(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월28일
(11) 등록번호 10-2245931
(24) 등록일자 2021년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 45/45 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)
C07C 29/14 (2006.01) *C07C 31/20* (2006.01)
C07C 45/80 (2006.01) *C07C 47/19* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 45/45 (2013.01)
B01J 31/0237 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0125970
(22) 출원일자 2018년10월22일
심사청구일자 2019년07월10일
(65) 공개번호 10-2020-0045211
(43) 공개일자 2020년05월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150118808 A*
KR1020170029311 A*
KR1020180047257 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
최민지
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
엄성식
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최희경, 정순성

전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 신귀임

(54) 발명의 명칭 **디메틸올부탄알의 제조방법 및 이를 이용한 트리메틸올프로판의 제조방법**

(57) 요 약

본 출원의 일 실시상태에 따른 디메틸올부탄알의 제조방법은, n-부틸알데히드(n-BAL) 및 파라포름알데히드(PFA, paraformaldehyde)를 물 및 알킬아민 촉매 하에 알돌반응시키는 공정을 포함하고, 상기 파라포름알데히드 : 물의 중량비는 1 : (0.35 ~ 0.85) 이다.

(52) CPC특허분류
C07C 29/14 (2013.01)
C07C 31/20 (2013.01)
C07C 45/80 (2013.01)
C07C 47/19 (2013.01)
(72) 발명자
정다원
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김태윤
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
고동현
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김미영
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명 세 서

청구범위

청구항 1

n-부틸알데히드(n-BAL) 및 파라포름알데히드(PFA, paraformaldehyde)를 물 및 알킬아민 촉매 하에 알돌반응시키는 공정을 포함하고,

상기 파라포름알데히드 : 물의 중량비는 1 : (0.35 ~ 0.85)인 것인 디메틸올부탄알의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 n-부틸알데히드 : 파라포름알데히드의 몰비는 1 : (2.5 ~ 4)인 것인 디메틸올부탄알의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 n-부틸알데히드 : 알킬아민 촉매의 몰비는 1 : (0.1 ~ 0.3)인 것인 디메틸올부탄알의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 알돌반응시키는 공정은 n-부틸알데히드, 파라포름알데히드 및 물을 반응기에 투입한 후에,

상기 알킬아민 촉매를 반응기에 투입하는 공정으로 수행되는 것인 디메틸올부탄알의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 알돌반응시키는 공정은 20℃ 내지 50℃의 온도에서 수행되는 것인 디메틸올부탄알의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 알킬아민 촉매는 트리메틸아민(trimethylamine), 트리에틸아민(triethylamine, TEA), 트리프로필아민(tripropylamine) 및 다이이소프로필에틸아민(diisopropylethylamine) 중 1종 이상을 포함하는 것인 디메틸올부탄알의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 알돌반응시키는 공정 이후에,

알코올 용매를 이용하여 추출공정을 수행하는 단계를 추가로 포함하는 것인 디메틸올부탄알의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 알코올 용매는 2-에틸헥사놀(2-ethyl hexanol, 2-EH)인 것인 디메틸올부탄알의 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서, 상기 알돌반응시키는 공정 이후에 생성되는 알돌 반응물 : 알코올 용매의 중량비는 1 : (0.3 ~ 1.5)인 것인 디메틸올부탄알의 제조방법.

청구항 10

청구항 1 내지 9 중 어느 한 항의 디메틸올부탄알의 제조방법에 따라 디메틸올부탄알을 제조하는 단계; 및

금속 촉매 하에서 수소화 반응시켜 트리메틸올프로판(TMP)을 제조하는 단계

를 포함하는 것인 트리메틸올프로판의 제조방법.

