

포타슘디나이트라아마이드의 합성에 대한 술폰산칼륨의 영향 연구

김우람 · 황산 · 권윤자 · 조영민[†] · 박영철¹

경희대학교 공과대학 환경공학과

¹미래추진기술센터, 국방과학연구소

(2013년 2월 5일 접수; 2013년 3월 22일 수정; 2013년 3월 24일 채택)

Effects of Potassium Sulfamate on Synthesis of Potassium Dinitramide

Woo-Ram Kim · Shan Huang · Youn-Ja Kwon · Young-Min Jo[†] · Young-Chul Park¹

*Dept. of Environmental Science and Engineering, College of Engineering, Kyung Hee University,
Seocheon-dong 1, Yongin-Si, Gyeonggi-Do, 446-701, South Korea*

*¹ Institute Advanced Propulsion Technology Center, Agency for Defense Development,
Daejeon, 305-600, South Korea*

(Received February 5, 2013 ; Revised March 22, 2013 ; Accepted March 24, 2013)

Abstract : Ammonium dinitramide (AND) is one of the most promising oxidizers in propellants without chlorinated pollution to the atmosphere in these days. Potassium sulfamate (PS) is a key substance in ADN synthesis as forming nitrates such as $-N(NO_2)_2$. In this paper, potassium sulfamate as a starting material for ADN synthesis was prepared in a lab scale through crystallization with ethanol solvent, and observed the effects on the yield and purity of KDN. The prepared potassium sulfamates were analyzed using FE-SEM, XRD, BET and TGA-DSC. The lab-made PS, which was ground to 20 μ m showed more beneficial than a commercial product achieving high yield and purity of the synthesized KDN. It would be associated closely with crystallinity, porosity and pore size of prepared PS.

Keywords : ammonium dinitramide, potassium sulfamate, nitration, inorganic synthesis

1. 서론

고체추진제 분야에서 고효율의 과염소산 암모늄(ammonium perchlorate, AP)은 가장 활발하게 사용되는 고에너지 물질 가운데 하나이다 [1]. 그러나 연소시 발생하는 염소성분의 배기물질은 환경을 악화시키고, 특히 오존층 파괴를 유발할 뿐만 아니라 대기의 산성화를 촉진할 수 있다. 또

한 발사위치가 쉽게 발견될 수 있는 흰색의 연기를 남길 수 있는 치명적인 약점이 있다 [2]. 이러한 문제점을 보완하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있고, 암모늄디나이트라아마이드(ammonium dinitramide; ADN)도 환경친화적인 새로운 고 에너지 물질로 비교적 최근 개발되었다 [3~5]. 에너지 효율도 기존의 AP 기초 추진제보다 더 높기 때문에 우주선의 추력을 약 8% 가량 증가시킬 수 있다는 연구결과도 있다 [6].

이러한 ADN을 합성하는데 있어서 유용한 공정은 유기합성과 무기공정이다. 유기합성공정은

[†]교신저자 (E-mail : ymjo@khu.ac.kr)

디나이트라미드 산을 이용하는데, 매우 강한 산화물질로서 N_2O_5 나 NO_2BF_4 을 활용하기도 한다. 그러나 가격이 매우 높고, 합성수율이 충분히 높지만 대용량 제조로서는 적절치 않은 것으로 알려져 있다 [7~8]. Langlet 등[9~10]은 ADN을 합성하는데 있어서 숄팜산을 이용하는 무기공정을 제안하였지만, 수율이 낮고, 일정치 못한 단점을 지니고 있다. Nazeri 등[11]은 황산과 질산의 비 및 니트로화 반응의 시간에 초점을 맞춰 합성수율을 향상시키는 연구를 진행하였다. 이러한 ADN을 합성하는 과정에서 추출되는 KDN의 수율과 특성은 궁극적으로 AND의 최종수율을 결정하는 중요한 중간생성물이다. 그러므로 본 연구는 Langlet의 방법을 면밀히 검토하고, 초기 시작물질로서 숄팜산칼륨에 따른 KDN의 수율에 대하여 연구하였다.

