

이산화질소-오존을 이용한 니트로화 반응의 Scale-up 연구

조진구·김영태·성시영*·정규현*·이본수*·김영규·이윤식†

서울대학교 공과대학 응용화학부, *인하대학교 이과대학 화학과
(1999년 4월 7일 접수, 1999년 9월 21일 채택)

A Study on the Scale-up Test for the Nitration Process using NO₂-O₃

Jin-Ku Cho, Young-Tae Kim, Si-Young Sung*, Kyoo-Hyun Chung*, Bon-Su Lee*, Young Gyu Kim, and Yoon-Sik Lee†

Division of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received April 7, 1999; accepted September 21, 1999)

요약: 기존의 혼산 공정으로 방향족 니트로 화합물을 얻는 방법은 묽은 황산이 주성분인 폐산을 처리해야 한다. 폐황산이 발생하지 않는 질산, 이산화질소와 오존을 사용하는 새로운 니트로화 공정을 3 mol 규모로 시험하였다. 디클로로에탄, *p*-니트로톨루엔 3 mol과 질산 6 mol의 혼합용액에 이산화질소 14.3 mol을 3회에 나누어 투입하고 오존을 0.871 mol/h의 유속으로 주입시키면 5.5시간만에 97% 이상의 전환율을 보였다. 이 방법은 일부 방향족 화합물의 니트로화 반응에서 기존의 혼산 공정을 대체할 수 있을 것이다.

Abstract: The well-known mixed-acid process for the aromatic nitration requires subsequent separation of spent acid, mainly dilute sulfuric acid. A novel nitration process using HNO₃-NO₂-O₃ was tested in a small pilot scale with 3 mol of *p*-nitrotoluene. Nitrogen dioxide(14.3 mol) was added three times in parts into the solution of *p*-nitrotoluene and HNO₃(6 mol) in dichloroethane. The nitration proceeded to more than 97% conversion within 5.5 h using 0.871 mol/h of ozone. As a clean process of aromatic nitration, this method is expected to replace the present process which causes the environmental problems.

Keywords: aromatic nitration, ozone, nitrogen dioxide, scale-up

1. 서 론

방향족 화합물의 니트로화 반응은 정밀화학 제품을 생산하는 중요한 공정이다. 방향족 니트로화합물은 국내에서 상당부분 생산하고 있으며 수입도 많이 하고 있다. 최근에 폴리우레탄 제조의 단량체인 4,4'-메틸렌비스페닐이소시아네이트(MDI)나 톨루엔 디이소시아네이트(TDI)의 수요 증대에 따라 기초원료인 니트로벤젠이나 디니트로톨루엔 등의 생산이 많이 이루어지고 있다.

방향족 화합물의 니트로화 공정은 방향족 화합물의 반응성과 제품에 따라 여러 가지 방법이 있으나 가장 널리 사용되고 있는 것은 진한 질산과 진한 황산을 혼합하여 사용하는 혼산 공정이다[1]. 이 방법을 이용하면 간단하게 방향족 니트로화합물을 얻을 수 있으나 묽은 황산이 주성분인 폐산이 다량 발생하며, 부반응에 의해 페놀 유도체도 일부 생성되어 환경오염 측면에서 심각한 문제로 대두되고 있다.

폐산 발생을 완화시키기 위하여 그동안 고체상태의 산을 이용하거나 N₂O₅, NO/NO₂, NO₂/O₃/Fe(acac)₃ 등을 이용한 연구가 시도되었으나 아직 공업화가 된 것은 없다[2-4]. 이본수 등은 이산화질소와 오존에 질산을 첨가하여 클로로벤젠의 니트로화 반응을 실험실 규모로 연구한 바 있으며[5], 조진구 등은 이 방법을 톨루엔에 적용하여 실험실적 규모의 니트로화 반응을 연구한 바 있다[6]. 본 연구에서는 이 방법의 공업화 가능성을 타진하기 위하여 *p*-니트로

톨루엔을 니트로화하여 TDI의 원료로 사용되고 있는 2,4-디니트로톨루엔을 공업적으로 생산하기 위한 scale-up 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

