



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월31일
(11) 등록번호 10-1178941
(24) 등록일자 2012년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 201/10 (2006.01) C07C 205/02 (2006.01)
C07B 43/02 (2006.01) B01J 8/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0037474
(22) 출원일자 2010년04월22일
심사청구일자 2010년04월22일
(65) 공개번호 10-2011-0117954
(43) 공개일자 2011년10월28일
(56) 선행기술조사문헌
US04421940 A*
US04717777 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
장태선
대전광역시 유성구 어은로 57, 122동 502호 (어은동, 한빛아파트)
김정주
충청남도 논산시 부창로29번길 5-1 (부창동)
고상길
충청남도 연기군 조치원을 도장말길 52, 102동 1402호 (신동아아파트)
(74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

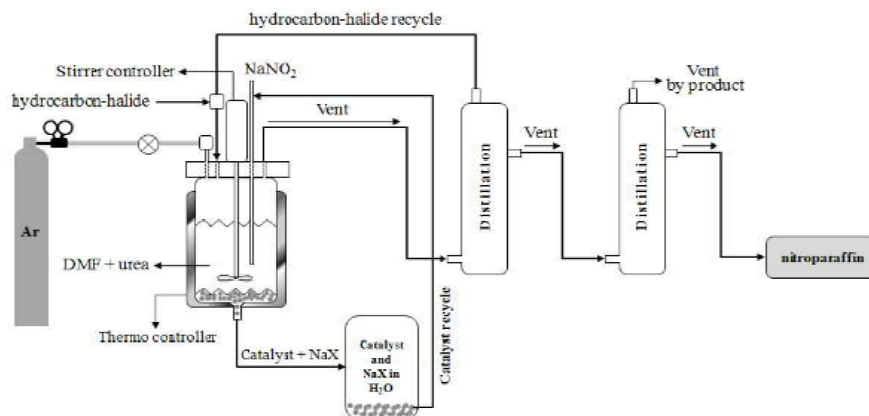
심사관 : 김중호

(54) 발명의 명칭 연속식 반응기를 사용한 니트로파라핀의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 MgO, ZrO₂ 및 CaO 중에서 선택된 1종을 지원 알칼리(supported alkali)로 처리하여 염기세기를 증가시킨 고체 염기촉매를 이용한 니트로파라핀의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 자세하게 설명을 하면, 연속식 반응기내에서 특정 고체 염기촉매에 따라, C₂ ~ C₄₀의 탄화수소-할라이드를 니트로화 반응시켜서 니트로파라핀을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 니트로파라핀의 제조방법은 니트로화 반응시 상압 및 낮은 온도에서 반응을 수행하면서도 높은 수율로 니트로파라핀을 얻을 수 있으며, 촉매의 선택에 따라 니트로파라핀의 수율조절이 가능하다. 또한, 연속식 반응을 도입함으로써 해서 반응물질의 손실을 줄일 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1003190820091210060001157310031915200912
부처명	지식경제부
연구사업명	전략기술개발사업
연구과제명	C3계 원료로부터 2-니트로프로판 제조기술(2)
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2009년 10월 01일 ~ 2010년 09월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

NaOH-MgO, NaOH-ZrO₂, NaOH-CaO, KOH-MgO, KOH-ZrO₂ 및 KOH-CaO 중에서 선택한 1종 이상의 고체 염기촉매 하에서, C₂ ~ C₁₀의 직쇄형 또는 분쇄형 알킬기; 또는 C₂ ~ C₁₀의 직쇄형 또는 분쇄형 알케닐기;의 탄화수소-할라이드와 아질산나트륨을 0.5 ~ 1 : 1의 몰비와 0.01 ~ 10.0 atm 및 40 ~ 120°C의 반응조건으로 연속식 반응기에서 액상반응을 통해 니트로화 반응시키는 니트로파라핀의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 니트로화 반응의 미반응 C₂ ~ C₄₀의 탄화수소-할라이드는 증류를 통해 재순환되어 연속식 반응기로 재투입되는 것을 특징으로 하는 니트로파라핀의 제조방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 상기 반응기 하부에 침전되는 할로겐화 나트륨을 고체염기촉매와 함께 방출시킨 후, H₂O를 이용하여 할로겐화 나트륨은 용해시키고 분리된 고체염기촉매는 연속식 반응기로 재투입되는 것을 특징으로 하는 니트로파라핀의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 특정 고체 염기촉매 하에서, C₂ ~ C₄₀의 탄화수소-할라이드를 연속식 반응기를 사용하여 니트로화 반응시켜 높은 수율로 니트로파라핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 니트로파라핀은 솔벤트 혼합물 성분으로써 코팅 산업에 물성 향상을 제공하는 물질로 사용되어 왔으며, 현재

