



(10) 授权公告号 CN 110997606 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 10

(21) 申请号 201880051534.3

(22) 申请日 2018.08.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110997606 A

(43) 申请公布日 2020.04.10

(30) 优先权数据
17185851.7 2017.08.11 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.02.07

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/071771 2018.08.10

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/030386 EN 2019.02.14

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 A·维尔纳 M·布鲁罗伊格
A-N·帕伏列斯库 R·明格斯
A·凯勒 S·莫勒 U·米勒
W·塞格尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

专利代理师 刘娜 刘金辉

(51) Int.Cl.
C07C 29/38 (2006.01)
C07C 29/80 (2006.01)
C07C 33/025 (2006.01)

审查员 李勇

权利要求书7页 说明书43页 附图2页

(54) 发明名称

回收3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法,其中通过蒸馏将3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水与异丁烯分离,该方法包括使进料流F1在蒸馏单元中经受蒸馏条件,得到与经受的进料流F1相比富含-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水的塔底料流B1本发明涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法,其中通过蒸馏将3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水与异丁烯分离,该方法包括使进料流F1在蒸馏单元中经受蒸馏条件,得到与经受蒸馏条件的进料流F1相比富含-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水的塔底料流B1和富含异丁烯的塔顶料流T1,进一步使塔底料流B1在第二蒸馏单元中经受蒸馏条件并得到与塔底料流B1相比富含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔底料流B2和

与塔底料流B1相比富含水的塔顶料流T2,进一步使塔底料流B2在第三蒸馏单元中经受蒸馏条件并得到与塔底料流B2相比富含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3和塔底料流B3。经受蒸馏条件,和富含异丁烯的塔顶料流T1,进一步使塔底料流B1在第二蒸馏单元中经受蒸馏条件并得到与塔底料流B1相比富含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔底料流B2和与塔底料流B1相比富含水的塔顶料流T2,进一步使塔底料流B2在第三蒸馏单元中经受蒸馏条件并得到与塔底料流B2相比富含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3和塔底料流B3。

1. 一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1 (feed_K1200) 中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法,所述方法包括:

(i) 使进料流F1 (feed_K1200) 在第一蒸馏单元 (K1200) 中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂和水的塔底料流B1 (Su K1200) 以及包含异丁烯的塔顶料流T1 (De K1200);

(ii) 使塔底料流B1 (Su K1200) 在第二蒸馏单元 (K1300) 中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔底料流B2 (Su K1300) 和包含水的塔顶料流T2 (De K1300);

(iii) 使塔底料流B2 (Su K1300) 在第三蒸馏单元 (K1500) 中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3 (De K1500) 和塔底料流B3 (Su K1500);

其中塔底料流B1 (Su K1200) 相对于进料流F1 (feed_K1200) 富含甲基丁-3-烯-1-醇、所述一种或多种溶剂和水,其中塔底料流B2 (Su K1300) 相对于塔底料流B1 (Su K1200) 富含甲基丁-3-烯-1-醇,其中塔顶料流T3 (De K1500) 相对于塔底料流B2 (Su K1300) 富含甲基丁-3-烯-1-醇;

包含在进料流F1 (feed_K1200) 中的所述一种或多种溶剂具有的沸点高于3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点,其中在1巴的绝对压力下3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点在130-132°C范围内,并且其中所述一种或多种溶剂为单羟基醇、多羟基醇和酮中的一种或多种。

2. 权利要求1的方法,其中进料流F1 (feed_K1200) 为可以通过一种制备3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法得到或者通过所述方法得到的反应混合物,所述方法包括:

(t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和所述一种或多种溶剂的混合物;

(tt) 使在(t)中提供的混合物与包含沸石材料接触的缩合催化剂接触,得到进料流F1 (feed_K1200);

其中(tt)中的沸石材料的骨架结构包含Si、O、任选的Al以及为Sn、Ti和Zr中一种或多种的四价元素Y,其中在(tt)中的沸石材料的骨架结构中,Al:Si摩尔比在0:1-0.001:1范围内。

3. 权利要求1的方法,其中至少5重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由甲基丁-3-烯-1-醇构成,至少30重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由所述一种或多种溶剂构成,至少20重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由异丁烯构成且至少1重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由水构成,并且其中至少96重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇、所述一种或多种溶剂、水和异丁烯构成,在每种情况下基于进料流F1 (feed_K1200) 的总重量。

4. 权利要求2的方法,其中至少5重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由甲基丁-3-烯-1-醇构成,至少30重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由所述一种或多种溶剂构成,至少20重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由异丁烯构成且至少1重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由水构成,并且其中至少96重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇、所述一种或多种溶剂、水和异丁烯构成,在每种情况下基于进料流F1 (feed_K1200) 的总重量。

5. 权利要求3的方法,其中10-20重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由甲基丁-3-烯-1-醇构成。

6. 权利要求3的方法,其中40-50重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由所述一种或多种溶剂构成。

7. 权利要求3的方法,其中20-40重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由异丁烯构成。

8. 权利要求3的方法,其中3-7重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由水构成。
9. 权利要求3的方法,其中97-99重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇、所述一种或多种溶剂、水和异丁烯构成。
10. 权利要求4的方法,其中10-20重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由甲基丁-3-烯-1-醇构成。
11. 权利要求4的方法,其中40-50重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由所述一种或多种溶剂构成。
12. 权利要求4的方法,其中20-40重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由异丁烯构成。
13. 权利要求4的方法,其中3-7重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由水构成。
14. 权利要求4的方法,其中97-99重量%的进料流F1 (feed_K1200) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇、所述一种或多种溶剂、水和异丁烯构成。
15. 权利要求1-14中任一项的方法,其中至少10重量%的塔底料流B1 (Su K1200) 由甲基丁-3-烯-1-醇构成,至少50重量%的塔底料流B1 (Su K1200) 由所述一种或多种溶剂构成,至少3重量%的塔底料流B1 (Su K1200) 由水构成且小于0.1重量%的塔底料流B1 (Su K1200) 由异丁烯构成,并且其中至少96重量%的塔底料流B1 (Su K1200) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇、所述一种或多种溶剂和水构成,在每种情况下基于塔底料流B1 (Su K1200) 的总重量。
16. 权利要求15的方法,其中15-30重量%的塔底料流B1 (Su K1200) 由甲基丁-3-烯-1-醇构成。
17. 权利要求15的方法,其中60-80重量%的塔底料流B1 (Su K1200) 由所述一种或多种溶剂构成。
18. 权利要求15的方法,其中5-9重量%的塔底料流B1 (Su K1200) 由水构成。
19. 权利要求15的方法,其中0.01-0.09重量%的塔底料流B1 (Su K1200) 由异丁烯构成。
20. 权利要求15的方法,其中97-99重量%的塔底料流B1 (Su K1200) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇、所述一种或多种溶剂和水构成。
21. 权利要求1的方法,其中在1巴的绝对压力下所述一种或多种溶剂具有的沸点在140-240℃范围内。
22. 权利要求1的方法,其中在1巴的绝对压力下所述一种或多种溶剂具有的沸点在140-200℃范围内。
23. 权利要求1的方法,其中在1巴的绝对压力下所述一种或多种溶剂具有的沸点在160-200℃范围内。
24. 权利要求1的方法,其中所述一种或多种溶剂为单羟基醇和多羟基醇中的一种或多种。
25. 权利要求1的方法,其中所述单羟基醇为仲或叔醇。
26. 权利要求25的方法,其中所述仲或叔醇为1-戊醇、2-己醇、2-甲基己醇、4-甲基己醇、3-甲基己醇、3-乙基己醇、4-庚醇、2-甲基-2-庚醇、3-庚醇、2-庚醇、3-乙基-3-己醇、3-甲基-2-庚醇、2-甲基-4-庚醇、4-乙基-4-庚醇、2-辛醇、乙基己醇中的一种或多种。
27. 权利要求1的方法,其中所述单羟基醇为2-乙基己醇。
28. 权利要求1的方法,其中所述多羟基醇为丙二醇、乙二醇和1,4-丁二醇中的一种或

多种。

29. 权利要求1的方法,其中所述酮为2-环戊烯-1-酮、环己酮和环庚酮中的一种或多种。

30. 权利要求1-14中任一项的方法,其中根据(i)的蒸馏单元为蒸馏塔,其中根据(i)的蒸馏在4-15绝对巴范围内的塔顶压力,140-190℃范围内的塔底温度和40-80℃范围内的塔顶温度下进行。

31. 权利要求30的方法,其中塔顶压力为7-13绝对巴。

32. 权利要求30的方法,其中塔底温度为170-180℃。

33. 权利要求30的方法,其中塔顶温度为60-75℃。

34. 权利要求30的方法,其中所述塔具有5-40块理论塔板。

35. 权利要求30的方法,其中所述塔具有15-25块理论塔板。

36. 权利要求1-14中任一项的方法,其中根据(ii)的蒸馏单元为蒸馏塔,其中根据(ii)的蒸馏在0.1-2绝对巴范围内的塔顶压力,130-180℃范围内的塔底温度和60-110℃范围内的塔顶温度下进行,其中塔底料流B2(Su K1300)相对于塔底料流B1(Su K1200)富含甲基丁-3-烯-1-醇和所述一种或多种溶剂,至少10重量%的塔底料流B2(Su K1300)由甲基丁-3-烯-1-醇构成,至少55重量%的塔底料流B2(Su K1300)由所述一种或多种溶剂构成并且小于0.05重量%的塔底料流B2(Su K1300)由水构成,并且其中至少96重量%的塔底料流B2(Su K1300)由3-甲基丁-3-烯-1-醇和所述一种或多种溶剂构成,在每种情况下基于塔底料流B2(Su K1300)的总重量。

37. 权利要求36的方法,其中塔顶压力为0.5-1.5绝对巴。

38. 权利要求36的方法,其中塔底温度为150-160℃。

39. 权利要求36的方法,其中塔顶温度为85-95℃。

40. 权利要求36的方法,其中所述塔具有15-50块理论塔板。

41. 权利要求36的方法,其中所述塔具有15-25块理论塔板。

42. 权利要求36的方法,其中20-35重量%的塔底料流B2(Su K1300)由甲基丁-3-烯-1-醇构成。

43. 权利要求36的方法,其中70-90重量%的塔底料流B2(Su K1300)由所述一种或多种溶剂构成。

44. 权利要求36的方法,其中0.002-0.005重量%的塔底料流B2(Su K1300)由水构成。

45. 权利要求36的方法,其中98-99重量%的塔底料流B2(Su K1300)由3-甲基丁-3-烯-1-醇和所述一种或多种溶剂构成。

46. 权利要求1-14中任一项的方法,其中根据(iii)的蒸馏单元为蒸馏塔,其中根据(iii)的蒸馏在0.03-1.5绝对巴范围内的塔顶压力,90-150℃范围内的塔底温度和45-90℃范围内的塔顶温度下进行,其中塔顶料流T3(De K1500)相对于塔底料流B2(Su K1300)富含甲基丁-3-烯-1-醇并且其中塔底料流B3(Su K1500)相对于塔底料流B2(Su K1300)富含所述一种或多种溶剂。

47. 权利要求46的方法,其中塔顶压力为0.09-0.5绝对巴。

48. 权利要求46的方法,其中塔底温度为120-140℃。

49. 权利要求46的方法,其中塔顶温度为65-75℃。

50. 权利要求46的方法,其中所述塔具有10-45块理论塔板。

51. 权利要求46的方法,其中所述塔具有20-30块理论塔板。

52. 权利要求1-14中任一项的方法,其中塔顶料流T2 (De K1300) 额外包含3-甲基丁-3-烯-1-醇,其中至少30重量%的塔顶料流T2 (De K1300) 由甲基丁-3-烯-1-醇构成,并且其中至少7重量%的塔顶料流T2 (De K1300) 由水构成,小于0.05重量%的塔顶料流T2 (De K1300) 由所述一种或多种溶剂构成,其中至少60重量%的塔顶料流T2 (De K1300) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇和水构成,在每种情况下基于塔顶料流T2 (De K1300) 的总重量,并且所述方法进一步包括:

(iv) 使塔顶料流T2 (De K1300) 在相分离单元中进行分离阶段 (B1310), 得到包含水和3-甲基丁-3-烯-1-醇的含水液体料流L2aq (B 1310WP) 以及包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的有机液体料流L2or (B1310 OP), 其中有机液体料流L2or (B1310 OP) 比含水液体料流L2aq (B 1310WP) 更富含3-甲基丁-3-烯-1-醇, 其中至少96重量%的包含在塔顶料流T2 (De K1300) 中的3-甲基丁-3-烯-1-醇在有机液体料流L2or (B1310OP) 中回收;

并且其中所述方法进一步包括将一部分PT2 (Reflux_K1300) 和有机液体料流L2or (B1310 OP) 的一部分L2or' (OP_Out) 与有机液体料流L2or (B1310OP) 分离并将所述部分PT2 (Reflux_K1300) 供回根据 (ii) 的蒸馏塔的顶部, 其中所述部分PT2 (Reflux_K1300) 基于L2or (B1310 OP) 的总重量为L2or (B1310 OP) 的94-98重量%。

53. 权利要求52的方法,其中45-60重量%的塔顶料流T2 (De K1300) 由甲基丁-3-烯-1-醇构成。

54. 权利要求52的方法,其中15-30重量%的塔顶料流T2 (De K1300) 由水构成。

55. 权利要求52的方法,其中0.005-0.00001重量%的塔顶料流T2 (De K1300) 由所述一种或多种溶剂构成。

56. 权利要求52的方法,其中75-80重量%的塔顶料流T2 (De K1300) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇和水构成。

57. 权利要求52的方法,其中97-98.7重量%的包含在塔顶料流T2 (De K1300) 中的3-甲基丁-3-烯-1-醇在有机液体料流L2or (B1310 OP) 中回收。

58. 权利要求52的方法,其中所述部分PT2 (Reflux_K1300) 基于L2or (B1310 OP) 的总重量为L2or (B1310 OP) 的96-97重量%。

59. 权利要求1-14中任一项的方法,其中所述方法进一步包括回收包含在塔底料流B3 (Su K1500) 中的所述一种或多种溶剂。

60. 权利要求59的方法,其中所述回收包括:

(v) 使塔底料流B3 (Su K1500) 在第五蒸馏单元中进行蒸馏 (K1600);

(vi) 由所述第五蒸馏单元回收包含所述一种或多种溶剂的侧取料流S5 (Si K1600)。

61. 权利要求1-14中任一项的方法,其中包含在进料流F1 (feed_K1200) 中的所述一种或多种溶剂具有的沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点,其中3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点在130-132°C范围内,其中包含在进料流F1 (feed_K1200) 中的所述一种或多种溶剂是仲醇、叔醇、酮、酯和腈中的一种或多种。

62. 权利要求61的方法,其中所述一种或多种溶剂具有的沸点在50-125°C范围内,其中所述沸点是在1巴绝对压力下的沸点。

63. 权利要求61的方法,其中所述一种或多种溶剂具有的沸点在65-120℃范围内,其中所述沸点是在1巴绝对压力下的沸点。

64. 权利要求61的方法,其中所述仲醇和叔醇为甲醇、乙醇、叔丁醇、2-丙醇、1-丙醇、2-甲基-2-丁醇、异丁醇、3-戊醇、1-丁醇和2-戊醇中的一种或多种。

65. 权利要求61的方法,其中所述仲醇和叔醇为叔丁醇、2-丙醇、2-甲基-2-丁醇、异丁醇、3-戊醇、1-丁醇和2-戊醇中的一种或多种。

66. 权利要求61的方法,其中所述酮为丙酮、2-丁酮和2-戊酮中的一种或多种。

67. 权利要求61的方法,其中所述酯为乙酸乙酯。

68. 权利要求61的方法,其中所述腈为乙腈。

69. 权利要求1-14或62-68中任一项的方法,其中根据(i)的蒸馏单元为蒸馏塔,其中根据(i)的蒸馏在4-20绝对巴范围内的塔顶压力,130-180℃范围内的塔底温度和40-90℃范围内的塔顶温度下进行。

70. 权利要求69的方法,其中塔顶压力为7-13绝对巴。

71. 权利要求69的方法,其中塔底温度为150-160℃。

72. 权利要求69的方法,其中塔顶温度为60-70℃。

73. 权利要求69的方法,其中所述塔具有7-30块理论塔板。

74. 权利要求69的方法,其中所述塔具有15-20块理论塔板。

75. 权利要求1-14或62-68或70-74中任一项的方法,其中根据(ii)的蒸馏单元为蒸馏塔,其中根据(ii)的蒸馏在0.05-3绝对巴范围内的塔顶压力,130-155℃范围内的塔底温度和60-95℃范围内的塔顶温度下进行,其中至少84重量%的塔底料流B2(Su K1300)由甲基丁-3-烯-1-醇构成,小于0.25重量%的塔底料流B2(Su K1300)由所述一种或多种溶剂构成,小于0.3重量%的塔底料流B2(Su K1300)由水构成,在每种情况下基于塔底料流B2(Su K1300)的总重量。

76. 权利要求75的方法,其中塔顶压力为0.5-1.5绝对巴。

77. 权利要求75的方法,其中塔底温度为130-140℃。

78. 权利要求75的方法,其中塔顶温度为75-85℃。

79. 权利要求75的方法,其中所述塔具有10-50块理论塔板。

80. 权利要求75的方法,其中所述塔具有25-35块理论塔板。

81. 权利要求75的方法,其中93-95重量%的塔底料流B2(Su K1300)由甲基丁-3-烯-1-醇构成。

82. 权利要求75的方法,其中0.01-0.1重量%的塔底料流B2(Su K1300)由所述一种或多种溶剂构成。

83. 权利要求75的方法,其中0.01-0.1重量%的塔底料流B2(Su K1300)由水构成。

84. 权利要求1-14或62-68或70-74或76-83中任一项的方法,其中根据(iii)的蒸馏单元为蒸馏塔,其中根据(iii)的蒸馏在0.03-1.4绝对巴,120-170℃范围内的塔底温度和45-95℃范围内的塔顶温度下进行,其中至少98重量%的塔顶料流T3(De K1500)由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成并且其中小于700ppm(0.07重量%)的塔顶料流T3(De K1500)由所述一种或多种溶剂构成,在每种情况下基于塔顶料流T3(De K1500)的总重量。

85. 权利要求84的方法,其中塔顶压力为0.09-0.5绝对巴。

86. 权利要求84的方法,其中塔底温度为140-150℃。
87. 权利要求84的方法,其中塔顶温度为65-75℃。
88. 权利要求84的方法,其中所述塔具有4-25块理论塔板。
89. 权利要求84的方法,其中所述塔具有7-12块理论塔板。
90. 权利要求84的方法,其中99.5-99.95重量%的塔顶料流T3 (De K1500) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成。
91. 权利要求84的方法,其中99.8-99.9重量%的塔顶料流T3 (De K1500) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成。
92. 权利要求84的方法,其中50-0.5ppm (0.005-0.00005重量%) 的塔顶料流T3 (De K1500) 由所述一种或多种溶剂构成。
93. 权利要求84的方法,其中20-1ppm (0.002-0.0001重量%) 的塔顶料流T3 (De K1500) 由所述一种或多种溶剂构成。
94. 权利要求1-14或62-68或70-74或76-83或85-93中任一项的方法,其中至少92重量%的塔顶料流T1 (De K1200) 由异丁烯构成,基于塔顶料流T1 (De K1200) 的总重量。
95. 权利要求94的方法,其中97-99.9重量%的塔顶料流T1 (De K1200) 由异丁烯构成。
96. 权利要求94的方法,其中98-99.6重量%的塔顶料流T1 (De K1200) 由异丁烯构成。
97. 权利要求1-14或62-68或70-74或76-83或85-93或95-96中任一项的方法,其中在(i)之前所述方法包括:
- (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和所述一种或多种溶剂的混合物;
- (tt) 使在(t)中提供的混合物与包含非均相催化剂的缩合催化剂接触并得到进料流F1 (feed_K1200)。
98. 权利要求97的方法,其中使在(t)中提供的混合物与由非均相催化剂构成的缩合催化剂接触。
99. 权利要求97的方法,其中所述非均相催化剂包含路易斯酸催化剂和/或布朗斯台德酸催化剂。
100. 权利要求99的方法,其中所述非均相催化剂由路易斯酸催化剂和/或布朗斯台德酸催化剂构成。
101. 权利要求99的方法,其中所述非均相催化剂包含路易斯酸催化剂。
102. 权利要求99的方法,其中所述非均相催化剂由路易斯酸催化剂构成。
103. 权利要求99的方法,其中所述路易斯酸催化剂为沸石材料、中孔二氧化硅、金属氧化物或混合金属氧化物负载的稀土金属以及其中两种或更多种的组合。
104. 权利要求99的方法,其中所述沸石材料为权利要求2中所定义的沸石材料,金属掺杂沸石或碱土金属改性的含Al沸石。
105. 权利要求100-103中任一项的方法,其中所述沸石材料为权利要求2中所定义的沸石材料,金属掺杂沸石或碱土金属改性的含Al沸石。
106. 权利要求104的方法,其中所述沸石材料为稀土金属掺杂沸石。
107. 权利要求104的方法,其中所述沸石材料如权利要求2所定义。
108. 权利要求99的方法,其中所述中孔二氧化硅为Sn中孔二氧化硅。
109. 权利要求100-103中任一项的方法,其中所述中孔二氧化硅为Sn中孔二氧化硅。

110. 权利要求99的方法, 其中所述金属氧化物为二氧化硅、氧化铝、粘土、 TiO_2 、 ZnO 、 ZnO_2 。

111. 权利要求100-103中任一项的方法, 其中所述金属氧化物为二氧化硅、氧化铝、粘土、 TiO_2 、 ZnO 、 ZnO_2 。

回收3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法

[0001] 本发明涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇 (MBE)、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法,其中3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水通过蒸馏与异丁烯分离,该方法包括使进料流F1在蒸馏单元中经受蒸馏条件,得到与经受蒸馏条件的进料流F1相比富含-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水的塔底料流B1以及富含异丁烯的塔顶料流T1,进一步使塔底料流B1在第二蒸馏单元中经受蒸馏条件并得到与塔底料流B1相比富含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔底料流B2和与塔底料流B1相比富含水的塔顶料流T2,进一步使塔底料流B2在第三蒸馏单元中经受蒸馏条件并得到与塔底料流B2相比富含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3和塔底料流B3。该方法进一步包括从进料流F1中回收该一种或多种溶剂,其中该一种或多种溶剂从塔底料流B3回收,条件是該一种或多种溶剂具有的沸点高于3-甲基丁-3-烯-1-醇并且其中从塔顶料流T2回收該一种或多种溶剂,条件是該一种或多种溶剂具有的沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇。该方法进一步包括从塔顶料流T1中回收异丁烯。

[0002] 当前用于制备3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法在不存在溶剂下进行。这些方法的缺点是它们要求大于250巴的高压和大于250℃的温度。

[0003] 3-甲基丁-3-烯-1-醇是化学工业中的重要中间体。已经看到一种在包含沸石的缩合催化剂存在下由异丁烯和甲醛制备3-甲基丁-3-烯-1-醇并且在一种或多种溶剂存在下进行的方法对于无溶剂进行的方法而言可以在低压和低温下进行。由于其对工业规模方法的重要性,希望尽可能有效地进行该方法。有效方法还意味着有价值产物、未反应材料和溶剂的大量和高纯度回收。异丁烯和甲醛之间的缩合反应得到包含作为有价值产物的3-甲基丁-3-烯-1-醇、溶剂和水的混合物。因此,为了使该方法经济上有利,必须大量和高纯度地回收有价值产物和缩合反应中所用溶剂。进一步由于缩合通常以过量异丁烯进行,所得混合物进一步包含可变量的异丁烯。尤其是在异丁烯在溶剂中缩合的工业规模连续方法中,整个方法的一个特征是未消耗异丁烯的回收和再循环。