오존발생기는 Fischer 사의 OZ-502와 OZ-505를 사용하였고 오존발생기의 표준화는 기존 문헌의 방법을 이용하였다[5,6]. 기체크로마토그래피는 HP-5(5% Ph Me Silicone, 10 m×2.65 μm film thickness)를 사용하였으며 검출기는 flame ionization detector(FID)를 사용하였다. 검출된 피크들은 영인과학의 D520B Computing integrator와 도남시스템의 dsCHROM software를 이용하여 정량화하였다. 톨루엔, *p*-니트로톨루엔(PNT), 2,4-디니트로톨루엔(2,4-DNT), 2,6-디니트로톨루엔(2,6-DNT), 3,4-디니트로톨루엔(3,4-DNT)과 디클로로에탄은 모두 Aldrich 사의 제품을 사용하였다. 기체크로마토그래피와 오존발생기에 사용한 질소, 수소, 산소는 순도 99.9% 이상을 이용하였다.

2.2. 니트로화 반응

p-니트로톨루엔(PNT)을 디클로로에탄에 녹인 다음 반응기에 주입하였다. 이산화질소는 액화시켜 오존을 주입하기 전에 반응기에 미리 넣거나 혹은 반응 중간 중간에 수회 나누어 첨가하였다. 오존량은 산소의 유량과 오존발생기의 전압으로부터 미리 표준화된 그래프를 사용하여 계산하였다. 반응온도는 이산화질소의 끓는점(21

† 주 저자 (e-mail: ysllee@snu.ac.kr)

℃)을 고려하여 대부분 0 ℃에서 출발하였으며 반응도중 얼음증탕이나 냉각기를 이용하여 가능한 한 10 ℃ 이하로 유지시켰다.

질산/이산화질소/오존을 이용하는 실험실 규모의 톨루엔의 니트로화 반응에서는 3당량의 이산화질소가 요구되었는데[6], 본 연구에서는 scale-up에 따른 오존 유속의 증가로 인한 미반응 이산화질소의 손실을 최소화하기 위하여, 반응초기에 이산화질소를 한번에 투입하지 않고 분산 투입하였다. 분산 투입시키는 반응용액 내의 이산화질소가 거의 소모되는 시점이 가장 적절하다고 판단되어 반응 초기에 넣어준 이산화질소의 당량과 scale-up 정도에 따라 2차 투입시기를 기체크로마토그래피 분석 결과를 이용하여 결정하였다. 따라서, 처음 2당량의 이산화질소를 넣어 준 0.5 mol scale 반응과 3.0 mol scale(pilot) 반응은 각각 1.5시간과 2시간 후에 이산화질소를 2차 투입하였고, 3당량의 이산화질소를 넣어준 2.0 mol scale 반응은 4시간 후에 2차 투입을 실시하였다. 한편 이산화질소가 다 소모되면 용액이 진한 갈색에서 노란색으로 변하는 것을 발견하여 용액의 색이 변할 때 이산화질소를 더 첨가하는 방식으로도 실험을 수행하였다. 시간에 따른 반응 진척도를 알아보기 위해 반응혼합물을 분취하여 직접 크로마토그래피로 분석하거나 혹은 분취된 반응혼합물에 질소를 수분간 통과시킨 다음 탄산나트륨 수용액을 가하여 중화시킨 후 유기층을 분리하여 기체크로마토그래피로 반응물을 분석하였다.

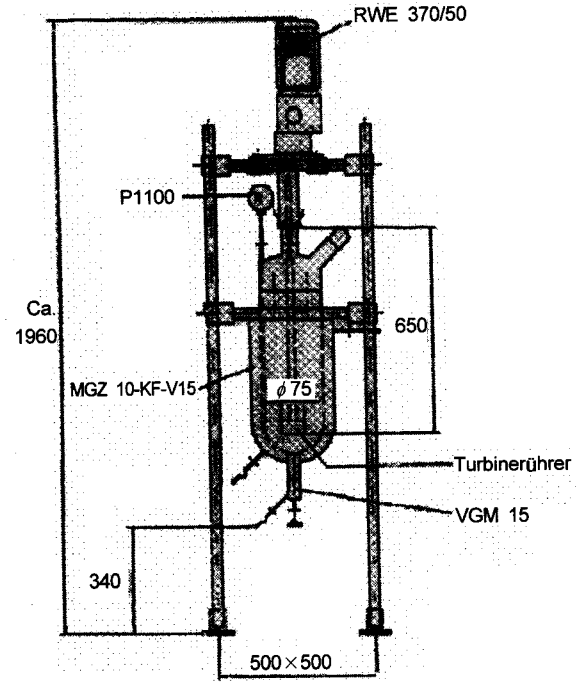


Figure 1. 10L reactor.

