

## 콜타르 유분 중에 함유된 인들의 고순도 정제 - 용액 결정화에 의한 인들 유사 비점 혼합물의 분리 -

김수진<sup>†</sup> · 강호철\* · 정화진\*\*

청운대학교 신소재응용화학학과, \*한국화학연구원 그린화학연구단, \*\*청운대학교 패션섬유공학과  
(2010년 1월 24일 접수, 2010년 2월 4일 채택)

## High-Purity Purification of Indole Contained in Coal Tar Fraction - Separation of Close Boiling Mixtures of Indole by Solute Crystallization -

Su Jin Kim<sup>†</sup>, Ho-Cheol Kang\*, and Hwa Jin Jeong\*\*

Department of Materials Science and Applied Chemistry, Chungwoon University, Chungnam 350-701, Korea

\*Green Chemistry Division, Korea Research Institutes of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

\*\*Department of Fashion & Textile Engineering, Chungwoon University, Chungnam 350-701, Korea

(Received January 24, 2010; Accepted February 4, 2010)

콜타르 유분(유출온도범위: 240~265 °C)으로부터 추출-증류의 조합에 의해 회수한 54.3 wt% 인돌 유출액(유출온도범위 250~255 °C)을 원료로 사용하여 용액 결정화 조작을 행해 인들의 고순도 정제를 검토했다. 원료 유출액은 8성분(quinoline, iso-quinoline, indole, quinaldine, 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, biphenyl, phenyl ether)으로 구성되어 있다. 결정화 조작의 용매로서는 노말헥산을, 냉매로서는 메탄올 수용액(50 : 50 vol%)을 각각 사용하였으며, 결정화 장치로서는 재킷이 부착된 pyrex제 유리 회분 교반기를 사용했다. 결정화 온도와 용매/원료의 초기 체적비의 증가는 인들의 순도를 향상시켰으나, 역으로 수율을 저하시켰다. 석출된 결정의 세정조작 없이, 노말헥산을 용매로 사용한 용액 결정화 조작에 의해 고순도(99.3 wt%)의 인들을 고수율(50%)로 회수할 수 있었다.

The purification of indole from 54.3wt% indole fraction (temperature range of distillate: 250~255 °C) recovered by extraction-distillation combination of coal tar fraction (temperature range of distillate: 240~265 °C) was examined by solute crystallization. The feed consists of eight components such as quinoline, iso-quinoline, indole, quinaldine, 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, biphenyl and phenyl ether. Hexane and an aqueous solution of methanol (50 : 50 vol%) were used as the crystallization solvent and the coolant, respectively. A batch stirred tank of glass material was used as a crystallization apparatus. By increasing the operation temperature and the volume ratio of solvent to feed at initial, the purity of indole increased, but yields of indole showed a decreasing tendency. Solute crystallization method using hexane as a solvent was excellent because the purity of 99.3 wt% indole was recovered at the yield of 50% without washing operation.

**Keywords:** coal tar, indole, high-purity purification, solute crystallization

### 1. 서 론

콜타르 유분(유출온도범위: 240~265 °C) 중에는 유용한 질소고리 화합물이 다량 함유되어 있다[1]. 그 중에서도 특히 인들은 트립토판과 같은 필수 아미노산, 알카로이드계 의약 및 농약, 자스민이나 등화유(neroli oil)와 같은 향료 등의 중간원료로서 주목되고 있으며[2], 또한 아조염료 제조에 있어서 커플링성분으로서도 유용하게 활용되고 있다[3]. 따라서 콜타르 유분으로부터 인들과 같은 유용성분의 고순도 정제가 가능하게 되면 자원의 유효이용이라는 관점에서 그 의미가 대단히 크다.

