(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5955975号
(P5955975)

(45)発行日　平成28年7月20日(2016.7.20)　(24)登録日　平成28年6月24日(2016.6.24)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 41/42	(2006.01)	C07C	41/42	
C07C 43/13	(2006.01)	C07C	43/13	D

請求項の数 15　(全 19 頁)

(21)出願番号	特願2014-541552 (P2014-541552)
(86)(22)出願日	平成24年10月24日 (2012.10.24)
(65)公表番号	特表2014-533664 (P2014-533664A)
(43)公表日	平成26年12月15日 (2014.12.15)
(86)国際出願番号	PCT/EP2012/004439
(87)国際公開番号	WO2013/072007
(87)国際公開日	平成25年5月23日 (2013.5.23)
審査請求日	平成27年6月10日 (2015.6.10)
(31)優先権主張番号	102011118953.3
(32)優先日	平成23年11月19日 (2011.11.19)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者　507254975
オクセア・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国、４６１４７　オーバーハウゼン、オットー－レーレン－ストラーセ、３
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎　光史
(74)代理人　100111486
弁理士　鍛冶澤　實
(74)代理人　100139527
弁理士　上西　克礼
(74)代理人　100164781
弁理士　虎山　一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ジトリメチロールプロパンを獲得するための蒸留方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ａ）ジトリメチロールプロパンを含む溶液を、第１の蒸留機構で、ジトリメチロールプロパンよりも沸点の低い低沸点化合物を含む第１の塔頂留分と、塔底留分とに分け、

（ｂ）工程ａ）に基づいて得られた塔底留分を、少なくとも５段の理論段を有する第２の蒸留機構に送り込み、前記第２の蒸留機構が、規則充填カラムを備えた薄膜蒸発器として形成され、ジトリメチロールプロパンよりも沸点が低い中間沸点（ｚｗｉｓｃｈｅｎｓｉｅｄｅｎｄ）化合物を含む第２の塔頂留分を取り出し、塔底留分を抜き取り、かつ

（ｃ）工程ｂ）に基づいて得られた塔底留分を、少なくとも４段の理論段を有する第３の蒸留機構に送り込み、前記第３の蒸留機構が、規則充填カラムを備えた薄膜蒸発器として形成され、この機構ではジトリメチロールプロパンが第３の塔頂留分として収得され、高沸点物が塔底留分として除去される

ことを特徴とする、ジトリメチロールプロパンを含む溶液からジトリメチロールプロパンを収得するための蒸留方法。

【請求項２】

第２の蒸留機構が少なくとも８段の理論段を有する、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

第２の蒸留機構が、２１０～２８０℃の温度および２～１０ｈＰａの圧力で稼働される、請求項１又は２に記載の方法。

【請求項４】

第２の蒸留機構が、２～６０秒の滞留時間で稼働される、請求項１～３のいずれか一つに記載の方法。
【請求項５】
第３の蒸留機構が、４～２０段の理論段を有する、請求項１～４のいずれか一つに記載の方法。
【請求項６】
第３の蒸留機構が、２４０～２８０℃の温度および０．２～５ｈＰａの圧力で稼働される、請求項１～５のいずれか一つに記載の方法。
【請求項７】
第３の蒸留機構では、塔頂留分の滞留時間が１～３０秒である、請求項１～６のいずれか一つに記載の方法。
【請求項８】
極性溶剤中のジトリメチロールプロパン溶液を使用する、請求項１～７のいずれか一つに記載の方法。
【請求項９】
第１の蒸留機構の塔底留分中の極性溶剤の含有率が塔底留分に対して最大５０００質量ｐｐｍである、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
第１の蒸留カラムの塔底留分中の極性溶剤の含有率が、塔底留分に対して最大１０００質量ｐｐｍである、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
第１の蒸留カラムの塔底留分中の極性溶剤の含有率が、塔底留分に対して最大５００質量ｐｐｍである、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
極性溶剤として、C_1～C_5脂肪族アルコール、C_2～C_{10}ジアルキルエーテル、または水が使用される、請求項８～１１のいずれか一つに記載の方法。
【請求項１３】
ジトリメチロールプロパンを含む溶液が、水の添加下に、トリメチロールプロパン製造の残渣から製造される、請求項８～１２のいずれか一つに記載の方法。
【請求項１４】
ジトリメチロールプロパンを収得するための蒸留方法において、イオン交換体で処理された、ジトリメチロールプロパンを含む溶液が使用される、請求項１～１３のいずれか一つに記載の方法。
【請求項１５】
イオン交換体処理が、任意の順番で塩基性イオン交換体と酸性イオン交換体の両方で行われる、請求項１４に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ジトリメチロールプロパンを獲得するための蒸留方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
トリメチロールプロパンは、例えばアルキド樹脂のような塗料、ポリウレタン、およびポリエステルの製造に重要な三価アルコールである。トリメチロールプロパンは、様々な方式に基づき、ｎ－ブチルアルデヒドとホルムアルデヒドの縮合反応により工業的に製造される。
【０００３】
いわゆる水素化方法では、触媒量の第三級アミンの存在下で少なくとも２モルのホルムアルデヒドに１モルのｎ－ブチルアルデヒドを付加することで、中間段階のモノメチロールブチルアルデヒドを経てまずはジメチロールブチルアルデヒドに転換させ、続いてジメ

チロールブチルアルデヒドを水素化工程においてトリメチロールプロパンに転換させる。ＷＯ９８／２８２５３Ａ１（特許文献１）に記載の方法によれば、ホルムアルデヒドは最大で８倍過剰なモル数で用いられる。アルドール付加工程から得られた反応混合物は、蒸留または相分離によって処理される。蒸留による処理では、未転換または部分転換の状態の出発化合物が揮発性成分として取り出されて反応段階に戻され、その一方で塔底生成物はさらに転換される。蒸留による処理の代わりに、反応混合物を相分離器内で水性相と有機相に分離する場合、有機相がアルドール付加に戻され、水性相がさらに処理される。モノメチロールブチルアルデヒドをジメチロールブチルアルデヒドに転換するため、触媒および／または熱による処理が続いて行われる。このとき生成された副生成物は蒸留により分離され、この蒸留の塔底生成物はその後、トリメチロールプロパンを獲得するため触媒により水素化される。次に、得られた粗トリメチロールプロパンに精製蒸留を施す。低沸点物および中沸点物の分離後、精製されたトリメチロールプロパンが中間留分として得られ、その一方で後留分または塔底留分として、当量のトリメチロールプロパンが結合されている比較的高沸点の縮合生成物が生じる。

