

친환경 고체산화제 ADN의 합성 공정

설민정*† · 심정섭* · 박영철**

A Synthesis process of ADN as Green Solid Oxidizer

Min-Jung Sul*† · Jung-seob Shim* · Young-Chul Park**

ABSTRACT

Ammonium dinitramide(ADN) is currently under investigation as a replacement for ammonium perchlorate, both for environmental and toxicological reasons. Another promising application is ADN-based liquid monopropellant as a replacement for hydrazine, which is highly toxic and carcinogenic. Production of ADN is today normally performed via guanlyurea dinitramide(GUDN) by reaction with potassium hydroxide to yield potassium dinitramide(KDN). In a second reaction step, KDN is reacted with ammonium sulfate to give ADN. In our new improved process, ADN is synthesized from GUDN in one single reaction step.

The simplified process improves purity, reduces the amount of by-products and allows production of ADN at a potentially lower cost, which is crucial to favour the use of ADN.

초 록

ADN은 환경적인 그리고 독성적인 측면에서 ammonium perchlorate를 대체하는 현재 연구중인 물질이다. 고독성의 발암물질인 하이드라진을 대체할 수 있는 액체 추진제에 적용되기도 한다. ADN의 합성은 현재 GUDN(Guanlyurea dinitramide)과 potassium hydroxide를 통해 potassium dinitramide(KDN)을 얻을 수 있다. 두 번째 반응 단계는 KDN과 ammonium sulfate를 반응하여 ADN을 얻어진다. 우리의 새로 개선된 공정은 GUDN으로부터 한단계로 ADN을 합성하는 것이다.

부산물의 양을 줄이고 잠재적으로 낮은 단가의 ADN 제조되는 순도가 개선된 간단한 공정은 ADN 사용을 지지하기 위해 결정적이다.

Key Words: Ammonium sulfate(AS), Ammonium dinitramide(ADN), Potassium dinitramide(KDN), Guanlyurea dinitramide(GUDN), Guanlyurea sulfate(GS)

1. 서 론

* (주) 한화 종합연구소

** 국방과학연구소 4기술훈연구본부

† 교신저자, E-mail: ssul97@hanwha.com

항공우주 및 군용분야에서 널리 이용되고 있

는 추진제로써 하이dra진은 치명적인 독성과 높은 부식성으로 인해 응용에 어려움을 겪고 있다. 고에너지 활성 물질로써 낮은 증기압과 비교적 저독성을 지니고 있는 친환경 산화제인 ADN을 이용한 액상 단일 추진제에 대한 관심이 증가하고 있다.

ADN은 암모늄 양이온과 다이니트라마이드 음이온을 가진 염으로 하얀색 고체이다. ammonium nitrate(AN)처럼 흡습성이 있고, 물과 극성 용매에 잘 녹는다. 그러나 비극성 용매에는 좀처럼 녹지 않는다. ADN은 흡입 시 부식성이 있고, 삼켰을 경우 유해성을 가지고 있다. 그러나 눈과 피부 접촉 시 부식성을 가지지 않는다. 그러나 화약에서 1.1D 등급으로 분류되어 취급되어지고 있다. 1971년 구소련에서 연소과정에서 염소화합물의 발생이 없으며 배연이 작고 높은 추력 때문에 고체 로켓 엔진의 산화제인 AP(ammonium perchlorate)를 대체하기 위하여 개발되었다. 1991년에 이르러서 공개가 되었으며, 열분해와 연소과정에 대한 연구가 활발히 수행되었다.

2. 실험

2.1 ADN 합성 공정 리뷰

초기 ADN의 합성은 강력한 니트로화제인 Nitroniumtetrafluoroborate 혹은 dinitrogen pentoxide를 사용하여 nitrateurethane을 만드는 것이다. 다른 방법은 dinitrogen pentoxide를 가지고 암모니아와의 직접적인 니트로화를 진행하는 것이다. 이방법은 대용량 제조 시 희귀한 시약들로 인한 높은 단가가 문제점으로 지적되었다. 2008년 이란에서 발표한 합성방법은 potassium sulfamate(PS)를 출발물질로 하여 두 단계를 거쳐 ADN을 생성하였다. 첫단계는 PS를 초산화반응을 통해 불안정한 중간체인 HDN을 제조하고, 반응 종결과정에서 potassium cation을 부가함으로써 KDN을 합성한다. 반응이 종결된 액의 경우 과량의 물을 포함하고 있고, 이를 증류해야하는 공정을 포함하고 있다. 증류과정을

거치면 원하는 생성물 대비 다량의 부산물 염이 생성되는 단점을 가지고 있다. 여기서 사용되는 출발물질 또한 직접 제조하여 사용하였다.

