



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월31일
(11) 등록번호 10-1178942
(24) 등록일자 2012년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 201/10 (2006.01) C07C 205/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0025410
(22) 출원일자 2010년03월22일
심사청구일자 2010년03월22일
(65) 공개번호 10-2011-0106156
(43) 공개일자 2011년09월28일
(56) 선행기술조사문헌
EP00134265 A1*
JP56169648 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
장대선
대전광역시 유성구 어은로 57, 122동 502호 (어은동, 한빛아파트)
김정주
충청남도 논산시 부창로29번길 5-1 (부창동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 김종호

(54) 발명의 명칭 **니트로파라핀의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 고체 염기촉매를 이용한 니트로파라핀의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 자세하게 설명을 하면, 특정 고체 염기촉매 하에서, C₂ ~ C₄₀의 탄화수소-할라이드를 니트로화 반응시켜서 니트로파라핀을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 니트로파라핀 제조방법은 니트로화 반응시 기존 기술 대비 저압 및 저온에서 반응을 수행하면서도 높은 수율로 니트로파라핀을 얻을 수 있으며, 촉매의 선택에 따라 니트로파라핀의 수율 조절이 가능하다.

(72) 발명자

고상길

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

송상훈

충청남도 천안시 서북구 직산읍 봉주로 15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1003190820091210060001157310031915200912

부처명 지식경제부

연구사업명 전략기술개발사업

연구과제명 C3계 원료로부터 2-니트로프로판 제조기술(2)

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2009년 10월 01일 ~ 2010년 09년 30일

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

MgO, ZrO₂, CaO 및 ZnO 중에서 선택한 1 종 이상의 고체 염기촉매 하에서, C₂ ~ C₁₀의 직쇄형 또는 분쇄형 알킬기 또는 C₂ ~ C₁₀의 직쇄형 또는 분쇄형 알케닐기의 탄화수소-할라이드와 아질산나트륨을 0.5 ~ 1 : 1의 몰비로 하여 0.01 ~ 10.0 atm 및 10 ~ 50°C의 반응조건으로 액상반응에 의해 니트로화 반응시키는 것을 특징으로 하는 니트로파라핀의 제조방법.

명세서

기술분야

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

배경기술

[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] 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°C 이상의 온도와 높은 압력을 필요로 하는 문제가 있다.

[0005] 또한, 니트로파라핀의 제조에 사용하는 기존의 팔라듐 아세틸아세토네이트(Pd(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 니트로화 반응으로 니트로파라핀을 제조하기 위한 최적의 반응조건을 찾게 되어서 본 발명을 완성하게 되었다.

[0007] 즉, 본 발명은 고체 염기촉매를 이용하여 높은 수율로 니트로파라핀을 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 MgO, ZrO₂, CaO 및 ZnO 중에서 선택한 1 종 이상의 고체 염기촉매 하에서, C₂ ~ C₄₀의 탄화수소-할라이드와 아질산나트륨을 니트로화 반응시키는 니트로파라핀의 제조방법을 그 특징으로 한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 니트로파라핀의 제조방법은 니트로화 반응시 기존 기술 대비 저압 및 저온에서 반응을 수행하면서도 높은 수율의 니트로파라핀을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 촉매의 선택에 따라 니트로파라핀의 제조시간을 단축할 수 있고, 또한 수율 조절이 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하에서는 본 발명을 더욱 자세하게 설명하겠다.

[0011] 본 발명은 고체 염기촉매 하에서, C₂ ~ C₄₀의 탄화수소-할라이드와 아질산나트륨을 니트로화 반응시켜서 니트로파라핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0012] 상기 니트로화 반응은 0.01 ~ 10.0 atm 및 10 ~ 50℃의 반응조건에서, 더욱 바람직하게는 10 ~ 35℃의 반응조건에서 1 ~ 10 시간 동안, 더욱 바람직하게는 1 ~ 5 시간 동안 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 니트로파라핀의 수율이 감소하고 반응시간이 증가하는 문제가 있을 수 있고, 반대로 너무 높으면 생성물이 분해되거나 부산물인 알코올이 과량 생성되는 문제가 있을 수 있다. 또한, 반응시간이 1 시간 미만이면 니트로파라핀의 수율이 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 반응시간이 너무 길면 니트로파라핀이 산화되어 니트로파라핀 외의 부산물이 생성되는 문제가 발생할 수 있다. 이와 같이 본 발명은 고압 및 고온의 니트로화 반응 조건이 요구되던 기존의 니트로파라핀 제조방법과는 달리 저압에서, 그리고 상대적으로 낮은 온도에서 니트로파라핀의 제조가 가능하다. 또한, 제조시간이 짧은 것에 특징이 있다.