2. 실험

본 연구에서는 숄팜산칼륨 (NH_2SO_3K , Tokyo chemical industry Co., Ltd)과 설파믹산 (NH_2SO_3H , assay>99%, DAEJUNG CHEMICALS & METALS Co., Ltd), 고순도 황산 (98%, SAMCHUN PURE CHEMICAL Co., Ltd) 과 발연질산 (assay>99.5%, Sigma-Aldrich Co., Ltd), 그리고 수산화칼륨과 일반 유기용매로 2-propanol, acetone, petroleum ether, and ethanol (DAEJUNG CHEMICALS & METALS Co., Ltd)을 사용하였다.

시료분석기기로는 가시광선-자외선분광법 (UV-Vis-NIR, CARY, USA)을 통해 합성 반응물들로 부터 생성되는 ADN의 농도를 측정하였고, 열중량분석법-시차주사열계 (TGA-DSC, STA N-1000, SCINCO, Japan)를 통해 열안정성 및 조성물의 구성과 관련된 열적현상을 알아보기 위한 무게변화와 온도에 따른 열분해특성을 고찰하였다. 위 TGA-DSC분석은 고순도 질소하에서 알루미늄 용기를 이용하여 분석을 진행하였고, 각각의 모든 시료는 대략 5-10 mg을 사용하였다. 적외선분광법 (FT-IR (JASCO FTIR-4200 instrument, USA)을 이용하여 합성한 PS및 ADN의 화학적 구조를 확인하였고, 각 입자상 물질의 결정크기는 SEM (전자주사현미경, Steroscan

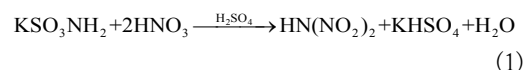
440 (Leica Cambridge)) 과 카메라가 부착된 광학현미경 (BV-NC150, NEXCAM, Korea)으로 비교하였다. 합성물과 구매한 PS의 결정구조를 확인하기 위해서 X-ray회절분석기 (XRD, M18XHF-SRA)를 사용하였고, 고체 입자의 비표면적을 상대비교하기 위해 BET (BEL-SORP max, Japan)를 측정하였다.

2.1 숄팜산칼륨(potassium sulfamate; PS-1) 합성

시험용 숄팜산 칼륨은 문헌에 소개된 기존의 방식에 준하여 설파믹산 (H_2NSO_3H)에 수산화칼륨(KOH)으로 pH를 조절하면서 제조하였다 [12]. 이때, 최종 pH는 7.5가 되도록 하였다. 다음으로, 용매로서의 에탄올에 반응물을 서서히 가하여, 상온에서 30분 이상 충분히 교반하면서 결정상의 숄팜산칼륨을 석출하였다. 생성된 고체를 여과하고, 다시 에탄올로 세척해준 후, 70°C 오븐에서 건조하여 숄팜산칼륨(PS-1)을 얻었다. 이때, 평균적으로 얻어지는 수율은 95% 이상이었다.

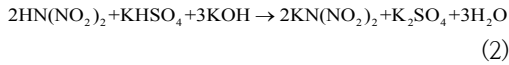
2.2 포타슘디나이트라아마이드 (KDN) 합성

① Nitration process



포타슘디나이트라아마이드의 합성은 반응식 (1)에서 제시한 바와 같이 준비된 숄팜산칼륨에 질산을 가하여 니트로화반응을 시키면서 시작하였다. 니트로화반응은 10°C 이하에서 이루어지도록 하였고, 냉각 bath에 드라이 아이스와 메틸렌클로라이드를 혼합하여 반응물을 -45°C로 냉각한 후, 숄팜산칼륨을 조금씩 나누어 고체상태로 반응물에 첨가하였다. 반응이 진행되는 동안 발생하는 부생성물인 $KHSO_4$ 의 과다석출로 인한 반응물 정제현상을 최대한 억제하기 위하여 강하게 교반하면서 반응물이 균일하게 혼합되도록 해주었다. 반응 시작 후, 반응이 진행되는 동안 UV흡광도를 관찰하면서 생성물의 흡수파장인 284 nm 피크가 최대가 되는 시간을 측정하여 반응 완결시간을 결정하였다[13].

