

추출-증류-결정의 조합에 의한 콜타르 흡수유 중에 함유된 인들의 고순도 정제

김수진[†]

청운대학교 화장품학과
(2014년 4월 14일 접수, 2014년 5월 2일 심사, 2014년 5월 8일 채택)

High-Purity Purification of Indole Contained in Coal Tar Absorption Oil by Extraction-Distillation-Crystallization Combination

Su Jin Kim[†]

Department of Cosmetic Science, Chungwoon University, Chungnam 350-701, Korea
(Received April 14, 2014; Revised May 2, 2014; Accepted May 8, 2014)

추출-증류-결정의 조합에 의해 모델 콜타르 흡수유 중에 함유된 인들의 정제를 검토했다. 흡수유는 4종류의 질소고리 화합물(9.2% 퀴놀린, 2.4% 이소퀴놀린, 4.7% 인돌, 2.4% 퀴날딘), 3종류의 2환 방향족 화합물(14.2% 1-메틸나프탈렌, 31.8% 2-메틸나프탈렌, 23.5% 디메틸나프탈렌), 5.5% 비페닐과 3.3% 페닐에테르의 9종류의 화합물로 구성되어 있다. 포름아미드 추출-증류-노말헥산을 사용한 용액 결정화의 조합의 채택에 의해 99.5% 인돌을 회수할 수 있었다. 본 연구를 통해 얻어진 실험적 결과를 이용하여 콜타르 흡수유 중에 함유된 인들의 회수공정을 검토했다.

Purification of indole contained in model coal tar absorption oil was examined by extraction-distillation-crystallization combination. The absorption oil consists of nine components such as four kinds of nitrogen heterocyclic compounds (9.2% quinoline, 2.4% iso-quinoline, 4.7% indole, 2.4% quinaldine), three kinds of bicyclic aromatic compounds (14.2% 1-methylnaphthalene, 31.8% 2-methylnaphthalene, 23.5% dimethylnaphthalene), 5.5% biphenyl and 3.3% phenyl ether. 99.5% indole was recovered by combination of formamide extraction-distillation-solute crystallization using n-hexane. Furthermore, the recovery process of indole contained in coal tar absorption oil was studied by using the experimental results obtained by each operation of this work.

Keywords: Coal tar absorption oil, Nitrogen heterocyclic compounds, Indole, High-purity purification, Extraction-distillation-crystallization combination

1. 서 론

콜타르 중에는 약 500~600종류의 성분이 함유되어 있으며, 그룹별로는 탄화수소, 함 질소 화합물, 함 산소 화합물, 함 유황 화합물의 순서로 성분의 수가 많이 함유되어 있다. 콜타르를 증류하여 회수한 콜타르 흡수유(유출온도범위 : 240~265 °C) 중에는, 유용한 질소고리 화합물(NHC)이 다량 함유되어 있다. 그중에서도, 인돌은 트립토판과 같은 필수 아미노산, 알카로이드계 의약 및 농약, 자스민이나 등화유와 같은 향료 등의 중간원료로서 주목되고 있으며, 또한 아조염료 제조에 있어서 커플링성분으로도 유용하게 활용되고 있다. 따라서 콜타르 흡수유로부터 인돌과 같은 유용한 NHC의 고순도 정제가 가능하게 되

면, 자원의 유효이용이라는 관점에서 그 의미가 매우 크다[1-4].

콜타르 흡수유 중에는 인돌이 약 4.7% 함유되어 있지만, Table 1에 제시한 바와 같이 인돌의 비점에 근접한 성분이 많아 증류에 의한 분리는 곤란하다. 따라서 콜타르 흡수유 중에 함유된 인돌의 고순도 정제를 위해서는, (1) 용매 추출조작 등을 통한 콜타르 흡수유 중의 NHC의 crude 분리[1-3,5-9], (2) 증류조작을 통한 추출액 중의 인돌의 고농축, (3) 흡착[10,11], 결정화[4,12] 조작 등을 통한 농축액 중의 인돌의 고순도 정제와 같은 다단계조작이 필요할 것으로 생각된다[1-4].

지금까지 저자 등은 콜타르 흡수유 중에 함유된 인돌의 고순도 정제를 위한 전단계조작으로서 콜타르 흡수유의 구성성분과 조성을 고려[6,10,12]하여 제조한 모델 콜타르 흡수유를 원료로 포름아미드 추출을 통한 NHC의 crude 분리[1,3]와 그 후단계조작으로서 회분 증류를 통해 회수한 고농도의 인돌 유출액을 원료로 노말헥산을 용매로 사용한 용액 결정화 조작에 의해 인돌의 고순도 정제[4]를 검토한 결과를 보고했다.

