



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2007년10월26일  
 (11) 등록번호 10-0770466  
 (24) 등록일자 2007년10월19일

(51) Int. Cl.

*C07C 29/80*(2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7008367

(22) 출원일자 2002년06월27일

심사청구일자 2005년10월13일

번역문제출일자 2002년06월27일

(65) 공개번호 10-2002-0062380

공개일자 2002년07월25일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2000/013105

국제출원일자 2000년12월21일

(87) 국제공개번호 WO 2001/47847

국제공개일자 2001년07월05일

(30) 우선권주장

19963435.1 1999년12월28일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

WO1997017313A 1

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 이준혁

**(54) 연속 증류를 이용하여 수소첨가에 의해 제조된트리메틸올프로판을 정제하는 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 (a) 촉매량의 3급 아민의 존재하에 n-부티르알데히드와 포름알데히드를 반응시키고, 생성된 혼합물을 수소첨가시켜 트리메틸올프로판 함유 혼합물을 수득하는 단계, (b) 물, 메탄올, 트리알킬아민 및(또는) 트리알킬암모늄 포르메이트를 증류에 의해 분리하는 단계, (c) 단계 (b)에서 수득한 잔류물을 감압하에 TMP는 휘발되고 비점이 TMP보다 높은 화합물은 분할되는 온도로 가열하여, 증류에 의해 TMP 및 TMP보다 더 휘발성인 화합물을 분리제거하는 단계, (d) 단계 (c)에서 수득한 증류물을 증류하여, 보다 더 휘발성인 화합물을 분리제거하고, 순수 TMP를 회수하는 단계, 및 (e) 임의로 단계 (d)에서 수득한 TMP를 증류하여, 낮은 APHA 색수를 갖는 TMP를 회수하는 단계를 포함하는, 2,2-디메틸올부탄알을 수소첨가시켜 수득한 트리메틸올프로판을 증류에 의해 정제하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 다가 알콜, 주로 트리메틸올프로판으로 구성된 조 혼합물로부터 온화한 조건하에 트리알킬암모늄 포르메이트를 증류 분리하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**스탐머, 아킵**

독일데-67251프라인샤임부트스퇴터스트라쎄6

**루스트, 하랄트**

독일데-67435노이스타트두도스트라쎄57

**슐쨌, 게르하르트**

독일데-67069루드빅샤펜울란트스트라쎄55

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 인도, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

트리알킬암모늄 포르메이트를 메탄올 및 트리알킬아민과 함께 60℃ 이상 200℃ 미만의 탑저 온도에서 20 mbar 이상 400 mbar 미만의 압력하에 5분 내지 2시간의 체류 시간으로 알콜로부터 증류시킴으로써, 포름알데히드와 고급 알데히드를 축합시켜 생성된 알킬올화 알칸알을 수소첨가시킴으로써 수득한 다가 알콜로부터 트리알킬암모늄 포르메이트를 제거하는 방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서, 별도의 단계에서, 물을 먼저 분리제거한 후 트리알킬암모늄 포르메이트를 비롯한 다른 불순물을 분리제거하는 방법.

**청구항 4**

(a) 촉매량의 3급 아민의 존재하에 n-부티르알데히드와 포름알데히드를 반응시키고, 생성된 혼합물을 수소첨가시켜 트리메틸올프로판 함유 혼합물을 수득하는 단계,

(b) 물, 메탄올, 트리알킬아민 및 트리알킬암모늄 포르메이트 중 하나 이상을 증류에 의해 분리하는 단계,

(c) 단계 (b)에서 수득한 잔류물을 감압하에, TMP는 휘발되고 비점이 TMP보다 높은 화합물은 분할되는 온도로 가열하여, 증류에 의해 TMP 및 TMP보다 더 휘발성인 화합물을 분리제거하는 단계, 및

(d) 단계 (c)에서 수득한 증류물을 증류하여, 더 휘발성인 화합물을 분리제거하고, 10 내지 100의 낮은 APHA 색수를 갖는 순수 TMP를 회수하는 단계

를 포함하는, 2,2-디메틸올부탄알을 수소첨가시켜 수득한 트리메틸올프로판을 증류에 의해 정제하는 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 단계 (b)의 증류 분리를 20 mbar 이상 400 mbar 미만의 압력하에 60℃ 이상 200℃ 미만의 탑저 온도에서 5분 내지 2시간의 체류 시간으로 수행하는 방법.

**청구항 6**

제4항 또는 제5항에 있어서, 단계 (b)가

(bi) 물을 별도로 분리하는 단계, 및

(bii) 트리알킬암모늄 포르메이트를 비롯한 다른 불순물을 증류하는 단계

로 세분되는 방법.

**청구항 7**

제4항에 있어서, 단계 (b)를 200 mbar 초과 400 mbar 이하의 압력하에 140℃ 초과 185℃ 이하의 탑저 온도에서 수행하는 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 단계 (b) 이후, 제조된 TMP 포르메이트를 저급 알콜, 또는 2급 아민과 반응시켜 TMP 및 사용된 알콜의 포르메이트 또는 사용된 아민의 포름아미드로 전환시키는 단계 (bb)를 수행하는 방법.

**청구항 9**

제4항 또는 제5항에 있어서, 단계 (c)를 210 내지 250℃의 탑저 온도에서 5 내지 50 mbar의 압력하에 수행하는 방법.

**청구항 10**

제4항 또는 제5항에 있어서, 단계 (d)를 170 내지 210℃의 탑저 온도에서 10 내지 40 mbar의 압력하에 수행하는 방법.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

제4항 또는 제5항에 있어서, 단계 (b) 및 (d)를 합하여, 단계 (a)에서 생성된 혼합물을 증류하여 TMP보다 더 휘발성인 모든 화합물은 증류제거되고 순수 TMP는 고비점 성분의 증류 분리에 의해 단계 (c)에서 회수되도록 하는 방법.

**청구항 13**

제4항에 있어서, 단계 (c) 및 (d)를 합하여, 컬럼 탑저에 남아있는 고비점 성분의 분리, TMP보다 더 휘발성인 화합물의 증류 및 순수 TMP의 회수를, 분리 컬럼을 이용하여 한 단계로 수행하는 방법.