【０００４】

水素化方法だけでなく、いわゆるカニッツァーロ反応によってもトリメチロールプロパンが工業的に製造される。この場合、第１の反応段階では、ｎ－ブチルアルデヒドとホルムアルデヒドを、化学量論量の塩基を添加してジメチロールブチルアルデヒドへと反応させ、次にこのジメチロールブチルアルデヒドを過剰なホルムアルデヒドによりトリメチロールプロパンへと還元し、そのとき同時に１当量のギ酸塩が生成される。通常は、塩基としてアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の水溶液、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、または水酸化カルシウムが使用される。カニッツァーロ方法では、１当量のアルカリ金属ギ酸塩またはアルカリ土類金属ギ酸塩が共生成物として生じるので、この方法形態の経済性は、この共生成物の商品化の機会にも左右される。ここで得られた、トリメチロールプロパンと、アルカリ金属ギ酸塩もしくはアルカリ土類金属ギ酸塩と、過剰な塩基とを含む水性反応溶液の処理は、一般的には抽出によって行われる。過剰な塩基を中和した後、水溶液を有機溶剤、例えば酢酸エチルで抽出する。アルカリ金属ギ酸塩またはアルカリ土類金属ギ酸塩を溶解して含んでいる水性相から有機相が分離され、抽出剤を除去した後に、蒸留によりトリメチロールプロパンが獲得される。得られたトリメチロールプロパンにさらなる精製方法を施すことができる。ＵＳ５，６０３，８３５（特許文献２）によれば、まず、得られたトリメチロールプロパンから水溶液を生成し、この水溶液を再び、有機溶剤、例えばメチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテルで抽出する。得られた水溶液からは、色数が１００ＡＰＨＡ単位未満に改善されたトリメチロールプロパンが獲得される。

【０００５】

ＵＳ５，９４８，９４３（特許文献３）から知られている方法によれば、カニッツァーロ反応によって得られた水性の粗反応溶液を、液相だけが抽出容器から出てくる温度で、適切な有機溶剤により処理する。次いで抽出容器の外側を冷却すると、水性相が有機相から分離され、この水性相から、色数が１００ＡＰＨＡ未満のトリメチロールプロパンを単離することができる。

【０００６】

カニッツァーロ反応を、有機塩基、例えば第三級アミンを用いて実施することも知られている。ＷＯ９７／１７３１３Ａ１（特許文献４）から知られている作業方式によれば、化学量論量の第三級アミンの存在下でホルムアルデヒドがｎ－ブチルアルデヒドによって生成され、その際、１当量のギ酸アンモニウムが生じる。次に粗混合物から水、過剰な第三級アミン、および過剰なホルムアルデヒドを分離し、後に残った混合物を加熱する。その際、ギ酸アンモニウムが第三級アミンとギ酸に分解され、第三級アミンとさらなる揮発性成分が分離され、そしてギ酸トリメチロールプロパンが生成される。分離された第三級アミンは、カニッツァーロ段階に戻されるか、または後続の反応におけるギ酸トリメチロールプロパンと添加された低級脂肪族アルコールのエステル交換のために触媒として使用

される。その際に遊離したトリメチロールプロパンは、続いて粗生成物から単離される。

【０００７】

トリメチロールプロパンの製造が、触媒量の第三級アミンを使用した水素化方法に基づいて行われるか、モル量の第三級アミンを用いたカニッツァーロ方法と、その後の生成されたギ酸トリメチロールプロパンのエステル交換に基づいて行われるか、またはモル量のアルカリ金属水酸化物もしくはアルカリ土類金属水酸化物を用いたカニッツァーロ方法と、アルカリ金属水酸化物もしくはアルカリ土類金属水酸化物の抽出による分離に基づいて行われるかにかかわらず、得られた粗トリメチロールプロパンには、１回または複数回の蒸留精製が施され、この蒸留精製は、沸点が高いので負圧で行われる。ＤＥ１００５８３０３Ａ１（特許文献５）によれば、トリメチロールプロパンの蒸留処理をイオン交換体処理と組み合わせ、アルドール化生成物または水素化生成物を、蒸留処理の前に強塩基性イオン交換体と接触させる。

【０００８】

蒸留精製では、トリメチロールプロパンより沸点の高い高沸点留分または残渣が生じ、この高沸点留分または残渣の中にはトリメチロールプロパンの誘導体が存在しており、この誘導体からは、例えばメタノール、ホルムアルデヒド、またはさらなる分子との反応により、前置の反応におけるトリメチロールプロパンが生じた。この誘導体の代表物は、特に、構造要素－Ｏ－CH_2－Ｏ－により特徴づけることができ、またホルマールとしても理解され得るホルムアルデヒド含有アセタールである。ホルマールとして、下記のトリメチロールプロパンの直鎖状および環式のホルマールの構造を示すことができる。

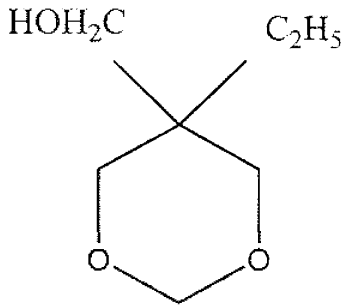
【０００９】

トリメチロールプロパンの単環式ホルマール

【００１０】

【化１】

式Ｉ



【００１１】

直鎖状ビストリメチロールプロパンホルマール

式ＩＩ

［$C_2H_5C(CH_2OH)_2CH_2O]_2CH_2$

【００１２】

トリメチロールプロパンのメチル（単一直鎖状）ホルマール

式ＩＩＩ

$C_2H_5C(CH_2OH)_2CH_2OCH_2OCH_3$

【００１３】

トリメチロールプロパンのメチル（ビス直鎖状）ホルマール

式ＩＶ

$C_2H_5C(CH_2OH)_2CH_2OCH_2OCH_2OCH_3$

【００１４】

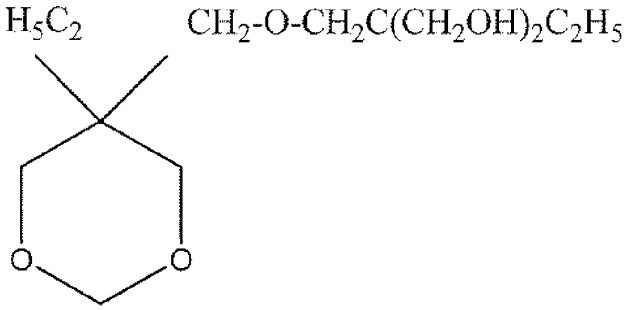
これに関し、トリメチロールプロパンの単環式ホルマール（Ｉ）は、トリメチロールプロパン自体より低い温度で沸騰する。メタノールに由来するホルマール（ＩＩＩ）および（ＩＶ）は、トリメチロールプロパンと同等の沸点を有しており、その一方で直鎖状ビス

トリメチロールプロパンホルマール（式ＩＩ）は高沸点成分として存在する。それだけでなく蒸留残渣中にはジトリメチロールプロパンの環式ホルマールのような、さらなる直鎖状および環式の酸素含有化合物、

【００１５】

【化２】

式Ｖ



【００１６】

が存在している。

【００１７】

粗トリメチロールプロパンを蒸留処理した高沸点留分および残渣中には、ジトリメチロールプロパン［$C_2H_5C(CH_2OH)_2-CH_2-]_2-O$およびトリメチロールプロパン自体もまだかなりの量で含まれている。それだけでなくメタノール、２－メチルブタノールまたは２－エチル－２－メチル－１，３－プロパンジオールのような少量の低沸点成分、が存在している。

【００１８】

トリメチロールプロパンを蒸留処理した高沸点留分および残渣中には、当量のトリメチロールプロパンが化学結合している誘導体がかなりの量で存在しているので、特に、ホルムアルデヒド含有アセタールを分解し、かつトリメチロールプロパンを遊離し、こうしてトリメチロールプロパン製造プロセス全体の収率を改善するための一連の方法が提案されている。ＷＯ２００４／０１３０７４Ａ１（特許文献６）によれば、トリメチロールプロパンを製造する際に得られる高沸点留分および蒸留残渣を酸で処理し、その際、反応出発原料中の水分含有率は２０～９０質量％であるべきである。酸処理された生成物から蒸留によりトリメチロールプロパンを獲得することができ、または処理された生成物を、ジメチロールブチルアルデヒドをトリメチロールプロパンへと水素化する段階に戻すことができる。