에도 니트로파라핀의 응용성은 반응 중간체, 분리 공정에서의 솔벤트, 화학 안정제, 연료 성분, 금속 표면으로부터의 치환수 및 화학 중간체로써 고부가가치의 응용 분야에 다양하게 사용되는 유용한 화합물로 알려져 있다.

[0003] 기존의 니트로파라핀은 대부분 기체상에서 제조되어 왔는데, 미국 등록특허 제 4,260,838 호, 미국 등록특허 제 4,313,009 호, 미국 등록특허 제 4,458,094 호 등에서는 탄화수소를 과산화질소(nitrogen peroxide) 등과 반응시켜 니트로파라핀을 제조하는 방법을 제시하고 있다. 그러나, 기체상에서 니트로파라핀을 제조하는 공정은 반응 전체에서 소비되는 에너지가 높고, 고온 및 고압에서 반응되므로 위험부담이 크고, 제조장치 비용도 고가인 단점이 있다.

[0004] 한편, 미국 등록특허 제 4,424,385 호 등에서는 메틸 할라이드를 알칼리금속 아질산염 또는 알칼리토금속 아질산염과 극성 액체상 용매에서 반응시켜 니트로메탄을 제조하는 방법을 제시하고 있으나, 40℃ 이상의 온도와 높은 압력을 필요로 하는 문제가 있다.

[0005] 또한, 니트로파라핀의 제조에 사용하는 기존의 팔라듐 아세틸아세토네이트($\text{Pd}(\text{acac})_2$) 고체 산촉매는 원료가 너무 고가인 문제가 있으며, 이는 니트로파라핀 제조단가를 상승시키는 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에 본 발명자들은 기존의 액체상에서 니트로화 반응을 통한 니트로파라핀을 제조하는 방법의 문제점을 해결하고자 노력한 결과, 니트로화 반응에 적합한 새로운 고체 염기촉매를 안출하게 되었고, 이를 이용하여 액체상에서 연속적으로 니트로파라핀을 제조하기 위한 최적의 반응조건을 찾게 되어서 본 발명을 완성하게 되었다. 즉, 본 발명은 고체 염기촉매를 이용하여 연속식 반응기에서 높은 수율로 니트로파라핀을 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 NaOH-MgO , NaOH-ZrO_2 , NaOH-CaO , KOH-MgO , KOH-ZrO_2 및 KOH-CaO 중에서 선택한 1종 이상의 고체 염기촉매 하에서, $\text{C}_2 \sim \text{C}_{40}$ 의 탄화수소-할라이드와 아질산나트륨을 연속식 반응기에서 니트로화 반응시키는 니트로파라핀의 제조방법을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명의 니트로파라핀의 제조방법은 니트로화 반응시 저압 및 저온에서 반응을 수행하면서도 높은 수율로 니트로파라핀을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 특정한 고체염기촉매의 선택에 따라 니트로파라핀의 수율 조절이 가능하다. 또한 연속 공정 중의 분리된 탄화수소-할라이드는 다시 반응물질로 사용할 수 있어 반응물질의 손실을 줄일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 제 1 단계 증류과정에서 탄화수소-할라이드가 분리되어 재순환되는 공정을 도식화한 것이다.

도 2는 제 2 단계 증류과정에서 탄화수소-할라이드가 분리되어 재순환되는 공정을 도식화한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하에서는 본 발명을 더욱 자세하게 설명하겠다.