본 연구는, 질소고리화합물 그룹(NHCs: 인돌(In), 퀴놀린(Q), 이소

[†] Corresponding Author: Chungwoon University
Department of Cosmetic Science, Hongsung-Gun, Chungnam 350-701, Korea
Tel: +82-41-630-3249 e-mail: sujkim@chungwoon.ac.kr

Table 1. Physical Properties of Each Component in Model Feed[4]

Group	Component	b.p.* (°C)	m.p.** (°C)
NHCs	Q (C ₉ H ₇ N)	238	-16
	iQ (C ₉ H ₇ N)	243	26
	In (C ₈ H ₇ N)	253	52
	Qu (C ₁₀ H ₉ N)	247	-2
BACs	1MN (C ₁₁ H ₁₀)	240~243	-22
	2MN (C ₁₁ H ₁₀)	241~242	34~36
	DMN (C ₁₂ H ₁₂)	262~271	-16~112
Phenyl	Bp (C ₁₂ H ₁₀)	255	69
Ether	Pe (C ₁₂ H ₁₀ O)	259	28

*: boiling point, **: melting point. NHCs: nitrogen heterocyclic compound group, BACs: bicyclic aromatic compound group, Q: quinoline, iQ: iso-quinoline, In: indole, Qu: quinaldine, 1MN: 1-methylnaphthalene, 2MN: 2-methylnaphthalene, DMN: dimethylnaphthalene, Bp: Biphenyl, Pe: Phenyl ether.

퀴놀린(iQ), 퀴날딘(Qu), 2환 방향족 화합물 그룹(BACs : 1-메틸나프탈렌(1MN), 2-메틸나프탈렌(2MN), 디메틸나프탈렌(DMN)), 비페닐(Bp)과 페닐에테르(Pe)로 제조한 9성분계 모델 콜타르 흡수유를 원료로 포름아미드 추출조작에 의한 NHCs의 crude 분리의 결과[1,3]에 포름아미드 추출액을 원료로 회분 증류조작에 의한 In의 농축 결과와 고농도의 In 유출액을 원료로 노말헥산을 용매로 사용한 용액 결정화 조작에 의한 In의 고순도 정제의 결과[4]를 부가하여 콜타르 흡수유 중에 함유된 In의 고순도 정제공정을 총괄 검토했다.

2. 실험

본 연구의 추출, 증류, 결정의 조작에 사용된 물질계와 실험조건을 Table 2에 나타냈다.

2.1. 추출

모델원료와 용매의 접촉장치로서는 내경 8 cm, 높이 8 cm의 유리체의 회분 교반조를 사용했다[2]. 임펠러는 6장 평날 터빈형으로서, 그 위치를 중심 축상에서 액심의 중간높이에 설치했다. 또, 조내에는 4장의 방해판을 삽입하여 자유계면이 생기지 않도록 했다. 교반조 외측의 재킷에 항온수를 흘려보내 조내의 액체 온도를 일정하게 유지했다.

먼저 증류수의 혼합에 의해 규정농도의 용매를 작성했다. 일정량의 용매를 교반조에 넣어서 실험온도에 도달시킨 후, 미리 실험온도로 유지시켜 놓은 모델원료의 일정량을 첨가해서 교반을 개시했다. 일정한 시간이 경과한 후에 교반을 중지, 정지시켜 추간상과 추출상을 분취한 후 각 상의 질량을 측정했다. 분취한 소량의 추간상과 추출상에 아세톤을 첨가한 후 샘플을 불꽃 이온화 검출기(FID)가 장치된 GC (휴렛팩커드사, HP 6890, 30 m × 0.25 mm I. D. 캐필러리 컬럼 PLC)를 사용하여 분석했다. 각 샘플의 GC분석은 캐리어 가스 N₂ (유속 1 mL/min), 주입부 온도 300 °C, 샘플량 2 µL, 분할비 100 : 1, 초기온도 120 °C (유지시간 25 min), 승온속도 3 °C/min, 최종온도 200 °C의 조건으로 행했다[1-4].

실험에는 다량의 원료(콜타르 흡수유)가 필요하나, 콜타르의 증류를 통한 원료 제조에는 많은 시간이 소모되므로 실험시간의 절약 차원에서 콜타르 흡수유의 구성성분과 조성을 고려하여 제조한 모델 콜타르 흡수유를 사용했다[1-3]. 본 연구에서는 99% 이상의 Aldrich 상용시약 9성분을 각각 구입하여 추가로 정제하지 않고, 그대로 사용하여 모델원료를 제조했다. 모델원료에는 NHCs, BACs, Bp와 Pe가 각

각 18.62%, 69.55%, 5.47%, 3.33% 함유되어 있으며, 특히 본 연구의 목적성분인 In은 약 4.7% 함유되어 있다(Table 3). 용매로서는 포름아미드 수용액을 사용했다.

임펠러 속도 N와 추출조작 시간 t를 일정하게 유지시켜, 용매 함수율 y_{w,0}, 용매/원료의 초기 체적비(S/F)₀, 평형추출 조작온도 T를 변화시켰다.

2.2. 증류

본 연구에 사용된 장치는 내경 3 cm, 높이 0.7 m의 파이렉스 유리체 회분 충전탑이며, 탑내에는 3 mm의 자성 라시히 링을 충전했다. Still (500 mL의 파이렉스 유리 플라스크)은 맨틀히터로 가열하였으며, 탑 외부는 리본 히터 및 유리솜으로 보온했다. 탑 상부의 증기온도는 증기출구에 설치한 디지털 온도계를 사용하여 측정했다.

400 mL의 원료(포름아미드 추출액)를 still 내에 넣어서 가열했다. 유출률 5 vol%의 유출액을 별도의 용기를 사용하여 각각 회수했다. 각각의 유출액에 대해서 회수직후의 증기온도를 그 유출액의 유출온도로 간주했다. 각각의 유출액은 일정량의 유출액에 일정량의 아세톤을 가하여 상기한 추출조작과 동일하게 GC로 분석했다.