2.2.1. 니트로화 반응 - 0.5 mol scale

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 등근바닥 플라스크에 디클로로에탄(700 mL)을 넣고 PNT(68.5 g, 0.5 mol)를 녹인 후 99% 진한 질산(63.6 g, 1.0 mol)과 이산화질소(46.0 g, 1.0 mol)를 넣고 오존을 7.0 g(0.146 mol)/h 유속으로 투입하여 반응을 진행시켰다. 반응시간 1.5시간이 지난 후 이산화질소 23.0 g(0.5 mol), 다시 1시간 지난 후 이산화질소 23.0 g(0.5 mol), 다시 30분이 지난 후 이산화질소 11.5 g(0.25 mol)을 더 넣어준 다음 30분간 더 교반하여 2,4-디니트로톨루엔을 97% 이상 수율로 얻었다.

2.2.2. 니트로화 반응 - 오존주입 방법의 개선

드라이아이스 냉각기를 설치한 4구 등근바닥 플라스크에 2개의 오존 주입구를 이용하여 전과 동일한 규모로 반응을 진행시켰다. 다만 이산화질소의 추가 주입은 아래와 같다. 반응시작 1.5시간 후 이산화질소 23.0 g(0.5 mol), 다시 1시간 후 이산화질소 23.0 g(0.5 mol)를 더 넣어준 다음 30분간 더 교반한 후 반응을 종결시켰다.

2.2.3. 니트로화 반응 - 2.0 mol scale

얼음냉각기를 설치한 4구 등근바닥 플라스크에 디클로로에탄 (700 mL)을 넣고 PNT(274 g, 2.0 mol)를 녹인 후 99% 진한질산 (255 g, 4.00 mol)을 넣었다. 이때 온도가 3 ℃에서 7 ℃로 약간 상승하였다. 여기에 액화 이산화질소 276 g(6.0 mol)을 넣고 오존을 7.0 g(0.146 mol)/h 유속으로 투입하였다. 4시간 후 이산화질소 92.0 g(2.0 mol)을 더 넣어 주고 5시간 더 교반하였다.

2.2.4. 니트로화 반응 - 3.0 mol scale

냉각기와 교반축이 설치된 10 L pilot 반응기(Figure 1)에 디클로로에탄(4.2 L)을 넣고 PNT(414 g, 3.0 mol)를 녹였다. 이 용액에 99% 질산(477 g, 7.50 mol)과 이산화질소(285 g, 6.20 mol)를 차례로 주입시키고 오존을 41.8 g(0.871 mol)/h 유속으로 투입하였다. 오존의 주입 방법은 다음과 같다. 주입구 쪽이 유리로 막혀있는 직경 1 cm의 테프론 튜브에 단위시간 당 주입되는 오존의 양을 고려하여 튜브에 구멍을 뚫어 반응 용액 내로 분산시켰다. 이 때 전체 구멍들의 단면적의 합은 $1/4\pi cm^2(1/2 \times 1/2 cm \times \pi)$ 가 되게 조

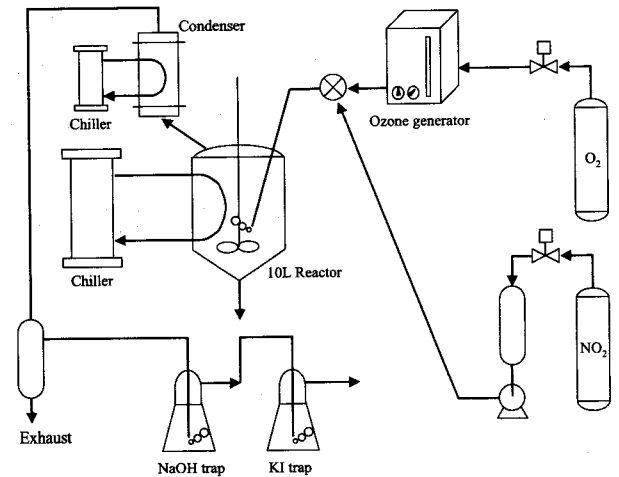


Figure 2. Diagram of the small pilot scale reaction.

