

메탄올 용매추출을 이용한 콜타르 흡수유 중의 인돌 결정화

류희용 · 이상현 · 신성순*,†

서울과학기술대학교 화공생명공학과, *오메가에너지환경기술부
(2022년 2월 3일 접수, 2022년 2월 24일 수정, 2022년 3월 4일 채택)

Indole Crystallization in Coal Tar Absorption Oil using Methanol Solvent Extraction

Heeyong Ryu, Sangheon Lee and Sungsoon Shin*,†

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
Seoul 01811, Korea

*Omega Energy Environmental Technology Co. Ltd., Incheon 22140, Korea

(Received February 3, 2022; Revised February 24, 2022; Accepted March 4, 2022)

초 록

콜타르 흡수유에 함유되어 있는 성분 중 고부가가치의 인돌을 효율적으로 분리, 회수 하기 위하여 추출-증류-결정화의 과정을 거치는 방법으로 천연 인돌 확보 기술을 연구하였다. 본 연구에 사용된 콜타르 흡수유의 주요 성분은 1.2% 나프탈렌, 0.1% 퀴놀린, 0.4% 이소퀴놀린, 6.4% 인돌, 21.0% 1-메틸나프탈렌, 48.8% 2-메틸나프탈렌 그리고 11.7% 비페닐을 포함하고 있다. 인돌의 분리, 정제를 위해 먼저 메탄올을 용매로 사용하여 콜타르 흡수유 중 인돌 성분을 추출상으로 분리한 후, 증류법으로 메탄올을 회수하였다. 계속해서 메탄올이 제거된 추출용액에 노말헥산을 혼합한 후 결정화하여 순도 99.3%의 인돌을 회수하였다. 또한 본 연구 결과를 바탕으로 개략적인 콜타르 흡수유 중 인돌 회수의 공정을 제안하였다.

Abstract

A method of efficiently purifying high value-added indole among components of coal tar absorption oil was studied using a step-by-step process of extraction-distillation-crystallization. The coal tar absorption oil used in this study contains 1.2% naphthalene, 0.1% quinoline, 0.4% isoquinoline, 6.4% indole, 21.0% 1-methylnaphthalene, 48.8% 2-methylnaphthalene, and 11.7% biphenyl as main components. For the separation and purification of indole, methanol was first used as a solvent to separate indole species in the coal tar absorption oil into an extract phase. And then methanol was recovered by distillation. Subsequently, an extraction solution where methanol was removed was mixed with normal hexane, and then crystallized to recover indole having a purity of 99.3%. Based on the experiments of this study, a purification process scheme for indole in coal tar absorption oil was proposed.

Keywords: Coal tar absorption oil, Indole, High-purity purification, Extraction, Crystallization

1. 서 론

인돌은 마취제나 고혈압 치료제, 살균제 및 혈관확장제 등의 의약품과 향수, 농약, pH 지시약, 염료 등 정밀화학제품등의 제조 원료로 유용하게 활용되고 있다. 인돌은 자스민과 오렌지 꽃과 같은 일부 꽃속에 들어있는 성분이며, 썩은 단백질이나 포유류의 배설물 속에서도 존재하는 성분이다. 이처럼 자연 재료로부터 성분을 추출하여 인돌을 얻을 수도 있지만 그 양이 극히 소량이라 원재료 확보의 경제성이 불투명하여 합성 원료로 많이 사용되고 있어 콜타르 내 천연 성분으로

존재하는 인돌 성분을 분리, 정제하여 확보하는 방법을 연구하였다. 콜타르는 석탄이나 원유를 증류 혹은 건류 방식으로 가공, 정제하는 과정에서 얻어지며, 공업적으로 중요한 화학물질을 많이 함유하고 있다. 그 중 흡수유로부터 인돌을 분리하는 방법으로는 분리막을 통한 분리법[1-3], 용매를 통해 분리하는 추출법[4-10], 결정법[11,12] 등이 있다. 콜타르 흡수유 중에는 약 500여종의 성분이 함유되어 있으며, 그룹별로는 방향족화합물(benzene, xylene, indene, pyrene, 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene, biphenyl 등), 함 질소 화합물(pyridine, quinoline, isoquinoline, indole, carbazole, acridine 등), 함 산소 화합물(phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, xylenols, benzofuran 등), 그리고 함 유황 화합물(benzothiophene, dibenzothiophene 등) 등의 성분들이 함유되어 있다[13]. 콜타르 흡수유 중에 포함된 많은 성분들 중 실제로 공업적으로 분리, 정제되어 실생활에 사용되는 성분들은 20~30종 정도에 불과하며, 그 중 인돌은 부가가치가 높은 성분이다. Table 1과

† Corresponding Author: Omega Energy Environmental Technology Co. Ltd.
Incheon 22140, Korea
Tel: +82-32-420-1450 e-mail: 8873sss@hanmail.net

Table 1. Physical Properties of Each Component in Feed

Component	b.p.* (°C)	m.p.** (°C)
Naphthalene (C ₁₀ H ₈)	218	80
Quinoline (C ₉ H ₇ N)	238	-16
Isoquinoline (C ₉ H ₇ N)	243	26
Indole (C ₈ H ₇ N)	253	52
1-Methylnaphthalene (C ₁₁ H ₁₀)	240~243	-22
2-Methylnaphthalene (C ₁₁ H ₁₀)	241~242	34~36
Biphenyl (C ₁₂ H ₁₀)	255	69

*: boiling point, **: melting point.