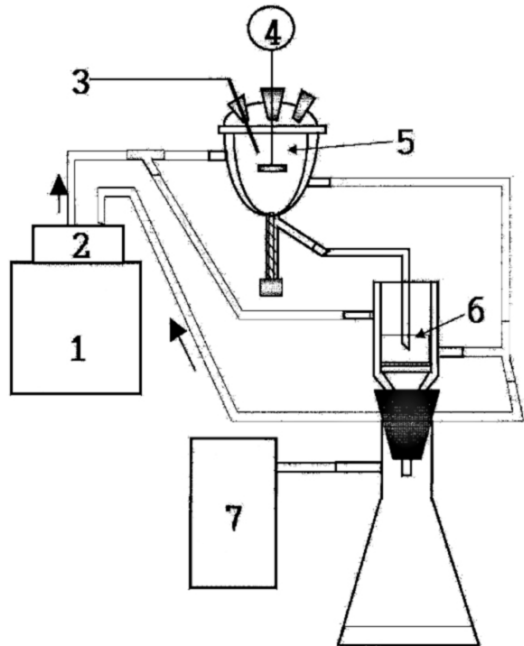
콜타르 유분 중에는 인들이 약 4.7 wt% 함유되어 있지만, 인들의

비점에 근접한 성분이 많아 증류에 의한 분리는 곤란하다. 따라서 콜타르 유분 중에 함유된 인들의 고순도 정제를 위해서는, (1) 용매 추출 조작 등을 통한 콜타르 유분 중의 인들의 crude 분리[4-11], (2) 증류조작을 통한 추출액 중의 인들의 농축, (3) 흡착, 결정화 조작 등[4, 12-14]을 통한 농축액 중의 인들의 고순도 정제와 같은 다단계조작이 필요할 것으로 생각된다.

지금까지 저자 등은 콜타르 유분 중에 함유된 인들의 고순도 정제를 위한 전단계조작으로서 콜타르 유분을 원료로 사용하여 포름아마이드 추출을 통한 인들의 crude 분리를 실험적으로 검토하여 전보에 보고했다[10,11].

인들의 고순도 정제에는 고압 결정법[12] 및 흡착법[4,13,14]의 채용이 보고되어 있지만, 이들 분리법은 원료 혼합물 중의 인들 농도가 70 wt% 이상의 원료조성을 요구하는 관계로 54.3 wt% 인들을 함유하

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: sujkim@chungwoon.ac.kr)



**Figure 1.** Schematic diagram of batch crystallization apparatus[13]. 1: circulator, 2: PID controller, 3: digital thermometer, 4: variable-speed mixer, 5: crystallizer with a double jacket, 6: glass filter with a double jacket, 7: aspirator.

는 원료를 사용하는 본 연구의 적용에는 적절하지 않다. 따라서 본 연구에서는, 비교적 저농도의 인들을 포함하는 혼합물의 분리에 효과적인 용액 결정법을 채용하여 인들의 고순도 정제를 검토했다. 먼저, 콜타르 유분 중에 함유된 인들의 고순도 정제를 위한 후단계조작으로서, 상술한 전단계조작을 통해 회수한 포름아마이드 추출액을 내경 3 cm, 높이 1 m의 pyrex계 유리 충전탑(충진물: 3 mm raschig ring)을 사용하여 회분 중류(환류비=0)로 인돌 비점부근의 유출액(유출온도범위: 250~255 °C)을 회수했다. 다음으로 이 인돌 유출액(54.3 wt%)을 결정화 조작의 원료로 사용하여 용액 결정화 실험을 행해, 분리대상 성분인 인들의 정제 성능(순도, 수율)에 미치는 실험조건(결정화 조작 시간, 결정화 온도, 용매/원료의 초기 체적비 등)의 영향을 검토했다.

## 2. 실험

### 2.1. 장치 및 방법

본 연구에 사용된 결정화 장치의 개략도를 Figure 1에 나타냈다 [15]. 장치는 내경 4.7 cm, 높이 6 cm의 재킷이 부착된 유리 교반기를 사용했다. 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 유리 섬유로 보온했다. 고-액 분리에는 여과효율의 향상을 위하여 아스피레이터를 사용하여 흡인 여과했다.

소정량의 용매에 소정량의 원료를 용해시킨 용액(220 mL)을 장치 내에 투입한 후에 냉각(냉각속도: 0.5 °C/min)하여 소정의 실험온도에 도달시켰다. 실험온도에 도달한 용액을 소정의 시간 동안 일정한 교반속도(200 rpm)로 결정화 조작을 행한 후, 아스피레이터로 흡인 여과하여 고-액 분리했다. 석출된 결정은 그대로 혹은 결정에 부착한 여

**Table 1.** Material Systems and Experimental Conditions

Systems	
Feed	: distillate*
Solvent	: acetone, acetonitrile, chloroform, cyclohexanone, ethanol, ethyl acetate, ethyl ether, formamide, 2-propanol, diisopropyl ether, methanol, THF, N,N-dimethyl acetamide, n-hexane, n-heptane, pyridine, toluene
Washing solvent : n-hexane	
Conditions	
Impeller speed [rpm]	200
Operating temperatures, T [°C]	-10~0
Operating time, t [min]	5~120
Solvent/feed volume ratios at initial, (S/F) <sub>0</sub> [-]	0.5~43

\*distillate (temperature range of distillate: 250~255 °C) recovered from coal tar fraction by extraction-distillation combination.

