

모델 콜타르 유분 중에 함유된 질소고리화합물의 추출에 관한 메탄올과 포름아마이드의 비교

김수진

청운대학교 화장품학과

(2015년 1월 7일 접수, 2015년 1월 26일 심사, 2015년 1월 29일 채택)

Comparison of Methanol with Formamide on Extraction of Nitrogen Heterocyclic Compounds Contained in Model Coal Tar Fraction

Su Jin Kim

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

(Received January 7, 2015; Revised January 26, 2015; Accepted January 29, 2015)

초 록

모델 콜타르 유분 중에 함유된 질소고리화합물(NHC)의 분리를 메탄올과 포름아마이드 추출에 의해 비교했다. 원료로서는 4종류의 NHC (NHCs : 퀴놀린, 이소퀴놀린, 인돌, 퀴날딘), 3종류의 2환 방향족 화합물(BACs : 1-메틸나프탈렌, 2-메틸나프탈렌, 디메틸나프탈렌), 비페닐과 페닐에테르로 제조한 모델 콜타르 유분을 사용했다. 용매로서는 메탄올과 포름아마이드 수용액을 사용했다. 원료와 용매의 접촉 장치로서는 회분 교반기를 사용했다. 사용한 용매와 무관하게, 초기 용매 함수율의 감소와 평형조작 온도의 상승은 NHCs의 분배계수를 급격히 증가시켰으나, 역으로 BACs를 기준한 NHCs의 선택도를 감소시켰다. 초기 용매/원료의 체적비가 감소함에 따라 NHCs의 분배계수는 감소했으나, BACs를 기준한 NHCs의 선택도는 거의 일정했다. 동일한 실험조건에서, NHCs의 분배계수는 메탄올 추출이 포름아마이드 추출에 비해 약 3~5배 높았으나, BACs를 기준한 NHCs의 선택도는 역으로 포름아마이드 추출이 메탄올 추출에 비해 3~7배 높았다. 또한, NHCs의 용해력과 선택도의 밸런스에 NHCs의 추출처리속도를 부가하여 두 용매 추출법을 비교했다.

Abstract

The separation of nitrogen heterocyclic compound (NHC) contained in a model coal tar fraction was compared by the methanol and formamide extraction. The model coal tar fraction comprising four kinds of NHC (NHCs : quinoline, iso-quinoline, indole, quinaldine) and three kinds of bicyclic aromatic compound (BACs : 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, dimethylnaphthalene), biphenyl and phenyl ether was used as a raw material. The aqueous solution of methanol and formamide were used as solvents. A batch-stirred tank was used as the raw material - a solvent contact unit of this work. Independent of the solvent used, the distribution coefficient of NHCs sharply increased by decreasing the initial volume ratio of water to the solvent and increasing the equilibrium operation temperature, whereas, the selectivity of NHCs in reference to BACs decreased. Decreasing the initial volume ratio of solvent to feed resulted in deteriorating distribution coefficients, but the selectivity of NHCs in reference to BAC was almost the constant. The distribution coefficient of NHCs by the methanol extraction was 3~5 times higher than that of NHCs by the formamide extraction, inversely, the selectivity of NHCs based on BACs by the formamide extraction was 3~7 times higher than that of NHCs by the methanol extraction. Furthermore, two different solvent extraction methods by adding the extraction processing speed to the balance between solvency and selectivity of NHCs were compared.

Keywords: Coal tar fraction, Nitrogen heterocyclic compounds, Solvent extraction, Distribution equilibrium

1. 서 론

약 500~600여 종의 성분으로 구성된 콜타르에는 탄화수소 화합물,

함 질소 화합물, 함 산소 화합물, 함 유황 화합물의 순서로 성분의 수가 많이 함유되어 있다. 콜타르를 증류하여 회수되는 콜타르 유분(추출온도범위 : 240~265 °C) 중에는, 퀴놀린(Q), 이소퀴놀린(iQ), 인돌(In), 퀴날딘(Qu)과 같은 유용한 질소고리화합물(NHC)이 다량 함유되어 있다. 이들 NHC의 각 유도체들은 염료, 의약(마취제, 항고혈압제, 항진균제, 살균제, 혈관확장제 등), 자스민과 같은 향료, pH 지시약 등의 제조에 유용하게 활용되고 있다. 따라서 콜타르 유분으로부터 유용한 NHC의 고순도 정제가 가능하게 되면, 자원의 유효이용이라는