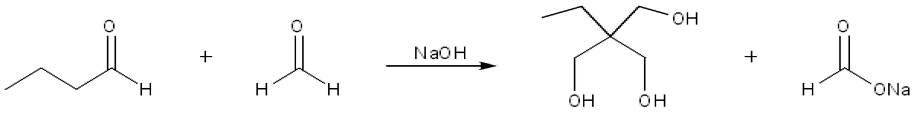
발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 디메틸올부탄알의 제조방법 및 이를 이용한 트리메틸올프로판의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 트리메틸올프로판(trimethylolpropane, TMP)은 다양한 방법으로 제조될 수 있으며, 그 중 하나는 하기와 같이 n-부틸알데히드(n-BAL), 포름알데히드(FA)를 알칼리메탈(주로, NaOH) 촉매 하에 Cannizzaro 반응을 통해 이루어진다.

[0003] 

[0004] 상업화 공정에서 주로 사용되는 Cannizzaro 반응에 의한 TMP 제조방법은, TMP 1mol 당 1mol의 메탈포르메이트(formate salt)가 부산물로 생성되어 효율적이지 못하다.

[0005] 트리메틸올프로판은 상온에서 백색 결정 물질이며, 알키드 수지, 포화 폴리에스테르, 합성 윤활유, 폴리우레탄 수지, 및 가소제 분야 등의 다양한 분야에서 원료 물질로서 널리 사용된다. 따라서, 산업적으로 중요한 원료 물질인 트리메틸올프로판을 경제적인 방법으로 생산하기 위한 연구가 지속적으로 수행되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 미국 특허 등록 공보 제3,956,306호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 출원은 디메틸올부탄알의 제조방법 및 이를 이용한 트리메틸올프로판의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 출원의 일 실시상태는,

[0009] n-부틸알데히드(n-BAL) 및 파라포름알데히드(PFA, paraformaldehyde)를 물 및 알킬아민 촉매 하에 알돌반응시키는 공정을 포함하고,

[0010] 상기 파라포름알데히드 : 물의 중량비는 1 : (0.35 ~ 0.85)인 것인 디메틸올부탄알의 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 출원의 다른 실시상태는,

[0012] 상기 디메틸올부탄알의 제조방법에 따라 디메틸올부탄알을 제조하는 단계; 및

[0013] 금속 촉매 하에서 수소화 반응시켜 트리메틸올프로판(TMP)을 제조하는 단계

[0014] 를 포함하는 것인 트리메틸올프로판의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 출원의 일 실시상태에 따른 디메틸올부탄알의 제조방법은 종래의 포르말린 대신에 파라포름알데히드를 적용함으로써 물의 함량을 조절할 수 있으며, 이에 따라 유효성분의 yield 및 DMB(디메틸올부탄알) 선택도를 높여 공정 효율을 효과적으로 높일 수 있다.

[0016] 또한, 본 출원의 일 실시상태에 따라 제조된 디메틸올부탄알을 수소화 반응의 원료로 사용하여 트리메틸올프로

판을 높은 효율로 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 출원에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0018] 본 출원에 있어서, '추출 효율'은 투입된 추출 원료 중에 포함된 목적하는 추출물질의 중량에 대하여, 추출 후 추출 용매 내에 포함되는 추출물질의 중량의 비로 정의된다.

[0019] 또한, 본 출원에 있어서, '수율'은 반응에서 실제 생산되는 생산물의 양을, 이론상 기대할 수 있는 최대 생산량으로 나눈 값으로 정의된다.

[0020] 또한, 본 출원에 있어서, '전환율(%)'은 반응물이 생성물로 전환하는 비율을 말하며, 예컨대, FA 전환율은 하기의 식으로 정의될 수 있다.

[0021] 전환율(%) = [(반응한 FA의 몰수)/(공급된 FA의 몰수)]×100

[0022] 또한, 본 출원에 있어서, '선택도(%)'는 DMB의 변화량을 FA의 변화량으로 나눈 값으로 정의된다. 예컨대, DMB 선택도는 하기의 식으로 표시될 수 있다.