액의 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 분석했다. 분석에는 불꽃 이온화 검출기 (flame ionization detector : FID)가 장치된 GC (Hewlett Packard Co., HP 6890, 30 m × 0.25 mm I. D. capillary column PLC)를 사용했다. 각 샘플의 GC분석은 carrier gas N<sub>2</sub> (유속 1 mL/min), injection port temperature 300 °C, sample size 2 μL, splitting ratio 100 : 1, initial temperature 120 °C (유지시간 25 min), 승온속도 3 °C/min, final temperature 200 °C의 조건으로 행했다.

### 2.2. 물질계 및 조건

Table 1에 실험에 사용된 물질계와 실험조건을 나타냈다. 상술한 바와 같이, 원료로서는 콜타르 유분(유출온도범위: 240~265 °C)의 포름아마이드 추출-중류의 조합으로 회수한 고농도의 인돌 유출액(유출온도범위: 250~255 °C)을 사용했다. 결정화 조작 용매로서는 용점과 비점을 고려하여 17종류의 용매를, 재킷 내를 순환하는 냉매로서는 메탄올 수용액(50 : 50 vol%)을, 세정액으로서는 노말헥산을 각각 사용했다.

임펠러 속도(N)를 일정하게 유지시켜 결정화 시간(t), 결정화 온도(T)와 용매/원료의 초기 체적비(S/F)<sub>0</sub>를 변화시켰다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 원료의 가스크로마토그래피(GC) 분석

결정화 조작 원료를 GC 분석한 결과를 Figure 2(a)에, 그 조성과 물성을 Table 2에 각각 나타냈다. 원료는 8종의 성분[quinoline (Q), iso-quinoline (iQ), 인돌(In), Quinaldine (Qu), 1-methylnaphthalene (1-MN), 2-MN, biphenyl (Bp), phenyl ether (Pe)]으로 구성되어 있으며, 본 연구의 분리 대상 성분인 인들은 54.3 wt% 함유되어 있다.

### 3.2. 결정화 용매의 비교

구조에 따라 케톤계, 알코올계, 아마이드계, 니트릴계 등의 8종의 극성용매와 에스테르계, 할로젠계, 에테르계, 방향족계, 지방족 탄화수소계 등의 9종의 비극성 용매, 총 17종[acetone, cyclohexanone, methanol, ethanol, 2-propanol, formamide, N,N-dimethylacetamide, acetonitrile, ethyl acetate, chloroform, ethyl ether, diisopropyl ether, tetrahydrofuran (THF), toluene, pyridine, n-hexane, n-heptane]을 결정

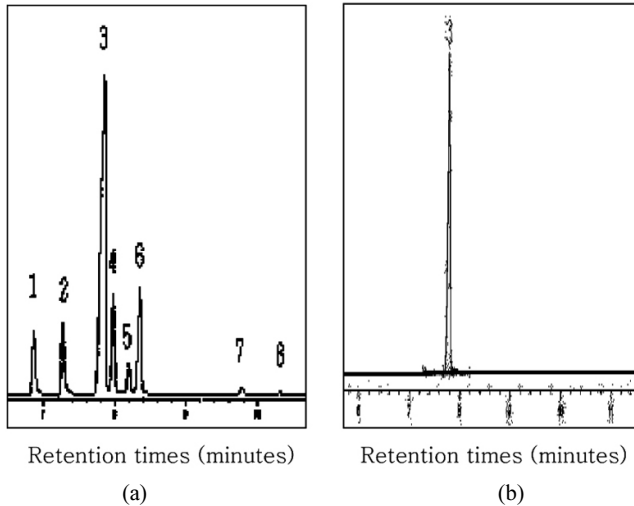


Figure 2. Gas chromatogram of (a) feed, and (b) crystal obtained at conditions of  $t = 60$  min,  $(S/F)_0 = 21$ ,  $T = -10$  °C and  $N = 200$  rpm (without hexane washing). 1: quinoline, 2: iso-quinoline, 3: indole, 4: 2-methylnaphthalene, 5: quinaldine, 6: 1-methylnaphthalene, 7: biphenyl, 8: phenyl ether.

