



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년09월19일
 (11) 등록번호 10-1183822
 (24) 등록일자 2012년09월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 201/10 (2006.01) *C07C 205/00* (2006.01)
B01J 27/19 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0126758
 (22) 출원일자 2009년12월18일
 심사청구일자 2009년12월18일
 (65) 공개번호 10-2011-0070080
 (43) 공개일자 2011년06월24일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2000095734 A*
 JP56169648 A*
 JP58180460 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)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김종호

(54) 발명의 명칭 **고체 산촉매를 이용한 니트로파라핀의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 고체 산촉매를 이용한 니트로파라핀의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 자세하게 설명을 하면, 특정 고체 산촉매 하에서, C₂ ~ C₄₀의 탄화수소-할라이드를 니트로화 반응시켜서 니트로파라핀을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 니트로파라핀 제조방법은 니트로화 반응시 상압 및 낮은 온도에서 반응을 수행하면서도 높은 수율로 니트로파라핀을 얻을 수 있으며, 촉매의 선택에 따라 니트로파라핀의 수율 조절이 가능하다.

(72) 발명자

송상훈

충청남도 천안시 서북구 직산읍 봉주로 15

고상길

충청남도 연기군 조치원읍 도장말길 52, 102동
1402호 (신동아아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1003190820081110060001157310031915200811

부처명 지식경제부

연구사업명 전략기술개발사업

연구과제명 C3계 원료로부터 2-니트로프로판 제조기술

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2008년 12월 01일 ~ 2009년 09월 30일

특허청구의 범위

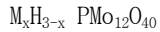
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 헥테로폴리산 촉매; 또는

Al^{3+} , Fe^{3+} 또는 Zr^{4+} 의 금속이온으로 표면개질된 몬모틸로나이트 촉매하에서,

$C_2 \sim C_{10}$ 의 직쇄형 또는 분쇄형 알킬-할라이드와 아질산나트륨을 니트로화 반응시켜서 제조하는 것을 특징으로 하는 니트로파라핀의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에 있어서, M은 Cs^+ , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} 또는 Pd^{2+} 이며, X는 $0 \leq X \leq 3$ 을 만족하는 실수이다)

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 니트로화 반응은 0.9 ~ 1.1 atm 및 10 ~ 50℃의 반응조건에서 1 ~ 10 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 니트로파라핀의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 알킬-할라이드와 아질산나트륨은 1 : 1.1 ~ 2 중량비인 것을 특징으로 하는 니트로파라핀의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 헥테로폴리산 촉매는 H_3PO_4 와 MoO_3 를 혼합하여 증류수(H_2O)에 분산한 후, 20 ~ 150℃에서 용해 및 반응시켜서 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 으로 표시되는 촉매를 제조한 다음, 상기 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 으로 표시되는 촉매의 수소이온(H^+)을 Cs^+ , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} 또는 Pd^{2+} 의 금속이온을 포함하는 금속전구체를 이용하여, 상기 금속이온으로 양이온 치환반응시켜서 제조한 것임을 특징으로 하는 니트로파라핀의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 금속전구체는 Cs_2CO_3 , $CsNO_3$, CsH_2PO_4 , $CsHCO_3$, $CoCO_3$, $Co(NO_3)_2$, $CuCO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $HgNO_3$, $HgCl_2$, $PdCl_2$ 또는 $Pd(NO_3)_2$ 인 것을 특징으로 하는 니트로파라핀의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특정 고체 산촉매 하에서, C₂ ~ C₄₀의 탄화수소-할라이드를 니트로화 반응시켜서 니트로파라핀을 높은 수율로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 니트로파라핀은 솔벤트 혼합물 성분으로써 코팅 산업에 물성 향상을 제공하는 물질로 사용되어 왔으며, 현재에도 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] 기존에 니트로파라핀은 대부분 기체상에서 제조되어 왔는데, 기체상에서 니트로파라핀을 제조하는 공정은 반응 전체에서 소비되는 에너지가 높고, 고온 및 고압에서 반응되므로 위험부담이 크고, 제조장치 비용도 고가인 단점이 있다.