2.3. 결정

본 연구는 결정화 장치로서 내경 4.7 cm, 높이 6 cm의 재킷이 부착된 유리 교반기를 사용했다[4]. 결정화 장치 본체의 외부에 설치한 재킷 내에 온도 조절기로부터 냉각한 냉매(50 : 50 vol% 메탄올 수용액)를 순환시켜 장치 내의 온도를 일정하게 유지시켰다. 장치 본체 내부의 온도측정에는 디지털 온도계를 사용했으며, 본체 외부에 설치한 재킷 외부에는 유리솜으로 보온했다. 고-액 분리에는 여과효율의 향상을 위하여 아스피레이터를 사용하여 흡인 여과했다[4].

일정량의 용매에 일정량의 원료를 용해시킨 용액(220 mL)을 장치 내에 투입한 후에 냉각(냉각속도 : 0.5 °C/min)하여 실험온도에 도달시켰다. 실험온도에 도달한 용액을 1 h 동안 일정한 임펠러 속도로 결정화 조작을 행한 후, 아스피레이터로 흡인 여과하여 고-액 분리했다. 석출된 결정은 그대로 혹은 결정에 부착한 모액의 제거를 위하여 미리 결정화 조작 온도보다 -5 °C 낮게 냉각시켜 놓은 세정용매(노말헥산)를 사용하여 세정한 후, 회수했다. 석출된 결정의 조성은, 그 결정을 건조시켜 결정화 조작 용매 혹은 세정용매를 제거한 후에 아세톤에 녹여 GC 분석했다. 분석은 상기한 추출과 동일하다.

원료로서는 In이 다량 함유된 유출액(0.7 ≤ V_f ≤ 0.95)을 혼합하여

Table 2. System and Experimental Conditions for Each Operation

Solvent Extraction[1,3]		
<u>System</u>		
Feed	model coal tar absorption oil	
Solvent	aqueous solution of formamide	
<u>Experimental conditions</u>		
Operating time, t (h)	0.5	
Impeller speed, N (rpm)	300	
Operation temperature, T (°C)	18.5~60	
Volume fraction of water in solvent at initial, $y_{w,0}$ (-)	0.5~0.3	
Volume ratio of solvent to feed at initial, (S/F) ₀ (-)	0.25~7.33	
Distillation		
<u>System</u>		
Feed	extract*	
<u>Experimental conditions</u>		
Reflux ratio, R (-)	0	
Distilling ratio, V_f (mL/mL)	0~1	
Volume of feed, (m ³)	4×10^{-4}	
Solute crystallization[4]		
<u>System</u>		
Feed	distillate**	
Solvent	n-hexane	
Washing solvent	n-hexane	
Coolant	aqueous solution of methanol (50 : 50 vol%)	
<u>Experimental conditions</u>		
Operation time, t (h)	1	
Impeller speed, N (rpm)	150~300	
Operating temperatures, T (°C)	-10~0	
Volume ratio of solvent to feed at initial, (S/F) ₀ (-)	14~43	

* extract recovered by formamide extraction of $y_{w,0} = 0.2$, (S/F)₀ = 4, T = 30 °C, N = 300 rpm and t = 0.5 h.

**distillate recovered ($V_f = 0.6\sim 0.95$) by batch distillation of R = 0.

Table 3. Composition of Feed Used at Each Operation

Group	Component	Mass Fraction (-)		
		Extraction[1,3]	Distillation	Solute Crystallization[4]
NHCs	Q (C ₉ H ₇ N)	0.0918	0.3967	0.0751
	iQ (C ₉ H ₇ N)	0.0236	0.1074	0.0917
	In (C ₈ H ₇ N)	0.0466	0.2253	0.5432
	Qu (C ₁₀ H ₉ N)	0.0242	0.0722	0.0374
BACs	1MN (C ₁₁ H ₁₀)	0.1423	0.0863	0.1267
	2MN (C ₁₁ H ₁₀)	0.3181	0.0454	0.1137
	DMN (C ₁₂ H ₁₂)	0.2351	0.0246	0
Phenyl	Bp (C ₁₂ H ₁₀)	0.0547	0.0239	0.0064
Ether	Pe (C ₁₂ H ₁₀ O)	0.0333	0.0082	0.0015
Others		0.0303	0.01	0.0043

사용했다. 결정화 조작 용매와 석출된 결정의 세정액으로는 용점과 비점을 고려하여 노말헥산을, 재킷 내를 순환하는 냉매로서는 메탄올 수용액(50 : 50 vol%)을 각각 사용했다.

