Appl. Chem. Eng., Vol. 35, No. 5, October 2024, 468-472
https://doi.org/10.14478/ace.2024.1055

Communication

조제 메틸나프탈렌유에 함유된 인돌의 분리성능에 관한 추출 용매 비교

김수진†

청운대학교 화학생명공학과
(2024년 8월 14일 접수, 2024년 9월 2일 수정, 2024년 9월 5일 채택)

Comparison of Extraction Solvents on Separation Performance of Indole Contained in Crude Methylnaphthalene Oil

Su Jin Kim†

Department of Chemical & Biological Engineering, Chungwoon University, Incheon 22100, Korea
(Received August 14, 2024; Revised September 2, 2024; Accepted September 5, 2024)

초 록

본 연구는 메탄올 추출에 의해 조제 메틸나프탈렌유(CMNO) 중에 함유된 인돌(IN)의 분리성능을 실험적으로 검토한 후, 이들 결과를 포름아미드 추출과 비교했다. 원료로서는 의약, 필수 아미노산, 향료의 중간원료로서 주목되고 있는 IN이 약 4.36% 함유된 CMNO를, 용매로서는 메탄올 수용액을 각각 사용했다. 용매에 함유된 물의 체적분율($y_{w,0}$)의 증가는 IN의 분배계수(m_{IN})와 수율(Y_{IN})을 급격히 감소시켰으나, 역으로 2-메틸나프탈렌(2MNA)을 기준한 IN의 선택도($\beta_{IN,2MNA}$)는 증가시켰다. 초기 원료에 대한 용매의 체적분율(E_0/R_0)의 증가는 m_{IN}, Y_{IN}과 $\beta_{IN,2MNA}$를 증가시켰다. $0.1 \leq y_{w,0} \leq 0.3$의 범위에서, 메탄올 추출의 m_{IN}와 Y_{IN}은 포름아미드 추출에 비해 약 1.9~5.9배, 1.8~3.6배 컸으나, $\beta_{IN,2MNA}$는 역으로 포름아미드 추출이 메탄올 추출에 비해 4.6~8.2배 컸다.

Abstract

This study experimentally examined the separation performance of indole (IN) contained in crude methyl naphthalene oil (CMNO) by methanol extraction and then compared these results with formamide extraction. CMNO containing about 4.36% IN, which is attracting attention as an intermediate raw material such as medicine, essential amino acids, and perfumes, was used as a raw material, and methanol aqueous solution was used as a solvent, respectively. The increase in the initial volume fraction of water in the solvent ($y_{w,0}$) sharply decreased the distribution coefficient (m_{IN}) and yield (Y_{IN}) of IN, but conversely increased the selectivity of IN in reference to 2-methylnaphthalene (2MNA). An increase in the initial volume ratio of solvent to feed (E_0/R_0) increased m_{IN}, Y_{IN}, and $\beta_{IN,2MNA}$. In the range of $0.1 \leq y_{w,0} \leq 0.3$, m_{IN} and Y_{IN} of methanol extraction were approximately 1.9~5.9 times and 1.8~3.6 times greater than those of formamide extraction, respectively, whereas $\beta_{IN,2MNA}$ of formamide extraction were 4.6~8.2 times greater than those of methanol extraction.

***Keywords**: Coal tar, Crude methylnaphthalene oil, Indole separation, Solvent comparison*

1. 서 론

콜타르의 증류 부산물의 하나인 조제 메틸나프탈렌유(CMNO)[1] 중에는 공업적으로 유용한 함 질소 2환 방향족화합물(NCCs; 퀴놀린(QU), 이소퀴놀린(IQU), 인돌(IN)), 2환 방향족화합물(BACs; 나프탈렌(NA), 1-메틸나프탈렌(1MNA), 2-메틸나프탈렌(2MNA), 비페닐(BP)), 함 산소 3환 방향족화합물(디벤조퓨란(DBF))과 3환 방향족화합물(플루오렌 (FR))이 함유되어 있다(Table 1 참조). 이들 화합물 중에는 특히 의약, 필수 아미노산, 향료 등의 중간원료로서 주목되고 있는 NCCs인 IN이 약 4.36% 함유되어 있다. 따라서 CMNO에 함유된 IN의 고순도 정제가 가능하게 되면, 자원의 재활용 관점에서 그 의미가 매우 크다[1-12].