【００１９】

ＤＥ１９８４０２７６Ａ１（特許文献７）からは、不均一系の水素化触媒の存在下で、水溶液中の直鎖状または環式のアセタールを所望の多価アルコールへと水素化分解することが知られている。この方法は、特にカニッツァーロ方法に基づく作業の場合にまだ存在し得るギ酸塩による触媒の水素化性能への有害な影響を抑えるため、水素化温度を１６０℃超にする必要がある。触媒による水素化分解は、酸の存在下でも、例えば低級カルボン酸または酸性の反応を示す固体の存在下でも実施することができる。ＷＯ９７／０１５２３（特許文献８）によると、水素化温度を下げることができるが、その場合、ほどよい分解率（Ｓｐａｌｔｒａｔｅ）を達成するためには、触媒活性のある金属の、環状ホルマールに対する高い質量比を調整する必要がある。

【００２０】

トリメチロールプロパンを製造する際の蒸留処理による高沸点留分および残渣には、前述のホルムアルデヒド含有アセタールのほかに、かなりの量のジトリメチロールプロパンも含まれており、このジトリメチロールプロパンも、アルキド樹脂、軟化剤、および潤滑剤を製造するための有益な出発材料として工業的に重要である。この残渣からジトリメチロールプロパンを獲得し、こうして得られた生成物を必要の際にはさらに精製する方法が

、従来技術から知られている。

【００２１】

ＤＥ２０５８５１８Ａ１（特許文献９）によれば、ジトリメチロールプロパン含有の蒸留残渣に、減圧下で、過熱させた水蒸気による水蒸気蒸留を施す。得られた水性留出物から、水の分離によりジトリメチロールプロパンが得られ、このジトリメチロールプロパンは必要に応じ、有機溶剤、例えばアセトンから再結晶化させることができる。

【００２２】

従来技術は、トリメチロールプロパン製造の副流からの、ジトリメチロールプロパンの蒸留精製に伴う困難をたびたび指摘している。一方では、蒸留残渣中のジトリメチロールプロパンの含有率は、著しく変動し得る。さらに、この蒸留残渣は、同様に高沸点の直鎖状ビストリメチロールプロパンホルマール（式ＩＩ）も含み、これは分離できるものの非常に困難である。その上、ジトリメチロールプロパンの高い沸点は、非常に低い蒸留圧および高い蒸留温度の使用を要求するため、高い熱負荷により、分解反応を覚悟しなくてはならない。

【００２３】

ＥＰ２２０４３５６Ａ１（特許文献１０）から公知の方法によると、反応混合物中におけるジトリメチロールプロパンの含有率を特異的に高めるというやり方で、この困難が回避される。まず、塩基の存在下に、１モルのｎ－ブチルアルデヒド当たり２．０～３．５モルのホルムアルデヒドを反応させる。形成された２－エチルアクロレインを分留し、さらなるホルムアルデヒドと共に、トリメチロールプロパンを含む蒸留残渣に再び添加すると、ジトリメチロールプロパンとギ酸が形成する。中和後に、混合液から低沸点物を除去してから、蒸留または結晶化のいずれかにより処理する。ＥＰ１１７８０３０Ａ２（特許文献１１）によると、トリメチロールプロパン製造に由来する残渣を、抽出およびトリメチロールプロパン分離後に、ホルマールを分解する（ｓｐａｌｔｅｎ）ために、酸で処理する。続いて、流下膜式蒸発器を用いてジトリメチロールプロパンを分留し、結晶化により精製する。

【００２４】

同様に、ジトリメチロールプロパンを獲得するための、トリメチロールプロパン製造に由来する蒸留残渣の、再結晶化による直接的な処理も記載される。ＤＥ２３５８２９７Ａ１（特許文献１２）は、蒸留残渣の水溶液の簡単な結晶化を扱っており、この場合、十分な純度でのジトリメチロールプロパンの析出を可能にするため、水溶液中の塩濃度が特別な比率に調整される。トリメチロールプロパンをカニッツァーロ方法に基づいて製造する場合、水中に溶解させた後、満足できる状態でジトリメチロールプロパン結晶が沈殿することを保証するために、既に蒸留残渣中の塩含有率、例えばアルカリ金属ギ酸塩含有率を十分に高くしておくことができる。場合によっては水溶液にさらなる塩、例えばアルカリ金属塩を添加することができる。

【００２５】

ＵＳ２００４／０２５４４０５Ａ１（特許文献１３）は、有機溶剤、例えばアセトンまたはメチルエチルケトンの使用下での蒸留残渣の再結晶化方法を開示しており、この場合、結晶化温度、溶剤量、および蒸留残渣中のジトリメチロールプロパン含有率は特別なやり方で保たれ得る。ＤＥ１０２００８０３８０２１Ａ１（特許文献１４）には、トリメチロールプロパン製造の蒸留残渣からジトリメチロールプロパンを単離するため、適切な溶剤および水から成る混合物を使用することが記載されている。最初に有機溶剤相および粘性残渣が得られ、これらの相を分離し、有機溶剤相を水で抽出する。水相を分離し、含まれている残留溶剤を除去する。後に残った水相からジトリメチロールプロパンが結晶化される。

【００２６】

１０２０１００３３８４４Ａ１のドイツ特許出願（特許文献１５）中でも同様に、トリメチロールプロパン製造の副流からジトリメチロールプロパンを獲得するための方法が扱われている。この場合、生じる高沸点留分および残渣を水中に溶解させ、この水溶液を酸

性化合物の存在下で、ホルムアルデヒド含有アセタールを分解すると共に触媒により水素化する。続いてこの水性の水素化物を、固体の分離後、塩基性イオン交換体とも酸性イオン交換体とも接触させる。水性溶離物からトリメチロールプロパンが富化された生成物流が分留され、ジトリメチロールプロパンが蒸留残渣として後に残る。ジトリメチロールプロパンを十分な品質で蒸留残渣中に生じさせるためには、１０２０１００３３８４４Ａ１のドイツ特許出願（特許文献１５）に記載のプロセスによると、水性の水素化物を、必ず塩基性イオン交換体と酸性イオン交換体の両方で処理する必要がある。

【００２７】

最終的には、ジトリメチロールプロパンの特異的合成方法も、従来技術に記載される。ＥＰ０７９９８１５Ａ１（特許文献１６）によると、塩基性触媒の存在下で、トリメチロールプロパンを直接に２－エチルアクロレインおよびホルムアルデヒドと反応させる。揮発性成分を分離後、精製されたジトリメチロールプロパンが、再結晶化により水から得られる。ＷＯ９２／０５１３４Ａ１（特許文献１７）によると、既に単離されたトリメチロールプロパンを、酸性反応性化合物の存在下に加熱すると、エーテル化されつつジトリメチロールプロパンが形成される。トリメチロールプロパンの高級縮合生成物の形成を回避するためには、トリメチロールプロパンを最大限３０％まで反応させる。得られた反応混合物から、揮発性成分を蒸留により分離する。ジトリメチロールプロパンも、まずは分留しさらに再結晶化により精製することが可能である。Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．、第３７巻、第１３号、１９７２年、２１９７～２２０１ページ（非特許文献１）も同様に、ジトリメチロールプロパンの直接的製造を開示する。まず、２つの水酸基を保護するために、アセトンを加えてトリメチロールプロパンをケタールに変換する。続いて、なおも自由な水酸基をトシラート基またはメシラート基に変換し、これを、塩基の存在下でエーテル形成下に脱離させる。酸の添加により、ケタール保護基を除去し、ジトリメチロールプロパンを遊離し、これを水から再結晶化する。しかしながら、学術文献中に記載されるこの方法は手間がかかり、保護基の導入および脱離により、特殊な化学物質を必要とする。

