

9성분계 모델 콜타르 흡수유 중에 함유된 질소고리화합물의 메탄올 추출

김수진 · 강호철^{*,†}

청운대학교 화장품과학과, *한국화학연구원 융합화학연구본부
(2013년 10월 9일 접수, 2014년 1월 3일 심사, 2014년 2월 6일 채택)

Methanol Extraction of Nitrogen Heterocyclic Compound Contained in Model Coal Tar Fraction of Nine Components System

Su Jin Kim and Ho Cheol Kang^{*,†}

Department of Cosmetic Science, Chungwoon University, Hongsung-Gun, Chungnam 350-701, Korea

*Convergence Chemistry Division, Korea Research Institutes of Chemical Technology, Yuseong-Gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received October 9, 2013; Revised January 3, 2014; Accepted February 6, 2014)

9성분계 모델 콜타르 유분 중에 함유된 질소고리화합물(NHC)의 분리를 분배평형에 의해 검토했다. 원료로서는 NHC group (NHCs; quinoline (Q), iso-quinoline (iQ), indole (In), quinaldine(Qu)), 2환 방향족 화합물 group (BACs; 1-methylnaphthalene (1MN), 2-methylnaphthalene (2MN), dimethylnaphthalene (DMN)), biphenyl (Bp)과 phenyl ether (Pe)로 제조한 모델 콜타르 유분을, 용매로서는 메탄올 수용액을 각각 사용했다. 액:액 접촉 장치로서는 회분 교반기를 각각 사용했다. 평형조각 온도가 상승함에 따라 NHCs의 분배계수는 증가했으나, 역으로 BACs를 기준한 NHCs의 선택도는 감소했다. 초기 물/용매의 체적비가 감소함에 따라 BACs를 기준한 NHCs의 선택도는 급격히 감소했으나, NHCs의 분배계수는 증가했다. 일정 조건하에서, 각 group별 분배계수와 BACs를 선택도의 순서는 NHCs > Bp > BACs > Pe와 NHCs > Bp > Pe를 각각 나타냈다. 또한 전체 성분에 대한 분배계수의 순서는 In > iQ = Q > Qu > Bp > 1MN = 2MN > Pe > DMN을 나타냈다. 메탄올 추출에 의해 얻어진 NHCs의 최대 수율과 BACs를 기준한 NHCs의 최대 선택도는 각각 94%, 23이었다. 본 연구를 통해 얻어진 실험적 결과를 이용하여 콜타르 중에 함유된 NHCs의 회수공정을 검토했다.

The separation of nitrogen heterocyclic compound (NHC) contained in a model coal tar fraction of nine components system was investigated by distribution equilibrium. The model coal tar fraction comprising NHC group (NHCs; indole (In), quinoline (Q), iso-quinoline (iQ), quinaldine(Qu)), bicyclic aromatic compound group (BACs; 1-methylnaphthalene (1MN), 2-methylnaphthalene (2MN), dimethylnaphthalene (DMN)), biphenyl (Bp) and phenyl ether (Pe) and the aqueous methanol were used as the raw materials and the solvent of this work, respectively. A batch-stirred tank was used as the liquid-liquid contact unit of this work. The distribution coefficient of NHCs increased by increasing the equilibrium operation temperature, whereas the selectivity of NHCs with respect to BACs decreased. Decreasing the initial volume ratio of water to the solvent resulted in deteriorating the selectivity of NHCs in reference to BACs, but improving the distribution coefficients of NHCs. At a fixed experimental condition, the sequence of the distribution coefficient and the selectivity with reference to BACs for each groups was increased in order of NHCs > Bp > BACs > Pe and NHCs > Bp > Pe, respectively. Also, the sequence of the distribution coefficient for entire compounds was in order of In > iQ = Q > Qu > Bp > 1MN = 2MN > Pe > DMN. The maximum yield of NHCs and the selectivity of NHCs based on BACs obtained by methanol extraction were 94 and 23%, respectively. Furthermore, the recovery process for NHCs from coal tar was studied by using the experimental results from this work.