[0004] 또한, 니트로파라핀의 제조에 사용한 기존의 Pd(acac)₂ 고체 산촉매는 원료가 너무 고가인 문제가 있으며, 이는 니트로파라핀 제조단가를 상승시키는 문제가 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 이에 본 발명자들은 기존의 액체상에서 니트로화 반응을 통한 니트로파라핀을 제조하는 방법의 문제점을 해결하고자 노력한 결과, 니트로화 반응에 적합한 새로운 고체 산촉매를 안출하게 되었고, 이를 이용하여 기체상에서 니트로화 반응으로 니트로파라핀을 제조하기 위한 최적의 반응조건을 찾게 되어서 본 발명을 완성하게 되었다.

즉, 본 발명은 고체 산촉매를 이용하여 높은 수율로 니트로파라핀을 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

[0006] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로폴리산 촉매; TiO₂-Al₂O₃, TiO₂-ZrO₂, TiO₂-La₂O₃, TiO₂-MoO₃, TiO₂-ZnO 및 TiO₂-WO₃ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 금속산화물 촉매; 또는 금속이온으로 표면개질된 몬모릴로나이트 촉매; 중에서 선택된 1 종의 고체 산촉매 하에서, C₂ ~ C₄₀의 탄화수소-할라이드와 아질산나트륨을 니트로화 반응시켜서 제조한 것을 특징으로 하는 니트로파라핀의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

화학식 1

[0007] M_xH_{3-x} PMO₁₂O₄₀

[0008] 상기 화학식 1에 있어서, M은 Cs⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺ 또는 Pd²⁺ 등으로 치환이 가능하며, X는 0 ≤ X ≤ 3을 만족하는 실수이다.