【００２８】

トリメチロールプロパンより高い沸点を有し、トリメチロールプロパン製造の枠内での蒸留処理の際またはジトリメチロールプロパンの特異的合成の際に生じる、高沸点の留分および残渣からジトリメチロールプロパンを獲得するための公知の方法は、手間のかかる再結晶化工程、または手間のかかる水蒸気蒸留とその後の水蒸気留出物からの水の除去のいずれかを必要とする。従来技術は、流下膜式蒸発器を使用する、ジトリメチロールプロパンの蒸留分離について言及するが、留出物をさらに精製するためには、再結晶化を推奨する。

【００２９】

ジトリメチロールプロパンが蒸留残渣として生じる方法でも、ジトリメチロールプロパンが、できるだけ多くの工業的な用途で使用するために十分な品質で常に得られるわけではない。これに加え、蒸留残渣中の汚染物質の含有率をできるだけ少なく保つには、蒸留段階の前にイオン交換体による精製が必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

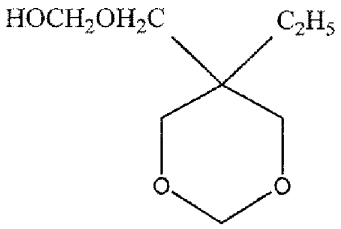
【００３０】

【特許文献１】ＷＯ９８／２８２５３Ａ１
【特許文献２】ＵＳ５，６０３，８３５
【特許文献３】ＵＳ５，９４８，９４３
【特許文献４】ＷＯ９７／１７３１３Ａ１
【特許文献５】ＤＥ１００５８３０３Ａ１
【特許文献６】ＷＯ２００４／０１３０７４Ａ１
【特許文献７】ＤＥ１９８４０２７６Ａ１
【特許文献８】ＷＯ９７／０１５２３
【特許文献９】ＤＥ２０５８５１８Ａ１

【特許文献１０】ＥＰ２２０４３５６Ａ１
【特許文献１１】ＥＰ１１７８０３０Ａ２
【特許文献１２】ＤＥ２３５８２９７Ａ１
【特許文献１３】ＵＳ２００４／０２５４４０５Ａ１
【特許文献１４】ＤＥ１０２００８０３８０２１Ａ１
【特許文献１５】１０２０１００３３８４４．３のドイツ特許出願
【特許文献１６】ＥＰ０７９９８１５Ａ１
【特許文献１７】ＷＯ９２／０５１３４Ａ１
【非特許文献】
【００３１】
【非特許文献１】Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．、第３７巻、第１３号、１９７２年、２１９７～２２０１ページ
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００３２】
したがって、ジトリメチロールプロパンをできるだけ簡単かつ高純度で得る方法に対する需要が存在する。特に、直鎖状ビストリメチロールプロパンホルマール（式ＩＩ）、およびジトリメチロールプロパンに類似する沸騰挙動を示す別の高沸点化合物の含有率を、許容可能な限度まで軽減するべきである。その際、手間のかかる再結晶化工程は回避されるべきである。さらに、この方法は、ジトリメチロールプロパンがトリメチロールプロパンを製造する際に副生成物として生じるかどうか、トリメチロールプロパン製造の際の副流が、酸処理、イオン交換体処理、もしくは酸存在下での、触媒による水素化のようなさらなる工程段階にさらされるかどうか、またはジトリメチロールプロパンが特異的合成によって製造されるかどうかにかかわらず、全般的に使用可能であるべきである。
【課題を解決するための手段】
【００３３】
したがって、本発明は、
（ａ）ジトリメチロールプロパンを含む溶液を、第１の蒸留機構で、ジトリメチロールプロパンよりも沸点の低い低沸点化合物を含む第１の塔頂留分と、塔底留分とに分け、
（ｂ）工程ａ）に基づいて得られた塔底留分を、少なくとも５段の理論段を有する第２の蒸留機構に送り込み、前記第２の蒸留機構が、付属カラムを備えた薄膜蒸発器として形成され、ジトリメチロールプロパンよりも沸点が低い中間沸点（ｚｗｉｓｃｈｅｎｓｉｅｎｄ）化合物を含む第２の塔頂留分を取り出し、塔底留分を抜き取り、かつ
（ｃ）工程ｂ）に基づいて得られた塔底留分を、少なくとも４段の理論段を有する第３の蒸留機構に送り込み、前記第３の蒸留機構が、付属カラムを備えた薄膜蒸発器として形成され、この機構ではジトリメチロールプロパンが第３の塔頂留分として獲得され、高沸点物が塔底留分として除去される
ことを特徴とする、ジトリメチロールプロパンを含む溶液からジトリメチロールプロパンを獲得するための蒸留方法に関する。
【００３４】
本発明による蒸留方法のための投入流（Ｅｉｎｓａｔｚｓｔｒｏｍ）は、ある特定の製造方法には依存せずに生じる、ジトリメチロールプロパンを含む溶液である。例えば、この溶液は、アルカリ金属化合物もしくはアルカリ土類金属化合物を使用しながら行われるカニッツァーロ方法に基づくか、または触媒量のトリアルキルアミンの存在下での水素化方法に基づくか、または化学量論量のトリアルキルアミンを使用しながら行われるカニッツァーロ方法に基づくかのいずれかによりトリメチロールプロパンを製造する際に得られる。特に、この溶液は、トリメチロールプロパンを蒸留処理する際に、高沸点残渣として生じる。頻繁には、この高沸点残渣は、式Ｉ～Ｖに基づくホルマールを分解するために、水に取り込まれ酸で処理されるか、または水素を含む水性溶液中で、酸性化合物および金属触媒の存在下に水素化される。