[0011] 본 발명은 고체 염기촉매 하에서, $\text{C}_2 \sim \text{C}_{40}$ 의 탄화수소-할라이드와 아질산나트륨을 연속식 반응기에서 니트로

화 반응시켜 니트로파라핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0012] 상기 니트로화 반응은 0.01 ~ 10.0 atm 및 30 ~ 200℃의 반응조건에서, 더욱 바람직하게는 40 ~ 120℃의 반응 조건에서 수행하는 것이 좋다. 반응압력이 너무 낮으면 경제적 실익이 없어 대량생산하기 어려운 문제가 있으며, 반응압력이 10.0 atm 을 초과하면 고압반응에서 수반되는 위험성 내지 과량의 에너지가 소비되는 문제가 있을 수 있다. 또한 반응온도가 너무 낮으면 니트로화 반응 후 기체상의 생성물인 니트로파라핀, 부산물 및 미반응된 탄화수소-할라이드 물질 등이 증류단계로 진행될 수 없는 문제가 있을 수 있고, 반대로 너무 높으면 생성물이 분해되거나 부산물인 알코올이 과량 생성될 수 있고 압력이 증가함으로 인해 고압반응이 될 수 있는 위험성의 문제가 있을 수 있다. 이와 같이 본 발명은 고압 및 고온의 니트로화 반응 조건이 요구되던 기존의 니트로파라핀 제조방법과는 달리 상대적으로 낮은 압력 및 온도에서 니트로파라핀의 제조가 가능하다.

[0013] 상기 C₂ ~ C₄₀의 탄화수소-할라이드와 아질산나트륨은 0.5 ~ 2 : 1 몰비, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 1 : 1 몰비가 되도록 반응기에 투입하는 것이 좋다. C₂ ~ C₄₀의 탄화수소-할라이드와 아질산나트륨의 몰비가 0.5 : 1 미만이면 니트로파라핀의 수율이 떨어지는 문제가 있을 수 있으며, 2 : 1 몰비를 초과하게 되면 탄화수소-할라이드가 반응이 되지 않은 상태로 존재하게 되고, 니트로파라핀의 수율 또한 증가하지 않으므로 비경제적이다. 상기 C₂ ~ C₄₀의 탄화수소는 C₂ ~ C₄₀의 포화 또는 불포화 탄화수소이며, 바람직하게는 C₂ ~ C₂₀의 포화 또는 불포화 탄화수소, 더욱 바람직하게는 C₂ ~ C₁₀의 포화 또는 불포화 탄화수소이며, 더 더욱 바람직하게는 C₂ ~ C₁₀의 직쇄형 또는 분쇄형 알킬(alkyl)기 또는 C₂ ~ C₁₀의 직쇄형 또는 분쇄형 알케닐(alkenyl)기인 것이 좋다.

[0014] 니트로화 반응은 디메틸포름아마이드(DMF:Dimethylformamide)에 상기 고체 염기촉매와 요소(urea)를 첨가하고, 한편으로는 아질산나트륨을, 다른 한편으로는 C₂ ~ C₄₀의 탄화수소-할라이드를 연속적으로 투입하여 반응을 수행한다. 아질산나트륨과 고체 염기촉매가 먼저 반응을 하여 아질산나트륨의 NO₂⁻ 그룹이 고체 염기촉매의 표면에 흡착하여 머무르게 되고, 탄화수소-할라이드의 할라이드인 F⁻, Cl⁻, Br⁻ 또는 I⁻ 이온, 더욱 바람직하게는 Br⁻ 또는 I⁻ 이온이 고체 염기촉매 표면에 흡착하고 있는 NO₂⁻ 그룹으로 치환됨으로 인해 촉매를 사용하지 않은 것에 비해 짧은 반응시간에서 니트로파라핀을 제조할 수 있다. 요소를 첨가하는 이유는 아질산나트륨의 용해도를 증가시켜서, 부산물의 생성을 줄일 수 있는 효과를 볼 수 있기 때문이며, 첨가량은 디메틸포름아마이드(DMF) 100 중량부에 대하여 7 ~ 20 중량부, 더욱 바람직하게는 8 ~ 16 중량부가 좋다. 첨가량이 너무 적으면 아질산나트륨의 용해도 증가효과가 미미하며, 반대로 요소의 첨가량이 20 중량부를 초과하여도 증량에 따른 아질산나트륨의 용해도 증가 효과가 미미하므로 상기 범위내에서 첨가하는 것이 좋다. 또한, 전체 반응물의 투입속도는 반응계인 DMF 100 ml 기준으로 5 ~ 25 g/min가 좋은데, 투입속도가 너무 높으면 급격한 발열 반응으로 인해 압력이 증가하는 문제가 있을 수 있으며, 너무 낮으면 재순환되는 탄화수소-할라이드의 유량이 감소하여 니트로파라핀의 수율이 낮아질 수 있다.

