

유기화합물의 결정크기 조절에 관한 연구

강정부 · 구본탁 · 이상국 · 이경희 · 오동영*

홍농기계공업회사

(접수 1980. 6. 10)

A Study on the Control of Particle Size for Organic Material

J.B. Kang, B.T. Koo, S.K. Lee, K.H. Lee, and D.Y. Oh*

Hongneung Mechine Industrial Co.

(Received June 10, 1980)

요 약

본 연구는 Ketone 류에 잘 녹는 유기화합물의 결정크기 조절을 위해 용매의 분율과 교반속도에 따른 결정크기 분포를 관찰하였으며, 일정한 크기의 결정을 얻는 연속적인 방법으로서 특히 고에너지 갖는 유기화합물의 결정크기 조절을 목적으로 하였다.

ABSTRACT

In order to control the particle size of synthetic organic material soluble in ketone analogs, a continuous crystallization method was developed which gave a narrow distribution of desired particle sizes by varying the solvent ratio and the agitation speed with special application to high energetic organic materials.

1. 서 론

고체상태에서의 결정형태 및 그 크기는 물질의 여러가지 특성을 지배하므로 일정한 크기의

결정을 석출시키는 것은 실험실적인 의미에서뿐만 아니라, 공업적으로도 매우 중요하다. 특히 유기물에 있어서는 안정성 및 이용도가 결정의 형태 및 크기에 상당히 의존하므로 일정한 크기의 결정을 얻는 방법이 요구된다. 유기물의 결

* The Korea Advanced Institute of Science, Department of Chemistry.

정을 생성시키는데는 여러가지 방법이 있으나 용액으로부터 결정을 석출시키는 것이 가장 보편적으로 이용되고 있다. 용액중에서 침전이 생기려면, 첫째로 용액이 과포화 상태가 되어 있어야 하며, 여기서 침전의 시초라 할 수 있는 극히 작은 결정핵이 생겨나고 다음 이 결정핵의 표면에 용액중의 용질이 석출하여 결정은 성장하게 된다.

과포화용액에서 결정핵이 생성되는 과정은 이론적으로 2가지로 생각할 수 있다.¹⁾

첫째는 자발적 핵생성으로 용액중에 생긴 충분히 큰 용질의 집합이 서로 결합하여 자발적으로 결정핵이 생기는 경우를 말한다. 그러나 실제로는 자발적 핵생성의 경우는 대단히 적고, 일반적으로는 용액중에 결정핵 생성을 유발하는 원인이 될 수 있는 seed 또는 불순물에 의하여 용액중의 용질의 집합이 끌어 모아지고 이들이 서로 결합하여 결정핵이 생성된다고 믿어지며, 이것을 유발적 핵생성이라 한다.

한편 과포화도와 결정입자의 크기에 대하여 살펴보면 고체상과 평형을 유지하고 있는 용액의 농도보다 더 많은 용질이 녹아있는 과포화상태는 일반적으로 불안정하고 특히 고체상이 같이 있으면 용질의 일부가 쉽게 결정표면에 석출한다. 그러나 가끔 용액중에서 과포화상태로 상당히 오랜시간 머물러 있는 것도 있다. 일반적으로 과포화도가 클수록 결정핵이 생성되는 속도는 빠르고 그 관계는 다음과 같다.

$$\text{결정이 생기는 속도} \propto \frac{Q-S}{S} \quad (1)$$

여기서 Q 는 침전이 시작될 무렵의 용액의 실제농도이고 S 는 용해도이다. 이 관계는 결정이 생기는 과정에 대하여 Von Weimarn²⁾에 의하여 처음으로 도입되었으며, $(Q-S)/S$ 를 상대과포화도이라 한다. 이 관계를 좀 더 자세히 살펴보면, 일반적으로 용액중에서 결정핵이 생성하는 속도는 다음과 같이 표시되며

$$\text{결정핵의 생성속도} = K(Q-S)^X \quad (2)$$

여기서 K, X 는 상수이고, X 는 1보다 크다.

이 직을 그래프로 나타내면 다음과 같다(Fig. 1. 참조).

한편, 결정 성장속도에 대하여 살펴보면 속도

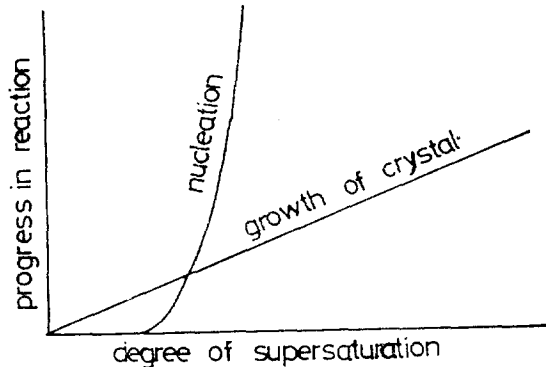


Fig. 1. Relationship of growth and nucleation of crystal with degree of supersaturation

는 다음의 여러가지 요인에 의존함을 알 수 있다.