[0004] 因此,本发明的目的是要提供一种从制备甲基-3-烯-1-醇的反应混合物回收3-甲基丁-3-烯-1-醇、异丁烯和溶剂的方法,该方法有效且简单并且基本允许降低的蒸馏次数以及仍允许高纯度和大量回收反应混合物的三种组分,即3-甲基丁-3-烯-1-醇、异丁烯和任选地,溶剂。该方法应在经济上是有利的并且应尤其允许降低能耗和所要求的步骤数。

[0005] 上述问题由下文所公开的方法解决,其中3-甲基丁-3-烯-1-醇、异丁烯和溶剂通过使用最少的蒸馏步骤数以高纯度大量得到。

[0006] A. 回收甲基丁-3-烯-1-醇的方法

[0007] 因此,本发明涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法,该方法包括: (i) 使进料流F1在第一蒸馏单元 (K1200) 中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂和水的塔底料流B1 (Su K1200) 以及包含异丁烯的塔顶料流T1 (De K1200);

[0008] (ii) 使塔底料流B1 (Su K1200) 在第二蒸馏单元 (K1300) 中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔底料流B2 (Su K1300) 和包含水的塔顶料流T2 (De K1300);

[0009] (iii) 使塔底料流B2在第三蒸馏单元(K1500)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3(De K1500)和塔底料流B3(Su K1500);

[0010] 其中塔底料流B1(Su K1200)相对于进料流F1富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水,其中塔底料流B2(Su 1300)相对于塔底料流B1富含甲基丁-3-烯-1-醇,其中塔顶料流T3(De K1500)相对于塔底料流B2(Su K1300)富含甲基丁-3-烯-1-醇。

[0011] 术语“富含”在本发明上下文中当涉及料流的组分时是指料流B中组分的重量百分数高于该组分在所述料流B由其得到的料流A中的重量百分数。就绝对重量值而言,该组分的量在两种料流中可能相同。然而,所述组分在富集料流B中的重量百分数高于在原始料流A中。例如,甲基丁-3-烯-1-醇在进料流F1中和在塔底料流B1中的量可以相同,而甲基丁-3-烯-1-醇在F1中的重量百分数可以为13.8重量%且在塔底料流B1中的重量百分数可以为21.6重量%。B1因此富含甲基丁-3-烯-1-醇。在两种料流中的绝对量仍然相同,因为进料流F1的所有甲基丁-3-烯-1-醇在塔底料流B1中回收。术语“贫含”在本发明上下文中当涉及料流的组分时是指料流B中该组分的重量百分数低于该组分在所述料流B由其得到的料流A中的重量百分数。如上面所解释的那样,就绝对重量值而言,该组分的量在两种料流中可能相同。然而,所述组分在贫瘠料流中的重量百分数低于在原始料流中。

[0012] 进料流(F1)

[0013] 通常对进料流F1没有特殊限制,只要它包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂、水和丁烯。进料流F1通常为制备3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法的产物料流。

[0014] 优选进料流F1(feed_K1200)是可以通过一种制备3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法得到或者通过该方法得到的反应混合物,该方法包括:

[0015] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和该一种或多种溶剂的混合物;

[0016] (tt) 使在(t)中提供的混合物与包含非均相催化剂,优选由非均相催化剂构

[0017] 成的缩合催化剂接触并得到进料流F1。

[0018] 非均相催化剂在本发明上下文中是用于非均相催化的催化剂。非均相催化剂包含路易斯酸催化剂和/或布朗斯台德酸催化剂,更优选路易斯酸催化剂,优选由其构成,其中优选路易斯酸催化剂为沸石材料、中孔二氧化硅、金属氧化物或混合金属氧化物负载的稀土金属以及其中两种或更多种的组合。对沸石材料而言,沸石材料是包含Si、O、任选的Al以及为Sn、Ti和Zr中一种或多种的四价元素Y的沸石材料—其中在该沸石材料的骨架结构中,Al:Si摩尔比在0:1-0.001:1范围内,金属掺杂沸石,优选稀土金属掺杂沸石或碱土金属改性的含Al沸石中的一种或多种。

[0019] 异丁烯尤其经由Prins反应转化成异丁烯醇通常要求高压和高温。该方法仅在它在温和条件下以高转化率和选择性进行时在经济上吸引人。根据(tt)的缩合反应可以在温和的温度和压力条件下进行。

[0020] 另外,它可以使用甲醛水溶液作为醛源进行,该醛源与多聚甲醛或其他甲醛源相反的是对于工业规模方法具有最高相关性。此外,可以容易地分离3-甲基丁-3-烯-1-醇。

[0021] 因此,该在(i)之前制备进料流F1的方法包括:

[0022] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和该一种或多种溶剂的混合物;

[0023] (tt) 使在(t)中提供的混合物与包含非均相催化剂,优选由非均相催化剂构

[0024] 成的缩合催化剂接触并得到进料流F1。

[0025] 优选进料流F1 (feed_K1200) 为可以通过一种制备3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法得到或者通过该方法得到的反应混合物,该方法包括:

[0026] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和该一种或多种溶剂的混合物;

[0027] (tt) 使在(t)中提供的混合物与包含沸石材料的缩合催化剂接触,得到进料流F1;

[0028] 其中(tt)中的沸石材料的骨架结构包含Si、O、任选的Al以及为Sn、Ti和Zr中一种或多种的四价元素Y,其中在(tt)中的沸石材料的骨架结构中,Al:Si摩尔比在0:1-0.001:1范围内。

[0029] 通常对根据(tt)的沸石材料没有特殊限制,只要满足上述特征并且条件是得到3-甲基丁-3-烯-1-醇。

[0030] 优选根据(tt)的沸石材料包括10员环孔或12员环孔或10员环孔和12员环孔,优选由其构成。优选根据(tt)的沸石材料的骨架结构包含,优选具有骨架类型BEA、MFI、MWW、MEL、MEL/MFI、GME、MOR、MTT、MTW、FER或CON或其混合物结构或这些结构的混合物。更优选根据(tt)的沸石材料的骨架结构包含,优选具有骨架类型BEA或MFI或MWW或其混合物结构或这些结构的混合物。更优选根据(tt)的沸石材料的骨架结构包含,优选具有骨架类型BEA。

[0031] 如上所公开的那样,根据(tt)的沸石材料的骨架结构包含Si、O和H以及任选Al。此外,根据(tt)的沸石材料的骨架结构具有的Al:Si摩尔比作为元素Al和Si计算在0:1-0.001:1范围内。优选(tt)中的沸石材料的骨架结构具有的Al:Si摩尔比在0:1-0.0001:1,更优选0:1-0.00001:1,更优选0:1-0.000001:1范围内。更优选(tt)中的沸石材料的骨架结构不含铝。在上下文中所用术语“不含铝”是指若存在的话,铝仅以痕量存在于该沸石材料中,即以不可避免的杂质形式存在。

[0032] 根据(tt)的沸石材料的骨架结构除了Si、O、H以及任选Al外包含为Sn、Ti和Zr中的一种或多种的四价元素Y。优选的是至少99重量%,更优选至少99.5重量%,更优选至少99.9重量%的根据(tt)的沸石材料的骨架结构由Si、Y、O和H构成。例如至少99.95重量%或至少99.99重量%的根据(tt)的沸石材料的骨架结构由Si、Y、O和H构成。

[0033] 通常对四价元素Y在根据(tt)的沸石材料的骨架结构中的量没有特殊限制,条件是维持催化活性。优选四价元素Y在根据(tt)的沸石材料的骨架结构中的量基于该沸石材料的总重量在0.5-20重量%,更优选1-18重量%,更优选1.5-17重量%,更优选4-16重量%范围内。

[0034] 进一步优选骨架结构不包含为B的三价元素X,更优选不包含为B、In、Ga和Fe中的一种或多种的三价元素X,更优选不包含任选Al以外的三价元素X。在本发明上下文中,术语“没有任选Al以外的元素X”应理解为三价元素X的量在0-1重量%,优选0-0.1重量%,更优选0-0.01重量%范围内。在上下文中所用术语“没有元素X”是指若存在的话,元素X仅以痕量存在于该沸石材料中,即以不可避免的形式存在。

[0035] 沸石材料在本申请上下文中是天然存在的或合成生产的微孔结晶材料,具有由角连四面体形成的三维骨架结构。优选根据(tt)的沸石材料具有包括布朗斯台德酸和/或路易斯酸位点的酸位点。因此,根据(tt)的沸石材料优选在其通过如本文的参考实施例1.4所述使用NH₃的程序升温解吸(NH₃-TPD)得到的解吸谱中具有一个解吸最大值。优选根据(tt)的沸石材料在使用NH₃的程序升温解吸中具有在0-250℃温度范围内的解吸最大值。本发明的沸石材料更优选在使用NH₃的程序升温解吸中在250℃以上不具有氨解吸。

[0036] 更优选具有骨架类型BEA的沸石材料。具有骨架类型BEA的沸石材料优选基于该沸石材料的总重量以1-20重量%，更优选2-18重量%，更优选3-17重量%，更优选4-16重量%的量包含Y，更优选包含Sn。优选骨架类型BEA的骨架结构除了Sn外不包含任何其他四价元素Y。

[0037] 优选具有骨架类型BEA且包含Sn的沸石材料公开于W0 2015/067654A中。这些材料优选通过具有骨架类型BEA的含硼沸石材料的脱硼，然后将锡引入该脱硼材料中并随后酸处理而制备，其中该酸处理用pH至多为5的水溶液进行。

[0038] 因此，包含Sn的具有骨架类型BEA的沸石材料可以通过一种包括如下步骤的方法制备：

[0039] (1) 提供包含Si、O和Y的具有BEA骨架结构的沸石材料，其中Y为四价元素Sn，所述BEA骨架结构具有四面体骨架空位；

[0040] (2) 以固体形式提供锡离子源；

[0041] (3) 通过使(1)中提供的沸石材料与(2)中提供的锡离子源在固态离子交换条件下接触而将锡掺入(1)中提供的沸石材料中，得到具有BEA骨架结构的含锡沸石材料；

[0042] (4) 使由(3)得到的沸石材料进行热处理；

[0043] (5) 用pH至多为5的水溶液处理由(4)得到的热处理沸石材料。

[0044] (1)的沸石材料例如可以是具有BEA骨架的脱硼沸石材料。具有骨架类型BEA的脱硼沸石材料的制备公开于W0 2015/067654的参考实施例5和6中。具有BEA骨架的含锡沸石材料的制备例如公开于W0 2015/067654A的对比例1-4中并且具有BEA骨架的含锡沸石材料的酸处理公开于W02015/067654A的实施例1-4中。

[0045] 对于工艺条件通常没有特殊限制，条件是得到3-甲基丁-3-烯-1-醇。例如，在(t)中提供的混合物与根据(tt)的缩合催化剂的接触可以以分批模式或半连续模式或连续模式进行，但优选该接触以连续模式进行。优选使在(t)中提供的混合物在液相中以液体形式与根据(tt)的缩合催化剂接触。优选在(tt)之前使在(t)中提供的混合物达到50-150℃，优选80-120℃，更优选95-110℃范围内的温度。然后在(tt)中的接触在60-150℃，优选70-115℃，更优选75-105℃范围内的与缩合催化剂接触的混合物温度下进行。对于(tt)的接触的压力没有特定限制。在(tt)中的接触通常在0.01-40巴(abs)，优选0.01-25巴(abs)，更优选0.05-20巴(abs)范围内的与缩合催化剂接触的混合物压力下进行。对于(tt)的接触的重时空速没有特定限制。(tt)中的接触通常在0.1-1.0h⁻¹范围内的重时空速下进行，优选(t)的接触在0.15-0.6h⁻¹范围内的重时空速下进行。重时空速在本文定义为包含于在(t)中提供的混合物中的作为CH₂O计算的甲醛质量流速(kg/h)除以包含于在(t)中提供的混合物在(tt)中与其接触的缩合催化剂中的沸石材料的质量(kg)。

[0046] 因此，该在(i)之前制备进料流F1的方法包括：

[0047] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和一种或多种溶剂的混合物；

[0048] (tt) 使在(t)中提供的混合物与包含沸石材料的缩合催化剂接触，得到进料流F1；

[0049] 其中沸石材料如上文所定义。

[0050] 对于中孔二氧化硅：中孔二氧化硅在本领域中是已知的：中孔二氧化硅的实例是MCM-41和SBA-15。中孔二氧化硅优选包含金属如Sn、Zr、Ti。优选中孔二氧化硅为Sn-中孔二氧化硅。

[0051] 对于金属氧化物混合物而言,该金属氧化物混合物包含二氧化硅、氧化铝、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 中的两种或更多种,优选由其构成。

[0052] 对于负载的稀土金属而言,它们是负载于合适载体上的稀土金属。优选稀土金属是Ce、Y、La中的一种或多种,优选载体是氧化铝、二氧化硅和聚合物载体中的一种或多种。

[0053] 通常对进料流F1的组成没有限制,条件是它包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂、水和异丁烯。优选至少5重量%,更优选10-20重量%的进料流F1(feed_K1200)由甲基丁-3-烯-1-醇构成,优选至少30重量%,更优选40-50重量%的进料流F1由该一种或多种溶剂构成,优选至少20重量%,更优选20-40重量%的进料流F1由异丁烯构成并且优选至少1重量%,更优选3-7重量%的进料流F1由水构成,在每种情况下基于进料流F1的总重量。进一步可行的是至少96重量%,优选97-99重量%的进料流F1由3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂、水和异丁烯构成,在每种情况下基于进料流F1的总重量。

[0054] 可行的是除了3-甲基丁-3-烯-1-醇外在制备3-甲基丁-3-烯-1-醇的工艺过程中形成其他化合物。因此,进料流F1可以进一步包含这些化合物。例如,进料流F1可以进一步包含3-甲基-1,3-丁二醇以及甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯中的一种或多种。可行的是若形成的话,这些产物少量存在于进料流F1中。可行的是这些化合物是缩合反应的不希望产物。因此,优选至多4重量%,更优选至多1重量%的进料流F1由3-甲基-1,3-丁二醇以及甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯中的一种或多种构成。

[0055] 通常对待供入(i)的蒸馏中的进料流F1的温度没有限制。优选在40-160°C,更优选90-110°C范围内的温度下进行根据(i)的蒸馏的进料流F1(feed_K1200)供入蒸馏单元中。

[0056] 蒸馏步骤(i)

[0057] 如上所公开的方法包括:

[0058] (i)使进料流F1在第一蒸馏单元(K1200)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂和水的塔底料流B1(Su K1200)以及包含异丁烯的塔顶料流T1(De K1200)。

[0059] (i)的蒸馏的目的是从进料流F1中除去异丁烯。因此,根据(i)通过蒸馏将异丁烯与甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水分离,其中使进料流F1在第一蒸馏单元中经受蒸馏条件并得到富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水且贫含异丁烯的塔底料流B1—全部与经受蒸馏条件的进料流F1相比—以及与经受蒸馏条件的进料流F1相比富含异丁烯的塔顶料流T1。正如下文详细公开的那样,(i)的蒸馏条件根据进料流F1中所包含的该一种或多种溶剂而变化。根据进料流F1中所包含的该一种或多种溶剂通常可以设想两个方面,即其中该一种或多种溶剂具有的沸点高于甲基丁-3-烯-1-醇的沸点的第一方面,其中该一种或多种溶剂具有的沸点低于甲基丁-3-烯-1-醇的沸点的第二方面,其中3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点在1巴的绝对压力下在130-132°C范围内。

[0060] 塔底料流B1

[0061] 在蒸馏步骤(i)中形成塔底料流。通常对塔底料流B1的组成没有特殊限制,条件是它包含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水并且与经受蒸馏条件的进料流F1相比富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水以及贫含异丁烯。优选至少10重量%,更优选15-30重量%的塔底料流B1(Su K1200)由甲基丁-3-烯-1-醇构成,优选至少50重量%,更优

选60-80重量%的塔底料流B1 (Su K1200) 由该一种或多种溶剂构成, 优选至少3重量%, 更优选5-9重量%的塔底料流B1 (Su K1200) 由水构成且优选小于0.1重量%, 更优选0.01-0.09重量%的塔底料流B1由异丁烯构成。可行的是至少96重量%, 优选97-99重量%的塔底料流B1由3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水构成, 在每种情况下基于塔底料流B1的总重量。

[0062] 优选塔底料流B1为液体。

[0063] A.1其中该一种或多种溶剂具有的沸点高于甲基丁-3-烯-1-醇的沸点的方法

[0064] 蒸馏步骤 (i) (K1200): 进料流F1的蒸馏

[0065] 如上所公开的方法包括:

[0066] (i) 使进料流F1在第一蒸馏单元 (K1200) 中进行蒸馏, 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂和水的塔底料流B1 (Su K1200) 以及包含异丁烯的塔顶料流T1 (De K1200)。

[0067] 如上所述, (i) 的蒸馏的目的是将3-甲基丁-3-烯-1-醇与异丁烯分离。在蒸馏步骤 (i) 中回收与经受蒸馏条件的进料流F1相比富含3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水的塔底料流B1以及富含异丁烯的塔顶料流T1。

[0068] 根据 (i), 通过蒸馏将甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水从进料流F1中分离, 包括在第一蒸馏单元, 优选蒸馏塔中使进料流F1经受蒸馏条件。由该蒸馏塔得到富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水的塔底料流B1以及富含异丁烯的塔顶料流T1。优选作为液体塔底料流得到B1且作为气态塔顶料流得到T1。

[0069] 对于蒸馏条件通常没有特殊限制, 条件是得到如本文所公开的塔底料流B1和塔顶料流T1。优选该蒸馏塔具有5-40块, 更优选15-25块理论塔板。该蒸馏塔优选在4-15巴 (abs), 更优选7-13巴 (abs) 范围内的塔顶压力下操作。该蒸馏塔优选在140-190℃, 更优选170-180℃范围内的塔底温度和40-80℃, 更优选60-75℃范围内的塔顶温度下操作。

[0070] 进料流F1

[0071] 进料流F1如上文所公开。对于包含在进料流F1中的该一种或多种溶剂通常没有特殊限制, 条件是它们适合在甲醛和上文所公开的缩合催化剂存在下将异丁烯转化成3-甲基丁-3-烯-1-醇, 优选用上文所公开的沸石材料进行, 并且条件是该一种或多种溶剂具有的沸点高于3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点, 其中3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点在1巴的绝对压力下在130-132℃范围内。优选该一种或多种溶剂在1巴的绝对压力下具有在140-240℃, 更优选160-200℃范围内的沸点。

[0072] 进一步优选该一种或多种溶剂为单羟基醇、多羟基醇和酮中的一种或多种。根据进一步优选的实施方案, 该单羟基醇为仲或叔醇。优选仲和叔醇为1-戊醇 (138℃)、2-己醇 (140℃)、2-甲基己醇 (142℃)、4-甲基己醇 (151℃)、3-甲基己醇 (152℃)、3-乙基己醇 (159℃)、4-庚醇 (154℃)、2-甲基-2-庚醇 (157℃)、3-庚醇 (157℃)、2-庚醇 (158℃)、3-乙基-3-己醇 (159℃)、3-甲基-2-庚醇 (166℃)、2-甲基-4-庚醇 (166℃)、4-乙基-4-庚醇 (179℃)、2-辛醇 (180℃)、乙基己醇 (185℃) 中的一种或多种。根据进一步优选的实施方案, 该多羟基醇为丙二醇 (187℃)、乙二醇 (198℃) 和1,4-丁二醇 (229℃) 中的一种或多种。根据进一步优选的实施方案, 该酮为2-环戊烯-1-酮 (153℃)、环己酮 (156℃) 和环庚酮 (180℃) 中的一种或多种。更优选该一种或多种溶剂为2-乙基己醇。括号中的沸点在1巴的绝对压力下。它们是

显示所述溶剂满足沸点高于3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点的要求的指示值。它们并不意欲限制本发明范围。

[0073] 进料流F1可以额外包含沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点的溶剂。可行的是基于进料流F1的总重量,至多0.6重量%的进料流F1,优选至多0.4重量%的进料流F1由这些更低沸点溶剂构成。更优选进料流F1不包含沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点的溶剂。更低沸点溶剂的实例是甲醇和叔丁醇。在本文所公开的方法中,可行的是这些溶剂不与沸点高于3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点的该一种或多种溶剂一起回收。优选这些更低沸点溶剂部分在第四(K1400)蒸馏单元的塔顶料流(图1中的De_K1400)中回收且部分经由塔顶料流T2随异丁烯的回收而回收。因此,进料流F1可以进一步包含甲醇。基于进料流F1的总重量,优选至多0.9重量%,更优选至多0.4重量%的进料流F1由甲醇构成。因此,进料流F1可以进一步包含叔丁醇。基于进料流F1的总重量,优选至多0.5重量%,更优选至多0.1重量%的进料流F1由叔丁醇构成。

[0074] 如上所公开的那样,可行的是除了3-甲基丁-3-烯-1-醇外在制备3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法过程中形成其他化合物。因此,进料流F1可以进一步包含这些化合物。例如,进料流F1可以进一步包含3-甲基-1,3-丁二醇以及甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯中的一种或多种。可行的是若形成的话,这些产物少量存在于进料流F1中。可行的是这些化合物是缩合反应的不希望产物。优选至多4重量%,更优选至多1重量%的进料流F1由3-甲基-1,3-丁二醇以及甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯中的一种或多种构成。

[0075] 优选至少99重量%,更优选至少99.8重量%的包含在进料流F1中的3-甲基-1,3-丁二醇在第五(K1600)蒸馏单元的塔顶料流中回收。优选至少99重量%,更优选至少99.8重量%的包含在进料流F1中的甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯在第四(K1400)蒸馏单元的塔底料流B4(De_K1400)中回收。

[0076] 塔底料流B1

[0077] 塔底料流B1从第一蒸馏单元的底部回收。通常对塔底料流B1的组成没有特殊限制,条件是B1与经受蒸馏条件的进料流F1相比富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水并且贫含异丁烯。优选至少10重量%,更优选15-30重量%的塔底料流B1(Su_K1200)由甲基丁-3-烯-1-醇构成,优选至少50重量%,更优选60-80重量%的塔底料流B1(Su_K1200)由该一种或多种溶剂构成,优选至少3重量%,更优选5-9重量%的塔底料流B1(Su_K1200)由水构成且优选小于0.1重量%,更优选0.01-0.1重量%的塔底料流B1由异丁烯构成,在每种情况下基于塔底料流B1的总重量。可行的是至少96重量%,优选97-99重量%的塔底料流B1由3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水构成,在每种情况下基于塔底料流B1的总重量。

[0078] 可行的是除了3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水外,塔底料流B1任选包含其他包含在进料流F1中的化合物。例如,塔底料流B1可以进一步包含3-甲基-1,3-丁二醇以及甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯中的一种或多种。可行的是若形成的话,这些产物少量存在于塔底料流B1中。优选至多2重量%,更优选至多1.5重量%的塔底料流B1由3-甲基-1,3-丁二醇构成。优选至多1重量%,更优选至多0.5重量%的塔底料流B1由甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯构成。百分数值基于塔底料流B1的总重量。