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

트리알킬암모늄 포르메이트를 메탄올, 트리알킬아민 및 물과 함께 60℃ 이상 200℃ 미만의 탑저 온도에서 20 mbar 이상 400 mbar 미만의 압력하에 5분 내지 2시간의 체류 시간으로 알콜로부터 증류시킴으로써, 포름알데히드와 고급 알데히드를 축합시켜 생성된 알킬올화 알칸알을 수소첨가시킴으로써 수득한 다가 알콜로부터 트리알킬암모늄 포르메이트를 제거하는 방법.

**청구항 16**

제4항에 있어서, (e) 단계 (d)에서 수득한 트리메틸올프로판을 증류하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 단계 (b)의 증류 분리를 20 mbar 이상 400 mbar 미만의 압력하에 60℃ 이상 200℃ 미만의 탑저 온도에서 5분 내지 2시간의 체류 시간으로 수행하는 방법.

**청구항 18**

제16항 또는 제17항에 있어서, 단계 (e)를 170 내지 210℃의 온도에서 5 내지 30 mbar의 압력하에 수행하는 방법.

**청구항 19**

제13항에 있어서, 컬럼이 측배출구를 갖는 것인 방법.

**청구항 20**

제16항 또는 제17항에 있어서, 단계 (e)를 수행하여 착색 성분을 제거하는 방법.

**명세서**

- <1> 본 발명은 공업 화학 분야에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 디메틸올부탄알의 수소첨가에 의해 수득한 트리메틸올프로판을 증류에 의해 정제하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 알킬올화 알칸알 제조시 부산물로서 제조된 트리알킬암모늄 포르메이트를 촉매로 사용된 트리알킬아민 및 포름산으로부터 간단한 증류에 의해 분리제거할 수 있는 방법에 관한 것이다.
- <2> 트리메틸올프로판 (이후, TMP로 약칭함)은 표면 코팅, 폴리우레탄 및 폴리에스테르, 예컨대 알키드 수지의 제조

에 널리 사용되기 시작한 3가 알콜이다. 트리메틸올프로판은 n-부티르알데히드와 포름알데히드 사이의 축합 반응에 의해 제조된다. 이 반응은 상이한 변형 방법을 이용하여 수행할 수 있다.

- <3> 먼저, 부티르알데히드를 화학량론적 양의 염기의 존재하에 포름알데히드와 반응시키는 일명 카니자로 (Cannizzaro) 방법이 있다. 2,2-디메틸올부탄알을 제1 단계에서 형성한 다음 과량의 포름알데히드와 반응시키는, 일명 교차 카니자로 반응을 수행하여, 포름산 및 트리메틸올프로판을 수득한다. 카니자로 방법은 염기의 형태에 따라 무기 또는 유기로 지칭될 수 있다. 무기 방법에서는 무기 염기, 보통 NaOH 또는 Ca(OH)<sub>2</sub>를 이용한다. 이 절차의 단점은 원치않는 양의 부산물이 형성되어 분리제거가 어렵고 트리메틸올프로판의 후속적인 사용을 방해한다는 것이다. 또한, 폐기해야 하는 1몰 당량의 포름산염이 형성되는데, 이는 포름알데히드의 소비를 증가시키고 환경 오염을 일으킨다.
- <4> 유기 카니자로 방법에서는, 3급 아민, 일반적으로 트리알킬아민이 무기 염기 대신 이용된다. 상기 기재된 바와 같이 반응을 진행시켜, 해당 아민의 암모늄 포르메이트 1 당량을 수득한다. 추가로 적절한 방법에 의해 후처리할 수 있으며, 이로써 적어도 아민을 회수하여 반응에 재순환시킬 수 있다. 수득한 조 TMP는 다양한 방식으로 순수 TMP로 후처리한다.