[0023] 선택도(%) = [(생성된 DMB의 몰수)/(반응한 FA의 몰수)]×100

[0024] TMP를 제조하는 Cannizzaro 반응의 경우, n-BAL이 반응을 통해 TMP가 생성되면서 포르메이트 염이 부산물로 함께 생성된다. 그러나, 본 출원의 일 실시상태에 따른 트리메틸올프로판의 제조방법에 있어서는, 알돌반응 후 DMB를 추출 방식으로 분리한 다음, 수소화 공정을 거쳐 TMP가 생성되는 것이므로, 부산물이 거의 생성되지 않는다.

[0025] 알돌반응 후 DMB와 일부 TMP가 형성됨에 따라 소량의 염이 생성되며, 이를 제거하지 않으면, 이후의 수소화 반응시의 반응성 및 안정성을 저하시킨다. 트리메틸올프로판을 수소화 반응으로 제조할 경우, 1단계 알돌 반응 이후 트리메틸올프로판 전단계 물질인 디메틸올부탄알(DMB)의 효과적인 분리가 필요하다.

[0026] 또한, 상기 알돌반응에 적용되는 포르말린(Formalin)은 약 42%의 포름알데히드(Formaldehyde)가 약 56%의 물에 녹아있으며, 나머지는 MeOH로 구성되어있다. 상기 포르말린(Formalin)을 사용하게 되면, 알돌 축합 반응물에 약 40% 정도의 수분이 남아있어, 이후 분리 공정인 추출공정에서 추출효율을 저감시키는 원인이 된다.

[0027] 이에 따라, 본 출원에서는 알돌 축합 반응물에 포함되는 수분의 함량을 줄이고, 상기 추출효율을 높이고자 하였다.

[0028] 본 출원의 일 실시상태에 따른 디메틸올부탄알의 제조방법은, n-부틸알데히드(n-BAL) 및 파라포름알데히드(PFA, paraformaldehyde)를 물 및 알킬아민 촉매 하에 알돌반응시키는 공정을 포함하고, 상기 파라포름알데히드 : 물의 중량비는 1 : (0.35 ~ 0.85)이다.

[0029] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 알돌반응시키는 공정이 수행되는 반응기는 알돌반응에 사용될 수 있는 반응기인 경우 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 상기 반응기는 자켓 타입(jacket type) 반응기일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0030] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 알돌반응시키는 공정에서 상기 반응기에는 n-부틸알데히드, 파라포름알데히드, 물 및 알킬아민 촉매가 동시에 투입될 수 있고, 이들 중 일부가 먼저 반응기에 투입될 수도 있다. 예컨대, 반응 효율을 보다 향상시키기 위해서는 n-부틸알데히드, 파라포름알데히드 및 물을 반응기에 먼저 투입한 후에 알킬아민 촉매를 반응기에 천천히 투입하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 n-부틸알데히드, 파라포름알데히드, 물 및 알킬아민 촉매를 반응기에 투입한 후, 교반하는 단계를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 n-부틸알데히드, 파라포름알데히드 및 알킬아민 촉매를 제1 반응기에 투입한 후, 반응과 동시에 교반하는 단계가 수행될 수 있다. 즉, 반응과 교반이 동시에 수행될 수 있다. 상기 교반하는 단계의 교반속도는 150rpm 내지 350rpm일 수 있고, 더 바람직하게는 200rpm 내지 300rpm일 수 있다.

[0031] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 파라포름알데히드 : 물의 중량비는 1 : (0.35 ~ 0.85) 일 수 있고, 1 : (0.38 ~ 0.8) 일 수 있다. 상기 물의 중량비가 0.35 미만인 경우에는 PFA가 물에 천천히 녹아 반응속도가 느리게 된다. 따라서, 전환율 및 수율이 감소하며, 증류수가 거의 없을 경우 반응이 일어나지 않는다. 또한, 상기 물의 중량비가 0.85를 초과하는 경우에는 종래의 42% 포름알데히드(formaldehyde)를 사용하는 것(반응물 내 수분: 약 40%)과 수분함량에 큰 차이가 없으며, 전환율은 높으나 DMB 선택도가 감소하게 된다. 또한, 상기 물의

중량비가 0.85를 초과하는 경우에는 반응 생성물 내 수분함량이 높고, DMB 함량이 상대적으로 적으므로, 알돌반응 이후 추출공정시 동일한 추출효율을 보이기 위해 용매(solvent)의 사용량이 증가하게 된다.