같이 인돌과 비점이 비슷한 많은 성분들이 혼합되어 있어 증류조작만으로 인돌 성분을 효율적으로 분리하기에는 어려움이 있다. 현재 인돌을 분리하는 데 쓰이는 방법으로는 분리막을 통한 분리법, 추출법, 결정법 그리고 증류법 등이 있으며, 주로 단일 방법으로만 쓰이고 있는 실정이다. 단일 방법으로 인돌을 분리, 정제할 경우 낮은 순도 및 회수율, 그리고 사용한 용매의 회수 비용 등의 문제점을 갖는다. 따라서 콜타르 흡수유 중에 포함된 인돌의 고순도 정제를 하기 위해서는 용매 추출법과 결정법, 그리고 추출용매를 회수하기 위한 증류를 적절하게 혼합한 단계별 조작이 필요하다. 본 연구에서는 국내 정유사 OCI 광양 공장에서 콜타르 흡수유를 원료로 제공 받아 사용하였고 이 중 인돌 성분을 효율적으로 분리, 정제하는 방법을 실험적으로 확인하고자 하였다. 또한 각각의 단계별 조작으로 인한 인돌의 고순도 정제 결과를 토대로 콜타르 흡수유 중 인돌의 고순도 정제공정을 개략적으로 제안하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

콜타르 흡수유 중 함유된 인돌을 고순도로 분리하기 위하여 (1) 원료인 콜타르 흡수유와 용매인 메탄올(99%)을 혼합, 교반하고 이를 24 시간 침강시키는 용매 추출조작을 통해 인돌 추출을 위한 선택도를 높인 후 추출상을 회수하고, (2) 회수된 추출상을 원료로 회분 증류 과정을 조작하여 메탄올 용매를 회수, 증류 조작 후 남은 증류탑 잔류액을 별도로 회수하여 실험 원료로 사용 하였다. (3) 계속해서 원료인 증류잔류액과 결정화 용매 노말헥산을 혼합하여 각기 조건별 결정화 기기에 투입하여 고상의 고순도 인돌 결정체를 회수하는 단계별 실험으로 진행 하였으며, 각 과정별 원료 및 최종 결과물 인돌 결정체의 순도를 분석하였고, 동시에 각 과정별 인돌 수율을 분석하였다.

2.1. 원료유(콜타르 흡수유)

콜타르 흡수유 중 함유되어 있는 성분 분석은 불꽃 이온화 검출기(FID)가 장치되어 있는 GC (휴렛팩커드사, 50 m × 0.32 mm × 0.25 mm 캐필러리 컬럼 HP-ULTRA 2)를 사용하여 분석했다. 각 샘플의 GC분석은 주입부 온도 250 °C, 캐리어 가스 Ar (유속 1 mL/min), 샘플량 1 L, 분할비 100 : 1, 초기온도 140 °C (유지시간 10 min), 최종 온도 200 °C, 승온속도 10 °C/min의 조건으로 조작하여 수행했다. 콜타르 흡수유를 이상의 방법으로 분석한 GC 결과는 Figure 1과 같다. 콜타르 흡수유의 주요 성분은 Table 2에 나타난 바와 같으며, 나프탈렌 1.2%, 퀴놀린 0.1%, 이소퀴놀린 0.4%, 인돌 6.4%, 2-메틸나프탈렌 21.0%, 1-메틸나프탈렌 48.8%, 비페닐 11.7%로 분석되었다.

Table 2. Mass Fraction of Components in the Coal Tar Absorption Oil

Component	Mass Fraction
Naphthalene (C ₁₀ H ₈)	0.012
Quinoline (C ₉ H ₇ N)	0.001
Isoquinoline (C ₉ H ₇ N)	0.004
Indole (C ₈ H ₇ N)	0.064
1-Methylnaphthalene (C ₁₁ H ₁₀)	0.210
2-Methylnaphthalene (C ₁₁ H ₁₀)	0.488
Biphenyl (C ₁₂ H ₁₀)	0.117
Others	0.103

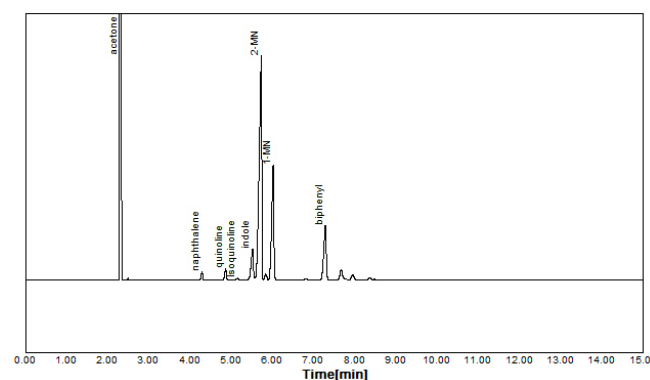


Figure 1. Gas chromatogram of the coal tar absorption oil.