- <5> 한 추가의 개선법은, 부티르알데히드와 포름알데히드를 화학량론적 양 이상이 아니라 촉매량, 일반적으로 대략 5 내지 10 몰%의 3급 아민의 존재하에 반응시키는 수소첨가 방법이다. 이 경우, 반응은 2,2-디메틸올부탄알 단계에서 중단되고, 이어서 상기 화합물을 수소첨가에 의해 트리메틸올프로판으로 전환시킨다. 이 방법은 화학량론적 양의 포르메이트를 제공하지 않고, 거의 비-방해성인 부산물을 형성시키기 때문에 생성된 용액을 정제하기가 용이하다. 그러나, 많은 경우, 배출물을 디메틸올부탄알로 완전히 전환시키기 위해서는 반응 공학적 방법에 의지해야할 필요가 있다. 효과적인 방법에 대한 기재는 본 출원인의 WO 98/28253호에서 확인할 수 있다.
- <6> 선행 기술에는 트리메틸올프로판의 후처리를 위한 상이한 기술들을 기재하고 있는 수많은 공보들이 있다. 이들 공보의 연구는 트리메틸올프로판의 상이한 제조 방식에 따라 요구되는 후처리의 면에서 차이를 명확히 보여준다. 하기 공보들은 무기 카니자로 방법에 의해 수득한 트리메틸올프로판의 정제에 관한 것이다.
- <7> DD-P-45 078호에는 수득한 조 TMP를 2급 지환족 알콜, 예를 들어 시클로헥산올로 처리한 다음, 물을 상기 알콜과 공비증류하고, 침전된 포르메이트를 여과제거하는 방법을 개시하고 있다. 과량의 알콜을 증류시킨 후, 수득한 조 생성물을 증류에 의해 정제한다.
- <8> DD-P-287 251호에는 형성된 고비점 성분 중의 TMP를 유리시키는 방법이 기재되어 있다. 조 TMP의 진공 증류로, 고비점 성분을 TMP보다 덜 휘발성인 분획으로 축적시킨다. 0.02 내지 0.05 kg 산/kg 증류물을 첨가함으로써, TMP의 부반응 생성물, 특히 포르말로 구성된 여러 고비점 성분들을 다시 TMP로 전환시킬 수 있으며, 이로써 수율을 높일 수 있다.
- <9> 또한, GB 1 290 036호에는 무기 카니자로 방법에 의해 수득한 조 배치 중의 TMP 포르말을 분해시키는 방법이 기재되어 있다. 양이온 교환 수지의 첨가 및 가열에 의해, TMP와 비점이 유사한 조 혼합물에 함유된 포르말을 증류에 의해 용이하게 분리제거될 수 있는 상이한 비점을 갖는 생성물로 전환시킨다. 순수 TMP를 수득할 수 있다.
- <10> US 3,097,245호에는 50 내지 200의 APHA 색수를 갖는 트리메틸올프로판의 제조 방법이 기재되어 있다. 이 색수는 온도, 반응 시간, pH 및 출발 화합물 농도의 면에서 구체적인 반응 조건을 유지함으로써 달성한다. 상기 반응에 이어서 생성된 용액을 이온 교환 수지로 처리한다.
- <11> US 5,603,835호에는 100 미만의 APHA 색수를 갖는 TMP의 제조 방법이 개시되어 있다. 이는 수득한 조 TMP 용액을 이후 에테르 또는 에스테르로 추출 처리함으로써 달성된다. 사용된 TMP 용액은 일반적으로 무기 카니자로 방법으로부터 생성된다.
- <12> 반대로, 유기 카니자로 방법으로부터 생성된 조 TMP는 다르게 후처리한다.
- <13> EP-B-142 090호에는 이러한 조 TMP 혼합물의 후처리가 기재되어 있다. 상기 조 혼합물은 증류에 의해 후처리한 다음, 수소첨가시키고 다시 증류시킨다. 이러한 방법은 고가이며, 고진공을 요하고, 낮은 수율을 제공한다.
- <14> 특히, 유기 카니자로 방법에 의한 TMP의 제조에서는, TMP의 수율을 현저하게 저하시킬 수 있는 방해성 부반응 생성물이 존재한다. 상기 반응으로 제조된 트리알킬암모늄 포르메이트는 특정 조건, 예를 들어 용액 탈수 또는 가열 조건하에 반응하여 트리알킬아민 및 트리메틸올프로판 포르메이트를 제공한다. 이들은 트리메틸올프로판