효과

[0009] 본 발명의 니트로파라핀 제조방법은 니트로화 반응시 상압 및 낮은 온도에서 반응을 수행하면서도 높은 수율로

니트로파라핀을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 촉매의 선택에 따라 니트로파라핀의 수율 조절이 가능하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0010] 이하에서는 본 발명을 더욱 자세하게 설명을 하겠다.
- [0011] 본 발명은 니트로파라핀을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로폴리산 촉매; $TiO_2-Al_2O_3$, TiO_2-ZrO_2 , $TiO_2-La_2O_3$, TiO_2-MoO_3 , TiO_2-ZnO 및 TiO_2-WO_3 로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 금속 산화물 촉매; 또는 금속이온으로 표면개질된 몬모릴로나이트 촉매; 중에서 선택된 1 종의 고체 산촉매 하에서, $C_2 \sim C_{40}$ 의 탄화수소-할라이드와 아질산나트륨을 니트로화 반응시켜서 니트로파라핀을 제조한 것을 그 특징으로 한다.
- [0012] [화학식 1]
- [0013] $M_xH_{3-x} PMo_{12}O_{40}$
- [0014] 상기 화학식 1에 있어서, M은 Cs^+ , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} 또는 Pd^{2+} 이며, X는 $0 \leq X \leq 3$ 을 만족하는 실수이다. 그리고, 바람직하게 X는 $0.2 \leq X \leq 2.8$ 를 만족하는 실수이며, 더욱 바람직하게 X는 $0.5 \leq X \leq 2.5$ 를 만족하는 실수이다.
- [0015] 본 발명에 있어서, 상기 니트로화 반응은 0.9 ~ 1.1 atm 및 10 ~ 50℃의 반응조건에서, 더욱 바람직하게는 0.9 ~ 1.1 atm 및 10 ~ 35℃의 반응조건에서 1 ~ 10 시간 동안, 더욱 바람직하게는 2 ~ 7 시간 동안 수행하는 것이 좋다. 이와 같이 본 발명은 고압 및 고온의 니트로화 반응 조건이 요구되던 기존 니트로파라핀의 제조방법과는 달리 상압에서 상대적으로 낮은 온도에서 니트로파라핀의 제조가 가능하다. 그리고, 제조시간이 짧은 것에 특징이 있다.
- [0016] 상기 $C_2 \sim C_{40}$ 의 탄화수소-할라이드와 아질산 나트륨은 1 : 1.1 ~ 3 중량비, 바람직하게는 1 : 1.1 ~ 2 중량비, 더욱 바람직하게는 1 : 1.1 ~ 1.5 중량비가 되도록 사용하는 것이 좋다. 상기 $C_2 \sim C_{40}$ 의 탄화수소는 $C_2 \sim C_{40}$ 의 포화 또는 불포화 탄화수소이며, 바람직하게는 $C_2 \sim C_{20}$ 의 포화 또는 불포화 탄화수소, 더욱 바람직하게는 $C_2 \sim C_{10}$ 의 포화 또는 불포화 탄화수소이며, 더 더욱 바람직하게는 $C_2 \sim C_{10}$ 의 직쇄형 또는 분쇄형 알킬(alkyl)기 또는 $C_2 \sim C_{10}$ 의 직쇄형 또는 분쇄형 알케닐(alkenyl)기이다.
- [0017] 그리고, 상기 $C_2 \sim C_{40}$ 의 탄화수소-할라이드와 아질산 나트륨의 중량비가 1 : 1.1 미만이면 니트로파라핀의 수율이 떨어지는 문제가 있을 수 있으며, 1 : 3 중량비를 초과하더라도 니트로파라핀의 수율이 증가하지 않으므로 비경제적이다. 그리고, 아질산나트륨을 디메틸포름아미드(DMF: N,N-dimethylformamide)에 용해시킨 용액에 상기 $C_2 \sim C_{40}$ 의 탄화수소-할라이드를 투입한 후, 니트로화 반응을 수행하는 것이 좋다. 또한, 상기 아질산나트륨이 용해된 용액은 요소(CH_4N_2O , urea)를 더 포함하고 있을 수 있으며, 요소를 더 사용하여, 아질산나트륨의 용해도를 증가시켜서, 부산물의 생성을 줄일 수 있는 효과를 볼 수 있다.
- [0018] 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로폴리산 촉매를 제조하는 방법을 일례를 들어 구체적으로 설명하겠다. 그러나, 본 발명의 권리범위가 이에 한정되는 것은 아니다. H_3PO_4 와 MoO_3 를 혼합하여 증류수(H_2O)에 분산한 후, 20 ~ 150℃에서, 바람직하게는 90 ~ 100℃에서, 용해 및 반응시켜서 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 으로 표시되는 촉매를 제조하여 화학식 1로 표시되는 헤테로폴리산 촉매를 얻을 수 있다. 또한, 상기 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 으로 표시되는 촉매의 수소이온(H^+)을 Cs^+ , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} 또는 Pd^{2+} 의 금속이온을 포함하는 금속전구체를 사용하여 양이온 치환반응시켜서 화학식 1로 표시되는 헤테로폴리산 촉매를 제조할 수 있다. 그리고, 상기 금속전구체로는 Cs_2CO_3 , $CsNO_3$, CsH_2PO_4 , $CsHCO_3$, $CoCO_3$, $Co(NO_3)_2$, $CuCO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $HgNO_3$, $HgCl_2$, $PdCl_2$ 및 $Pd(NO_3)_2$ 중에서 선택된 1 종 이상의 금속전구체를 사용하는 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 상기 금속전구체는 질화물 또는 산화물을 사용하는 것이 좋다.
- [0019] 상기 금속산화물 촉매는 TiO_2 전구체를 증류수 또는 염화수소로 용해시킨 용액에 Al_2O_3 전구체, ZrO_2 전구체, La_2O_3 전구체, MoO_3 전구체, ZnO 전구체 또는 WO_3 전구체 중에서 선택된 1 종의 활성금속전구체를 공침시켜서 제

조할 수 있다.

[0020] 상기 TiO₂ 전구체는 TiCl₄, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, Ti(OC₂H₅)₄ 및 Ti(SO₄)₂ 중에서 선택된 1 종 이상을 포함하고 있고, 상기 활성금속전구체는 Al(C₂H₃O₂)₃, AlCl₃, Al(NO₃)₂, Al₂(CO₃)₃, Al(OH)₃ 및 Al(C₅H₇O₂)₃ 중에서 선택된 1 종 이상의 Al₂O₃ 전구체; ZrCl₄, Zr(NO₃)₄, ZrCO₄, Zr(OH)₄ 중에서 선택된 1종 이상의 ZrO₂ 전구체; LaCl₃, La(NO₃)₃, La(C₂H₃O)₃, La(OH)₃ 중에서 선택된 1종 이상의 La₂O₃ 전구체; 또는 (NH₄)₂MoO₄, Na₂MoO₄, K₂MoO₄ 및 H₃PO₄?12(MoO₃) 중에서 선택된 1 종 이상의 MoO₃ 전구체를 사용하는 것이 바람직하다. 그 외의 다른 금속산화물의 전구체는 염화물, 질화물 및 산화물을 사용할 수 있다.