결정화 조작 시간 t를 일정하게 유지시켜, 임펠러 속도 N, 용매/원료의 초기 체적비 (S/F)₀, 결정화 조작온도 T를 변화시켰다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 추출(모델 콜타르 흡수유 중의 NHCs의 crude 분리)

평형 추출에 사용된 모델원료를 GC 분석한 결과를 Figure 1(a)에, 구성성분의 조성을 Table 3에 각각 나타냈다[1-3]. 10종류의 구조이성체가 존재하는 DMN은 5개의 봉우리로 나타났지만, 본 연구에서는

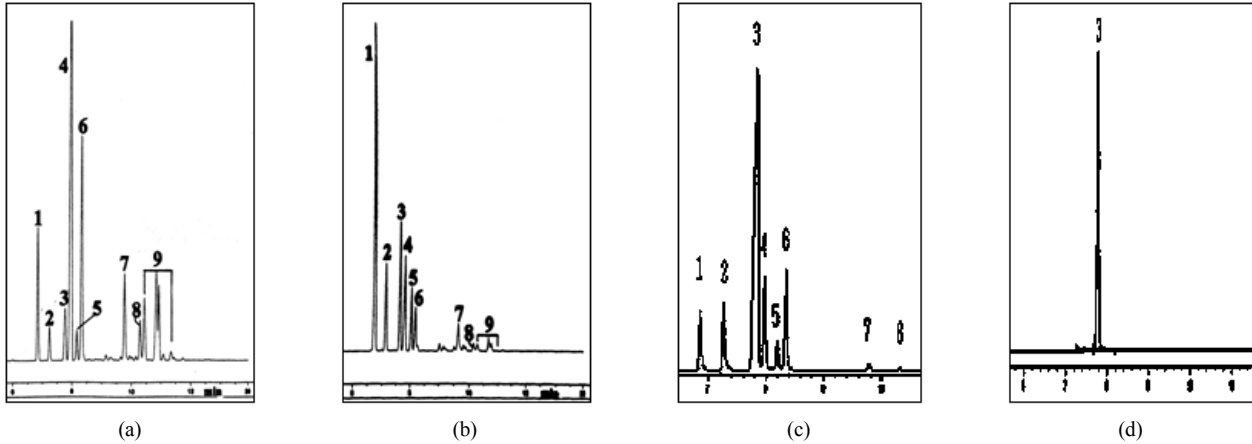


Figure 1. Gas chromatogram[1,3,4]. (a) feed of formamide extraction (model coal tar absorption oil), (b) feed of distillation (extract recovered by formamide extraction of $y_{w,0} = 0.2$, $(S/F)_0 = 4$, $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $N = 300\text{ rpm}$, $t = 0.5\text{ h}$), (c) feed of solute crystallization (distillate recovered by batch distillation of $R = 0$), and (d) crystal (without hexane washing) recovered by solute crystallization of $(S/F)_0 = 43$, $T = -10\text{ }^\circ\text{C}$, $N = 200\text{ rpm}$, $t = 1\text{ h}$. 1: quinoline, 2: iso-quinoline, 3: indole, 4: 2-methylnaphthalene, 5: quinaldine, 6: 1-methylnaphthalene, 7: biphenyl, 8: phenyl ether.

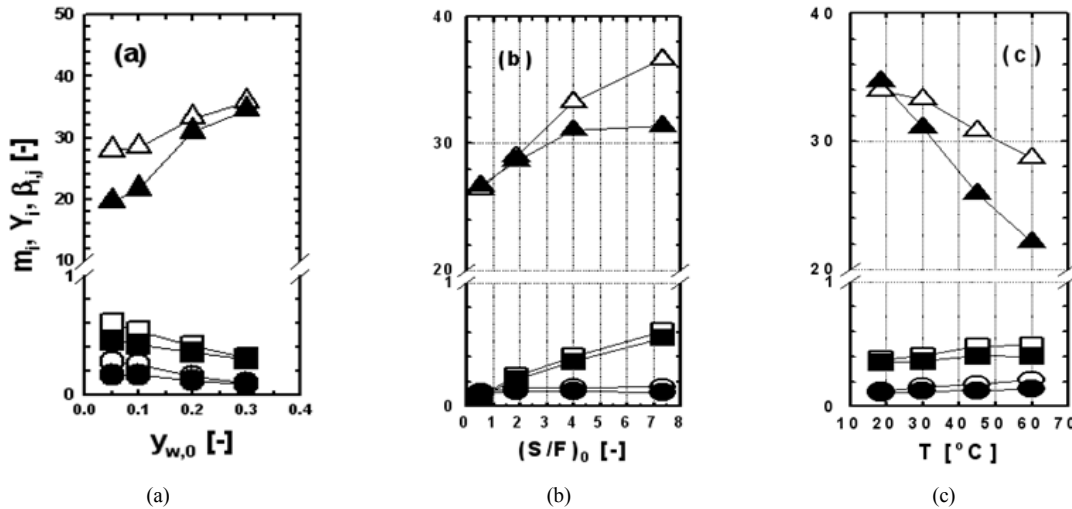


Figure 2. The effect of (a) volume ratio of water in solvent at initial ($t = 0\text{ s}$)[1], (b) volume ratio of solvent to feed at initial ($t = 0\text{ s}$), and (c) operation temperature for the distribution coefficient, the yield of component i or group i and the selectivity of component or group i in reference to BACs. Conditions: (a) $(S/F)_0 = 4$, $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $N = 300\text{ rpm}$, $t = 0.5\text{ h}$, (b) $y_{w,0} = 0.2$, $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $N = 300\text{ rpm}$, $t = 0.5\text{ h}$, and (c) $y_{w,0} = 0.2$, $(S/F)_0 = 4$, $N = 300\text{ rpm}$, $t = 0.5\text{ h}$. Keys: $\Delta \beta_{In,BACs}$, $\blacktriangle \beta_{NHCs,BACs}$, $\square Y_{In}$, $\blacksquare Y_{NHCs}$, $\circ m_{In}$, $\bullet m_{NHCs}$.

이들의 농도를 합계해서 한 성분으로 취급했다.