② Neutralization process



니트로화반응이 완료된 후, 중화반응을 유도하여 최종적인 KDN을 합성하였다. KOH 수용액을 사용하는 중화반응은 격렬한 발열반응으로서 반응기의 온도가 급상승하는 것을 방지하기 위해, 드라이아이스와 메틸렌클로라이드 용매로 냉각조의 온도를 조절하여 반응물이 0°C를 넘지 않도록 하였다. 또한 차가운 냉각조의 영향으로 수용성 반응물이 얼지 않도록 주의해야하며, pH 2 이후에는 묽은 KOH 수용액으로 중화반응을 진행시켰다. 중화반응이 종료된 후, 옅은 노란색을 띠는 수용액은 vacuum evaporator를 이용하여 최대한 농축한 후, 아세톤 용매로 부생성물염들을 여과해내고, 여과액을 다시 농축하여 2-프로판올을 가하여 중간 생성물인 KDN을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시험용 PS (PS-1, PS-2)의 특성분석

화학적 특성

Fig. 1은 위 합성방법을 통해 얻어진 PS (PS-1)와 구매한 상용 시약인 PS (PS-2)을 FTIR로 분석한 적외선 스펙트럼이다. 이들 PS-1과 PS-2를 문헌에 보고된 표준 술폴산칼륨 (PS-standard)과 비교한 결과 동일한 파장 (3318cm⁻¹, 29;3267cm⁻¹, 38;1546cm⁻¹, 82;1226cm⁻¹, 4;1128cm⁻¹, 42;1057cm⁻¹, 15;966cm⁻¹, 72;810cm⁻¹, 30;596cm⁻¹, 35;588cm⁻¹, 29;563cm⁻¹, 23;502cm⁻¹, 68)에서 피크가 형성됨을 알 수 있었다. 이로부터 합성을 통해 얻어진 PS-1과 상업적인 시약급의 PS-2는 화학적 구조가 동일한 것으로 볼 수 있다. 특히 반응하지 않은 술폴산의 존재여부, 수분의 함량과 기타 불순물로 보일 수 있는 유기물질들은 적외선 스펙트럼 상에서 차이를 보일 수 있는데, 그래프에서 차이를 보이지 않았기 때문에 동일한 화합물의 조성으로 해석할 수 있다.

한편, 이들의 대표적인 적외선 영역에서 흡수 파장과 기능기를 표 1에 요약하였다. 주요 파장에서 나타나는 작용기들은 질소와 수소, 산소와 황의 결합형태를 보여주고 있다. 상대적으로 칼륨의 결합력은 약하고 미세하여 독립된 주요 피크로 관찰되지 않았다.

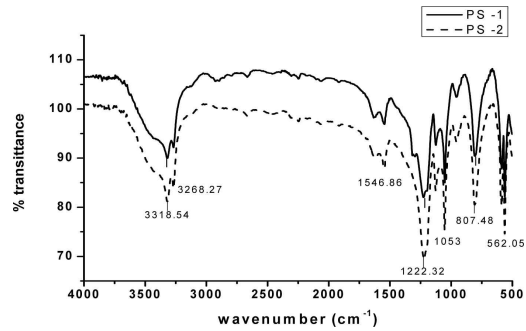


Fig. 1 FT-IR spectrum of potassium sulfamate.