의 수율을 저감시키며, 따라서 원치않는 부산물 생성물이 동시에 생성되지 않게 가능한 한 완전히 분할해야 한다.

- <15> WO 97/17313호에는 상기 목적에 적합한 방법이 개시되어 있다. 제1 단계에서는, 포름알데히드와 부티르알데히드를 화학량론적 양의 3급 아민의 존재하에 반응시킴으로써 공지된 방법으로 트리메틸올프로판을 제조한다. 제2 단계에서는, 조 TMP 혼합물에서 과량의 물, 3급 아민 및 포름알데히드를 유리시킨다. 제3 단계에서는, 잔류혼합물을 가열하여 트리알킬암모늄 포르메이트를 트리알킬아민과 포름산 (둘다 분리제거됨)으로 분할시키고, TMP 포르메이트를 형성시킨다. 제4 단계에서는, 분리제거된 아민을 회수하여, 제1 단계로 재순환시키거나 또는 제5 단계로 보낸다. 제5 단계에서는, 수득한 TMP 포르메이트를 저급 알콜과 반응 (이 반응은 분리제거되었던 상기 아민에 의해 촉매됨)시켜, 메틸 포르메이트를 형성시키면서 TMP를 유리시킨다.
- <16> 유사한 방법이 DE-A-198 48 568호에 개시되어 있다. 화학량론적 양의 트리알킬암모늄의 존재하에 통상적인 반응으로 수득한 조 TMP 혼합물을 가열하고, 트리알킬아민을 유리시키고, 증류에 의한 후처리 전에 물, 암모니아, 1급 아민 또는 2급 아민으로 처리한다. 가열시 제조된 트리메틸올프로판 포르메이트를 TMP 및 포름산 또는 포르메이트로 전환시킨다. TMP의 수율이 증가된다.
- <17> 그러나, 상기한 방법들은 트리알킬아민을 촉매량만 사용하여 결과적으로 트리알킬암모늄 포르메이트를 소량만 함유하게 되는, 일명 수소첨가 방법에 의해 수득한 TMP 혼합물의 효과적인 후처리에 대해서는 제한적으로만 적합하다.
- <18> 따라서, 본 발명의 목적은 상기 방법을 가능하게 하는 것이다. 이 방법은 또한 고순도, 바람직하게는 99% 초과 순도를 가지며 10 내지 100의 낮은 APHA 색수를 갖는 TMP를 고수율로 제조할 수 있어야 한다.
- <19> 본 발명자들은
- <20> (a) 촉매량의 3급 아민의 존재하에 n-부티르알데히드와 포름알데히드를 반응시키고, 생성된 혼합물을 수소첨가시켜 트리메틸올프로판 함유 혼합물을 수득하는 단계,
- <21> (b) 물, 메탄올, 트리알킬아민 및(또는) 트리알킬암모늄 포르메이트를 증류에 의해 분리하는 단계,
- <22> (c) 단계 (b)에서 수득한 잔류물을 감압하에 TMP는 휘발되고 비점이 TMP보다 높은 화합물은 분할되는 온도로 가열하여, 증류에 의해 트리메틸올프로판 및 트리메틸올프로판보다 더 휘발성인 화합물을 분리제거하는 단계,
- <23> (d) 단계 (c)에서 수득한 증류물을 증류하여, 보다 더 휘발성인 화합물을 분리제거하고, 순수 TMP를 회수하는 단계, 및
- <24> (e) 임의로 단계 (d)에서 수득한 트리메틸올프로판을 증류하여, 낮은 APHA 색수를 갖는 TMP를 회수하는 단계
- <25> 를 포함하는, 2,2-디메틸올부탄알을 수소첨가시켜 생성된 트리메틸올프로판을 증류에 의해 정제하는 방법에 의해 상기 목적이 달성됨을 발견하였다.
- <26> 본 발명자들은 또한 트리알킬암모늄 포르메이트를 메탄올, 트리알킬아민 및 임의로 물과 함께 20 내지 200 mbar의 압력하에 60 내지 140°C의 탑저 온도에서 짧은 체류 시간으로 알콜로부터 증류시킴으로써, 포름알데히드와 보다 고급 알데히드를 축합시켜 수득한 다가 알콜로부터 트리알킬암모늄 포르메이트를 제거하는 방법에 의해 상기 목적이 달성됨을 발견하였다. 다가 알콜은 특히 트리메틸올프로판이다.
- <27> 증류에 의해 트리메틸올프로판을 정제하기 위한 본 발명에 따른 방법에 따라, 일명 수소첨가 방법에 의해 제조된 조 TMP 용액을 정제한다. 달리 말하면, n-부티르알데히드와 포름알데히드를 촉매량의 3급 아민의 존재하에 축합시킨 후, 형성된 디메틸올부탄알 혼합물을 촉매적 수소첨가시킴으로써 TMP를 수득하였다. 따라서, 조 TMP는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 포르메이트 또는 무기 카니자로 방법에서 제조된 다른 불순물을 함유하지 않는다. 또한, 유기 카니자로 방법과는 달리, 조 TMP는 대략 5 내지 10 몰%의 단지 소량의 트리알킬암모늄 포르메이트 또는 유리 트리알킬아민을 함유한다.
- <28> 트리메틸올프로판 및 물 이외에도, 수소첨가로부터 생성되고 본 발명에 따라 정제된 조 TMP는 또한 메탄올, 트리알킬아민, 트리알킬암모늄 포르메이트, 보다 장쇄 선형 및 분지형 알콜 및 디올, 예를 들어 메틸부탄올 또는 에틸프로판디올, 포름알데히드 및 메탄올과 트리메틸올프로판의 부가 생성물, 아세탈, 예컨대 디메틸올부티르알데히드 TMP 아세탈, 및 일명 디-TMP를 함유한다.
- <29> 트리메틸올프로판 10 내지 40 중량%, 메탄올 0.5 내지 5 중량%, 메틸부탄올 1 내지 6 중량%, 트리알킬암모늄