Keywords: coal tar fraction, nitrogen heterocyclic compounds, indole, methanol extraction, distribution equilibrium

1. 서 론

콜타르 중에는 약 500~600여 종의 성분이 함유되어 있으며, group

별로는 탄화수소, 함 질소 화합물, 함 산소 화합물, 함 유황 화합물의 순서로 성분의 수가 많이 함유되어 있다. 콜타르를 증류하여 회수되는 콜타르 유분(유출온도범위: 240~265 °C) 중에는, 특히 유용한 질소 고리화합물(NHC)이 다량 함유되어 있다. 그중에서도, 인돌은 트립토판과 같은 펩티드 아미노산, 알카로이드계 의약 및 농약, 자스민이나 등 화유(neroli oil)와 같은 향료 등의 중간원료로서 주목되고 있으며, 또한 아조염료 제조에 있어서 커플링성분으로서도 유용하게 활용되고 있다. 따라서 콜타르 유분으로부터 인돌과 같은 유용한 NHC의 고순

† Corresponding Author: Korea Research Institutes of Chemical Technology, Convergence Chemistry Division, Yuseong-Gu, Daejeon 305-600, Korea
Tel: +82-41-521-9363 e-mail: hckang@kriect.re.kr

도 정제가 가능하게 되면, 자원의 유효이용이라는 관점에서 그 의미가 대단히 크다.

콜타르 유분 중에는 인돌이 약 4.7 wt% 함유되어 있지만, 인돌의 비점에 근접한 성분이 많아 증류에 의한 분리는 곤란하다. 따라서 콜타르 유분 중에 함유된 인돌의 고순도 정제를 위해서는, (1) 용매 추출 조작 등을 통한 콜타르 유분 중의 NHC의 crude 분리[1-8], (2) 증류조작을 통한 NHC 중의 인돌의 농축, (3) 흡착[9,10], 결정화 조작[11,12] 등을 통한 유출액(농축액) 중의 인돌의 고순도 정제와 같은 다단계조작이 필요할 것으로 생각된다.

콜타르 유분 중에 함유된 인돌의 고순도 정제를 위한 전단계조작으로서, 저자 등은 240~265 °C의 유출온도에서 회수되는 콜타르 유분 중에 혼합된 각각의 성분을 고려하여 제조한 모델원료를 사용하여 O/W/O 유화 액막 분리[7] 및 포름아마이드 추출[6]을 통해 NHC의 crude 분리를 실험적으로 검토하여 전보에 보고했다.

본 연구는 전보[6]의 포름아마이드 추출에 비해 NHC의 회수측면에서 유리할 것으로 예상되어지는 메탄올 추출을 통해, NHC의 crude 분리를 검토했다. 원료로서는 전보와 동일한 질소고리화합물 group (NHCs; indole (In), quinoline (Q), iso-quinoline (iQ), quinaldine (Qu)), 2환 방향족 화합물 Group (BACs: 1-methylnaphthalene (1MN), 2-methylnaphthalene (2MN), dimethylnaphthalene (DMN)), biphenyl (Bp)과 phenyl ether (Pe)로 제조한 9성분계 모델원료를 사용했다. 용매로서는 메탄올 수용액을, 원료와 용매의 접촉장치로서는 회분 교반조를 각각 사용하여 분배평형을 행해, NHC의 분리성능(분배계수, 수율, 선택도)에 미치는 액-액 접촉시간(t), 초기 물/용매의 체적비($y_{w,0}$), 초기 용매/원료의 체적비($(S/F)_0$), 평형조작 온도(T)의 영향을 검토했다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 연구는 내경 8 cm, 높이 8 cm의 glass제 회분 교반조를 원료와 용매의 접촉장치로 사용했다[7]. Impeller는 six-flatblade turbine type로서, 그 위치를 중심 축상에서 액심의 중간높이에 설치했다. 또, 조내에는 4장의 방해판을 삽입해서 자유계면이 생기지 않도록 하였으며, 교반조 외측의 jacket에는 항온수를 흘려보내 조내의 액체 온도를 일정하게 유지시켰다.