【００３５】
本発明による方法のために適した溶液は、同様に、例えば、既に単離されたトリメチロールプロパンを、塩基性触媒の存在下で２－エチルアクロレインおよびホルムアルデヒドと反応させることによるか、または、まず２－エチルアクロレインが、トリメチロールプロパンを含む反応混合物から分留され、この第１ステップで形成されたトリメチロールプロパンをジトリメチロールプロパンに変換するために、２－エチルアクロレインがさらなるホルムアルデヒドと共に改めて反応混合物に添加されるような条件下において、塩基性触媒の存在下にｎ－ブチルアルデヒドとホルムアルデヒドとを反応させることによって、ジトリメチロールプロパンが特異的に合成されるプロセスにおいても得られる。場合によっては残りの２つの水酸基用の保護基を導入した後にトリメチロールプロパンの１つの水酸基をエーテル化することによっても、適した、ジトリメチロールプロパンを含む溶液を獲得することができる。
【００３６】
同様に、本発明による蒸留方法では、あらかじめの再結晶化により既に精製された、またはイオン交換体を用いた処理により前精製されたジトリメチロールプロパンを使用してもよい。イオン交換体処理には、例えば、通常の、市販で提供される酸性イオン交換体および塩基性イオン交換体が適している。ジトリメチロールプロパンを含む溶液は、塩基性イオン交換体もしくは酸性イオン交換体のみとか、または任意の組み合わせで接触させることが可能である。
【００３７】
本発明による方法は、特に、ジトリメチロールプロパンを極性溶剤中に溶解して含む溶液を蒸留処理する際、特に、水性溶液、または低級C_1～C_5－脂肪族アルコールもしくはC_2～C_{10}－ジアルキルエーテル、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、もしくはジエチルエーテル中の溶液を蒸留処理する際に適している。そのようなアルコール性および特に水性溶液は、特に、トリメチロールプロパン製造に由来する残渣を酸性処理する際に生じ、この酸性処理は、付加的にさらに水素中で、水素化触媒の存在下で行われてもよい。
【００３８】
トリメチロールプロパン製造に由来するこの残渣は、主成分として、なおも物理的に混入しているトリメチロールプロパンを総投入質量に対して一般的に５～３０質量％の範囲内で、ジトリメチロールプロパンを一般的に１０～３５質量％の範囲内で、ならびに直鎖状ビストリメチロールプロパンホルマール（式ＩＩ）を２５～７０質量％の範囲内で含んでいる。同定されたさらなる生成物は、２－エチル－２－メチル－１，３－プロパンジオール、およびトリメチロールプロパンの単環式ホルマール（式Ｉ）であり、これらはその比較的低い沸点に基づき、もはや少量しか存在しておらず、通常は最高で３質量％しか存在していない。トリメチロールプロパンのメチル（単一直鎖状）ホルマール（式ＩＩＩ）、トリメチロールプロパンのメチル（ビス直鎖状）ホルマール（式ＩＶ）、ならびにジトリメチロールプロパンの環式ホルマール（式Ｖ）、または場合によっては前置された水素化においてメチルエーテルから遊離する、トリメチロールプロパンのホルマール：
$C_2H_5C(CH_2OH)_2CH_2OCH_2OH$　式ＶＩ、ＣＡＳ番号　４８２６１９－７４－９
$C_2H_5C(CH_2OH)(CH_2OCH_2OH)_2$　式ＶＩＩ、
【００３９】

【化３】



式ＶＩＩＩ

【００４０】

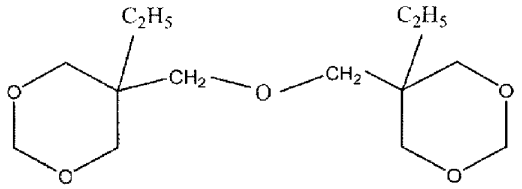
に加えて、さらに一連の、さらなる直鎖状または環状の、ジトリメチロールプロパンのホルマール：

$C_2H_5C(CH_2OH)_2CH_2OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)(CH_2OCH_2OH)$　式ＩＸ、ＣＡＳ番号　９７４１６－９９－４

【００４１】

【化４】

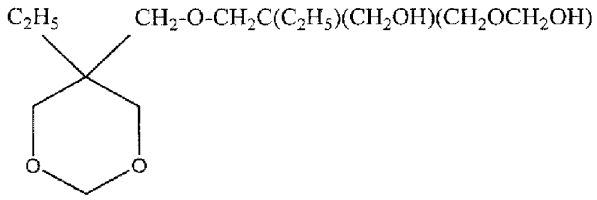
式Ｘ、ＣＡＳ番号　１２５２０２７－６４－７



【００４２】

【化５】

式ＸＩ



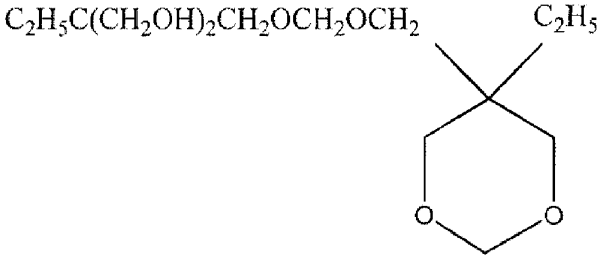
【００４３】

ならびに直鎖状ビストリメチロールプロパンホルマール（式ＩＩ）に由来する単環式ホルマール

【００４４】

【化６】

式ＸＩＩ



【００４５】

が存在する。

【００４６】

トリメチロールプロパン製造に由来するこの残渣に、極性溶剤、好ましくは水を混合して溶液を形成する。溶液は一般的に、総質量に対する極性溶剤を考慮しない有機成分の含有率が３０～９０質量％、好ましくは５０～８０質量％で生成される。有機成分の含有率がこれより少ない場合は溶剤の割合が高いので有用ではなく、含有率が高すぎると、特に室温の際に、溶液中での不均一性または固体の沈殿が予想され得る。溶液は５０℃超の温度で生成されるのが有用である。溶液、特に水溶液の温度範囲は６０～８０℃で調整できることが好ましい。

【００４７】

場合によっては、得られた溶液を、昇温および加圧して、触媒および酸性化合物の存在下で水素により処理してもよい。酸性媒体中での水素化により、存在するホルマールが分解し、遊離したホルムアルデヒドがメタノールに変換される。場合によっては、得られた溶液を、さらに１つのイオン交換体と、または組み合わせて、酸性イオン交換体および塩基性イオン交換体と接触させてもよい。

【００４８】

製造プロセスにかかわらず、ジトリメチロールプロパンを含む溶液は、本発明による方法に基づくと、３段階の蒸留機構において処理される。例えば、再結晶化プロセスに由来する既に精製されたジトリメチロールプロパンを含む溶液も、ジトリメチロールプロパンを含む溶液と理解され、その溶液中では、ジトリメチロールプロパンと類似する沸点を有する不純物の含有率が既に貧化されている。ジトリメチロールプロパンと類似する沸点を有するそのような不純物は、例えば、直鎖状ビストリメチロールプロパンホルマール（式ＩＩ）、直鎖状ビストリメチロールプロパンホルマールに由来する単環式ホルマール（式ＸＩＩ）、ジトリメチロールプロパンの単一直鎖状ホルマール（式ＩＸ）、またはジトリメチロールプロパンの環状ホルマールの単一直鎖状ホルマール（式ＸＩ）である。既に精製されたジトリメチロールプロパン用の溶剤としては、水、ならびに低級C_1～C_5－脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、またはプロパノールが適している。既に単離された、固体ジトリメチロールプロパンもまた、溶解後には、本発明の主旨での、ジトリメチロールプロパンを含む溶液と見なされる。

【００４９】

ジトリメチロールプロパンを含む溶液は、３段階の蒸留機構において処理される。まず、第１の蒸留機構において低沸点物を、第１の塔頂留分として分離する。低沸点物分離には、リボイラーを備えた例えば２～４０段の理論段を有する蒸留カラム、薄膜蒸発器、ショートパス蒸発器、または蒸発容器のような通常の蒸留機構が適しており、これらの蒸留機構は通常は１００～１８０℃の塔底温度および標準的な圧力で、または有用には最大７０ｈＰａの負圧で稼働される。第１の蒸留機構への流入物は室温で送り込むことができ、ただし有利には流入物の温度は５０～１３０℃、特に８０～１２０℃である。ジトリメチロールプロパン溶融体が送り込まれる場合には、上昇させた温度が必要である。既に温度を上昇させた流入物を送り込むことにより、分離すべき低沸点物を一気に蒸発させ、第１の塔頂留分を通じて放出させることができる。