[0079] 对于塔底料流B1的该一种或多种溶剂,该一种或多种溶剂具有的沸点高于3-甲基

丁-3-烯-1-醇的沸点,其中3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点在1巴的绝对压力下在130-132℃范围内且如上文所公开。

[0080] 进一步可行的是塔底料流B1包含一种或多种沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的溶剂,如甲醇和叔丁醇。可行的是小于1重量%,优选小于0.5重量%的塔底料流B1由这些一种或多种沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的溶剂构成。可行的是小于0.5重量%,优选小于0.2重量%的塔底料流B1由甲醇构成。可行的是小于0.5重量%,优选小于0.2重量%的塔底料流B1由叔丁醇构成。所有百分数值基于塔底料流B1的总重量。

[0081] 优选塔底料流B1为液体。

[0082] 蒸馏步骤(ii) (K1300):塔底料流B1的蒸馏

[0083] 如上所公开的方法包括:

[0084] (ii) 使塔底料流B1 (Su K1200) 在第二蒸馏单元 (K1300) 中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂的塔底料流B2 (Su K1300)

[0085] 以及包含水的塔顶料流T2 (De K1300)。

[0086] 根据步骤(ii)使塔底料流B1 (Su K1200) 在第二蒸馏单元 (K1300) 中进行蒸馏。得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇且富含该一种或多种溶剂的塔底料流B2 (Su K1300) 以及包含3-甲基丁-3-烯-1-醇且富含水的塔顶料流T2 (De K1300)。步骤(ii)的目的是将水与3-甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂分离。该步骤有效地将水与该一种或多种溶剂分离,然而部分3-甲基丁-3-烯-1-醇与水一起除去并在塔顶料流T2中回收。可以回收,优选回收该部分3-甲基丁-3-烯-1-醇并再循环到第二蒸馏单元中以使该回收3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法更为经济有效。从塔顶料流T2回收并将3-甲基丁-3-烯-1-醇在第二蒸馏单元中再循环在下面公开在段落“从T2回收3-甲基丁-3-烯-1-醇”中。

[0087] 根据(ii),该一种或多种溶剂和部分3-甲基丁-3-烯-1-醇通过蒸馏与水分离,包括使塔底料流B1在第二蒸馏单元,优选蒸馏塔中经受蒸馏条件。由该蒸馏塔得到包含甲基丁-3-烯-1-醇且富含该一种或多种溶剂的塔底料流B2以及包含甲基丁-3-烯-1-醇且与塔底料流B1相比富含水的塔顶料流T2。

[0088] 对于蒸馏条件通常没有特殊限制,条件是得到本文所公开的塔底料流B2和塔顶料流T2。优选作为液体塔底料流得到塔底料流B2且作为液体塔顶料流得到塔顶料流T2。优选该蒸馏塔具有15-50块,更优选15-25块理论塔板。该蒸馏塔优选在0.1-2巴(abs),更优选0.5-1.5巴(abs)范围内的塔顶压力下操作。

[0089] 对于沸点高于甲基丁-3-烯-1-醇的沸点的溶剂,设定蒸馏塔顶部的温度以使得进行甲基丁-3-烯-1-醇与该一种或多种溶剂的有效分离。该蒸馏塔例如在130-180℃,优选150-160℃范围内的塔底温度和60-110℃,优选85-95℃范围内的塔顶温度下操作。例如当该溶剂是2-乙基己醇时,具有35块理论塔板的蒸馏塔在约90℃的温度下操作。

[0090] 塔底料流B2

[0091] 通常对由(i)得到的塔底料流B2的组成没有特殊限制,条件是它包含甲基丁-3-烯-1-醇,与经受蒸馏条件的塔底料流B1相比富含该一种或多种溶剂且贫含水。优选至少10重量%,更优选20-35重量%的塔底料流B2 (Su K1300) 由甲基丁-3-烯-1-醇构成,优选至少55重量%,更优选70-90重量%的塔底料流B2 (Su K1300) 由该一种或多种溶剂构成且优选小于0.05重量%,更优选0.002-0.005重量%的塔底料流B2 (Su K1300) 由水构成。可行的是

至少96重量%，优选98-99重量%的塔底料流B2由3-甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂构成。百分数值在每种情况下基于塔底料流B2的总重量。

[0092] 任选地，塔底料流B2包含3-甲基-1,3-丁二醇。优选小于2重量%，更优选小于1.7重量%的塔底料流B2由3-甲基-1,3-丁二醇构成。任选地，塔底料流B2包含甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯。优选小于100重量ppm，更优选小于60重量ppm的塔底料流B2由甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯构成。百分数值在每种情况下基于塔底料流B2的总重量。

[0093] 优选塔底料流B2不包含上述一种或多种沸点低于甲基丁-3-烯-1-醇的溶剂。

[0094] 塔顶料流T2

[0095] 由第二蒸馏单元的顶部回收塔顶料流T2。通常对塔顶料流T2的组成没有特殊限制，条件是与经受蒸馏条件的塔底料流B1相比富含水且贫含该一种或多种溶剂。优选至少10重量%，更优选20-35重量%的塔顶料流T2 (De K1300) 由水构成。如上所述，部分包含在B1中的3-甲基丁-3-烯-1-醇在塔顶料流T2中回收。优选至少40重量%，更优选50-75重量%的塔顶料流T2 (De K1300) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成且优选小于0.05重量%，更优选0.002-0.005重量%的塔顶料流T2 (De K1300) 由该一种或多种溶剂构成。可行的是至少96重量%，优选98-99重量%的塔顶料流T2由3-甲基丁-3-烯-1-醇和水构成。百分数值在每种情况下基于塔顶料流T2的总重量。

[0096] 当塔底料流B1包含甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯时，可行的是塔顶料流T2包含甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯。可行的是当进料流F1包含甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯时，至少99重量%，优选至少99.8重量%的包含在进料流F1中的甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯经由塔顶料流T2除去并且小于1重量%，优选小于0.12重量%的包含在进料流F1中的甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯经由塔顶料流T1和塔底料流B2除去。

[0097] 当塔底料流B1包含3-甲基-1,3-丁二醇时，可行的是塔顶料流T2优选不包含3-甲基-1,3-丁二醇。可行的是当进料流F1包含3-甲基-1,3-丁二醇时，3-甲基-1,3-丁二醇经由塔底料流B2除去。

[0098] 当塔底料流B1包含一种或多种沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的溶剂，如甲醇和叔丁醇时，可行的是塔顶料流T2包含所述一种或多种溶剂。可行的是当进料流F1包含所述一种或多种溶剂时，至少40重量%，优选至少50重量%的包含在进料流F1中的所述一种或多种溶剂经由塔顶料流T2和/或经由下文在段落“从T2回收3-甲基丁-3-烯-1-醇 (B 1310, W1420和B 1420)”中所公开的第四蒸馏单元的塔顶料流T4 (De_K1400) 除去。

[0099] 可行的是当塔底料流B1包含甲醇时，塔顶料流T2包含甲醇。可行的是当进料流F1包含甲醇时，至少40重量%，优选至少50重量%的包含在进料流F1中的甲醇经由塔顶料流T2和/或经由下文在段落“从T2回收3-甲基丁-3-烯-1-醇 (B 1310, W1420和B1420)”中所公开的塔顶料流T4除去。

[0100] 可行的是当塔底料流B1包含叔丁醇时，塔顶料流T2包含叔丁醇。可行的是当进料流F1包含叔丁醇时，至少80重量%，优选至少85重量%的包含在进料流F1中的叔丁醇经由塔顶料流T2和/或经由下文在“从T2回收3-甲基丁-3-烯-1-醇 (B 1310, W1420和B1420)”中所公开的塔顶料流T4除去。

[0101] 部分塔顶料流T2 (部分PT2) 的回流

[0102] 为了提高第二蒸馏的效率，进一步考虑的是将部分塔顶料流T2回流到第二蒸馏单

元中。

[0103] 因此,考虑的是从T2分离塔顶料流T2的部分PT2 (Reflux_K1300) 并将该部分PT2供回根据 (ii) 的第二蒸馏单元的顶部。该部分PT2基于塔顶料流T2的总重量优选在塔顶料流T2的60-95重量%,更优选80-90重量%范围内。该部分PT2的温度优选在20-60℃,更优选35-45℃范围内。将该部分PT2作为回流料流返回第二蒸馏单元的顶部。在塔内向下流的回流液体提供向上流的蒸气的冷却和冷凝,由此提高将该一种或多种溶剂和3-甲基丁-3-烯-1-醇与水分离的效率。

[0104] 在(ii)之前塔底料流B1的蒸气-液体分离 (B1300_Flash)

[0105] 为了使该分离方法更有效,进一步考虑的是在(i)之后且在(ii)之前优选使塔底料流B1在相分离单元中进行蒸气-液体分离 (B1300_Flash)。由该蒸气-液体分离步骤得到液体料流L7 (B1300_FI) 和气体料流G7 (B1300_Gas)。优选液体料流L7相对于经受蒸气-液体分离条件的塔底料流B1富含该一种或多种溶剂。优选气体料流G7相对于经受蒸气-液体分离条件的塔底料流B1富含水。然后使气体料流G7和液体料流L7根据(ii)进行蒸馏。在该蒸馏单元的侧面供入气体料流G7和液体料流L7,优选在第20块理论塔板之上供入。

[0106] 通常对蒸气-液体分离的条件没有限制,条件是气体料流G7相对于经受蒸气-液体分离条件的塔底料流B1富含水且液体料流L7相对于经受蒸气-液体分离条件的塔底料流B1富含该一种或多种溶剂。然后使气体料流G7和液体料流L7根据(ii)进行蒸馏。优选蒸气-液体分离 (B1300_Flash) 在90-140℃,更优选100-130℃范围内的温度下进行。优选蒸气-液体分离 (B1300_Flash) 在0.1-2巴 (abs),更优选0.5-1.5巴 (abs) 范围内的压力下进行。

[0107] 蒸馏步骤(iii) (K1500):塔底料流B2的蒸馏

[0108] 如上所公开的方法进一步包括:

[0109] (iii)使塔底料流B2在第三蒸馏单元 (K1500) 中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3 (De K1500) 和包含该一种或多种溶剂的塔底料流B3 (Su K1500)。

[0110] 蒸馏步骤(iii)的目的是将3-甲基丁-3-烯-1-醇与塔底料流B2中所包含的一种或多种溶剂分离。该步骤将3-甲基丁-3-烯-1-醇与该一种或多种溶剂有效分离。

[0111] 根据步骤(iii)使塔底料流B2 (Su K1300) 在第三蒸馏单元 (K1500) 中进行蒸馏,得到富含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3 (De K1500) 和富含该一种或多种溶剂的塔底料流B3 (Su K1500)。

[0112] 根据(iii),通过蒸馏将3-甲基丁-3-烯-1-醇与该一种或多种溶剂分离,包括使塔底料流B2在第三蒸馏单元,优选蒸馏塔中经受蒸馏条件。由该蒸馏塔得到与经受蒸馏条件的塔底料流B2相比富含甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3和与经受蒸馏条件的塔底料流B2相比富含该一种或多种溶剂的塔底料流B3。优选塔底料流B3作为液体塔底料流得到且塔顶料流T3作为液体塔顶料流得到。

[0113] 对于蒸馏条件通常没有特殊限制,条件是得到本文所公开的塔底料流B3和塔顶料流T3。优选该蒸馏塔具有10-45块,更优选20-30块理论塔板。该蒸馏塔优选在0.03-1.5巴 (abs),更优选0.09-0.5巴 (abs) 范围内的塔顶压力下操作。该蒸馏塔优选在90-150℃,更优选120-140℃范围内的塔底温度以及优选45-90℃,更优选65-75℃范围内的塔顶温度下操作。

[0114] 塔顶料流T3 (De K1500)

[0115] 从第三蒸馏单元的顶部回收塔顶料流T3。通常对塔底料流T3的组成没有特殊限制,条件是它包含甲基丁-3-烯-1-醇。基于塔顶料流T3 (De K1500) 的总重量,优选至少97重量%,更优选99.5-99.95重量%,更优选99.8-99.9重量%的塔顶料流T3 (De K1500) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成。该一种或多种溶剂、甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯可以基于塔顶料流T3以低于200重量ppm,优选低于100重量ppm的量发现。百分数值在每种情况下基于塔顶料流T3的总重量。

[0116] 本发明方法在甲基丁-3-烯-1-醇的回收中高度有效。根据上面公开的方法,3-甲基丁-3-烯-1-醇以高纯度和高百分数回收。优选至少97重量%,更优选至少99.5重量%的包含在进料流F1中的3-甲基丁-3-烯-1-醇经由T3回收。

[0117] 在(iii)之前塔底料流B2的蒸气-液体分离(B1500)

[0118] 为了使该分离方法更有效,考虑的是在(ii)之后且在(iii)之前优选使塔底料流B2在相分离单元中进行蒸气-液体分离(B1500)。得到液体料流L8 (B1500_FI) 和气体料流G8 (B1500_Br)。这两股料流包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂。L8比气体料流G8更富含该一种或多种溶剂且气体料流G8比液体料流L8更富含3-甲基丁-3-烯-1-醇。然后使气体料流G8和液体料流L8根据(iii)进行蒸馏。通常在第三蒸馏单元的侧面供入气体料流G8和液体料流L8,优选在第15块理论塔板之上供入气体料流G8和液体料流L8。

[0119] 通常对蒸气-液体分离的条件没有限制,条件是得到上文所公开的液体料流L8和气体料流G8。优选蒸气-液体分离(B1500)在70-140℃,更优选90-105℃范围内的温度下进行。优选蒸气-液体分离(B1500)在0.005-0.8巴(abs),更优选0.08-0.2巴(abs)范围内的压力下进行。

[0120] 步骤(iv):从T2回收3-甲基丁-3-烯-1-醇(B1310,W1420和B1420)并在(ii)中再循环

[0121] 如上所述,塔顶料流T2除了水外包含3-甲基丁-3-烯-1-醇。本发明涉及一种如本文所公开的方法,其中将包含在塔顶料流T2中的3-甲基丁-3-烯-1-醇在第二蒸馏单元中再循环并在塔顶料流T3中回收。借助该额外步骤,该从进料流F1回收3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法高度有效且至少97重量%,优选至少99.5重量%的包含在进料流F1中的3-甲基丁-3-烯-1-醇经由塔顶料流T3回收。因此,该方法在经济上是有利的,因为有价值产物3-甲基丁-3-烯-1-醇没有出现损失或几乎没有出现损失。此外,步骤(iv)的目的是将3-甲基丁-3-烯-1-醇与其他化合物如甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯以及沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点的该一种或多种溶剂如甲醇、叔丁醇(可能存在于进料流F1和塔顶料流T2中)分离。

[0122] 进一步可行的是异丁烯可能存在于塔顶料流T2中。此时小于0.2重量%,优选小于0.1重量%的包含在进料流F1中的异丁烯包含在塔顶料流T2中。此时,步骤(iv)的目的额外是将3-甲基丁-3-烯-1-醇与尚未经由塔顶料流T1分离的残留异丁烯分离。

[0123] 因此,如上所公开的方法优选进一步包括:

[0124] (iv)使塔顶料流T2 (De K1300) 在相分离单元中进行分离阶段(B1310),得到包含水和3-甲基丁-3-烯-1-醇的含水液体料流L2aq (B 1310WP) 以及包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的有机液体料流L2or (B1310 OP),其中有机液体料流L2or比含水液体料流L2aq更富含3-甲基丁-3-烯-1-醇。

[0125] 根据(iv),通过相分离将3-甲基丁-3-烯-1-醇部分与水分离。为了使上述方法更

有效,考虑的是在(ii)之后使塔顶料流T2在相分离单元中进行相分离(B1310)(iv)。得到包含水和3-甲基丁-3-烯-1-醇的含水液体料流L2aq(B1310WP)以及包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的有机液体料流L2or(B1310OP),其中有机液体料流L2or相对于塔顶料流T2(De K1300)富含3-甲基丁-3-烯-1-醇。优选至少96重量%,更优选97-98.7重量%的包含在塔顶料流T2中的3-甲基丁-3-烯-1-醇在有机液体料流L2or中回收。有机液体料流L2or比含水液体料流L2aq更富含3-甲基丁-3-烯-1-醇。

[0126] 通常对有机液体料流L2or(B1310 OP)的组成没有具体限制,条件是得到如上所公开的料流L2or。优选至少50重量%,更优选55-65重量%的料流L2or由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成,优选小于15重量%,更优选13-10重量%的料流L2or由水构成。百分数值在每种情况下基于料流L2or的总重量。

[0127] 任选地,料流L2or包含甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯。优选小于30重量%,更优选15-25重量%的料流L2or由甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯构成。百分数值在每种情况下基于料流L2or的总重量。在塔顶料流T2包含甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯的情况下,有机液体料流L2or比含水液体料流L2aq更富含甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯。

[0128] 任选地,包含甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯的料流L2or包含在塔顶料流T2中回收的低沸点溶剂和异丁烯。

[0129] 将有机液体料流L2or部分回流到第二蒸馏单元中。就此而言考虑的是将一部分PT2(Reflux_K1300)和有机液体料流L2or(B1310 OP)的一部分L2or'(OP_Out)与有机液体料流L2or(B1310 OP)分离。将料流PT2供回根据(ii)的蒸馏塔的顶部,其中料流PT2基于L2or的总重量优选在L2or的94-98重量%,优选96-97重量%范围内。有利的是根据该实施方案将3-甲基丁-3-烯-1-醇在第二蒸馏单元K1300中再循环而无需进一步的蒸馏步骤。优选至少94重量%,更优选95-97.5重量%的包含在塔顶料流T2中的3-甲基丁-3-烯-1-醇经由部分PT2的回流在第二蒸馏单元中再循环。

[0130] 通常对相分离(iv)的条件没有限制,条件是得到如上所公开的有机液体料流L2or和含水液体料流L2aq。优选相分离(B1310)在20-60℃,更优选35-45℃范围内的温度下进行。优选相分离(B1310)在0.05-3巴(abs),更优选0.5-1.5巴(abs)范围内的压力下进行。

[0131] 蒸馏步骤(iv-a):料流L2or'和L2aq的蒸馏

[0132] (iv-a)的第四蒸馏的目的是通过进一步将3-甲基丁-3-烯-1-醇与水分离而将包含在由(iv)得到的料流L2or'和L2aq中的残留3-甲基丁-3-烯-1-醇进一步回收到蒸馏步骤(ii)中。当进料流F1包含一种或多种沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的溶剂如甲醇和叔丁醇和/或甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯时,可行的是在步骤(iv-a)中料流L2or'和L2aq包含沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的该一种或多种溶剂如甲醇和叔丁醇和/或甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯。在该情况下步骤(iv-a)优选具有将3-甲基丁-3-烯-1-醇与沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的该一种或多种溶剂如甲醇和叔丁醇以及包含在L2aq和L2or中的甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯分离的额外目的。

[0133] 根据(iv-a),通过蒸馏将包含在料流L2or'和L2aq中的残留3-甲基丁-3-烯-1-醇与水部分分离并与可能存在于塔顶料流T2中的如上所述的其他化合物分离,这包括使包含在料流L2or'和L2aq中在第四蒸馏单元,优选蒸馏塔中经受蒸馏条件。

[0134] 因此,上述方法优选进一步包括:

[0135] (iv-a) 使料流L2or' 和L2aq在第四蒸馏单元中进行蒸馏(K1400), 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的侧取料流S2(DSA), 其中优选将侧取料流S2(DSA) 供回根据(ii) 的蒸馏(K1300)。

[0136] 由该蒸馏塔回收包含甲基丁-3-烯-1-醇和水的侧取料流S2(DSA)、塔顶料流T4(De_K1400) 和塔底料流B4(Su_K1400)。

[0137] 侧取料流S2包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水。优选其他化合物如甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯, 低沸点溶剂如甲醇和叔丁醇以及异丁烯(最初包含在进料流F1中) 少量存在于侧取料流S2中。优选至少30重量%, 更优选45-60重量%的侧取料流S2(DSA) 由甲基丁-3-烯-1-醇构成, 优选小于70重量%, 更优选40-55重量%的侧取料流S2(DSA) 由水构成。可行的是至少97重量%, 优选99-99.5重量%的侧取料流S2(DSA) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇和水构成, 在每种情况下基于侧取料流S2(DSA) 的总重量。因此, 优选小于1重量%, 更优选小于0.5重量%的侧取料流S2由甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯构成。优选小于1000重量ppm, 更优选小于500重量ppm的侧取料流S2由低沸点溶剂如甲醇和叔丁醇构成。优选小于300重量ppb, 更优选小于250重量ppb的侧取料流S2由异丁烯构成。百分数值在每种情况下基于侧取料流S2的总重量。优选侧取料流S2为气态料流。

[0138] 对于蒸馏条件通常没有特殊限制, 条件是得到本文所公开的侧取料流S2。优选该蒸馏塔具有7-40块, 更优选17-28块理论塔板。该蒸馏塔优选在0.05-4巴(abs), 更优选0.5-1.5巴(abs) 范围内的塔顶压力下操作。该蒸馏塔优选在60-140℃, 更优选90-110℃范围内的塔底温度和40-95℃, 更优选60-70℃范围内的塔顶温度下操作。优选在第四蒸馏单元的侧面供入含水液体料流L2aq和有机液体料流L2or'。优选在第12块理论塔板之上供入它们。

[0139] 塔顶料流T4(De_K1400) 包含水以及优选甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯、一种或多种最初包含在进料流F1中的沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的溶剂如甲醇和叔丁醇中的一种或多种。进一步考虑的是塔顶料流T4包含残留量的未由塔顶料流T1回收且包含在塔底料流B1中并因此包含在塔顶料流T2中的异丁烯。优选至少97重量%, 更优选97.5-99重量%的包含在进料流F1中的甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯在塔顶料流T4中排出。优选小于0.1重量%, 更优选0.09-0.05重量%的包含在进料流F1中的异丁烯经由塔顶料流T4排出。优选小于3重量%, 更优选2.5-1重量%的包含在进料流F1中的水经由塔顶料流T4排出。优选至少40重量%, 更优选45-60重量%的包含在进料流F1中的沸点低于甲基丁-3-烯-1-醇的该一种或多种溶剂经由塔顶料流T4排出。

[0140] 塔底料流B4(Su_K1400) 包含水。基于塔底料流B4的总重量, 优选至少99重量%, 更优选99.5-99.9的塔底料流B4由水构成。可行的是至少95重量%, 优选96-98重量%的包含在进料流F1中的水经由塔底料流B4排出。

[0141] 与侧取料流S2的热交换

[0142] 为了使从塔顶料流T2回收3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法更有效, 在(iv-a) 之后该方法优选包括使侧取料流S2(DSA) 在热交换单元中进行热交换(W4120)。回收包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的冷凝料流C3(Kond W1420) 以及废气料流。包含水以及任选残留量的低沸点溶剂、3-甲基丁-3-烯-1-醇、甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯及3-甲基-1,3-丁二醇的废气料流作为废料排出。料流C3(Kond W1420) 优选在相分离单元中进一步进行相分离(B1420)。由该分离得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的有机液体料流L3or(B1420_OP), 其