모델원료 중에 함유된 NHCs의 crude 분리에 최적의 용매로 보고[1] 한 포름아미드 수용액을 용매로 사용하여 평형 추출을 행해 모델원료 중에 함유된 NHCs (혹은 In)의 분리성능에 미치는 추출 실험인자와 조건의 영향을 검토한 결과를 Figure 2(a)-(c)에 나타냈다. 임의의 성분 i (혹은 그룹 i)의 분배계수 m_i , 수율 Y_i 와 BACs을 기준한 성분 i (혹은 그룹 i)의 선택도 $\beta_{i,BACs}$ 는 식 (1)-(3)과 같이 각각 정의하여 산출했다 [1-3].

$$m_i = y_i/x_i \tag{1}$$

$$Y_i = (E \cdot y_i)/(R_0 \cdot x_{i,0}) \tag{2}$$

$$\beta_{i,BACs} = m_i/m_{BACs} \tag{3}$$

여기서 x_i 와 y_i 는 추산상과 추출상 중에 함유된 임의의 성분 i (혹은 그룹 i)의 질량분율을, E 와 R_0 는 분배평형 조작 후에 회수한 추출상의 질량과 분배평형 조작 전($t = 0\text{ s}$)의 추산상(모델원료)의 질량을 각각 나타낸다. 또한 $x_{i,0}$ 는 분배평형 조작 전의 추산상(모델원료) 중에 함유된 임의의 성분 i (혹은 그룹 i)의 질량분율을 나타낸다.

(a)로부터 $y_{w,0}$ 가 증가함에 따라 In과 NHCs의 분배계수와 수율이 급격히 감소했다. 이는 $y_{w,0}$ 가 증가함에 따라 추출상의 극성이 증가하여 생긴 결과라고 사료된다[1]. $y_{w,0}$ 의 증가는 역으로 In과 NHCs의 $\beta_{i,BACs}$ 을 증가시켰는데, 이는 BACs의 용해도에 비해 In과 NHCs의 그것이 훨씬 크기 때문에 생긴 현상이라고 생각된다[1]. 또한 $y_{w,0}$ 가 감소함에 따라 NHCs에 비해 In의 분리성능이 향상됨을 나타냈다. $0.05 \leq y_{w,0} \leq 0.3$ 의 범위에서, $30.3\% \leq Y_{NHCs} \leq 45.8\%$ 와 $20 \leq \beta_{NHCs,BACs} \leq 42$ 를 각각 나타냈다. 1회의 평형 추출에서 얻어진 Y_{NHCs} 를 고려하면 1회의 평형 추출을 통해 회수한 추산상을 원료로 2~3회 제차 평형 추

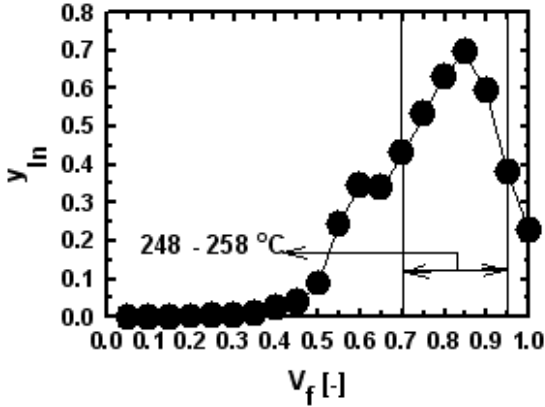


Figure 3. Relation between concentration of indole in distillate and distilling ratio (V_f).

출을 수행하면 NHCs를 거의 100% 회수 가능할 것이라고 예측된다.

그림은 생략했으나, 각 성분별 m_i 와 Y_i 는 $iQ = Q > Qu > Bp > BACs > Pe$ 를, BACs를 기준한 각 그룹별 $\beta_{i,BACs}$ 는 $NHCs > Bp > Pe$ 의 순서를 각각 나타냈다[1]. Q 와 iQ 및 1MN과 2MN의 $\beta_{i,BACs}$ 는 거의 동일한 값을 나타내어, 포름아미드 추출에 의한 이성체 성분 간의 분리는 불가능하다는 사실을 알 수 있었다.

(b)는 $(S/F)_0$ 가 증가함에 따라 In과 NHCs의 m_i , Y_i 와 $\beta_{i,BACs}$ 가 증가하는 경향을 나타냈는데, 이는 $(S/F)_0$ 의 증가가 용질과 용매사이의 용해능의 변화와 같은 화학적인 반응을 일으켜 생긴 결과라고 사료된다 [1]. $0.54 \leq (S/F)_0 \leq 7.33$ 의 범위에서, $7.3\% \leq Y_{NHCs} \leq 55\%$ 와 $26.2 \leq \beta_{NHCs,BACs} \leq 31.6$ 을 각각 나타냈다.

(c)로부터 T의 상승은 In과 NHCs의 m_i 와 Y_i 를 증가시켰으나, $\beta_{i,BACs}$ 는 역으로 감소시키는 일반적인 용매추출의 경향을 보였다. $18.5 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 범위에서 $35.1\% \leq Y_{NHCs} \leq 40.3\%$ 와 $22.1 \leq \beta_{NHCs,BACs} \leq 34.7$ 의 범위를 보였다. T에 따른 Y_{NHCs} 및 $\beta_{NHCs,BACs}$ 로부터, 포름아미드 수용액을 용매로 사용한 콜타르 흡수유 중의 NHCs의 분리는 실온조작이 가능할 것으로 기대되었다.

