

유기용매를 리용한 시아누르산의 합성

김옥순, 최영일, 한려경

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 나라의 경제발전과 인민생활향상에서 전망적으로 풀어야 할 문제들과 현실에서 제기되는 과학기술적문제들을 풀고 첨단을 돌파하여 지식경제건설의 지름길을 열어놓아야 합니다.》

시아누르산은 연소억제제, 윤활제, 절연물, 가소제, 접착제 등에 리용[3, 5]된다.

노소의 열분해 및 축합에 의한 시아누르산합성방법은 비교적 간단하지만 노소가 승화되고 부반응이 많은것으로 하여 거둢률과 순도가 떨어지는 결함이 있다.[1]

최근에 유기용매를 리용한 액상법이 연구되고있는데 각종 알콜과 페놀, 술과날, 핵실디시안과 도데실벤졸, 규소기름 DC-705 등의 단독 및 혼합용매속에서 노소를 열분해 및 축합시켜 98%이상의 높은 거둢률로 시아누르산을 합성할수 있다.[4]

우리는 회수처리가 쉽고 시아누르산의 색상에 영향을 주지 않는 값죽은 유기용매를 선택하고 노소로부터 시아누르산을 합성하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

기구로는 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》), 500mL 둥근밀플라스크, 교반기, 기체유도관, 온도계를, 시약으로는 노소(95%), 에틸렌글리콜(EG, 공업순), 트리에틸렌글리콜(TEG, 분석순), 폴리에틸렌글리콜(분석순), 글리세린(공업순)을 리용하였다.

500mL 둥근밀플라스크에 교반기, 온도계, 기체유도관을 설치하고 기체유도관은 40% 류산용액이 담겨져있는 암모니아흡수병과 연결하였다.

둥근밀플라스크에 노소 60g(1mol)과 일정한 량의 용매를 넣고 항온가열기에서 온도를 서서히 높인다. 100℃정도에서 노소는 완전히 풀리며 120℃이상에서 NH₃기체가 맹렬히 발생하면서 온도가 서서히 높아진다. 일정한 온도에서 암모니아가 더는 생기지 않을 때까지 반응시키는데 이때 용매의 색은 연황색으로 변한다. 반응이 끝난 후 생성물을 냉각시키고 려과한 다음 생성물의 색을 없애기 위하여 70℃의 TEG용매와 물로 여러 번 세척하고 건조시킨다.

생성물의 순도를 결정하기 위하여 생성물을 5% 가성소다용액에 풀고 려과한 다음 려액을 1:1 염산으로 중화시킨다. 얻은 시아누르산을 물에서 재결정화한 다음 70℃에서 1h동안 건조시킨다. 이때 가성소다에 풀리지 않는 암멜리드와 암멜린, 멜라민 등이 분리된다. 용매법으로 얻은 시아누르산의 순도는 약 98%였다.

실험결과 및 고찰

용매의 영향 각이한 용매에서 온도에 따르는 노소의 용해도변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 노소의 용해도는 온도가 높아짐에 따라 급격히 커지며 150℃에서는 모두 용매로 리용될수 있다.

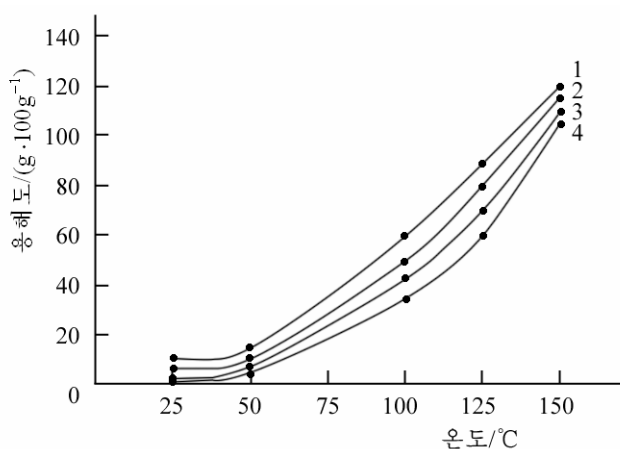


그림 1. 각이한 용매에서 온도에 따르는 노소의 용해도변화
1-글리세린, 2-에틸렌글리콜, 3-트리에틸렌글리콜, 4-폴리에틸렌글리콜

다음으로 각이한 용매에서 노소를 열분해시켜 시아누르산을 합성하고 용매의 색변화와 용매속에서 시아누르산의 특성을 검토한 결과는 표와 같다. 시아누르산의 백색도는 합성한 시아누르산을 사진찍어 화상자료를 만든 다음 색자리표값(RGB값)을 얻고 선행연구결과[2]의 색자리표값들사이의 관계에 대한 변환식과 색자리표와 백색도사이의 관계식을 리용하여 백색도가 제일 높은 상태를 1로 보고 결정하였다.