【００５０】

極性溶剤中のジトリメチロールプロパン溶液が使用される場合、第１の蒸留機構が、極性溶剤およびさらなる低沸点物、例えば、メタノール、２－メチルブタノール、２－エチル－２－メチル－１，３－プロパンジオール、または揮発性ホルマールを分離するために利用される。この場合、第１の蒸留機構は、トリメチロールプロパンおよびジトリメチロールプロパンを含む塔底留分中での極性溶剤の含有率が塔底留分の質量に対して最大５０００質量ｐｐｍ、好ましくは最大１０００質量ｐｐｍ、特に最大５００質量ｐｐｍとなるように稼働される。塔底留分中の溶剤含有率の上限を遵守することが、その後の蒸留精製に有利に影響を及ぼす。極性溶剤としては、低級C_1～C_5－脂肪族アルコール、またはC_2～C_{10}－ジアルキルエーテル、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、またはジエチルエーテル、または特に水が適している。

【００５１】

第１の蒸留機構に由来するこの塔底留分は放出され、第２の蒸留機構に送り込まれる。

【００５２】

第２の蒸留機構では、第２の塔頂留分として中間沸点生成物流が獲得され、この生成物流中には、第１の塔頂留分において分離された低沸点物よりも沸点が高いものの、ジトリメチロールプロパンよりは沸点が低い化合物が存在する。トリメチロールプロパンとジトリメチロールプロパンとを含む混合物が処理されると、第２の塔頂留分は、本質的にはトリメチロールプロパンを、その上さらに中留、ならびに極性溶剤および低沸点物の残りを含んでいる。中間沸点の塔頂留分中には、例えば、トリメチロールプロパンの単一直鎖状ホルマール（式ＶＩ）、トリメチロールプロパンのビス直鎖状ホルマール（式ＶＩＩ）、トリメチロールプロパンの環状ホルマールの単一直鎖状ホルマール（式ＶＩＩＩ）、ならびにジトリメチロールプロパンの単環式ホルマール（式Ｖ）、およびジトリメチロールプロパンのビス環状ホルマール（式Ｘ）がさらに含まれている。これらの酸素含有化合物は、中留Ｉとまとめることもできる。第２の塔頂留分は、次いで、有用にはトリメチロールプロパン製造のためのプロセス全体の精製段階に、有利にはトリメチロールプロパンを獲得するための精製蒸留に戻すことができる。

【００５３】

第２の塔頂留分の分離は、少なくとも５段の理論段、好ましくは少なくとも８段の理論段、特に８～２０段の理論段を有する蒸留機構で行われる。同様に第２の蒸留機構では熱負荷をできるだけ小さく保つべきであり、これは滞留時間ができるだけ短い場合に生じ得る。これに関し第２の蒸留機構での、つまりこの蒸留装置全体での滞留時間は、一般的に２～６０秒、好ましくは１０～３０秒である。設備接続としては、必要最低数の理論段を有する付属カラムを備えた薄膜蒸発器が使用されることが分かった。付属カラムとしては、従来の不規則充填カラムまたは規則充填カラム、好ましくは構造化充填カラムが適している。このような規則充填物は、例えばモンツパッキンまたはスルザーパッキンとして市販されている。本発明による方法で使用すべき薄膜蒸発器も、この分野で通常の市販されているユニットである。付属カラムを備えたリボイラーまたはショートパス蒸発器は適さない。なぜならこの構成では、蒸留機構での滞留時間が長すぎるか、または分離能力が不十分だからである。第２の蒸留機構は、一般的に２１０～２８０℃の塔底温度および２～１０ｈＰａの圧力で稼働される。第２の蒸留機構からの塔底留分は、続いて第３の蒸留機構に送り込まれる。

【００５４】

第３の蒸留機構は、後留分離機構とみなすこともでき、十分な品質のジトリメチロールプロパンを獲得するために用いられる。ジトリメチロールプロパンは第３の塔頂留分として分離され、高沸点物が塔底留分として第３の蒸留機構から除去される。高沸点物中には、例えば、直鎖状ビストリメチロールプロパンホルマールの単環式ホルマール（式ＸＩＩ）、およびジトリメチロールプロパンの環状ホルマール（式ＸＩ）、ならびにジトリメチロールプロパンの単一直鎖状ホルマール（式ＩＸ）が含まれている。これらの酸素含有化合物を、中留ＩＩとまとめることもできる。十分な品質のジトリメチロールプロパンを得るために、第３の蒸留機構は少なくとも４段の理論段、特に４～２０段の理論段を有さなければならない。同様に第３の蒸留カラムでも熱負荷をできるだけ小さく保つべきであり、これは滞留時間ができるだけ短い場合に生じ得る。これに関し第３の蒸留機構での塔頂留分の滞留時間は、一般的に１～３０秒、好ましくは５～２０秒である。設備接続としては、同様に必要最低数の理論段を有する付属カラムを備えた薄膜蒸発器が使用されることが分かった。付属カラムとしては、従来の不規則充填カラムまたは規則充填カラム、好ましくは構造化充填カラムが適している。このような規則充填物は、例えばモンツパッキンまたはスルザーパッキンとして市販されている。本発明による方法で使用すべき薄膜蒸発器も、この分野で通常の市販されているユニットである。付属カラムを備えたリボイラーまたはショートパス蒸発器は適さない。なぜならこの構成では、蒸留機構での塔頂生成物の滞留時間が長すぎるか、または分離能力が不十分だからである。第３の蒸留機構は、一般的に２４０～２８０℃の塔底温度および０．２～５ｈＰａの圧力で稼働される。ジトリ

メチロールプロパンの分解が強くなりすぎるのを回避するため、最高２８０℃の塔底温度を上回らないことが望ましい。

【００５５】

塔頂留分を通じて放出されるジトリメチロールプロパンは、工業的な用途のために十分な品質で生じ、９８質量％超のガスクロマトグラフィにより確定される有価生成物含有率を得ることができる。本発明の蒸留方法によると、ジトリメチロールプロパンと同等に高い沸点を有する高沸点不純物、例えば、直鎖状ビストリメチロールプロパンホルマール（式ＩＩ）、または、トリメチロールプロパンよりも高沸点であるもののジトリメチロールプロパンと同等に沸騰する化合物、例えば、中留Ｉとまとめられた化合物が、有効に分離され得る。試料の焼却後および赤熱前の硫酸添加の修正を加えたＤＩＮ５１５７５に基づいて決定される、蒸留精製されたジトリメチロールプロパンにおける１００ｐｐｍ未満、一般的には１５～８０ｐｐｍの間の硫酸塩灰分含有率も達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【００５６】