첫 번째 반응단계에서 제조된 KDN을 사용하여 ammonium sulfate(AS)와 복분해반응을 통해 원하는 생성물인 ADN을 합성하였다. 2단계 공정 역시 반응이 종료된 후 증류 과정을 포함하고 있어 스케일 업 시 어려움이 많을 것으로 예상된다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 GUDN을 출발물질로 하여 ADN을 제조하는 공정을 개발하고자 하였다. GUDN과 potassium hydroxide와 반응을 통해 KDN을 합성하였다. 다음공정은 이전과 동일하게 AS와 복분해반응을 통해 원하는 생성물인 ADN을 합성하였다. 이와 같은 제조공정의 단점은 KDN을 중간체로 거치는 반응으로써 최종생성물 내에 potassium 불순물의 존재는 균 적용 시 레이다에 흔적을 증가시킬 뿐 아니라 액체 추진제에서는 추력기의 촉매독으로 작용할 수 있는 문제점을 가지고 있다.

GUDN은 처음에는 KDN으로 최종 ADN으로 두 단계 이온치환 반응을 거침으로써 공정을 보면 GUDN에서 직접적으로 ADN으로 한단계 반응을 통해 변할 수 있는 가능성을 보여준다. 예를 들면 AS와 같은 암모늄 소스와의 이온치환반응 하에서 GUDN을 출발물질로 ADN을 합성하는 것은 부산물로 guanylurea sulfate(GS)를 생성한다. 이러한 반응은 포타슘을 존재를 제거할 수 있을 뿐 아니라 반응단계를 줄일 수도 있다. GUDN은 물 혹은 물과 알코올 혼합물 용액 하에서 AS와 이온치환반응을 진행한다. 반응 혼합물 중 GS의 침전은 ADN이 더 나올 수 있도록 정반응을 촉진시켜 준다.

2.2 Sulfamic acid 부터 Potassium sulfamate 합성

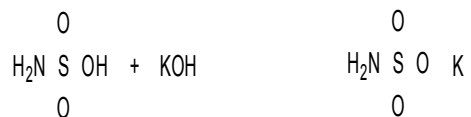


그림 1. Potassium sulfamate 합성 스킴

비커에 70.4 g (0.725 mol) sulfamic acid를 넣고 50 mL 증류수를 붓는다. 44.0 g (0.784 mol) KOH를 50 mL 물에 녹이고, 부분적으로 용해된 sulfamic acid 액에 서서히 부가하였다. 혼합을 완료하고, 투명한 반응액을 100 mL 에탄올에 부가하여 결정을 석출한다. 형성된 고체를 필터하고, 에탄올로 세척하여 흰 고체를 얻었다. 형성된 물질의 수율은 98%이다.

ADN을 합성하기 위해 출발물질로 사용되는 GUDN은 Potassium sulfamate(PS)로부터 제조된다. 그러나 시중에서 판매하는 PS의 경우 입자 사이즈가 커서 반응 수율이 현저히 감소하는 양상을 보였다. 이에 PS 역시 직접 제조하여 사용하였다.

2.3 Potassium sulfamate 부터 GUDN 합성

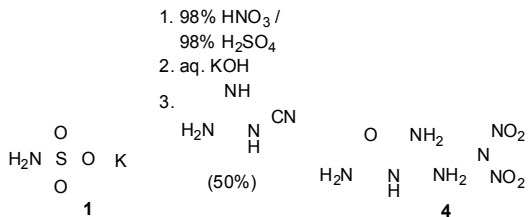


그림 2. GUDN 합성 스킴

3L 삼중자켓반응기에 98% 농질산 1,080 mL (25.716 mol)와 농황산 384 mL (7.212 mol)를 넣는다. 온도를 -30 ~ -40 °C로 유지한다. 408 g (3.018 mol) PS를 조금씩 부가한다. 288 g (3.426 mol) dicyandiamide를 2,880 mL 증류수에 녹여 또 다른 반응기에 준비하고 온도를 15 °C로 유지한다. Nitration이 완료된 반응액을 부분적으로 용해된 dicyandiamide액에 넣은 후 온도를 70 °C로 올려 짧은 시간 동안 반응한다. 반응이 완료되면 생성된 고체를 여과 및 세척/건조한다. 생성된 흰 고체의 수율은 65% 이다.