[0021] 상기 금속이온으로 표면개질된 몬모틸로나이트(montmorillonite) 촉매는 이온교환성이 높은 몬모틸로나이트의 표면을 산의 강도를 증가시키기 위하여 Al³⁺, Fe³⁺ 또는 Zr⁴⁺의 금속이온으로 표면을 개질시킨 것으로서, 반응온도 10 ~ 100℃, 더욱 바람직하게는 50 ~ 80℃에서, Al³⁺, Fe³⁺ 또는 Zr⁴⁺을 함유한 금속이온 전구체를 몬모틸로나이트와 양이온 치환반응시켜서 제조할 수 있으며, 양이온 치환반응시간은 1 ~ 20 시간 동안, 더욱 바람직하게는 5 ~ 10 시간 동안 수행하여 제조할 수 있다. 그리고, 상기 금속이온 전구체는 염화물, 질화물 또는 산화물을 사용하는 것이 좋다.

[0022] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 자세하게 설명을 하겠다. 그러나, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예

[0023] **실시예 1**

[0024] NaNO₂ 7.59 g과 CH₃N₂O 8.7 g을 DMF(C₃H₇NO) 100 ml에 용해시킨 용액에 촉매를 분산시킨 후, 2-C₃H₇Br 12.3 g을 첨가한 다음 핫플레이트를 이용하여, 하기 표 1에 표시된 조건에서 니트로화 반응을 수행하였으며, 니트로화 반응시 용매의 증발을 방지하기 위해 냉각장치를 설치하여 니트로파라핀인 2-니트로프로판을 제조하였다.

[0025] 상기 촉매는 H₃PO₄ 1.55 g과 MoO₃ 12.96 g을 혼합하여 200 ml H₂O에 분산해 95℃에서 용해시킨 후, 60℃로 유지되는 회전 농축기(rotary evaporator)에서 증발, 건조시킨 후 110℃에서 2차 강제 건조시켜 H₃PMo₁₂O₄₀로 표시되는 촉매를 제조하여 사용하였다.

[0026] 그리고, 상기 수율은 제조된 니트로파라핀을 용매인 n-옥탄에 내부표준액(internal standard)인 2-부탄올과 함께 첨가하여, 용해시킨 후, 가스크로마토그래피를 이용하여 정량 분석하여 측정하였으며, 측정결과, 2-니트로프로판의 수율은 30.20%였다.

[0027] **실시예 2**

[0028] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 상기 실시예 1에서 제조한 0.1 M H₃PMo₁₂O₄₀ 촉매를 함유한 수용액과 0.08 M Cs₂CO₃ 수용액을 4:5의 몰비로 혼합하여, 11시간 동안 교반한 후 60℃로 유지되는 회전 농축기에서 증발, 건조시킨 후, 110℃에서 2차 강제 건조시켜서 Cs_{2.5}H_{0.5}PMo₁₂O₄₀로 표시되는 촉매를 사용하였다. 그리고, 2-니트로프로판의 수율은 35.34%였다.

[0029] **실시예 3**

[0030] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 Co_{2.5}H_{0.5}PMo₁₂O₄₀로 표시되는 촉매를 사용하였다. 상기 Co_{2.5}H_{0.5}PMo₁₂O₄₀로 표시되는 촉매는 실시예 2와 동일한 방법으로 제조하되 Co²⁺의 금속이온을 포함하는 금속전구체로 CoCO₃ 를 사용하여 제조하였다. 그리고, 2-니트로프로판의 수율은 32.36%였다.

[0031] 실시예 4

[0032] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 $Cu_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$ 로 표시되는 촉매를 사용하였다. 상기 $Cu_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$ 로 표시되는 촉매는 실시예 2와 동일한 방법으로 제조하되 Cu^{2+} 의 금속이온을 포함하는 금속전구체로 $Cu(CO_3)$ 를 사용하여 제조하였다. 그리고, 2-니트로프로판의 수율은 32.57%였다.