Table 2. Physical Properties and Composition of Each Component in Feed

Component	b.p. [°C]	m.p. [°C]	Composition (wt%)
1-Methylnaphthalene (C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> )	240~243	-22	0.1267
2-Methylnaphthalene (C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> )	241~242	34~36	0.1137
Biphenyl (C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> )	255	69	0.0064
Indole (C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N)	253	52	0.5432
Iso-quinoline (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N)	243	26	0.0917
Phenyl ether (C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O)	259	28	0.0015
Quinoline (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N)	238	-16	0.0751
Quinaldine (C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N)	247	-2	0.0374
Others			0.0043

\*: boiling point, \*\*: melting point

화 용매로 선정하여 본 실험에 사용하였으며, 결정화 온도  $T = -10 \sim 0$  °C, 초기 용매/원료 체적비  $(S/F)_0 = 0.5 \sim 43$ , 임펠러 속도  $N = 200$  rpm의 조건에서 2 h 동안 결정화 조작을 행해 인들의 정체를 검토했다. 실험에 사용한 용매 중 가장 극성이 낮은 지방족 탄화수소계인 노말헥산과 노말헵탄을 제외한 상대적으로 극성이 높은 15종의 용매를 사용한 경우에는  $-10 \sim 0$  °C의 온도범위에서도 원료에 대한 용해력이 커서 결정이 석출되지 않았다. 인들의 고순도 정제에 적합한 용매를 선정함에 있어서는 인들의 순도와 수율을 동시에 고려할 필요가 있다. 결정이 석출된 노말헥산과 노말헵탄을 결정화 용매로 사용한 경우에 있어 인들의 순도 및 수율(석출된 결정을 세정-건조한 후, 건조 결정 중에 함유된 인들의 질량/원료 중에 함유된 인들의 질량)을 비교, 검토한 결과 거의 동일한 값을 나타내었다. 이는 이들 용매의 유전상수가 1.9로서 거의 동일한 극성을 갖고 있기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 용매의 가격과 회수를 고려할 때, 노말헥산이 노말헵탄에 비해 인들의 고순도 정제에 보다 적합한 용매로 생각되었다.

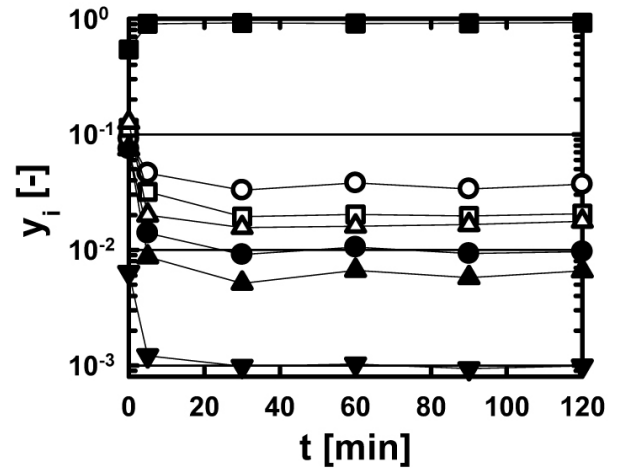


Figure 3. Time course curves for concentration of component  $i$  in crystal obtained at conditions of  $(S/F)_0 = 21$ ,  $T = -10$  °C and  $N = 200$  rpm (without hexane washing). Keys: ●: I = quinoline, ○: I = iso-quinoline, ■: I = indole, □: I = 2-methylnaphthalene, ▲: I = Quinaldine, △: I = 1-methylnaphthalene, ▼: I = biphenyl.

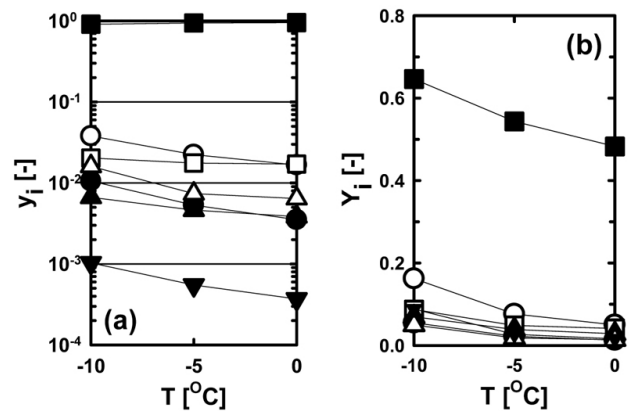


Figure 4. The effect of operation temperature for (a) concentration, and (b) yield of component  $i$  in crystal obtained at conditions of  $t = 60$  min,  $(S/F)_0 = 21$  and  $N = 200$  rpm (without hexane washing). Keys are shown in Figure 3.