Table 1에 제시한 바와 같이, CMNO 중에 함유된 NCCs의 조 분리는 CMNO를 구성하고 있는 화합물들의 비점이 매우 근접하여 증류법을 이용한 각 화합물 간의 분리는 곤란하다[3,12]. 따라서 CMNO 중의 NCCs의 조 분리는 산 및 염기 물질을 사용한 반응 추출법[13,14], 유기용매 추출법[2-6,8-12], 액막 투과법[7], 초임계 추출법[1,13,15], 이온성 액체를 사용한 추출법[16-20], 포접 착물화 형성법[21,22], 흡착법[23] 등의 분리법에 의해 연구되고 있다. 지금까지 콜타르의 증류 부산물 중에 함유된 NCCs의 조 분리는 주로 상술한 산과 염기 물질을 사용한 반응 추출에 의해 이루어지고 있지만, 강알칼리성 용액(예: NaOH)과 산성 용액(예: H_2SO_4)이 모두 사용되는 이 분리법은 비용이 많이 들고, 금속 분리장치를 부식시킴과 동시에 환경을 심각하게 오

† Corresponding Author: Chungwoon University
Department of Chemical & Biological Engineering, Incheon 22100, Korea
Tel: +82-32-770-8187 e-mail: sujkim@chungwoon.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2024 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

Table 1. Physical Property and Composition of Compound Contained in Feed (CMNO)

Compound	Physical property		Composition (wt%)
	Boiling point [K]	Melting point [K]	
Naphthalene (NA, $C_{10}H_8$)	491	351~353	2.88
Quinoline (QU, C_9H_7N)	511	257	6.72
Iso-quinoline (IQU, C_9H_7N)	515	299~301	4.15
Indole (IN, C_8H_7N)	526	325	4.36
2-Methylnaphthalene (2MNA, $C_{11}H_{10}$)	514~515	307~309	38.93
1-Methylnaphthalene (1MNA, $C_{11}H_{10}$)	513~516	251	15.11
Biphenyl (BP, $C_{12}H_{10}$)	528	342	8.03
Dibenzofuran (DBF, $C_{12}H_8O$)	558	354~358	1.92
Fluorene (FR, $C_{13}H_{10}$)	568	389~390	1.13
Others			16.77

염시키며, 또한 분리제를 재생할 수 없어 분리 공정이 복잡하다는 단점이 있다[2,10,11]. 따라서 반응 추출법보다 간단하면서 효율적인 새로운 대체 분리법을 찾는 것은 큰 의미가 있다.

저자 등은 이전 연구[10,11]에서 CMNO를 원료로, 포름아미드 수용액을 용매로 각각 사용하여 분배평형을 행해, 3종의 NCCs (QU, IQU, IN)의 분배계수와 2MNA를 기준한 3종의 NCCs의 선택도를 검토하여 포름아미드 추출이 CMNO 중의 NCCs의 조 분리에 매우 효율적인 분리법임을 보고했다. 본 연구는 지금까지 콜타르의 증류 부산물 중에 함유된 NCCs의 조 분리에 널리 사용되고 있는 메탄올(bp: 337.8 K) 수용액을 용매로 사용하여 분배평형을 행해 CMNO 중에 함유된 IN의 조 분리를 검토한 후, 본 연구의 IN의 분리성능을 이전 연구[10,11]의 포름아미드 추출과 비교했다.