[0015] 상기 고체 염기촉매는 MgO, ZrO₂ 및 CaO 중에서 선택한 1종 이상을 NaOH 용액, KOH 용액 또는 이들의 혼합액에 분산 및 교반시키고, 이후 건조 및 소성과정을 거쳐 제조한다. NaOH 용액, KOH 용액 또는 이들의 혼합액에의 분산 및 교반과정을 거치는 이유는 촉매 표면의 염기세기를 증가시킴으로써 니트로파라핀의 수율을 증가시키는 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 이 때 NaOH 용액 또는 KOH 용액의 농도는 0.05 ~ 5.0 M 이 좋은데, 몰 농도가 0.05 M 미만이면 염기의 세기가 증가하지 않을 수 있고, 5.0 M 을 초과하여도 염기도 증가 효과가 미미할 수 있으므로 상기 범위의 몰 농도 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 소성온도는 500 ~ 1000℃, 더욱 바람직하게는 500 ~ 900℃가 좋은데, 소성온도가 너무 낮으면 고체염기촉매가 생성되지 않을 수 있고, 너무 높으면 입자가 소결되어 촉매의 활성이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.

[0016] 상기 MgO, ZrO₂ 및 CaO는 Mg, Zr 및 Ca의 질산염, 탄산염, 염화물 및 수산화물 중에서 선택한 전구체를 소성하여 얻을 수 있다. 구체적으로 MgO 는 Mg(NO₃)₂·6H₂O, MgCO₃, MgCl₂·6H₂O 및 Mg(OH)₂ 중에서 선택한 1종 이상의 MgO 전구체를; 상기 ZrO₂ 는 Zr(NO₃)₄·5H₂O, ZrCO₃, ZrCl₂, ZrCl₄, ZrOCl₂·n(H₂O) 및 Zr(OH)₄ 중에서 선택한 1종 이상의 ZrO₂ 전구체를; 상기 CaO 는 Ca(NO₃)₂, Ca(NO₂)₂, CaCl₂, CaCO₃ 및 Ca(OH)₂ 중에서 선택한 1종 이상의 CaO 전구체를; 각각 500 ~ 1000℃, 더욱 바람직하게는 500 ~ 900℃에서 소성시켜 얻을 수 있다. 소

성온도가 너무 낮으면 고체염기촉매가 생성되지 않을 수 있고, 너무 높으면 입자가 소결되어 촉매의 활성이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.

[0017] 반응기에서 기화된, 생성물인 니트로파라핀, 부산물인 알코올 및 미반응된 탄화수소-할라이드는 증류단계를 거친다. 먼저 반응기에 아르곤 등 비활성 가스를 첨가하게 되는데 이는 니트로파라핀이 산소와 반응하여 아세톤이 되는 현상을 방지하기 위함이며, 또한 반응기에서 생성되는 니트로파라핀을 증류단계로 이동시켜주기 위한 이동매(flow gas)로 사용된다. 증류는 2단계를 통해 수행되며, 탄화수소-할라이드와 부산물의 비점에 따라 탄화수소-할라이드의 재순환 단계가 결정된다. 즉, 탄화수소-할라이드의 비점이 부산물의 비점보다 낮을 경우에는 도 1과 같이 제 1 단계 증류과정에서 탄화수소-할라이드가 분리되어 재순환되며, 부산물과 니트로파라핀은 액화시킨 후 제 2 단계 증류과정에 투입하여 니트로파라핀을 분리, 회수한다. 탄화수소-할라이드의 비점이 더 높을 경우에는 도 2와 같이 제 1 단계 증류과정에서 부산물이 배출되고, 탄화수소-할라이드와 니트로파라핀은 액화시킨 후 제 2 단계 증류과정에 투입하여 분리된 탄화수소-할라이드는 재순환시키고, 분리된 니트로파라핀을 회수하게 된다. 본 발명에서 1단계 증류과정에서 재순환되는 탄화수소-할라이드로는 할라이드 물질로는 2-브로모프로판($2-C_3H_7Br$), 2-클로로프로판($2-C_3H_7Cl$) 등의 브롬 또는 염소가 치환된 탄화수소-할라이드가 사용되며, 2-아이오도프로판($2-C_3H_7I$) 등의 요오드가 치환된 탄화수소-할라이드는 2단계 증류과정에서 재순환된다.