2.2.1. 추출

콜타르 흡수유 중에 포함된 여러 성분 중 인돌의 선택도를 높여 함량을 증가시키기 위하여 추출법을 사용하였으며, 추출 용매로는 실험 조작의 간편성 및 경제성을 고려하여 메탄올 수용액을 사용하였다 [10]. 콜타르 흡수유와 용매의 접촉 장치로서는 내경 11 cm, 높이 20 cm의 유리제 회분 교반조를 사용했다. 임펠러는 PTFE 2날 원심형으로서, 그 위치를 중심 축상에서 액체 깊이의 중간높이에 설치하였다. 교반조는 이중 재킷으로 구성되어 외부 재킷에 항온수를 공급하여 교반조 내의 액체 온도를 일정하게 유지했다. 먼저 증류수와 메탄올의 혼합에 의해 특정 농도의 용매를 준비하고 일정량의 용매와 콜타르 흡수유를 혼합해서 교반조에 넣은 뒤, 항온수를 이용해 용액을 일정 온도에 도달시켰다. 교반조 내의 혼합액이 일정온도에 도달했을 때 교반을 개시하였고, 일정한 시간이 경과한 후에 교반을 중지하고 상을 분리시켜 추산상과 추출상을 분취하여 두 상의 질량을 각각 측정했다. 분취한 추산상과 추출상을 GC 분석하였다. 추출을 위한 운전변수는 초기 용매 내 물의 함량($y_{w,0}$), 추출용매/원료의 초기 부피비 $[(S/F)_0]$, 평형추출 운전온도(T)이며, 추출에 대한 자세한 실험 조건은 Table 3에 나타난 바와 같다.

2.2.2. 증류

추출액 중에 추출용매인 메탄올을 회수하고, 인돌을 농축시키기 위하여 증류를 실시하였다. 증류탑 장치는 직경 7 cm, 높이 110 cm로, silver로 코팅되어 단열 가능한 충전탑을 사용하였다. 직경 8 mm, 높이 7 mm인 유리 재질의 raschig ring을 충전하였다. 2000 mL의 원형 플라스크는 맨틀히터(Ms-MHT405C, Mtops)로 가열하였으며, 원료의 온도 확인을 위해 온도지시계를 원형 플라스크에 연결하였다. 맨틀히

Table 3. Experimental Conditions for Solvent Extraction

Experimental conditions	
Operating time, t (h)	0.5
Impeller speed, N (rpm)	300
Volume fraction of water in solvent at initial, $y_{w,0}$	0~0.3
Volume ratio of solvent to feed at initial, (S/F) ₀	1~4
Operating temperature, T (°C)	10~40

터와 온도조절계(TC200P, Mtops)를 사용하여 온도 조절하였다. 또한 원형 플라스크의 보온을 위해 단열 커버(A205JM, Mtops)를 이용하였다. 탑 상부에는 응축기를 설치하여 탑을 거친 기체를 응축시켰으며, 항온순환기(LT-CWB13L, ㈜한양사이언스랩)를 이용하여 응축기의 온도를 10 °C로 유지시켰다. 메탄올 추출액 3600 mL를 원료로 하여 3회에 걸쳐 회분식으로 증류하였으며, 온도 조건을 100 °C 미만으로 유지한 상태에서 추출용매 중의 메탄올을 회수했다. 메탄올 회수 후, 증류잔류액을 상분리시켜 분리된 추잔상을 결정화의 원료로 사용하였다.

2.2.3. 결정화

추출용매인 메탄올을 제거한 증류잔류액 중 인돌을 선택 분리하기 위하여 결정화 실험을 수행하였다. 결정화 장치로는 내경 9 cm, 높이 20 cm의 이중 재킷 유리 교반조를 제작하여 사용했다. 결정화 장치 본체의 이중 재킷 외부에 냉온순환기(LC-LT408, LK Labkorea)를 이용하여 물과 메탄올을 50 : 50 부피비로 혼합한 냉매를 순환시켜 재킷 내부를 일정 온도로 유지시켰다. 온도계를 사용하여 장치 본체 내부 온도를 측정했으며, 이중 재킷 외부는 유리솜을 이용하여 보온했다. 고-액 분리에는 여과효율의 향상을 위해 아스피레이터(VE-11, 제이오텍)를 사용하여 흡인 여과했다. 원료에 일정량의 용매를 넣어 용해시킨 300 mL의 용액을 장치 내에 투입하고 용액을 실험온도까지 냉각시켰다. 실험온도에 도달한 용액을 결정화 조작용을 위해 일정한 시간 동안 교반기를 운전한 뒤, 아스피레이터를 이용하여 흡인 여과함으로써 고-액 분리하였다. 석출된 결정은 건조시켜 결정화 용매인 노말헥산을 제거한 뒤, GC로 분석하였다. 결정화 원료로서는 추출용매를 회수한 증류잔류액을 혼합하여 사용했다. 결정화 용매와 석출된 결정의 세척액으로는 용점 및 비점을 고려하여 노말헥산을 사용하였다[12]. 순환냉매로는 물과 메탄올을 50 : 50 부피비로 혼합한 메탄올 수용액을 사용하였다. 결정화 운전변수로는 운전 시간(t), 용매/원료의 초기 부피비((S/F)₀), 운전 온도(T), 그리고 교반기의 임펠러 속도(N)를 설정하였으며, 자세한 실험 조건은 Table 4에 나타난 바와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 추출