2.2. 실험방법

먼저 메탄올에 증류수를 혼합하여 규정농도의 용매를 작성했다. 일정량의 용매를 교반조에 넣어서 실험온도에 도달시킨 후, 미리 실험온도로 유지시켜 놓은 원료의 일정량을 첨가해서 교반을 개시했다. 일정한 시간이 경과한 후에 교반을 중지, 정지시켜 분-액 로드를 사용하여 추진상과 추출상을 분취한 후, 각 상의 질량을 측정했다. 분취한 소량의 추진상과 추출상에 아세톤을 첨가한 후 각 샘플을 분석하여 각 상의 조성을 결정했다. 분석에는 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector: FID)가 장착된 GC (Hewlett Packard Co., HP 6890, 30 m × 0.25 mm I. D. capillary column PLC)를 사용했다. 각 샘플의 GC분석은 carrier gas N₂ (유속 1 mL/min), injection port temperature 150 °C, sample size 1 μL, splitting ratio 100 : 1, column temperature 120 °C (유지시간 25 min), 승온속도 3 °C/min, final temperature 200 °C의 조건으로 행했다.

Table 1. Composition of Model Feed[6-8]

Group	Components	Composition (mass fraction)	
Nitrogen heterocyclic compounds (NHCs)	Quinoline (C ₉ H ₇ N)	0.0918	0.1862
	Iso-quinoline (C ₉ H ₇ N)	0.0236	
	Indole (C ₈ H ₇ N)	0.0466	
	Quinaldine (C ₁₀ H ₉ N)	0.0242	
Bicyclic aromatic compounds (BACs)	2-Methylnaphthalene (C ₁₁ H ₁₀)	0.3181	0.6955
	1-Methylnaphthalene (C ₁₁ H ₁₀)	0.1423	
	Dimethylnaphthalene (C ₁₂ H ₁₂)	0.2351	
Phenyl	Biphenyl (C ₁₂ H ₁₀)	0.0547	0.0547
Ether	Phenyl ether (C ₁₂ H ₁₀ O)	0.0333	0.0333
etc	etc	0.0303	0.0303
		1	1

Table 2. System and Experimental Conditions

System	
Feed	model coal tar fraction
Solvent	aqueous solution of methanol
Experimental conditions	
Liquid-liquid contact time, t (min)	5~180
Impeller speed, N (s ⁻¹)	5
Equilibrium operation temperature, T (°C)	20~40
Total volume of liquid, (m ³)	4 × 10 ⁻⁴
Volume ratio of water to solvent at initial, $y_{w,0}$ (-)	0.1~0.4
Volume ratio of solvent to feed at initial, (S/F) ₀ (-)	0.25~4

2.3. 물질계 및 추출조건

분배평형 실험에는 다량의 원료(콜타르 유분: 유출온도범위 240~265 °C)가 필요하나, 콜타르의 증류를 통한 원료 제조에는 많은 시간이 소모되므로 실험시간의 절약 차원에서 콜타르 유분과 유사한 성분 및 조성으로 구성된 모델원료를 제조하여 실험에 사용했다.

Table 1에 모델원료의 조성을 나타냈다[6-8]. 분배평형 조작의 원료로서는 콜타르 유분과 유사한 성분 및 조성으로 구성된 모델원료를 사용했다. 본 연구에서는 99 wt% 이상의 Aldrich 상용시약 9성분을 각각 구입하여 추가로 정제하지 않고, 그대로 사용하여 모델 원료를 제조했다. 9성분으로 구성된 모델원료 중에는 NHC group이 18.62 wt%, BAC group이 69.55 wt% 함유되어 있으며, Bp와 Pe가 각각 5.47 wt%, 3.33 wt% 함유되어 있다.

실험에 사용된 물질계 및 실험조건을 Table 2에 나타냈다. 원료로서는 9성분계 모델원료를, 용매로서는 메탄올 수용액을 각각 사용했다. Impeller 속도(N)를 일정하게 유지시켜, t, $y_{w,0}$, T와 (S/F)₀를 변화시켰다.

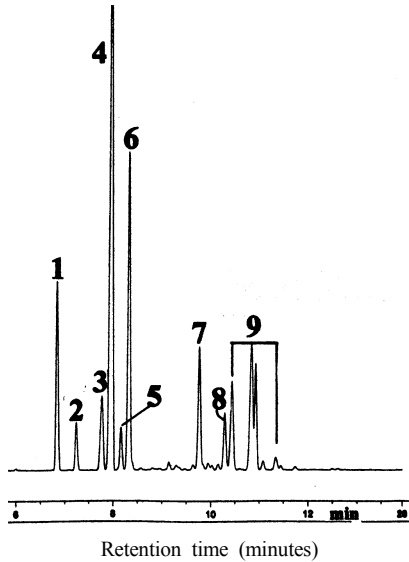


Figure 1. Gas chromatogram of model feed[6-8]. Peak number; 1: quinoline, 2: iso-quinoline, 3: indole, 4: 2-methylnaphthalene, 5: quinaldine, 6: 1-methylnaphthalene, 7: biphenyl, 8: phenyl ether, 9: dimethylnaphthalene mixture with ten structural isomers.