- 1) 용액속에 녹아있는 용질의 양
- 2) 입자표면으로 용질의 확산속도를 결정하는 매질 (medium)의 정도
- 3) 용해되어 있는 용질이 결정격자에 결합하는 용이도
- 4) 성장방해물 (growth inhibitor)로서 작용하는 불순물의 결정표면에 대한 흡착정도
- 5) 입자-입자사이의 응집력 (aggregation)의 정도

실제적으로 용액으로부터 결정입자를 얻는 방법에 있어서는 용매를 증발시키므로써 용질의 농도를 증가시키는 것에 의하여 결정을 석출시키는 것이다.

현재까지 개발되어 사용되고 있는 것 중에서 매우 미세한 결정입자(400mesh 이하)를 얻고자 할때³⁾에는 용액을 뜨거운 용기속으로 분사하여 용액을 아주 작은 반경을 가진 방울로 만들어 이 방울이 서로 결합하기 전에 용매를 증발시키는 것이다. 이렇게 하면 결정의 핵 생성후 결정입자의 성장단계가 매우 짧아지므로 아주 미세한 크기의 결정입자를 얻을 수 있다. 그러나 용액중에서 이와같은 미세한 결정입자를 얻는 것은 거의 불가능하다. 왜냐하면 용액중에 있는 대단히 작은 입자들은 큰 입자보다 표면적이 커서 표면 에너지가 크고 불안정하므로 용해도가 크

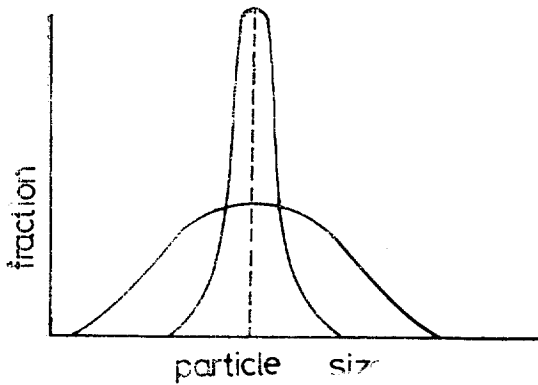


Fig. 2. Distribution curve vs. particle size

다. 결정입자가 $1 \sim 2\mu$ 보다 작은 것은, 일반적으로 대단히 큰 용해도를 가진다.

열 역학적으로 작은 결정입자의 반지름 r 과 그 용해도 Sr 과의 관계⁴⁾는 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{Sr}{S} = \frac{2\delta}{dr} \quad (3)$$

여기서 R : 기체상수

T : 절대온도

M : 분자량

S : 일반적인 결정입자의 용해도

Sr : 크기가 $1 \sim 2\mu$ 보다 작은 결정입자의 용해도

d : 결정입자의 밀도

δ : 반지름 r 인 입자의 표면장력

한편, 실험실 및 공업적으로 용액으로부터 결정을 생성시킬 때는 일정한 크기의 결정만이 생성되는 것이 아니고 Gaussian 분포(Fig. 2)를 가진 결정입자를 얻게 된다.

Fig. 2와 같이 얻어지는 입자분포를, 제어 가해지는 여러가지 조건들을 조절하여 Gaussian 표준편차가 가능한 작게, 그리고 평균값을 마음대로 이동할 수 있도록 하는 것이 우리가 얻고자 하는 목적이다.

2. 실험

(1) 이론

용액이 균일(homogeneous)하며 교반이 없거나 혹은 있다 하더라도 laminar flow의 교반이 있는 섞임의 상태⁵⁾가 아닌 용액으로부터 결정이 석출되는 이상적인 경우에 대해서 생각해 보면, 질량이 M 이고 비체적(specific volume)이 ν 인 전하를 띠지 않은 입자가, 밀도가 ρ 인 액체속에서의 침전에 대해서 결정입자에 작용하는 추진력(driving force)은 입자의 형태나 용매화에 무관하며 그 값은 $m(1 - \nu\rho)g$ 이다. 여기서 g 는 중력 가속도이며, $(1 - \nu\rho)$ 의 값은 액체의 부력에 기인한 값이다.

액체 매개물(liquid medium)은 결정입자의 속도가 증가할수록 큰 저항을 나타내며 그 값은 일차적으로 침전하는 입자의 속도에 비례한다.

일정한 시간이 경과한 후, 종속도(terminal velocity) dx/dt 는

$$m(1 - \nu\rho)g = f \frac{dx}{dt} \quad (4)$$

여기서 f 는 주어진 매개체속에서 결정입자에 대한 마찰계수(frictional coefficient)이다.

공모양의 입자(spherical particle)에서 마찰계수 f 는 Stoke's law에 의하여 다음과 같이 주어진다.

$$f = 6\pi\eta a \quad (5)$$

여기서 η 는 매개체의 점도이고 a 는 입자의 반지름이다.