[0032] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 n-부틸알데히드 : 파라포름알데히드의 몰비는 1 : (2.5 ~ 4) 일 수 있고, 1 : (2.8 ~ 3.7) 일 수 있다. 상기 n-부틸알데히드 1몰 기준으로 파라포름알데히드가 2.5몰 미만인 경우에는 반응수율이 급격히 낮아질 수 있고, 4몰을 초과하는 경우에는 반응수율 증가폭에 비해 반응 후 회수해야 하는 파라포름알데히드 양이 급격히 증가되어 경제성이 떨어질 수 있다.

[0033] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 n-부틸알데히드 : 알킬아민 촉매의 몰비는 1 : (0.1 ~ 0.3) 일 수 있고, 1 : (0.15 ~ 0.25) 일 수 있다. 상기 n-부틸알데히드 1몰 기준으로 알킬아민 촉매가 0.1몰 미만인 경우에는 반응속도가 늦어져서 반응시간이 증가할 수 있고, 0.3몰을 초과하는 경우에는 많은 양의 촉매를 사용하기 때문에 경제성이 떨어질 수 있다.

[0034] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 알돌반응시키는 공정은 20℃ 내지 50℃의 온도에서 수행될 수 있고, 30℃ 내지 40℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 알돌반응시키는 공정의 온도가 20℃ 미만인 경우에는 전환율이 감소하고 반응속도가 느려져서 총 반응시간이 증가하는 문제점이 발생할 수 있다. 또한, 상기 알돌반응시키는 공정의 온도가 50℃를 초과하는 경우에는 부반응이 증가하여 수율이 감소할 수 있다.

[0035] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 알킬아민 촉매는 탄소수 3 내지 20의 알킬아민을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 알킬아민 촉매는 트리메틸아민(trimethylamine), 트리에틸아민(triethylamine, TEA), 트리프로필아민(tripropylamine) 및 다이이소프로필에틸아민(diisopropylethylamine) 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 트리에틸아민을 포함할 수 있다.

[0036] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 알돌반응시키는 공정 이후에, 알코올 용매를 이용하여 추출공정을 수행하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 알코올 용매는 탄소수 2 내지 10의 알코올 용매일 수 있다. 구체적으로, 상기 알코올 용매는 탄소수 6 내지 8의 알코올 용매일 수 있고, 바람직하게는 탄소수 8의 알코올 용매일 수 있다. 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 알코올 용매는 2-에틸헥사놀(2-ethylhexanol, 2-EH)일 수 있다.

[0037] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 알돌반응시키는 공정 이후에 생성되는 알돌 반응물 : 알코올 용매의 중량비는 1 : (0.3 ~ 1.5) 일 수 있고, 1 : (0.5 ~ 1.3) 일 수 있다. 상기 알코올 용매의 중량비가 0.3 미만인 경우에는 추출효율이 감소할 수 있고, 1.5를 초과하는 경우에는 추출효율은 증가할 수 있으나, 용매의 사용량이 증가하므로 사용된 용매를 처리하는 비용이 증가하게 되어 바람직하지 않다.

[0038] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 추출하는 단계에서 추출온도는 25℃ 내지 90℃가 바람직하고, 구체적으로는 30℃ 내지 70℃가 바람직하다. 상기 추출 온도를 만족하는 경우에 추출 수율을 증가시킬 수 있다.