† 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

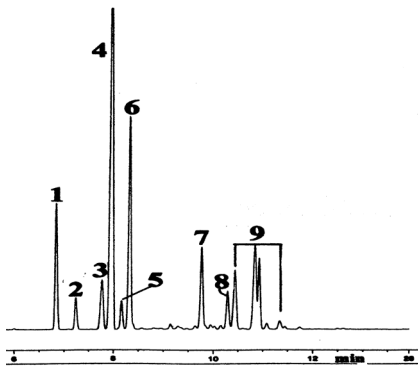


Figure 1. Gas chromatogram of model feed[6-9]. Peak number; 1 : quinoline, 2 : iso-quinoline, 3 : indole, 4 : 2-methylnaphthalene, 5 : quinaldine, 6 : 1-methylnaphthalene, 7 : biphenyl, 8 : phenyl ether, 9 : dimethylnaphthalene mixture with ten structural isomers.

관점에서 그 의미가 매우 크다.

콜타르 유분 중에는 NHC가 합계로 15~20 wt% 함유되어 있지만, 각 NHC의 비점에 근접한 성분이 많아 증류에 의해서는 NHC를 각각 분리하기 곤란하다. 따라서 콜타르 유분 중에 함유된 NHC 중의 분리 목적 성분을 고순도로 정제하기 위해서는, (1) 용매 추출조작 등을 통한 콜타르 유분 중의 NHC의 crude 분리[1-9], (2) 증류조작을 통한 NHC 중의 분리 목적성분의 농축, (3) 흡착[10,11], 결정화 조작[12-14] 등을 통한 유출액(농축액) 중의 분리 목적성분의 고순도 정제와 같은 다단계조작이 필요할 것으로 생각된다.

지금까지 저자 등은 콜타르 유분 중에 함유된 인들의 고순도 정제를 위한 전 단계 조작으로서, 240~265 °C의 유출온도에서 회수되는 콜타르 유분의 구성성분과 함유량을 기존의 문헌[2,10,12]을 참고하여 제조한 모델원료를 사용하여 O/W/O 유화 액막 분리[7], 포름아마이드 추출[6,8]과 메탄올 추출[9]을 행해 콜타르 유분 중에 함유된 NHC의 crude 분리를 검토한 결과를 보고했다.

본 연구는 모델 콜타르 유분 중에 함유된 NHC의 crude 분리성능에 대한 포름아마이드와 메탄올의 비교 측면에서, 전보[6-9]의 두 용매에 의해 얻어진 추출결과를 총괄 검토하여, 두 용매를 비교했다. 또한 용매 비교에는 두 용매를 사용한 경우의 상 분리 용이성에 대한 검토 결과를 추가했다. 모델원료는 질소고리화합물 그룹(NHCs : In, Q, iQ, Qu), 2환 방향족 화합물 그룹[BACs : 1-메틸나프탈렌(1MN), 2-메틸나프탈렌(2MN), 디메틸나프탈렌(DMN)], 비페닐(Bp)과 페닐에테르(Pe)로 제조한 9성분계 모델원료를 사용했다. 용매로서는 포름아마이드와 메탄올 수용액을, 원료와 용매의 접촉장치로서는 회분 교반조를 각각 사용하여 분배평형을 행해, NHC의 분리성능(분배계수, 수율, 선택도)에 미치는 원료-용매의 접촉시간(t), 초기 물/용매의 체적비($y_{w,0}$), 초기 용매/원료의 체적비($(S/F)_0$)와 평형조작 온도(T)의 영향을 각각 검토했다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 연구는 내경 8 cm, 높이 8 cm의 유리제 회분 교반조를 원료와 용매의 접촉장치로 사용했다[7]. 임펠러는 6장 평날 터빈형으로, 그 위치를 중심 축상에서 액심의 중간높이에 설치했다. 또, 조 내에는 4장의 방패판을 삽입해서 자유계면이 생기지 않도록 하였으며, 교반조 외측의 재킷에는 항온수를 흘려보내 조내의 액체 온도를 일정하게 유

Table 1. System and Experimental Conditions[6,9]

System	
Feed	model coal tar fraction
Solvent	① aqueous solution of methanol ② aqueous solution of formamide
Experimental conditions	
Feed - Solvent contact time, t (h)	0.0833~3
Impeller speed, N (s ⁻¹)	5
Equilibrium operation temperature, T (°C)	18.5~60
Total volume of liquid, (m ³)	4 × 10 ⁻⁴
Volume ratio of water to solvent at initial, $y_{w,0}$ (-)	0.05~0.4
Volume ratio of solvent to feed at initial, (S/F) ₀ (-)	0.25~7.33

지시켰다.