[0033] 실시예 5

[0034] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 $Hg_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$ 로 표시되는 촉매를 사용하였다. 상기 $Hg_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$ 로 표시되는 촉매는 실시예 2와 동일한 방법으로 제조하되 Hg^{2+} 의 금속이온을 포함하는 금속전구체로 $Hg(NO_3)_2$ 를 사용하여 제조하였다. 그리고, 2-니트로프로판의 수율은 33.81%였다.

[0035] 실시예 6

[0036] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 $Pd_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$ 로 표시되는 촉매를 사용하였다. 상기 $Pd_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$ 로 표시되는 촉매는 실시예 2와 동일한 방법으로 제조하되 Pd^{2+} 의 금속이온을 포함하는 금속전구체로 $Pd(NO_3)_2$ 를 사용하여 제조하였다. 그리고, 2-니트로프로판의 수율은 34.25%였다.

[0037] 실시예 7

[0038] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 $TiO_2-Al_2O_3$ 로 표시되는 촉매를 사용하였다. 상기 $TiO_2-Al_2O_3$ 로 표시되는 촉매는 TiO_2 의 전구체인 $TiCl_4$ 24.89 ml를 ice- H_2O 100 ml에 용해시킨 용액과 Al_2O_3 의 전구체인 $AlCl_3$ 2.87 g을 H_2O 50 ml에 용해시킨 용액을 혼합하여 반응하고, 침전제인 28% NH_3 용액을 천천히 적가시켜 pH 8~9로 조절하여 공침전물을 생성한 다음, 이를 H_2O 를 이용하여 3회 세척하여 110℃의 오븐에서 건조한 후, 480℃의 오븐(furnace)에서 3 시간 동안 소성시켜서 제조하였다. 그리고, 2-니트로프로판의 수율은 31.66%를 나타냈다.

[0039] 실시예 8

[0040] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 TiO_2-ZrO_2 로 표시되는 촉매를 사용하였다. 상기 TiO_2-ZrO_2 로 표시되는 촉매는 TiO_2 의 전구체인 $TiCl_4$ 24.89 ml를 ice- H_2O 100 ml에 용해시킨 용액과 ZrO_2 의 전구체인 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 4.95 g을 H_2O 50 ml에 용해시킨 용액을 혼합하여 반응하고, 침전제인 28% NH_3 용액을 천천히 적가시켜 pH 8~9로 조절하여 공침전물을 생성한 다음, 이를 H_2O 를 이용하여 3회 세척하여 110℃의 오븐에서 건조한 후, 480℃의 오븐(furnace)에서 3 시간 동안 소성시켜서 제조하였다. 그리고, 2-니트로프로판의 수율은 35.32 %를 나타냈다.

[0041] 실시예 9

[0042] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 $TiO_2-La_2O_3$ 로 표시되는 촉매를 사용하였다. 상기 $TiO_2-La_2O_3$ 로 표시되는 촉매는 TiO_2 의 전구체인 $TiCl_4$ 24.89 ml를 ice- H_2O 100 ml에 용해시킨 용액과 La_2O_3 의 전구체인 $La_2O_3 \cdot xH_2O$ 5.84 g을 H_2O 50 ml에 용해시킨 용액을 혼합하여 반응하고, 침전제인 28% NH_3 용액을 천천히 적가시켜 pH 8~9로 조절하여 공침전물을 생성한 다음, 이를 H_2O 를 이용하여 3회 세척하여 110℃의 오븐에서 건조한 후, 480℃의 오븐(furnace)에서 3 시간 동안 소성시켜서 제조하였다. 그리고, 2-니트로프로판의 수율은

33.92 %를 나타냈다.