2. 실험방법 및 조건

2.1. 실험방법

먼저 포름아미드에 수돗물을 혼합하여 규정 농도의 용매를 작성했다. 일정량의 원료(R_0: CMNO)와 용매(E_0: 메탄올 수용액)를 투입한 1 L의 삼각플라스크를 실험 온도로 유지시킨 진동 고온조 속에 넣어 진동을 개시했다. 일정한 시간이 경과된 후에 진동을 중지시켜 10분 동안 침강시킨 후, 분-액 로드를 사용하여 추잔상과 추출상을 분리하여 각 상의 질량을 측정했다. 분리한 소량의 추잔상과 추출상에 소량의 아세톤을 각각 첨가한 샘플을 GC 분석하여 2상의 조성을 결정했다. 샘플의 분석장치 및 조건은 이전 연구[10,11]와 동일하게, 불꽃 이온화 검출기(FID)가 장착된 GC (휴렛팩커드사, HP 6890: 캐필러리 컬럼, HP-1 (30 m × 0.25 mm I.D.))를 분석장치로 사용하였으며, 각 샘플의 분석은 캐리어 가스 N_2 (유속 1 mL/min), 샘플량 1 μL, 분할비 40 : 1, 주입부 온도 523 K, 초기온도 383 K(유지시간 3 min), 승온속도 (5 K/min (383~523 K), 14 K/min (523~593 K))과 최종온도 593 K의 조건으로 행했다.

2.2. 물질계 및 실험조건

Table 2에 본 연구에서 사용한 물질계와 실험조건을 나타냈다. 상술한 바와 같이 원료로서는 CMNO를, 용매로서는 메탄올 수용액을 각각 사용했다. 평형 추출실험은 조작온도(T)를 일정하게 유지시켜, 액-액 접촉시간(t), 용매 중에 함유된 물의 초기 체적분율($y_{w,0}$)와 원료에 대한 용매의 초기 체적비(E_0/R_0)을 각각 변화시켰다.

Table 2. System and Experimental Conditions

System		
Feed	Crude methylnaphthalene oil (CMNO)	
Solvent	Methanol aqueous solution	
Experimental conditions		
Initial volume fraction of water in solvent, $y_{w,0}$ (-)		0.1~0.3
Initial volume ratio of solvent to feed, E_0/R_0 (-)		0.5~3
Liquid-liquid contacting time, t (h)		24~96
Operating temperature, T (K)		303

3. 결과 및 고찰

3.1. 정의식

IN의 추출상으로의 용해력의 정도를 나타내는 분배계수(m_{IN}) 및 추출상으로 이동한 IN의 수율(Y_{IN})과 2MNA (기준 성분)와 IN 간의 분리 효능의 정도를 나타내는 선택도($\beta_{IN,2MNA}$)는 다음의 식에 의해 각각 산출했다.

$$m_{IN} = \frac{y_{IN}}{x_{IN}} \times 100\% \tag{1}$$

$$Y_{IN} = \frac{E \times y_{IN}}{R_0 \times x_{IN,0}} \times 100\% \tag{2}$$

$$\beta_{IN,2MNA} = \frac{m_{IN}}{m_{2MNA}} \tag{3}$$

여기서 x_{IN}과 y_{IN}은 평형추출 조작 후에 회수된 추잔상 및 추출상 중의 IN의 질량분율을 각각 나타내며, $x_{IN,0}$은 평형추출 조작 전(t = 0 s)의 원료(CMNO) 중의 IN의 질량분율을 나타낸다. E와 R_0은 평형추출 조작 후에 회수된 추출상과 평형추출 조작 전(t = 0 s)의 원료(CMNO)의 질량을 각각 나타낸다.