3.2. 증류(추출액 중의 In의 농축)

일정한 조건($y_{w,0} = 0.2$, $(S/F)_0 = 4$, $N = 300 \text{ rpm}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 0.5 \text{ h}$)의 평형 추출을 통해 회수한 포름아미드 추출액(증류의 원료)을 GC 분석한 결과를 Figure 1(b)에, 구성성분의 조성을 Table 3에 각각 나타냈다[1-3]. 추출조작 후에 회수된 추출액 중의 NHCs의 농도(80.2%)는 추출조작 전의 모델원료의 그것(18.6%)에 비해 약 4.3배 높았다. 이로부터 포름아미드 추출은 NHCs의 crude 분리에 적합한 조작임을 재차 확인할 수 있었다. 특히, 본 연구의 목적성분인 In의 추출조작 후의 농도는 추출조작 전에 비해 약 4.83배 높은 22.53%이었다.

3 mm의 자성 라시히 링을 충전시킨 회분 증류장치를 사용하여 환류비 $R = 0$ 의 조건에서 분취한 각 유출액 중에 함유된 In의 농도와 유출률 V_f 의 관계를 Figure 3에 나타냈다. In의 최대 농도는 In의 비점에 근접하게 나타났으며, 증류에 의한 성분간의 분리가 가능하여 In의 비점에 근접한 유출액($0.7 \leq V_f \leq 0.95$) 중에는 In이 고농도로 농축되었다(유출온도 : $248 \sim 258 \text{ }^\circ\text{C}$). 증류에 의한 분리성능의 향상은 최적 환류비에 의한 운전과 탑식 증류장치의 채용에 의한 다단접촉을 통해 더욱 향상될 것으로 기대된다.

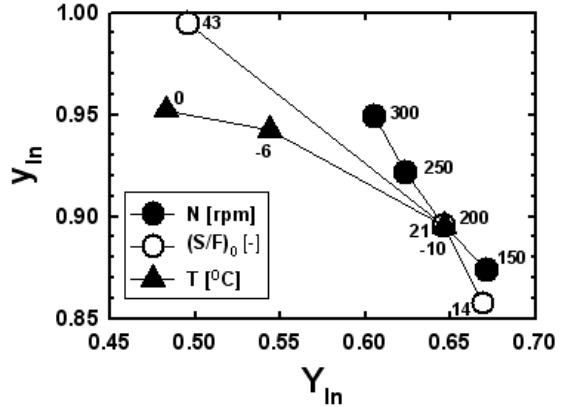


Figure 4. The effect of impeller speed, volume ratio of solvent to feed at initial ($t = 0 \text{ s}$) and operating temperature for concentration and yield of indole in crystal (without hexane washing) obtained by solute crystallization. Keys: ● N [rpm], conditions: $(S/F)_0 = 21$, $T = -10 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$; ○ $(S/F)_0$ [-], conditions: $T = -10 \text{ }^\circ\text{C}$, $N = 200 \text{ rpm}$, $t = 1 \text{ h}$; and ▲ T [$^\circ\text{C}$], $(S/F)_0 = 21$, $N = 200 \text{ rpm}$, $t = 1 \text{ h}$.

3.3. 결정(고농도의 In 유출액 중의 In의 고순도 정제)

용액 결정화 조작의 원료인 In 농축액은 In의 회수율을 고려하여, 상기 증류조작을 통해 분취한 $0.7 \leq V_f \leq 0.95$ 의 유출액을 혼합하여 사용했다. Figure 1(c)에 고농도의 In 유출액(결정화 조작의 원료)의 GC 분석 결과[4]를, Table 3에 원료 중에 함유된 각 성분의 조성을 각각 나타냈다. 결정화 조작의 원료 중에 함유된 In의 농도는 증류조작 전의 원료(추출액) 중에 함유된 In의 그것에 비해 약 2.4배 높은 54.3%이었다.

In의 정제성능, 용매의 가격과 회수 측면에서 최적의 결정화 용매로 보고[4]한 노말헥산을 사용하여 고농도의 In 유출액 중의 In의 고순도 정제를 검토한 결과를 Figure 4에 나타냈다. 본 연구의 전체 결정화 조건 범위에서 석출된 결정을 세정하지 않았을 때와 세정하였을 때로 나누어 결정의 조성과 수율을 산출하여 비교한 결과, 두 경우에 있어 거의 동일한 값이 얻어졌다[4]. 이로부터 본 연구의 실험조건범위에서 얻어진 결정은 조성과 수율에 있어 세정조작의 유무에 영향을 받지 않는다는 것이 확인되어 Figure 4의 데이터는 석출된 결정을 세정하지 않고 In의 정제를 검토한 결과이다. N, $(S/F)_0$ 와 T의 상승은 본 연구의 분리정제 대상 성분인 In의 순도 y_{In} 를 향상시켰으나, 역으로 식(4)로 정의하여 산출한 수율을 저하시키는 일반적인 결정화 조작의 경향을 나타냈다.