[0013] 상기 C₂ ~ C₄₀의 탄화수소-할라이드와 아질산나트륨은 0.5 ~ 2 : 1 몰비, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 1 : 1 몰비가 되도록 사용하는 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 아질산나트륨과 요소(urea)를 용해시킨 용액에 고체 염기촉매를 먼저 첨가한 후, 상기 C₂ ~ C₄₀의 탄화수소-할라이드를 투입하여 반응을 수행하는 것이 좋다. 이는 상기 용액과 고체 염기촉매가 먼저 반응을 하며 아질산나트륨의 NO₂⁻ 그룹이 고체 염기촉매의 표면에 흡착하여 머무르게 되고, 이에 상기의 탄화수소-할라이드를 투입함으로써 인해 탄화수소-할라이드의 할라

이드인 F^- , Cl^- , Br^- 또는 I^- 이온, 더욱 바람직하게는 Br^- 또는 I^- 이온이 고체 염기촉매 표면에 흡착하고 있는 NO_2^- 그룹으로 치환됨으로 인해 촉매를 사용하지 않은 것에 비해 짧은 반응시간에서 니트로파라핀을 제조할 수 있기 때문이다. 요소를 첨가하는 이유는 아질산나트륨의 용해도를 증가시켜서, 부산물의 생성을 줄일 수 있는 효과를 볼 수 있기 때문이며, 첨가량은 DMF 100 중량부를 기준으로 7 ~ 20 중량부, 더욱 바람직하게는 8 ~ 16 중량부가 좋다. 첨가량이 너무 적으면 아질산나트륨의 용해도 증가효과가 미미하며, 첨가량이 20 중량부를 초과하여도 증량에 따른 효과상의 실익이 미미하므로 상기 범위로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0015] 상기 고체 염기촉매는 MgO, ZrO₂, CaO 및 ZnO 중에서 선택한 1 종 이상을 사용하며, Mg, Zr, Ca 및 Zn의 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 이상을 소성하여 얻을 수 있으며, ZrO₂ 는 Zr(NO₃)₄·5H₂O, ZrCO₃, ZrCl₂, ZrCl₄, ZrOCl₂·n(H₂O) 및 Zr(OH)₄ 중에서 선택한 1종 이상을 소성하여, CaO 는 Ca(NO₃)₂, Ca(NO₂)₂, CaCl₂, CaCO₃ 및 Ca(OH)₂ 중에서 선택한 1종 이상을 소성하여, ZnO 는 Zn(NO₃)₂·6H₂O, Zn(NO₃)₂, ZnCO₃, ZnCl₂ 및 Zn(OH)₂ 중에서 선택한 1종 이상을 소성하여, 각각 얻을 수 있다. 소성온도는 500 ~ 1000℃, 더욱 바람직하게는 500 ~ 900℃로 하는 것이 좋은데, 소성온도가 너무 낮으면 고체염기촉매가 생성되지 않는 문제가 있을 수 있고, 너무 높으면 입자가 소결되어 촉매의 활성이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.

[0016] 본 발명의 니트로파라핀의 제조방법에 의하면 저압 및 저온의 반응조건에서도 높은 수율로 니트로파라핀을 제조할 수 있으며, 촉매의 선택에 따라 제조시간의 단축 및 수율 조절이 가능하다.

[0017] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 자세하게 설명하겠는바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0018] [실시예]

[0019] **실시예 1**

[0020] NaNO₂(98.5%, SAMCHUN) 6.9 g과 요소(urea)인 CH₄N₂O(98.0%, SAMCHUN) 8 g을 DMF(C₃H₇NO)(98.0%, SAMCHUN) 100 ml에 용해시킨 용액에 고체 염기촉매인 MgO 0.2 g을 분산시킨 후, 탄화수소-할라이드 물질로 2-C₃H₇Br(99.0% , ACROS) 6.15 g을 첨가한 다음 상압하에서 핫플레이트를 이용하여, 하기 표 1에 표시된 조건에서와 같이 니트로화 반응을 수행하였으며, 니트로화 반응시 용매의 증발을 방지하기위해 냉각장치를 설치하여 니트로파라핀인 2-니트로프로판을 제조하였다. 상기 MgO 촉매는 Mg(NO₃)₂·6H₂O(SAMCHUN)를 600℃에서 3시간동안 소성시켜 사용하였다. 수율은 제조된 니트로파라핀을 용매인 n-헥산을(JUNSEI)에 내부표준액(internal standard)인 2-부탄올(SAMCHUN)과 함께 첨가하여 용해시킨 후, 가스크로마토그래피를 이용하여 정량 분석하여 측정하였다. 측정결과 2-니트로프로판의 수율은 65.99%였다.