추출의 원료인 콜타르 흡수유로부터 추출상으로서의 인돌 수율 Y_{in} 는 식 (1)과 같이 정의하여 산출했다.

$$Y_{in} = (E \cdot y_{In}) / (R_0 \cdot x_{In,0}) \quad (1)$$

여기서 x_{In} 와 y_{In} 는 추잔상과 추출상 중에 함유된 인돌의 질량분율을, E와 R_0 는 분배평형 조작용을 통해 회수한 추출상의 질량과 분배평형을 위한 원료인 추잔상(콜타르 흡수유)의 질량을 각각 나타낸다.

Table 4. Experimental Conditions for Crystallization

Experimental conditions	
Operation time, t (min)	30~120
Volume ratio of solvent to feed at initial, (S/F) ₀	9~39
Operating temperature, T (°C)	-20~0
Impeller speed, N (rpm)	100~400

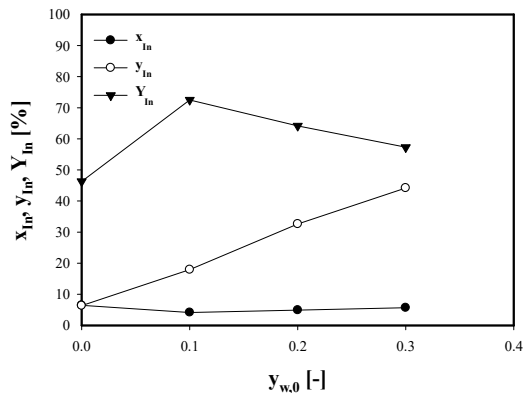


Figure 2. Indole yield and mass fractions in extract and raffinate solutions with respect to the water content at (S/F)₀ = 1, and 30 °C.

3.1.1. 초기 메탄올/물 함량($y_{w,0}$)

추출의 운전 변수인 $y_{w,0}$ 를 0에서 0.3까지 증가시키면서, 추출상 및 추잔상 중의 인돌 농도, 그리고 추출상의 인돌 수율을 Figure 2에 나타내었다. 초기 수분 함량인 $y_{w,0}$ 가 0에서 0.3까지 증가함에 따라 y_{in} 는 6.3%에서 44.2%까지 급격히 증가하였으며, x_{in} 는 $y_{w,0}$ 가 0.1일 때 최소 4.2%로 감소하였다가 $y_{w,0}$ 가 0.3일 때 5.7%까지 서서히 증가하였다. 또한 Y_{in} 는 $y_{w,0}$ 가 0.1일 때 최대 72.5%까지 증가하였다가 $y_{w,0}$ 가 0.3일 때 57.3%까지 감소하였다. 따라서 추출상의 인돌 농도와 수율을 고려하여 $y_{w,0}$ 가 0.3일 때를 최적조건으로 설정하였다.

3.1.2. 추출용매/원료의 초기 부피비[(S/F)₀]

추출의 운전 변수인 (S/F)₀를 0에서 4까지 증가시키면서, 추출상 및 추잔상 중의 인돌 농도, 그리고 추출상의 인돌 수율을 Figure 3에 나타내었다. 추출용매/원료의 초기 부피비인 (S/F)₀가 증가함에 따라 y_{in} 는 45.4%에서 35.0%로 서서히 감소하고, x_{in} 는 5.6%에서 3.7%까지 서서히 감소하였다. 또한 Y_{in} 는 (S/F)₀가 1에서 2로 증가할 때 43.8%에서 66.6%로 급격히 증가하였다가, (S/F)₀가 2에서 4까지 증가할 때 74.4%까지 서서히 증가하였다. 따라서, 인돌 농도와 수율을 고려하여 (S/F)₀가 2일 때를 최적조건으로 설정하였다.

3.1.3. 추출 운전온도(T)

추출의 운전 변수인 T를 10 °C에서 40 °C까지 증가시키면서, 추출상 및 추잔상 중의 인돌 농도, 그리고 추출상의 인돌 수율을 Figure 4에 나타내었다. 추출 운전온도인 T가 증가함에 따라 y_{in} 는 44.6%에서 40.0%까지 서서히 감소하고, x_{in} 는 T가 30 °C일 때 최소 5.5%까지 감소하였다가 T가 40 °C일 때 5.6%까지 증가하였다. 또한 Y_{in} 는 T가 20 °C일 때 최대 42.3%까지 증가하였다가 T가 40 °C일 때 39.8%까지 서서히 감소하였다. 따라서, 인돌 농도와 수율을 고려하여 T가 20 °C일 때를 최적조건으로 설정하였다.

