，削減該等廢棄物之量成為課題。

又，於脫水反應之方式中，先前通常存在使用硫酸等強酸於均勻系中實行之方法，但因該方法使用強酸，故腐蝕性較高，需要耐腐蝕性之製造裝置，又，因脫水反應後所排出之廢硫酸之處理較為困難，故作為工業製造方法並不理想。近年來，作為解決該問題之方法，提出有數個使用將含有磺酸基之酸性離子交換樹脂作為觸媒以非均勻系進行該脫水反應之方法。作為其中之一種方法，揭示有藉由使用離子交換樹脂之固定床於80~150℃之溫度範圍內使TBA脫水之方法。但是，該方法中於反應溫度為120℃以下之情形時，因TBA與異丁烯、水存在平衡關係，故反應後水之組成比上升，反應速度下降。因此，一次性轉化率較低，必須大量地再循環TBA以及水，導致製程複雜化。又，若欲以超過120℃之溫度進行反應，則反應向作為副反應之異丁烯之大量化方向進行，導致產率下降。(例

如，參照專利文獻13)

另一方面，關於氣相下於觸媒中使用固體酸之異丁烯之製造，亦知悉很多方法。因醇之脫水反應係巨大之吸熱反應，故如於專利文獻14中所實施，通常於氣相下以250℃以上之高溫進行反應。作為該脫水反應之特徵，生成由所生成之異丁烯之大量化反應引起之二異丁烯等，但是，為抑制該大量化，較好的是於更高溫度下實行反應。然而，隨著溫度之上升，向觸媒表面之碳析出速度加快，引起經時性觸媒活性之下降，對長期穩定之工業生產造成不良影響。

藉由醇之脫水製造烯烴時，於使用氣相下之固體酸觸媒之反應中，開發可長期維持觸媒活性之觸媒在工業上具有重大意義，最近提出有數個方法。作為其中之一種方法，提出有於將碳數為2~4之低級醇脫水製造低級烯烴之情形時，使用 γ -氧化鋁作為觸媒之方法(例如，參照專利文獻15)。然而，根據專利文獻15中之揭示，無法預測於實施例中之異丁烯之製造方法中，使用異丁醇作為原料，並將TBA作為原料之情形時會成為何種結果。此外，為達成目的需要較高之壓力，又，不能滿足實施例中之異丁烯產率。

如上所述，於先前之方法中，液相中於較低溫度下實施之方法、氣相中高溫下實施之方法中任一者均分別存在問題。又，現狀如下：於使用氣相下之固體酸觸媒之方法中，如關於上述專利文獻15之揭示所示，於自使用氣相下

- 之固體酸觸媒之TBA製造異丁烯之方法中，未提出有可長期穩定維持觸媒活性之觸媒。

[專利文獻1]日本專利特開昭56-10124號

[專利文獻2]日本專利特公昭56-2855號

[專利文獻3]日本專利特開昭55-64534號

[專利文獻4]日本專利特開平11-193255號

[專利文獻5]日本專利特開昭55-51028號

[專利文獻6]日本專利特開昭54-160309號

[專利文獻7]日本專利特開昭55-7213號

[專利文獻8]日本專利特開昭55-62031號

[專利文獻9]日本專利特公昭58-39806號

[專利文獻10]日本專利特開2000-44497號

[專利文獻11]日本專利特開2000-43242號

[專利文獻12]日本專利特開2000-44502號

[專利文獻13]日本專利特開昭58-116427號

[專利文獻14]日本專利特公昭48-10121號

[專利文獻15]日本專利特開平4-300840號

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種將氧化鋁作為觸媒，長期穩定地以高產率、高選擇率，自TBA製造異丁烯之方法；以及一種將酸作為觸媒，自含有異丁烯以及正丁烯之烴混合物選擇性地將異丁烯進行水合反應而連續性地長期穩定製造TBA之方法。

本發明者等在開發利用經濟性的方法由TBA製造異丁烯

之方法時，著眼於氣相下使用固體酸觸媒之情形，進行積極研究。然而，眾所周知有以下情形：於脫水反應條件下，引起經時性之觸媒活性下降、向觸媒表面之碳析出取決於固體酸之酸強度，酸強度越強則所生成之異丁烯越會引起環化、脫氫、氫轉移反應(transfer reaction)等且越會促進碳析出。二氧化矽、氧化鋁等一般為強酸性之固體酸，雖然其初期活性較高，但由於碳析出所造成之經時性活性下降較為顯著。因此，使用一般為弱酸性之氧化鋁觸媒中之觸媒中Na等雜質含量、比表面積或細孔容積為不同之觸媒而進行具體研究，結果令人驚奇地發現：長期不引起碳析出而維持高活性、且異丁烯之選擇率亦較高。

又，於製造TBA時，若進行長期運轉則較為緩慢，但因反應活性之下降、或觸媒分離特性之惡化、蒸餾塔之分離能力下降會隨著反應時間之經過而下降的現象，因此存在必須藉由不定期地停止設備、更換一部分觸媒等，而修復反應性、運轉性之課題。本發明者等為實現長期穩定運轉，針對該等現象進行用以徹底解析及解決之研究。其結果為基於以下知識見解，即，於TBA之製造中觸媒活性下降之原因、或觸媒分離之惡化、蒸餾塔分離性能下降之原因在於累積性之雜質，從而完成本發明。

即，於本發明之第一態樣中，提供

[1] 一種異丁烯之製造方法，其特徵在於：其係將三級丁醇作為原料製造異丁烯之方法，

其包含使用Na含量(換算成 Na_2O)為0.1~0.6重量%之範

圍、Si含量(換算成 SiO_2)為0.4重量%以下、且比表面積為200~600 m^2/g 之氧化鋁觸媒，於200~450°C之反應溫度下，於氣相下進行脫水反應之步驟。

[2] 如[1]之異丁烯之製造方法，其中上述氧化鋁觸媒之觸媒中之總細孔容積位於0.1~0.5 cc/g 之範圍內，且具有細孔半徑為70Å以上之細孔的細孔容積位於占總細孔容積之60%以上之範圍內。

[3] 如[1]或[2]之異丁烯之製造方法，其中上述三級丁醇藉由以下方法而製造：使用含有水以及異聚酸觸媒之觸媒水溶液，自含有異丁烯以及正丁烯之烴混合物，選擇性地將異丁烯進行水合反應而製造三級丁醇的方法。

又，於本發明之第二態樣中，提供

[4] 一種三級丁醇之連續性製造方法，其特徵在於：其係使用含有水以及觸媒之觸媒水溶液，自含有異丁烯以及正丁烯之烴混合物，選擇性地將異丁烯進行水合反應而連續製造三級丁醇的方法，

其包含使用循環上述烴混合物、上述觸媒以及三級丁醇中至少一種之再循環系統，再循環上述至少一種之步驟，以及

自該再循環系統中除去一部分累積性雜質之步驟。

[5] 如[4]之製造方法，其中於除去上述累積性雜質之步驟中，使用多孔質吸附劑及/或離子交換樹脂。

[6] 如[4]或[5]之製造方法，其中上述多孔質吸附劑之細孔半徑為0.5~500 nm之範圍。

[7] 如[4]至[6]中任一項之製造方法，其中上述觸媒係以 Hammett 酸度函數 H_o 表示為 $-5.6 \geq H_o$ 之強酸或者強酸鹽。

[8] 如[4]至[7]中任一項之製造方法，其中上述觸媒係異聚酸。

[9] 如[8]之製造方法，其中上述異聚酸係選自由磷鉬酸、磷鉬釩酸、磷鎢酸、磷鎢釩酸、矽鎢酸以及其等之鹽所組成之群，分別單獨使用，或者將兩種以上之異聚酸混合使用。