3. 결과 및 고찰

3.1. 모델원료의 Gas chromatogram[6-8]

Figure 1에 본 연구에 사용된 모델원료의 gas chromatogram과 표준 시약을 사용하여 동정한 각각에 대한 성분 명을 나타냈다. 10종류의 구조이성체가 존재하는 DMN은 5개의 봉우리로 나타났지만, 본 연구에서는 이들의 농도를 합계해서 한 성분(DMNs)으로 취급했다.

3.2. 정의식

분배계수 분배평형 조작 후, 추산상 중에 함유된 임의의 group i (혹은 성분 i)의 질량분율(x_i)에 대한 추출상 중에 함유된 임의의 group i (혹은 성분 i)의 질량분율(y_i)의 비로서 정의한 분배계수 m_i 는 식(1)에 의해 산출했다.

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

수율 분배평형 조작 전의 모델원료 중에 함유된 group i (혹은 성분 i)의 질량에 대한 분배평형 조작 후의 추출상 중에 함유된 group i (혹은 성분 i)의 질량비로서 정의한 수율 Y_i 는 식(2)에 의해 산출했다.

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

여기서 E와 R_0 는 분배평형 조작 후에 회수한 추출상의 질량과 분배평형 조작 전($t = 0$ s)의 추산상(모델원료)의 질량을 각각 나타낸다. 또한, $x_{i,0}$ 는 분배평형 조작 전의 추산상(모델원료) 중에 함유된 임의의 group i (혹은 성분 i)의 질량분율을 나타낸다.

선택도 각 group (혹은 성분) 간의 분리를 검토하기 위해서, BACs를 기준한 임의의 group i (혹은 성분 i)의 선택도 $\beta_{i,BACs}$ 는 식(3)과

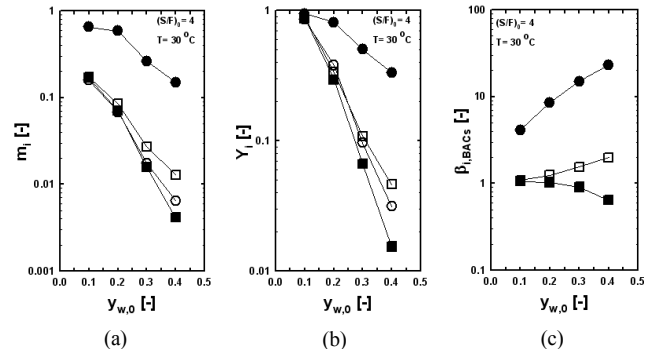


Figure 2. Effects of volume ratio of water to solvent at initial for (a) distribution coefficient of group i, (b) yield of group i, (c) selectivity of group i in reference to BACs. Keys; ●: i = NHCs, ○: i = BACs, ■: i = Phenyl ether, □: i = Biphenyl.

같이 정의하여 산출했다.

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

물질수지 본 연구의 분배평형으로부터 얻어진 실측치의 건전성을 확인하기 위하여, 임의의 group i (혹은 성분 i)에 대한 물질수지를 식(4)을 사용하여 검토했다.

$$R \cdot x_i = R_0 \cdot x_{i,0} + E_0 \cdot y_{i,0} - E \cdot y_i \tag{4}$$

여기서 R, E_0 는 각각 분배평형 조작 후에 회수한 추산상의 질량과 분배평형 조작 전($t = 0$ s)의 추출상의 질량을 각각 나타낸다. $y_{i,0}$ 는 분배평형 조작 전($t = 0$ s)의 추출상 중의 임의의 group i (혹은 성분 i)의 질량분율을 나타낸다.

추출상 조성의 분석결과를 이용해서 얻어진 추산상 중의 group i (혹은 성분 i)의 질량 $R \cdot x_i$ 와 추산상 조성의 분석결과를 사용해서 얻어진 $R \cdot x_i$ 를 비교한 결과, 양자는 $\pm 5\%$ 정도 이내로 일치하여 본 연구의 실측치는 비교적 건전하다고 판단했다. 또한, 실측치의 재현성을 조사하기 위해 동일한 실험조건으로 2~3회 되풀이해서 분배평형실험을 행했다. 그 결과, 추산상 혹은 추출상 중의 각 group i (혹은 성분 i)에 대한 질량의 변화는 $\pm 3\%$ 이내였다.