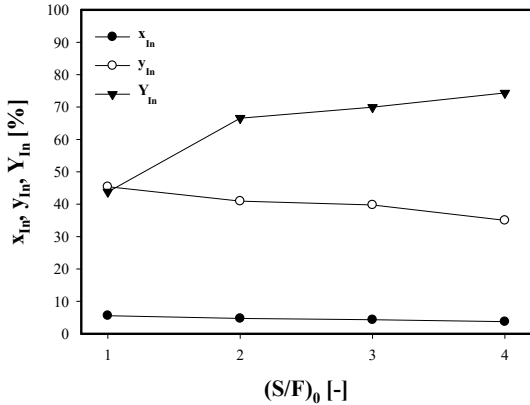


Figure 3. Indole yield and mass fractions in extract and raffinate solutions with respect to extraction volume ratio of solvent to feed at $y_{w,0} = 0.3$, and $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

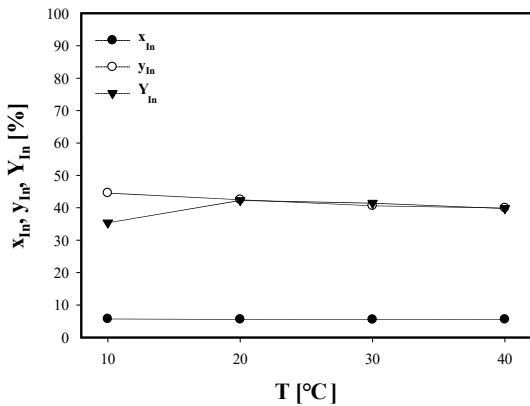


Figure 4. Indole yield and mass fractions in extract and raffinate solutions with respect to operating temperature at $y_{w,0} = 0.3$, and $(S/F)_0 = 2$.

3.1.4. 추출 최적조건

이상에서와 같이 추출의 최적 운전조건은 $y_{w,0} = 0.3$, $(S/F)_0 = 2$ 그리고 $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 설정하였다. 이상의 최적조건에서 콜타르 흡수유 중 인돌의 회수량을 증가시키기 위하여 추천상을 연속해서 총 3회 추출하였다. 각 단계에서 추출된 추출상을 혼합하여 증류의 원료액으로 사용하였으며 그 조성은 Table 5에 나타난 바와 같다.

3.2. 증류

추출액 중에 함유된 메탄올 용매를 회수하기 위하여 증류탑 리보일러를 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 미만으로 운전하였으며, 상부에서 연속적으로 메탄올을 제거하였다. 리보일러에는 메탄올이 미량 함유된 증류잔류액이 존재하였으며 그 성분은 Table 6에 나타난 바와 같다. 증류잔류액 중 인돌 함량은 32.3%로 콜타르 흡수유 중 인돌 함량보다 5.0배 가량 농축되었음을 확인하였다.

3.3. 결정화

결정화의 원료인 증류잔류액으로부터 결정상으로서의 인돌 수율 Y_{in} 는 식 (2)와 같이 정의하여 산출했다.

Table 5. Composition of Methanol Extract

Component	Mass Fraction of Feed
Naphthalene (C ₁₀ H ₈)	0.010
Quinoline (C ₉ H ₇ N)	0.092
Isoquinoline (C ₉ H ₇ N)	0.013
Indole (C ₈ H ₇ N)	0.339
1-Methylnaphthalene (C ₁₁ H ₁₀)	0.138
2-Methylnaphthalene (C ₁₁ H ₁₀)	0.316
Biphenyl (C ₁₂ H ₁₀)	0.061
Others	0.030

Table 6. Composition of Distilled Residue

Component	Mass Fraction of Feed
Naphthalene (C ₁₀ H ₈)	0.007
Quinoline (C ₉ H ₇ N)	0.095
Isoquinoline (C ₉ H ₇ N)	0.017
Indole (C ₈ H ₇ N)	0.323
1-Methylnaphthalene (C ₁₁ H ₁₀)	0.135
2-Methylnaphthalene (C ₁₁ H ₁₀)	0.286
Biphenyl (C ₁₂ H ₁₀)	0.069
Others	0.068

$$Y_{in} = (C \cdot y_{in}) / (F_0 \cdot x_{in}) \tag{2}$$

여기서 y_{in} 와 x_{in} 는 결정화 조작으로 얻어진 결정이 함유하고 있는 인돌의 순도와 결정화의 원료인 증류잔류액이 함유하고 있는 인돌의 농도를 나타내었으며, C와 F_0 는 결정상의 질량과 결정화의 원료인 증류잔류액의 질량을 각각 나타낸다.