[10] 如[5]之製造方法，其中上述離子交換樹脂係陽離子交換樹脂。

[11] 如[4]至[10]中任一項之製造方法，其包含一面以成為逆流之方式供給上述觸媒水溶液以及上述烴混合物，一面使之反應之步驟。

[12] 如[4]至[11]中任一項之製造方法，其更包含連續性或者非連續性地添加氧化劑之步驟。

再者，於本發明之第三態樣中，提供

[13] 一種三級丁醇之連續製造裝置，其具備至少一個攪拌槽型反應器、與上述攪拌槽型反應器相連接之蒸餾塔、與上述攪拌槽型反應器相連接及/或上述蒸餾塔且除去雜質之分離器、以及使上述分離器與上述攪拌槽型反應器及/或上述蒸餾塔連通之底部液配管。

[14] 如[13]之三級丁醇之連續製造裝置，其中上述攪拌槽型反應器具備觸媒分離器。

[15] 如[14]之三級丁醇之連續製造裝置，其中上述分離器與上述觸媒分離器連通。

[16] 如[13]至[15]之三級丁醇之連續製造裝置，其中上述分離器具備吸附劑管柱及/或離子交換樹脂管柱。

[17] 如[13]至[16]中任一項之三級丁醇之連續製造裝置，其中上述攪拌槽型反應器係一面以成為逆流之方式供給觸媒水溶液及原料烴混合物，一面使其反應之逆流型反應器。

[18] 如[13]至[17]中任一項之三級丁醇之連續製造裝置，其中於上述連續製造裝置中，觸媒接觸之部位之材質由至少含有17~21%之Cr、8~14%之Ni、C為0.10%以下的不銹鋼所構成。

[19] 如[18]之三級丁醇之連續製造裝置，其中上述觸媒係異聚酸。

[發明之效果]

關於異丁烯之製造方法，根據本發明可長期穩定地以高產率、高選擇率，自三級丁醇製造異丁烯。又，關於三級丁醇之製造方法，可提供一種可藉由長期穩定地維持較高之反應活性，而長期連續運轉，提高生產量的三級丁醇之製造方法。再者，可大幅度削減觸媒損耗、伴隨運轉停止之生產損耗，且可實現削減廢棄物且節省能量。

【實施方式】

以下，列舉本發明之實施例以及比較例更詳細地說明本發明，但該等僅係例示性者，本發明並不侷限於下述具體

例。業者可對以下所示實施例加以各種變更而實施本發明，相關變更包含於本申請案申請專利範圍內。

本發明之一態樣係關於一種以三級丁醇(以下，稱為"TBA")作為原料，於氣相下藉由脫水反應製造異丁烯之方法。

製造本發明之異丁烯時所使用之觸媒係以 γ 型結晶結構作為主成分之氧化鋁。氧化鋁觸媒中之Na含量(換算成 Na_2O)為0.1~0.6重量%、較好的是0.1~0.5重量%、更好的是0.1~0.4重量%之範圍，Si含量(換算成 SiO_2)為0.4重量%以下、較好的是0.3重量%以下、更好的是0.2重量%以下，並且比表面積為200~600 m^2/g 、較好的是250~600 m^2/g 、更好的是300~600 m^2/g 。

雖然可推測製造異丁烯時所使用之氧化鋁觸媒於該脫水反應中特別有效之原因在於，其具有於脫水反應活性方面最佳之酸性質，但是，若氧化鋁觸媒中所含之Na量逐步增加，則觸媒表面之酸點被中和，脫水反應產率顯著降低。相對於此，於氧化鋁觸媒中 SiO_2 作為雜質而存在之情形時，隨著Si含量之增加，來自Si-O-Al之強酸點顯現出來，從而使脫水反應產率降低，並加速碳析出。因此，氧化鋁觸媒中之Na含量及Si含量越少越好，然而，即使於氧化鋁觸媒中含有極少量的 SiO_2 之情形時，為中和來自Si之強酸點，需要一定量之Na。通常，自脫水反應中所使用之氧化鋁觸媒中完全除去Si並不實際，因此，關於Na之含量，重要的是存在將觸媒表面之酸性質維持為最佳狀態所必需之

最低限度的量。另一方面，亦可認為，於含有一定量之 SiO_2 之氧化鋁觸媒之情形時，若藉由Na中和所存在之強酸點，則可獲得最佳酸性質。然而，於該情形時，若觸媒表面之Na與Si增加，則造成其分佈不均勻，脫水反應時活性酸點被中和，而強酸點依然存在，因此，脫水反應產率顯著下降。

製造異丁烯時所使用之氧化鋁觸媒之比表面積之大小不僅對脫水反應活性有貢獻，而且具有使碳析出所造成之經時性觸媒活性之下降延遲之效果，因此，比表面積為 $200\sim 600\text{ m}^2/\text{g}$ ，較好的是 $250\sim 600\text{ m}^2/\text{g}$ ，更好的是 $300\sim 600\text{ m}^2/\text{g}$ 。比表面積較好的是 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以下之理由在於：比表面積為 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以下之氧化鋁觸媒係於總細孔容積中所占之細孔半徑較小之細孔比例較少，因此難以引起由碳析出所造成之細孔堵塞，經時性觸媒活性之下降變得緩慢。

製造異丁烯時所使用之氧化鋁觸媒係具有上述性質之氧化鋁觸媒，更好的是亦兼具以下之性質者。即，該氧化鋁觸媒中之總細孔容積位於 $0.1\sim 0.5\text{ cc/g}$ 之範圍，並且細孔半徑 $70\text{\AA}$ 以上之細孔所具有的細孔容積占總細孔容積60%以上之範圍的氧化鋁觸媒。氧化鋁觸媒之總細孔容積、以及細孔半徑為 $70\text{\AA}$ 以上之細孔所占之細孔容積於上述範圍內者，其脫水反應產率較高，觸媒活性之經時性下降較小。

若製造異丁烯時所使用之氧化鋁觸媒所具有之性狀位於上述範圍內，則其製造方法可使用藉由眾所周知之方法所製造之氧化鋁。例如，可藉由熱分解法、沈澱法、沈積

法、混練法或者併用該等方法之方法中之任一種方法而容易地加以製造。此時，作為氧化鋁之原料，可使用藉由加熱或者水解而生成氧化鋁或者氧化鋁水合物之硝酸鹽、醋酸鹽、烷醇鹽、硫酸鹽、氯化物、鋁酸鹼金屬、以及明礬等。作為用於水解之鹼，可使用苛性鹼、碳酸鹼、氨水、及碳酸銨等之任一種，較好的是不含有鈉分者。

對於製造異丁烯時所使用之氧化鋁觸媒之形狀並無特別限制，亦可為粉末狀、粒狀、球狀、圓柱狀、及環狀等之任一種，然而，實際決定時考慮反應器之壓力損失而決定。通常，可使用直徑為0.5~20 mm之球狀，或直徑以及高度為2~20 mm之圓柱狀，外徑為4~20 mm、內徑為2~16 mm、高度為2~20 mm之環狀者。

對於製造異丁烯時所使用之氧化鋁觸媒之成形法並無特別限制，關於觸媒成形法，通常於成形球狀形態之情形時，存在轉動式造粒法、球形整粒成形法、以及流動層造粒法等，於成形圓柱狀或者環狀形態之情形時，採用擠壓成形法或打片成形法等，亦可使用任一方法。並不特別需要觸媒之前處理，亦可進行燒成處理等前處理。

於本發明之異丁烯之製造方法中，作為起始物質之TBA之脫水分解反應之條件如下所述。具體而言，反應溫度為200~450℃，較好的是250~420℃，更好的是300~400℃。就脫水反應產率、抑制碳析出之方面而言，較好的是該範圍之脫水分解溫度。