그러므로, 만약 ρ_2 가 공모양의 입자의 밀도이면(용해된 상태에서나 분산된 상태에서는 $\rho_2 = 1/\nu$ 이다)

$$\frac{3}{4}\pi a^3(\rho_2 - \rho)g = 6\pi\eta a \frac{dx}{dt} \quad (6)$$

혹은

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2a^2(\rho_2 - \rho)g}{9\eta}$$

이다.

즉, 이 식을 살펴보면 결정입자가 아래로 떨어지는 속도는 입자의 반지름 a 의 2승 및 입자의 밀도 ρ_2 와 매개체의 밀도 ρ 의 차이에 비례

하고 매개체의 점도 η 에 반비례함을 알 수 있다.

한편, 교반의 속도가 증가하면 반응기내에서 액체의 원심력이 생기며, 또한 turbulent flow가 생긴다. turbulent flow는 액체의 흐름을 혼탁한 (turbulent)상태로 바꾸어 놓으므로, 앞의 식에 따라 아래로 떨어지는 결정 입자는 액체흐름의 모멘트에 의하여 다시 위로 상승하는 등 혼탁한 상태에 이르게 되므로 위의 식은 적용하기가 어렵게 된다.

그러나 turbulent flow가 일정하게 유지되는 평형상태(steady state)를 생각하면, 이러한 turbulent flow에 대하여 일정한 값이 주어지며 앞의 laminar flow에 대한 식도 다음과 같이 사용 가능하다.

즉

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2a^2(\rho_2 - \rho)g - A}{9\eta} \quad (7)$$

여기서 A 는 turbulent flow에 의한 영향이다.

한편, turbulent effect A 는 교반속도와 반응기의 형태에 의존한다. 교반속도가 증가하면 액체흐름의 모멘트도 증가하여 turbulent flow도 커지게 된다. 일차적인 근사치로서 turbulent effect A 가 교반속도 S 에 비례한다고 가정하면 위식은

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2a^2(\rho_2 - \rho)g - BS}{9\eta} \quad (8)$$

이다.

여기서 B 는 교반기의 형태 및 크기에 기인하는 상수이다.

반응기 형태에 대한 영향은 turbulent flow에 의한 액체흐름의 모멘트에 상당한 영향을 미치므로 무시할 수가 없으나 결정입자의 생성과정 동안 변하지 않으므로 항상 일정한 값을 가지게 된다.

따라서 이 식은 다음과 같이 변형할 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = \alpha a^2 - \beta S \quad (9)$$

여기서

$$\alpha = \frac{2(\rho_2 - \rho)g}{9\eta}, \quad \beta = \frac{B}{9\eta}$$

이다.

식 (9)에서 종속도 $\frac{dx}{dt}$ 에 영향을 주는 요인

(factor)은 a 와 S 뿐이므로 다음의 2가지 경우에 대해서 생각할 수 있다.

가) S 가 일정한 경우, 즉 일정한 교반속도상에서 반응이 진행될 경우

$$\frac{dx}{dt} = \alpha a^2 - C \quad (10)$$

여기서 $C = \beta S$ 이다.

따라서 종속도 $\frac{dx}{dt}$ 는 입자크기 a 의 2승에 비례한다.

나) a 가 일정한 경우, 즉 일정한 크기의 입자생성을 원하는 경우

$$\frac{dx}{dt} = D - \beta S \quad (11)$$

여기서 $D = \alpha a^2$ 이다.

이 식에서, 종속도 $\frac{dx}{dt}$ 는 교반속도 S 가 증가함에 따라 감소한다. 즉 교반이 크면 생성되는 입자는 천천히 떨어지며, 교반이 작으면 빨리 떨어진다.

이상의 2가지 경우에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

첫째: 반응계중에서 변화시킬 수 있는 요인은 교반속도 S 와 용액의 점도 η 및 밀도 ρ 이다.

둘째: 필요한 크기의 입자를 얻기 위해서는 용액의 조성 및 교반속도 S 를 조절하면 된다. 교반속도의 증가는 입자크기를 증가시키며, 용액의 점도의 증가 및 밀도의 증가는 입자의 크기를 증가시킨다.

(2) 응 용

본 연구는 cyclohexanone과 같은 ketone류에 잘 녹는 유기물의 결정크기를 조절하기 위한 목적으로 실험하였다.

cyclohexanone은 무색투명하고 자극성 있는 냄새를 가진 액체로 분자량은 98.14이며 밀도는 d_4^{20} 0.9478; d_4^{25} 0.9421, 어는점은 -32.1°C 이고, 끓는점은 bp_{760} 155.6°C ; bp_{400} 132.5°C ; bp_{200} 110.3°C ; bp_{100} 90.4°C ; bp_{60} 77.5°C ; bp_{40} 67.8°C ; bp_{20} 52.5°C ; bp_{10} 38.7°C ; $\text{bp}_{5.0}$ 26.4°C ; $\text{bp}_{1.0}$ 1.4°C 이며, 굴절율은 n_D^{20} 1.4507이고 인화점은 63°C 이다. 물에는 10°C 에서 150g/l ,

30°C에서는 50g/l 정도 용해하며 cyclohexanone에 대한 물의 용해도는 20°C에서 87g/l이다.