3.3.1. 용매/원료의 초기 부피비[(S/F)₀]

결정화의 운전 변수인 용매/원료의 초기 부피비 $(S/F)_0$ 를 9에서 39까지 증가시키면서, 결정상 중의 인돌 순도 및 인돌 수율을 Figure 5에 나타내었다. 용매/원료의 초기 부피비 $(S/F)_0$ 가 증가함에 따라 y_{in} 가 80.0%에서 99.3%까지 증가하고, Y_{in} 는 $(S/F)_0$ 가 29일 때 최소 16.0%까지 감소하였다가 $(S/F)_0$ 가 39일 때 22.8%까지 증가하였다. 인돌의 순도 및 수율을 적절히 고려하여 $(S/F)_0$ 가 39일 때를 최적조건으로 설정하였다.

3.3.2. 결정화 온도(T)

결정화의 운전 변수인 결정화 온도 T를 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 증가시키면서, 결정상 중의 인돌 순도 및 인돌 수율을 Figure 6에 나타내었다. 결정화 운전온도인 T가 증가함에 따라 y_{in} 가 95.3%에서 98.6%까지 서서히 증가하였고, Y_{in} 는 74.8%에서 45.6%까지 급격히 감소하였다. 인돌의 순도 및 수율을 적절히 고려하여 T가 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 일 때를 최적조건으로 설정하였다.

3.3.3. 결정화 시간(t)

결정화의 운전 변수인 결정화 시간 t를 30 min에서 120 min까지 증가시키면서, 결정상 중의 인돌의 순도 및 인돌 수율 그래프를 Figure

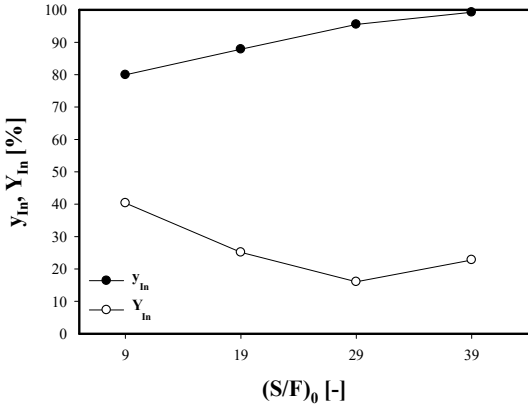


Figure 5. Indole yield and mass fraction with respect to volume ratio of solvent to feed at 60 min, -10 °C, and 100 rpm.

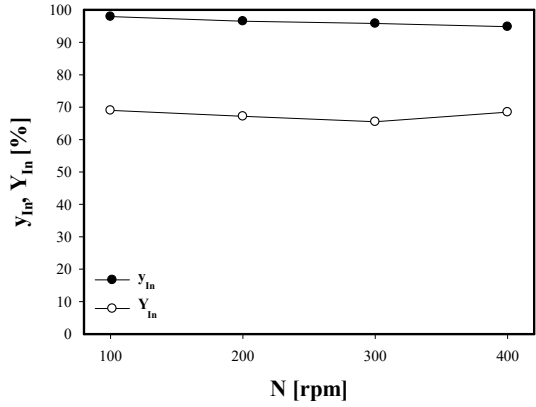


Figure 8. Indole yield and mass fraction with respect to impeller speed at (S/F)₀ = 29, -10 °C, and 60 min.

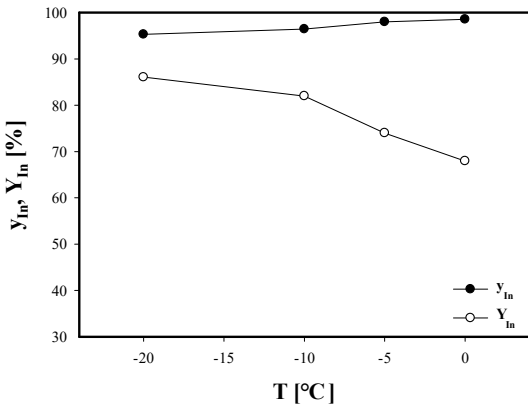


Figure 6. Indole yield and mass fraction with respect to operating temperature at (S/F)₀ = 29, 60 min, 100 rpm.

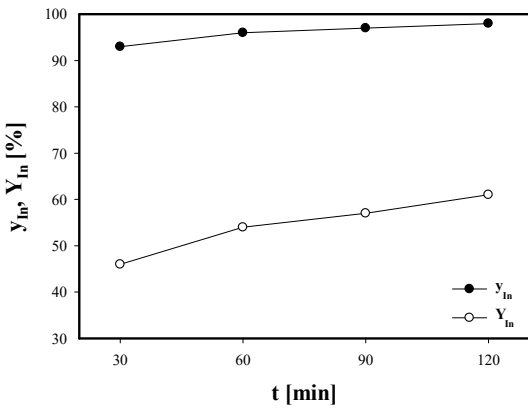


Figure 7. Indole yield and mass fraction with respect to operating time at (S/F)₀ = 29, -10 °C, and 100 rpm.

7에 나타내었다. 결정화 운전시간인 t가 증가함에 따라 y_{In}는 96.4%에서 97.8%로 증가하고, Y_{In} 또한 45.6%에서 60.8%로 급격히 증가하였다. 최적 운전 시간은 저온 상태의 결정화 조건 등을 고려하여 t가 60 min일 때를 최적조건으로 설정하였다.