中优选将有机液体料流L3or (B 1420_OP) 再循环到根据(ii)的蒸馏(K1300)中。

[0143] 通常对热交换条件没有限制,条件是得到如上所公开的冷凝料流C3。优选热交换(W4120)在65-140℃,优选90-105℃范围内的温度和0.05-3巴(abs),优选0.5-1.5巴(abs)范围内的压力下进行。

[0144] 通常对相分离条件没有限制。优选相分离(B1420)在65-140℃,优选90-105℃范围内的温度和0.05-3巴(abs),优选0.5-1.5巴(abs)范围内的压力下进行。

[0145] 通常对有机液体料流L3or (B 1420_OP)的组成没有限制,条件是相对于冷凝料流C3 (Kond W1420)富含3-甲基丁-3-烯-1-醇。优选至少50重量%,优选70-80重量%的有机液体料流L3or (B 1420_OP)由甲基丁-3-烯-1-醇构成且小于50重量%,优选20-30重量%的有机液体料流L3or (B1420_OP)由水构成,在每种情况下基于有机液体料流L3or (B 1420_OP)的总重量。考虑的是有机液体料流L3or (B 1420_OP)可以额外包含甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯、甲醇、叔丁醇和异丁烯中的一种或多种。优选小于1.5重量%的L3or由该酯构成。优选小于200重量ppb的L3or由异丁烯构成。优选小于700重量ppm的L3or由甲醇构成。优选小于50重量ppm的L3or由叔丁醇构成。

[0146] 将有机液体料流L3or再循环回第二蒸馏单元,优选在该蒸馏单元的侧面,更优选在136-138℃范围内的温度下在第17块理论塔板之上的蒸馏单元侧面。

[0147] 由相分离进一步得到含水液体料流L3aq (B 1420_WP)。优选将料流L3aq再循环回第四蒸馏单元。

[0148] 蒸馏步骤(v):高沸点溶剂回收(K1600)

[0149] 本发明进一步考虑的是一种其中由塔底料流B3回收的该一种或多种溶剂作为高度纯溶剂回收的方法。塔底料流B3事实上可以包含高沸物,例如3-甲基-1,3-丁二醇,以及中沸物,例如甲基丁-3-烯-1-醇及甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯,它们需要从该一种或多种溶剂中除去以得到纯溶剂。优选这些化合物经由蒸馏除去。

[0150] 塔底料流B3

[0151] 从第三蒸馏单元的底部回收塔底料流B3 (Su K1500)。如上所公开的那样,塔底料流B3相对于塔底料流B2 (Su K1300)富含该一种或多种溶剂。

[0152] 通常对塔底料流B3的组成没有特殊限制,条件是它相对于塔底料流B2富含该一种或多种溶剂。优选至少95重量%,更优选96-98重量%的塔底料流B3 (Su K1500)由该一种或多种溶剂构成 (Su K1500),优选小于1000重量ppm,更优选400-200重量ppm,更优选200-50重量ppm的塔底料流B3 (Su K1500)由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成且优选小于100重量ppb,优选50-0.1重量ppb的塔底料流B3 (Su K1500)由水构成,在每种情况下基于塔底料流B3的总重量。更优选塔底料流B3不包含水。基于塔底料流B3的总重量,优选小于2.5重量%的塔底料流B3,更优选2.5-1.5重量%,更优选2.3-1.8重量%的塔底料流B3由3-甲基-1,3-丁二醇构成。可行的是至少99.5重量%的包含在进料流F1中的该一种或多种溶剂包含在塔底料流B3中,优选99.6-99.9重量%的包含在进料流F1中的该一种或多种溶剂包含在塔底料流B3中。因此,借助上面公开的方法有效回收该一种或多种溶剂。然而,可能进一步希望进一步提纯包含在塔底料流B3中的该一种或多种溶剂。

[0153] 蒸馏步骤(v)

[0154] 因此,本发明涉及如上所公开的方法,其中优选该方法进一步包括回收包含在塔

底料流B3中的该一种或多种溶剂(Su K1500),其中该回收优选包括:

[0155] (v)使塔底料流B3(Su K1500)在第五蒸馏单元中进行蒸馏(K1600);

[0156] (vi)由该第五蒸馏单元回收包含该一种或多种溶剂的侧取料流S5(SiK1600)。

[0157] 根据(v),通过蒸馏将该一种或多种溶剂与高沸物如3-甲基-1,3-丁二醇以及中沸物如甲基丁-3-烯-1-醇及甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯分离,包括使塔底料流B3在第五蒸馏单元,优选蒸馏塔中经受蒸馏条件。由该蒸馏塔得到与塔底料流B3相比富含该一种或多种溶剂的侧取料流S5(Si K1600)。优选侧取料流S5作为液体侧取料流得到。

[0158] 对于蒸馏条件通常没有特殊限制,条件是得到如本文所公开的侧取料流S5。优选根据(v)的蒸馏单元包括蒸馏塔,更优选包括预分馏塔和主塔的Petlyuk蒸馏塔,更优选间壁塔。优选主蒸馏塔具有10-45块,更优选20-30块理论塔板。优选该蒸馏塔为Petlyuk蒸馏塔,其中在预分馏塔中的蒸馏在0.005-1.5巴(abs),优选0.08-0.2巴(abs)范围内的塔顶压力和100-135℃,优选115-120℃范围内的塔底温度下进行,其中预分馏塔具有7-45块,优选17-25块理论塔板。在主塔中的蒸馏在0.004-2巴(abs),优选0.08-0.2巴(abs)范围内的主蒸馏塔顶部压力和115-175℃,优选135-155℃范围内的主蒸馏塔底部温度下进行,其中主蒸馏塔具有12-75块,优选30-40块理论塔板。

[0159] 或者,根据(v)的蒸馏单元为间壁蒸馏塔,其中优选蒸馏在0.005-1.2巴(abs),更优选0.07-0.2巴(abs)范围内的塔顶压力和110-175℃,更优选130-155℃范围内的塔底温度下进行。

[0160] 侧取料流S5

[0161] 由该蒸馏塔回收的侧取料流S5(Si K1600)相对于塔底料流B3(Su K1500)富含该一种或多种溶剂。基于侧取料流S5的总重量,优选至少96重量%,更优选99.0-99.9重量%的侧取料流S5(Si K1600)由该一种或多种溶剂构成。优选小于50重量ppm,更优选小于20重量ppm的侧取料流S5由高沸物构成。优选小于20重量ppm,更优选小于5重量ppm的侧取料流S5由中沸物构成,更优选侧取料流S5不包含如上所定义的中沸物。

[0162] 优选在100-140℃,更优选110-125℃范围内的温度下回收侧取料流S5(Si K1600)。

[0163] 回收MBE的方法的产率

[0164] 如上所见,如上所公开的方法避免了3-甲基丁-3-烯-1-醇在塔顶料流T2中的损失。有利的是在再循环到第二蒸馏单元中之前,从料流T2中除去部分水、3-甲基-1,3-丁二醇、甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯和/或低沸点溶剂如甲醇和叔丁醇。因此,3-甲基丁-3-烯-1-醇更纯地在第二蒸馏单元中再循环。因此,根据上面公开的方法,以高纯度和高百分数回收3-甲基丁-3-烯-1-醇。优选至少97重量%,更优选至少99.5重量%的包含在F1中的3-甲基丁-3-烯-1-醇在T3中回收。

[0165] 如上所见,如上所公开的方法允许以高纯度和高效力回收该一种或多种溶剂。事实上,基于侧取料流S5的总重量,至少96重量%,优选99.0-99.9重量%的侧取料流S5(Si K1600)由该一种或多种溶剂构成。优选至少98重量%,更优选至少99.8重量%的包含在F1中的该一种或多种溶剂在S5中回收。

[0166] 因此,本发明涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇和一种或多种溶剂的方法,该方法包括:

[0167] (i) 使进料流F1在第一蒸馏单元(K1200)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂和水的塔底料流B1(Su K1200)以及包含异丁烯的塔顶料流T1(De K1200);

[0168] (ii) 使塔底料流B1(Su K1200)在第二蒸馏单元(K1300)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂的塔底料流B2(SuK1300)以及包含水的塔顶料流T2(De K1300);

[0169] (iii) 使塔底料流B2在第三蒸馏单元(K1500)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3(De K1500)和包含该一种或多种溶剂的塔底料流B3(Su K1500);

[0170] (iv) 使塔顶料流T2(De K1300)在相分离单元中进行分离阶段(B1310),得到包含水和3-甲基丁-3-烯-1-醇的含水液体料流L2aq(B 1310WP)以及包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的有机液体料流L2or(B1310 OP),其中有机液体料流L2or比含水液体料流L2aq更富含3-甲基丁-3-烯-1-醇,其中将一部分PT2(Reflux_K1300)和有机液体料流L2or(B1310OP)的一部分L2or'(OP_Out)与有机液体料流L2or(B1310 OP)分离并且其中将料流PT2供回根据(ii)的蒸馏塔的顶部;

[0171] (iv-a) 使该部分L2or'(OP_Out)和料流L2aq(B 1310WP)在第四蒸馏单元中进行蒸馏(K1400),得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的侧取料流S2(DSA),其中优选将侧取料流S2(DSA)供回根据(ii)的蒸馏(K1300);

[0172] (v) 使塔底料流B3(Su K1500)在第五蒸馏单元中进行蒸馏(K1600);

[0173] (vi) 由该第五蒸馏单元回收包含该一种或多种溶剂的侧取料流S5(SiK1600),

[0174] 其中塔底料流B1(Su K1200)相对于进料流F1富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水,其中塔底料流B2(Su 1300)相对于塔底料流B1富含甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂,其中塔顶料流T3(De K1500)相对于塔底料流B2(Su K1300)富含甲基丁-3-烯-1-醇,其中塔底料流B3相对于塔底料流B1和B2富含该一种或多种溶剂并且优选其中该一种或多种溶剂包含2-乙基己醇,更优选为2-乙基己醇。进一步优选(i)进一步包括:

[0175] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和该一种或多种溶剂的混合物;

[0176] (tt) 使在(t)中提供的混合物与包含非均相催化剂,优选由非均相催化剂构成的缩合催化剂接触并得到进料流F1;

[0177] 该非均相催化剂如上文在章节A.从上进文的进料流F1中回收甲基丁-3-烯-1-醇的方法中定义。

[0178] 因此,优选本发明涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇和一种或多种溶剂,该方法包括:

[0179] (i) 使进料流F1在第一蒸馏单元(K1200)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂和水的塔底料流B1(Su K1200)以及包含异丁烯的塔顶料流T1(De K1200);

[0180] (ii) 使塔底料流B1(Su K1200)在第二蒸馏单元(K1300)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂的塔底料流B2(SuK1300)以及包含水的塔顶料流T2(De K1300);

[0181] (iii) 使塔底料流B2在第三蒸馏单元(K1500)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3(De K1500)和包含该一种或多种溶剂的塔底料流B3(Su K1500);

[0182] (iv) 使塔顶料流T2 (De K1300) 在相分离单元中进行分离阶段 (B1310), 得到包含水和3-甲基丁-3-烯-1-醇的含水液体料流L2aq (B 1310WP) 以及包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的有机液体料流L2or (B1310 OP), 其中有机液体料流L2or比含水液体料流L2aq更富含3-甲基丁-3-烯-1-醇, 其中将一部分PT2 (Reflux_K1300) 和有机液体料流L2or (B1310OP) 的一部分L2or' (OP_Out) 与有机液体料流L2or (B1310 OP) 分离并且其中将料流PT2供回根据(ii)的蒸馏塔的顶部;

[0183] (iv-a) 使该部分L2or' (OP_Out) 和料流L2aq (B 1310WP) 在第四蒸馏单元中进行蒸馏 (K1400), 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的侧取料流S2 (DSA), 其中优选将侧取料流S2 (DSA) 供回根据(ii)的蒸馏 (K1300);

[0184] (v) 使塔底料流B3 (Su K1500) 在第五蒸馏单元中进行蒸馏 (K1600);

[0185] (vi) 由该第五蒸馏单元回收包含该一种或多种溶剂的侧取料流S5 (SiK1600),

[0186] 其中塔底料流B1 (Su K1200) 相对于进料流F1富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水, 其中塔底料流B2 (Su 1300) 相对于塔底料流B1富含甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂, 其中塔顶料流T3 (De K1500) 相对于塔底料流B2 (Su K1300) 富含甲基丁-3-烯-1-醇, 其中塔底料流B3相对于塔底料流B1和B2富含该一种或多种溶剂并且优选其中该一种或多种溶剂包含2-乙基己醇, 更优选为2-乙基己醇。进一步优选(i)进一步包括:

[0187] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和该一种或多种溶剂的混合物;

[0188] (tt) 使在(t)中提供的混合物与包含沸石材料的缩合催化剂接触, 得到进料流F1;

[0189] 其中在(tt)中的沸石材料的骨架结构包含Si、O、任选的Al以及为Sn、Ti和Zr中一种或多种的四价元素Y, 优选Y为Sn, 其中在(tt)中的沸石材料的骨架结构中, Al:Si摩尔比在0:1-0.001:1范围内。

[0190] 因此, 本发明涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和异丁烯的方法, 该方法包括:

[0191] (i) 使进料流F1在第一蒸馏单元 (K1200) 中进行蒸馏, 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂和水的塔底料流B1 (Su K1200) 以及包含异丁烯的塔顶料流T1 (De K1200);

[0192] (ii) 使塔底料流B1 (Su K1200) 在第二蒸馏单元 (K1300) 中进行蒸馏, 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂的塔底料流B2 (SuK1300) 以及包含水的塔顶料流T2 (De K1300);

[0193] (iii) 使塔底料流B2在第三蒸馏单元 (K1500) 中进行蒸馏, 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3 (De K1500) 和包含该一种或多种溶剂的塔底料流B3 (Su K1500);

[0194] (iv) 使塔顶料流T2 (De K1300) 在相分离单元中进行分离阶段 (B1310), 得到包含水和3-甲基丁-3-烯-1-醇的含水液体料流L2aq (B 1310WP) 以及包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的有机液体料流L2or (B1310 OP), 其中有机液体料流L2or比含水液体料流L2aq更富含3-甲基丁-3-烯-1-醇, 其中将一部分PT2 (Reflux_K1300) 和有机液体料流L2or (B1310

[0195] OP) 的一部分L2or' (OP_Out) 与有机液体料流L2or (B1310 OP) 分离并且其中将料流PT2供回根据(ii)的蒸馏塔的顶部;

[0196] (iv-a) 使该部分L2or' (OP_Out) 和料流L2aq (B 1310WP) 在第四蒸馏单元中进行蒸馏 (K1400), 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的侧取料流S2 (DSA), 其中优选将侧取料流

S2 (DSA) 供回根据 (ii) 的蒸馏 (K1300) ;

[0197] (v) 使塔底料流B3 (Su K1500) 在第五蒸馏单元中进行蒸馏 (K1600) ;

[0198] (vi) 由该第五蒸馏单元回收包含该一种或多种溶剂的侧取料流S5 (SiK1600) ;

[0199] 并且该方法进一步包括回收 (W1210) 包含在T1中的异丁烯, 其中该回收优选包括使塔顶料流T1 (Br K1200) 在热交换单元 (W1210) 中进行热交换, 得到包含异丁烯的冷凝料流C6 (Kond W 1215) ; 其中塔底料流B1 (Su K1200) 相对于进料流F1富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水, 其中塔底料流B2 (Su 1300) 相对于塔底料流B1富含甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂, 其中塔顶料流T3 (De K1500) 相对于塔底料流B2 (Su K1300) 富含甲基丁-3-烯-1-醇, 其中塔底料流B3相对于塔底料流B1和B2富含该一种或多种溶剂, 其中冷凝料流C6相对于进料流F1富含异丁烯并且优选其中该一种或多种溶剂包含2-乙基己醇, 更优选为2-乙基己醇。进一步优选 (i) 进一步包括:

[0200] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和该一种或多种溶剂的混合物;

[0201] (tt) 使在 (t) 中提供的混合物与包含非均相催化剂, 优选由非均相催化剂构

[0202] 成的缩合催化剂接触并得到进料流F1。

[0203] 该非均相催化剂如上文在章节A. 从上文的进料流F1中回收甲基丁-3-烯-1-醇的方法中定义。

[0204] 因此, 本发明涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和异丁烯的方法, 该方法包括:

[0205] (i) 使进料流F1在第一蒸馏单元 (K1200) 中进行蒸馏, 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂和水的塔底料流B1 (Su K1200) 以及包含异丁烯的塔顶料流T1 (De K1200) ;

[0206] (ii) 使塔底料流B1 (Su K1200) 在第二蒸馏单元 (K1300) 中进行蒸馏, 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂的塔底料流B2 (SuK1300) 以及包含水的塔顶料流T2 (De K1300) ;

[0207] (iii) 使塔底料流B2在第三蒸馏单元 (K1500) 中进行蒸馏, 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3 (De K1500) 和包含该一种或多种溶剂的塔底料流B3 (Su K1500) ;

[0208] (iv) 使塔顶料流T2 (De K1300) 在相分离单元中进行分离阶段 (B1310), 得到包含水和3-甲基丁-3-烯-1-醇的含水液体料流L2aq (B 1310WP) 以及包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的有机液体料流L2or (B1310 OP), 其中有机液体料流L2or比含水液体料流L2aq更富含3-甲基丁-3-烯-1-醇, 其中将一部分PT2 (Reflux_K1300) 和有机液体料流L2or (B1310OP) 的一部分L2or' (OP_Out) 与有机液体料流L2or (B1310 OP) 分离并且其中将料流PT2供回根据 (ii) 的蒸馏塔的顶部;

[0209] (iv-a) 使该部分L2or' (OP_Out) 和料流L2aq (B 1310WP) 在第四蒸馏单元中进行蒸馏 (K1400), 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的侧取料流S2 (DSA), 其中优选将侧取料流S2 (DSA) 供回根据 (ii) 的蒸馏 (K1300) ,

[0210] (v) 使塔底料流B3 (Su K1500) 在第五蒸馏单元中进行蒸馏 (K1600) ;

[0211] (vi) 由该第五蒸馏单元回收包含该一种或多种溶剂的侧取料流S5 (SiK1600) ;

[0212] 并且该方法进一步包括回收 (W1210) 包含在T1中的异丁烯, 其中该回收优选包括使塔顶料流T1 (Br K1200) 在热交换单元 (W1210) 中进行热交换, 得到包含异丁烯的冷凝料

流C6 (Kond W 1215);其中塔底料流B1 (Su K1200) 相对于进料流F1富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水,其中塔底料流B2 (Su 1300) 相对于塔底料流B1富含甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂,其中塔顶料流T3 (De K1500) 相对于塔底料流B2 (Su K1300) 富含甲基丁-3-烯-1-醇,其中塔底料流B3相对于塔底料流B1和B2富含该一种或多种溶剂,其中冷凝料流C6相对于进料流F1富含异丁烯并且优选其中该一种或多种溶剂包含2-乙基己醇,更优选为2-乙基己醇。进一步优选 (i) 进一步包括:

[0213] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和一种或多种溶剂的混合物;

[0214] (tt) 使在 (t) 中提供的混合物与包含沸石材料的缩合催化剂接触,得到进料流F1;

[0215] 其中在 (tt) 中的沸石材料的骨架结构包含Si、O、任选的Al以及为Sn、Ti和Zr中一种或多种的四价元素Y,优选Y为Sn,其中在 (tt) 中的沸石材料的骨架结构中,Al:Si摩尔比在0:1-0.001:1范围内。

[0216] A.2其中该一种或多种溶剂具有的沸点低于甲基丁-3-烯-1-醇的沸点的方法

[0217] 如上所公开的制备3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法可以在一种或多种具有的沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的溶剂中进行。此时3-甲基丁-3-烯-1-醇的回收就方面A.1的更高沸点溶剂而言要求不同顺序的蒸馏步骤,以确保高效回收高度纯净的甲基丁-3-烯-1-醇。

[0218] 蒸馏步骤 (i) (K1200):进料流F1的蒸馏

[0219] 如上所述, (i) 的蒸馏的目的是将异丁烯从进料流F1中分离。在蒸馏步骤 (i) 中形成与经受蒸馏条件的进料流F1相比富含3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水的塔底料流B1以及富含异丁烯的塔顶料流T1。

[0220] 根据 (i),通过蒸馏将甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水从进料流F1中分离,这包括使进料流F1在第一蒸馏单元,优选蒸馏塔中经受蒸馏条件。由该蒸馏塔得到富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水的塔底料流B1以及富含异丁烯的塔顶料流T1。优选B1作为液体塔底料流得到且T1作为气态塔顶料流得到。

[0221] 对于蒸馏条件通常没有特殊限制,条件是得到本文所公开的塔底料流B1和塔顶料流T1。优选该蒸馏塔具有7-30块,更优选15-20块理论塔板。该蒸馏塔优选在4-20巴 (abs),更优选7-13巴 (abs) 范围内的塔顶压力下操作。该蒸馏塔优选在130-180℃,更优选150-160℃范围内的塔底温度和40-90℃,更优选60-70℃范围内的塔顶温度下操作。

[0222] 进料流F1

[0223] 进料流F1如上文在通用段中所公开。对于包含在进料流F1中的该一种或多种溶剂通常没有特殊限制,条件是它们适合在甲醛以及优选上文所公开的沸石材料存在下将异丁烯转化成3-甲基丁-3-烯-1-醇并且条件是该一种或多种溶剂具有的沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点,其中3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点在130-132℃范围内。优选该一种或多种溶剂具有在50-125℃,更优选65-120℃范围内的沸点,其中沸点为在1巴绝对压力下的沸点。

[0224] 进一步优选该一种或多种溶剂是仲醇、叔醇、酮、酯和腈中的一种或多种。优选仲醇和叔醇是甲醇 (65℃)、乙醇 (78℃)、叔丁醇 (82℃)、2-丙醇 (83℃)、1-丙醇 (97℃)、2-甲基-2-丁醇 (102℃)、异丁醇 (108℃)、3-戊醇 (115℃)、1-丁醇 (118℃)、2-戊醇 (119℃) 中的一种或多种,更优选叔丁醇 (82℃)、2-丙醇 (83℃)、2-甲基-2-丁醇 (102℃)、异丁醇 (108℃)、3-戊醇 (115℃)、1-丁醇 (118℃) 和2-戊醇 (119℃) 中的一种或多种。优选该酮是丙酮

(56℃)、2-丁酮(80℃)和2-戊酮(102℃)中的一种或多种。优选该酯是乙酸乙酯(77℃)且优选该腈是乙腈。

[0225] 括号中的沸点是显示所述溶剂满足沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点的要求的指示值。它们并不意欲限制本发明范围。

[0226] 塔底料流B1

[0227] 塔底料流B1从第一蒸馏单元的底部塔板回收。通常对塔底料流B1的组成没有特殊限制,条件是它包含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水并且与经受蒸馏条件的进料流F1相比富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水以及贫含异丁烯。优选至少10重量%,更优选15-30重量%的塔底料流B1(Su K1200)由甲基丁-3-烯-1-醇构成,优选至少50重量%,更优选60-80重量%的塔底料流B1(Su K1200)由该一种或多种溶剂构成,优选至少3重量%,更优选5-9重量%的塔底料流B1(Su K1200)由水构成且优选小于0.1重量%,更优选0.01-0.1重量%的塔底料流B1由异丁烯构成。可行的是至少96重量%,优选97-99重量%的塔底料流B1由3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水构成。百分数值在每种情况下基于塔底料流B1的总重量。