이상과 같이 cyclohexanone은 물보다 더 높은 끓는 점을 가지나 밀도는 물보다 작다. 또한 물과는 부분적으로 혼화(partially miscible)하므로 물과의 혼합액에서는 2개의 상으로 존재한다. 더구나 온도가 올라갈수록 cyclohexanone에 대한 물의 용해도가 감소하므로 온도가 증가할수록 상 경계면은 더욱 뚜렷해진다.

교반을 하지 않는 정지상태에서는 cyclohexanone이 액체의 윗층을 점유하여 투명하고 뚜렷한 2개의 층이 형성된다. 그러나 교반이 행하여지면 2개의 액체의 부분적 혼화에 기인하여 cyclohexanone은 물의 분산매 속에서 분산상이 되어 에멀전¹⁾이 형성된다. 이러한 에멀전은 전 반응기속에 균일하게 생성되는 것이 아니고 상 경계면 부근에서 가장 진하게 생기며 경계면에서 멀어질수록 감소한다. 이러한 에멀전 크기(emulsion space)는 교반속도가 증가할수록 커진다. Cyclohexanone-물의 2성분계를 유기물의 결정입자의 생성과정에서 사용하는 이유는 cyclohexanone과 물과의 다음과 같은 성질에 기인한다.

가) 유기물은 대부분 물에는 불용이다. 그러나 cyclohexanone에는 대부분 용해하며 그 용해도는 온도에 따라 증가하는 경향을 보인다.

나) 물과 cyclohexanone은 부분적 혼화의 성질을 가지고 있으며 그들의 상호용해도는 다른 용매에 대한 것과는 반대의 성질로 온도가 증가함에 따라 감소한다.

다) cyclohexanone은 밀도가 물보다 작으며 점도는 물보다 크다. 따라서 2개의 액체를 서로 혼합하였을때 위 성분계는 유기 결정입자가 성장할 수 있는 cyclohexanone이고 아래 성분계는 유기 결정입자의 성장을 중지시키는 물이므로 위 성분계 속에서 유기결정입자를 필요한 크기만큼 성장시킨 후 아래 성분계속으로 이동시켜 성장을 중지시킬 수 있다.

라) cyclohexanone은 비록 높은 끓는점을 가지고 있지만 대기압보다 낮은 압력속에서는 물

과 공비혼합물을 형성(약 1:1 혼합물)하므로 물의 존재하에서는 쉽게 증발된다. 따라서 폭발성이 있는 유기물질의 결정을 생성시키는 작업도 안전하게 할 수 있도록 한다. 한편, 공비혼합물의 증기도 액화되면 서로 분리되어 2개의 층을 형성한다.

(3) 공 정

Fig. 4과 같이 장치한 다음,

가) 필요로 하는 조건에 따라 반응기(22)에 일정량의 물과 cyclohexanone을 공급하고 boiler에 의하여 hot water 혹은 hot steam을 (1) 공급하여 반응기(22) 및 유기용해조(23)를 가열시키면서 일정한 속도를 갖는 교반기와 변속교반기(9)와 변속교반기(10)를 사용하여 용액(14)와 (21)을 교반시킨다.

나) 용액(14)의 온도가 55°C 정도까지 상승하였을때 아스피레이터를 이용한 감압에 의하여 반응계의 압력을 160mmHg에서 유지시킨다.

다) 용액(21)의 온도는 80°C 정도 되도록 유지하며 유기물이 cyclohexanone에 쉽게 용해되도록 한다. 유기물이 용해될때 유기물에 포함된 물은 (23)의 아래부분에 모이므로 valve(20)을 이용하여 water receiver(16)으로 뽑아낸다.

라) 용액(14)의 온도가 60°C에 이르면 물과 cyclohexanone이 공비혼합물로 형성되어 증발하여 cooling tower(15)에서 응축된후 water-cyclo-hexanone 분리탑(18)에 떨어져서 분리되어 윗층은 cyclohexanone 아래층은 물이 된다. 물과 cyclohexanone의 경계선이 최초의 경계선(12)에서 유지되도록 하기 위하여 valve(13)을 이용하여 물은 계속(22) 속으로 순환시킨다.

마) 공비혼합물로서 증발되어 응축된 cyclohexanone은 cyclohexanone receiver(11)에 모인다. 이것은 pump에 의하여 유기용해조(23)으로 공급된다. 증발된 만큼의 cyclohexanone은 valve(4)를 통하여 80°C에서 유기물이 용해된 cyclohexanone으로 공급된다. 필요로 하는 유기물은 건조되지 않은 crude 상태로서 (2)로부터 제에 공급된다.