供給反應器之原料之供給量作為原料TBA之供給速度

(LHSV)時，為 $0.1 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ ，較好的是 $0.5 \sim 5 \text{ hr}^{-1}$ 。就經濟性、脫水反應產率、抑制碳析出之方面而言，較好的是該範圍之供給速度。反應壓力並無特別限制，亦可為減壓、常壓、及加壓之任一種，然而，就可藉由工業用常用之冷卻劑而冷凝之方面、以及可實現反應器之小型化、觸媒之少量化之方面而言，加壓條件下較為有利。

原料之TBA蒸氣通常與水蒸氣及/或如氮氣之惰性氣體一併供給，然而，於本發明之方法中，即使僅供給TBA蒸氣，亦可進行運轉操作。其原因在於本發明之異丁烯之製造方法具有因副反應之生成較少，故碳析出亦變少之特徵。

本發明之異丁烯之製造方法中之反應方式較好的是連續反應，作為反應器之形式，較好的是固定床方式。

於本發明之異丁烯之製造方法中所使用之TBA原料亦可為不純，亦可使用混入少量於反應條件下不會引起化學反應之有機物者。但是，較好的是儘量不含引起碳析出之有機物。更好的是，自含有異丁烯以及正丁烯之烴混合物，使用含有水以及異聚酸觸媒之觸媒水溶液，選擇性地將異丁烯進行水合反應而製造之TBA。本發明者等使用數種製法不同之TBA而研究之結果為以下結果：藉由異聚酸之水合而製造之TBA，二異丁烯、含氧化合物等之雜質最少，碳析出最少。可認為其原因之一在於，異聚酸之水合反應之選擇性較高。另一方面，可認為：關於藉由其他製造方法所製造之TBA，例如於製造環氧丙烷時副生成之TBA之

情形時，大量含有各種酮類等含氧化合物，又，關於藉由離子交換樹脂所水合之TBA，含有為提高接觸效率而添加之有機酸及丁烯類之酯類，即使是不使用有機酸所製造之TBA，二異丁烯亦較多，因此碳析出可能被加速。又，就亦可使用含有水分之TBA，抑制碳析出之方面而言，較好的是使用含有一定量之水分之TBA原料。又，若可使用含有水分之TBA作為原料，則不需要將TBA之共沸水精製而除去的步驟，因此於經濟性方面較為有利，再者，於低溫下難以凍結而易於操作。關於水分濃度，因於觸媒中使用異聚酸而製造之TBA具有穩定之固定水分濃度，故成為更好之原料。

其次，對本發明之其他態樣之TBA之製造方法加以說明。本發明之TBA之製造方法探知以下情形：於使用含有水及觸媒之觸媒水溶液，自含有異丁烯以及正丁烯之烴混合物選擇性地將異丁烯進行水合反應而製造TBA之連續方法中，累積性雜質係觸媒活性下降之原因，或觸媒分離之惡化、蒸餾塔分離性能下降之原因。因此，本發明之TBA之製造方法係藉由賦予以下步驟以新技術思想，而提供穩定之TBA之連續製造方法者，即，使用將含有異丁烯以及正丁烯之烴混合物、觸媒水溶液或者TBA之中至少一種進行循環的再循環系統，以累積性雜質成為固定濃度以下之方式進行管理。

又，本發明之進而其他態樣中，作為用以確保高效之TBA之生產之反應系統，提供一種與本發明之TBA之製造

相關的三級丁醇之連續製造裝置。本發明之三級丁醇之連續製造裝置包括：至少一個攪拌槽型反應器、連接於上述攪拌槽型反應器之蒸餾塔、連接於上述攪拌槽型反應器及/或上述蒸餾塔且除去雜質之分離器、以及連通上述分離器與上述攪拌槽型反應器及/或上述蒸餾塔之底部液配管。本發明之連續製造裝置之較好態樣中，上述攪拌槽型反應器具備觸媒分離器，該觸媒分離器亦與上述分離器相連接。又，本發明之連續製造裝置之其他較好態樣中，上述分離器具備吸附劑管柱及/或離子交換樹脂管柱。關於TBA之製造，本發明之連續製造裝置之較好態樣中，上述攪拌槽型反應器係一面以成為逆流之方式供給觸媒水溶液與原料烴混合物，一面使之反應之逆流型反應器。如此可藉由一面以成為逆流之方式供給觸媒水溶液與原料之烴混合物，一面使之反應，而實現較高之生產性。並且，亦可使由於氧化劑之添加而下降之活性恢復。如此，於本發明之TBA連續製造裝置中，如下所述，可經由分離器確立原料、產物或觸媒之再循環系統。

根據使用含有水與觸媒之觸媒水溶液，自含有異丁烯以及正丁烯之烴混合物，選擇性地將異丁烯進行水合反應而製造TBA之反應條件，可推定累積性雜質雖然亦存在為單個物質之情形，然而，多數情況下由多數個物質所形成。例如，本發明者們闡明，於其中之一個方面，反應器材質由於腐蝕等溶解而作為金屬離子累積於反應系統內之情形亦係觸媒活性下降之因素之一。推定其原因在於作為觸媒

之酸性物質，廣泛調查可大幅度降低腐蝕之金屬材料，再者藉由實驗，發現自先前之不銹鋼之耐腐蝕性概念無法預測之現象。即，本發明中，於TBA之製造中，極力抑制反應系統中產生雜質，將所產生之微量累積性雜質以再循環系統進行濃縮並有效除去者。可認為較好的是基本上於雜質產生或存在之部位進行雜質之除去，但實際實施時，有效除去微量雜質極為困難。然而，即使於因微量難以除去之情形時，亦可藉由本發明之再循環系統濃縮累積性雜質，而使分離變得格外容易，並可以簡單設備有效地加以除去。

本發明之TBA之製造方法中之除去步驟，於下述至少一個再循環系統中實施除去累積性雜質，並可於適合於由於反應方法等之不同之場所，實行累積性雜質之除去步驟。於觸媒水溶液中含有大量累積性雜質之情形時，可藉由觸媒之再循環系統實行除去步驟。又，於未反應之原料系統中含有大量累積性雜質之情形時，可藉由其再循環系統而實行除去步驟。再者，於將一部分產物循環之系統中含有大量累積性雜質之情形時，可藉由其再循環系統而實行除去步驟，較好的是於相應製程有效之場所之再循環系統中實行除去步驟。再者，於本發明之TBA之製造方法中，於觸媒、原料及產品之全部再循環系統中，亦可除去累積性雜質。

其次，作為本發明之TBA之製造方法中所使用之強酸性觸媒，例示觸媒中使用異聚酸水溶液之系統，對本發明之

TBA之製造方法中之累積性雜質之除去步驟加以說明。

(於觸媒之再循環系統中)

首先，作為觸媒之異聚酸，其陰離子之直徑為約1 nm，係大於一般性無機酸之硝酸、鹽酸、及硫酸之陰離子。其原因為提高與其他無機酸相比作為質子之酸強度之結果。於異丁烯之水合反應中，相同之質子濃度中與硝酸等一般性無機酸相比，顯示出較高之反應活性。又，一般認為，可推定較大之陰離子與異丁烯之相互作用強於正丁烯，而發揮較高之選擇水合反應特性。再者，於例如100℃左右之反應溫度區域中較為穩定，就壽命之觀點而言，與具有熱劣化之離子交換樹脂相比亦有利。因此，作為觸媒，與離子交換樹脂相比較為優良。但是，近年來，若經過一年左右之長時間連續持續反應，則產生雖緩和但反應活性逐步下降之問題。本發明者們詳細研究其原因或劣化之結果是，於本發明之TBA之製造方法中，發現如下所述之解決方案。