[0039] 본 출원의 일 실시상태에 따른 트리메틸올프로판의 제조방법은, 상기 디메틸올부탄알의 제조방법에 따라 디메틸올부탄알을 제조하는 단계; 및 금속 촉매 하에서 수소화 반응시켜 트리메틸올프로판(TMP)을 제조하는 단계를 포함한다.

[0040] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 금속 촉매는 구리계 금속 촉매일 수 있다. 상기 구리계 금속 촉매는 수소화 반응에 이용되는 촉매라면 제한되지 않는다.

[0041] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 트리메틸올프로판의 제조방법에 사용되는 반응기는 배치 타입(Batch type)의 수소화 반응기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 수소화 반응의 반응 온도는 80℃ 내지 150℃일 수 있고, 바람직하게는 100℃ 내지 140℃일 수 있고, 더 바람직하게는 110℃ 내지 130℃일 수 있다. 상기 수소화 반응의 반응 압력은 20bar 내지 70bar일 수 있다. 바람직하게는 25bar 내지 50bar일 수 있다. 상기 수소화 반응의 반응 온도 및 반응 압력이 전술한 범위를 만족하는 경우에 높은 수율로 트리메틸올프로판을 제조할 수 있다.

[0043] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 수소화 반응시 디메틸올부탄알 1몰을 기준으로 수소(H_2)의 몰비가 1 내지 3일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 2일 수 있다.

[0044] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 트리메틸올프로판을 제조하는 단계는 트리메틸올프로판을 70% 이상의 수율로 제조할 수 있고, 75% 이상의 수율로 제조할 수 있다.

[0045] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 트리메틸올프로판의 제조방법은 트리메틸올프로판을 수소화 반응에 의해

제조한 후, 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0046] 이하, 본 출원을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 출원에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 출원의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 출원의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 출원을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0047] **<실시예>**

[0048] **<실시예 1>**

[0049] 온도조절이 가능한 1L 반응기에 n-BAL(n-butylaldehyde) 120g과 PFA(paraformaldehyde) 180g을 투입한 뒤, 증류수를 넣고 교반하였다. 이 때, 증류수는 PFA 중량 대비 0.4배로 투입하였다. 염기 촉매인 TEA 25g을 천천히 적가하여 반응을 시작하였다. 35℃로 온도를 조절하면서 6시간 동안 반응하였다. 상기 n-BAL : PFA의 몰비는 1 : 3.6 이고, 상기 n-BAL : TEA의 몰비는 1 : 0.15 이었다.

[0050] **<실시예 2>**

[0051] 실시예 1에서, 상기 증류수를 PFA 중량 대비 0.46배로 투입한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0052] **<실시예 3>**

[0053] 실시예 1에서, 상기 증류수를 PFA 중량 대비 0.78배로 투입한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0054] **<실시예 4>**

[0055] 분별 깔때기(Separatory funnel)에 실시예 2의 알돌 반응물 200g을 투입한 뒤, 반응물의 1배 중량에 해당하는 2-에틸 헥사놀(2-Ethyl hexanol)을 투입하였다. 5분간 hand shaking 후, 30분간 방치하여 extract와 raffinate를 분리하였다.

[0056] **<실시예 5>**

[0057] 실시예 4에서 추출시 반응물의 0.8배 중량에 해당하는 2-에틸 헥사놀(2-Ethyl hexanol)을 투입한 것 이외에는 실시예 4와 동일하게 수행하였다.

[0058] **<실시예 6>**

[0059] 실시예 4에서 추출시 반응물의 0.6배 중량에 해당하는 2-에틸 헥사놀(2-Ethyl hexanol)을 투입한 것 이외에는 실시예 4와 동일하게 수행하였다.

[0060] **<비교예 1>**

[0061] 온도조절이 가능한 1L 반응기에 n-BAL 120g과 포르말린(formalin) 430g(H_2O/FA=1.3)을 투입한 뒤, 염기 촉매 TEA 25g을 천천히 적가하여 반응을 시작하였다. 35℃로 온도를 조절하면서 3시간 동안 반응하였다. 상기 n-BAL : FA의 몰비는 1 : 3.6 이고, 상기 n-BAL : TEA의 몰비는 1 : 0.15 이었다.