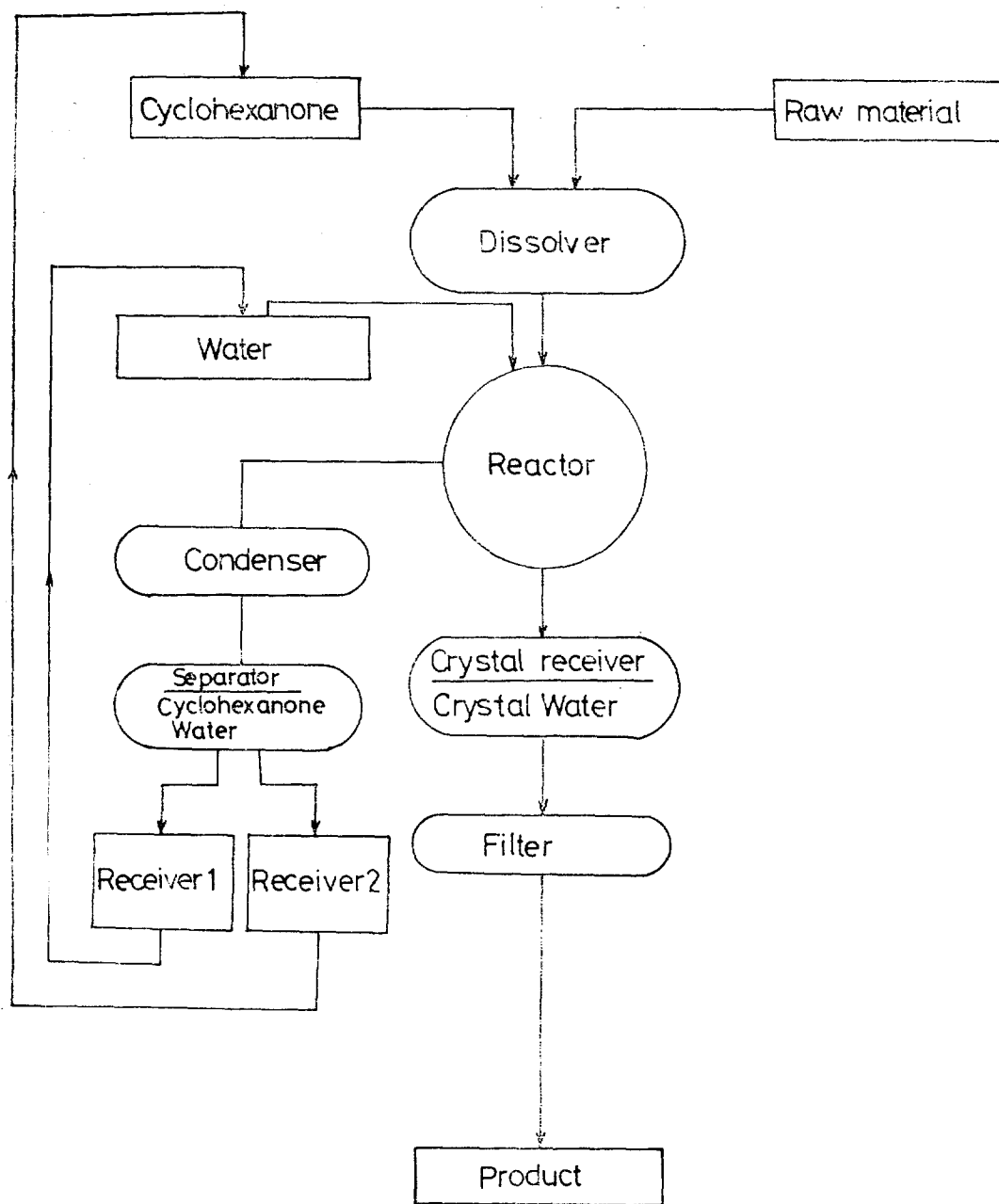


Fig. 3. Flow diagram for the control of particle size

바) 용액 (14)의 온도가 63°C 가 되면 반응은 평형을 이룬다. 시간이 경과하면 (22)속에는 유기결정이 석출되기 시작하며, 이것은 아래로 떨어져서 (19)를 통하여 물이 채워진 crystal

receiver(8)로 떨어진다.