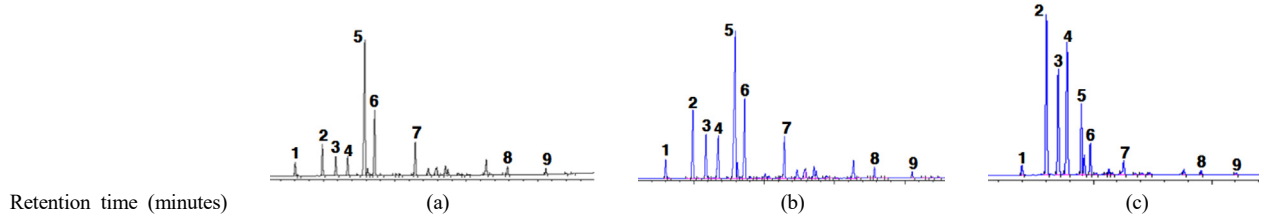

Figure 1. Gas chromatograms of (a) CMNO[2,10,11], (b) extract phase recovered by methanol extraction run, and (c) extract phase recovered by formamide extraction run. Peak number; 1: naphthalene (NA), 2: quinoline (QU), 3: iso-quinoline (IQU), 4: indole (IN), 5: 2-methylnaphthalene (2MNA), 6: 1-methylnaphthalene (1MNA), 7: biphenyl (BP), Dibenzofuran (DBF), 9: Fluorene (FR). Experimental conditions: $y_{w,0}$ = 0.1, E_0/R_0 = 1, T = 303 K, and t = 72 h.

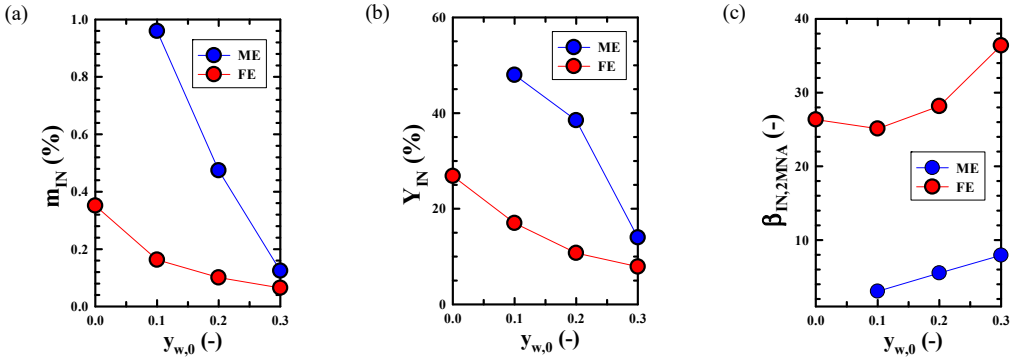

Figure 2. Solvent comparison for effect of initial volume fraction of water in solvent ($y_{w,0}$) on (a) distribution coefficient of indole (IN) (m_{IN}), (b) yield of indole (IN) (Y_{IN}), and (b) selectivity of indole (IN) in reference to 2MNA ($\beta_{IN,2MNA}$). ME: methanol extraction, FE: formamide extraction [10]. Experimental conditions: E_0/R_0 = 1, T = 303 K, and t = 72 h.

3.2. 원료(CMNO)의 가스크로마토그램

본 연구에 사용된 CMNO의 가스크로마토그램과 표준시약을 사용하여 동정한 성분명을 Figure 1(a)에 나타냈다. 피크 번호 2, 3과 4는 NCCs (QU, IQU, IN)을, 1, 5, 6과 7은 BACs (NA, 2MNA, 1MNA)을, 8은 함 산소 3환 방향족화합물(DBF)을, 9는 3환 방향족화합물(FR)을 각각 나타낸다. CMNO 중에는 BACs가 다량 함유되어 있으며, 본 연구의 분리 대상 화합물인 IN의 함량은 약 4.36%이었다.

3.3. 분배평형

평형도달시간의 확인을 위해, 이전 연구[10,11]와 동일하게 일정한 실험조건하에서의 액-액 접촉(t = 24, 48, 72, 96 h)을 통해 회수한 추잔상과 추출상을 각각 분석한 결과, t = 72, 96 h에서 회수된 2상의 조성이 거의 같음을 확인했다. 따라서 본 연구의 전체 분배평형 실험은 t = 72 h 액-액 접촉시켰다.