3.3. 분배평형

평형 도달시간의 확인을 위해, 일정한 실험조건하에서 액-액 접촉($t = 5, 10, 30, 60, 120, 180$ min)을 통해서 얻어진 추산상과 추출상을 각각 분석했다. 그 결과, 접촉시간에 관계없이 추산상과 추출상의 조성이 동일했다. 따라서 본 연구에 사용된 계의 평형 도착시간은 매우 빨라 5 min 이내에 존재함을 알 수 있었다.

Figure 2(a)-(c)에 $y_{w,0}$ 가 m_i , Y_i , $\beta_{i,BACs}$ 에 미치는 영향을 각각 나타냈다. 각 group(혹은 성분)의 용해도를 반영하여 NHCs의 m_i 와 Y_i 는 BACs, Bp, Pe의 그것보다 훨씬 높았으며, $y_{w,0}$ 의 증가는 m_i 와 Y_i 를 급격히 감소시켰다. 이는 $y_{w,0}$ 가 증가함에 따라 추출상의 극성이 증가하여 생긴 결과라고 사료된다. $y_{w,0}$ 의 증가는, 역으로 NHCs와 Bp의 $\beta_{i,BACs}$ 을 증가시켰는데, 이는 BACs의 용해도에 비해 NHCs와 Bp의

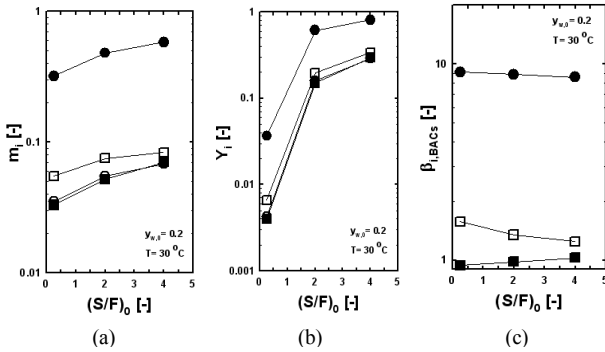


Figure 3. Effects of volume ratio of solvent to feed at initial for (a) distribution coefficient of group *i*, (b) yield of component *i*, (c) selectivity of group *i* in reference to BACs. Keys are shown in Figure 2.

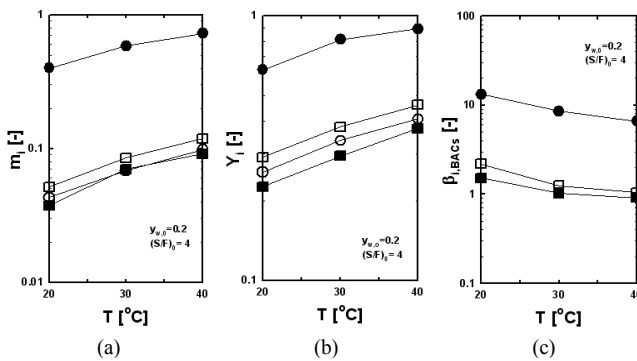


Figure 4. Effects of equilibrium operation temperature for (a) distribution coefficient of group *i*, (b) yield of group *i*, (c) selectivity of group *i* in reference to DMNs. Keys are shown in Figure 2.

그것이 훨씬 크기 때문에 생긴 현상이라고 생각된다. 각 group별 m_i , Y_i 는 NHCs > Bp > BACs > Pe를, $\beta_{i,BACs}$ 는 NHCs > Bp > Pe의 순서를 각각 나타냈다. $y_{w,0}$ 의 전체범위에서, NHCs의 Y_i 와 $\beta_{i,BACs}$ 는 $0.33 < Y_i < 0.94$ 와 $4 < \beta_{i,BACs} < 23$ 을 각각 나타냈다. $y_{w,0} = 0.1$ 의 경우, 1회의 평형 추출에서 얻어진 NHCs의 Y_i 가 94%인 점을 감안할 때, 1회의 평형 추출을 통해 회수한 추산상을 원료로 재차 평형 추출을 수행하면 NHCs를 거의 100% 회수 가능할 것이라고 예측된다. 한편, Bp와 Pe에 대한 $\beta_{i,BACs}$ 로부터 메탄올 추출에 의한 이들 성분과 BACs와의 분리는 곤란함을 알 수 있었다.