即，對長時間反應中使用而觸媒活性降低之再循環系統之異聚酸水溶液解析之結果可知累積有雜質。因此，例如，自使一部分將溶解之TBA蒸餾分離之蒸餾塔底部的觸媒水溶液進行循環再循環之場所，例如可將累積性雜質吸附分離而除去。再者，發現可藉由添加氧化劑，而使觸媒分離特性或蒸餾塔之運轉性、活性恢復。雖然活性下降或者恢復之機理還不完全清楚，但可推定經由長時間之反應運轉所生成之微量雜質停留並累積於再循環系統中，使得

濃度上升，並且使觸媒分離步驟之分離性惡化之蒸餾塔之運轉中引起發泡現象等，從而使分離特性惡化。又，假定藉由吸附或者配位於作為觸媒之異聚酸而抑制異丁烯之反應。作為其討論之一，自觸媒水溶液之分析中，於反應初期無法確認之鐵離子等，確實隨著反應時間之增加而逐步增加。即，作為累積性之雜質之一，可推定為自反應器、配管材料中所溶出之鐵等之金屬離子等。一般認為，鐵離子等之產生係由來自反應器等之裝置材料之腐蝕所引起。對該等金屬離子等之除去方法研究之結果是發現，可藉由離子交換樹脂，而選擇性地吸附除去大部分金屬離子等。

吸附除去金屬離子時，亦可利用活性碳類，然而，於選擇性地除去金屬離子之情形時，自離子交換樹脂類加以選擇利用就金屬離子除去方面而言較為理想。具體而言，可列舉：含有磺基或羧基之苯乙烯系凝膠型、苯乙烯系MR型、甲基丙烯酸MR型、丙烯酸MR型、丙烯酸凝膠型等陽離子交換樹脂等，較好的是使用自H型或螯合樹脂中所選擇之比Na型更好者。

(原料之再循環系統)

又，作為原料之含有異丁烯及正丁烯之烴混合物中之丁烯類具有乙烯基之所謂反應性官能基，因此可推定，藉由任一聚合反應等而生成高沸點之累積性有機化合物。

繼而，推定原因為高沸點之累積性有機化合物，就解決觸媒相(水相)與烴相(油相)之分離性之惡化現象的方法加以詳細說明。假設產生惡化觸媒水溶液相與烴相，即水相

與油相之現象的原因為，於系統內生成微量如乳化水與油之成分，即具有界面活性劑之功能之累積性雜質，其成分會隨著時間逐步累積。徹底解析之結果，若使用某一特定吸附劑，則可成功吸附分離雜質。若解析該雜質，則可確認具有界面活性功能之情形。進而，若萃取雜質並添加至新鮮觸媒水溶液及煙混合物，則清楚地再現使分離界面惡化之現象。

即，累積於再循環系統之雜質係原因物質，自使用NMR、MS、IR等之解析亦可探知，觸媒分離界面之惡化或蒸餾塔分離(發泡)之原因物質係具有與推定為含有有機分子成分及陰離子之界面活性劑類似之功能的雜質。

(產物之再循環系統)

蒸餾塔中之分離性能惡化現象，亦可藉由實驗而驗證累積性雜質之濃度變高與性能惡化等之關係。當觸媒水溶液中以一定範圍濃度含有作為異丁烯之水合反應產物之TBA時，如於日本專利特開2000-44502號中所揭示，發現具有將蒸餾塔中引起之發泡現象消泡的功能之情形。一般認為，醇類作為抑制發泡現象之消泡劑而使用，因此作為本反應中之目的產物之TBA亦作為消泡劑而發揮作用。

然而，發現於本發明之TBA之製造方法中，即使於TBA不存在之條件下，亦可藉由除去累積性雜質，而抑制觸媒分離惡化或蒸餾塔之運轉性惡化。即，具有界面活性能之累積性雜質於觸媒水溶液中之濃度為10.0~0.1重量%，較好的是5.0~0.1重量%，更好的是3.0~0.1重量%以下。更好

的是控制於較低水平，但需要大量除去時所使用之吸附劑量等之負荷增大。因此，可根據分離情況、由運轉條件導致之TBA之存在濃度等而設定最佳濃度水平。積極研究有效除去推定為發泡原因物質之累積性雜質之功能材料之結果是發現，吸附效果並非單純依存於吸附劑之表面積，於一吸附效果中，細孔徑為重要因素。具體而言，較好的是多孔質吸附劑。作為吸附劑，可列舉砂土、礬土、活性碳、沸石類、細孔徑較大之MCM-41等間隙孔沸石類等無機多孔質材料，不含有離子交換基之苯乙烯-二乙烯苯，以甲基丙烯酸酯與乙二醇二甲基丙烯酸酯作為原料交聯合成之有機高分子，殼聚糖樹脂等。其係細孔半徑為0.5~500 nm範圍之尺寸之多孔性吸附劑，且具有較好的是細孔半徑為1~250 nm之範圍、更好的是2~50 nm之細孔之多孔性材料。材質上較親水性更好的是新油性材料，較好之原材料係以矽烷偶合劑等有機修飾之矽膠、有機修飾之氧化鋁、有機修飾之MCM-41等之間隙孔、更好的是合成樹脂系材料。

如此，於本發明之TBA之製造方法中，藉由採用觸媒、原料或產物之再循環系統，於該再循環系統中，藉由設置吸附劑及/或離子交換樹脂等之分離器，而於各再循環系統中濃縮及除去累積性雜質。藉由實行相關濃縮及除去，而可維持觸媒之反應活性，且可長期穩定地實現TBA之連續製造。

本發明之TBA之製造方法中使用之觸媒可使用顯示酸性

之物質，但就反應速度之觀點而言，可選擇Hammett酸度函數 H_0 表現為 $-5.6 \geq H_0$ 之強酸性物質而使用。作為強酸性物質之具體例，可列舉： $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-BeO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、H-Y沸石、H-ZSM-5、80%以上之 H_2SO_4 、Nafion-H、強酸性陽離子交換樹脂、對甲苯磺酸、異聚酸等，可自該等中選定並作為酸觸媒而使用。

作為本發明之TBA之製造方法中使用之異聚酸之具體例，可自 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ 、 $\text{H}_9\text{AlMoO}_{24}$ 、 $\text{H}_3\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_8\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}$ 、 $\text{H}_9\text{GaMoO}_{24}$ 、 $\text{H}_5\text{IMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{GeMoO}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{AlO}_{40}$ 、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_5\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_6\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_5\text{SiW}_{11}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_5\text{GaW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_9\text{NdW}_{18}\text{O}_{36}$ 、 $\text{H}_9\text{CeW}_{18}\text{O}_{36}$ 、 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 之酸以及 $\text{H}_3\text{NaSiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_3\text{KSiW}_{12}\text{O}_{40}$ 等之鹽類中選定而使用，就反應性方面而言，較好的是磷鉬酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)、 $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{40}$ 、磷鎢酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)、磷鎢酸($\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{40}$)、矽鎢酸($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$)。

於本發明之TBA之製造方法中使用之裝置材質中，作為與顯示酸性之觸媒水溶液接觸之部位，例如可列舉反應容器、攪拌翼、間壁板、襯墊、傾析器、沈降槽、蒸餾塔、蒸餾塔托盤、配管、凸緣、測定裝置部件、接頭類等之連接部件等。作為該等之部件，碳鋼等之鐵、銅、黃銅、及鋁等材料腐蝕性較為強烈，因此較為不理想。作為觸媒之