2.3 GUDN 부터 potassium dinitramide(KDN) 합성

ADN을 합성하기 위한 중간체인 KDN을 제조하기 위해 출발물질로 GUDN을 사용하였다.

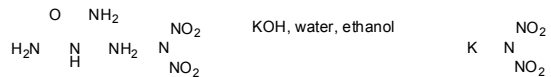


그림 3. KDN 합성 스킴

250 mL 이중자켓반응기에 에탄올 60g과 증류수 30g 을 넣고 교반을 진행한다. 10분 후 potassium hydroxide를 10g을 계량하여 서서히 부가한다. 이때 발열반응은 일어나지만 투입속도를 변경함으로써 조절이 가능하다. 투입이 완료된 반응액은 외부 써큘레이터를 셋팅하여 반응액의 온도가 50°C가 되도록 승온한다. 반응액의 온도가 50°C 에 도달하면 GUDN 30g을 서서히 투입한다. 투입이 완료된 후 일정 시간 동안 반응을 진행하고, 15°C까지 반응액을 냉각한 후 여과를 실시하고 에탄올로 세척을 실시한다. 생성된 고체는 70°C에서 건조를 진행하고, 수율을 측정하였다. 수율은 60%이고, 생성물은 분석을 통해 확인하였다.

Enter ↵

2.4 KDN 부터 ADN 합성

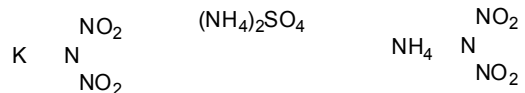


그림 4. ADN 합성 스킴

두개의 비이커와 마그네틱바 그리고 핫플레이트 2개를 준비한다. 한쪽 비이커에는 KDN(5g)을 증류수 10 mL에 완전히 용해시키고, 다른쪽 비이커에는 AS(5g)을 증류수 10 mL에 용해시킨다. 양쪽 비이커 모두 용해되고 나면 두 용액을 혼합한다. 이때 하얀색 고체인 potassium sulfate가 침전 된다. 여기에 100 mL 2-propanol을 부가한 후 여과를 통해 potassium sulfate를 제거한다. 여액은 감압하에서 증류 과정을 실시한다. 이때 얻어진 고체를 다시 2-propanol에 완전히 용해시킨다. 만약 남아있는 고체가 있다면 여과를 통해 제거하도록 한다. 2-propanol 용액을 petroleum ether에 부가하면 하얀색 고체가 침전되고 이것은 최종 생성물인 ADN이다. 생성된 하얀색 고체는 여과를 진행하고 50°C에서 건조

를 실시한다. 이때 수율은 50 % 정도 이다.

2.5 GUDN 부터 ADN 합성

반응에 사용되는 시약인 AS(7.58g)는 일반 스페큘라와 유산지를 사용하여 계량하고 화학적 특성을 가진 GUDN(10g)은 전도성 스페큘라와 전도성 용기를 사용하여 계량한다.



그림 5. 계량 공정(좌 : AS /우 : GUDN)

반응용매인 증류수(150 mL)를 계량하여 250 mL 이중자켓반응기에 부가하고 우선 AS를 용해한다. AS는 완전히 용해되어 투명한 상태가 된다. 다음으로 GUDN을 교반하면서 부가한다. 이때 GUDN은 상온에서 물에 대한 용해도가 좋지 않으므로 용해되지 않고 분산된 상태이다. 이 상태로 100℃로 승온을 진행하고 그 상태에서 5분동안 반응을 진행한다.

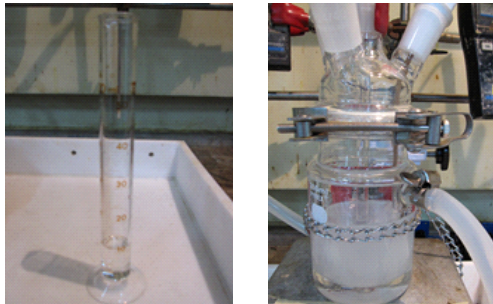


그림 6. 좌 : 증류수 계량 공정 / 우 : 반응 공정

반응이 종료되고 나면 반응액을 냉각한다. 50~60℃ 근처에서 소량의 고체가 석출되고, 반응액 상온 냉각 후 2-propanol 1500 mL에 부가하면

다량의 고체가 생성된다. 생성된 고체는 여과 과정을 거치고 여액은 증류를 실시한다. 이때 부가된 2-propanol은 부산물인 GS를 침전시키면서도 생성된 ADN을 물층으로부터 분리시키는 용도로 사용된다.