【図１】ジトリメチロールプロパンを含む溶液の蒸留処理に関する原理図である。

【発明を実施するための形態】

【００５７】

図１は、ジトリメチロールプロパンを含む溶液の蒸留処理に関する原理図を示している。導管（１）を介して導かれ好ましくは加熱された溶液が第１の蒸留機構（２）に送り込まれ、第１の蒸留機構の塔頂では、極性溶剤および低沸点物、例えば水またはメタノールを含む第１の塔頂留分が導管（３）を介して除去される。第１の蒸留機構（２）の塔底を介し、導管（４）により塔底留分が放出される。第１の蒸留機構は例えば２～４０段の理論段を有する通常のカラムである。水性またはアルコール性溶液を処理する場合、第１の蒸留機構は、導管（４）を介して放出された塔底留分中の水またはアルコールの含有率が塔底留分の質量に対して最大５０００質量ｐｐｍとなるように稼働される。第１の蒸留機構（２）からの塔底留分は第２の蒸留機構（５）に送り込まれ、この第２の蒸留機構は少なくとも５段の理論段を有しており、付属カラムを備えた薄膜蒸発器として形成されている。導管（６）を介して、例えばトリメチロールプロパン、中留Ｉとまとめられた中間沸点化合物のような中留、ならびに極性溶剤および低沸点物の残りを含む第２の塔頂留分が抜き取られる。第２の塔頂留分中でのトリメチロールプロパンの含有率が十分に高い場合には、この生成物流が、トリメチロールプロパン製造のためのプロセスに戻されることが有用である。第２の蒸留機構（５）からの塔底留分は導管（７）を介して放出され、第３の蒸留機構（８）に送り込まれる。この第３の蒸留機構または後留分離機構も少なくとも４段、例えば５段の理論段を有しており、付属カラムを備えた薄膜蒸発器として形成されている。導管（９）を介してジトリメチロールプロパンが塔頂留分として高い品質で放出され、その一方で本方法に基づく高沸点物が導管（１０）を介して排出される。

【００５８】

本発明による方法は、ジトリメチロールプロパンを含む溶液の蒸留処理、ならびに中留ＩおよびＩＩとまとめられる化合物のような、ジトリメチロールプロパンと同等の沸点を有する高沸点不純物の有効な分離を可能にする。ジトリメチロールプロパンは、一般的に、９８質量％超の、ガスクロマトグラフィにより確定される高有価生成物含有率で得ることができる。さらには、修正されたＤＩＮ５１５７５に基づいて決定される、１００ｐｐｍ未満という硫酸塩灰分含有率も達成することができる。

【００５９】

本発明による方法において、ジトリメチロールプロパンを含む溶液として、トリメチロールプロパン製造に由来する残渣が使用されると、同時にトリメチロールプロパン富化された生成物流を分離しトリメチロールプロパン製造プロセスに戻すことができるため、全体として設備効率およびトリメチロールプロパンの収率を改善することができる。

【００６０】

以下の例において本発明による方法をより詳しく説明する。もちろん示した実施形態に

制限されるものではない。

【００６１】

例１

蒸留処理するために、水４０質量％および有機成分６０質量％を含む水溶液が用いられ、この有機成分は、ガスクロマトグラフィにより確定された下記の組成（％）を有した。

【００６２】

【表１】

初留	６．３
単環式ホルマール（Ｉ）	０．３
トリメチロールプロパン	６４．４
中留Ｉ	０．６
ジトリメチロールプロパン	２８．０
中留ＩＩ	０．１
直鎖状ビストリメチロールプロパンホルマール（ＩＩ）	０．１
高沸点物	０．２

【００６３】

例１ａ（１）：水除去、初留除去

第１の蒸留において、リボイラーを備えた２０段のカラムで、９６℃の塔底温度および７３ｈＰａの圧力で、水および低沸点物が留出物として除去された。得られた蒸留残渣は水を約８００質量ｐｐｍ含んでおり、ガスクロマトグラフィにより確定された下記の組成（％）を有した。

【００６４】

【表２】

初留	０．６
単環式ホルマール（Ｉ）	０．１
トリメチロールプロパン	７２．０
中留Ｉ	０．８
ジトリメチロールプロパン	２６．０
中留ＩＩ	０．１
直鎖状ビストリメチロールプロパンホルマール（ＩＩ）	０．１
高沸点物	０．３

【００６５】

例１ａ（２）：低沸点物除去、トリメチロールプロパン貧化

例１ａ（１）に基づく塔底生成物に、リボイラーを備えた２０段のカラムでさらなる蒸留を施した。規定された圧力は２５５℃の塔底温度で３ｈＰａであった。１：１の還流比率が調整された。得られた塔底生成物は、ガスクロマトグラフィにより確定された下記の組成（％）を有した。

【００６６】

【表３】

初留	０．１
単環式ホルマール（Ｉ）	０．０
トリメチロールプロパン	２．４
中留Ｉ	１．６
ジトリメチロールプロパン	９３．４
中留ＩＩ	０．８
直鎖状ビストリメチロールプロパンホルマール（ＩＩ）	０．０
高沸点物	１．７

【００６７】

例１ｂ：トリメチロールプロパンが富化された生成物流の除去

例１ａ（１）に基づく第１の蒸留からの塔底生成物（７０／３０混合物）が第２の蒸留

のために用いられた。第２の蒸留は、ジトリメチロールプロパンと同等の沸点を有する、蒸留残渣（Ｄｅｓｔｉｌｌａｔｉｏｎｓｓｕｍｐｆ）中の中留分ＩおよびＩＩができるだけ貧化されるように形成された。第２の蒸留に関する異なる実施形態が表１にまとめられている。投入物の組成（％）および蒸留残渣の組成は、ガスクロマトグラフィにより分析されている。

【００６８】

【表４】

表１：例１ａ（１）に基づく蒸留残渣からのトリメチロールプロパンが富化された生成物流の除去［投入物：７０／３０混合物］、塔底生成物のガスクロマトグラフィによる分析

		１ｂ（１）	１ｂ（２）	１ｂ（３）比較
	投入物（７０／３０混合物）	不規則充填カラムを備えた薄膜蒸発器	規則充填カラムを備えた薄膜蒸発器	リボイラーを備えた規則充填カラムのみ
温度				
塔頂	［℃］	１６０	１６３	１６５
サイド	［℃］	－	２４２	１９０
ジャケット／塔底	［℃］	２７０	２６５	２６９
カラム頂	［ｈＰａ］	５	５	４
差圧	［ｈＰａ］	２９	１１	１７
還流比率		１／３	なし	なし
塔頂抜出し	［％］	７６	７５．３	７７
塔底抜出し	［％］	２４	２４．７	２３
段数		１１	１５	１５
滞留時間	［ｓ］	１０～３０	１０～３０	３～５時間
ガスクロマトグラフィによる組成（％）：				
初留	０．６	０．１	０．１	０．１
単環式ホルマール（Ｉ）	０．１	０．０	０．０	０．０
トリメチロールプロパン	７２．０	０．１	０．３	０．１
中留Ｉ	０．８	１．５	０．４	０．９
ジトリメチロールプロパン	２６．０	９７．３	９８．１	９７．５
中留ＩＩ	０．１	０．１	０．１	０．１
直鎖状ビストリメチロールプロパンホルマール（ＩＩ）	０．１	０．１	０．０	０．１
高沸点物	０．３	０．８	１．０	１．２

【００６９】

例１ｂ（２）が示すように、規則充填カラム、例えば直径４０ｍｍのモンツパッキンで形成されたカラムの使用により、塔底での中留Ｉを貧化することができる。例１ｂ（３）では比較的長い滞留時間で作業しなければならず、したがって蒸留温度が高い場合、揮発性化合物が生成される分解が引き起こされ、同型のカラムで作業する例１ｂ（２）に比べ、蒸留中に比較的高い差圧が観察される。それにもかかわらず、第２の蒸留のこの形態の場合もジトリメチロールプロパン含有率９７．５％の塔底生成物が得られる。