[0228] 可行的是除了3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水外,塔底料流B1任选包含任选包含在进料流F1中的其他化合物。例如,塔底料流B1可以进一步包含3-甲基-1,3-丁二醇以及甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯中的一种或多种。可行的是若形成的话,这些产物少量存在于塔底料流B1。可行的是至多2重量%,优选至多1.5重量%的塔底料流B1由3-甲基-1,3-丁二醇构成。可行的是至少99.5重量%,优选至少99.9重量%的包含在进料流F1中的3-甲基-1,3-丁二醇在塔底料流B1中回收。可行的是至多1重量%,优选至多0.5重量%的塔底料流B1由甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯构成。可行的是至少99.5重量%,优选至少99.9重量%的包含在进料流F1中的甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯在塔底料流B1中回收。

[0229] 对于塔底料流B1的该一种或多种溶剂,该一种或多种溶剂具有的沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点,其中3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点在1巴的绝对压力下在130-132℃范围内且如上文所公开。

[0230] 塔顶料流T1

[0231] 根据(i),在如上所公开的蒸馏单元中将异丁烯从进料流F1中分离。通常对塔顶料流T1没有特定限制,条件是它相对于进料流F1富含异丁烯。基于塔顶料流T1(Br K1200)的总重量,优选至少92重量%,更优选97-99.9重量%,更优选98-99.6重量%的塔顶料流T1(Br K1200)由异丁烯构成。考虑的是任选小于0.7重量%,优选小于0.5重量%的塔顶料流T1由该一种或多种溶剂构成。

[0232] 优选塔顶料流T1具有在40-90℃,优选60-70℃范围内的温度和在3-25巴(abs),优选7-13巴(abs)范围内的压力。

[0233] 蒸馏步骤(ii)(K1300):塔底料流B1的蒸馏

[0234] 根据步骤(ii),使塔底料流B1(Su K1200)在第二蒸馏单元(K1300)中进行蒸馏,得到富含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔底料流B2(Su K1300)以及富含该一种或多种溶剂和水的塔顶料流T2(De K1300)。步骤(ii)的目的是将该一种或多种溶剂和水与3-甲基丁-3-烯-1-醇分离。该步骤有效地将3-甲基丁-3-烯-1-醇与该一种或多种溶剂和水分离。

[0235] 根据(ii),通过蒸馏将3-甲基丁-3-烯-1-醇与该一种或多种溶剂和水分离,包括使塔底料流B1在第二蒸馏单元,优选蒸馏塔中经受蒸馏条件。由该蒸馏塔得到富含甲基丁-3-烯-1-醇的塔底料流B2以及富含水和该一种或多种溶剂的塔顶料流T2,这两种料流均与塔底料流B1相比较而言。优选塔底料流B2作为液体塔底料流得到且塔顶料流T2作为液体塔顶料流得到。

[0236] 对于蒸馏条件通常没有特殊限制,条件是得到如本文所公开的塔底料流B2和塔顶料流T2。优选该蒸馏塔具有10-50块,更优选25-35块理论塔板。该蒸馏塔优选在0.05-3巴(abs),更优选0.5-1.5巴(abs)范围内的塔顶压力下操作。该蒸馏塔优选在130-155℃,更优选130-140℃范围内的塔底温度和60-95℃,更优选75-85℃范围内的塔顶温度下操作。

[0237] 塔底料流B2

[0238] 通常对塔底料流B2的组成没有特殊限制,条件是它与经受蒸馏条件的塔底料流B1相比富含甲基丁-3-烯-1-醇且贫含水和该一种或多种溶剂。优选至少84重量%,更优选93-95重量%的塔底料流B2(Su K1300)由甲基丁-3-烯-1-醇构成,优选小于0.25重量%,更优选0.01-0.1重量%的塔底料流B2(Su K1300)由该一种或多种溶剂构成,优选小于0.3重量%,更优选0.01-0.1重量%的塔底料流B2(Su K1300)由水构成,在每种情况下基于塔底料流B2的总重量。

[0239] 任选地,塔底料流B2包含3-甲基-1,3-丁二醇。优选小于7重量%,更优选小于6重量%的塔底料流B2由3-甲基-1,3-丁二醇构成。可行的是至少99.5重量%,优选至少99.9重量%的包含在塔底料流B1中的3-甲基-1,3-丁二醇在塔底料流B2中回收。

[0240] 任选地,塔底料流B2包含甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯。优选小于600重量ppm,更优选小于500重量ppm的塔底料流B2由甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯构成。

[0241] 塔顶料流T2(溶剂回收)

[0242] 通常对塔顶料流T2的组成没有特殊限制,条件是它与经受蒸馏条件的塔底料流B1相比富含水和该一种或多种溶剂且贫含甲基丁-3-烯-1-醇。优选至少70重量%,更优选85-95重量%的塔顶料流T2(De K1300)由该一种或多种溶剂构成,优选至少4重量%,更优选9-12重量%的塔顶料流T2(De K1300)由水构成,并且优选小于2重量%,更优选0.5-0.05重量%的塔顶料流T2(De K1300)由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成,在每种情况下基于塔顶料流T2的总重量。

[0243] 任选地,塔顶料流T2包含甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯。优选小于0.7重量%,更优选小于0.4重量%的塔顶料流T2由甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯构成。可行的是至少94重量%,优选至少96重量%的包含在进料流F1中的甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯经由塔顶料流T2回收。

[0244] 依赖于该一种或多种溶剂,可行的是塔顶料流T2(De K1300)包含水和该一种或多种溶剂,其中水和该一种或多种溶剂可以形成共沸物。优选塔顶料流T2是包含甲醇和叔丁醇的共沸混合物,其中优选该共沸混合物包含75-95重量%叔丁醇,0.05-2重量%甲醇和3-15重量%水,更优选88-92重量%叔丁醇,0.2-0.8重量%甲醇和8-11重量%水。考虑的是使塔顶料流T2进一步进行共沸蒸馏以进一步分离溶剂和水。

[0245] 塔底料流B1的蒸气-液体分离(B1300 Flash)

[0246] 为了使该分离方法更有效,考虑的是在(i)之后且在(ii)之前优选使塔底料流B1

在相分离单元中进行蒸气-液体分离 (B1300_Flash)。得到塔顶料流T7 (B1300_FI) 和塔底料流B7 (B1300_Gas)。塔顶料流T7比气体料流G7更富含3-甲基丁-3-烯-1-醇。然后使塔底料流B7和塔顶料流T7进行根据(ii)的蒸馏。优选在(ii)的蒸馏单元的侧面供入塔底料流B7和塔顶料流T7。

[0247] 通常对蒸气-液体分离的条件没有限制,条件是得到如上所公开的料流T7和G7,其中塔顶料流T7比气体料流G7更富含3-甲基丁-3-烯-1-醇。优选蒸气-液体分离 (B1300_Flash) 在80-150℃,更优选100-130℃范围内的温度下进行。优选蒸气-液体分离 (B1300_Flash) 在0.05-3巴(abs),更优选0.5-1.5巴(abs)范围内的压力下进行。

[0248] 蒸馏步骤(iii) (K1500):塔底料流B2的蒸馏

[0249] 根据步骤(iii),使塔底料流B2 (Su K1300) 在第三蒸馏单元 (K1500) 中进行蒸馏,得到富含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3 (De K1500) 和包含3-甲基-1,3-丁二醇的塔底料流B3 (Su K1500)。

[0250] 步骤(iii)的目的是将3-甲基丁-3-烯-1-醇与包含在塔底料流B2中的3-甲基-1,3-丁二醇分离,从而使塔顶料流T3富含高度纯净的3-甲基丁-3-烯-1-醇。该方法是高度有效的,因为至少98重量%,更优选至少99.5重量%的包含在进料流F1中的3-甲基丁-3-烯-1-醇在T3中回收。该方法还提供纯3-甲基丁-3-烯-1-醇,因为至少98重量%,优选99.5-99.95重量%,更优选99.8-99.9重量%的塔顶料流T3 (De K1500) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成。

[0251] 根据(iii),通过蒸馏使3-甲基丁-3-烯-1-醇与3-甲基-1,3-丁二醇分离,包括使塔底料流B2在第三蒸馏单元,优选蒸馏塔中经受蒸馏条件。由该蒸馏塔得到与塔底料流B2相比富含甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3和富含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔底料流B3。优选塔顶料流T3作为液体塔顶料流得到。

[0252] 对于蒸馏条件通常没有特殊限制,条件是得到如本文所公开的塔底料流B3和塔顶料流T3。优选该蒸馏塔具有4-25块,更优选7-12块理论塔板。该蒸馏塔优选在0.03-1.4巴(abs),更优选0.09-0.5巴(abs)范围内的塔顶压力下操作。蒸馏塔优选在120-170℃,更优选140-150℃范围内的塔底温度和45-95℃,更优选65-75℃范围内的塔顶温度下操作。

[0253] 塔顶料流T3 (DeK1500) (纯3-甲基丁-3-烯-1-醇)

[0254] 塔顶料流T3由第三蒸馏单元的顶部回收。可行的是至少98重量%,优选99.5-99.95重量%,更优选99.8-99.9重量%的塔顶料流T3 (De K1500) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成。可行的是小于700ppm(0.07重量%),优选50-0.5ppm(0.005-0.00005重量%),更优选20-1ppm(0.002-0.0001重量%)的塔顶料流T3 (De K1500) 由该一种或多种溶剂构成,在每种情况下基于塔顶料流T3的总重量。可行的是基于塔顶料流T3的总重量,小于10重量ppm,优选小于6重量ppm的塔顶料流T3由3-甲基-1,3-丁二醇构成。可行的是基于塔顶料流T3的总重量,小于600重量ppm,优选小于550重量ppm的塔顶料流T3由甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯构成。

[0255] 塔底料流B2的蒸气-液体分离 (B1500)

[0256] 为了使该分离方法更有效,考虑的是在(ii)之后且在(iii)之前优选使塔底料流B2在相分离单元中进行蒸气-液体分离 (B1500)。得到液体料流L8 (B1500_FI) 和气体料流G8 (B1500_Br)。然后使气体料流G8和液体料流L8进行根据(iii)的蒸馏。通常在该第三蒸馏单

元的侧面供入气体料流G8和液体料流L8。

[0257] 通常对蒸气-液体分离的条件没有限制。优选蒸气-液体分离(B1500)在80-120℃,更优选90-105℃范围内的温度下进行。优选蒸气-液体分离(B1500)在0.01-0.5巴(abs),更优选0.08-0.2巴(abs)范围内的压力下进行。

[0258] 回收MBE的方法的产率

[0259] 因此,根据如上所公开的方法,3-甲基丁-3-烯-1-醇以高纯度回收,因为至少98重量%,优选99.5-99.95重量%,更优选99.8-99.9重量%的塔顶料流T3(De K1500)由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成。

[0260] 因此,根据如上所公开的方法,大量回收3-甲基丁-3-烯-1-醇,因为至少98重量%,优选至少99.5重量%的包含在F1中的3-甲基丁-3-烯-1-醇在T3中回收。

[0261] 因此,根据本发明方法,大量回收该一种或多种溶剂,因为至少98重量%,优选至少99.6重量%的包含在F1中的该一种或多种溶剂经由T2回收。

[0262] 因此,本发明涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法,该方法包括:

[0263] (i)使进料流F1在第一蒸馏单元(K1200)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂和水的塔底料流B1(Su K1200)以及包含异丁烯的塔顶料流T1(De K1200);

[0264] (ii)使塔底料流B1(Su K1200)在第二蒸馏单元(K1300)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔底料流B2(Su K1300)以及包含水和该一种或多种溶剂的塔顶料流T2(De K1300);

[0265] (iii)使塔底料流B2在第三蒸馏单元(K1500)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3(De K1500)和塔底料流B3(Su K1500);

[0266] 其中塔底料流B1(Su K1200)相对于进料流F1富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水,其中塔底料流B2(Su 1300)相对于塔底料流B1富含甲基丁-3-烯-1-醇,其中塔顶料流T3(De K1500)相对于塔底料流B2(Su K1300)富含甲基丁-3-烯-1-醇,其中塔顶料流T2相对于塔底料流B1富含该一种或多种溶剂和水并且优选其中该一种或多种溶剂包含甲醇和叔丁醇的混合物,更优选为甲醇和叔丁醇的混合物。进一步优选(i)进一步包括:

[0267] (t)提供一种包含甲醛、异丁烯和该一种或多种溶剂的混合物;

[0268] (tt)使在(t)中提供的混合物与包含非均相催化剂,优选由非均相催化剂构成的缩合催化剂接触并得到进料流F1。

[0269] 该非均相催化剂如上文在章节A.从上文的进料流F1中回收甲基丁-3-烯-1-醇的方法中定义。

[0270] 因此,本发明涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇,该方法包括:

[0271] (i)使进料流F1在第一蒸馏单元(K1200)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂和水的塔底料流B1(Su K1200)以及包含异丁烯的塔顶料流T1(De K1200);

[0272] (ii)使塔底料流B1(Su K1200)在第二蒸馏单元(K1300)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔底料流B2(Su K1300)以及包含水和该一种或多种溶剂的塔顶料流

T2 (De K1300) ;

[0273] (iii) 使塔底料流B2在第三蒸馏单元 (K1500) 中进行蒸馏, 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3 (De K1500) 和塔底料流B3 (Su K1500) ;

[0274] 其中塔底料流B1 (Su K1200) 相对于进料流F1富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水, 其中塔底料流B2 (Su 1300) 相对于塔底料流B1富含甲基丁-3-烯-1-醇, 其中塔顶料流T3 (De K1500) 相对于塔底料流B2 (Su K1300) 富含甲基丁-3-烯-1-醇, 其中塔顶料流T2相对于塔底料流B1富含该一种或多种溶剂和水并且优选其中该一种或多种溶剂包含甲醇和叔丁醇的混合物, 更优选为甲醇和叔丁醇的混合物。进一步优选 (i) 进一步包括:

[0275] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和该一种或多种溶剂的混合物;

[0276] (tt) 使在 (t) 中提供的混合物与包含沸石材料的缩合催化剂接触, 得到进料

[0277] 流F1;

[0278] 其中在 (tt) 中的沸石材料的骨架结构包含Si、O、任选的Al以及为Sn、Ti和Zr中一种或多种的四价元素Y, 优选Y为Sn, 其中在 (tt) 中的沸石材料的骨架结构中, Al:Si摩尔比在0:1-0.001:1范围内。

[0279] B. 异丁烯的回收

[0280] 如上面在本发明的两个方面A.1和A.2所述, 该方法可以进一步包括回收未反应的异丁烯。如上所公开的那样, 通过蒸馏步骤 (i) 将异丁烯与包含在进料流F1中的3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水分离, 其中异丁烯包含在塔顶料流T1中。该方法进一步涉及使用换热器将气态塔顶料流T1冷凝成冷凝液料流。将部分该冷凝液料流作为回流料流返回第一蒸馏单元的顶部。在塔内向下流的回流液体提供向上流的蒸气的冷却和冷凝, 由此提高将异丁烯与3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水分离的效率。

[0281] 因此, 根据方面A.1和A.2的方法优选包括回收 (W1210) 异丁烯, 其中该回收优选包括使塔顶料流T1 (Br K1200) 在热交换单元 (W1210) 中进行热交换, 得到包含异丁烯的冷凝料流C6 (Kond W 1215)。优选该方法进一步包括将一部分PT1 (Reflux_K1200) 和冷凝料流C6的一部分PT1' (Out_W1215) 与C6分离并将PT1供回根据 (i) 的蒸馏塔的顶部, 其中PT1基于T1的总重量优选在T1的20-75重量%, 更优选40-50重量%范围内。

[0282] 进一步考虑的是PT1基于C6的总重量在冷凝料流C6的20-75重量%, 更优选40-50重量%范围内。

[0283] 该方法高度有效, 因为基于T1的总重量至少97重量%, 优选至少99.6重量%的包含在F1中的异丁烯经由T1回收, 优选基于PT1' 的总重量从PT1' 回收。

[0284] 根据A.1和A.2的塔顶料流T1的具体组成如上所公开。

[0285] 冷凝料流C6以及PT1和PT1' 部分

[0286] 通常对冷凝料流C6以及PT1和PT1' 部分没有特定限制, 条件是它们相对于进料流F1富含异丁烯。基于冷凝料流C6的总重量, 优选至少92重量%, 更优选97-99.9重量%, 更优选98-99.6重量%的冷凝料流C6由异丁烯构成。

[0287] 基于PT1部分的总重量, 优选至少92重量%, 更优选97-99.9重量%, 更优选98-99.6重量%的PT1部分由异丁烯构成。基于PT1' 部分的总重量, 优选至少92重量%, 更优选97-99.9重量%, 更优选98-99.6重量%的PT1' 部分由异丁烯构成。

[0288] 考虑的是基于冷凝料流C6的总重量, 小于0.7重量%, 优选小于0.5重量%的冷凝

料流C6由该一种或多种溶剂构成。考虑的是基于PT1部分的总重量,小于0.7重量%,优选小于0.5重量%的PT1部分由该一种或多种溶剂构成。考虑的是基于PT1'部分的总重量,小于0.7重量%,优选小于0.5重量%的PT1'部分由该一种或多种溶剂构成。

[0289] 因此,本发明涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和异丁烯的方法,该方法包括:

[0290] (i) 使进料流F1在第一蒸馏单元(K1200)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂和水的塔底料流B1(Su K1200)以及包含异丁烯的塔顶料流T1(De K1200);

[0291] (ii) 使塔底料流B1(Su K1200)在第二蒸馏单元(K1300)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂的塔底料流B2(SuK1300)以及包含水的塔顶料流T2(De K1300);

[0292] (iii) 使塔底料流B2在第三蒸馏单元(K1500)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3(De K1500)和包含该一种或多种溶剂的塔底料流B3(Su K1500);

[0293] (iv) 使塔顶料流T2(De K1300)在相分离单元中进行分离阶段(B1310),得到包含水和3-甲基丁-3-烯-1-醇的含水液体料流L2aq(B 1310WP)以及包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的有机液体料流L2or(B1310 OP),其中有机液体料流L2or比含水液体料流L2aq更富含3-甲基丁-3-烯-1-醇,其中将一部分PT2(Reflux_K1300)和有机液体料流L2or(B1310OP)的一部分L2or'(OP_Out)与有机液体料流L2or(B1310 OP)分离并且其中将料流PT2供回根据(ii)的蒸馏塔的顶部;

[0294] (iv-a) 使该部分L2or'(OP_Out)和料流L2aq(B 1310WP)在第四蒸馏单元中进行蒸馏(K1400),得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的侧取料流S2(DSA),其中优选将侧取料流S2(DSA)供回根据(ii)的蒸馏(K1300);

[0295] (v) 使塔底料流B3(Su K1500)在第五蒸馏单元中进行蒸馏(K1600);

[0296] (vi) 由该第五蒸馏单元回收包含该一种或多种溶剂的侧取料流S5(SiK1600);

[0297] 并且该方法进一步包括回收(W1210)包含在T1中的异丁烯,其中该回收优选包括使塔顶料流T1(Br K1200)在热交换单元(W1210)中进行热交换,得到包含异丁烯的冷凝料流C6(Kond W 1215);

[0298] 其中塔底料流B1(Su K1200)相对于进料流F1富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水,其中塔底料流B2(Su 1300)相对于塔底料流B1富含甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂,其中塔顶料流T3(De K1500)相对于塔底料流B2(Su K1300)富含甲基丁-3-烯-1-醇,其中塔底料流B3相对于塔底料流B1和B2富含该一种或多种溶剂,其中冷凝料流C6相对于进料流F1富含异丁烯并且优选其中该一种或多种溶剂包含2-乙基己醇,更优选为2-乙基己醇。进一步优选(i)进一步包括:

[0299] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和该一种或多种溶剂的混合物;

[0300] (tt) 使在(t)中提供的混合物与包含非均相催化剂,优选由非均相催化剂构成的缩合催化剂接触并得到进料流F1。

[0301] 该非均相催化剂如上文在章节A.从上述的进料流F1中回收甲基丁-3-烯-1-醇的方法中定义。

[0302] 因此,本发明涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯

的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和异丁烯的方法,该方法包括:

[0303] (i) 使进料流F1在第一蒸馏单元(K1200)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂和水的塔底料流B1(Su K1200)以及包含异丁烯的塔顶料流T1(De K1200);

[0304] (ii) 使塔底料流B1(Su K1200)在第二蒸馏单元(K1300)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂的塔底料流B2(Su K1300)以及包含水的塔顶料流T2(De K1300);

[0305] (iii) 使塔底料流B2在第三蒸馏单元(K1500)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3(De K1500)和包含该一种或多种溶剂的塔底料流B3(Su K1500);

[0306] 该方法进一步包括:

[0307] 回收(W1210)包含在T1中的异丁烯,其中该回收优选包括使塔顶料流T1(Br K1200)在热交换单元(W1210)中进行热交换,得到包含异丁烯的冷凝料流C6(Kond W 1215);

[0308] 其中塔底料流B1(Su K1200)相对于进料流F1富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水,其中塔底料流B2(Su 1300)相对于塔底料流B1富含甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂,其中塔顶料流T3(De K1500)相对于塔底料流B2(Su K1300)富含甲基丁-3-烯-1-醇,其中塔底料流B3相对于塔底料流B1和B2富含该一种或多种溶剂,其中冷凝料流C6相对于进料流F1富含异丁烯并且优选其中该一种或多种溶剂包含2-乙基己醇,更优选为2-乙基己醇。进一步优选(i)进一步包括:

[0309] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和该一种或多种溶剂的混合物;

[0310] (tt) 使在(t)中提供的混合物与包含非均相催化剂,优选由非均相催化剂构成的缩合催化剂接触并得到进料流F1。

[0311] 该非均相催化剂如上文在章节A. 从上文的进料流F1中回收甲基丁-3-烯-1-醇的方法中定义。

[0312] 因此,本发明涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇和异丁烯的方法,该方法包括:

[0313] (i) 使进料流F1在第一蒸馏单元(K1200)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水的塔底料流B1(Su K1200)以及包含异丁烯的塔顶料流T1(De K1200);

[0314] (ii) 使塔底料流B1(Su K1200)在第二蒸馏单元(K1300)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔底料流B2(Su K1300)以及包含水和该一种或多种溶剂的塔顶料流T2(De K1300);

[0315] (iii) 使塔底料流B2在第三蒸馏单元(K1500)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3(De K1500)和塔底料流B3(Su K1500);

[0316] 该方法进一步包括:

[0317] 回收(W1210)包含在T1中的异丁烯,其中该回收优选包括使塔顶料流T1(Br K1200)在热交换单元(W1210)中进行热交换,得到包含异丁烯的冷凝料流C6(Kond W 1215);

[0318] 其中塔底料流B1(Su K1200)相对于进料流F1富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多

种溶剂和水,其中塔底料流B2 (Su 1300) 相对于塔底料流B1富含甲基丁-3-烯-1-醇,其中塔顶料流T3 (De K1500) 相对于塔底料流B2 (Su K1300) 富含甲基丁-3-烯-1-醇,其中塔顶料流T2相对于塔底料流B1富含该一种或多种溶剂和水,其中冷凝料流C6相对于进料流F1富含异丁烯并且优选其中该一种或多种溶剂包含甲醇和叔丁醇的混合物,更优选为甲醇和叔丁醇的混合物。进一步优选 (i) 进一步包括:

[0319] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和该一种或多种溶剂的混合物;

[0320] (tt) 使在 (t) 中提供的混合物与包含非均相催化剂,优选由非均相催化剂构成的缩合催化剂接触并得到进料流F1;

[0321] 该非均相催化剂如上文在章节A. 从上文的进料流F1中回收甲基丁-3-烯-1-醇的方法中定义。

[0322] 因此,本发明优选涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和异丁烯的方法,该方法包括:

[0323] (i) 使进料流F1在第一蒸馏单元 (K1200) 中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂和水的塔底料流B1 (Su K1200) 以及包含异丁烯的塔顶料流T1 (De K1200);

[0324] (ii) 使塔底料流B1 (Su K1200) 在第二蒸馏单元 (K1300) 中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂的塔底料流B2 (SuK1300) 以及包含水的塔顶料流T2 (De K1300);

[0325] (iii) 使塔底料流B2在第三蒸馏单元 (K1500) 中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3 (De K1500) 和包含该一种或多种溶剂的塔底料流B3 (Su K1500);

[0326] (iv) 使塔顶料流T2 (De K1300) 在相分离单元中进行分离阶段 (B1310),得到包含水和3-甲基丁-3-烯-1-醇的含水液体料流L2aq (B 1310WP) 以及包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的有机液体料流L2or (B1310 OP),其中有机液体料流L2or比含水液体料流L2aq更富含3-甲基丁-3-烯-1-醇,其中将一部分PT2 (Reflux_K1300) 和有机液体料流L2or (B1310OP) 的一部分L2or' (OP_Out) 与有机液体料流L2or (B1310 OP) 分离并且其中将料流PT2供回根据 (ii) 的蒸馏塔的顶部;

[0327] (iv-a) 使该部分L2or' (OP_Out) 和料流L2aq (B 1310WP) 在第四蒸馏单元中进行蒸馏 (K1400),得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的侧取料流S2 (DSA),其中优选将侧取料流S2 (DSA) 供回根据 (ii) 的蒸馏 (K1300);

[0328] (v) 使塔底料流B3 (Su K1500) 在第五蒸馏单元中进行蒸馏 (K1600);

[0329] (vi) 由该第五蒸馏单元回收包含该一种或多种溶剂的侧取料流S5 (SiK1600);

[0330] 并且该方法进一步包括回收 (W1210) 包含在T1中的异丁烯,其中该回收优选包括使塔顶料流T1 (Br K1200) 在热交换单元 (W1210) 中进行热交换,得到包含异丁烯的冷凝料流C6 (Kond W 1215);

[0331] 其中塔底料流B1 (Su K1200) 相对于进料流F1富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水,其中塔底料流B2 (Su 1300) 相对于塔底料流B1富含甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂,其中塔顶料流T3 (De K1500) 相对于塔底料流B2 (Su K1300) 富含甲基丁-3-烯-1-醇,其中塔底料流B3相对于塔底料流B1和B2富含该一种或多种溶剂,其中冷凝料流C6

相对于进料流F1富含异丁烯并且优选其中该一种或多种溶剂包含2-乙基己醇,更优选为2-乙基己醇。进一步优选(i)进一步包括:

[0332] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和一种或多种溶剂的混合物;

[0333] (tt) 使在(t)中提供的混合物与包含沸石材料的缩合催化剂接触,得到进料流F1;

[0334] 其中在(tt)中的沸石材料的骨架结构包含Si、O、任选的Al以及为Sn、Ti和Zr中一种或多种的四价元素Y,优选Y为Sn,其中在(tt)中的沸石材料的骨架结构中,Al:Si摩尔比在0:1-0.001:1范围内。

[0335] 因此,本发明涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和异丁烯的方法,该方法包括:

[0336] (i) 使进料流F1在第一蒸馏单元(K1200)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂和水的塔底料流B1(Su K1200)以及包含异丁烯的塔顶料流T1(De K1200);

[0337] (ii) 使塔底料流B1(Su K1200)在第二蒸馏单元(K1300)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂的塔底料流B2(Su K1300)以及包含水的塔顶料流T2(De K1300);

[0338] (iii) 使塔底料流B2在第三蒸馏单元(K1500)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3(De K1500)和包含该一种或多种溶剂的塔底料流B3(Su K1500);

[0339] 该方法进一步包括:

[0340] 回收(W1210)包含在T1中的异丁烯,其中该回收优选包括使塔顶料流T1(Br K1200)在热交换单元(W1210)中进行热交换,得到包含异丁烯的冷凝料流C6(Kond W 1215);

[0341] 其中塔底料流B1(Su K1200)相对于进料流F1富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水,其中塔底料流B2(Su 1300)相对于塔底料流B1富含甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂,其中塔顶料流T3(De K1500)相对于塔底料流B2(Su K1300)富含甲基丁-3-烯-1-醇,其中塔底料流B3相对于塔底料流B1和B2富含该一种或多种溶剂,其中冷凝料流C6相对于进料流F1富含异丁烯并且优选其中该一种或多种溶剂包含2-乙基己醇,更优选为2-乙基己醇。进一步优选(i)进一步包括:

[0342] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和一种或多种溶剂的混合物;

[0343] (tt) 使在(t)中提供的混合物与包含沸石材料的缩合催化剂接触,得到进料流F1;

[0344] 其中在(tt)中的沸石材料的骨架结构包含Si、O、任选的Al以及为Sn、Ti和Zr中一种或多种的四价元素Y,优选Y为Sn,其中在(tt)中的沸石材料的骨架结构中,Al:Si摩尔比在0:1-0.001:1范围内。

[0345] 因此,本发明涉及一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇和异丁烯的方法,该方法包括:

[0346] (i) 使进料流F1在第一蒸馏单元(K1200)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水的塔底料流B1(Su K1200)以及包含异丁烯的塔顶料流T1(De K1200);

[0347] (ii) 使塔底料流B1(Su K1200)在第二蒸馏单元(K1300)中进行蒸馏,得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔底料流B2(Su K1300)以及包含水和该一种或多种溶剂的塔顶料流

T2 (De K1300) ;

[0348] (iii) 使塔底料流B2在第三蒸馏单元 (K1500) 中进行蒸馏, 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3 (De K1500) 和塔底料流B3 (Su K1500) ;

[0349] 该方法进一步包括:

[0350] 回收 (W1210) 包含在T1中的异丁烯, 其中该回收优选包括使塔顶料流T1 (Br K1200) 在热交换单元 (W1210) 中进行热交换, 得到包含异丁烯的冷凝料流C6 (Kond W 1215) ;

[0351] 其中塔底料流B1 (Su K1200) 相对于进料流F1富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水, 其中塔底料流B2 (Su 1300) 相对于塔底料流B1富含甲基丁-3-烯-1-醇, 其中塔顶料流T3 (De K1500) 相对于塔底料流B2 (Su K1300) 富含甲基丁-3-烯-1-醇, 其中塔顶料流T2相对于塔底料流B1富含该一种或多种溶剂和水, 其中冷凝料流C6相对于进料流F1富含异丁烯并且优选其中该一种或多种溶剂包含甲醇和叔丁醇的混合物, 更优选为甲醇和叔丁醇的混合物。进一步优选 (i) 进一步包括:

[0352] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和该一种或多种溶剂的混合物;

[0353] (tt) 使在 (t) 中提供的混合物与包含沸石材料的缩合催化剂接触, 得到进料流F1;

[0354] 其中在 (tt) 中的沸石材料的骨架结构包含Si、O、任选的Al以及为Sn、Ti和Zr中一种或多种的四价元素Y, 优选Y为Sn, 其中在 (tt) 中的沸石材料的骨架结构中, Al:Si摩尔比在0:1-0.001:1范围内。

[0355] 包含3-甲基丁-3-烯-1的组合物及其用途

[0356] 本发明进一步涉及一种包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的组合物, 其中至少99重量%, 优选99.5-99.99重量%, 更优选99.8-99.9重量%的所述组合物由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成且其中该组合物可以通过上文所公开的方法或者通过上文所公开的方法作为塔顶料流T3得到。

[0357] 塔顶料流T3的组合物可以无需进一步提纯而用于所需目的。也已知为异戊烯醇 (isoprenol) 的3-甲基丁-3-烯-1-醇在化学工业中是重要的中间体。异戊烯醇是制备3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 (柠檬醛) 和/或3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛的E-异构体 (香叶醛) 和/或3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛的Z-异构体 (橙花醛) 的重要单体原料。柠檬醛、香叶醛和橙花醛通常用作芳香化合物。塔顶料流T3的组合物可以用作制备单体、低聚或聚合化合物的原料, 优选用作制备单体、低聚或聚合化合物的原料, 优选用作制备芳香化学品, 优选3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 (柠檬醛)、2-异丁基-4-羟基-4-甲基四氢呋喃 (吡喃醇) 中一种或多种的原料, 或者用作制备作为适合作为水硬性粘合剂的减水剂的共聚物的组分的异戊烯醇聚醚衍生物的原料。优选将塔顶料流T3的组合物用作制备3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛的E-异构体 (香叶醛) 或3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛的Z-异构体 (橙花醛) 或所述E-异构体和所述Z-异构体的混合物, 优选其外消旋混合物 (柠檬醛) 的原料, 其中优选将其中的一种或多种用作芳香化合物。例如, 柠檬醛可以进一步用作制备萜烯类芳香化学品, 例如香茅醇、香叶醇或L-薄荷醇的原料。更进一步地, 柠檬醛可以在维生素A或维生素E的合成中用作结构单元。对于作为制备吡喃醇的原料的用途, 例如参考US 2012059177A, WO 2011/154330A和WO 2011/147919A中的相关公开内容。对于作为制备异戊烯醇聚醚衍生物的原料的用途, 例如参考其中描述了该类共聚物及其制备的US 2011054083A中的相关公开内容, 所述共聚物包

含5-55mol%的所述异戊烯醇聚醚衍生物结构单元 α , 2-90mol%的丙烯酸衍生物结构单元 β 和2-90mol%的丙烯酸羟烷基酯结构单元 γ 。具体而言, 所述异戊烯醇聚醚衍生物结构单元 α 由式- $(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)((\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-(\text{A}-\text{O})_a-\text{H}))$ -表示, 其中A如US 2011054083A中所定义。

[0358] 本发明由下列实施方案以及相应从属关系和回引所示的实施方案组合进一步说明。尤其要注意的是在其中提到不止两个实施方案的各情形中, 例如就诸如“实施方案1-4中任一项的方法”的术语而言, 意味着该范围内的每一实施方案被明确公开, 即该术语的措辞应理解为与“实施方案1、2、3和4中任一项的方法”是同义词。

[0359] 1. 一种从包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂、水和异丁烯的进料流F1中回收3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法, 该方法包括:

[0360] (i) 使进料流F1在第一蒸馏单元(K1200)中进行蒸馏, 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇、一种或多种溶剂和水的塔底料流B1(Su K1200)以及包含异丁烯的塔顶料流T1(De K1200);

[0361] (ii) 使塔底料流B1(Su K1200)在第二蒸馏单元(K1300)中进行蒸馏, 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔底料流B2(Su K1300)以及包含水的塔顶料流T2(De K1300);

[0362] (iii) 使塔底料流B2在第三蒸馏单元(K1500)中进行蒸馏, 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的塔顶料流T3(De K1500)和塔底料流B3(Su K1500);

[0363] 其中塔底料流B1(Su K1200)相对于进料流F1富含甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水, 其中塔底料流B2(Su 1300)相对于塔底料流B1富含甲基丁-3-烯-1-醇, 其中塔顶料流T3(De K1500)相对于塔底料流B2(Su K1300)富含甲基丁-3-烯-1-醇。

[0364] 2. 实施方案1的方法, 其中进料流F1(feed_K1200)是可以通过一种制备3-甲基丁-3-烯-1-醇的方法得到或者通过该方法得到的反应混合物, 所述方法包括:

[0365] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和该一种或多种溶剂的混合物;

[0366] (tt) 使在(t)中提供的混合物与包含沸石材料的缩合催化剂接触, 得到进料流F1;

[0367] 其中在(tt)中的沸石材料的骨架结构包含Si、O、任选的Al以及为Sn、Ti和Zr中一种或多种的四价元素Y, 其中在(tt)中的沸石材料的骨架结构中, Al:Si摩尔比在0:1-0.001:1范围内。

[0368] 3. 实施方案1的方法, 其中在(i)之前该方法包括:

[0369] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和该一种或多种溶剂的混合物;

[0370] (tt) 使在(t)中提供的混合物与包含沸石材料的缩合催化剂接触, 得到进料流F1;

[0371] 其中根据(tt)的沸石材料的骨架结构包含Si、O、任选的Al以及为Sn、Ti和Zr中一种或多种的四价元素Y, 其中在根据(tt)的沸石材料的骨架结构中, Al:Si摩尔比在0:1-0.001:1范围内。

[0372] 4. 实施方案1-3中任一项的方法, 其中进行根据(i)的蒸馏的进料流F1(feed_K1200)具有在40-160°C, 优选90-110°C范围内的温度。

[0373] 5. 实施方案1-4中任一项的方法, 其中至少5重量%, 优选10-20重量%的进料流F1(feed_K1200)由甲基丁-3-烯-1-醇构成, 至少30重量%, 优选40-50重量%的进料流F1由该一种或多种溶剂构成, 至少20重量%, 优选20-40重量%的进料流F1由异丁烯构成且至少1重量%, 优选3-7重量%的进料流F1由水构成, 并且其中优选至少96重量%, 更优选97-99重量%的进料流F1由3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂、水和异丁烯构成, 在每种情况

下基于进料流F1的总重量。

[0374] 6. 实施方案5的方法, 其中进料流F1进一步包含3-甲基-1,3-丁二醇以及甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯中的一种或多种, 其中优选至多4重量%, 更优选至多1重量%的进料流F1由3-甲基-1,3-丁二醇以及甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯中的一种或多种构成。

[0375] 7. 实施方案1-6中任一项的方法, 其中至少10重量%, 优选15-30重量%的塔底料流B1 (Su K1200) 由甲基丁-3-烯-1-醇构成, 至少50重量%, 优选60-80重量%的塔底料流B1 (Su K1200) 由该一种或多种溶剂构成, 至少3重量%, 优选5-9重量%的塔底料流B1 (Su K1200) 由水构成且小于0.1重量%, 优选0.01-0.09重量%的塔底料流B1由异丁烯构成, 并且其中优选至少96重量%, 更优选97-99重量%的塔底料流B1由3-甲基丁-3-烯-1-醇、该一种或多种溶剂和水构成, 在每种情况下基于塔底料流B1的总重量。

[0376] 8. 实施方案1-7中任一项的方法, 其中包含在进料流F1中的该一种或多种溶剂具有的沸点高于3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点, 其中3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点在1巴的绝对压力下在130-132℃范围内, 其中优选该一种或多种溶剂具有的沸点在1巴的绝对压力下在140-240℃, 更优选160-200℃范围内。

[0377] 9. 实施方案8的方法, 其中该一种或多种溶剂为单羟基醇、多羟基醇和酮中的一种或多种, 其中优选该单羟基醇为仲或叔醇, 其中优选该仲和叔醇为1-戊醇 (138℃)、2-己醇 (140℃)、2-甲基己醇 (142℃)、4-甲基己醇 (151℃)、3-甲基己醇 (152℃)、3-乙基己醇 (159℃)、4-庚醇 (154℃)、2-甲基-2-庚醇 (157℃)、3-庚醇 (157℃)、2-庚醇 (158℃)、3-乙基-3-己醇 (159℃)、3-甲基-2-庚醇 (166℃)、2-甲基-4-庚醇 (166℃)、4-乙基-4-庚醇 (179℃)、2-辛醇 (180℃)、乙基己醇 (185℃) 中的一种或多种, 更优选该单羟基醇为2-乙基己醇, 其中优选该多羟基醇为丙二醇 (187℃)、乙二醇 (198℃) 和1,4-丁二醇 (229℃) 中的一种或多种, 以及其中优选该酮为2-环戊烯-1-酮 (153℃)、环己酮 (156℃) 和环庚酮 (180℃) 中的一种或多种。

[0378] 10. 实施方案8或9的方法, 其中该一种或多种溶剂为2-乙基己醇。

[0379] 11. 实施方案1-10中任一项的方法, 其中根据 (i) 的蒸馏单元为蒸馏塔, 其中根据 (i) 的蒸馏在4-15巴 (abs), 优选7-13巴 (abs) 范围内的塔顶压力和140-190℃, 优选170-180℃范围内的塔底温度下进行, 其中该塔优选具有5-40块, 更优选15-25块理论塔板。

[0380] 12. 实施方案11的方法, 其中根据 (i) 的蒸馏在40-80℃, 优选60-75℃范围内的塔顶温度下进行。

[0381] 13. 实施方案1-12中任一项的方法, 其中根据 (ii) 的蒸馏单元为蒸馏塔, 其中根据 (ii) 的蒸馏在0.1-2巴 (abs), 优选0.5-1.5巴 (abs) 范围内的塔顶压力和130-180℃, 优选150-160℃范围内的塔底温度下进行, 其中该塔优选具有15-50块, 更优选15-25块理论塔板。

[0382] 14. 实施方案13的方法, 其中根据 (ii) 的蒸馏在60-110℃, 优选85-95℃范围内的塔顶温度下进行。

[0383] 15. 实施方案13或14的方法, 进一步包括将塔顶料流T2的一部分PT2 (Reflux_K1300) 与T2分离并将该部分PT2供回根据 (i) 的蒸馏塔的顶部, 其中该部分PT2基于塔顶料流T2的总重量优选在塔顶料流T2的60-95重量%, 更优选80-90重量%范围内。

[0384] 16. 实施方案1-15中任一项的方法, 其中塔底料流B2 (Su K1300) 相对于塔底料流

B1 (Su K1200) 富含甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂。

[0385] 17. 实施方案1-16中任一项的方法, 其中至少10重量%, 优选20-35重量%的塔底料流B2 (Su K1300) 由甲基丁-3-烯-1-醇构成, 至少55重量%, 优选70-90重量%的塔底料流B2 (Su K1300) 由该一种或多种溶剂构成, 小于0.05重量%, 优选0.002-0.005重量%的塔底料流B2 (Su K1300) 由水构成, 并且其中优选至少96重量%, 更优选98-99重量%的塔底料流B2由3-甲基丁-3-烯-1-醇和该一种或多种溶剂构成, 在每种情况下基于塔底料流B2的总重量。

[0386] 18. 实施方案1-17中任一项的方法, 其中在(i)之后且在(ii)之前, 该方法进一步包括使塔底料流B1 (Su K1200) 在相分离单元中进行蒸气-液体分离(B1300_Flash), 得到液体料流L7 (B1300_FI) 和气体料流G7 (B1300_Gas), 并使气体料流G7和液体料流L7进行根据(ii)的蒸馏。

[0387] 19. 实施方案18的方法, 其中蒸气-液体分离(B1300_Flash) 在90-140℃, 优选100-130℃范围内的温度和在0.1-2巴(abs), 优选0.5-1.5巴(abs)范围内的压力下进行。

[0388] 20. 实施方案1-19中任一项的方法, 其中根据(iii)的蒸馏单元为蒸馏塔, 其中根据(iii)的蒸馏在0.03-1.5巴(abs), 优选0.09-0.5巴(abs)范围内的塔顶压力和90-150℃, 优选120-140℃范围内的塔底温度下进行, 其中该塔优选具有10-45块, 更优选20-30块理论塔板。

[0389] 21. 实施方案1-20中任一项的方法, 其中根据(iii)的蒸馏在45-90℃, 优选65-75℃的塔顶温度下进行。

[0390] 22. 实施方案1-21中任一项的方法, 其中塔顶料流T3 (De K1500) 相对于塔底料流B2 (Su K1300) 富含甲基丁-3-烯-1-醇。

[0391] 23. 实施方案1-22中任一项的方法, 其中基于塔顶料流T3 (De K1500) 的总重量, 至少97重量%, 优选99.5-99.95重量%, 更优选99.8-99.9重量%的塔顶料流T3 (De K1500) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成。

[0392] 24. 实施方案1-23中任一项的方法, 其中塔底料流B3 (Su K1500) 相对于塔底料流B2 (Su K1300) 富含该一种或多种溶剂。

[0393] 25. 实施方案1-24中任一项的方法, 其中至少95重量%, 优选96-98重量%的塔底料流B3 (Su K1500) 由该一种或多种溶剂构成, (Su K1500), 小于1000重量ppm, 优选400-200重量ppm, 更优选200-50重量ppm的塔底料流B3 (Su K1500) 由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成且其中小于100重量ppb, 优选50-0.1重量ppb的塔底料流B3 (Su K1500) 由水构成, 在每种情况下基于塔底料流B3的总重量, 其中更优选塔底料流B3不包含水。

[0394] 26. 实施方案1-25中任一项的方法, 其中在(ii)之后且在(iii)之前, 该方法进一步包括使塔底料流B2 (Su K1300) 在相分离单元中进行蒸气-液体分离(B1500), 得到液体料流L8 (B1500_FI) 和气体料流G8 (B1500_Br), 并使气体料流G8和液体料流L8进行根据(iii)的蒸馏。

[0395] 27. 实施方案26的方法, 其中蒸气-液体分离在80-120℃, 优选90-105℃范围内的温度和在0.01-0.5巴(abs), 优选0.08-0.2巴(abs)范围内的压力下进行。

[0396] 28. 实施方案1-27中任一项的方法, 其中塔顶料流T2 (De K1300) 额外包含3-甲基丁-3-烯-1-醇, 其中优选至少30重量%, 更优选45-60重量%的塔顶料流T2 (De K1300) 由甲

基丁-3-烯-1-醇构成,并且其中至少7重量%,优选15-30重量%的塔顶料流T2(De K1300)由水构成,小于0.05重量%,优选0.005-0.00001重量%的塔顶料流T2由该一种或多种溶剂构成,其中优选至少60重量%,更优选75-80重量%的塔顶料流T2由3-甲基丁-3-烯-1-醇和水构成,在每种情况下基于塔顶料流T2的总重量。

[0397] 29.实施方案1-28中任一项的方法,其中该方法进一步包括:

[0398] (iv)使塔顶料流T2(De K1300)在相分离单元中进行分离阶段(B1310),得到包含水和3-甲基丁-3-烯-1-醇的含水液体料流L2aq(B 1310WP)以及包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的有机液体料流L2or(B1310 OP),其中有机液体料流L2or比含水液体料流L2aq更富含3-甲基丁-3-烯-1-醇。

[0399] 30.实施方案29的方法,其中(iv)的相分离(B1310)在20-60℃,优选35-45℃范围内的温度和在0.05-3巴(abs),优选0.5-1.5巴(abs)范围内的压力下进行。

[0400] 31.实施方案29或30的方法,其中至少96重量%,优选97-98.7重量%的包含在塔顶料流T2中的3-甲基丁-3-烯-1-醇在有机液体料流L2or中回收。

[0401] 32.实施方案29-31中任一项的方法,进一步包括将一部分PT2(Reflux_K1300)和有机液体料流L2or(B1310 OP)的一部分L2or'(OP_Out)与有机液体料流L2or(B1310 OP)分离并将PT2供回根据(ii)的蒸馏塔的顶部,其中PT2基于L2or的总重量优选在L2or的94-98重量%,优选96-97重量%范围内。

[0402] 33.实施方案29-32中任一项的方法,其中含水液体料流L2aq(B 1310WP)相对于塔顶料流T2(De K1300)富含水。

[0403] 34.实施方案32或33的方法,其中该方法进一步包括:

[0404] (iv-a)使该部分L2or'(OP_Out)和料流L2aq(B 1310WP)在第四蒸馏单元中进行蒸馏(K1400),得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的侧取料流S2(DSA),其中优选将侧取料流S2(DSA)供回根据(ii)的蒸馏(K1300)。

[0405] 35.实施方案34的方法,其中根据(iv-a)的蒸馏单元为蒸馏塔,其中根据(iv-a)的蒸馏在0.05-4巴(abs),优选0.5-1.5巴(abs)范围内的塔顶压力和60-140℃,优选90-110℃范围内的塔底温度下进行,其中该塔优选具有7-40块,更优选17-28块理论塔板。

[0406] 36.实施方案34或35的方法,其中根据(iv-a)的蒸馏在40-95℃,优选60-70℃范围内的塔顶温度下进行。

[0407] 37.实施方案34-36中任一项的方法,其中侧取料流S2(DSA)具有在70-130℃,优选95-100℃范围内的温度。

[0408] 38.实施方案34-37中任一项的方法,其中侧取料流S2(DSA)相对于塔顶料流T2(De K1300)富含甲基丁-3-烯-1-醇和水。

[0409] 39.实施方案34-38中任一项的方法,其中至少30重量%,优选45-60重量%的侧取料流S2(DSA)由甲基丁-3-烯-1-醇构成,小于70重量%,优选40-55重量%的侧取料流S2(DSA)由水构成,并且其中优选至少97重量%,更优选99-99.5重量%的侧取料流S2(DSA)由3-甲基丁-3-烯-1-醇和水构成,在每种情况下基于侧取料流S2(DSA)的总重量。

[0410] 40.实施方案34-37中任一项的方法,其中将侧取料流S2(DSA)再循环到根据(ii)的第二蒸馏单元。

[0411] 41.实施方案34-38中任一项的方法,其中在(iv-a)之后,该方法进一步包括使侧

取料流S2 (DSA) 在热交换单元中进行热交换 (W4120), 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇和水的冷凝料流C3 (Kond W1420); 并且使料流C3 (Kond W1420) 在相分离单元中进行相分离 (B 1420), 得到包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的有机液体料流L3or (B 1420_OP)。

[0412] 42. 实施方案41的方法, 其中将有机液体料流L3or (B 1420_OP) 再循环到根据 (ii) 的蒸馏中 (K1300)。

[0413] 43. 实施方案41或42的方法, 其中相分离 (B1420) 在65-140℃, 优选90-105℃范围内的温度和在0.05-3巴 (abs), 优选0.5-1.5巴 (abs) 范围内的压力下进行。

[0414] 44. 实施方案41-42中任一项的方法, 其中有机液体料流L3or (B1420_OP) 相对于塔顶料流T2 (De K1300) 富含3-甲基丁-3-烯-1-醇并且其中至少50重量%, 优选70-80重量%的有机液体料流L3or (B 1420_OP) 由甲基丁-3-烯-1-醇构成, 并且小于50重量%, 优选20-30重量%的有机液体料流L3or (B 1420_OP) 由水构成, 在每种情况下基于有机液体料流L3or (B1420_OP) 的总重量。

[0415] 45. 实施方案1-44中任一项的方法, 其中该方法进一步包括回收包含在塔底料流B3 (Su K1500) 中的该一种或多种溶剂, 其中回收优选包括:

[0416] (v) 使塔底料流B3 (Su K1500) 在第五蒸馏单元中进行蒸馏 (K1600);

[0417] (vi) 由该第五蒸馏单元回收包含该一种或多种溶剂的侧取料流S5 (SiK1600)。

[0418] 46. 实施方案45的方法, 其中根据 (v) 的蒸馏单元包括蒸馏塔, 优选包括预分馏塔和主塔的Petlyuk蒸馏塔, 更优选间壁塔。

[0419] 47. 实施方案46的方法, 其中根据 (v) 的蒸馏单元是Petlyuk蒸馏塔, 其中在预分馏塔中的蒸馏在0.005-1.5巴 (abs), 优选0.08-0.2巴 (abs) 范围内的塔顶压力和在100-135℃, 优选115-120℃范围内的塔底温度下进行, 其中预分馏塔优选具有7-45块, 更优选17-25块理论塔板并且在0.004-2巴 (abs), 优选0.08-0.2巴 (abs) 范围内的主蒸馏塔顶部压力和在115-175℃, 优选135-155℃范围内的主蒸馏塔底部温度下进行, 其中主蒸馏塔优选具有12-75块, 更优选30-40块理论塔板。

[0420] 48. 实施方案46的方法, 其中根据 (v) 的蒸馏单元为间壁蒸馏塔, 其中蒸馏在0.005-1.2巴 (abs), 优选0.07-0.2巴 (abs) 范围内的塔顶压力 and 110-175℃, 优选130-155℃范围内的塔底温度下进行。

[0421] 49. 实施方案45-47中任一项的方法, 其中侧取料流S5 (Si K1600) 具有在100-140℃, 优选110-125℃范围内的温度。

[0422] 50. 实施方案45-49中任一项的方法, 其中侧取料流S5 (Si K1600) 相对于塔底料流B3 (Su K1500) 富含该一种或多种溶剂且其中基于侧取料流S5的总重量%, 至少96重量%, 优选99.0-99.9重量%的侧取料流S5 (Si K1600) 由该一种或多种溶剂构成。

[0423] 51. 实施方案1-50中任一项的方法, 其中至少97重量%, 优选至少99.5重量%的包含在F1中的3-甲基丁-3-烯-1-醇经由T3回收, 并且其中优选至少98重量%, 更优选至少99.8重量%的包含在F1中的该一种或多种溶剂经由S5 (Si K1600) 回收。

[0424] 52. 实施方案1-7中任一项的方法, 其中包含在进料流F1中的该一种或多种溶剂具有的沸点低于3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点, 其中3-甲基丁-3-烯-1-醇的沸点在130-132℃范围内, 其中优选该一种或多种溶剂具有的沸点在50-125℃, 更优选65-120℃范围内, 其中沸点是在1巴绝对压力下的沸点。

[0425] 53. 实施方案1-7和52中任一项的方法,其中包含在进料流F1中的该一种或多种溶剂是仲醇、叔醇、酮、酯和腈中的一种或多种,其中仲醇和叔醇优选为甲醇(65℃)、乙醇(78℃)、叔丁醇(82℃)、2-丙醇(83℃)、1-丙醇(97℃)、2-甲基-2-丁醇(102℃)、异丁醇(108℃)、3-戊醇(115℃)、1-丁醇(118℃)、2-戊醇(119℃)中的一种或多种,更优选叔丁醇(82℃)、2-丙醇(83℃)、2-甲基-2-丁醇(102℃)、异丁醇(108℃)、3-戊醇(115℃)、1-丁醇(118℃)和2-戊醇(119℃)中的一种或多种,其中该酮优选为丙酮(56℃)、2-丁酮(80℃)和2-戊酮(102℃)中的一种或多种,其中该酯优选为乙酸乙酯(77℃),其中该腈优选为乙腈。

[0426] 54. 实施方案52或53的方法,其中根据(i)的蒸馏单元为蒸馏塔,其中根据(i)的蒸馏在4-20巴(abs),优选7-13巴(abs)范围内的塔顶压力和130-180℃,优选150-160℃范围内的塔底温度下进行,其中该塔优选具有7-30块,更优选15-20块理论塔板。

[0427] 55. 实施方案54的方法,其中根据(i)的蒸馏在40-90℃,优选60-70℃范围内的塔顶温度下进行。

[0428] 56. 实施方案52-55中任一项的方法,其中根据(ii)的蒸馏单元是蒸馏塔,其中根据(ii)的蒸馏在0.05-3巴(abs),优选0.5-1.5巴(abs)范围内的塔顶压力和130-155℃,优选130-140℃范围内的塔底温度下进行,其中该塔优选具有10-50块,更优选25-35块理论塔板。

[0429] 57. 实施方案52-56中任一项的方法,其中根据(ii)的蒸馏在60-95℃,优选75-85℃范围内的塔顶温度下进行。

[0430] 58. 实施方案52-57中任一项的方法,其中至少84重量%,优选93-95重量%的塔底料流B2(Su K1300)由甲基丁-3-烯-1-醇构成,小于0.25重量%,优选0.01-0.1重量%的塔底料流B2(Su K1300)由该一种或多种溶剂构成,小于0.3重量%,优选0.01-0.1重量%的塔底料流B2(Su K1300)由水构成,在每种情况下基于塔底料流B2的总重量。

[0431] 59. 实施方案52-57中任一项的方法,其中在(i)之后且在(ii)之前,该方法进一步包括使塔底料流B1(Su K1200)在相分离单元中进行蒸气-液体分离(B1300_Flash),得到塔顶料流T7(B1300_FI)和塔底料流B7(B1300_Gas),并使塔底料流B7和塔顶料流T7进行根据(ii)的蒸馏。

[0432] 60. 实施方案59的方法,其中相分离(B1300_Flash)在80-150℃,优选100-130℃范围内的温度和0.05-3巴(abs),优选0.5-1.5巴(abs)范围内的压力下进行。

[0433] 61. 实施方案54-60中任一项的方法,其中根据(iii)的蒸馏单元为蒸馏塔,其中根据(iii)的蒸馏在0.03-1.4巴(abs),优选0.09-0.5巴(abs)范围内的塔顶压力和120-170℃,优选140-150℃范围内的塔底温度下进行,其中该塔优选具有4-25块,更优选7-12块理论塔板。

[0434] 62. 实施方案52-61中任一项的方法,其中根据(iii)的蒸馏(K1500)在45-95℃,优选65-75℃范围内的塔顶温度下进行。

[0435] 63. 实施方案21-62中任一项的方法,其中至少98重量%,优选99.5-99.95重量%,更优选99.8-99.9重量%的塔顶料流T3(De K1500)由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成且其中小于700ppm(0.07重量%),优选50-0.5ppm(0.005-0.00005重量%),更优选20-1ppm(0.002-0.0001重量%)的塔顶料流T3(De K1500)由该一种或多种溶剂构成,在每种情况下基于塔顶料流T3的总重量。

[0436] 64.实施方案52-63中任一项的方法,其中在(ii)之后且在(iii)之前,该方法进一步包括使塔底料流B2(Su K1300)在相分离单元中进行蒸气-液体分离(B1500),得到气体料流G8(B1500_FI)和液体料流L8(B1500_Br),并将液体料流L8和气体料流G8供回根据(iii)的蒸馏单元。

[0437] 65.实施方案64的方法,其中相分离(B1500)在45-95℃,优选70-80℃范围内的温度和在0.005-0.8巴(abs),优选0.08-0.2巴(abs)范围内的压力下进行。

[0438] 66.实施方案52-65中任一项的方法,其中塔顶料流T2(De K1300)包含水和该一种或多种溶剂,其中水和该一种或多种溶剂任选形成共沸物。

[0439] 67.实施方案52-66中任一项的方法,其中至少70重量%,优选85-95重量%的塔顶料流T2(De K1300)由该一种或多种溶剂构成,至少4重量%,优选9-12重量%的塔顶料流T2(De K1300)由水构成并且小于2重量%,优选0.5-0.05重量%的塔顶料流T2(De K1300)由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成,在每种情况下基于塔顶料流T2的总重量。

[0440] 68.实施方案52-67中任一项的方法,其中至少98重量%,优选至少99.5重量%的包含在F1中的3-甲基丁-3-烯-1-醇经由T3回收。

[0441] 69.实施方案52-68中任一项的方法,其中至少98重量%,优选至少99.6重量%的包含在F1中的该一种或多种溶剂经由T2回收。

[0442] 70.实施方案1-69中任一项的方法,其中基于塔顶料流T1(Br K1200)的总重量,至少92重量%,优选97-99.9重量%,更优选98-99.6重量%的塔顶料流T1(Br K1200)由异丁烯构成。

[0443] 71.实施方案70的方法,其中塔顶料流T1具有在40-90℃,优选60-70℃范围内的温度和在3-25巴(abs),优选7-13巴(abs)范围内的压力。

[0444] 72.实施方案1-70中任一项的方法,包括回收(W1210)异丁烯,其中该回收优选包括使塔顶料流T1(Br K1200)在热交换单元(W1210)中进行热交换,得到包含异丁烯的冷凝料流C6(Kond W 1215)。

[0445] 73.实施方案1-72中任一项的方法,进一步包括将塔顶料流T1的一部分PT1(Reflux_K1200)与T1分离并将PT1供回根据(i)的蒸馏塔的顶部,其中基于T1的总重量,PT1优选在T1的20-75重量%,更优选40-50重量%范围内。

[0446] 74.实施方案1-73中任一项的方法,进一步包括分离冷凝料流C6的一部分PT1(Reflux_K1200)并将PT1供回根据(i)的蒸馏塔的顶部,其中基于C6的总重量,PT1优选在冷凝料流C6的20-75重量%,更优选40-50重量%范围内。

[0447] 75.实施方案1-74中任一项的方法,其中至少97重量%,优选至少99.6重量%的包含在F1中的异丁烯经由T1回收。

[0448] 76.实施方案1-75中任一项的方法,其中该一种或多种溶剂为叔丁醇和甲醇的混合物。

[0449] 77.实施方案76的方法,其中塔顶料流T2为包含75-95重量%叔丁醇,0.05-2重量%甲醇和3-15重量%水,优选88-92重量%叔丁醇,0.2-0.8重量%甲醇和8-11重量%水的共沸混合物。

[0450] 78.实施方案77的方法,其中该方法进一步包括使塔顶料流T2进行共沸蒸馏。

[0451] 79.实施方案1-78中任一项的方法,其中在(i)之前该方法包括:

- [0452] (t) 提供一种包含甲醛、异丁烯和该一种或多种溶剂的混合物；
- [0453] (tt) 使在 (t) 中提供的混合物与包含非均相催化剂，优选由非均相催化剂构成的缩合催化剂接触并得到进料流F1；
- [0454] 80. 实施方案79的方法，其中该非均相催化剂包含路易斯酸催化剂，优选由路易斯酸催化剂构成，其中优选该路易斯酸催化剂为沸石材料、中孔二氧化硅、金属氧化物或混合金属氧化物负载的稀土金属以及其中两种或更多种的组合。
- [0455] 81. 实施方案79的方法，其中沸石材料为如实施方案2所定义的沸石材料，金属掺杂沸石，优选稀土金属掺杂沸石或碱土金属改性的含Al沸石，优选沸石材料如实施方案2中所定义。
- [0456] 82. 实施方案79的方法，其中中孔二氧化硅为Sn中孔二氧化硅。
- [0457] 83. 实施方案79的方法，其中金属氧化物为二氧化硅、氧化铝、粘土、 TiO_2 、 ZnO 、 ZnO_2 。
- [0458] 84. 实施方案79的方法，其中稀土金属为Ce、Y、La中的一种或多种，并且优选其中该载体为氧化铝、二氧化硅和聚合物载体中的一种或多种。
- [0459] 85. 一种可以通过根据实施方案1-84中任一项的方法作为塔顶料流T3得到或者通过根据实施方案1-84中任一项的方法作为塔顶料流T3得到的包含3-甲基丁-3-烯-1-醇的组合物，其中所述组合物的至少99重量%，优选99.5-99.99重量%，更优选99.8-99.9重量%由3-甲基丁-3-烯-1-醇构成。
- [0460] 86. 根据实施方案85的组合物作为制备单体、低聚或聚合化合物的原料，优选作为制备单体、低聚或聚合化合物的原料，优选作为制备芳香化学品，优选3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛(柠檬醛)、2-异丁基-4-羟基-4-甲基四氢呋喃(吡喃醇)中的一种或多种的原料，或者作为制备作为适合作为水硬性粘合剂的减水剂的共聚物的组分的异戊烯醇聚醚衍生物的原料的用途。
- [0461] 本发明通过下列参考实施例和实施例进一步说明。

实施例

- [0462] 参考实施例1: 制备MBE
- [0463] 参考实施例1.1: 制备具有骨架结构类型BEA且包含Sn的沸石材料 (Sn-BEA)
- [0464] a) 制备Sn-BEA沸石
- [0465] 所用材料:
- [0466] 50g脱硼BEA沸石, 喷雾干燥(根据W0 2014/060259A的实施例1(ii) 制备)
- [0467] 14.2g来自Aldrich的 $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ (乙酸锡(II))
- [0468] 将50g脱硼BEA沸石和14.2g $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 在实验室混合器中合并并研磨15分钟。然后通过以2K/min的速率升温至500℃并保持3小时而将所得混合物在马弗炉中煅烧。得到55.5g a) 的沸石。
- [0469] b) 酸处理
- [0470] 所用材料:
- [0471] 55g根据a) 的Sn-BEA沸石
- [0472] 1650g HNO_3 30重量%水溶液

[0473] 将761.5g 65% HNO_3 溶液加入加有888.5g去离子水的2L搅拌容器中。在连续搅拌下将55g根据a)的沸石加入该混合物中。将所得悬浮液加热至100℃并回流20小时。然后将该悬浮液冷却、过滤并用蒸馏水洗涤至中性pH(<100微西门子)。然后通过以3K/min的速率升温至120℃并保持10小时,随后通过以2K/min的速率升温至550℃并保持10小时而将过滤的沸石在马弗炉中煅烧。得到52.8g b)的沸石。

[0474] c) 制备模制品

[0475] 所用材料:

[0476] 60g b)的Sn-BEA沸石

[0477] 17.37g来自Aldrich的 $\text{ZrOH}(\text{OAc})_3$ (~10% ZrO_2)

[0478] 3g **Walocel®** Wolf Walsrode AG PUFAS Werk KG

[0479] 53mL去离子水

[0480] 将60g b)的Sn-BEA沸石、17.37g $\text{ZrOH}(\text{OAc})_3$ 和3g**Walocel®**在捏合机中合并并混合。然后将53mL去离子水加入该混合物中,捏合直到合并。总捏合时间为30分钟。然后通过以3K/min的速率升温至120℃并保持6小时,随后通过在空气下以2K/min的速率升温至550℃并保持5小时而将所得沸石在马弗炉中煅烧。得到52.8g堆积密度为440g/L的模制品。

参考实施例1.2:在高沸点溶剂2-乙基己醇中合成MBE

[0481] 将55g甲醛(FA)水溶液(49重量%)溶于445g 2-乙基己醇中。得到甲醛溶液(5.39重量%)。将该溶液以32g/h(0.05mol FA/h)投料到等温管式反应器中。用氢气对异丁烯烧瓶加压(以液化气体)并将其以31.3g/h(0.55mol/h)泵入反应器中。将两股料流加压至20巴(abs)并在进入反应器中之前温热至100℃。管式反应器具有110cm的长度且含有10.85g Sn-BEA催化剂。该反应器在100℃和20巴(abs)的恒定压力下操作。停留时间为约15.67分钟。该反应运行48小时。得到的反应混合物作为本发明料流F1供入本发明后处理方法中。在下文中将该特定进料流表示为Feed_K1200。Feed_K1200的组成在下表1中给出。

[0482] 参考实施例1.3:在低沸点溶剂中合成MBE

[0483] 将55g甲醛(FA)水溶液(49重量%)溶于445g叔丁醇中。得到甲醛溶液(5.39重量%)。将该溶液以32g/h(0.05mol FA/h)投料到等温管式反应器中。用氢气对异丁烯烧瓶加压(以液化气体)并将其以31.3g/h(0.55mol/h)泵入反应器中。将两股料流加压至20巴(abs)并在进入反应器中之前温热至100℃。管式反应器具有110cm的长度且含有10.85g根据参考实施例1.1的Sn-BEA催化剂。该反应器在100℃和20巴(abs)的恒定压力下操作。停留时间为约15.67分钟。该反应运行48小时。得到的反应混合物作为本发明料流F1供入本发明后处理方法中。在下文中将该特定进料流表示为Feed_K1200。Feed_K1200的组成在下表2中给出。

[0484] 实施例1:由高沸点溶剂2-乙基己醇回收MBE(图1)

[0485] 下文解释按照本发明的一系列反应步骤。料流和设备根据图1中所用缩写识别。

[0486] a) 蒸馏进料流Feed_K1200(F1)(第一蒸馏单元)

[0487] 在100℃的温度和 7.5×10^{-4} kg/h的质量流速下将参考实施例1的反应混合物Feed-K1200(F1)供入20块塔板蒸馏塔K1200中。该进料在该蒸馏塔K1200的第18块塔板处供入。蒸馏在9巴(abs)的塔顶压力,68.7℃的塔顶温度和174.0℃的塔底温度下进行。取出塔底料流Su_K1200(B1)和塔顶料流Br_K1200(T1)。相应组成公开在下文的表1中。

[0488] b) 蒸馏塔底料流Su_K1200 (B1) (第二蒸馏单元)

[0489] 在 4.8×10^{-4} kg/h的质量流速, 117℃的温度和1巴 (abs) 的压力下使a) 的塔底料流Su_K1200 (B1) 在闪蒸鼓单元中进行相分离。得到液体料流B1300_F1 (L7) 和气体料流B1300_G (G7)。将液体料流B1300_F1 (L7) 和气体料流B1300G (G7) 供入在1巴 (abs) 的塔顶压力, 91℃的塔顶温度和144℃的塔底温度下操作的35块塔板蒸馏塔K1300中。液体料流B1300_F1 (L7) 在第20块塔板处以 4.1×10^{-4} kg/h的质量流速供入且气体料流B1300_G (G7) 在第20块塔板处以 6.2×10^{-3} kg/h的质量流速供入。从该蒸馏塔K1300取出塔顶料流De_K1300 (T2) 和塔底料流Su_K1300 (T3)。相应组成公开在下文的表1中。

[0490] c) 蒸馏K1500塔底料流 (B2) Su_K1300 (第三蒸馏单元)

[0491] 将来自b) 的塔底料流Su_K1300 (B2) 以 4.4×10^{-4} kg/h的质量流速供入相分离单元 (闪蒸鼓) B1500中。相分离单元在102℃的温度和0.1巴 (abs) 的压力下操作。取出液体料流B1500_F1 (L8) 和气体料流B1500_Br (G8)。将该液体料流和该气体料流供入在0.1巴 (abs) 的塔顶压力, 73℃的塔顶温度和118.5℃的塔底温度下操作的25块塔板蒸馏塔K1500中。分别以 3.0×10^{-4} kg/h和 1.4×10^{-4} kg/h的质量流速分别将液体料流B1500_F1 (L8) 和气体料流B1500_Br (G8) 供入第15块塔板和第16块塔板。取出塔顶料流De_K1500 (T3) 和塔底料流Su_K1300 (B3)。塔顶料流De_K1500 (T3) 由约100重量%MBE构成。各料流的组成详细公开于下文的表1中。

[0492] d) 再循环塔顶料流De_K1300 (T3) (第四蒸馏单元)