[0021] **실시예 2**

[0022] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로 ZrO₂ 0.2 g을 사용하였다. 상기 ZrO₂ 촉매는 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 제조하였다. 2-니트로프로판의 수율은 60.64%를 나타냈다.

[0023] **실시예 3**

[0024] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로 CaO 0.2 g을 사용하였다. 상기 CaO 촉매는 CaO의 전구체인 CaCl₂(SAMCHUN) 15.37 g을 H₂O 150 ml에 용해시킨 후 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 침전, 건조 및

소성 과정을 거쳐 제조하였다. 2-니트로프로판의 수율은 58.50%를 나타냈다.

[0025] 실시예 4

[0026] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매로 ZnO 0.2 g을 사용하였다. 상기 ZnO 촉매는 ZnO의 전구체인 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (DUKSAN) 33.84 g을 H_2O 150 ml에 용해시킨 후 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 침전, 건조 및 소성 과정을 거쳐 제조하였다. 2-니트로프로판의 수율은 57.08%를 나타냈다.

[0027] 실시예 5

[0028] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 탄화수소-할라이드 물질로 $2-C_3H_7I$ (99%, ALDRICH) 8.5 g을 첨가하여 니트로화 반응을 수행하였으며, 이를 가스크로마토그래피를 이용하여 정량 분석하여 측정하였다. 2-니트로프로판의 수율은 78.45%였다.

[0029] 실시예 6

[0030] 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 실시하되, 탄화수소-할라이드 물질로 $2-C_3H_7I$ 8.5 g을 첨가하여 니트로화 반응을 수행하였으며, 이를 가스크로마토그래피를 이용하여 정량 분석하여 측정하였다. 2-니트로프로판의 수율은 76.69%였다.

[0031] 실시예 7

[0032] 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 실시하되, 탄화수소-할라이드 물질로 $2-C_3H_7I$ 8.5 g을 첨가하여 니트로화 반응을 수행하였으며, 이를 가스크로마토그래피를 이용하여 정량 분석하여 측정하였다. 2-니트로프로판의 수율은 73.53%였다.

[0033] 실시예 8

[0034] 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 실시하되, 탄화수소-할라이드 물질로 $2-C_3H_7I$ 8.5 g을 첨가하여 니트로화 반응을 수행하였으며, 이를 가스크로마토그래피를 이용하여 정량 분석하여 측정하였다. 2-니트로프로판의 수율은 69.94%였다.

[0035] 비교예 1

[0036] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 촉매를 첨가하지 않고, 탄화수소-할라이드 물질로 $2-C_3H_7Br$ 6.15 g을 첨가하여 니트로화 반응을 수행하였으며, 이를 가스크로마토그래피를 이용하여 정량 분석하여 측정하였다. 2-니트로프로판의 수율은 26.08%였다.

[0037] 비교예 2

[0038] 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 탄화수소-할라이드 물질로 $2-C_3H_7I$ 8.5 g을 첨가하여 니트로화 반응을 수행하였으며, 이를 가스크로마토그래피를 이용하여 정량 분석하여 측정하였다. 2-니트로프로판의 수율은 38.72%였다.

표 1

[0039]

구 분	탄화수소-할라이드	촉매조성	반응온도 (°C)	반응시간 (h)	니트로파라핀 수율 (%)
실시예 1	2-C ₃ H ₇ Br	MgO	25	5	65.99
실시예 2		ZrO ₂		5	60.64
실시예 3		CaO		5	58.50
실시예 4		ZnO		5	57.08
실시예 5	2-C ₃ H ₇ I	MgO		2	78.45
실시예 6		ZrO ₂		2	76.69
실시예 7		CaO		2	73.53
실시예 8		ZnO		2	69.94
비교예 1	2-C ₃ H ₇ Br	non-catalyst	40	5	26.08
비교예 2	2-C ₃ H ₇ I	non-catalyst	40	2	38.72

[0040]

상기 표 1의 결과에서 보이듯이, 본 발명인 실시예 1 ~ 8의 방법으로 제조된 니트로파라핀의 수율은 상압하에서 반응시켰음에도 55 ~ 80%의 수율을 보였다. 그러나, 촉매를 사용하지 않은 비교예 1 ~ 2의 경우 수율이 40% 이하로 본 발명보다 낮게 나왔으며, 반응온도가 더 높았음에도 수율이 저조하였다.

[0041]

이를 통하여, 본 발명의 니트로파라핀 제조방법에 의하면 상압 및 낮은 온도에서 니트로화 반응을 수행하여도 높은 수율로 니트로파라핀을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 기체상이 아닌 액체상에서 니트로화 반응을 수행하기 때문에 안정적으로 니트로파라핀을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.