사) (8)에 유기 결정입자가 어느정도 모였으면 valve(19)를 잠그고 (8)을 (22)로부터 분리한 후 여과하여 여액을 다시 (8)에 넣고 (22)에

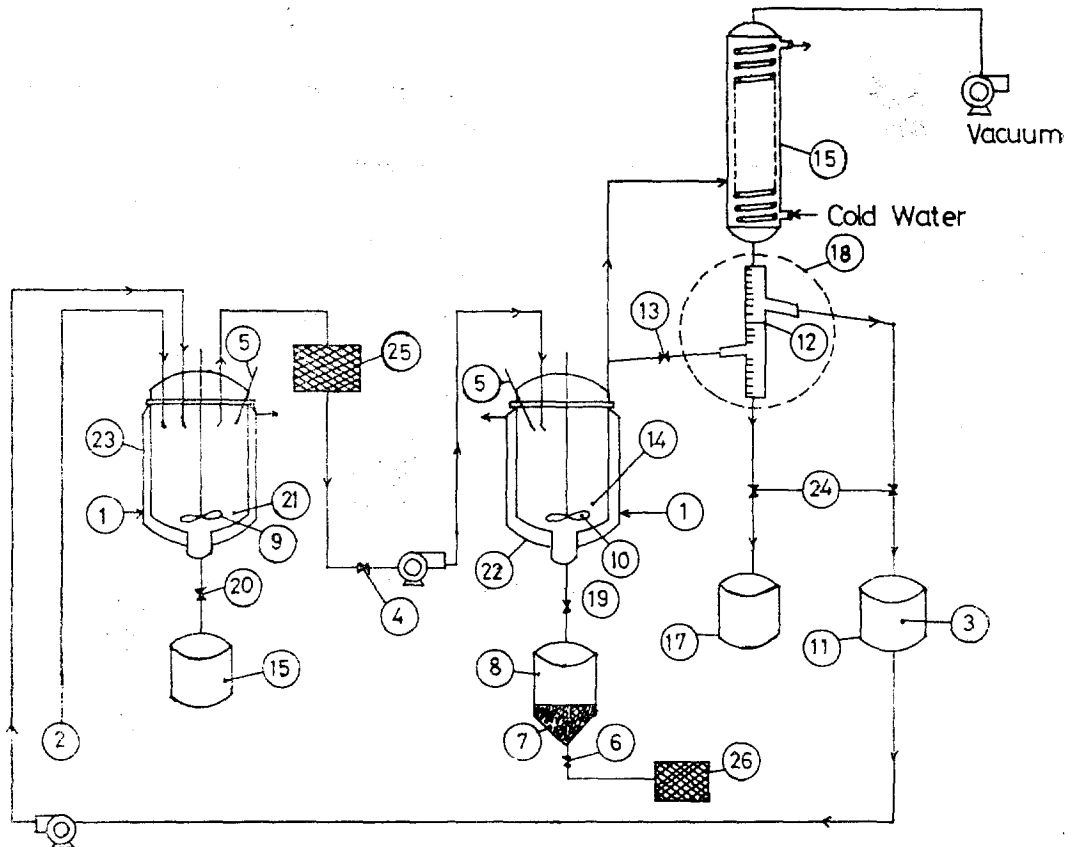


Fig. 4. Layout diagram for the control of particle size

연결시킨 후 valve(19)를 열어 계속 반응을 진행 시키며, 생성된 유기 결정입자는 cyclohexanone 냄새가 나지 않을 때까지 3번 정도 세척한 후, 105°C 건조기 속에서 2시간 정도 건조시킨 후 냉각시켜, 채에 넣고 shaker로 10분 정도 흔든 후 결정입자크기별로 칭량한 후 결정입자 크기의 분율을 계산한다.

아) 반응기(22)의 세척은 반응을 중지시킨 후 (22)가 완전히 냉각되었을 때 용액(14)를 valve (19)를 통하여 제거한 후 acetone을 적당량 넣어 10분간 교반시켜 반응기 벽면에 붙어있는 유기결정입자를 제거한 후 valve(19)를 통하여 acetone과 유기결정입자를 (22)로부터 제거시킨다.

다음 물을 적당량 넣어 (22)에 남아있는 ace-

tone을 완전히 제거시킨다.

- (1) not waret or hot steam
- (2) wet crude organic material
- (3) cyclohexanone
- (4) valve
- (5) thermometer
- (6) valve
- (7) organic particle
- (8) crystal receiver
- (9) mechanical stirrer with constant speed
- (10) mechanical stirrer with variable speed
- (11) cyclohexanone receiver
- (12) water—cyclohexanone phase boardline marker
- (13) valve for water circulation

- (14) water+cyclohexanone containing organic material
 (15) cooling tower
 (16) drain receiver
 (17) water receiver
 (18) water—cyclohexanone separating tower
 (19, 20) valve
 (21) cyclohexanone+organic material
 (22) reactor for crystallizing organic material
 (23) reactor for dissolving organic material
 (24) valve
 (25) filter
 (26) suction filter

3. 결 과

일정한 크기의 유기결정입자를 생성시키려고 할때 계에 가하여질 수 있는 요인은 온도, 압력, 용매의 종류, 유기물의 농도, 반응기의 형태, 교반속도 및 용매의 증발속도 등 여러가지가 있으나, Fig. 3의 장치에서는 반응기의 형태, 용매의 비 그리고 교반속도에만 의존한다. 그러나 반응기의 형태는 전 계를 통하여 변하지 않으며 water/cyclohexanone 비 그리고 교반속도만이 중요하므로 이것을 변화시켜 생성되는 유기결정 입자 크기의 분율을 알아보았다.