그림은 생략했으나, 본 연구에서 분석된 전체 성분의 m_i , Y_i , $\beta_{i,BACs}$ 의 순서는 In > iQ = Q > Qu > Bp > 1MN = 2MN > Pe > DMN를 보였다. 이는 메탄올에 대한 각 성분의 용해도를 반영하여 나타난 결과로 사료된다. Q와 iQ, 또한 1MN과 2MN의 $\beta_{i,BACs}$ 은 거의 동일한 값을 나타내어, 메탄올 추출에 의한 이성체 성분 간의 분리는 불가능하다는 사실을 알 수 있었다.

(S/F)₀가 m_i , Y_i , $\beta_{i,BACs}$ 에 미치는 영향을 Figure 3(a)-(c)에 각각 나타냈다. (S/F)₀가 증가함에 따라 m_i 와 Y_i 는 급격히 증가하는 경향을 나타냈는데, 이는 (S/F)₀의 변화는 용질과 용매사이의 용해능의 변화와 같은 화학적 변화를 일으켜 생겨난 현상으로 사료된다. 한편, $\beta_{i,BACs}$ 은 (S/F)₀에 관계없이 거의 일정한 값을 보여, $\beta_{i,BACs}$ 에 대한 (S/F)₀의 영향은 인정할 수 없었다. (S/F)₀에 따른 Y_i , $\beta_{i,BACs}$ 의 값으로부터, 메탄올 수용액을 용매로 사용한 콜타르 유분 중의 NHCs의

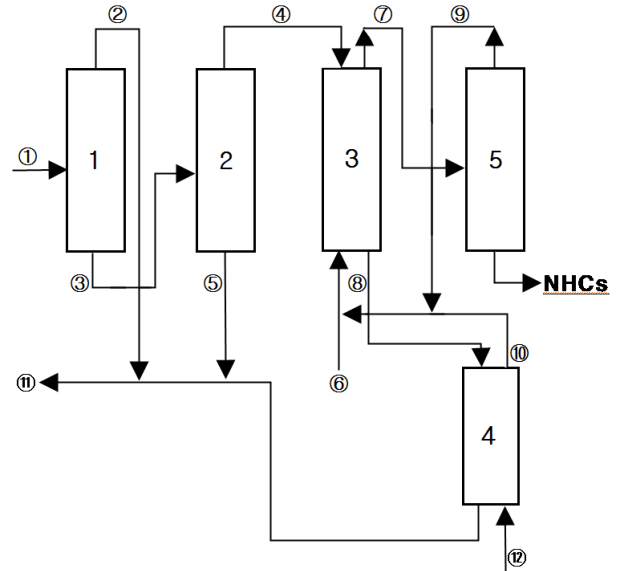


Figure 5. Separation process of nitrogen heterocyclic compounds contained in coal tar by the methanol extraction. Tower number; 1, 2, 5: distillation tower, 3: extraction tower, 4: washing tower. Materials number; ①: coal tar, ②: fraction below 239 °C, ③: fraction over 240 °C, ④: fraction between 240 °C and 265 °C, ⑤: fraction over 266 °C, ⑥: methanol make up, ⑦: extract phase, ⑧: raffinate phase, ⑨ and ⑩: methanol and water, ⑪: coal tar residue oil, ⑫: water.

분리는 (S/F)₀ = 0.2가 경제적으로 유리할 것으로 판단되었다. (S/F)₀ = 0.25와 4에서 NHCs의 Y_i 는 각각 0.04, 0.81를 나타냈으며, $\beta_{i,BACs}$ 은 (S/F)₀에 무관하게 약 9를 보였다.

Figure 4(a)-(c)에 T가 m_i , Y_i , $\beta_{i,BACs}$ 에 미치는 영향을 각각 나타냈다. T의 상승은 m_i 와 Y_i 를 급격히 증가시켰으나, $\beta_{i,BACs}$ 을 감소시키는 일반적인 추출조작의 경향을 나타냈다. T의 전체범위에서 NHCs의 Y_i 와 $\beta_{i,BACs}$ 은 $0.62 < Y_i < 0.89$ 와 $7 < \beta_{i,BACs} < 13$ 을 각각 나타냈다.

