

알카리금속수산화물을 리용한 N,N-디메틸아세트아미드의 정제공정에 대한 연구

김 용 학

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 주체적인 립장에 튼튼히 서서 과학연구사업을 하여야 합니다. 그리하여 우리 나라의 공업을 주체화하는데서 절실하게 나서는 과학기술적문제들을 풀어야 합니다.》(《김일성전집》 제77권 262페이지)

N,N-디메틸아세트아미드(DMAC)는 디메틸아민과 초산과의 반응이나 디메틸아민과 메틸초산에스테르와의 반응에 의해 제조할수 있다.[2] 그러므로 DMAC를 용매로 리용하는 합성공정들에서는 초산이 항상 존재하며 합성공정에 부정적영향을 주게 된다.[3] 초산의 끓음점은 118.1°C 로서 DMAC의 끓음점(165.5°C)보다 훨씬 낮지만 초산이 있을 때 DMAC가 염기로서 작용하고 초산을 강하게 끌어당기는 수소결합에 의해 DMAC와 초산의 혼합물(공비점 170.3°C)은 성분별로 쉽게 분리되지 않는다.[4]

우리는 알카리금속수산화물을 리용하여 DMAC-초산혼합물로부터 고순도DMAC를 얻기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

기구로는 기체크로마토그래프(《GC-14B》), 3구둥근밀플라스크, 분액깔때기, 증류장치 1조, 실험실용정류장치(리론단수 10단) 1조를, 시약으로는 NaOH(공업순), KOH(공업순), 벤졸(공업순), 크실롤(공업순), DMAC-초산혼합물(80 : 20, 질량비), 증류수를 리용하였다.

9.5질량%의 초산을 포함하는 DMAC용액을 3구둥근밀플라스크에 넣고 KOH(또는 NaOH) 용액(45%)으로 중화한다.(중화온도 35°C) 이때 초산칼리움과 디메틸아세트아미드의 균일용액이 형성된다. 이 용액에 크실롤용매를 넣으면 초산칼리움 48%, 물 30%, DMAC 22%인 혼합층이 형성된다. 이 층을 분액깔때기로 분리하고 크실롤로 두번 세척하면 DMAC의 함량이 5%로 감소된다. 크실롤세척액과 용매는 함께 분별증류하여 143°C 에서 크실롤을 분리하고 166°C , 대기압에서 DMAC를 분리한다. 반응결과 출발원료에 대하여 90%의 DMAC가 회수된다.

회수된 류출물은 실험실용정류장치에서 벤졸과 공비정류되어 고순도의 DMAC로 된다.

이 고순도DMAC를 분취하여 기체크로마토그래프(수송기체 질소, 류속 0.61mL/min , 주입구온도 200°C , 초기온도 80°C , 마감온도 180°C , 승온속도 5°C/min , 검출기온도 200°C , 알킬페녹시드(APO)타입($3\text{m}\times 3\text{mm}$), 수소불길이온화검출기)로 측정하여 DMAC의 순도를 결정하였다.[4]

푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8101》)로 정제된 DMAC의 IR투과스펙트르를 측정하여 대비분석하였다.

실험결과 및 해석

중화제의 선택 초산—DMAC의 혼합물에서 초산을 중화할 때 수산화칼슘과 수산화나트륨에 따라 서로 다른 현상이 나타난다. 수산화칼슘과 수산화나트륨을 중화제로 리용할 때 중화시간에 따르는 초산의 변화률곡선은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 주어진 반응조건에서 중화시간 30min까지는 변화률이 급격히 증가하다가 그 이후부터는 거의 변화가 없었다. 즉 30min안에 중화가 완전히 끝난다. 그러므로 합리적인 중화시간은 30min이다. 그리고 NaOH보다 KOH를 중화제로 리용할 때 초산의 변화률이 훨씬 높는데 이것은 중화된 후 형성되는 초산염의 특성과 관련된다. KOH는 DMAC에는 적게 풀리고 물과 높은 친화성을 가지는 초산칼리움을 형성하므로 비용매(벤졸 등)가 첨가될 때 유기상과 수용액상으로 명백히 분리되어 DMAC의 분리를 쉽게 한다. 반면에 수산화나트륨으로부터 생긴 초산나트륨은 DMAC과 물에 다 잘 용해되는것(겔이 형성)으로 하여 DMAC의 거둢률과 순도를 떨어준다. 이로부터 중화제로 수산화칼리움을 리용하는것이 보다 합리적이다.

중화온도의 영향 중화온도에 따르는 초산의 변화률곡선은 그림 2와 같다.