포르메이트 1 내지 10 중량%, 2-에틸프로판디올 0 내지 5 중량%, 디-TMP 또는 다른 부가 생성물과 같은 고비점 성분 2 내지 10 중량%, 및 물 5 내지 80 중량%를 함유하는 수소첨가 배출물로서 양호한 결과가 달성되었다. 이러한 조성을 갖는 수소첨가 배출물은 예를 들어 WO 98/28253호에 기재된 방법에 의해 수득할 수 있다.

- <30> 수소첨가 후 단계 b)에서는, 수소첨가 배출물을 증류시키는데, 이 때 물 및 다른 쉽게 휘발되는 화합물, 예컨대 메탄올, 트리알킬아민 및 임의로 트리알킬암모늄 포르메이트가 분리제거된다. 이러한 증류는 당업자에게 친숙한 장치, 예를 들어 증발기 및(또는) 증류 컬럼을 이용하여 20 mbar 내지 1 bar의 압력에서 수행한다. 증류 후 수득한 탑저 혼합물의 조성은 증류 단계를 수행하는 조건에 따라 매우 달라진다.
- <31> 상기 증류를 온화한 조건하에 수행하는 경우에는, 용액 중 존재하는 트리알킬암모늄 포르메이트는 상기 언급한 다른 저비점 성분과 함께 증류제거되며, 경우에 따라 상기 기재한 바와 같이 TMP 포르메이트가 소량만 제조된다. 본 발명에 따라, 온화한 조건은 400 mbar 미만, 바람직하게는 20 내지 200 mbar, 특히 바람직하게는 40 내지 150 mbar의 낮은 압력, 및 200℃ 미만, 바람직하게는 60 내지 140℃, 특히 바람직하게는 80 내지 120℃의 탑저 온도이다. 이러한 조건하에 적절한 장치를 이용하면, 짧은 체류 시간이 달성되어 트리알킬암모늄 포르메이트의 추가 반응을 억제할 수 있다. 본 발명에 따른 짧은 체류 시간은 5분 내지 2시간 범위이다. 이러한 짧은 체류 시간을 관찰할 수 있는 장치는 예를 들어 막 증발기, 강하 경막 증발기 또는 나선 관 증발기이다. 이들 장치는 부착된 증류 컬럼의 존재 또는 부재하에 작동시킬 수 있다.
- <32> 상기 기재된 조건하에 트리알킬암모늄 포르메이트를 유의한 정도의 분해없이 트리메틸올프로판 혼합물로부터 분리할 수 있다. 적합한 반응 조건하에, 존재하는 트리알킬암모늄 포르메이트의 대략 95% 이상을 탑저에서 증류 제거할 수 있다. 따라서, 트리메틸올프로판 포르메이트는 트리알킬암모늄 포르메이트의 양을 기준으로 대략 5%를 초과하지 않는 양으로만 형성된다.
- <33> 한 변형법으로, 제1 단계 (bi)에서 먼저 극온화 조건하에 혼합물 중 10 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만의 잔류수 함량으로 감소되도록 반응 혼합물로부터 물을 제거하는 방식으로, 트리알킬암모늄 포르메이트를 분리제거할 수 있다. 이로써, 트리알킬암모늄 포르메이트의 분해 반응을 더 억제할 수 있다. 다음, 물을 먼저 분리한 후, 제2 단계 (bii)에서 다른 저비점 성분 및 트리알킬암모늄 포르메이트를 상기 기재된 바와 같이 증류시킨다.
- <34> 증류에 의한 트리알킬암모늄 포르메이트의 분리는 조 트리메틸올프로판 혼합물의 정제에 특히 유리하다. 물론, 본 발명에 따른 증류 분리는 또한 포름알데히드와 보다 고급 알데히드를 트리알킬아민의 존재하에 축합시켜 수득한 다른 다가 알콜의 합성에서도 수행할 수 있다. 조건은 다가 알콜의 비점이 트리알킬암모늄 포르메이트의 비점과 너무 가깝지 않는 것이고, 이로써 증류에 의해 트리알킬암모늄 포르메이트를 분리제거할 수 있다. 물론, 다가 알콜 또한 증류에 이용된 조건하에 분해되지 않아야 한다.
- <35> 본 발명에 따른 트리알킬암모늄 포르메이트의 증류 분리는 수소첨가 방법에 의해 제조된 다가 알콜의 경우에 특히 적합하다. 알콜을 기준으로 대략 최대 10 몰%의 비교적 소량인 상기 방법으로 수득한 트리알킬암모늄 포르메이트를 효과적으로 분리제거할 수 있고, 상응하는 소량의 알콜 포르메이트가 제조된다. 그러나, 본 발명에 따른 방법은 또한 유기 카니자로 방법에 의해 제조된 다가 알콜에도 이용될 수 있다. 흔히 이 경우 제조된 다량의 트리알킬암모늄 포르메이트는 증류 장치에서 고비용이 요구된다.
- <36> 본 발명에 따른 증류 분리는 회분식 또는 연속식으로 수행할 수 있다. 증발기는 재순환 스트림의 부재하에, 또는 바람직하게는 존재하에 작동시킬 수 있다.
- <37> 한편, 물과 다른 저비점 성분들을 200 mbar 초과, 바람직하게는 400 mbar 초과의 압력, 및 140℃ 초과, 바람직하게는 160 내지 185℃의 탑저 온도에서 증류제거하는 경우에는, 트리알킬암모늄 포르메이트와 트리메틸올프로판 사이에서 반응을 수행하여 트리알킬아민 및 트리메틸올프로판 포르메이트를 수득한다. 이들 포르메이트의 형성은 또한 긴 체류 시간에서 우세해진다. 이 절차를 선택하는 경우, 형성된 트리알킬아민은 다른 저비점 성분과 함께 증류제거하여, 알돌화 반응에 재사용할 수 있다. 다음, 증류 후 수득한 탑저 생성물은 대략 2 내지 10 중량%의 트리메틸올프로판 포르메이트를 함유한다.
- <38> 단계 (b), 즉 조 배출물의 탈수 단계를 트리메틸올프로판 포르메이트를 제조하는 조건하에 수행하는 경우에는, 단계 (b) 이후 단계 (bb)를 수행하고, 이 때 상기 포르메이트가 분할되어 TMP가 회수된다.
- <39> 이는 공지된 방법으로, 예를 들어 보다 저급 알콜, 예를 들어 메탄올과의 에스테르 교환반응을 수행함으로써 상기 알콜의 포르메이트 및 TMP를 수득한다. 이러한 에스테르 교환반응은 예를 들어 EP-A-289 921호에 기재된 바