[0062] **<비교예 2>**

[0063] 온도조절이 가능한 1L 반응기에 n-BAL 120g과 PFA 180g을 투입한 뒤, 증류수를 넣고 교반하였다. 이 때, 증류수는 PFA 중량 대비 0.01배로 투입하였다. 염기 촉매인 TEA 25g을 천천히 적가하여 반응을 시작하였다. 35℃로 온도를 조절하면서 6시간 동안 반응하였다. 상기 n-BAL : PFA의 몰비는 1 : 3.6 이고, 상기 n-BAL : TEA의 몰비는 1 : 0.15 이었다.

[0064] **<비교예 3>**

[0065] 비교예 2에서, 상기 증류수를 PFA 중량 대비 0.2배로 투입한 것 이외에는 비교예 2와 동일하게 수행하였다.

[0066] **<비교예 4>**

[0067] 분별 깔때기(Separatory funnel)에 비교예 1의 알돌 반응물 200g을 투입한 뒤, 반응물의 1배 중량에 해당하는 2-에틸 헥사놀(2-Ethyl hexanol)을 투입하였다. 5분간 hand shaking 후, 30분간 방치하여 extract와 raffinate를 분리하였다.

[0068] **<비교예 5>**

[0069] 비교예 4에서 추출시 반응물의 2배 중량에 해당하는 2-에틸 헥사놀(2-Ethyl hexanol)을 투입한 것 이외에는 비교예 4와 동일하게 수행하였다.

[0070] **<비교예 6>**

[0071] 비교예 4에서 추출시 반응물의 6배 중량에 해당하는 2-에틸 헥사놀(2-Ethyl hexanol)을 투입한 것 이외에는 비교예 4와 동일하게 수행하였다.

[0072] **<실험예 1>**

[0073] 상기 실시예 1 ~ 3, 및 비교예 1 ~ 3의 알돌반응 공정 후 생성되는 반응물의 GC 분석, FA 분석, 수분 분석을 진행하여 조성을 확인하고, 전환율, 수율, 선택도 등을 계산하였다. 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0074] [표 1]

	전환율(%)	유효성분 수율(%)	DMB 선택도(%)
실시예 1	99.9	87.0	76.0
실시예 2	99.9	89.7	80.1
실시예 3	99.9	89.9	74.2
비교예 1	99.9	90.0	69.7
비교예 2	-	-	-
비교예 3	99.9	77.3	71.1

[0075]

[0076] 상기 비교예 2에서는 반응이 진행되지 않았다.

[0077] **<실험예 2>**

[0078] 상기 실시예 4 ~ 6, 및 비교예 4 ~ 6의 추출공정 후, GC 분석, FA 분석, 수분 분석을 진행하여 각 층의 조성을 확인하고 추출효율을 계산하였다. 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[0079] [표 2]

	2-EH/반응물 중량비	DMB 추출효율(%)
실시예 4	1	88
실시예 5	0.8	89
실시예 6	0.6	87
비교예 4	1	74
비교예 5	2	82
비교예 6	6	86

[0080]

[0081] 상기 결과와 같이, 본 출원의 일 실시상태에 따른 디메틸올부탄알의 제조방법은 종래의 포르말린 대신에 파라포름알데히드를 적용함으로써 물의 함량을 조절할 수 있으며, 이에 따라 유효성분의 yield 및 DMB(디메틸올부탄알) 선택도를 높여 공정 효율을 효과적으로 높일 수 있다.

[0082] 또한, 본 출원의 일 실시상태에 따라 제조된 디메틸올부탄알을 수소화 반응의 원료로 사용하여 트리메틸올프로판을 높은 효율로 얻을 수 있다.