Table 1 에는 중간정도의 교반속도(200rpm)에서 석출되는 유기결정입자의 크기별 분율이

Table 1. Variation of particle fraction of organic material crystallized with solvent ratio at agitation speed 200rpm(wt. %)

ratio of solvent	sieve size *	#50	#80	#100	#120	#170	#325	< #325
∞	—	—	—	—	—	—	—	100.00
70.00	0.56	2.18	2.50	7.20	20.43	55.13	12.00	12.00
35.00	1.21	10.31	13.79	6.22	19.21	39.57	9.69	9.69
17.50	1.07	21.28	16.20	18.24	23.71	20.26	4.24	4.24
8.75	4.80	38.90	20.26	11.40	15.64	7.23	1.77	1.77
7.00	1.98	40.48	22.09	12.82	14.23	7.59	0.82	0.82
6.00	1.26	45.59	20.85	10.98	13.96	6.45	0.91	0.91
3.00	7.31	52.50	15.89	8.52	8.65	4.03	0.17	0.17
1.75	19.07	53.49	11.23	3.85	3.63	3.08	2.00	2.00
1.00	10.14	63.82	14.70	4.20	3.84	2.24	1.17	1.17
0.50	16.47	58.83	12.54	5.90	4.14	1.14	0.96	0.96
0.25	1.20	14.58	25.87	24.80	23.84	8.99	0.72	0.72

* #50 denotes the particles not to pass through 50 mesh standard testing sieve by ASTM unit.

Table 2. Variation of particle fraction of organic material crystallized with agitation speed at solvent ratio 8.75(wt%)

speed of agitation(rpm)	sieve size *	#50	#80	#100	#120	#170	#253	< #325
100	3.79	30.24	17.25	13.94	21.27	10.26	3.25	3.25
200	4.90	38.90	20.26	11.40	15.64	7.23	1.77	1.77
350	18.47	39.82	20.00	10.21	8.34	2.14	0.92	0.92

* #50 denotes the particles not to pass through 50 mesh standard testing sieve by ASTM unit.

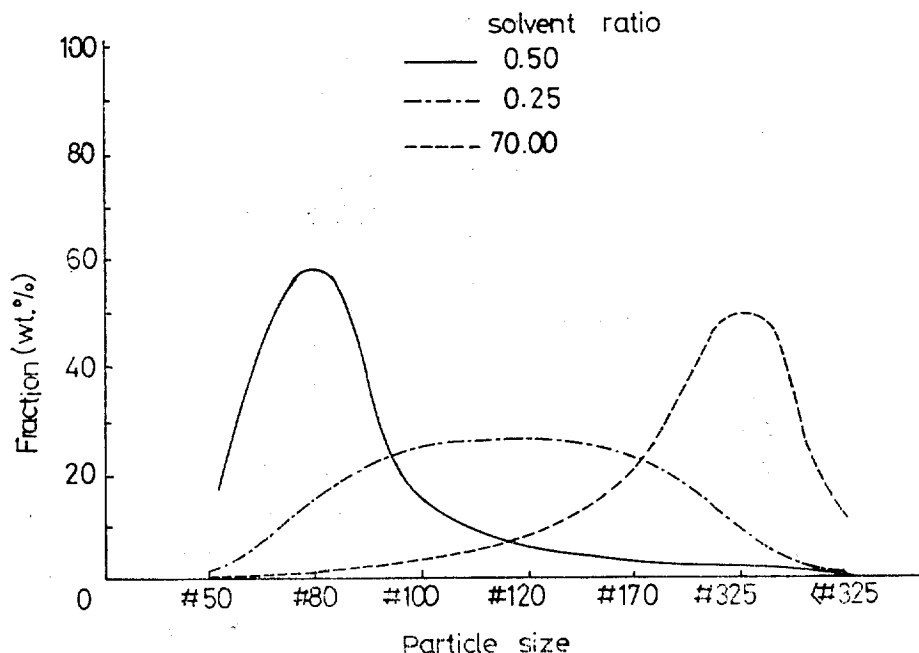


Fig. 5. Variation of particle fraction of organic material crystallized with solvent ratio (water/cyclohexanone) at agitation speed 200rpm (wt.%)

용매비에 어떻게 의존하는가를 살펴보았다. 몇 가지 전형적인 경우에 대해서 각 용매비에서의 입자크기와 분율과의 관계를 Gaussian 분포곡선으로 Fig. 5에 표시하였다.

한편 교반속도에 대한 결정입자 크기의 의존성을 Table 2에 표시하였다.