$$Y_i = (C \cdot y_i) / (F_0 \cdot x_{i,0}) \tag{4}$$

여기서, y_i 와 $x_{i,0}$ 는 결정화 조작 후에 석출된 결정 중의 In의 농도와 조작 전($t = 0 \text{ s}$)의 원료(고농도의 In 유출액) 중의 In의 그것을, C와 F_0 는 결정화 조작 후에 석출된 결정의 질량과 조작 전($t = 0 \text{ s}$)의 원료(고농도의 In 유출액)의 질량을 각각 나타낸다. $(S/F)_0 = 43$ 에서 석출된 결정 중의 In의 순도 및 수율은 각각 99.5%, 50%이었다. 수율의 향상은 최적의 결정화 조건에 의한 운전 및 탑식 장치의 채용에 의한 다단접촉을 통해 가능할 것으로 생각된다. $(S/F)_0 = 43$ 에서 석출된 결정 중에는 원료 중에 함유되어 있던 Q, 2MN, Qu, 1MN, Bp, Pe가 불순물로서 존재하지 않았다[4].

Figure 1(d)에 일정한 조건($(S/F)_0 = 43$, $N = 200 \text{ rpm}$, $T = -10 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$)의 용액 결정화 조작에서 회수한 결정을 GC로 분석한 결과를

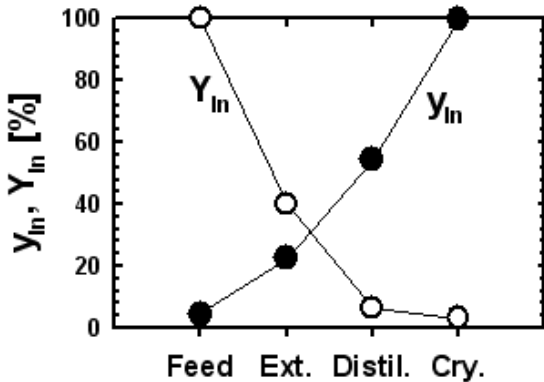


Figure 5. Concentration and yield of indole obtained by each operation. M. Feed: model feed, Ext.: Extraction, Distil.: Distillation, Cry.: crystallization.

나타냈다[4]. 노말렉산을 용매로 사용한 용액 결정화 조작에 의해 고순도(99.5%)의 In을 고수율(50%)로 정제할 수 있음을 재차 확인할 수 있었다.

3.4. 각 조작에 의한 In의 농도 변화

Figure 5에 추출, 증류, 결정의 각 조작에서 얻어진 In의 농도 y_{In} 과 모델 콜타르 흡수유 중에 함유된 In의 질량을 기준으로 각 조작에서 얻어진 In의 수율 Y_{In} 의 변화를 검토한 결과를 나타냈다. 추출조작에 의한 NHCs의 crude 분리, 증류조작에 의한 In의 농축과 결정화 조작에 의한 In의 정제를 진행함에 따라서 y_{In} 은 급격히 증가되어, 모델 콜타르 흡수유 중에 약 4.7% 함유된 In이 결정화 조작 후에는 99.5%로 정제되었다. 한편, Y_{In} 은 조작을 진행함에 따라서 급격히 감소되어 결정화 조작 후에는 약 3.7%이었다. 본 연구의 $Y_{In} = 3.7\%$ 는 1회 평형추출, 환류비 R = 0인 회분증류, 1회 고-액 평형의 조작을 통해 얻어진 결과이다. 따라서 각 조작이 최적의 실험조건 및 탑식 장치를 채용한 다단 접촉 등에 의해 진행된다면 Y_{In} 이 더욱 높게 실현될 것으로 생각된다.

3.5. 콜타르 흡수유 중의 In의 정제 공정

각 조작에서 얻어진 기초실험 data를 사용하여 콜타르 중에 함유된 In의 고순도 정제공정을 검토한 결과를 Figure 6에 나타냈다. 본 연구에 의해 검토된 공정은 콜타르 흡수유 중의 NHCs의 crude 분리를 위한 1개의 추출탑(탑 1), 추산상의 세정을 위한 1개의 세정탑(탑 2), 추출상 중의 물과 포름아미드의 회수를 위한 2개의 증류탑(탑 3, 4), 탑 4로부터 회수한 NHCs (특히, In) 유분 중에 함유된 In의 고농축을 위한 2개의 증류탑(탑 5, 6), 고농도의 In 유출액 중에 함유된 In의 정제를 위한 1개의 결정탑(탑 7), 결정조작의 용매인 노말렉산을 회수하기 위한 1개의 증류탑(탑 8)과 탑 8로부터 회수한 결정을 건조하기 위한 1개의 건조기(9)로 구성되어 있다. 포름아미드는 그 비점(210 °C)부분에서 열분해되어 탑 4는 감압증류를 행할 필요가 있다. 본 연구에 의해 제안된 공정으로 콜타르 흡수유 중에 함유된 In의 회수가 진행될 때, 고수율로 고순도의 In 결정이 회수될 것으로 기대된다.

4. 결 론

추출-증류-결정의 조합에 의해 4종류의 질소고리화합물(In, Q, iQ, Qu), 3종류의 2환 방향족 화합물(1MN, 2MN, DMN), Bp과 Pe로 제조한 9성분계 모델 콜타르 흡수유(유출온도범위: 240~265 °C) 중에 함유된 In의 고순도 정제를 검토한 결과, 다음의 결론을 얻었다.