Table 1. Characteristic peaks in FTIR spectrum of PS-1

| Functional group | Wave number(cm ⁻¹) |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| n N-H of NH ₂ ⁻ | 3318 |
| δ N-H | 1546 |
| n _{as} S=O | 1222 |
| n _s S=O | 1053 |
| n _s S-O | 807 |

Fig. 2의 X-ray diffraction(XRD) patterns에 나타난 술폴산칼륨 (PS)들을 살펴보면 모두 동일한 패턴의 결정성 구조를 가지고 있고, 다른 점으로는 PS-1의 경우는 PS-2에 비해 30.4° 에서 더 큰 강도로 결정성을 보이는 경향이 나타났다. 상대적으로 미소 peak의 양이 적은 PS-1이 보다 단순한 화학적 구조로 구성되어 있다고 사료된다. PS-1과 PS-2의 화학적 조성이 같음에도 불구하고, 미소 peak들에 해당하는 21.6, 24.1, 26.4, 28.5, 32.3, 36.0 과 39.1° 등의 차이는 분자내부에서 존재하는 원소들간의 결합각도와 간격에 있어서 약간의 차이가 존재함을 의미한다 [14]. 합성을 통해 얻어진 PS-1과 일반시약 PS-2는 XRD분석결과를 통해 결정구조에 미세한 차이가 있는 것으로 추정되며, 이로부터 분자결합력의 강도에 영향을 주고, 궁극적으로는 PS의 nitration 반응성에 영향을 준다고 볼 수 있다.

물리적 특성

합성을 통해 얻어진 PS-1과 일반시약 PS-2의 표면 형태와 입자의 크기를 알아보기 위해 전자 주사현미경(SEM)을 이용하여 관찰해보았다. Fig. 3과 4에서 나타난 PS 입자들의 표면은 매끄럽고, 외형은 불규칙한 형상을 보이고 있다. PS-1의 경우는 입자크기가 150 μm ~ 520 μm의 분포를

보이고, 고체시료를 조금 더 작고 균일하게 하기 위해 분쇄한 시료는 20 μm 까지 크기가 줄어들었다. 물론 PS-2의 경우도 분쇄한 경우는 입자크기가 PS-1과 큰 차이 없이 감소하였다.

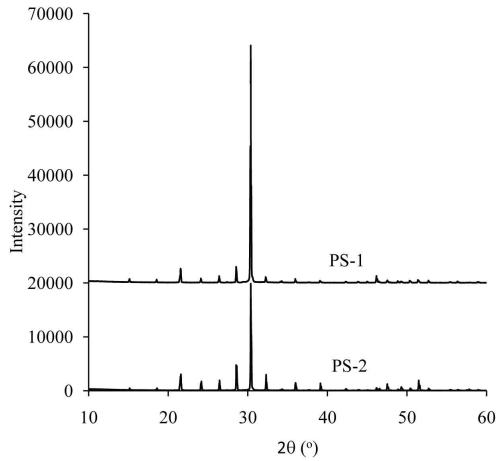


Fig. 2. XRD diffractograms of test potassium sulfamate.

일반적으로 불균일한 반응에서는 반응물의 입자가 작을수록 상대적인 비표면적이 크기 때문에 보다 효과적으로 반응에 참여한다고 볼 수 있지만, 본 연구에서 준비한 두 입자상의 PS의 경우는 그다지 큰 차이를 보이지 않았으므로 명백한 반응성의 차이를 추정하기는 쉽지 않을 것으로 판단된다.

반응물의 비표면적과 표면세공의 크기는 균일, 불균일 반응의 모든 경우에 대하여 반응속도와

밀접한 관련이 있다. 합성을 통해 얻어진 PS-1과 일반시약인 PS-2에 대하여 일반적인 BET 기술인 N_2 흡착법으로 비표면적 값을 측정하였다. PS-1과 PS-2는 각각 $0.26 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 $0.11 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 모두 낮은 비표면적 값을 나타냈다. 이들을 분쇄한 시료 역시 약간 증가하기는 하였지만 $0.65 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 $0.58 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 여전히 낮은 표면적을 보여주었다. 위에서 살펴보았듯이 숯판산칼륨은 매끄러운 표면으로 인하여 상대적인 비표면적은 낮은 값을 나타낸다. 평균 세공크기는 PS-1이 10.1 nm, PS-2가 43.4 nm를 나타냈다. 이러한 세공의 크기가 미세하지만 비표면적 값의 차이를 유발했다고 볼 수 있고, 이는 궁극적으로 반응 효율에도 영향을 미칠 것으로 판단된다. 참고로 화학반응에 보다 직접적으로 작용할 수 있는 meso pore의 부피는 PS-1이 $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ 이었고, PS-2가 $2.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것으로 측정되었다.