4. 고 찰

앞의 결과에 의하면 용매비(solvent ratio)의 변화에 의하여 다양한 크기의 유기 결정입자를 얻을 수 있었다.

첫째, 아주 미세한 크기의 결정입자를 얻고자 할 때에는 용매비가 거의 무한대에 가깝도록 하면 된다는 것을 보여준다. 이것은 앞의 서론에서 설명한 것처럼 결정성장 단계를 짧게 하므로서 얻을 수 있다. 폭발성이 있는 유기물은 노즐을 통하여 뜨거운 용기속으로 분사하는 방법은 작업조건상 적당치 못하므로, 이 실험에서는 뜨

거운 액체속으로 분사하므로써 미세한 크기의 결정입자를 얻을 수 있다는 것을 보여준다.

물이 증발—응축의 순환을 계속하고 있는 반응기속에 유기물이 용해된 cyclohexanone이 들어가면 cyclohexanone은 물과 공비혼합물을 형성하여 반응기속에 긴 시간동안 머물지 못하고 바로 증발하므로 cyclohexanone-물의 에멀전이 형성되지 못하기 때문에 유기물 입자는 핵생성 후 결정성장 단계가 매우 짧아진다. 따라서 미세한 크기의 결정입자가 얻어진다. 즉 cyclohexanone-물의 에멀전 형성은 유기 결정입자의 성장에 필수적인 것임을 알 수 있다.

둘째, 50~80mesh 크기의 큰 결정입자를 얻고자 할 때에는 용매비가 0.5~2.0 정도로 cyclohexanone과 물의 양이 거의 비슷하게 되어야 한다. 용매비가 0.5~2.0 범위에서는 에멀전 형성 영역이 가장 크게 되므로 큰 결정입자를 얻을 수 있다.

셋째, 중간정도 크기의 결정입자의 경우에 있

어서는 다른 크기의 결정입자 만큼은 뚜렷하지는 않지만 용매비의 변화에 상당히 의존함을 보여준다.

한편, 교반속도에 대한 의존성은, 교반속도가 증가함에 따라 에멀전 형성 영역이 증가하므로 생성되는 결정입자의 크기도 증가함을 알 수 있다.

그러나 앞의 실험에서 반응기로서 이중(jacket) flask 을 사용하였기 때문에 가열장치에 있어서 결함으로 인하여 순간적으로 많은 기포가 생기는 돌비현상이 반응제의 평형을 깨뜨려 Gaussian 표준편차를 증가시킨다. 따라서 돌비현상을 일으키지 않는 반응기 속에서는 더 좋은 결과를 가져오지 않을까 한다.

5. 결 론

앞의 Fig. 3의 장치에서 용매로서 물과 cyclohexanone 을 사용한 제는 유기물의 결정입자 생성과정 동안에 생기는 여러가지 문제점을 제거시킬 수 있었으며, 폭발성이 있는 물질의 결정입자 생성에 있어서는 상당히 편리하다고 볼 수 있다.

이 제의 장점은 다음과 같다.

1) 유기물을 완전히 건조시킬 필요가 없다. 대부분의 유기물은 합성시 미세한 크기의 분말 상태로 생성되어 있으므로 완전히 건조시킨다는 것은 높은 온도와 오랜시간(105°C 건조기속에서 3~4 시간)을 요구하므로 이것은 유기물이 분해될 가능성을 증가시킬 뿐만 아니라 원기를 상승시킨다.

2) 결정입자크기 생성과정의 장치는 batch 가 아닌 연속적이므로 양산단계시 매우 편리하며 원가를 감소시킨다.

3) 결정입자 크기 생성과정에서 반응기의 온도가 60~65°C 정도의 낮은 온도이므로 원료로서 폭발성이 있는 유기물의 작업에 있어서 폭발의 위험을 상당 감소시킨다.

4) 공정이 연속식이므로 cyclohexanone 은 손실없이 계속 사용이 가능하므로 공해문제 등 부수적인 요인을 제거할 수 있으며, 원가의 감소도 가져온다.

5) 결정입자 크기 생성과정에서 생기는 많은 반응조건 등을 제거시킬 수 있으므로 필요한 크기의 결정입자를 얻고자 할때에 반응조건의 조절은 비교적 간단하다.

6. Refererces

- 1) I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan and S. Bruckenstein, Quantitative Chemical Analysis(4th Ed.), Macmilan, New York, 1969. especially pp.204~205.
- 2) P.P. von Weimarn, Zur Lehre von den Zuständen der Materie, 1913; Die Allgemeinheit des Kolloiden Zustandes.
- 3) P.L. Lee and G.E. Sims, U.S. Pat., 3, 069, 477.
- 4) B.V. Enustun and J. Turkevich, J. Am. Chem. Soc., 82, 4502 (1960).
- 5) D.J. Show, Introduction to colloid and surface chemistry(2nd ed.), Butterworths (1970).