異聚酸接觸之部位中，較好的材料為不銹鋼，可廣泛應用不銹鋼。更好的是，含有鐵、鉻、鎳之合金系之不銹鋼腐蝕性優良之材料。更好的是，作為異聚酸接觸之部位中，耐腐蝕性較好之材料，可使用含有17~21%之Cr、8~14%之Ni且C為0.10%以下之沃斯田鐵系不銹鋼。若以JIS之規格例示，則可列舉SUS304、304L、305、305L、308、316、316J、316L、317、317L等，更好的是SUS304。作為該等之材料特異性地表現耐腐蝕性之機制，本發明者推定可能是異聚酸與該等材料之構成元素於材料表面特異性地進行反應形成耐腐蝕層而穩定化，因此進一步抑制腐蝕之進行。

又，於本發明之TBA之製造方法中，發現藉由添加氧化劑而表現觸媒活性之恢復效果，並且略微著色之觸媒水溶液之著色程度亦變薄。推測其原因在於：藉由氧化而使被還原之觸媒氧化，或者引起反應受抑制之雜質被氧化分解而被除去。藉由作為氧化劑之空氣或氧氣進行氧化之方法而可見活性之改善效果，然而，需要較長時間。臭氧或電化學氧化方法亦可作為氧化劑利用。較好的是過氧化氫等氧化能力較高之氧化劑。作為氧化能力之指標，較好的是與過氧化氫同等之氧化能力，更好的是，如過氧化氫之於反應後成為水之不會對水合反應造成較大影響之氧化劑。關於添加之氧化劑量及頻度，因氧化劑之種類、或者由於觸媒之使用時間造成之活性下降之程度、累積性雜質之共存量等而不同，因此無法一概決定。然而，例如於使用過

氧化氫作為氧化劑之情形時，即使過量添加，於過氧化氫之情形時，亦隨著時間而分解，因此即使稍微過量添加，亦無任何問題，就該方面而言，可選擇過氧化氫作為較好之氧化劑之一。但是，過量添加過氧化氫就經濟性之觀點而言，造成浪費，因此並不理想。因此，自運轉之實績可隨時判斷而決定，但若例示作為添加之粗略標準利用過氧化氫之情形，則相對於觸媒水溶液，非連續性或者連續性添加0.01~5000 ppm/h、較好的是0.1~3000 ppm/h、更好的是1~1000 ppm/h。添加時之溫度可於自室溫至約100℃左右之溫度範圍內選擇。通常，溫度越高氧化反應速度越快，但另一方面，亦易於引起過氧化氫本身之分解，因此較好的是30~80℃，更好的是40~80℃。作為添加氧化劑之部位，較好的是形成大部分含有觸媒及水之水相之場所，更好的是盡可能不存在烯烴等烴之部位、場所。

[實施例]

以下，藉由實施例及比較例具體說明本發明，但該等並不對本發明之範圍有任何限制。再者，本發明之異丁烯製造方法之實施例中所採用之測定方法如下所述。

(1) 氧化鋁觸媒中之Na含量、Si含量之測定

以使用標準樣品之螢光X射線分析法，使用Rigaku製造之RIX1000實施分析。

(2) 氧化鋁觸媒之比表面積之測定

以氮吸附法，使用島津製Gemini2360測定比表面積。

(3) 氧化鋁觸媒之細孔容積、細孔分佈之測定

以水銀壓入法，使用 QUANTACHROME 製 Pore Master GT33 測定細孔容積、細孔分佈。

[實施例 1]

將 10 ml 之 Na 含量(換算成 Na_2O)為 0.25 重量%、Si 含量(換算成 SiO_2)為 0.06 重量%、比表面積為 $402 \text{ m}^2/\text{g}$ 、總細孔容積為 0.21 cc/g 、具有細孔半徑為 $70 \text{ \AA}$ 以上的細孔之細孔容積占總細孔容積之 78%、並且成形為直徑 2~5 mm 的球狀之氧化鋁觸媒(觸媒 A)，填充至外部具有電氣爐之內徑 10 mm、長度 30 cm 之 SUS316 製縱型管狀反應管中，將電爐之溫度設定為 360°C 。將 TBA 之 85 重量%水溶液預熱至 100°C ，再以 20 ml/Hr ($\text{LHSV}=2.0 \text{ hr}^{-1}$) 自反應器塔頂部進料，且以使反應管內壓力成為 $4 \text{ Kg/cm}^2\text{G}$ 之方式進行反應；上述 TBA，係使用含有水及異聚酸觸媒之觸媒水溶液，自含有異丁烯及正丁烯之烴混合物中選擇性地將異丁烯進行水合反應而製造。將自反應管下部排出之氣液混合物分離成液相部及氣相部。實驗開始後，以氣相層析法分析經過固定時間時之氣相部之反應產物，求得反應結果。經過 5 小時，TBA 轉化率為 95%、異丁烯選擇率為 99%、產率為 94%。經過 800 小時，TBA 轉化率為 94%、異丁烯選擇率為 99%、產率為 93%。

[實施例 2、比較例 1~5]

將物性值不同之各種氧化鋁觸媒(觸媒 B、C、D、E、F、及 G)作為觸媒，於與實施例 1 完全相同之反應條件下進行性能評價。將該結果示於表 1。主要副產物是二異丁烯

與第二丁醇。

自表1可知，異丁烯之產率尤其是800小時後之產率較高之觸媒係觸媒A、B。

[實施例3]

填充10 ml之觸媒A至實施例1所使用之反應管中，將電氣爐之溫度設定為250℃。將實施例1所使用之TBA之85重量%水溶液預熱至100℃，並以5 ml/Hr(LHSV=0.5 hr⁻¹)自反應器塔頂部進料，以使反應管內之壓力成為4 Kg/cm²G之方式進行反應。將結果示於表2。

[實施例4]

填充10 ml之觸媒A至實施例1所使用之反應管中，將電氣爐之溫度設定為400℃。將實施例1中使用之TBA之85重量%水溶液預熱至100℃，並以10 ml/Hr(LHSV=1.0 hr⁻¹)自反應器塔頂部進料，以使反應管內之壓力成為4 Kg/cm²G之方式進行反應。將結果示於表2。

[比較例6以及7]

將實施例2、3之電氣爐之溫度設定為150℃以及500℃，其他條件設為完全相同進行反應。將結果示於表2。

[實施例5]

填充600 ml之觸媒A至外部具有油加熱槽之內徑25.4 mm、長度280 cm之SUS316製造之縱型管狀反應管中，將電氣爐之溫度設定為350℃。將實施例1所使用之TBA之85重量%水溶液預熱至100℃，並以600 ml/Hr(LHSV=1.5 hr⁻¹)進料，將反應管內之壓力設為4 Kg/cm²G進行反應。實施

上述條件下之觸媒壽命測試，將累計反應時間為1800小時與9000小時中之反應結果示於表3。

[比較例8~10]

除變更作為原料之TBA水溶液以外，以與實施例1完全相同之觸媒以及反應條件下進行性能評價。比較例8中，使用製造環氧丙烷時副生成之TBA；比較例9中，使用自含有異丁烯以及正丁烯之烴混合物藉由離子交換樹脂於醋酸存在下進行水合之TBA；比較例10中，使用自含有異丁烯以及正丁烯之烴混合物利用離子交換樹脂進行水合之TBA。為進行比較，合併實施例1中使用之TBA之組成與反應結果，將累計反應時間為800小時之結果示於表4。

[表1]