[0018] 반응기 내부의 할로겐화 나트륨의 축적을 방지하기 위해 침전되는 할로겐화 나트륨과 고체염기촉매를 반응기 하부의 방출관을 통해 방출시킨 후 H_2O 를 이용해 할로겐화 나트륨은 용해시키고, 용해되지 않는 촉매는 다시 재순환시켜 니트로화 반응의 촉매로 투입한다. 방출량은 반응계인 DMF 100 ml 기준으로 0.05 ~ 0.1 g/min 이 바람직하는데, 방출량이 0.05 g/min 미만이면 반응기내에 할로겐화 나트륨이 축적되어 연속반응을 수행하기 곤란하며, 0.1 g/min 을 초과하면 반응에 참여하는 촉매의 양이 감소하여 니트로파라핀의 수율이 감소하는 문제가 있을 수 있다.

[0019] 본 발명에 의한 니트로파라핀의 제조방법에 의하면 저온 및 저압의 반응조건 하에서도 높은 수율로 니트로파라핀을 제조할 수 있으며, 연속식 반응기를 이용함으로써 탄화수소-할라이드의 재순환이 가능함에 따라 반응물질의 손실을 줄일 수 있다.

[0020] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 자세하게 설명하겠는바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0021] [실시예]

[0022] **실시예 1**

[0023] DMF(C_3H_7NO)(98.0%, SAMCHUN) 100 ml에 고체염기촉매인 NaOH-MgO 0.2 g과 요소(urea)인 CH_4N_2O (98.0%, SAMCHUN) 8 g을 분산시킨 후, 한편으로는 $NaNO_2$ (98.5%, SAMCHUN) 6.9 g/min을 연속적으로 투입하고, 다른 한편으로는 탄화수소-할라이드 물질로 2- C_3H_7Br (99.0% , ACROS)을 6.15 g/min 으로 연속적으로 투입하였다. 반응기의 온도는 60℃로, 압력은 1.0 atm이 되도록 아르곤 가스를 주입하면서 니트로화 반응을 수행하였으며, 기체상의 생성물인 니트로파라핀, 부산물인 알코올 및 미반응된 2- C_3H_7Br 을 2단계로 증류시켰다. 제 1 단계 증류과정에서 분리된 2- C_3H_7Br 은 다시 재순환시켜 니트로화 반응의 반응물로 투입하였으며, 제 2 단계 증류과정에서 부산물인 알코올을 배출시키고, 최종적으로 니트로파라핀을 회수하였다. 이때, 반응기 내부에서의 할로겐화 나트륨의 축적을 방지하기 위해 0.1 g/min 의 속도로 침전되는 할로겐화 나트륨과 고체염기촉매를 방출시킨 후 H_2O 를 이용해 할로겐화 나트륨은 용해시키고, 용해되지 않는 촉매는 다시 재순환시켜 니트로화 반응의 촉매로 투입하여 사용하였다. 상기 NaOH-MgO 촉매는 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (SAMCHUN)를 600℃에서 3시간 동안 소성시켜 MgO를 제조한 후, 이를 0.5 M NaOH(SAMCHUN) 용액으로 24시간동안 처리한 다음 110℃에서 건조 후 600℃에서 3시간동안 소성시켜 제조하여 사용하였다. 수율은 제조된 니트로파라핀을 용매인 n-헥산올(JUNSEI)에 내부표준액(internal standard)인 2-부탄올(SAMCHUN)과 함께 첨가하여 용해시킨 후, 가스크로마토그래피를 이용하여 정량 분석하여 측정하였다. 측정결과, 2-니트로프로판의 수율은 92.78%였다.