충분히 예열하여 건조시킨 PS 시료의 열 특성을 관찰하기 위하여 TGA를 이용하였다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 준비한 두가지 시료는 매우 유사한 열분해특성을 가지고 있었다. 참고문헌에 나타나있는 PS의 열분해 온도는 260°C 이지만, 본 연구에서 얻은 시료의 경우 PS-1은 264.5°C , PS-2는 259.6°C 였다. 따라서 PS-1의 열적 안정성이 약간 더 높다고 할 수 있다. PS-2의 경우 98%의 순도를 보장하고 있는 바, 본 연구에서 제조한 PS-1은 이 보다 약간 더 높은 순도를 가질 것으로 예상된다. 이러한 열분해과정을 통하여 PS는 식 (3)에 나타낸 바와 같이 1차 반응을 통하여 K_2SO_4 , SO_3 and NH_3 등으로 분해되는 것으로 알려져 있다 [15].

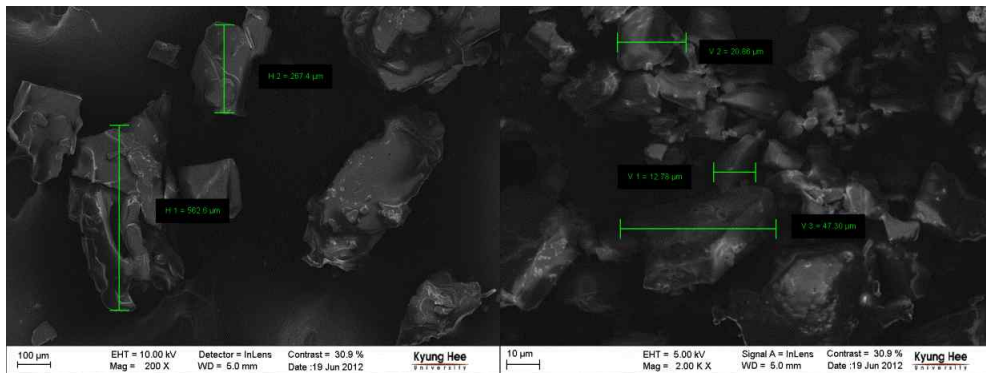


Fig. 3. SEM plates of PS-1 (L: fresh, R: ground).

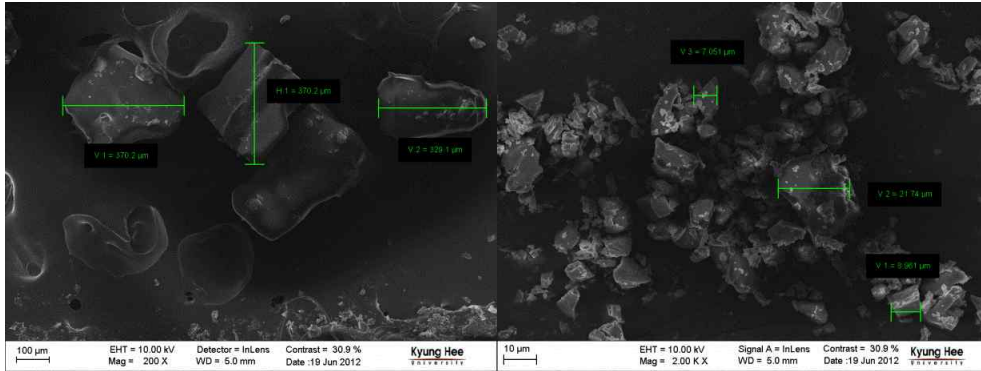
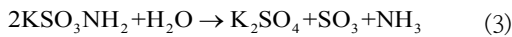


Fig. 4. SEM plates of PS-2 (L: fresh, R: ground).