그림 7. 좌 : 여과 장치 / 우 : 1차 증류 공정

1차 증류가 완료된 후 석출된 고체는 2-propanol에 부가한 후 충분히 교반을 시킨다. 교반을 진행한 후 잔존하는 고체는 여과를 실시한다. 여액은 2차 증류를 실시하고, 생성되는 고체는 건조 후 분석을 실시한다. 생성된 고체는 일정 시간이 흐른 후에는 액상으로 변하는 것을 보아, 생성물에는 AN이 섞여있음을 짐작할 수 있었다.



그림 8. 좌 : 2-propanol 부가공정 / 우 : 2차 증류 공정

3. 분석 및 결과

3.1 Sulfamic acid로부터 Potassium sulfamate 합성

반응 후 석출된 고체를 여과하고 세척한 후 70℃ 오븐에서 건조하여 열분석으로 확인하였다. 열분석을 확인한 결과 시중에서 판매하는 시약

과 동일한 피크 양상을 나타내었고, 이로 인해서 원하는 생성물을 얻었음을 확인할 수 있었다.

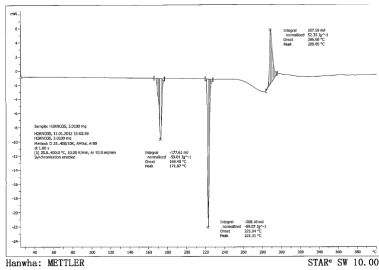


그림 9. Potassium sulfamate DSC Data

3.2 Potassium sulfamate로부터 GUDN 합성

결과 물질은 ¹H NMR, ¹³C NMR, DSC 를 통하여 생성물을 확인하였다.

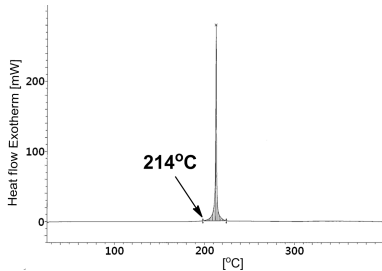


그림 10. GUDN DSC Data

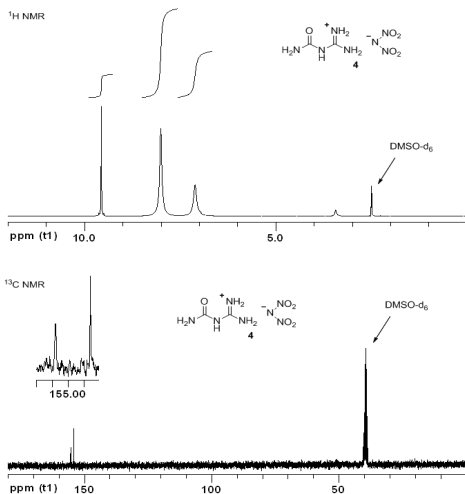


그림 11. GUDN ¹H/¹³C NMR

3.3 GUDN 부터 potassium dinitramide(KDN) 합성 반응 시간에 따라 생성되는 물질의 피크가 다

르게 나타남을 확인할 수 있었다. 15분 동안 반응을 진행한 후 분석을 시행한 결과는 기존 reference데이터와 일치함을 확인할 수 있었다. 그러나 반응시간을 60분 동안 반응을 진행한 경우는 기존 reference데이터와 비교 시 일부 피크는 일치하였지만, 관찰되지 않는 피크도 존재하였다. 또한 이물질을 사용하여 ADN 합성을 진행한 경우 물에 완전 용해되지 않을 뿐 아니라 원하는 생성물도 얻을 수 없었다.