[0493] 将b) 的塔顶料流De_K1300 (T3) 以 3.8×10^{-4} kg/h的质量流速供入相分离单元B1310。该相分离单元在1巴 (abs) 的压力和40℃的温度下操作。得到两股料流B1310_WP (L2aq) 和B1310_OP (L2)。直接将B1310_WP (L2aq) 以 4.1×10^{-3} 的质量流速在第12块塔板处供入22块塔板蒸馏塔K1400中。将料流B1310_OP分成以 3.3×10^{-4} kg/h的质量流速供入c) 的蒸馏塔K1300的顶部的回流料流Reflux_K1300 (PT2) 和在第12块塔板处以 3.9×10^{-2} kg/h的质量流速供入22块塔板蒸馏塔K1400中的料流OP_out。该蒸馏塔K1400在1巴 (abs) 的塔顶压力, 65℃的塔顶温度和99.5℃的塔底温度下操作。取出3股料流。排出包含低沸物 (废物) 的塔顶料流De_K1400和塔底料流Su_K1400。在第6块塔板处取出侧取料流DSA (S2)。将温度为95.9℃的侧取料流DSA以 1.3×10^{-3} 的质量流速供入在1巴 (abs) 的压力下操作的换热器W1420中。回收两股料流: 冷凝料流Kond_W1420 (C3) 和气体料流Abg_W1420。排出该气体料流。将液体料流Kond_W1420 (C3) 供入在1巴 (abs) 的压力和95.7℃的温度下操作的相分离单元B1420中。得到液体料流B1420_OP (L3) 和液体料流B1420_WP。将液体料流B1420_OP (L3) 在第17块塔板处以 6.4×10^{-2} kg/h的质量流速供回c) 的蒸馏塔K1300中。将气体料流B1420_WP在第12块塔板处以 6.9×10^{-2} kg/h的质量流速供回该蒸馏塔K1400中。各料流的组成记录在下文的表1中。

[0494] e) 回收高沸点溶剂2-乙基己醇 (2-EH): 蒸馏塔底料流Su_K1500 (B3) (第五蒸馏单元)

[0495] 使由上面c) 得到的塔底料流Su_K1500 (B3) 进行两个蒸馏塔蒸馏。将Su_K1500 (B3) 在第10块塔板处以 3.4×10^{-4} kg/h的质量流速供入20块塔板前置塔K1600_VK中。K1600_VK在1巴 (abs) 的塔顶压力, 118.1℃的塔顶温度和118.5℃的塔底温度下操作。将液体料流APP10_Lu从K1600_VK的第一块塔板取出并在第10块塔板处以 4.8×10^{-4} kg/h的质量流速供

入该蒸馏塔K1600中。将气体料流APP10_G0从K1600_VK的第20块塔板取出并在第10块塔板处以 3.2×10^{-2} kg/h的质量流速供入40块塔板蒸馏塔K160_HK中。该蒸馏塔K1600 HK在0.1巴(abs)的塔顶压力, 97.5℃的塔顶温度和146.5℃的塔底温度下操作。从该蒸馏塔K1600取出下列料流:

[0496] 将液体料流APP10_L0从塔板31取出并在第20块塔板处以 1.5×10^{-2} kg/h的质量流速供回前置塔K1600_VK中; 将气体料流APP10_Gu从第10块塔板取出并在第一块塔板处以 3.1×10^{-2} kg/h的质量流速供回前置塔K1600_VK; 将液体料流Su_K1600从塔底(蒸发器)取出并排放; 将料流De_K1600从塔底取出并排放, 将液体侧取料流Si_K1600 (S5) 从第21块塔板取出。各料流的组成公开于下文的表1中。

[0497] f) 从塔顶料流Br_K1200 (T1) 回收异丁烯

[0498] 将温度为68.6℃的塔顶料流Br_K1200 (T1) 从a) 的蒸馏塔K1200的顶部取出并以 3.7×10^{-4} kg/h的质量流速供入在9巴(abs) 的压力下操作的换热器W1210中。得到液体料流Kond_W1210和气体料流Abg_W1210。排出气体料流Abg_W1210。以 3.7×10^{-4} kg/h的质量流速将液体料流Kond_W1210供入在40℃的温度下操作的冷凝器W1215中。得到两股料流: 在第20块塔板处以 1.0×10^{-2} kg/h的质量流速供回蒸馏塔K1200中的回流料流reflux_K1200和回收的包含99.6重量%异丁烯的料流Out_W1215。

[0499] 表1

[0500] 料流组成, 若不是以ppb表示, 则是以重量%表示

[0501]

	Feed_K1200 F1	Reflux_K1200	Su_K1200 B1	Br_K1200 T1	Kond_W1210	Abg_W1200	Out_W1215
	质量流速/(kg/h)						
MBE	13.8	0.0038	21.6	0.0038	0.0038	292ppb	0.0038
异丁烯	36.0	99.6	0.0500	99.6	99.6	99.4	99.6
2-EH	44.0	218ppb	68.8	218ppb	218ppb	0ppb	218ppb
H ₂ O	4.8	0.0563	7.5	0.0563	0.0563	0.0016	0.0563
MBE-甲酸酯	0.2	0.0002	0.3	0.0002	0.0002	27ppb	0.0002
MP-1,3-二醇	0.9	0ppb	1.5	0ppb	0ppb	0ppb	0ppb
MeOH	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.6	0.3
T BuOH	0.1	0.0365	0.2	0.0365	0.0365	0.0071	0.0365
总计, kg/h	7.506×10^4	1.000×10^4	4.797×10^4	3.709×10^4	3.709×10^4	1.000	2.709×10^4

[0502]

	B1300_FI L7	B1300_Gas G7	B1420_OP	Reflux_K1300	Su_K1300 B2	De_K1300 T2	B1310_WP L2aq	B1310_OP L2op	Op_out
	质量流速/(kg/h)								
MBE	19.4	34.7	74.6	56.3	23.5	50.7	6.2	56.3	56.3
异丁烯	0.0051	0.3	184ppb	0.3	-	0.3	0.5	0.3	0.3
2-EH	76.5	22.6	-	-	74.9	0ppb	-	-	-
H ₂ O	2.1	39.9	24.3	12.3	-	20.8	88.4	12.3	12.3
MBE-甲酸酯	0.2	0.6	1.0	24.8	0.0050	22.2	1.0	24.8	24.8
MP-1,3-二醇	1.7	0.1	-	-	1.6	-	-	-	-
MeOH	0.0637	1.1	0.0626	1.9	-	1.9	2.3	1.9	1.9
T BuOH	0.0734	0.7	0.0041	4.5	-	4.1	1.5	4.5	4.5
总计, kg/h	4.115×10^4	6.818×10^3	6.414×10^3	3.300×10^4	4.404×10^4	3.357×10^4	4.176×10^3	3.339×10^4	3.943×10^2

[0503]

	B1500_FI L8	B1500_Br G8	B1500_Br G8	Su_K1500 B3	De_K1500 T3	App10_ LO	App10_ GU
	质量流速/(kg/h)						
MBE	11.4	50.1	50.1	0.0050	100.0	0.0005	0ppb
异丁烯	-	-	-	-	-	-	-
2-EH	86.5	49.6	49.6	97.9	0.0010	100.0	99.4
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
MBE-甲酸酯	0.0021	0.0114	0.0114	1ppb	0.0213	0ppb	-
MP-1,3-二醇	2.2	0.3	0.3	2.1	0ppb	0.0006	0.6

[0504]

	B1500_FI L8	B1500_Br G8	B1500_Br G8	Su_K1500 B3	De_K1500 T3	App10_ LO	App10_ GU
	质量流速/(kg/h)						
MeOH	-	-	-	-	-	-	-
T_BuOH	-	-	-	-	-	-	-
总计, kg/h	3.029*10 ⁴	1375*10 ⁴	1375*10 ⁴	3370*10 ⁴	1.034*10 ⁴	1.462*10 ⁴	3.163*10 ⁴

[0505]

	App10_ Lu	App10_ GO	Su_ K1600	De_ K1600	SI_ K1600	B1420_ WP	Su_ K1400
	质量流速/(kg/h)						
MBE	0ppb	0.0055	-	16.9	0ppb	17.6	0.0286
异丁烯	-	-	-	-	-	273ppb	0ppb
2-EH	98.2	100.0	0.1	83.1	100.0	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	82.2	100.0
MBE-甲酸酯	0ppb	1ppb	-	0.0004	-	0.0686	0ppb
MP-1,3-二醇	1.8	0.0010	99.9	0ppb	0.0010	-	-
MeOH	-	-	-	-	-	0.0637	70ppb
T_BuOH	-	-	-	-	-	0.0016	0ppb
总计, kg/h	4.827*10 ⁴	3.169*10 ⁴	7.004*10 ²	1.000*10 ⁴	3.299*10 ⁴	6.943*10 ²	3.493*10 ³

[0506]

	De_K1400-	DSA S2	Kond_W1420	Abg_W1420
	质量流速/(kg/h)			
MBE	0.3	45.0	45.0	43.7
异丁烯	5.5	231ppb	230ppb	0.0002
2-EH	-	-	-	-
H ₂ O	21.1	54.4	54.4	53.3
MBE-甲酸酯	31.0	0.5	0.5	2.8
MP-1,3-二醇	-	-	-	-
MeOH	23.8	0.0633	0.0632	0.2
T_BuOH	18.2	0.0028	0.0028	0.0151
总计, kg/h	3.339*10 ²	1.337*10 ³	1.337*10 ³	1.000

[0507] 在表1中, MBE表示3-甲基丁-3-烯-1-醇, 2-EH表示2-乙基己醇, MP-1,3-二醇表示3-甲基-1,3-丁二醇, MBE-甲酸酯表示甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯且T_BuOH表示叔丁醇。

[0508] 实施例2: 从低沸点溶剂叔丁醇回收MBE (图2)

[0509] 下文解释按照本发明的一系列反应步骤。料流和设备根据图2和参考实施例1.3中所用缩写识别。

[0510] a) 蒸馏进料流Feed_K1200 (F1) (第一蒸馏单元)

[0511] 在100℃的温度下将参考实施例1的反应混合物 (Feed-K1200) 以 7.5×10^{-4} kg/h的

质量流速供入16块塔板蒸馏塔K1200中。该进料在蒸馏塔K1200的第12块塔板处供入。蒸馏在9巴 (abs) 的塔顶压力,66.6℃的塔顶温度和151.4℃的塔底温度下进行。取出塔底料流Su_K1200 (B1) 和塔顶料流Br_K1200 (T1)。相应组成公开在下文的表2中。

[0512] b) 蒸馏塔底料流Su_K1200 (B1) (第二蒸馏单元)

[0513] 在85.5℃的温度和1巴 (abs) 的压力下在闪蒸分离器中以 4.8×10^{-4} kg/h的质量流速对塔底料流Su_K1200 (B1) 进行相分离。得到液体料流B1300_F1 (L7) 和气体料流B1300_G (G7)。将液体料流B1300_F1和气体料流B1300_G供入在1巴 (abs) 的塔顶压力,79℃的塔顶温度和130.5℃的塔底温度下操作的30块塔板蒸馏塔。液体料流B1300_F1 (L7) 在第17块塔板处以 3.1×10^{-4} kg/h的质量流速供入且气体料流B1300_G (G7) 在第18块塔板处以 1.7×10^{-4} kg/h的质量流速供入。从该蒸馏塔中取出塔顶料流De_K1300 (T2) 和塔底料流Su_K1300 (B2)。相应组成公开在下文的表2中。

[0514] c) 蒸馏K1500塔底料流 (B2) Su_K1300 (第三蒸馏单元)

[0515] 将来自b) 的塔底料流Su_K1300 (B2) 以 3.1×10^{-4} kg/h的质量流速供入相分离单元中。相分离单元闪蒸在74℃的温度和0.1巴 (abs) 的压力下进行。得到液体料流B1500_F1 (L8) 和气体料流B1500_Br (G8)。将该液体料流和该气体料流供入在0.1巴 (abs) 的塔顶压力,73℃的塔顶温度和146.5℃的塔底温度下操作的10块塔板蒸馏塔中。分别以 7.7×10^{-3} kg/h和 3.3×10^{-3} kg/h的质量流速将液体料流B1500_F1和气体料流B1500_Br分别第5块塔板和第6块塔板处供入。取出塔顶料流De_K1500 (T3) 和塔底料流Su_K1500 (B3)。相应组成公开在下文的表2中。

[0516] d) 从塔顶料流Br_K1200 (T1) 回收异丁烯

[0517] 从a) 的蒸馏塔K1200的顶部取出塔顶料流Br_K1200 (T1) 并以 4.9×10^{-4} kg/h的质量流速供入在9巴 (abs) 的压力和66℃的温度下操作的换热器W1210中。得到液体料流Kond_W1210和气体料流Abg_W1210。排出气体料流Abg_W1210。将液体料流Kond_W1210供入在40℃的温度和 4.9×10^{-4} kg/h的质量流速下操作的冷凝器W1215中。得到两股料流: 在第16块塔板处以 2.2×10^{-4} kg/h的质量流速供回蒸馏塔K1200中的回流料流reflux_K1200 (PT1) 和回收的包含99.6重量%异丁烯的料流Out_W1215。相应组成公开在下文的表2中。

[0518] 表2

[0519] 各料流的组成, 重量%

[0520]

	Feed_K1200	Reflux_K1200	Su_K1200	Br_K1200	Kond_W1210	Abg_W1200
	质量流速/(kg/h)					
MBE	13.8	1ppb	21.6	1ppb	1ppb	0ppb
异丁烯	36.0	99.6	0.0500	99.6	99.6	99.7
H ₂ O	4.8	741ppb	7.5	741ppb	741ppb	22ppb
MBE-甲酸酯	0.2	0ppb	0.3	0ppb	0ppb	0ppb
MP-1,3-二醇	0.9	-	1.5	-	-	-
MeOH	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3
T BuOH	44.0	0.3	68.8	0.3	0.3	0.0531
总计, kg/h	7.497×10^4	2.158×10^4	4.788×10^4	4.867×10^4	4.8679×10^4	1.000

[0521]

	Out W1215	B1300 FI	B1300 gas	Su_K1300	De_K1300	B1500 FI
	质量流速/(kg/h)					
MBE	1ppb	30.1	6.2	93.6	0.0500	90.9
异丁烯	99.6	0.0066	0.1	-	0.0650	-
H ₂ O	741ppb	6.2	9.9	0ppb	9.8	-
MBE-甲酸酯	0ppb	0.4	0.1	0.0500	0.4	0.0368
MP-1,3-二醇	-	2.3	0.0075	6.3	-	9.0
MeOH	0.2	0.3	0.4	-	0.4	-
T_BuOH	0.3	60.8	83.2	0ppb	89.3	0ppb
总计, kg/h	2.709*10 ⁴	3.081*10 ⁴	1.707*10 ³	1.103*10 ⁴	3.685*10 ⁴	7.682*10 ³

[0522]

	B1500 Br	Su_K1500	De_K1500
	质量流速/(kg/h)		
MBE	99.8	349ppb	99.9
异丁烯	-	-	-
H ₂ O	-	-	-
MBE-甲酸酯	0.0803	0ppb	0.0534
MP-1,3-二醇	0.2	100.0	0.0001
MeOH	-	-	-
T_BuOH	0ppb	-	0ppb
总计, kg/h	3.345*10 ³	7.000*10 ²	1.033*10 ⁴

[0523] 在表2中, MBE表示3-甲基丁-3-烯-1-醇, 2-EH表示2-乙基己醇, MP-1,3-二醇表示3-甲基-1,3-丁二醇, MBE-甲酸酯表示甲酸和3-甲基丁-3-烯-1-醇的酯以及T_BuOH表示叔丁醇。

[0524] 附图简述

[0525] 图1: 说明根据实施例1的方法的方案: 由高沸点溶剂2-乙基己醇回收MBE, 回收异丁烯以及回收高沸点溶剂2-乙基己醇

[0526] 图2: 说明根据实施例2的方法的方案: 由低沸点溶剂叔丁醇回收MBE,

[0527] 回收异丁烯以及回收包含叔丁醇的共沸物。

[0528] 引用的现有技术

[0529] -WO 2015/067654A

[0530] -WO 2014/060259A

[0531] -US 2012059177A

[0532] -WO 2011/154330A

[0533] -WO 2011/147919A

[0534] -US 2011054083A

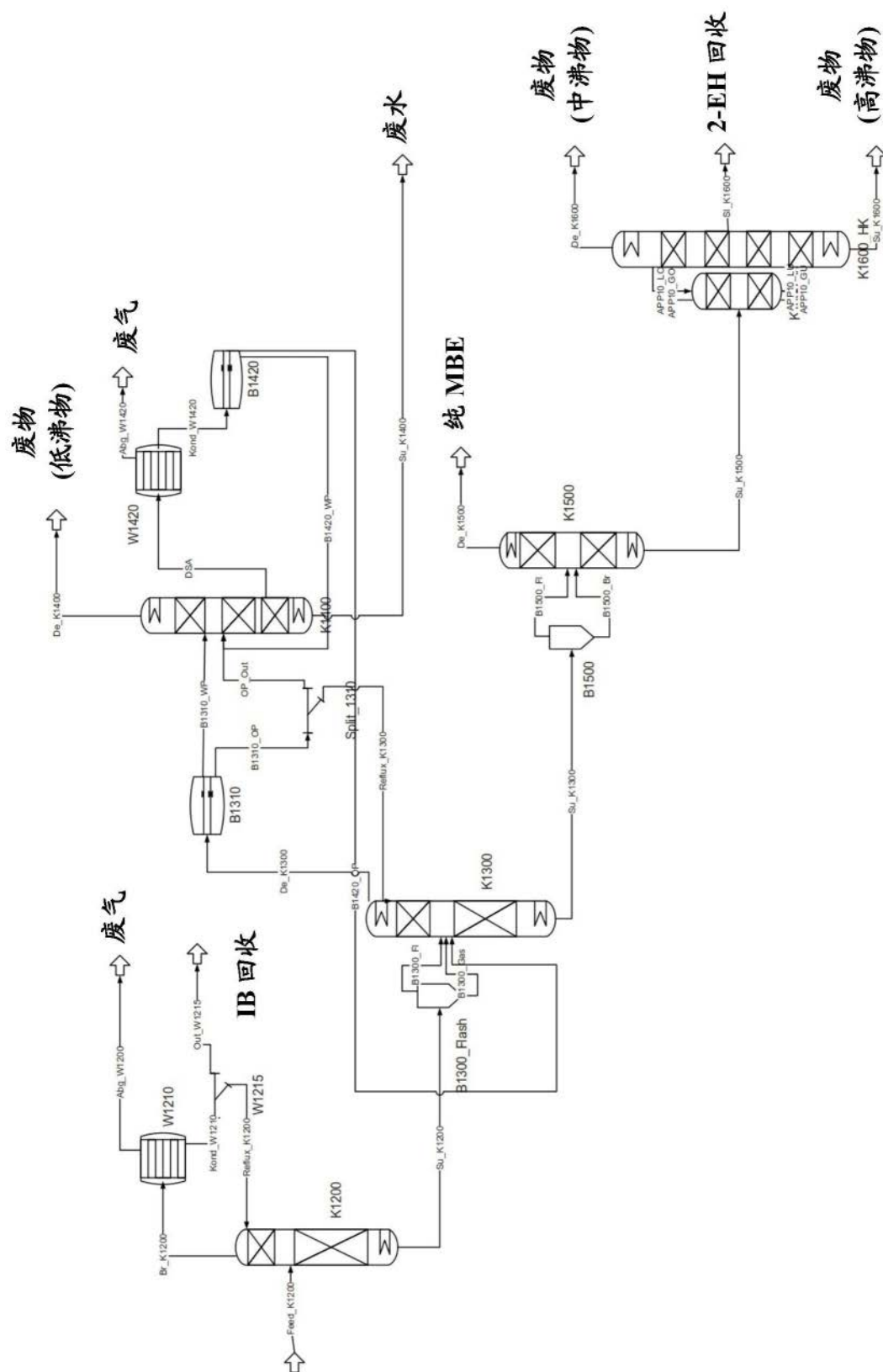


图1

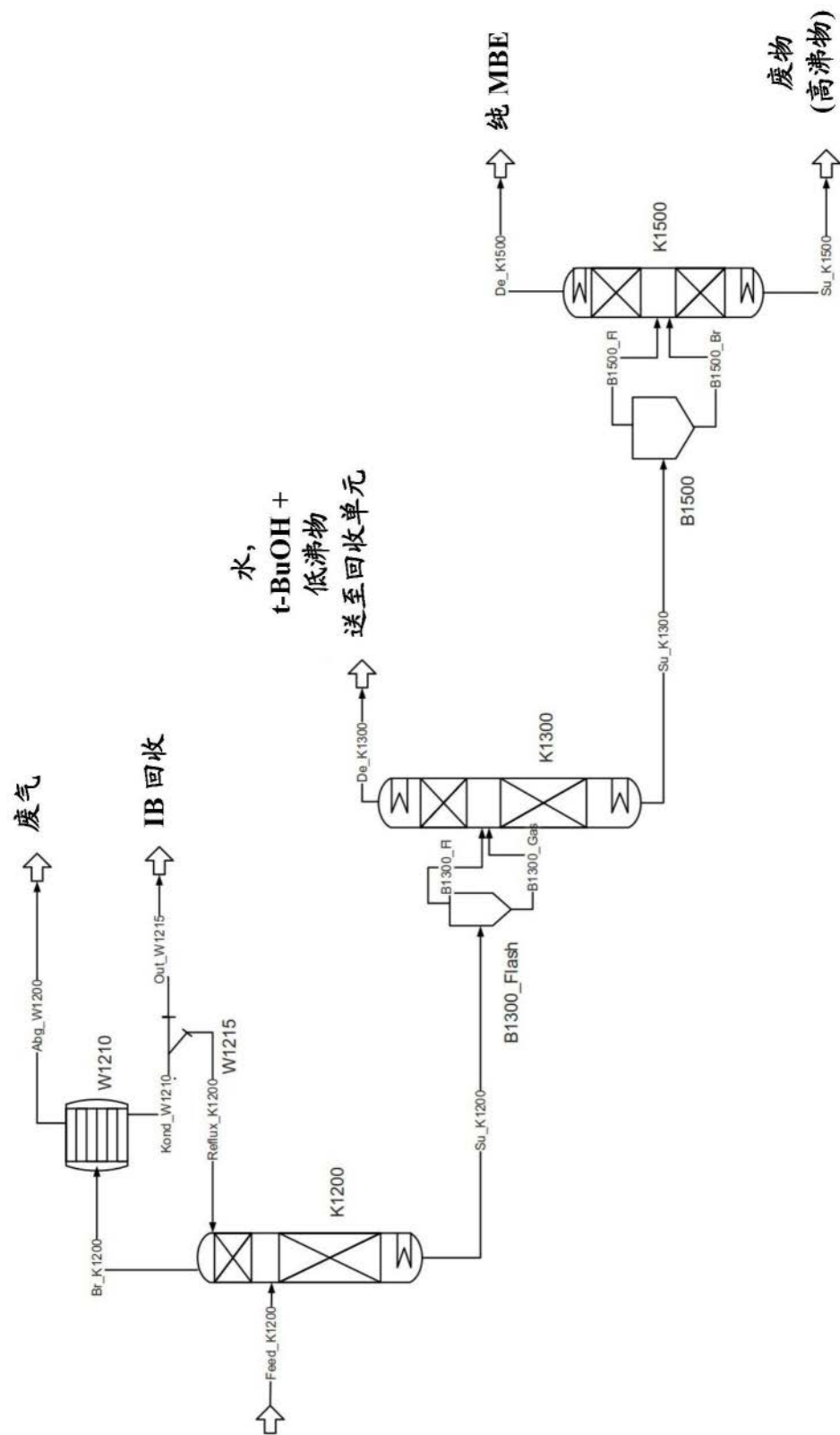


图2