Figure 2(a)-(c)에 일정한 실험조건(E_0/R_0 = 1, T = 303 K, t = 72 h)하에서 IN의 분배계수(m_{IN}), 수율(Y_{IN})과 2MNA를 기준한 IN의 선택도($\beta_{IN,2MNA}$)에 미치는 $y_{w,0}$의 영향을 나타냈다. 용매의 비교를 위해, 추출 용매로 포름아미드($y_{w,0}$ = 0) 혹은 포름아미드 수용액을 사용한 이전 연구[10]에서 얻은 IN의 분리성능 데이터를 (a)-(c)에 추가했다. 본 연구의 $0 \le y_{w,0} \le 0.07$의 메탄올 추출에 있어서는 용매와 CMNO가 균일 혼합되어 추출조작이 불가능했다. 이전에 발표된 포름아미드 결과와 동일하게, 메탄올을 사용한 $y_{w,0}$의 증가는 추출상의 극성의 증가를 초래하여 m_{IN}와 Y_{IN}를 급격히 감소시켰으나, 역으로 $\beta_{IN,2MNA}$는 증가시켰다. $0.1 \le y_{w,0} \le 0.3$의 범위에서 포름아미드에 비해 극성이 강한 메탄올을 추출 용매로 사용했을 때, m_{IN}와 Y_{IN}은 각각 약 1.9~5.9배와 1.8~3.6배 더 큰 반면에 $\beta_{IN,2MNA}$는 포름아미드 추출이 메탄올 추출에 비해 4.6~8.2배 더 큰 것으로 나타났다.

Figure 3(a)-(c)에 일정한 실험조건($y_{w,0}$ = 0.1, T = 303 K, t = 72 h)하에서 m_{IN}, Y_{IN}과 $\beta_{IN,2MNA}$에 미치는 E_0/R_0의 효과를 본 연구의 메탄올 추출과 이전 연구[11]의 포름아미드 추출을 비교한 결과를 각각 나타냈다. 용매와 관계없이 E_0/R_0의 증가는 m_{IN}, Y_{IN}와 $\beta_{IN,2MNA}$를 동시에 증가시켰다. 이 경향은 E_0/R_0의 변화에 의한 IN과 용매 사이의 용해력과 같은 화학적 변화에 의해 기인된 것으로 사료된다[2,6]. $1 \le E_0/R_0 \le 3$의 범위에서, 메탄올 추출의 m_{IN}와 Y_{IN}은 포름아미드 추출의 그것에 비해 각각 약 4.8~5.9배와 1.8~2.8배 더 컸으나, $\beta_{IN,2MNA}$는 역으로 포름아미드 추출이 메탄올 추출에 비해 7.5~8.2배 컸다.

상술한 $y_{w,0}$와 E_0/R_0의 결과로부터, 본 연구의 메탄올 추출이 포름아미드 추출에 비해 IN의 용해력은 훨씬 컸으나, CMNO의 구성 화합물간의 분리성능은 매우 낮음을 알 수 있었다. m_{IN}와 $\beta_{IN,2MNA}$의 균형을 고려할 때, 포름아미드 추출이 메탄올 추출에 비해 CMNO 중의 IN의 선택적 분리측면에서 훨씬 우수한 것으로 판단되었다.