와 같이 촉매량의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 알콜레이트의 존재하에 수행할 수 있다. 상기 반응은 또한 WO 97/17313호에 개시된 바와 같이 3급 아민을 이용하여 반응을 촉매하여 수행할 수 있다. 이 반응은 또한 산에 의해서도 촉매될 수 있다.

- <40> 트리메틸올프로판올 그의 포르메이트로부터 유리시키는 또다른 가능한 방법은 발명의 명칭이 "Verfahren zur Umwandlung von bei der Trimethylolalkan-Herstellung anfallenden Trimethylolalkanformiat" ["Process for converting trimethylolalkane formate obtained in the preparation of trimethylolalkane"]인 독일 특허 출원 (출원인: BASF AG)에 기재된 바와 같이 이들을 무수 2급 아민과 반응시키는 것이다.
- <41> 단계 (c)에서는, 단계 (b) 또는 (bb)로부터 생성된 잔류물을 일명 고비점 성분, 즉 TMP보다 덜 휘발성인 성분이 분리제거되는 온도로 가열시킨다. 이러한 가열은 5 내지 50 mbar, 바람직하게는 10 내지 30 mbar의 감압하에, 210 내지 250℃, 바람직하게는 220 내지 235℃의 탑저 온도에서 수행한다. 이러한 조건하에, TMP를 TMP보다 더 휘발성인 다른 화합물, 즉 일명 저비점 성분과 함께 증류제거한다. 본 발명에서는, 컬럼 탑저의 고온이 TMP 유도체인 일부 고비점 성분, 예를 들어 디메틸올부티르알데히드 TMP 아세탈 및 보다 고급 알세탈을 분할시킨다는 것이 중요하다. 고비점 성분의 분해는 공지된 적합한 방법, 예를 들어 산첨가에 의해 가속될 수 있다. 이는 TMP 수율을 훨씬 더 증가시킬 수 있게 한다. 발명의 명칭이 "Verfahren zum Zersetzen von bei der Synthese mehrwertiger Alkohole gebildeter hochsiedender Nebenprodukte" ["Process for decomposing high-boiling by-products formed in the synthesis of polyhydric alcohols"]인 독일 특허 출원 199 63 437.8호 (출원인: BASF AG)에 기재된 방법에 따라 산을 첨가하는 것이 특히 유리하다. 이는 TMP 1 내지 50 중량%를 함유하는 탑저 생성물을 제공한다. 단계 (c)에서는, 저비점 성분 및 TMP를 탑저 생성물에 잔류하는 불순물과 함께 증류하고 수집한다. 증류는 일반적으로 0 내지 3, 바람직하게는 0 내지 1의 환류비를 갖는 컬럼을 이용하여 수행한다. 당업자에게 공지된 통상적인 내장재, 바람직하게는 이격 팩킹이 컬럼에 사용된다.
- <42> TMP 및 일명 저비점 성분, 예를 들어 2-에틸프로판디올 또는 TMP 포르메이트를 함유하는 단계 (c)로부터 생성된 증류물은 단계 (d)에서 증류에 의해 정제한다. 이 증류는 일반적으로 컬럼에서 수행한다. 저비점 성분을 탑저에서 분리제거하고, TMP를 측배출구에서, 바람직하게는 공급구 아래에서 컬럼으로부터 배출시킨다. 측배출물은 액체일 수 있으나, 바람직하게는 기체이다.
- <43> 순도가 99% 초과이고 APHA 색수가 20 내지 200인 TMP는 상기 방법에 의해 수득될 수 있다. 증류는 당업자에게 공지된 통상적인 컬럼, 바람직하게는 내장재를 구비한 컬럼에서 수행한다. 규칙적으로 이격된 팩킹을 이용하는 것이 바람직하다. 증류는 10 내지 40 mbar, 바람직하게는 20 내지 30 mbar의 압력에서 수행한다. 고비점 및 (또는) 착색 성분의 축적을 방지하기 위해 컬럼의 탑저로부터 소량의 스트림을 추출하는 것이 유리한 것으로 입증되었다.
- <44> 본 발명의 한 변형법으로, 단계 (b) 및 (d)를 합할 수 있다. 이 경우, 단계 (a)에서 수소첨가 후 수득한 혼합물을, 매우 쉽게 휘발되는 성분, 예컨대 물, 메탄올 및 트리에틸아민 뿐만 아니라, 원칙적으로 상기 기재된 바와 같이 TMP로부터 고비점 성분을 분리한 후까지도 제거되지 않는 일명 다른 저비점 성분을 증류제거하는 방식으로 증류시킨다. 상기 저비점 성분의 예로는 2-에틸프로판디올 또는 TMP 포르메이트가 있으나, 이들 중 일부는 흔히 매우 쉽게 휘발되는 화합물과 함께 미리 제거된다. TMP보다 더 휘발성인 화합물을 완전히 분리하기 위해서는, 10 내지 40 mbar의 압력 및 170 내지 210℃의 온도에서 분리시킨다. 증발기에서 수행할 수 있으나, TMP의 증류를 방지할 수 있기 때문에 증류 컬럼을 이용하는 것이 바람직하다.
- <45> 본 발명의 또다른 변형법으로, 단계 (c) 및 (d), 즉 고비점 성분으로부터 TMP와 저비점 성분의 증류 분리 및 TMP로부터 저비점 성분의 후속 증류 분리의 조합을 한 단계로 수행할 수 있다. 이를 위해서는, 단계 (b)로부터 배출된 혼합물을 상기한 조건하에 가열시킬 때, 휘발성 화합물을 적절한 분리 효능을 가진 컬럼을 통해 증류제거하여 상기 컬럼으로부터 분리시켜야 한다. 측배출구를 가진 컬럼, 즉 단계 (c)와 별도로 단계 (d)를 수행할 때 사용된 컬럼을 이용하는 것이 유리하다.
- <46> 단계 (d)로부터 배출된, 즉 증류에 의해 정제하여 저비점 성분이 분리제거된 TMP를 증류 (e)에 의해 제2 증류를 수행할 수 있다. 이 제2 증류는 임의적이고, 색수를 개선시키는 역할을 하는데, 이 경우 가능한 한 무색 TMP를 수득하는 것이 바람직하다. 순수 생성물을 수득하기 위해 증류 (d)를 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 증류 (e)를 통해 사실상 순도는 더 개선될 수 없고, 색수만 개선된다.
- <47> 증류는 일반적으로 컬럼에서 수행한다. 보다 저비점인 착색 성분을 탑저에서 분리제거하고, TMP를 측배출구에서, 바람직하게는 공급구 아래에서 컬럼으로부터 배출시킨다. 측배출물은 액체일 수 있으나, 바람직하게는 기

체이다.