2.2. 실험방법

먼저 포름아마이드와 메탄올에 증류수를 각각 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 추간상과 추출상을 분취한 후, 각 상의 질량을 측정했다. 분취한 소량의 추간상과 추출상에 아세톤을 각각 첨가한 후, 각 샘플을 분석하여 각 상의 조성을 결정했다. 분석에는 불꽃 이온화 검출기(FID)가 장착된 GC (휴렛팩커드사, HP 6890, 30 m × 0.25 mm I. D. 캐필러리 컬럼 PLC)를 사용했다. 각 샘플의 GC 분석은 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[6-9].

2.3. 모델원료의 Gas chromatogram[6-9]

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

2.4. 물질계 및 실험조건

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 동일한 성분 및 조성[2,10,12]으로 구성된 모델원료를 제조하여 실험에 사용했다.

모델원료는 99 wt% 이상의 Aldrich 상용시약 9성분을 각각 구입하여 추가로 정제하지 않고, 그대로 사용하여 제조했다. 9성분으로 구성된 모델원료 중에는 NHCs가 18.62 wt% (Q : 9.18 wt%, iQ : 2.36 wt%, In : 4.66 wt%, Qu : 2.42 wt%), BACs가 69.55 wt% (1-MN : 14.23 wt%, 2-MN : 31.81 wt%, DMN : 23.51 wt%) 함유되어 있으며, Bp와 Pe가 각각 5.47, 3.33 wt% 함유되어 있다.

본 연구에 사용된 물질계 및 실험조건을 Table 1에 나타냈다. 원료로서는 9성분계 모델원료를, 용매로서는 포름아마이드와 메탄올 수용액을 각각 사용했다. 임펠러 속도 N를 일정하게 유지시켜, t, $y_{w,0}$, (S/F)₀와 T를 각각 변화시켰다.

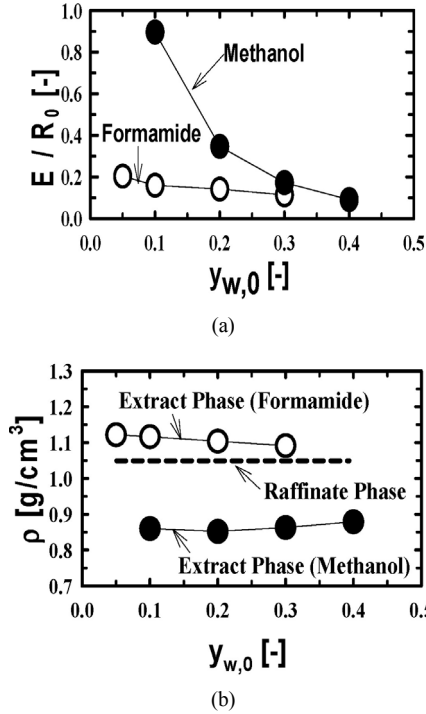


Figure 2. Comparison of methanol with formamide for (a) extraction ratio of oil, (b) density of raffinate and extract phase. Experimental conditions : T = 30 °C and (S/F)₀ = 4.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 정의식[6,8,9]

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

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

3.2. 용매 비교

평형 도달시간의 확인을 위해, 일정한 실험조건하에서 일정한 t에서 얻어진 추산상과 추출상을 각각 분석한 결과, 양상의 조성이 t와 본 연구에 사용한 용매에 관계없이 동일했다. 따라서 본 연구에 사용된 계의 평형 도달시간은 용매에 무관하게 매우 빨라 5 min 이내에 존재함을 알 수 있었다.