표. 용매의 색변화와 용매속에서 시아누르산의 특성

용매	용매의 색변화	시아누르산의 특성	
		용해성	백색도
에틸렌글리콜	연밤색	×	0.787 3
트리에틸렌글리콜	연황색	×	0.903 3
폴리에틸렌글리콜(분자량 600)	연황색	×	0.909 9
글리세린	흰 현탁액	△	0.933 2

표에서 보는바와 같이 생성물의 색상에 영향을 주지 않으면서 용매제거가 쉽고 백색도 높은 용매로는 트리에틸렌글리콜(TEG)과 저분자량의 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 리용할수 있다.

용매는 합성이 끝나면 흡인려과하여 4~5회 반복리용할수 있으며 색이 지내 어두워지면 진공증류하여 다시 리용한다.

노소농도의 영향 TEG용매를 리용하여 반응온도 190°C에서 노소농도와 반응시간에 따르는 거둢률변화를 고찰한 결과는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 노소농도가 75%이상, 반응시간이 120min일 때 거둢률이 최대로 되며 반응시간이 길어지면 거둢률이 낮아진다. 이것은 반응물의 농도가 높을수록 반응속도가 빠르것으로 하여 반응시간이 짧아지지만 승화되는 노소량이 많아지고 특히는 국부과열에 의하여 암모니아생성량이 많아지는것으로 하여 암멜리드나 암멜린과 같은 부반응생성물이 많아지기때문이다.

한편 노소의 농도가 지내 묽을 때에는 반응시간이 길어진다. 노소농도가 30%, 반응시간이 150min일 때 거둢률은 85%로서 최대로 되며 반응시간을 길게 하여도 변화가 거의 없다. 이로부터 합리적인 노소농도는 30~35%이다.

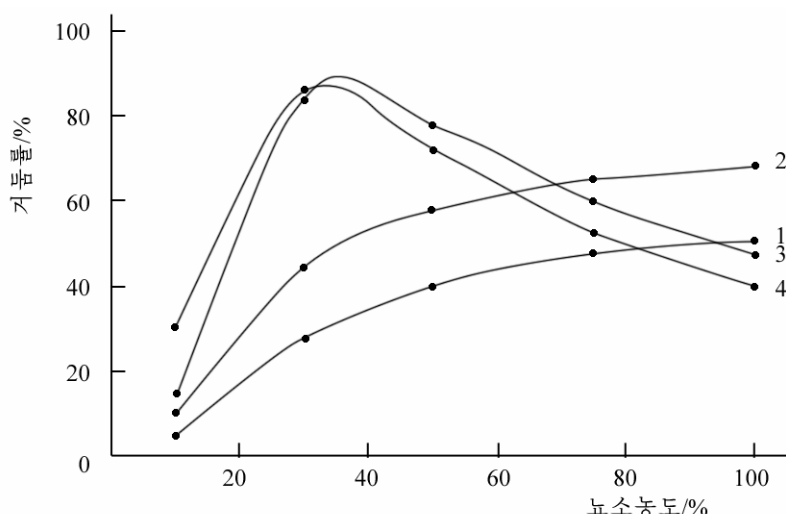


그림 2. 질소농도와 반응시간에 따르는 거뭇물변화
1-4는 반응시간이 각각 90, 120, 150, 180min인 경우

반응온도와 첨가제의 영향 질소농도를 35%로 하고 150min동안 반응시켰을 때 거뭇물에 미치는 반응온도와 첨가제의 영향을 고찰한 결과는 그림 3과 같다. 이때 질소의 승화를 막기 위한 첨가제로는 NH_4Cl 을 리용하였다.

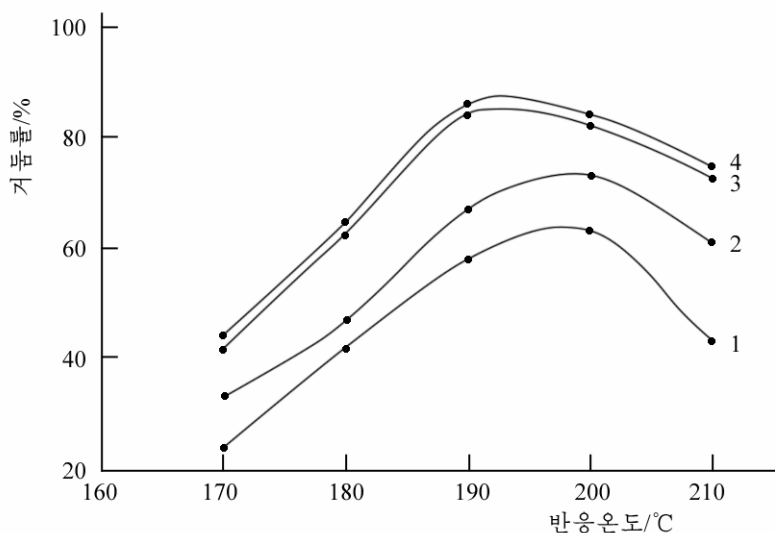


그림 3. 생성물의 거뭇물에 미치는 반응온도와 첨가제의 영향
1-무용매, 첨가제 0%, 2-무용매, 첨가제 10%, 3-용매, 첨가제 0%, 4-용매, 첨가제 10%