[0043] 실시예 10

[0044] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 TiO_2 - MoO_3 로 표시되는 촉매를 사용하였다. 상기 TiO_2 - MoO_3 로 표시되는 촉매는 TiO_2 의 전구체인 $TiCl_4$ 31 ml를 ice- H_2O 60 ml에 용해시킨 용액과 MoO_3 의 전구체인 $(NH_4)_2MoO_4$ 12.3 g을 H_2O 500 ml에 용해시킨 용액을 혼합하여 반응하고, 침전제인 28% NH_3 용액을 천천히 적가시켜 pH 8~9로 조절하여 공침전물을 생성한 다음, 이를 H_2O 를 이용하여 3회 세척하여 120℃의 오븐에서 건조한 후, 500℃의 오븐(furnace)에서 3 시간 동안 소성시켜서 제조하였다. 그리고, 2-니트로프로판의 수율은 38.10%를 나타냈다.

[0045] 실시예 11

[0046] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 TiO_2 - ZnO 로 표시되는 촉매를 사용하였다. 상기 TiO_2 - ZnO 로 표시되는 촉매는 TiO_2 의 전구체인 $TiCl_4$ 35 ml를 ice- H_2O 67 ml에 용해시킨 용액과 ZnO 의 전구체인 $ZnCl_2$ 14.8 g을 H_2O 50 ml에 용해시킨 용액을 혼합하여 반응하고, 침전제인 28% NH_3 용액을 천천히 적가시켜 pH 8~9로 조절하여 공침전물을 생성한 다음, 이를 H_2O 를 이용하여 3회 세척하여 120℃의 오븐에서 건조한 후, 500℃의 오븐(furnace)에서 3 시간 동안 소성시켜서 제조하였다. 그리고, 2-니트로프로판의 수율은 37.61%를 나타냈다.

[0047] 실시예 12

[0048] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 TiO_2 - WO_3 로 표시되는 촉매를 사용하였다. 상기 TiO_2 - WO_3 로 표시되는 촉매는 TiO_2 의 전구체인 $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$ 42.6 ml를 ice- H_2O 200 ml에 용해시킨 용액과 WO_3 의 전구체인 WO_3 11.6 g을 HNO_3 36.6 ml에 용해시킨 용액을 혼합하여 반응하고, 침전제인 28% NH_3 용액을 천천히 적가시켜 pH 8~9로 조절하여 공침전물을 생성한 다음, 이를 H_2O 를 이용하여 3회 세척하여 120℃의 오븐에서 건조한 후, 500℃의 오븐(furnace)에서 3 시간 동안 소성시켜서 제조하였다. 그리고, 2-니트로프로판의 수율은 30.53%를 나타냈다.

[0049] 실시예 13

[0050] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 Al^{3+} 로 표면이 개질된 몬모틸로나이트(Al^{3+} -몬모틸로나이트, Al^{3+} -montmorillonite)를 사용하였다. 상기 Al^{3+} -몬모틸로나이트는 0.3 M $Al(NO_3)_3$ 수용액에 몬모틸로나이트 10 g을 첨가하여 70℃에서 8 시간 동안 반응한 후, 이를 H_2O 를 이용하여 3회 세척하여 120℃의 오븐에서 건조시켜서 제조하였다. 그리고, 2-니트로프로판의 수율은 37.54%를 나타냈다.

[0051] 실시예 14

[0052] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 Fe^{3+} 로 표면이 개질된 몬모틸로나이트(Fe^{3+} -몬모틸로나이트, Fe^{3+} -montmorillonite)를 사용하였다. 상기 Fe^{3+} -몬모틸로나이트는 Fe^{3+} 이온의 전구체인 $Fe(NO_3)_3$ 수용액에 몬모틸로나이트 10 g을 첨가하여 70℃에서 8 시간 동안 반응한 후, 이를 H_2O 를 이용하여 3회 세척하여 120℃의 오븐에서 건조시켜서 제조하였다. 그리고, 2-니트로프로판의 수율

은 44.72%를 나타냈다.

[0053] **실시예 15**

[0054] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로는 촉매로는 Zr^{4+} 로 표면이 개질된 몬모릴로나이트(Zr^{4+} -몬모릴로나이트, Zr^{4+} -montmorillonite)를 사용하였다. 상기 Zr^{4+} -몬모릴로나이트는 Zr^{4+} 이온의 전구체인 $ZrO(OH)NO_3$ 수용액에 몬모릴로나이트 10 g을 첨가하여 70°C에서 8 시간 동안 반응한 후, 이를 H_2O 를 이용하여 3 회 세척하여 120°C의 오븐에서 건조시켜서 제조하였다. 그리고, 2-니트로프로판의 수율은 41.49%를 나타냈다.