Figure 1(b),(c)는 일정한 실험조건($y_{w,0}$ = 0.1, E_0/R_0 = 1, T = 303 K, t = 72 h)하에서 본 연구의 메탄올 추출에 의해 회수된 추출상과 이전 연구의 포름아미드 추출에 의해 회수된 추출상의 가스크로마토그램을 각각 나타낸다. (b)의 가스크로마토그램을 (a)의 CMNO의 그것과 비교했을 때, IN의 피크가 증가했음을 알 수 있으나, 본 연구에서 동정된 대부분의 화합물의 피크 또한 증가되어 메탄올 추출에 의한 화합물간의 분리성능은 매우 낮음을 재확인할 수 있었다. (c)의 추출상의 가스크로마토그램을 (a)의 그것과 비교했을 때, 3종 NCCs의가 포름아미드 추출상으로 이동되어 각 NCCs의 피크 높이가 매우 증가했지만, 기타 6종의 피크 높이는 매우 감소했음을 알 수 있었다. 이로부터 CMNO 중의 화합물간의 분리성능은 메탄올 추출에 비해 포름

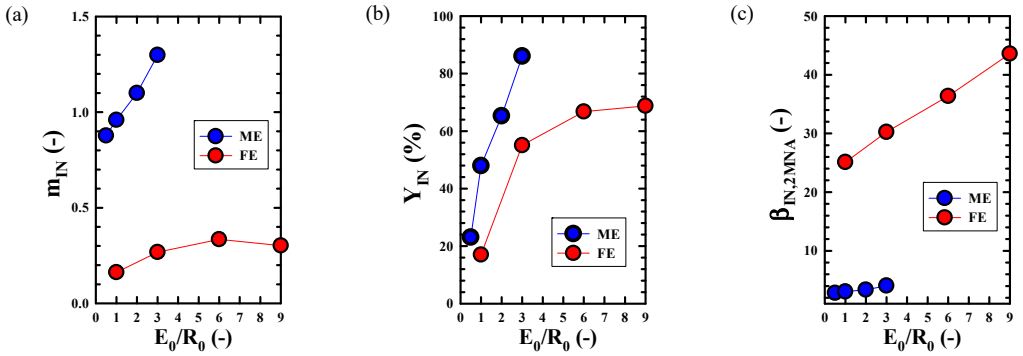

Figure 3. Solvent comparison for effect of initial volume ratio of solvent to feed (E_0/R_0) on (a) distribution coefficient of indole (IN) (m_{IN}), (b) yield of indole (IN) (Y_{IN}), and (c) selectivity of indole (IN) in reference to 2MNA ($\beta_{IN,2MNA}$). ME: methanol extraction, FE: formamide extraction [11]. Experimental conditions: $y_{w,0}$ = 0.1, T = 303 K, and t = 72 h.

아미드 추출이 우수한 분리법임을 알았다.

4. 결 론

지금까지 CMNO 중에 함유된 IN의 분리법으로서 산과 염기 물질을 사용한 반응추출법이 적용되고 있으나, 오늘날에는 반응 추출법을 대체할 공정이 간단하고 효율적인 IN의 분리법의 개발이 요구되고 있다. 이러한 관점에서, 본 연구는 CMNO와 메탄올 수용액을 사용하여 액-액 평형추출을 행해 얻어진 CMNO에 함유된 IN의 분리성능 결과를 이전 연구의 포름아미드 추출에 의해 얻어진 그것과 비교했다. m_{IN}와 $\beta_{IN,2MNA}$의 밸런스를 고려할 때, 포름아미드 추출법이 메탄올 추출법에 비해 CMNO 중에 함유된 IN의 높은 분리성능을 보여 지금까지 적용되고 있는 반응추출법의 대안으로 기대되었다.

감 사

본 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2020R1I1A3061492).