DSC의 결과(그림 5)에서 보듯이 두 시료가 160°C와 210°C 부근에서 상변화를 일으키는데, 이는 참고문헌에서 고찰되었던 온도와의 거의 일치한다. 즉, 1차 흡열반응은 164°C 에서 발생하였으며, 1차 변환 형태로 숄팜산의 잠재적인 화학적 변화물성에 의한 것으로 알려져 있다. 2차 흡열반응은 212.8°C와 214.3°C 에서 각각 발생하였는데, 숄팜산칼륨의 용융점으로 여겨진다.

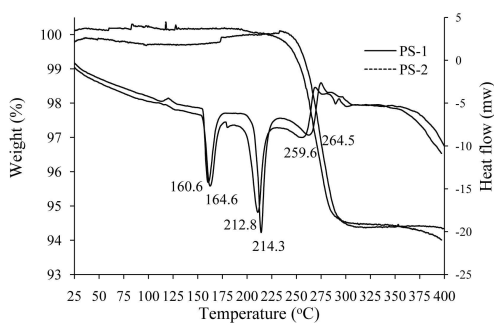


Fig. 5. TGA-DSC traces of test potassium sulfamates.

3.2 포타슘디나이트라미드(KDN) 합성과 특성연구

실험방법에서 기술한 것처럼, 최종 목적 생성물인 ADN은 숄팜산칼륨(PS)의 산 조건하에 발연질산의 니트로화반응과 중화반응을 통해 KDN을 합성하고, 다시 K⁺이온을 NH₄⁺이온으로 전환하여 얻어진다. 이때 중간체인 KDN(potassium

dinitramide)은 안정하게 고체상-염화합물로 얻어낼 수 있기 때문에 숄팜산의 반응 수율과 순도를 측정할 수 있다. KDN이 생성되는 과정은 ADN을 합성하기 전 부생성물을 제거할 수 있는 단계이며, 얻어낸 KDN은 그 자체로 산화제로 사용되고 있기에 중요한 화합물이다. 결과적으로 위 실험을 통해 두 가지 시작물질인 PS-1과 PS-2로부터 얻어진 KDN의 합성수율은 각각 43.28%와 31.76%로서 PS-1의 경우가 훨씬 수율이 높은 것을 알 수 있었다. 동시에, UV흡광도를 통해 비교한 순도는 PS-1이 99.23%, PS-2는 87.39% 결과를 얻어, PS-1을 통한 KDN의 순도가 훨씬 우수하였다. 이는 아마도 PS-1과 PS-2의 시작물질을 제외한 모든 반응조건이 동일한 조건에서, 생성물의 수율과 순도에 큰 차이를 보이는 것은 앞서 분석한 PS 입자의 결정크기, 결정성 및 비표면적 등의 차이로 인해 반응성의 차이로부터 수반된 결과라 볼 수 있다.

다음은 PS-1과 PS-2로부터 합성된 KDN의 열적 성질을 비교하기 위해, TGA-DSC를 분석하여 Fig.6에 나타냈다. PS-1으로부터 합성된 KDN-1은 122°C 에서, KDN-2(PS-2로부터 합성)는 114°C 에서 각각 녹는점을 나타냈다. 또한 KDN-2의 경우는 169°C 와 220°C 에서 두 번의 흡열 peak를 보여주었으며, KDN-1은 220°C 에서만 흡열 peak가 나타났다. 이것은 또한 PS-2로 합성한 KDN-2의 TGA-DSC에서도 KDN-1과 다르게 초기 흡열 peak가 나타난 것과 밀접한 관련이 있으리라 여겨지며, 반응과정에서 발생하는 불순물이 잠재적 요인인 것으로 예측할 수 있다.

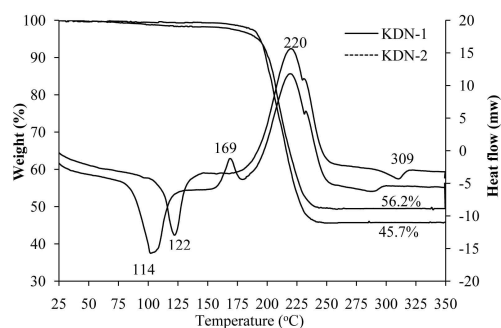


Fig. 6. TGA-DSC traces of potassium dinitramide (KDN) from test potassium sulfamates.