	實施例1		實施例2		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5	
LHSV (hr ⁻¹)	2		2		2		2		2		2		2	
溫度 (°C)	360		360		360		360		360		360		360	
壓力 (Kg/cm ² G)	4		4		4		4		4		4		4	
觸媒	A		B		C		D		E		F		G	
比表面積 (m ² /g)	402		391		368		389		178		327		376	
總細孔容積 (cc/g)	0.21		0.19		0.30		0.32		0.41		0.08		0.27	
細孔半徑70Å以上之細孔容積之佔有率 (%)	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	
反應時間 (hr)	5	800	5	800	5	800	5	800	5	800	5	800	50	800
轉化率 (%)	95	94	97	95	81	75	98	78	82	74	78	66	98	79
選擇率 (%)	99	99	97	95	97	95	91	88	99	97	97	94	89	85
產率 (%)	94	93	94	90	79	71	89	69	81	72	76	62	87	67

[表 2]

	實施例3		實施例4		比較例6		比較例7	
LHSV (hr ⁻¹)	0.5		1		0.5		1	
溫度 (°C)	250		400		150		500	
壓力 (Kg/cm ² G)	4		4		4		4	
觸媒	A		A		A		A	
反應時間 (hr)	5	300	5	300	5	300	5	300
轉化率 (%)	86	86	100	100	57	58	100	85
選擇率 (%)	98	98	99	99	79	78	77	75
產率 (%)	84	84	99	99	45	45	77	64

[表 3]

	實施例5		
LHSV (hr ⁻¹)	1		
溫度 (°C)	350		
壓力 (Kg/cm ² G)	4		
觸媒	A		
反應時間 (hr)	5	1800	9000
轉化率 (%)	100	100	98
選擇率 (%)	99	99	99
產率 (%)	99	99	97

[表 4]

	實施例1		比較例8		比較例9		比較例10	
TBA純度 (wt%)	85.0		97.4		85.9		86.7	
水濃度 (wt%)	14.9		0.7		13.2		13.2	
二異丁烯濃度 (wt%)	0.01		0.02		0.01		0.03	
酮類濃度(wt%)	0		1.7		0		0	
醋酸丁酯類濃度 (wt%)	0		0		0.8		0	
反應時間 (hr)	5	800	5	800	5	800	5	800
轉化率 (%)	95	94	93	83	95	89	95	91
選擇率 (%)	99	99	99	93	99	96	99	98
產率 (%)	94	93	92	77	94	85	94	89

其次，本發明之TBA製造之實施例中所採用之參考實驗如下所述。

[參考實驗1]累積性雜質(界面活性能之原因物質)之解析：

使1000 g之含有約50重量%之磷鉬酸且約一年連續反應中使用之觸媒水溶液與250 g之珠狀吸附劑(三菱化學製、Sepabeads SP207：修飾苯乙烯系、比表面積： $630 \text{ m}^2/\text{g}$ 、最高頻度細孔直徑： 21 nm)，於約 60°C 下經3小時一面混合一面接觸。其後，將吸附劑過濾分離，並使用蒸餾水水洗至清洗液成為無色透明為止。風乾吸附劑後，浸漬於1000 ml之丙酮溶液中放置約1小時，丙酮溶液著色為茶褐色。將著色為茶褐色之丙酮溶液，使用旋轉蒸發器於減壓下，於 60°C 下將丙酮除去，獲得茶褐色之固體狀物質。進行茶褐色之固體狀物質之元素分析之結果為，其係含有磷、鉬、碳、氮以及氫之物質。又，測定該物質之紅外吸收光譜，獲得光譜圖。

圖1係表示本發明中所獲得之累積性雜質之紅外吸收光譜。該紅外吸收光譜中，Keggin型異聚酸中可見特徵性 1062 cm^{-1} 、 960 cm^{-1} 、 880 cm^{-1} 、 808 cm^{-1} 之吸收、 2970 cm^{-1} 之C-H伸縮振動等來自有機物化合物之吸收，可確認含有烷基與陰離子之化合物係累積性雜質之一。

[參考實驗2]分離性之評價：

採取50 ml之自新試劑調製之磷鉬酸50重量%之水溶液與50 ml之含有43重量%之異丁烯之萃餘物至耐壓玻璃容器內，劇烈振盪3分鐘使之混合後靜止，測定界面形成之時間。5次重複之結果係，至分離為2相形成界面為止之時間平均為6秒。

[參考實驗3]分離性之評價：

自50 ml之新試劑調製之磷鉬酸50重量%之水溶液中，添加0.5 g之參考實驗1所獲得之累積性雜質，採取50 ml之含有43重量%之異丁烯之萃餘物至耐壓玻璃容器內，劇烈振盪3分鐘混合後靜止，測定界面形成之時間。5次重複之結果係，至分離為2相形成界面為止之時間平均為120秒，界面不明確。

[實施例6]

圖2例示作為用以實施藉由本發明之TBA之製造方法之一個態樣的連續製造裝置。本發明中之連續製造裝置具備三個由反應容積為10 L之攪拌式反應槽與容積為2 L之觸媒分離部所構成之攪拌槽型反應器，攪拌槽型反應器以及配管等部位全部由SUS304(Cr：18.0%、Ni：8.0%、C：0.08%以下)所構成。再者，圖2中例示有三個攪拌槽型反應器，但本發明之連續製造裝置並非限定於具備三個攪拌槽型反應器者，亦可為具備至少一個攪拌槽型反應器者。將藉由設置於各反應器之觸媒分離器分離之各烴相(油相)與觸媒水溶液(水相)分離，以作為原料之烴與觸媒水溶液成為逆流之流程使之反應，將含有藉由最終反應槽之觸媒分離器分離之生成TBA的觸媒水溶液供給至理論塔板數為20之填充塔式蒸餾塔，自蒸餾塔之上部分離出TBA，以使底部溫度成為70℃之方式於減壓下管理，進行自底部回收觸媒水溶液之操作。又，於底部液配管線中，將三菱化學社製造之酸型陽離子交換樹脂(SK1B)作為填充有500毫升之

管柱以及吸附劑，設置三菱化學社製合成樹脂系 (sepabeads：P207、最高頻度細孔直徑：21 nm、填充量 500 毫升)，循環約 1/10 之底部液量，一面連續吸附除去雜質金屬離子、累積性雜質，一面將觸媒水溶液供給至攪拌槽型反應器(參照圖 2)。作為觸媒，調製 50 重量%之新磷鉬酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)溶液(Hammett 酸度函數 H_0 為 $-5.6 \geq \text{H}_0$)，以 50 L/h 供給至圖 2 中所例示之所有反應器內，作為烴原料，將含有 43 重量%之異丁烯之萃餘物 1 以 20 L/h 以成為逆流之方式供給。反應溫度以各反應器之攪拌式反應槽成為 70°C 之方式進行管理。進而，自反應開始每經過 48 小時，進行經 1 小時供給 100 ml 之 10 wt% 之過氧化氫水至蒸餾塔底部配管之間歇操作，連續運轉約 2000 小時。反應初期之異丁烯之轉化率為 95%，除去水之 TBA 之選擇率為 99%，即使於經過 2000 小時之時刻，亦可維持大致同等之反應結果。又，亦未產生由於觸媒分離器中之觸媒分離狀態之惡化而導致向未反應烴之觸媒流出，以及伴隨蒸餾塔之差壓上升之運轉性之惡化。將 50 ml 之此時之觸媒水溶液與 30 ml 之新吸附材 sepabeads 接觸，從而吸附累積雜質。其後，藉由與參考例 1 相同之操作水洗分離吸附材後，藉由丙酮自吸附劑溶解累積性雜質，將丙酮蒸發，算出作為殘渣之雜質之量時，觸媒水溶液中之累積性雜質量為 2.1 wt%。

[比較例 11]