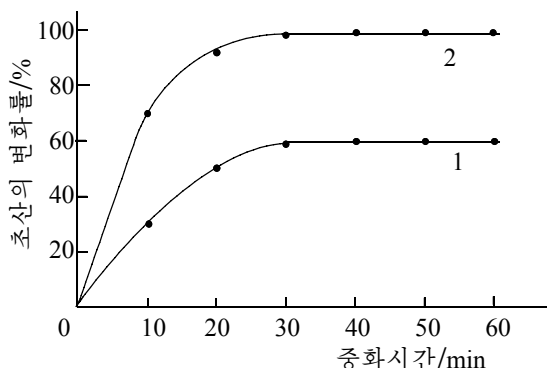


그림 1. 중화시간에 따르는 초산의 변화률곡선
1—NaOH, 2—KOH, 중화온도 40°C, 용매 : 물=2 : 1, 벤졸 50질량%(DMAC에 대하여)

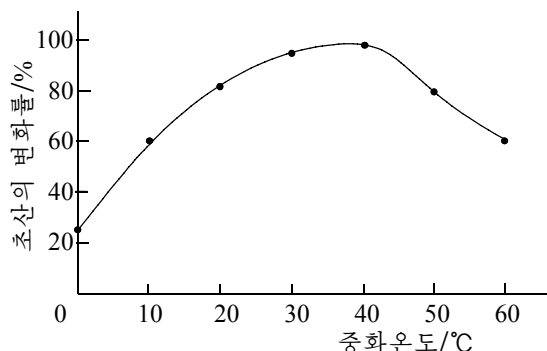


그림 2. 중화온도에 따르는 초산의 변화률곡선
중화제 KOH, 중화시간 30min, 용매 : 물=2 : 1, 벤졸 50질량%(DMAC에 대하여)

그림 2에서 보는바와 같이 초산의 변화률은 온도가 증가함에 따라 급격히 증가하다가 40°C에서 최대가 되며 그 이상에서는 점차 감소하였다. 이것은 DMAC의 물작용분해가 40°C 이상의 온도에서 일어나면서 초산이 생기기때문이다. 그러므로 합리적인 중화온도는 40°C이다.

물함량의 영향 물함량에 따라 형성된 초산칼리움을 포함하는 혼합층(물상)과 DMAC를 포함하는 유기상이 명백히 분리된다. 물과 초산칼리움의 혼합비에 따르는 초산의 변화률은 표와 같다.

표. H₂O : CH₃COOK에 따르는 초산의 변화률

H ₂ O : CH ₃ COOK(체적비)	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5
초산의 변화률/%	98.4	99.5	95.5	92.7	91.5

표에서 보는바와 같이 물량이 너무 많으면 디메틸아세트아미드가 혼합층(물상)에 더 많이 용해되어 초산의 변화률을 감소시키며 한편 물량이 너무 적으면 전반적인 분리

공정에 부정적영향을 주므로 $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COOK}$ 의 비를 1 : 2로 보장하는것이 합리적이다.

그림 3에 정제된 DMAC와 표준DMAC의 IR투과스펙트르를 보여주었다.

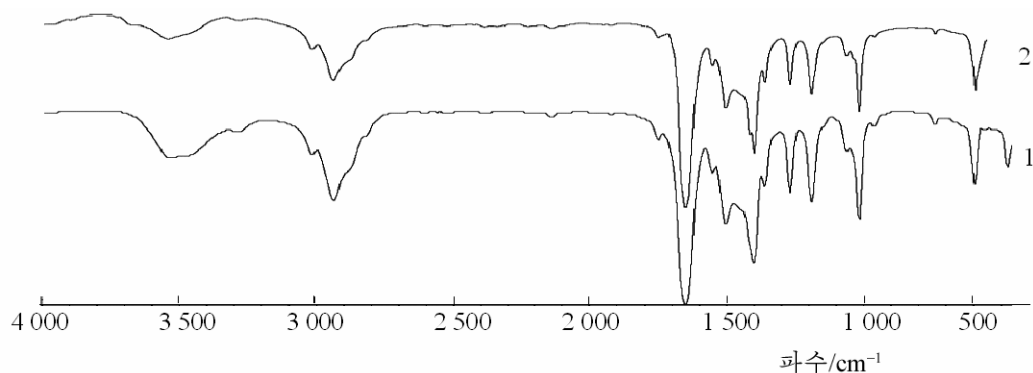


그림 3. 정제된 DMAC와 표준DMAC의 IR투과스펙트르

1-표준물질, 2-정제물질

그림 3에서 보는바와 같이 정제된 DMAC와 표준DMAC의 IR투과스펙트르[4]는 완전히 일치하였다.

맺 는 말

알카리금속수산화물을 리용하여 DMAC-초산혼합물로부터 고순도의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAC)를 얻기 위한 연구를 진행하였다. 결과 수산화칼리움을 리용할 때 중화온도 40°C , 중화시간 30min, $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COOK} = 1 : 2$ 에서 고순도의 DMAC가 얻어졌다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보 화학, 64, 2, 105, 주체107(2018).
- [2] G. S. Hammond et al.; USP 3407231, 1968.
- [3] G. Gavlin et al.; USP 3959371, 1976.
- [4] M. J. Gentilcore et al.; USP 6946060 B2, 2005.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

On the Purification Process of N,N-Dimethylacetamide by Using Alkali Metal Hydroxide

Kim Yong Hak

We studied the purification process of N,N-dimethylacetamide(DMAC) from mixture of N,N-dimethylacetamide and acetic acid by using alkali metal hydroxide. When we used potassium hydroxide, under the condition of the neutralization temperature 40°C , the neutralization time 30min and the volume ratio of H_2O and CH_3COOK 1 : 2, DMAC with a high purity was obtained.

Key words: alkali metal hydroxide, purification, N,N-dimethylacetamide