References

1. K. Sakanishi, H. Obata, I. Mochida, and T. Sakaki, Removal and recovery of quinoline bases from methylnaphthalene oil in a semi-coninuous supercritical CO_2 separation apparatus with a fixed bed of supported aluminum sulfate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4118-4124 (1995).
2. S. J. Kim, Study on removal of nitrogen-containing heterocyclic compounds contained in crude methylnaphthalene oil by formamide extraction, *Processes*, **12**, 1550 (2024).
3. S. J. Kim, Upgrading of wash oil through reduction of nitrogen-containing compounds, *Processes*, **9**, 1869 (2021).
4. 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 1). Effect of extraction conditions on the extraction rate and the selectivities of nitrogen compounds. *J. Jpn. Pet. Inst.*, **33**, 250-254 (1990).
5. R. Egashira and M. Nagai, Separation of nitrogen heterocyclic compounds contained in coal tar absorption oil fraction by solvent extraction, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **43**, 339-345 (2000).
6. 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).
7. 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).
8. Y. Feng, E. Yang, L. Dang, and H. Wei, Liquid–liquid phase equilibrium for ternary mixtures of formamide (or ethylene glycol, or monoethanolamine) + indole + 2-methylnaphthalene at 308.15 K, *Fluid Ph. Equilb.*, **398**, 10-14 (2015).
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. S. J. Kim, Experimental study on reduction of nitrogen-containing compounds contained in crude methylnaphthalene oil by solvent extraction (II), *Appl. Chem. Eng.*, **33**, 477-481 (2022).
11. S. J. Kim, Effect of experimental factors on reduction of nitrogen compounds contained in crude methylnaphthalene oil by formamide extraction, *Appl. Chem. Eng.*, **34**, 665-669 (2023).
12. S. J. Kim, Purification of indole contained in wash oil by combination of extraction and crystallization (Part 1: Recovery and concentration of indole contained in wash oil by solvent extraction), *Molecules,* **27**, 5331 (2022).
13. Y. Mamoru and K. Tomonori, Separation and purification of indole from coal tar by supercritical fluid extraction, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **26**, 153-158 (1993).
14. R. H. Xiao and W. M. Gao, Study on the recovery of indole from coal tar wash oil, *Coal Convers.*, **21**, 59-61 (1998).
15. K. Sakanishi, H. Obata, I. Mochida, and T. Sakaki, Capture and recovery of indole from methylnaphthalene oil in a continuous supercritical CO_2 extraction apparatus over a fixed bed of anion-exchange resin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 335-337 (1996).
16. Y. Ji, Y. Hou, S. Ren, and W. Wu, Highly efficient separation of indole from model wash oil using tetraethyl ammonium amino acid ionic liquids, *Sep. Purif. Technol.,* **258**, 117997 (2021).
17. D. Xu, M. Zhang, J. Gao, L. Zhang, S. Zhou, and Y. Wang, Separation of heterocyclic nitrogen compounds from coal tar fractions via ionic liquids: COSMO-SAC screening and experimental study, *Chem. Eng. Commun.*, **206**, 1199-1217 (2019).

18. P. Gao, J. Zhang, Z. Guo, J. Gao, D. Xu, Y. Ma, L. Zhang, and Y. Wang, Experimental and quantum chemical calculations investigations of morpholine-based ionic liquids as extractants for efficient extraction of nitrogen heterocyclic neutral compounds, *Fuel*, **333**, 126446 (2023).
19. Q. Liu, T. Zhang, P. Gao, J. Gao, D. Xu, P. Zhao, L. Zhang, and Y. Wang, Separation of indole by designed ionic liquids with dual functional chemical sites: Mechanism exploration and experimental validation, *J. Environ. Chem. Eng.,* **9**, 105971 (2021).
20. L. Zhang, D. Xu, J. Gao, S. Zhou, L. Zhao, and Z. Zhang, Extraction and mechanism for the separation of neutral *N*-compounds from coal tar by ionic liquids, *Fuel*, **194**, 27-35 (2017).
21. I. Uemasu, Effect of methanol-water mixture solvent on concentration of indole in coal tar using β-cyclodextrin as complexing agent, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **34**, 371-374 (1991).
22. 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).
23. I. Mochida, Y. Q. Fei, and K. Sakanishi, Capture and recovery of basic nitrogen species in coal tar pitch, using nickel sulfate as adsorbent, *Chem. Lett.*, **19**, 515-518 (1990).

Authors

Su Jin Kim; Ph.D., Professor, Department of Chemical & Biological Engineering, Chungwoon University, Incheon 22100, Korea; sujkim@chungwoon.ac.kr