除未設置實施例 6 之底部液配管線之酸型陽離子交換樹脂管柱以及吸附劑管柱以外，其餘以與實施例 6 相同之操

作進行連續反應。自反應開始經由100小時維持轉化率95%，但自經過約150小時，可見蒸餾塔之差壓之上升，進而未反應烴中產生一些渾濁。將未反應之烴蒸發，藉由螢光X射線分析殘渣時，檢測出鉬。由於觸媒分離部之分離性能下降以及蒸餾塔之分離惡化，難以持續進行反應，因此停止反應。反應停止後，萃取出觸媒水溶液，測試參考實驗2之觸媒分離性能。5次重複之結果係，至分離為2相形成界面形為止之時間平均為160秒，界面亦不明確。使50 ml之此時之觸媒水溶液與30 ml之新吸附材sepabeads接觸，吸附累積雜質量。其後，藉由與參考例相同之操作算出累積性雜質量時，觸媒水溶液中之累積性雜質量為11.5 wt%。

[實施例7]

除未進行藉由過氧化氫之氧化處理以外，其餘以與實施例6相同之操作進行反應。反應初期約第10小時之異丁烯之轉化率為95%。可穩定維持反應運轉，並可實現長時間運轉。然而，可確認約500小時以後活性緩慢下降，第約1000小時之異丁烯轉化率為94.2%，經過2000小時之時刻下異丁烯轉化率為93.6%，可確認若長期反應，則活性下降。

[實施例8]

除將攪拌器之材質變更為較SUS304普遍、進而耐酸腐蝕性優良之鎳基合金B(Ni：67%、Mo：28%、Fe：5%)，並且未設置離子交換樹脂以外，以與實施例6相同之操作

進行反應。反應初期約第10小時之異丁烯之轉化率為95%。可穩定維持反應運轉，且可實現長時間運轉。然而，可確認約300小時以後活性緩慢下降，第約1000小時之異丁烯轉化率為94.5%，經過2000小時之時刻下異丁烯轉化率為94.1%，可確認若長期反應，則活性下降。反應停止後，分析觸媒水溶液之結果確認為，鐵離子增加至800 ppm，增加約700 ppm，其係自普通耐腐蝕性所預測之結果。

[實施例9]

除將實施例6之反應器3基變更為如圖3所示之結構之混合反應部8室、各混合反應部之容積為15 L之逆流型反應器1基以外，其餘以與實施例6相同之方式進行反應。因可獲得異丁烯之轉化率為97.5%之較高值，因此可確認逆流供給觸媒與原料之方法以及逆流型反應器之高反應性。

[實施例10]

除將觸媒變更為磷鎢酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)且將質子濃度設定為相同以外，其餘以與實施例6相同之操作進行500小時之反應。反應10小時後之異丁烯之轉化率為95.2%，經過500小時之轉化率亦為95.2%，無任何運轉上之問題。

[實施例11]

除將觸媒變更為磷鉬鉬酸($\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$)且將質子濃度設定為相同以外，其餘以與實施例6相同之操作進行500小時之反應。反應10小時後之異丁烯之轉化率為94.7%，經過500小時之轉化率亦為94.8%，無任何運轉上之問題。

[實施例 12]

除將觸媒變更為矽鎢酸($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$)且將質子濃度設定為相同以外，其餘以與實施例 6 相同之操作進行 500 小時之反應。反應 10 小時後之異丁烯之轉化率為 95.3%，經過 500 小時之轉化率亦為 95.2%，無任何運轉上之問題。

[實施例 13]

除將攪拌器之材質自 SUS304 變更為進而少量含有鉬之 SUS316(Cr：18.0%、Ni：10.0%、C：0.08% 以下、Mo：2.0%)，且未設置離子交換樹脂以外，其餘以與實施例 6 相同之操作進行反應。反應初期約第 10 小時之異丁烯之轉化率為 95.2%。可穩定維持反應運轉，且可實現長時間運轉，約 300 小時後亦未發現變化，約第 1000 小時之異丁烯轉化率為 95.1%，經過 2000 小時之時刻下異丁烯轉化率為 95.2%，即使長期反應，亦未確認到活性下降。反應停止後分析觸媒水溶液之結果係，鐵離子為 98 ppm，並未確認到與初期有較大變化。

[產業上之可利用性]

根據本發明之異丁烯之製造方法，可提供長期穩定地以高產率、高選擇率由 TBA 製造異丁烯之方法。又，根據本發明之 TBA 之製造方法，可提供藉由長期穩定地維持較高之反應活性，而能夠實現長期連續運轉且提高生產量之 TBA 之製造方法。再者，根據本發明，可大幅削減觸媒損耗、伴隨停止運轉之生產損耗，從而實現減少廢棄物、節約能量。

【圖式簡單說明】

圖1顯示藉由製造TBA之方法而獲得之累積性雜質之紅外吸收光譜。

圖2係表示作為用以實施本發明之TBA之製造方法之一個態樣的連續製造裝置。

圖3係表示於本發明之TBA之製造方法中所利用之反應器之一例的概略圖。

七、申請專利範圍：

1. 一種三級丁醇之連續性製造方法，其特徵在於，其係使用含有水以及異聚酸之觸媒水溶液，自含有異丁烯以及正丁烯之烴混合物中選擇性地將異丁烯進行水合反應而連續製造三級丁醇之方法；

上述方法包含：使觸媒水溶液再循環之步驟，及

自再循環系統中除去一部分累積性雜質之步驟，

其中於除去上述累積性雜質之步驟中使用多孔質吸附劑及/或離子交換樹脂。

2. 如請求項 1 之製造方法，其中上述多孔質吸附劑之細孔半徑係於 0.5~500 nm 之範圍。
3. 如請求項 1 或 2 之製造方法，其中上述異聚酸具有以 Hammett 酸度函數 H_o 表示為 $-5.6 \geq H_o$ 之酸度。
4. 如請求項 1 或 2 之製造方法，其中上述異聚酸係選自由磷鉬酸、磷鉬釩酸、磷鎢酸、磷鎢釩酸、矽鎢酸、以及其等之鹽所組成之群，分別單獨使用或者將兩種以上異聚酸混合使用。
5. 如請求項 1 之製造方法，其中上述離子交換樹脂係陽離子交換樹脂。
6. 如請求項 1 或 2 之製造方法，其包含一面以成為逆流之方式供給上述觸媒水溶液及上述烴混合物、一面使其反應之步驟。
7. 如請求項 1 或 2 之製造方法，其更包含連續性或非連續性地添加氧化劑之步驟。