- <48> 상기 절차는 10 내지 100의 APHA 색수를 가진 TMP를 수득하는 것을 가능하게 한다. 증류는 당업자에게 공지된 통상적인 컬럼에서, 바람직하게는 내장재를 구비한 컬럼에서 수행한다. 바람직한 내장재는 규칙적으로 이격된 팩킹이다. 증류는 5 내지 40 mbar, 바람직하게는 20 내지 30 mbar의 압력에서 수행한다. 이 때, 고비점 및(또는) 착색 성분의 축적을 방지하기 위해 컬럼의 탑저로부터 소량의 스트림을 추출하는 것이 유리한 것으로 입증되었다.
- <49> 이제, 본 발명에 따른 방법을 본 발명의 한 특정 변형법을 도시한 도 1의 도면을 참고하여 설명할 것이다.
- <50> 축합 반응 및 후속적인 수소첨가 후 수득한 조 TMP 용액 (1)을 저비점 컬럼 (2)에 넣고, 물과 저비점 성분, 예컨대 메탄올 또는 트리알킬아민의 혼합물 (3)을 분리제거한다. 정제 후, 디알킬아민은 n-부티르알데히드와 포름알데히드 사이의 축합 반응에서 촉매로서 재사용될 수 있다. 저비점 컬럼으로부터 배출된, TMP, 고비점 성분 및 컬럼 (2)에서 분리제거되지 않은 저비점 성분을 함유하는 탑저 생성물 (4)를 반응기 (6)에 넣고, 여기서 트리메틸올프로판 포르메이트를 분할시킨다. 이는 디알킬아민 또는 알콜, 예를 들어 메탄올을 첨가 (숫자 5로 나타냄)함으로써 수행한다. TMP 포르메이트를 TMP 및 사용된 알콜의 포르메이트 또는 사용된 아민의 포름아미드로 전환시키는 것은 반응기 (6)에서 수행된다. 포르메이트를 분할시키기 위해 반응기 (6)을 사용하는 것은 임의적이다. TMP 포르메이트가 트리알킬암모늄 포르메이트 및 유리 TMP로부터 제조되지 않도록 저비점 컬럼 (2)의 조건이 선택되는 경우에는 반응기 (6)을 사용하지 않는다.
- <51> TMP 포르메이트가 고갈된 용액 (7)은 이제 고비점 분리기 (8)을 통과하고, 여기서 용액 (7)을 감압하에 TMP 및 보다 더 휘발성인 물질의 혼합물 (9)가 증류제거되도록 하는 온도로 가열한다. 이와 동시에, TMP 유도체인 고비점 성분을 고온에 의해 분해시킨다. 다음, 이들을 혼합물 (9)와 함께 증류제거하여 TMP의 수율을 증가시킨다. 이로써 고비점 성분이 풍부한 탑저 생성물 (10)이 제거된다. 상기 탑저 생성물 (10)은 폐기시키거나, 또는 연소시켜 과열 스팀을 생성시킬 수 있다. 또한, 더 증류하여 특정 화합물을 정제할 수 있다.
- <52> 다음, TMP 및 저비점 성분의 혼합물 (9)를 제1 증류 정제 장치 (11)에 넣고, 여기서 TMP보다 비점이 낮은 불순물 (12)을 탑정에서 분리제거한다. 이들은 폐기시키거나, 연소시켜 과열 스팀을 생성시키거나, 또는 더 정제하여 거기에 함유된 개별 성분들을 회수할 수 있다. 착색 및 고비점 성분의 스트림 (13)을 증류 정제 장치 (11)로부터 추출하여, 고비점 분리기 (8)로 재순환시키거나 폐기시킬 수 있다. 마지막으로, 장치 (11)로부터 배출된 순수 TMP (14)를 색수 증류 장치 (15)에서 (임의로) 증류시키고, 여기서 보다 저비점인 착색 성분 (16)을 탑정에서 증류제거한다. 이들은 폐기되거나, 또는 증류 정제 장치 (11)로 재순환시킬 수 있다. 장치 (15)의 탑저에서 서서히 축적된 고비점 및 착색 성분 (17)을 추출하고, 이는 폐기시키거나 또는 증류 정제 장치로 재순환시킬 수 있다. 낮은 색수를 가진 순수 TMP (18)을 회수한다.
- <53> 이제, 본 발명을 하기 실시예를 참고하여 설명할 것이다. 모든 실시예에서 사용된 트리메틸올프로판은 하기와 같이 제조하였다:
- <54> 총용량이 72 ℓ 이고 넘침관으로 상호 연결된 2개의 가열가능한 교반 탱크로 구성된 장치를 연속해서 새로운 포름알데히드 수용액 (40% 수용액 형태로 4300 g/h) 및 n-부티르알데히드 (1800 g/h), 및 촉매로서 45% 수용액 형태의 새로운 트리메틸아민 (130 g/h)으로 채웠다. 반응기를 40℃의 일정한 온도로 가열시켰다.
- <55> 배출물을 컬럼이 부착된 강하 경막 증발기 (11 bar 과열 스팀)의 탑정에 바로 통과시키고, 여기서 대기압하에 증류하여 n-부티르알데히드, 에틸아크롤레인, 포름알데히드, 물 및 트리메틸아민을 필수적으로 함유하는 저비점 탑정 생성물, 및 고비점 탑저 생성물로 분리시켰다.
- <56> 탑정 생성물을 연속해서 응축시켜 상기 기재된 반응기로 재순환시켰다.
- <57> 증발기로부터의 고비점 탑저 생성물 (대략 33.5 kg/h)을 연속해서 새로운 트리메틸아민 촉매 (45% 수용액 형태로 50 g/h)로 처리하고, 빈 부피가 12 ℓ 인 가열가능한 충전관형 반응기로 옮겼다. 반응기를 40℃의 일정한 온도로 가열시켰다.
- <58> 제2 반응기의 배출물을 연속해서 또다른 포름알데히드 분리용 증류 장치 (11 bar 과열 스팀)의 탑정에 통과시키고, 여기서 증류에 의해 에틸아크롤레인, 포름알데히드, 물 및 트리메틸아민을 필수적으로 함유하는 저비점 탑정 생성물, 및 고비점 탑저 생성물로 분리시켰다. 저비점 탑정 생성물 (27 kg/h)을 연속해서 응축시켜 제1 교반 탱크로 재순환시키고, 이 때 고비점 탑저 생성물을 수집하였다.
- <59> 생성된 탑저 생성물은 물 이외에, 디메틸올부티르알데히드, 포름알데히드 및 미량의 모노메틸부티르알데히드를

필수적으로 함유하였다. 다음, 이 탐저 생성물을 연속해서 수소첨가시켰다. 이는 루프/살수 방법으로 제1 반응기에서 및 루프 방법으로 하류 제2 반응기에서 90 bar 및 115℃에서 반응 용액을 수소첨가시킴으로써 수행하였다. 촉매는 DE 198 09 418호의 D와 유사하게 제조하였다. 이는 CuO 24%, Cu 20% 및 TiO<sub>2</sub> 46%를 함유하였다. 장치로는 길이 10 m의 제1 가열 반응기 (내경: 27 mm) 및 길이 5.3 m의 제2 가열 반응기 (내경: 25 mm)로 구성된 것을 사용하였다. 루프 처리량은 액체 25 l/h였고, 반응기 공급물은 수소첨가 배출물 4 kg/h에 상응하는 4 kg/h로 조정하였다.