- [0024] **실시예 2**
- [0025] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 NaOH-ZrO₂ 0.2 g을 사용하였다. 먼저 ZrO₂의 전구체인 ZrOCl₂·8H₂O(KANTO) 28.44 g을 H₂O 150 ml에 용해시킨 후, 침전제인 NH₃(28 ~ 30%, SAMCHUN) 용액을 천천히 적가시켜 pH 8 ~ 9로 조절하여 침전물을 생성한 다음, 이를 H₂O를 이용하여 3회 세척하고 110℃의 오븐에서 건조한 후, 600℃의 오븐에서 3 시간 동안 소성시켜서 ZrO₂를 제조하였다. 이후 상기 실시예 1과 같은 방법으로 0.5 M NaOH 용액으로 처리하고 건조 및 소성과정을 거쳐 NaOH-ZrO₂를 제조하였다. 2-니트로프로판의 수율은 85.89%를 나타냈다.
- [0026] **실시예 3**
- [0027] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 NaOH-CaO 0.2 g을 사용하였다. 먼저 CaO의 전구체인 CaCl₂(SAMCHUN) 15.37 g을 H₂O 150 ml에 용해시킨 후, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 침전, 건조 및 소성 과정 등을 거쳐 NaOH-CaO를 제조하였다. 2-니트로프로판의 수율은 87.67%를 나타냈다.
- [0028] **실시예 4**
- [0029] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 KOH-MgO 0.2 g을 사용하였다. 상기 KOH-MgO 촉매는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 지원 알칼리(supported alkali) 물질로 0.5M KOH(SAMCHUN) 용액을 사용하여 제조하였다. 2-니트로프로판의 수율은 95.12%를 나타냈다.
- [0030] **실시예 5**
- [0031] 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 KOH-ZrO₂ 0.2 g을 사용하였다. 상기 KOH-ZrO₂ 촉매는 실시예 2와 동일한 방법으로 제조하되, 지원 알칼리(supported alkali) 물질로 0.5M KOH 용액을 사용하여 제조하였다. 2-니트로프로판의 수율은 86.43%를 나타냈다.
- [0032] **실시예 6**
- [0033] 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 KOH-CaO 0.2 g을 사용하였다. 상기 KOH-CaO 촉매는 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하되, 지원 알칼리(supported alkali) 물질로 0.5M KOH 용액을 사용하여 제조하였다. 2-니트로프로판의 수율은 88.85%를 나타냈다.
- [0034] **실시예 7**
- [0035] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 탄화수소-할라이드 물질로 2-C₃H₇I(99%, ALDRICH)를 8.5 g/min 로 연속적으로 투입하며 니트로화 반응을 수행하였으며, 반응기의 온도는 90℃로 설정하였다. 제 1 단계 증류과정에서 부산물인 알코올을 배출시키고, 제 2 단계 증류과정에서 미반응된 2-C₃H₇I를 재순환시켜 니트로화 반응의 반응물로 투입하면서 니트로파라핀을 회수하였다. 2-니트로프로판의 수율은 94.66%였다.
- [0036] **실시예 8**
- [0037] 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 NaOH-ZrO₂를 제조하여 사용하였다. 2-니트로프로판의 수율은 93.10%였다.
- [0038] **실시예 9**

[0039] 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 NaOH-CaO를 제조하여 사용하였다. 2-니트로프로판의 수율은 85.13%였다.

[0040] **실시예 10**

[0041] 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 KOH-MgO를 제조하여 사용하였다. 2-니트로프로판의 수율은 92.16%였다.

[0042] **실시예 11**

[0043] 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 KOH-ZrO₂를 제조하여 사용하였다. 2-니트로프로판의 수율은 87.20%였다.

[0044] **실시예 12**

[0045] 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매는 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 KOH-CaO를 제조하여 사용하였다. 2-니트로프로판의 수율은 87.91%였다.

[0046] **비교예 1**

[0047] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매를 첨가하지 않고 탄화수소-할라이드 물질로 2-C₃H₇Br을 사용하여 니트로화 반응을 수행하였으며, 이를 가스크로마토그래피를 이용하여 정량 분석하여 측정하였다. 2-니트로프로판의 수율은 31.22%였다.