1. 4.7%의 In을 함유한 모델 콜타르 흡수유를 원료로 사용한 포름아미드 추출, 추출액을 원료로 사용한 증류, 고농도의 In 유출액을 원료로 노말렉산을 용매로 사용한 용액 결정화 조작에 의해 고순도(99.5%)의 In을 회수할 수 있었다.
2. 본 연구의 추출, 증류, 결정의 각 조작에서 얻어진 기초실험 데이터를 사용하여 검토한 콜타르 흡수유 중에 함유된 In의 고순도 정제 공정은 콜타르 흡수유 중의 NHCs의 crude 분리를 위한 1개의 추출탑, 추산상의 세정을 위한 1개의 세정탑, 추출상 중의 물과 포름아미드의 회수를 위한 2개의 증류탑, 회수한 NHCs (특히, In) 유분 중에 함유된 In의 고농축을 위한 2개의 증류탑, 고농도의 In 유출액 중에 함유된 In의 정제를 위한 1개의 결정탑, 결정조작의 용매인 노말렉산을 회수

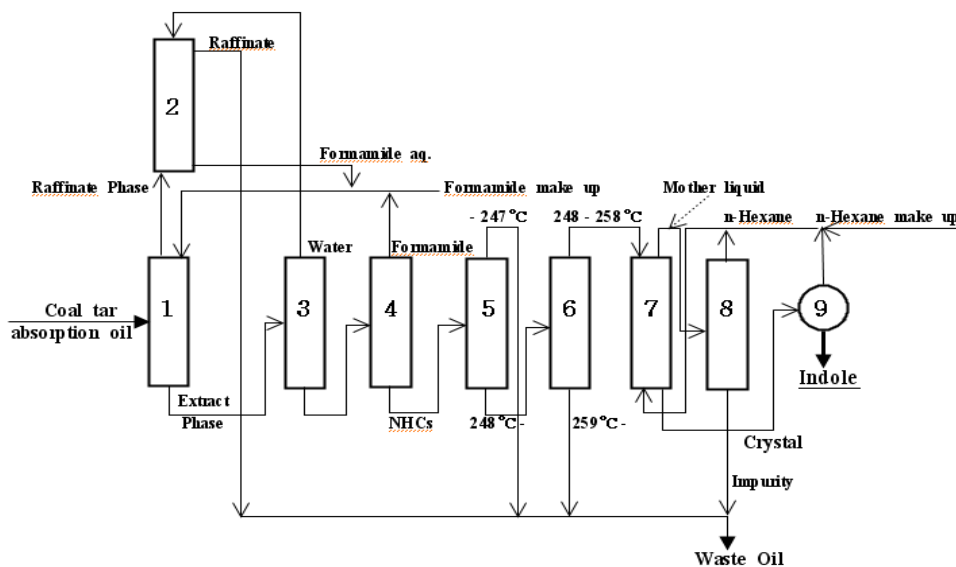


Figure 6. High-purity purification process of indole contained in coal tar absorption oil. 3, 4, 5, 6, 8: Distillation tower, 1: Extraction tower, 2: Washing tower, 7: Crystallization tower, 9: Dryer.

하기 위한 1개의 증류탑과 결정을 건조하기 위한 1개의 건조기로 구성되어 있다. 본 연구에 의해 검토된 공정은 비교적 공정이 간단하며, 또한 콜타르 흡수유 중에 함유된 In의 회수(고순도 및 고수율) 측면에서 우수할 것으로 판단된다.

References

1. S. J. Kim and Y. J. Chun, Separation of nitrogen heterocyclic compounds from model coal tar fraction by solvent extraction, *Sep. Sci. Techno.*, **40**, 2095-2109 (2005).
2. 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).
3. 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).
4. 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).
5. I. Uemasu, Effect of methanol-water mixture solvent on concentration of indole in coal tar using α -cyclodextrin as complexing agent, *Sekiyu Gakkaishi*, **34**, 371-374 (1991).
6. K. Ukegawa, A. Matsumura, Y. Kodera, T. Kondo, T. Nakayama, H. Tanabe, S. Yoshida, and Y. Mito, Solvent extraction of nitrogen compounds from a coal tar fraction (Part I) Effect of extraction conditions on the extraction rate and the selectivities of nitrogen compounds, *Sekiyu Gakkaishi*, **33**, 250-254 (1990).
7. R. Egashira and M. Nagai, Separation of nitrogen heterocyclic compounds contained in coal tar absorption oil fraction by solvent extraction, *Sekiyu Gakkaishi*, **43**, 339 (2000).
8. R. Egashira and C. Salim, Solvent extraction of nitrogen heterocyclic compounds contained in coal tar absorption oil fraction – Improvement of separation performance by addition of aluminum chloride to solvent-, *Sekiyu Gakkaishi*, **44**, 178-182 (2001).
9. 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).
10. I. Uemasu and T. Nakayama, Concentration of indole in coal tar using α -cyclodextrin as the host for inclusion complexation, *J. Inclus. Phenom. Molec. Recogn. Chem.*, **7**, 327-331 (1989).
11. I. Mochida, Y. Q. Fei, K. Sakanishi, Capture and recovery of basic nitrogen species in coal tar pitch, using nickel sulfate as adsorbent, *Chem. Lett.*, 515-518 (1990).
12. Y. Yamamoto, Y. Sato, T. Ebina, C. Yokoyama, S. Takahasi, 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).