<60> <실시예 1>

<61> 사용된 TMP는 TMP 22.6 중량%, 메탄올 1.4 중량%, 트리메틸암모늄 포르메이트 2.1 중량%, 메틸부탄올 1.1 중량%, 에틸프로판디올 0.7 중량%, TMP와 포름알데히드 및 메탄올과의 부가 생성물 1.2 중량%, TMP 포르메이트 0.1 중량% 미만, TMP 디메틸부탄알 아세탈 1.2 중량%, 고비점 성분 2.9 중량% 및 물 66.2 중량%의 조성을 가졌다. 이 조 용액 5 kg/h를 후처리하였다. 조 혼합물을 먼저 저비점 컬럼에서 400 mbar의 압력 및 160℃의 탐저 온도하에 탈수시켰고, 공급물은 컬럼 중간부에 넣었다. 환류비는 0.3으로 조정하였다. TMP 83 중량%, 보다 고비점인 불순물, 물 대략 1 중량% 및 TMP 포르메이트 7.5 중량%로 구성된 혼합물 1.3 kg/h를 컬럼의 탐저로부터 배출시키고, 고비점 분리기로 옮겼다. 이는 20 mbar 및 0.5의 환류비에서 작동되는 컬럼으로 구성되었다. TMP 24.4 중량%를 함유한 고비점 성분을 컬럼의 탐저에서 분리제거하였다. 고비점 성분이 유리된 TMP를 탐정으로부터 배출시키고, 촉배출점을 가지며 20 mbar에서 작동되는 컬럼으로 구성된 증류 장치에서 온도-제어 환류하에 정제하였다. TMP보다 비점이 낮은 성분, 예컨대 2-에틸프로판디올 및 TMP 포르메이트 (20.7 중량%)를 탐정에서 증류제거하였고, 증류물은 잔류 TMP 함량이 6.6 중량%였다. 고비점 성분의 축적을 방지하기 위해, 150 g/h를 컬럼의 탐저로부터 배출시켜, 고비점 분리 단계로 재순환시켰다. 함량이 99% 초과인 순수 TMP를 증발기 위에 있는 증기상 촉배출구로부터 1030 g/h의 양으로 배출시켰다. 후처리시 총수율은 90%였다.

<62> <실시예 2>

<63> TMP를 실시예 1에 따라 제조하였고, TMP 22.1 중량%, 메탄올 0.4 중량%, 트리메틸암모늄 포르메이트 1.5 중량%, 메틸부탄올 0.7 중량%, 에틸프로판디올 0.5 중량%, TMP와 포름알데히드 및 메탄올과의 부가 생성물 1.2 중량%, TMP 포르메이트 0.1 중량% 미만, TMP 디메틸부탄알 아세탈 1.4 중량%, 고비점 성분 2.2 중량% 및 물 69.9 중량%의 조성을 가졌다. 처리량은 4 kg/h였다. 조 혼합물을 먼저 저비점 컬럼에 넣고, 400 mbar 및 180℃에서 탈수시켰다. 공급물을 컬럼의 중간부에 넣었다. 환류비를 0.3으로 조정하였다. TMP 82.8 중량%, 보다 고비점인 불순물, 물 대략 0.5 중량% 및 TMP 포르메이트 6.6 중량%를 함유한 탈수 TMP 1.1 kg/h를 컬럼의 탐저로부터 배출시키고, 디메틸아민 40 g/h와 혼합하고, 관형 반응기에 넣고, 이 반응기에서 TMP 포르메이트와 디메틸아민을 120℃ 및 1시간의 체류 시간에서 반응시켜 TMP 및 디메틸포름아미드를 수득하였다. 그 결과, 전환율은 95%였고, TMP 포르메이트의 잔류 함량을 0.3 중량% 미만으로 저하시킬 수 있었다. 수득한 반응 배출물을 고비점 분리 장치에 넣었고, 여기서 고비점 성분을 30 mbar 및 0의 환류비에서 분리제거하였다. 이로써, 잔류 TMP 함량이 10 중량%인 고비점 성분을 컬럼의 탐저에서 분리제거하였다. 분리하는 동안, 인산 85%를 컬럼의 탐저에 회분식으로 넣어, 100 내지 1000 ppm의 인산 농도를 수득하였다. 고비점 성분이 유리된 TMP를 탐정에서 증류제거한 다음, 30 mbar에서 온도 제어 환류하에 촉배출점을 가진 컬럼에서 증류에 의해 정제하였다. 이 증류 정제에서, TMP보다 비점이 낮은 화합물, 예컨대 2-에틸프로판디올 및 TMP 포르메이트를 탐정에서 증류제거하여, 잔류 TMP 함량이 7 중량%인 탐정 생성물을 수득하였다. TMP 함량이 98 중량% 초과인 배출물을 150 g/h의 양으로 컬럼의 탐저로부터 배출시켜 고비점 분리기로 재순환시켰다. 함량이 99% 초과인 순수 TMP를 증발기 위에 있는 증기상 촉배출구로부터 배출시켰다. 후처리시 총수율은 98%였고, 수득한 TMP의 색수는 30 내지 150 APHA였다.

<64> <실시예 3>

<65> 실시예 2에 기재된 바와 같이 절차를 수행하였다. 색수를 개선시키기 위해, 수득한 순수 TMP를 촉배출점을 가진 컬럼에서 더 증류시켰다. 이 색수 증류는 20 mbar 및 35의 환류비에서 수행하였다. TMP 함량이 98% 초과인 탐저 배출물 150 g/h 및 TMP 함량이 98% 초과인 탐정 배출물 30 g/h를 증류 정제 단계에 재순환시켰다. 색수가 15 내지 50 APHA인 순수한 무색 TMP를 증발기 위에 있는 증기상 촉배출구로부터 배출시켰다.

<66> <실시예 4>

<67> 사용된 TMP는 트리메틸암모늄 포르메이트 1.59%, 트리메틸올프로판 27.0% 및 물 69%의 조성을 가졌고, 나머지는 부산물이었고, 트리메틸올프로판 포르메이트는 없었다. 다음, 이 TMP (3500 g)를 50 mbar에서 600 ml/h의

속도로 180℃의 샘베이 (Sambay) 온도에서 샘베이 증발기로 펌핑시켰다. 탐저 및 탐정 생성물을 배출시켰다. 탐저 배출물은 6.2 l/h의 재순환 스트림으로부터 취하였다. 탐저 생성물 (993 g)은 TMP 92.2%, 트리메틸암모늄 포르메이트 0.31%, 트리메틸올프로판 포르메이트 0.55% 및 물 0.49%의 조성을 가졌고, 나머지는 다른 부산물로 구성되었다. 이 탐저 생성물은 실시예 1 내지 3에 기재된 바와 같이 추가로 후처리할 수 있다. 탐정 생성물 (2498 g)은 트리메틸암모늄 포르메이트 2.1%, TMP 2.1% 및 물 95.9%의 조성을 가졌고, 트리메틸올프로판 포르메이트는 없었다. 따라서, 94%의 트리메틸암모늄 포르메이트가 탐정에서 분리제거될 수 있었다.

도면

도면1