八、圖式：

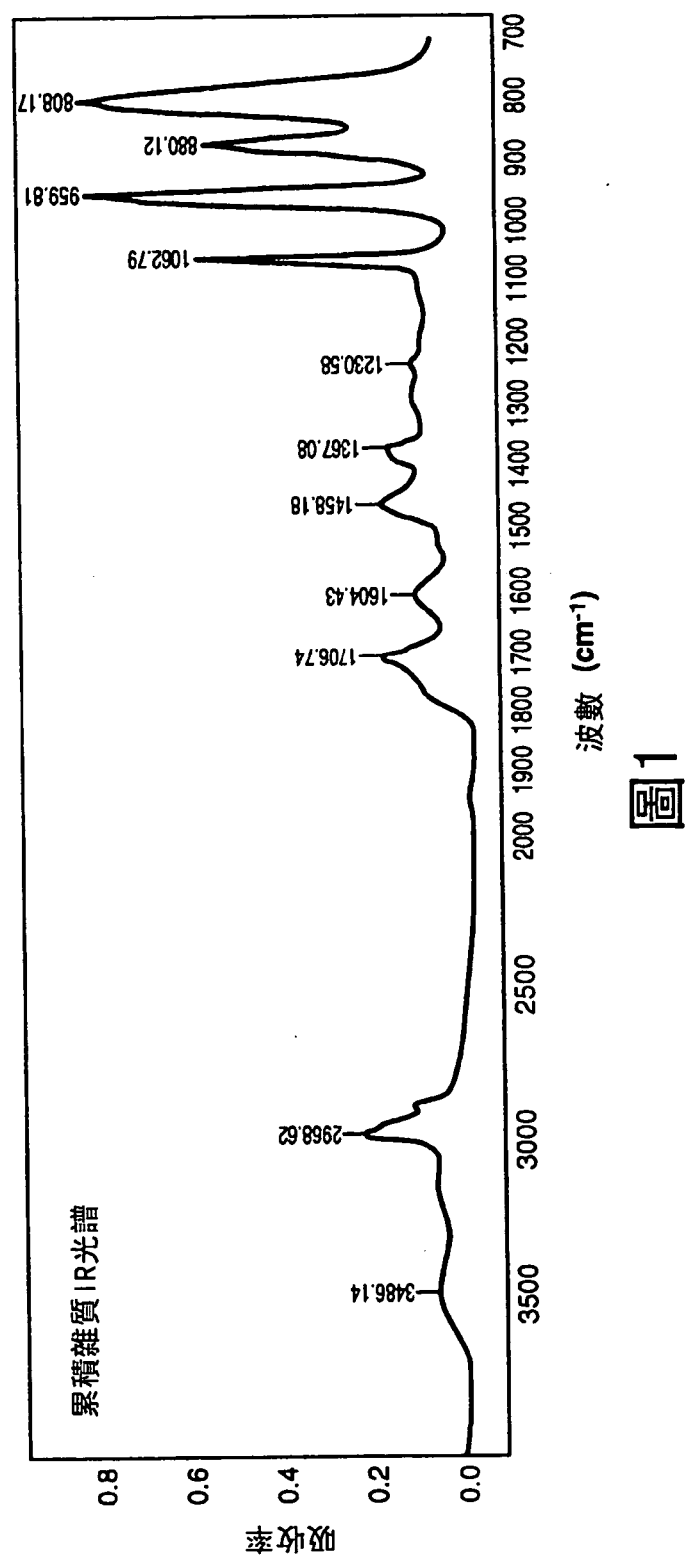


圖1

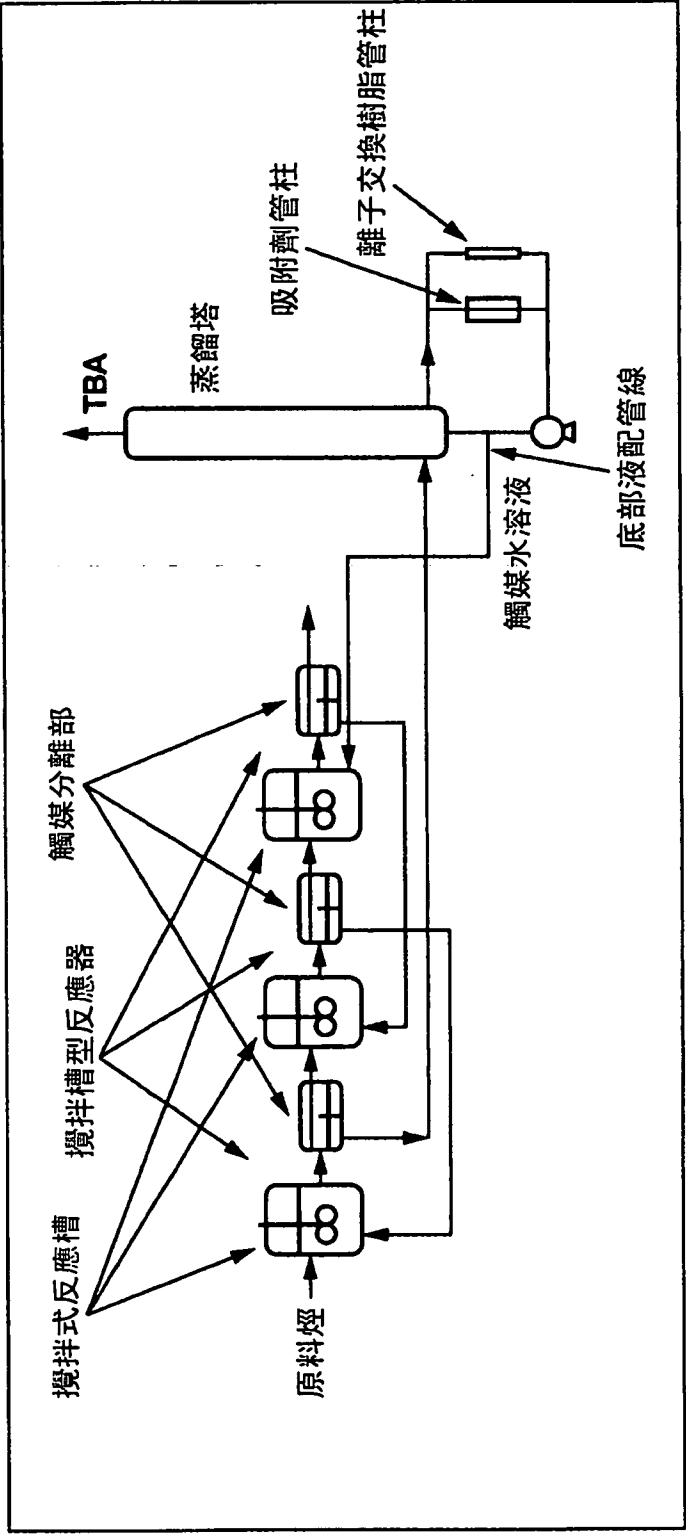


圖2

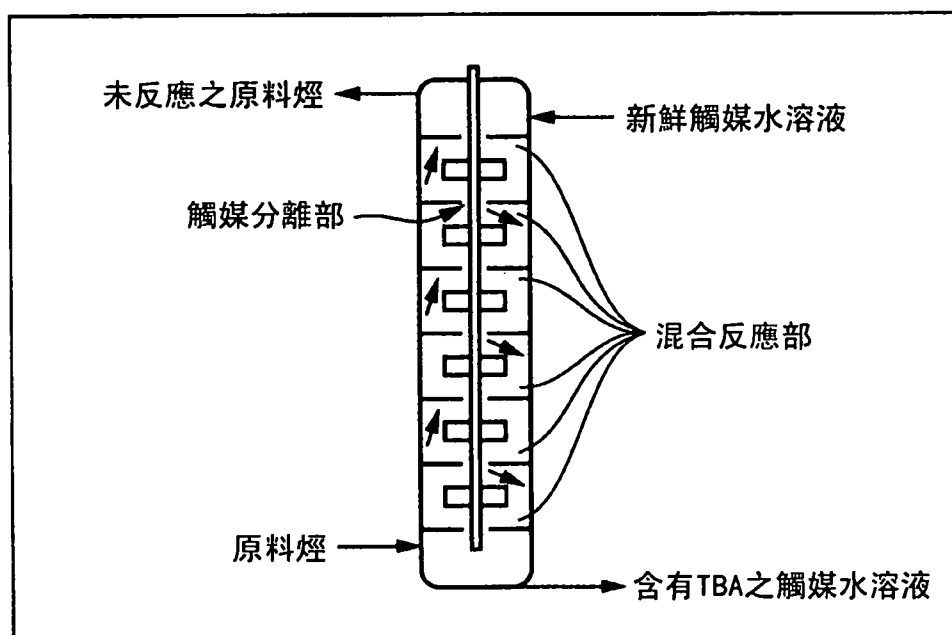


圖3