절하였다. 반응 중 교반 속도는 200~300 rpm을 유지하였다. 2시간 후 이산화질소 262 g(5.7 mol), 다시 2.5시간 후 이산화질소 110 g(2.39 mol)을 각각 더 넣어주고 1시간 더 교반후 반응을 종결시켰다.

3. 결과 및 고찰

질산/이산화질소/오존을 함께 이용한 실험실적 규모의 니트로화 반응은 클로로벤젠과 톨루엔에 대하여 각각 이미 보고된 바 있다 [5,6]. 본 논문에서는 이 반응의 scale-up 연구 대상물질로서 반응 속도가 너무 빠르거나 느리지 않으며, 실질적으로 이용가치가 높은 방향족 화합물을 선택하였다. 또한 니트로화에 의해 하나의 생성물만 얻을 수 있는 출발 물질로서 PNT를 선택하였다. 용매로는 기존의 문헌에서는 주로 디클로로메탄이나 사염화탄소를 사용하였으

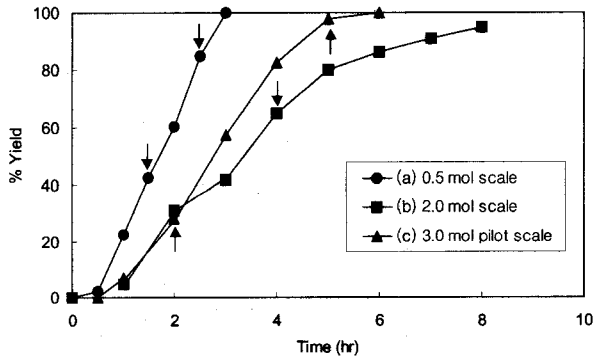


Figure 3. Plot of %yield vs reaction time (a) in 0.5 mol scale, (b) in 2.0 mol scale, and (c) in 3.0 mol pilot scale (→ : addition of NO_2).

나 반응속도를 떨어뜨리지 않는 범위 내에서 인체에 피해가 적으며 비교적 무해한 디클로로메탄으로 바꾸어 사용하였다. 질산과 이산화질소 사용량은 기존문헌을 참조하여 당량보다 과량 사용하였으며[6], 오존의 유속은 각 오존발생기의 최적조건을 이용하여 조절하였다.

3.1. 실험실 규모의 니트로화 반응 결과

실험실 규모에 해당하는 0.5 mol의 PNT를 니트로화 시킨 결과 기존의 클로로벤젠이나 톨루엔의 니트로화반응과 비슷한 양상을 얻었다[5,6]. 즉, *o*-니트로클로로벤젠(ONCB)이나 *p*-니트로클로로벤젠(PNCB)의 반응에서는 초기의 반응속도가 느렸으며 반응 중간 이후 반응속도가 증가하는 sigmoidal 형태였는데, Figure 3(a)에서 보는 것처럼 PNT 경우에도 초기의 반응속도가 느린 것은 상기한 경우와 같으나 그 이후는 거의 직선적으로 반응이 진행되었다. 또한 오존의 주입구를 두 개 사용할 때가 한 개 사용할 때보다 반응이 3시간에서 2.5시간으로 빠른 것을 볼 때 오존의 효과적인 분산도 반응속도에 기여한 것으로 예상된다.

한편 같은 부피의 용매(700 mL)에 PNT를 4배 녹여 반응시킨 경우(2.0 mol scale), 오존 유속을 일정하게 하였기 때문에 오존 주입 양이 반응속도를 결정하게 되어 반응속도는 증가하지 않았다. 오히려 같은 크기의 반응기를 사용하였기 때문에 오존의 흐름에 의한 용존 이산화질소의 손실이 커져 Figure 3(b)에서처럼 반응속도가 줄어들었다. 더욱이 초기에 주입하는 이산화질소의 양을 2당량에서 3당량으로 늘려 짧은 대신 주입 시기를 1.5시간에서 4시간으로 늦춘 것이 반응속도가 감소하게 된 주 요인으로 여겨진다.