T에 따른 NHCs의 Y_i 및 $\beta_{i,BACs}$ 로부터, 메탄올 수용액을 용매로 사용한 콜타르 유분 중의 NHCs의 분리는 실온에서의 조작이 가능할 것으로 기대되었다.

콜타르 유분 중에 함유된 NHCs의 분리에 미치는 실온조건의 영향을 검토한 본 연구의 결과로부터, 메탄올 수용액을 사용한 추출법은 콜타르 중의 NHCs의 회수를 위한 하나의 유용한 방법이라고 사료된다.

3.4. 분리과정

메탄올 추출로부터 얻어진 분배평형 data를 이용하여, 콜타르 중에 함유된 NHCs의 분리공정을 검토한 결과를 Figure 5에 나타냈다. 본 연구에 의해 검토·제안된 공정은 콜타르 중에 함유된 NHCs의 농축을 위한 2개의 증류탑(tower 1, 2), 콜타르 유분 중에 함유된 NHCs의 분리를 위한 1개의 추출탑(tower 3), 추산상에 첨가된 메탄올의 회수를 위한 1개의 세정탑(tower 4)과 추출상 중의 용매 회수를 위한 1개의 증류탑(tower 5)으로 구성되어 있다. 이 검토·제안된 공정은 비교적 간단하며, 또한 콜타르 중에 함유된 NHCs의 회수의 측면에서 우수한 것으로 판단된다.

4. 결 론

9성분계으로 구성된 모델 콜타르 유분 중에 함유된 NHCs (indole, quinoline, iso-quinoline, quinaldine)의 분리를 메탄올 추출에 의해 검토한 결과, 다음의 결론을 얻었다.

1) 본 연구에 사용된 계의 평형 도착시간은 매우 빨라 5 min 이내에 존재함을 알 수 있었다.

2) $y_{w,0}$ 의 감소와 T의 상승은 NHCs의 분배계수를 증가시켰으나, 역으로 BACs를 기준한 NHCs의 선택도를 감소시켰다. (S/F)₀의 증가는 NHCs의 분배계수를 증가시켰으나, 선택도에 대한 (S/F)₀의 영향은 인정할 수 없었다.

3) 일정한 조건하에서, 각 group별 분배계수와 BACs를 기준한 NHCs의 선택도의 순서는 NHCs > Bp > BACs > Pe와 NHCs > Bp > Pe를 각각 나타냈다. 또한, 전체 성분에 대한 분배계수의 순서는 In > iQ = Q > Qu > Bp > 1MN = 2MN > Pe > DMN이었다.

4) 메탄올 추출에 의해 얻어진 NHCs의 최대 수율과 BACs를 기준한 NHCs의 최대 선택도는 각각 94%, 23인 점을 감안할 때, 메탄올 추출은 콜타르 유분 중에 함유된 질소고리화합물의 회수에 유용한 분리법임을 알 수 있었다.

5) 메탄올 추출로부터 얻어진 분배평형 data를 이용하여, 콜타르 중에 함유된 NHCs의 분리공정을 검토했다. 본 연구로부터 검토·제안된 공정은 비교적 간단하며, 또한 콜타르 중에 함유된 NHCs의 회수 측면에서 우수한 것으로 판단된다.

감 사

본 연구의 일부는 2011년도 청운대학교 학술연구조성비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 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).
2. K. Ukegawa, A. Matsumura, Y. Koderu, 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).

3. 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).
4. 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).
5. Y. Koderu, K. Ukegawa, Y. Mito, M. Komoto, E. Ishikawa, and T. Nagayama, Solvent extraction of nitrogen compounds from coal liquids, *Fuel*, **70**, 765-769 (1991).
6. 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).
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. 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).
9. I. Uemasu and T. Nakayama, Concentration of indole in coal tar using α -cyclodextrin as the host for inclusion complexation, *J. Inclusion Phenom. Molec. Recogn. Chem.*, **7**, 327-331 (1989).
10. 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).
11. Y. Yamamoto, Y. Sato, T. Ebina, C. Yokoyama, S. Takahashi, Y. Mito, H. Tanabe, N. Nishiguchi, 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).