### 3.3. 노말헥산을 사용한 결정화 조작

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. 이로부터 본 연구의 실험조건범위에서 얻어진 결정은 조성과 수율에 있어 세정 조작의 유무에 영향을 받지 않는다는 것이 확인되었다.

Figure 3에 고-액 평형 도달시간의 확인을 위한 한 예로서, 노말헥산을 용매로 사용하여 일정한 조건[ $(S/F)_0 = 21$ ,  $N = 200$  rpm,  $T = -10$  °C] 하에서 결정화 조작을 행해, 세정조작 없이 회수한 석출 결정의 조성에 미치는 결정화 조작 시간( $t$ )의 영향을 검토한 결과를 나타냈다. 석출된 결정 중의 성분  $i$ 의 조성은  $30 \text{ min} < t < 120 \text{ min}$  범위에서 거의 일정한 값을 나타내어 각 성분의 조성에 미치는 결정화 조작 시간의 영향은 인정할 수 없었다. 이로부터 본 연구에 사용된 물질계는 단시간( $t = 30$  min)에 고-액 평형에 도달하여 결정 생성 속도가 매우 빠름을 예측할 수 있었다.  $30 \text{ min} < t < 120 \text{ min}$ 에서 석출된 결정 중의 인들의 조성은 약 91 wt%이었으며, 원료 중에 0.15 wt% 함유되어

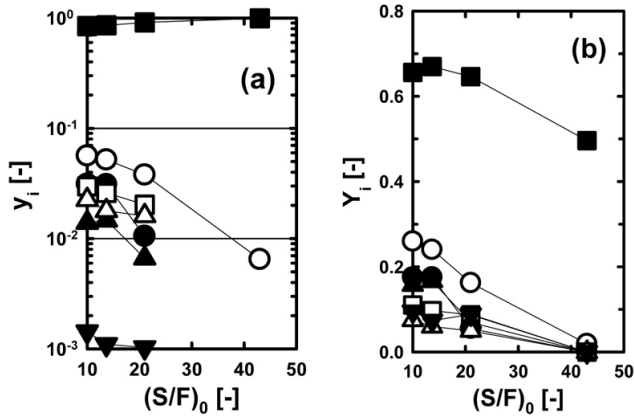


Figure 5. The effect of  $(S/F)_0$  for (a) concentration, and (b) yield of component  $i$  in crystal obtained at conditions of  $t = 60$  min,  $T = -10$  °C and  $N = 200$  rpm (without hexane washing). Keys are shown in Figure 3.

있던 Pe는 결정 중에 함유되어 있지 않았다.

일정한 조건 [ $t = 60$  min,  $(S/F)_0 = 21$ ,  $N = 200$  rpm] 하에서 결정화 조작온도( $T$ )가 인돌의 순도 및 수율에 미치는 영향을 검토한 결과를 Figure 4(a), (b)에 각각 나타냈다. 결정화 조작온도의 상승은 분리정제 대상 성분인 인돌의 순도를 향상시켰으나, 역으로 수율을 저하시키는 일반적인 결정화 조작의 경향을 나타냈다.  $T = 0$  °C에서 석출된 결정 중의 인돌의 순도와 수율은 각각 95.2 wt%와 48%을,  $T = -10$  °C에서 석출된 결정 중의 인돌의 순도와 수율은 각각 91 wt%와 65%을 나타냈다.