3.2. 소규모 pilot 실험 결과

10L급의 pilot 실험을 하기 위해 상당한 규모의 오존발생기가 필요하였다. 또한 시약급 이산화질소가 고가이기 때문에 pilot 실험의 규모를 키우는데 한계가 있었다. 따라서 본 연구에서는 오존발생기로 OZ-502 대신에 용량이 큰 OZ-505를 사용하였으며 산소를 560 L/h 유속으로 주입하여 오존의 유속을 0.871 mol/h로 조절하였다. 또한 본 연구에서 사용한 10L급 반응기는 오존의 주입구가 하나 뿐이었기 때문에 오존이 주입될 때 오존과 용매가 맞는 전체 표면적을 실험실 규모의 분울에 맞춰 늘려주어 오존의 주입 압력을 낮추었다. 그 이유는 실험실에서 반응물의 양을 4배로 늘렸으나 용매 양을 일정하게 한 경우, 오존도 4배 주입되기 때문에 반응용기 밖으로 밀려나온 이산화질소가 상당량에 달하였기 때문에 이를 최소화하기 위해서이다.

Figure 3(c)에서 본 것처럼 PNT의 니트로화 반응은 소규모

pilot 시험에서도 실험실 결과와 동일한 양상을 보이며 성공적으로 진행되었음을 알 수 있었다. 또한 Figure 3(a)에서 명확하지 않았던 sigmoidal curve 양상도 이 곳에서는 좀 더 명확히 보였다. 따라서 scale-up의 반응도 초기에는 느리게 진행되며 중반이후에는 빨라짐을 알 수 있었다. 이 반응도 ONCB나 PNCB의 니트로화 반응에서처럼 오존이 주입되면서 초기에 여러 형태의 질소산화물이 형성되고 주로 이를 이용하여 니트로화 반응이 진행되지만, 반응 진행 정도에 따라 질산 농도가 어느 정도 이상 도달하면 질산에 의한 니트로화 반응도 진행되기 때문이다.

3.4. Scale-up과 실험실 규모의 반응 결과 비교

질산/이산화질소/오존을 이용한 니트로화 반응에서 10 mmol의 니트로톨루엔을 출발물질로 사용한 경우 사염화탄소 용매 하에서 시간당 1.5당량의 유속으로 오존을 불어넣을 때 3당량의 질산과 3당량의 이산화질소로부터 1시간 이내에 98% 이상 디니트로톨루엔으로 반응이 진행된 바 있다[6]. 그러나, 본 연구에서 수행한 scale-up 실험은 오존발생기의 용량 때문에 시간당 주입되는 오존의 양을 다른 반응물들과 비례적으로 늘리는데 한계가 있기 때문에 오존의 양이 속도를 결정하는 요인으로 작용하여 실험실 규모의 반응에 비해 반응속도는 늦어질 것으로 예상되었다.

또한, 기질인 PNT를 실험실 규모보다 50배 이상 사용하였기 때문에 실제 반응에 들어간 반응물들의 당량과는 별도로 반응기의 구조와 혼합 방법, 각 시료들의 주입방법, 반응물의 농도, 열전달 문제 등에 따라 반응 결과와 반응 속도가 영향을 받을 것으로 여겨졌다. 더욱이 본 실험에서는 산업화를 위한 요구 조건을 만족시키기 위해 휘발성이 적은 용매인 1,2-디클로로메탄을 사용한 것도 기존 실험에서 용매로 사용되었던 디클로로메탄과 사염화탄소와 비교하여 다른 양상을 보일 수도 있을 것으로 예상되었다.

실제로 시간당 같은 양의 오존을 주입하더라도 넓은 면적으로 주입하는 것이 훨씬 효과적으로 반응을 진행시킬 수 있었으며, 이산화질소는 초기에 필요한 전체 당량을 한번에 넣는 것보다 단계적으로 조금씩 주입하는 것이 훨씬 효과적이었는데, 이것은 오존의 유속이 커짐에 따라 미반응 이산화질소가 오존과 함께 밖으로 빠져 나오는 것을 최소화할 수 있었기 때문으로 생각된다.