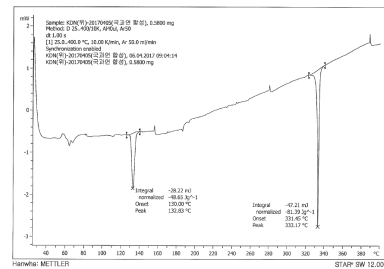
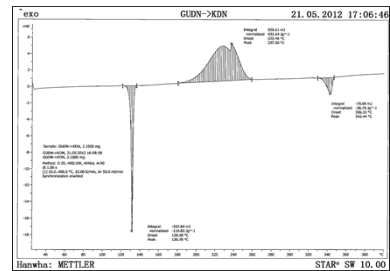


그림 12. KDN DSC Data

(위:반응시간 15분/아래:반응시간 60분)

3.4 KDN 부터 ADN 합성

앞에서 제조된 KDN을 사용하여 ADN 을 합성하고자 하였으나, 분석결과 제대로 제조되지 않았음을 확인할 수 있었다. 일단 실험 과정 중 KDN을 물에 용해시켰을 때 잔존하는 고체가 있던 것으로 보아 앞에서 제조된 KDN순수하지 못함을 확인할 수 있었다. 잔존하는 고체를 여과를 통해 제거하고 합성을 진행하였으나 극소량의 생성물만을 얻을 수 있었고, DSC 분석을 통해 확인하다.

3.5 GUDN 부터 ADN 합성

앞에서 실험한 결과를 보아 GUDN에서 ADN 으로 한단계 합성이 가능할 것으로 예측되었

다. 실험은 GUDN과 ammonium 소스를 반응시킴으로써 직접적으로 ADN을 합성하고자 하였다. 반응을 종료한 후 2-propanol에 부가하면 하얀색 고체가 생성된다. 이 고체를 여과하여 분석을 실시한 결과 Guanylurea sulfate(GS)임을 확인할 수 있었다.

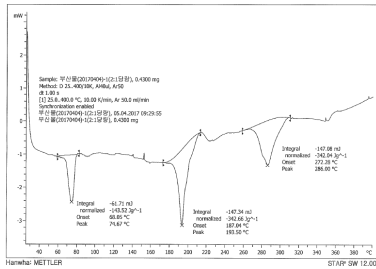


그림 13. 1차 부산물 DSC Data

1차 부산물이 제거된 여액은 증류를 실시하였고, 건조된 고체상태의 물질을 얻을 수 있었다. 이 고체를 다시 2-propanol에 용해시켰더니 잔존하는 고체가 발생하였고, 여과를 통해 GUDN임을 확인할 수 있었다.

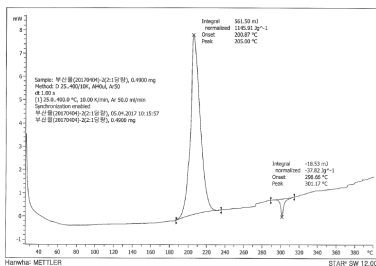


그림 14. 2차 부산물 DSC Data

GUDN까지 제거된 여액은 2차 증류를 통해 최종 생성물을 얻을 수 있었다. ADN으로 추정되는 최종 생성물을 분석한 결과 분해온도는 일치하나 녹는점의 온도가 현저히 차이가 발생함을 확인할 수 있었다. 상온에 방치 시에도 쉽게 액

상으로 변하는 양상을 확인할 수 있었다. 이것은 ADN이 반응 중 분해되어 생성된 AN의 존재에 의한 것으로 예측된다.

4. 결론

다양한 합성 공정을 통해 최종 생성물인 ADN을 얻고자 하였으나, 순수한 생성물을 얻을 수 없었다. 이에 GUDN에서 ADN으로 한단계 합성공정 조건 개선을 통해 pure ADN을 합성하는 공정 개발을 지속할 예정이다.

참고 문헌

1. Nazeri, Gholam; Mastour, Ramin; Fayaznia, Mohammad, "Synthesis of Ammonium Dinitramide by Nitration of Potassium and Ammonium sulfamate. The effect of Sulfamate Conterion on ADN Purity," *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* Vol. 27, No. 1, pp. 85-89, 2008.
2. US 7,981,393 B2 "Method of Producing salts of Dinitramidic Acid", Jul.19.2011
3. WO 2015/115962 A1, "Synthesis of Ammonium Dinitramide", Aug.6.2015
4. Jonas Johansson, Stefan EK, Martin. Skarstind, "One-step Synthesis of ADN from FOX-12, Ammonium", Swedish Defence Research Agency, FOI, Sweden
5. Stefan EK, Helen Stemark, Henrik Skifs Martin. Skarstind, Jonas Johansson, Naklas Wingborg, "ADN : PRODUCTION, PROPERTIES AND FUTURE PERSPECTIVES", SP2016-3125034, Swedish Defence Research Agency, FOI, Sweden