4. 결론

친환경적이며 고에너지 산화제인 암모늄다이아트라아미트(ADN)를 시험합성하기 위해, 출발 물질인 스폴산캡슐(PS-1)을 실험실 규모로 직접 합성하여 적용한 결과, 상업적으로 시판되는 것에 비하여 더 높은 수율과 고순도 품질로 합성하는데 성공하였다. PS-1(실험실 합성)은 PS-2(일반 시약)와 화학적 구조가 동일하고, 물리화학적 성질이 매우 유사하지만, 비표면적과, 세공부피, 결정크기, 결정조성 등 일부 물리적 성질에서 약간의 차이를 나타냈다. 결과적으로 ADN합성공정의 중간생성물인 KDN을 합성하는데 있어서, 스폴산(PS)이 매우 중요한 요인 중 하나임이 밝혀졌다. 아울러 앞서 분석한 미세한 스폴산캡슐(PS)의 물리적 성질이, 본 연구의 불균일 반응을 통한 KDN의 합성연구에서 수율면에서도 13% 정도의 수율 향상과 고순도 생성물을 얻는 결과를 얻었다.

감사의 글

본 연구는 국방과학연구소의 지원사업인 기초연구 (11-01-04-10)과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Mahanta Abhay K. and Devendra P., Recent advances in development of eco-friendly solid composite propellants for rocket propulsion, Res. J. of Chem. & Env., **14(3)**, 43, (2010).
2. Martin R., Green Propellants, Doctoral Thesis, Physical, KTH Chemical Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden, (2010).
3. Nagamachi, M. Y., Oliveira, J. I. S., Kawamoto, A. M. and Dutra, R. C. L., ADN - The new oxidizer around the corner for an environmentally friendly smokeless propellant, J. of Aerospace Tech. and Manag., **1(2)**, 153, (2009).
4. Bottaro J., Penwell P. and Schmitt R., A new oxy anion of nitrogen: The dinitramide anion and its salts, J. Am. Chem. Soc., **119**, 9405, (1997).
5. Rahm M., Malmstrom E. and Eldsater C., Design of an ammonium dinitramide compatible polymer matrix, J. of App. Polymer Sci., **122**, 1, (2011).
6. Talawar M. B., Sivabalan R., Mukundan T., Muthurajan H., Sikder A. K., Gandhe B. R. and Rao A. S., Environmentally compatible next generation green energetic materials, J. Hazard. Mater., **161**, 589, (2009).
7. Liu Q., Wang B. Z., Zhang H. H., Lian P., Wang X. J., Si S. Y., Inorganic synthesis of ADN and its separation and purification, Chinese J. of Energetic Materials, **14(5)**, 433, (2006).
8. Xuemin Wang et al., synthesis of ammonium dinitramide by mixed acid nitration method and discussion on its mechanism, chemical propellants & polymeric materials, **9(1)**, (2011).

9. Langlet A., Method of preparing dinitramidic acid and salts thereof, US patent, WO06099,(1997).
10. Langlet A., Method of preparing dinitramidic acid and salts thereof, US patent, 5976483, (1999).
11. Nazeri E., Synthesis of ammonium dinitramide by nitration of potassium and ammonium sulfamate, Iran. J. Chem. Chem. Eng. **27(1)**, 85, (2008).
12. Haussuhl E. and Haussuhl S., Zeitschrift für kristallographie, Elastic Properties of sulfamic acid and its sulfamates, **210**, 269, (1995).
13. Santhosh G., Venkatachalam S., Kanakavel M. and Ninan K. N., Study on the formation of dinitramide using mixed acid nitrating agents, Indian J. of Chem. Tech., **9**, 223, (2002).
14. Brown C. and Cox E., The crystal structure of potassium sulphamate, J. of the Chem. Soc. 1, (1940).
15. Lobanova A., Il'yasov S. and Sakovich G., Nitramide, Russian Chem. Rev., **79(9)**, 819, (2010).