3.3.4. 임펠러 속도(N)

결정화의 운전 변수인 임펠러 속도 N을 100 rpm에서 400 rpm까지

Table 7. Composition of Indole Crystal

Component	Mass Fraction of Feed
Naphthalene (C ₁₀ H ₈)	0.000
Quinoline (C ₉ H ₇ N)	0.001
Isoquinoline (C ₉ H ₇ N)	0.001
Indole (C ₈ H ₇ N)	0.993
1-Methylnaphthalene (C ₁₁ H ₁₀)	0.000
2-Methylnaphthalene (C ₁₁ H ₁₀)	0.002
Biphenyl (C ₁₂ H ₁₀)	0.000
Others	0.003

Table 8. Mass and Mass fraction Data of Crystallization

Material	Mass (g)	Material	Mass fraction (%)
C	0.52	y _{In}	99.3
F ₀	7.01	x _{In}	7.01

$$Y_{In} = (C \cdot y_{In}) / (F_0 \cdot x_{In})$$

증가시키면서, 결정상 중의 인돌의 순도 및 인돌 수율 그래프를 Figure 8에 나타내었다. 임펠러 속도인 N이 증가함에 따라 y_{In}는 98.0%에서 94.8%까지 서서히 감소하였고, Y_{In}는 N이 300rpm일 때 최소 65.5%까지 감소하였다가 N이 400 rpm일 때 최대 68.5%까지 증가하였다. 인돌의 순도 및 수율을 적절히 고려하여 N이 100 rpm일 때를 최적조건으로 설정하였다.

3.3.5. 결정화 최적조건

결정화 공정의 최적운전조건은 (S/F)₀ = 39, T = -10 °C, t = 60 min, N = 100 rpm이며, 최적조건으로 얻은 결정의 조성은 Table 7에 나타낸 바와 같다. 최적 조건에 맞게 원료인 증류잔류액 15 ml와 결정화 용매인 노말헥산 285 ml를 혼합하여 결정화 작업을 진행하였으며, 정의식 (2)에 쓰일 결정화 mass data를 Table 8에 나타내었다. 이 때의 y_{In}와 Y_{In}는 각각 99.3%와 22.8%에 해당된다.

3.4. 콜타르 흡수유 중에 함유된 인돌의 정제 공정

본 연구의 실험을 기반으로 개략적인 콜타르 흡수유 중 인돌의 고

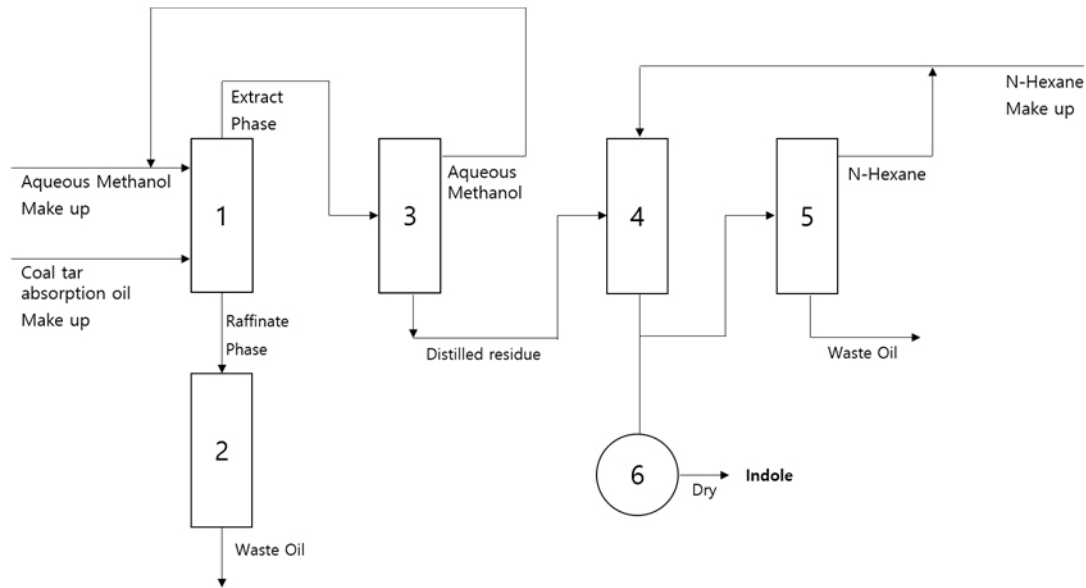


Figure 9. High-purity purification process of indole contained in coal tar absorption oil. 1: Extraction tower, 2: Washing tower, 3,5: Distillation tower, 4: Crystallization tower, 6: Dryer.