10L 규모로 수행한 소규모 pilot 실험에서 반응 속도는 실험실 규모 scale-up 반응에 비해 조금 느려졌다. 이러한 현상은 scale-up에 따라 반응기의 모양과 혼합 방법의 변화로 인한 차이와 함께 절대적으로 늘어난 오존의 유속이 이산화질소의 손실을 증가시켜 나타난 것으로 여겨진다.

1,2-디클로로메탄은 디클로로메탄과 사염화탄소에 비하여 끓는 점이 높아 용매의 회수시 불리한 점이 있지만, 환경 친화적인 측면을 고려할 때 휘발성이 큰 유독물질의 사용이 제한되는 현실점에서 실제 산업화에 적용되기에 보다 적합한 용매로 생각된다. 본 scale-up 실험에서는 이러한 점을 감안하여 용매를 기존의 디클로로메탄 또는 사염화탄소 대신 1,2-디클로로메탄을 사용하였는데, 기존 용매들과 비교하여 PNT와 질산, 그리고 이산화질소에 대한 용해도의 차이는 없었고, 반응성에도 그다지 큰 영향을 주지 않았다.

3.5. 용매의 회수와 후처리

질산/이산화질소/오존을 사용한 니트로화 반응이 경제성을 갖기 위해서는 초과 사용된 질산과 이산화질소, 그리고 용매를 회수할 수 있는 적절한 방법도 강구되어야 한다. 본 실험이 종결된 후 실험실 규모의 후처리 과정에서 반응 후 생성되는 묽은 질산을 유기층으로부터 분리하여 따로 얻을 수 있었고, 유기층은 상압 증류하여 질산과 이산화질소가 일부 포함된 용매를 97%까지 회수하였고 다음 니트로화 반응에 이 용매를 재사용할 수 있었다. 이로써 용매

및 질산은 회수하여 다음 니트로화 공정에 사용 가능함을 보여주었다.

4. 결 론

질산/이산화질소/오존을 이용한 방향족 화합물의 니트로화 반응을 3 mol 규모로 성공적으로 수행하였다. 그러나, 규모가 큰 실험에서는 오존을 효과적으로 주입시키는 방법이 요망되며, 고가의 이산화질소와 오존발생기의 용량 때문에 pilot 시험 규모를 크게 늘리는 것이 한계가 있었다. 한편, 국내에서도 대용량의 오존발생기를 사용하고, 산소가 아닌 공기를 사용한다면 오존을 값싸게 제조할 수 있고, 이산화질소는 질산 공장의 중간체로서 직접 공급받을 수 있기 때문에 기존의 질산-황산의 혼산법에 비해 저렴한 비용으로 니트로화시킬 수도 있을 것이다. 또한, 황산 사용으로 인한 폐산을 발생시키지 않으므로 막대한 폐수 처리 비용도 절감할 수 있기 때문에 이 공정은 기존의 질산과 황산의 혼산 공정을 대체할 수 있는 환경 친화적인 공정이 될 수 있을 것이다.

감 사

본 연구는 환경부 G-7 환경공학기술개발사업 연구지원비와 인하대학교 1997년 교내연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다. 또한 pilot 시험을 할 수 있도록 배려해 주신 최종류, 김충렬 박사님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. R. Word, *Chem. In Britain*, 15, 297 (1979).
2. for references, see: G. A. Olah, R. R. Malhotra, and S. C. Norang, "Nitration, Methods and Mechanisms", pp. 9-116, VCH, New York (1989).
3. L. F. Albright, R. V. C. Carr, and R. J. Schmitt, "Nitration", 104-121, ACS, Washington, DC (1996).
4. H. Suzuki, S. Yonezawa, N. Nonoyama, and T. Mori, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 19, 2385 (1996).
5. 이본수, 정규현, 이원희, 김영수, 김태영, "이산화질소-오존을 이용한 클로로벤젠의 니트로화 반응", *공업화학*, 7, 530 (1996).
6. 조진구, 김영태, 김영규, 이윤식, "이산화질소-오존을 이용한 톨루엔의 니트로화 반응", *공업화학*, 9, 1085 (1998).