Figure 5(a), (b)에 일정한 조건 ( $t = 60$  min,  $T = -10$  °C,  $N = 200$  rpm) 하에서 초기 원료에 대한 용매의 체적비( $(S/F)_0$ )가 인돌의 순도 및 수율에 미치는 영향을 검토한 결과를 각각 나타냈다.  $(S/F)_0$ 의 증가는 인돌의 순도를 향상시켰으나, 역으로 인돌의 수율의 저하를 초래시키는 일반적인 결정화 조작의 경향을 나타냈으며,  $(S/F)_0 = 43$ 에서 석출된 결정 중의 인돌의 순도 및 수율은 각각 99.4 wt%, 50%이었다. 수율의 향상은 최적실험조건에 의한 운전 및 탑식장치의 채용에 의한 다단접촉을 통해 가능할 것으로 생각된다.  $(S/F)_0 = 43$ 에서 석출된 결정 중에는 원료 중에 함유되어 있던 Q, 2-MN, Qu, 1-MN, Bp, Pe가 불순물로서 존재하지 않았다.

일정한 조건 [ $t = 60$  min,  $(S/F)_0 = 43$ ,  $N = 200$  rpm,  $T = -10$  °C]의 결정화 조작에서 회수한 결정을 GC 분석한 결과를 Figure 2(b)에 나타냈다. 노말헥산을 용매로 사용한 용액 결정화 조작에 의해 고순도 (99.3 wt%)의 인돌을 고수율(50%)로 정제할 수 있음을 재차 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

콜타르 유분(유출온도범위: 240~265 °C)의 포름아마이드 추출-증

류의 조합을 통해 회수한 54.3 wt% 인돌 유출액(유출온도범위: 250~255 °C)을 원료로 사용하여 용액 결정화 조작을 행해 인돌의 고순도 정제를 검토한 결과, 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 노말헥산을 용매로 사용하여 결정화 조작을 행한 결과, 단시간 (30 min)에 고-액 평형에 도달했다.
- 2) 노말헥산을 용매로 사용하여 인돌의 순도 및 수율에 미치는 결정화 조작인자와 조건의 영향을 검토한 결과, 결정화 조작 온도와 용매/원료의 초기 체적비의 증가는 인돌의 순도를 향상시켰으나, 수율을 역으로 저하시켰다.
- 3) 석출된 결정의 세정조작 없이, 노말헥산을 용매로 이용한 용액 결정화 조작에 의해 고순도(99.5 wt%)의 인돌을 고수율(50%)로 회수할 수 있었다.
- 4) 노말헥산을 사용한 용액 결정화 조작은 인돌의 고순도 정제에 유용한 조작 중의 하나임이 확인되었다.

#### 감 사

본 연구의 일부는 2009학년도 청운대학교 학술연구조성비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 佐藤公隆, *化學經濟*, **12**, 28 (1987).
2. R. Fernando, De Sá Alves, A. Carlos, M. Fraga, and J. Eliezer Barreiro, *Mini Rev. Med. Chem.*, **9**, 782 (2009).
3. A. Baeyer and A. Emmerling, *Chemische Berichte*, **2**, 679 (1869).
4. I. Uemasu, *J. Jap. Petro. Inst.*, **34**, 371 (1991).
5. Y. Q. Fei, K. Sakanishi, and Y. N. Sun, *Fuel*, **69**, 261 (1990).
6. K. Ukegawa, A. Matsumura, Y. Koderu, T. Kondo, T. Nakayama, H. Tanabe, S. Yoshida, and Y. Mito, *J. Jap. Petro. Inst.*, **33**, 250 (1990).
7. R. Egashira and M. Nagai, *J. Jap. Petro. Inst.*, **43**, 339 (2000).
8. R. Egashira and C. Salim, *J. Jap. Petro. Inst.*, **44**, 178 (2001).
9. Y. Koderu, K. Ukegawa, Y. Mito, M. Komoto, E. Ishikawa, and T. Nagayama, *Fuel*, **70**, 765 (1991).
10. S. J. Kim, Y. J. Chun, and H. J. Jeong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 168 (2007).
11. S. J. Kim, and Y. J. Chun, *Sep. Sci. Technol.*, **40**, 2095 (2005).
12. Y. Yamamoto, Y. Sato, T. Ebina, C. Yokoyama, S. Takahashi, Y. Mito, H. Tanabe, N. Nishiguchi, and K. Nagaoka, *Fuel*, **70**, 565 (1991).
13. I. Uemasu and T. Nakayama, *J. Inclus. Phenom. Molec. Recogn. Chem.*, **7**, 327 (1989).
14. I. Mochida, Y. Q. Fei, and K. Sakanishi, *Chem. Lett.*, 515 (1990).
15. S. J. Kim and H. J. Jeong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 105 (2008).