【００７０】

もっとも、不規則充填カラムより、分離段階数が比較的大きい規則充填カラムの使用が優先されるべきである。

【００７１】

下記の蒸留試験１ｂ（４）～１ｂ（６）には、例１ａ（２）に基づく低沸点物分離およびトリメチロールプロパン貧化からの塔底生成物（９３％の製品）が使用された。第２の蒸留の条件および塔底生成物のガスクロマトグラフィによる分析（％）が下の表２にまとめられている。

【００７２】

【表５】

表２：例１ａ（２）に基づく塔底生成物（９３％の製品、投入物）からのトリメチロールプロパンが富化された生成物流の除去、塔底生成物のガスクロマトグラフィによる分析

		１ｂ（４）	１ｂ（５）比較	１ｂ（６）比較
	投入物（９３％の製品）	規則充填カラムを備えた薄膜蒸発器	リボイラーを備えた不規則充填カラムのみ	カラムなしのショートパス蒸発器のみ
温度				
塔頂	［℃］	１４５－１７５	１４４－２１５	１８５－１９０
サイド	［℃］	１４９－１８０	１４８－２２３	－
ジャケット／塔底	［℃］	２６０	２７０	２００
カラム頂	［ｈＰａ］	１－２	４	３
差圧	［ｈＰａ］	８	１６	－
還流比率		１／２	２／１	なし
塔頂抜出し	［％］	２４．３	１３．１	５０
塔底抜出し	［％］	７５．７	８６．９	５０
段数		５	１５	１
滞留時間	［ｓ］	１０～３０	３～５時間	５～２０
ガスクロマトグラフィによる組成（％）：				
初留	０．１	０．１	０．１	０．０
単環式ホルマール（Ｉ）	０．０	０．０	０．０	０．０
トリメチロールプロパン	２．４	０．３	０．１	２．３
中留Ｉ	１．６	０．７	０．７	２．３
ジトリメチロールプロパン	９３．４	９７．７	９６．７	９４．１
中留ＩＩ	０．８	０．１	０．１	０．２
直鎖状ビストリメチロールプロパンホルマール（ＩＩ）	０．０	０．０	０．０	０．０
高沸点物	１．７	１．１	２．３	１．１

【００７３】

比較例１ｂ（６）が示すように、付属カラムなしでショートパス蒸発器だけで作業する場合、第２の蒸留の塔底生成物中の中留Ｉの貧化は成功しない。例１ｂ（４）に基づき、中留Ｉの貧化には、蒸留投入物のジトリメチロールプロパン含有率が既に高い場合でさえ５段の理論段を有する付属カラムが必要である。

【００７４】

例１ｃ：後留分離

例１ｂ（３）に基づいて得られた塔底生成物が、後留分離のための第３の蒸留のために用いられた。望ましいジトリメチロールプロパンが塔頂生成物として十分な品質で得られた。蒸留条件および留出物のガスクロマトグラフィによる分析（％）を表３に示す。

【００７５】

【表６】

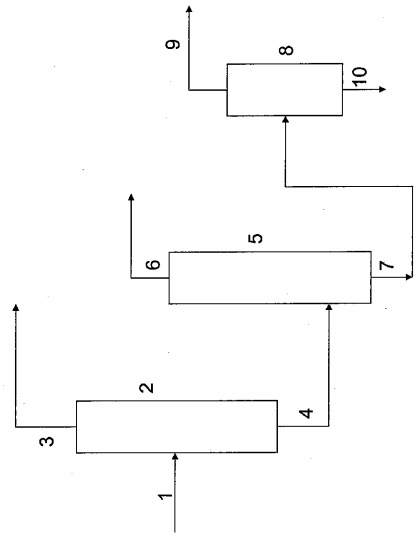
表３：例１ｂ（３）に基づく塔底生成物からの後留分離、留出物のガスクロマトグラフィによる分析（％）

		１ｃ（７）	１ｃ（８）比較	１ｃ（９）
	投入物 例１ｂ （３）	規則充填カラムを備えた薄膜蒸発器	リボイラーを備えた不規則充填カラムのみ	規則充填カラムを備えた薄膜蒸発器
温度				
塔頂	［℃］	２２２	２３５	１５５
サイド	［℃］	２３０	２４０	１６０
塔底	［℃］	２６５	２９０－７０	２６５
カラム頂	［ｈＰａ］	３	５	０．３
差圧	［ｈＰａ］	１０	３０－３５	－
還流比率		なし	なし	なし
塔頂抜出し	［％］	９０．１	７６．２	９５．４
塔底抜出し	［％］	９．９	２３．８	４．６
段数		１５	１５	１５
滞留時間	［ｓ］	５～８	３～５時間	５～９
ガスクロマトグラフィによる組成（％）：				
初留	０．１	０．０	１１．５	０．０
単環式ホルマール（Ｉ）	０．０	０．０	０．０	０．０
トリメチロールプロパン	０．１	０．６	１４．８	０．５
中留Ｉ	０．９	０．１	２．２	０．１
ジトリメチロールプロパン	９７．５	９８．６	７０．７	９８．５
中留ＩＩ	０．１	０．５	０．３	０．７
直鎖状ビストリメチロールプロパンホルマール（ＩＩ）	０．１	０．０	０．１	０．１
高沸点物	１．２	０．２	０．４	０．１
灰分値 修正されたＤＩＮ５１５７５		＜５０ｐｐｍ	－	＜５０ｐｐｍ
ガードナー色数 ＡＳＴＭ　Ｄ　１５４４	＞６	１	１	１

【００７６】

例１ｃ（７）および例１ｃ（９）と、比較例１ｃ（８）との比較が示すように、ジトリメチロールプロパンを塔頂生成物として十分な品質で得るには、付属カラムを備えた薄膜蒸発器の使用が必要である。付属カラムを備えたリボイラーから成る蒸留機構は後留分離に適していない。なぜならこの構成では、高い温度および長い滞留時間のゆえに分解が増大するからであり、この分解の増大は、明らかな初留生成およびジトリメチロールプロパン含有率の低下として表れている。

【図１】



Figur 1:

フロントページの続き

(72)発明者　フライ・グイード・デー
ドイツ連邦共和国、６４５６０　リートシュタット、ウルメンヴェーク、１０
(72)発明者　ノーヴォトニー・ノルマン
ドイツ連邦共和国、４５２７６　エッセン、アム・シュタットガルテン、９
(72)発明者　シャラプスキー・クルト
ドイツ連邦共和国、４６１４７　オーバーハウゼン、フェンストラーセ、５アー
(72)発明者　シュトルッツ・ハインツ
ドイツ連邦共和国、４７４４５　メールズ、ヨッケンストラーセ、１８

審査官　中島　芳人

(56)参考文献　特開２００３－２６７９０４（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０４７２３２（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１９２６２０（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３０２７２５（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１９７４６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３２１８６１（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０４７２２４（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００２／００３３３２５（ＵＳ，Ａ１）
特公昭４９－０２４０４３（ＪＰ，Ｂ１）
英国特許第０１２９２４０５（ＧＢ，Ｂ）
国際公開第２０１０／０２０５６１（ＷＯ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１２／００１０４３５（ＵＳ，Ａ１）
特表平０６－５０１４７０（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０５３２４８６３（ＵＳ，Ａ）
国際公開第２０１２／０３３０５５（ＷＯ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１３／０１８４４９７（ＵＳ，Ａ１）
特表２０１３－５３６１８４（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１３／０１３１３９１（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