순도 정제공정은 Figure 9과 같다. 추출탑 1을 통해 콜타르 흡수유를 메탄올로 추출하여 인돌의 농도를 향상시키고 세정탑 2를 이용하여 추출 후 남은 잔류액을 세정하여 배출한다. 추출탑 1을 거쳐 나온 추출상은 증류탑 3에서 메탄올 수용액으로 분리하여 추출탑 1로 회수한다. 증류탑 하부의 잔류액은 결정화탑 4에서 노말헥산과 혼합되어 인돌을 결정화한다. 결정화탑에 배출 용액은 증류탑 5로 공급되어 노말헥산을 분리한 후 결정화탑 4로 회수한다. 결정화탑 4에서 결정화를 거쳐 만들어진 결정상은 건조기 6에서 건조되어 고순도의 인돌로 정제된다.

4. 결 론

콜타르 흡수유를 메탄올 추출, 증류 그리고 결정화 공정으로 인돌 결정을 분리 정제하였다.

- 추출 최적 운전조건은 $y_{w,0} = 0.3$, $(S/F)_0 = 2$, $T = 20$ °C이며, 추출상의 용매를 회수한 후 인돌 농도는 무게%로 32.3%였다.
- 결정화 최적 운전조건은 $(S/F)_0 = 39$, $T = -10$ °C, $t = 60$ min, $N = 100$ rpm이며, 결정의 인돌 순도는 무게%로 99.3%였다.
- 이상의 실험을 기반으로 추출탑, 세정탑, 증류탑, 결정화탑 그리고 건조기로 구성된 개략적인 공정도를 수립하였다.

감 사

본 연구는 한국산업기술진흥협회 산학연협력 클러스터 지원사업 과제(KOITA-CLUSTER-2021-06)비 지원으로 수행되었으며, 이에 진심으로 깊은 감사를 드립니다.

References

1. K. Takeda, K. Uemura, and T. Kobayashi, Hybrid molecular imprinted membranes having selectivity and separation behavior to

- targeted indole derivatives, *Anal. Chim. Acta*, **591**, 40-48 (2007).
2. A. Nazir, K. Khan, A. Maan, R. Zia, L. Giorno, and K. Schroen, Membrane separation technology for the recovery of nutraceuticals from food industrial streams, *Trends Food Sci. Technol.*, **86**, 426-438 (2019).
3. S. J. Kim, H. C. Kang, Y. S. Kim, and H. J. Jeong, Liquid membrane permeation of nitrogen heterocyclic compounds contained in model coal tar fraction, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 1143-1148 (2010).
4. Y. Kodera, K. Ukegawa, Y. Mito, M. Komoto, E. Ishikawa, and T. Nagayama, Solvent extraction of nitrogen compounds from coal liquids, *Fuel*, **70**, 765-769 (1991).
5. S. J. Kim and Y. J. Chun, Separation of nitrogen heterocyclic compounds from model coal tar fraction by solvent extraction, *Sep. Sci. Technol.*, **40**, 2095-2109 (2005).
6. S. J. Kim, Y. J. Chun, and H. J. Jeong, Separation and recovery of indole from model coal tar fraction by batch cocurrent 5 stages equilibrium extraction, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 168-172 (2007).
7. S. J. Kim, Comparison of Methanol with Formamide on Extraction of Nitrogen Heterocyclic Compounds Contained in Model Coal Tar Fraction, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 234-238 (2015).
8. X. Zhang, J. Wang, J. Shen, Y. Wang, G. Liu, Y. Niu, and Q. Sheng, Highly efficient extraction of indole from model wash oil by using environmentally benign deep eutectic solvents, *Sep. Purif. Technol.*, **285**, 120381 (2022).
9. T. Jiao, C. Ren, S. Lin, L. Zhang, X. Xu, Y. Zhang, W. Zhang, and P. Liang, The extraction mechanism research for the separation of indole through the formation of deep eutectic solvents with quaternary ammonium salts, *J. Mol. Liq.*, **347**, 118325 (2022).
10. S. J. Kim, Comparison of Methanol with Formamide on Extraction of Nitrogen Heterocyclic Compounds Contained in Model Coal Tar Fraction, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 234-238(2015).
11. Y. Yamamoto, Y. Sato, T. Ebina, C. Yokoyama, S. Takahashi, Y.

- Mito, H. Tanabe, N. Nishiguchi and K. Nagaoka, Separation of high purity indole from coal tar by high pressure crystallization, *Fuel*, **70**, 565-566 (1991).
12. S. J. Kim, H. C. Kang, and H. J. Jeong, High-purity purification of indole contained in coal tar fraction –separation of close boiling mixtures of indole by solute crystallization–, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 238-241 (2010).
13. Z. Ma, X. Wei, G. Liu, F. Liu, and Z. Zong, Value-added utilization of high-temperature coal tar: A review, *Fuel*, **292**, 119954 (2021).

Authors

Heeyong Ryu; B.Sc., Dept. of Chemical and Biotechnology, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea; sd031116@naver.com

Sangheon Lee; B.Sc., Dept. of Chemical and Biotechnology, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea; dlgs96@naver.com

Sungsoon Shin; M.Sc., Director, Omega Energy Environmental Technology Co. Ltd., Incheon 22140, Korea; 8873sss@hanmail.net