[0048] **비교예 2**

[0049] 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매를 첨가하지 않고 탄화수소-할라이드 물질로 2-C₃H₇I을 사용하여 니트로화 반응을 수행하였으며, 이를 가스크로마토그래피를 이용하여 정량 분석하여 측정하였다. 2-니트로프로판의 수율은 41.13%였다.

표 1

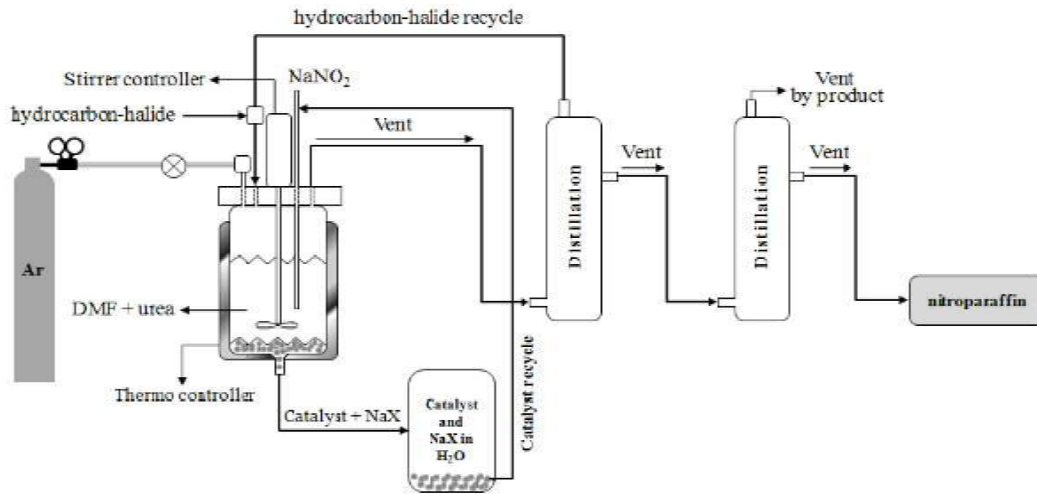
구 분	탄화수소-할라이드	촉매조성	반응온도 (°C)	니트로파라핀 수율 (%)
실시예 1	2-C ₃ H ₇ Br	NaOH-MgO	60	92.78
실시예 2		NaOH-ZrO ₂		85.89
실시예 3		NaOH-CaO		87.67
실시예 4		KOH-MgO		95.12
실시예 5		KOH-ZrO ₂		86.43
실시예 6		KOH-CaO		88.85
실시예 7	2-C ₃ H ₇ I	NaOH-MgO	90	94.66
실시예 8		NaOH-ZrO ₂		93.10
실시예 9		NaOH-CaO		85.13
실시예 10		KOH-MgO		92.16
실시예 11		KOH-ZrO ₂		87.20
실시예 12		KOH-CaO		87.91
비교예 1	2-C ₃ H ₇ Br	non-catalyst	60	31.22
비교예 2	2-C ₃ H ₇ I	non-catalyst	90	41.13

[0051]

상기 표 1의 결과에서 보이듯이, 본 발명의 특정 고체 염기촉매를 사용하여 연속식 반응으로 니트로파라핀을 제조한 실시예 1 ~ 12의 경우 수율이 80% 이상으로 매우 우수함을 알 수 있다. 그러나, 촉매를 사용하지 않은 비교예 1 및 2의 경우 수율이 45% 이하로, 실시예 1 ~ 12의 수율과 비교할 때 매우 저조한 수치를 나타내었다. 이러한 결과로서 본 발명의 고체염기촉매를 사용하고, 미반응물을 재순환시키는 연속식 공정에 의하면 기존의 기체상에서 니트로파라핀을 제조하던 공정을 저온, 저압의 액체상에서 니트로파라핀을 제조하는 공정으로 대체가 가능하여, 고온, 고압 반응에서 수반되는 위험성 내지 에너지 소비를 줄이면서 안정적으로 니트로파라핀을 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2