그림 3에서 보는바와 같이 용매반응에서는 반응온도가 190°C일 때 거뭇물이 최대이며 온도를 더 높이면 질소가 승화되면서 거뭇물이 낮아진다. 또한 용매반응에서는 첨가제에 의하여 거뭇물이 훨씬 높아지지만 용매반응에서는 첨가제의 영향이 크게 나타나지 않는다. 용매반응에서는 첨가제가 반응물의 녹음점을 낮추어 암모니아의 생성을 촉진시키고 질소의 승화를 억제하므로 거뭇물에 큰 영향을 미치지만 용매반응에서는 첨가제가 없이도 암모니아의 생성이 쉽고 질소의 승화가 억제된다는것을 알수 있다.

합성한 시아누르산은 백색의 기둥모양결정이며 녹음점은 360°C (분해)이다. 생성물의 적외선투과스펙트르는 그림 4와 같다.

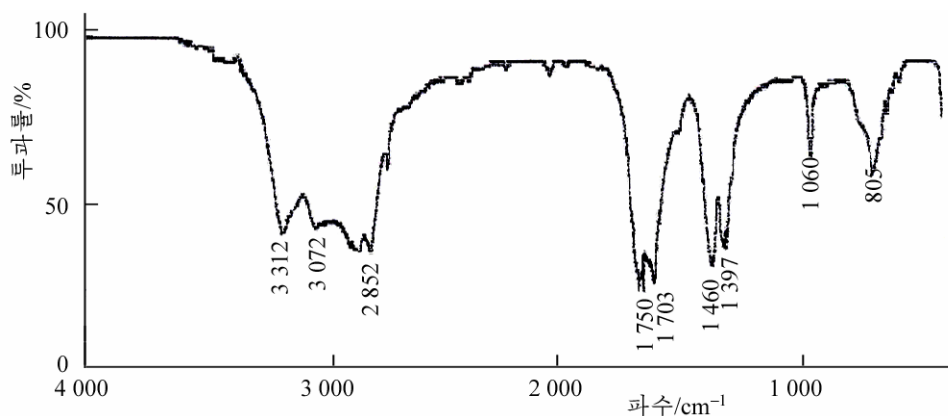


그림 4. 생성물의 적외선투과스펙트르

그림 4에서 보는바와 같이 C=O기의 신축진동에 해당하는 흡수띠가 $1750, 1703\text{cm}^{-1}$ 에서, N-H기의 신축진동에 해당하는 흡수띠가 $3312, 3072\text{cm}^{-1}$ 에서, N-H기의 변각진동에 해당하는 흡수띠가 1460cm^{-1} 에서, C-N기의 신축진동에 해당하는 흡수띠가 1397cm^{-1} 에서 나타났다. 즉 결정상태에서 시아누르산은 케토행 즉 이소시아누르산형태로 존재한다는것을 알수 있다.

맺는 말

트리에틸렌글리콜과 같은 알콜성용매를 리용하여 뇨소를 열분해 및 축합시킬 때 첨가제가 없이도 뇨소의 승화를 억제시킬수 있으며 뇨소농도 30~35%, 반응온도 190°C , 반응시간 150min일 때 시아누르산을 85%의 거둬물로 얻을수 있다.

참고 문헌

- [1] Yong Luo et al.; J. Label Compd. Radiopharm, 54, 171, 2011.
- [2] S. Janos; Colormetry, Wiley, 120~153, 2007.
- [3] 谢代义 等; 塑料工业, 30, 4, 17, 2006.
- [4] 刘渊 等; 高分子料科学与工程, 20, 3, 45, 2004.
- [5] 陈焕章 等; 应用化工, 46, 2, 306, 2017.

주제110(2021)년 4월 5일 원고접수

Synthesis of Cyanuric Acid Using Organic Solvent

Kim Ok Sun, Choe Yong Il and Han Ryo Gyong

The yield of cyanuric acid is 85%, when the concentration of urea is 30~35%, the reaction temperature is 190°C and the reaction time is 150min in triethylene glycol solvent.

Keywords: synthesis, cyanuric acid