[0055] **비교예 1**

[0056] 0.36M $NaNO_2$ 60 ml 용액에 Na_2CO_3 2.55 g을 혼합하여 혼합액을 제조한 다음, 상기 혼합액에 2- C_3H_7Br 10 ml, TBAHS(tetrabutylammonium hydrogen sulfate) 1.12 g과 $CHCl_3$ 10 ml의 혼합용액을 투입한 다음, 일정한 속도 (1,500 rev/min)로 교반한 후 유기용매 층을 채취하여 가스크로마토그래피 분석을 수행하였다. 그 결과, 2- $C_3H_7NO_2$ 의 수율은 25.56%였다.

[0057] **비교예 2**

[0058] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, $NaNO_2$ 1.25 g과 DMF 20 ml와 $CH_3(CH_2)_7Br$ 1.95 g 외에 촉매인 Al_2O_3 를 첨가하고 핫플레이트를 이용하여 하기 표 1의 조건에서 니트로화 반응을 수행하였고, 이를 가스크로마토그래피 분석을 수행하였다. 그 결과 $CH_3(CH_2)_7NO_2$ 의 수율이 27.00%였다.

[0059] **비교예 3**

[0060] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, $NaNO_2$ 7.59 g과 CH_4N_2O 8.7 g을 DMF 100 ml에 용해시킨 용액에 2- C_3H_7Br 12.3 g을 첨가한 다음 핫플레이트를 이용하여 하기 표 1의 표시된 조건에서 니트로화 반응을 수행하였고, 이를 가스크로마토그래피 분석을 수행하였다. 그 결과, 2-니트로프로판의 수율이 24.68%였다.

표 1

구 분	촉매 조성	반응 온도 (°C)	반응 시간 (시간)	니트로파라핀 수율 (%)
실시예 1	$H_3PMO_{1.0}O_{4.0}$	25	5	30.20
실시예 2	$Cs_{2.5}H_{0.5}PMO_{1.0}O_{4.0}$			35.34
실시예 3	$Co_{2.5}H_{0.5}PMO_{1.0}O_{4.0}$			32.36
실시예 4	$Cu_{2.5}H_{0.5}PMO_{1.0}O_{4.0}$			32.57
실시예 5	$Hg_{2.5}H_{0.5}PMO_{1.0}O_{4.0}$			33.81
실시예 6	$Pd_{2.5}H_{0.5}PMO_{1.0}O_{4.0}$			34.25
실시예 7	$TiO_2-Al_2O_3$			31.66
실시예 8	TiO_2-ZrO_2			35.37
실시예 9	$TiO_2-La_2O_3$			33.98
실시예 10	TiO_2-MoO_3			38.10
실시예 11	TiO_2-ZnO			37.61
실시예 12	TiO_2-WO_3			30.53
실시예 13	Al ³⁺ -몬모틸로나이트			37.54
실시예 14	Fe ³⁺ -몬모틸로나이트			44.72
실시예 15	Zr ⁴⁺ -몬모틸로나이트			41.49
비교예 1	non-catalyst	70	6	25.56
비교예 2	Al ₂ O ₃	40	5	27.00
비교예 3	non-catalyst	25	5	24.68

[0061]

[0062]

상기 표 1의 결과를 살펴보면, 본 발명인 실시예 1 ~ 15의 방법으로 제조된 니트로파라핀의 수율은 30% 이상을 보였다. 그러나, 더 높은 반응온도에서 수행한 비교예 1 ~ 2의 경우, 수율이 25% 전후로 실시예의 수율과 비교했을 때 상대적으로 매우 저조함을 확인할 수 있다. 또한, 촉매를 사용하지 않은 비교예 3의 경우, 수율이 저조하였다. 이를 통하여, 본 발명의 니트로파라핀 제조방법은 니트로화 반응시 상압 및 낮은 온도에서 반응을 수행하면서도 높은 수율로 니트로파라핀을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 기체상이 아닌 액체상에서 니트로화 반응을 수행하기 때문에 안정적으로 니트로파라핀을 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.