Figure 2(a), (b)에 $y_{w,0}$ 를 변화시켜 얻어진 폼아마이드와 메탄올 추출에서의 오일 추출률 $\frac{E}{R_0}$ 및 추산상과 추출상의 밀도 ρ 를 비교한 결과를 각각 나타냈다. 여기서 E와 R_0 는 각각 분배평형 조작 후에 회수한 추출상 중의 오일 전체질량과 분배평형 조작 전($t = 0$ s)의 추산상(모델원료) 중의 오일 전체질량을 나타낸다. 메탄올 추출의 경우, $y_{w,0}$ 가 증가함에 따라서 오일 추출률이 급격한 감소추세를 나타냈으나, 폼아마이드 추출의 경우에는 완만한 감소추세를 나타냄을 (a)로부터 알 수 있다. $0.1 < y_{w,0} < 0.3$ 의 범위에서 메탄올 추출의 경우에는 $0.9 < \frac{E}{R_0} < 0.17$ 를, 폼아마이드 추출의 경우에는 $0.16 < \frac{E}{R_0} < 0.11$ 를 각각 보였다. 이로부터 메탄올 추출은 폼아마이드 추출에 비해 모델 원료 중에 함유된 구성성분 전체의 용해도가 커서 NHCs의 분배계수 m_{NHCs} 와 수율 Y_{NHCs} 은 매우 높고, 역으로 BACs를 기준으로 한 NHCs의 선택도 $\beta_{NHCs,BACs}$ 는 매우 낮을 것으로 예상된다.

용매추출조작에 있어서, 양상(추산상, 추출상)의 밀도차는 추출처리 속도를 좌우하는 중요한 하나의 요소이다. 따라서, (b)에 메탄올과 폼아마이드를 용매로 사용하여 $y_{w,0}$ 를 변화시킨 평형추출에서 얻어진 추산상과 추출상의 밀도 ρ 를 나타냈다. 추산상의 밀도는 사용한 용매와 $y_{w,0}$ 에 관계없이 모델 원료의 밀도와 거의 동일한 1.03을 나타냈다. 이에 반해, 추출상의 밀도는 폼아마이드($\rho = 1.133 \frac{g}{cm^3}$)를 사용한 경우에는 $y_{w,0}$ 가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 이 경향은 $y_{w,0}$ 의 증가에 의해 감소되는 폼아마이드 수용액의 밀도의 감소가 크게 작용하여 나타난 결과라고 사료된다. 한편, 메탄올($\rho = 0.792 \frac{g}{cm^3}$)을 사용한 경우에는 $y_{w,0} = 0.1$ 에서 $\rho = 0.86 \frac{g}{cm^3}$ 을 보인 후, $y_{w,0} = 0.2$ 에서 $\rho = 0.85 \frac{g}{cm^3}$ 로 감소한 후, 다시 증가하는 추세를 나타냈다. $y_{w,0}$ 의 증가는 메탄올 수용액의 밀도를 증가시키나, $y_{w,0} = 0.1$ 에서의 추출상의 밀도는 추출상으로 이동하는 오일($\rho = 1.03$)의 양이 많아 생겨난 결과로 사료된다. (b)로부터, 쿨타르 유분 중에 함유된 NHCs의 추출처리속도 측면에서 메탄올 추출이 폼아마이드 추출에 비해 유리할 것으로 판단된다.

Figure 3(a)~(c)에 $y_{w,0}$, (S/F)₀와 T를 변화시켜 식 (1)~(3)을 이용하여 산출한 폼아마이드와 메탄올 추출에서의 m_{NHCs} , Y_{NHCs} 와 $\beta_{NHCs,BACs}$ 를 각각 나타냈다. (a)로부터, 사용한 용매와 관계없이 $y_{w,0}$ 의 증가는 m_{NHCs} 와 Y_{NHCs} 를 급격히 감소시켰으나, 역으로 $\beta_{NHCs,BACs}$ 을 증가시킬 수 있다. 이는 $y_{w,0}$ 가 증가함에 따라 추출상의 극성이 증가하여 생긴 결과라고 사료된다[6,8,9]. $y_{w,0}$ 의 전체범위에서, m_{NHCs} 는 메탄올 추출이 폼아마이드 추출에 비해 약 3~5배 높았으나, $\beta_{NHCs,BACs}$ 는 역으로 폼아마이드 추출이 메탄올 추출에 비해 3~7배 높았다. 이로부터 폼아마이드가 메탄올 추출에 비해 NHCs의 선택성은 매우 우수하나, NHCs의 용해성은 부족하다는 사실을 알 수 있다. $y_{w,0} = 0.1$ 의 메탄올 추출의 경우, 1회의 평형 추출에서 얻어진

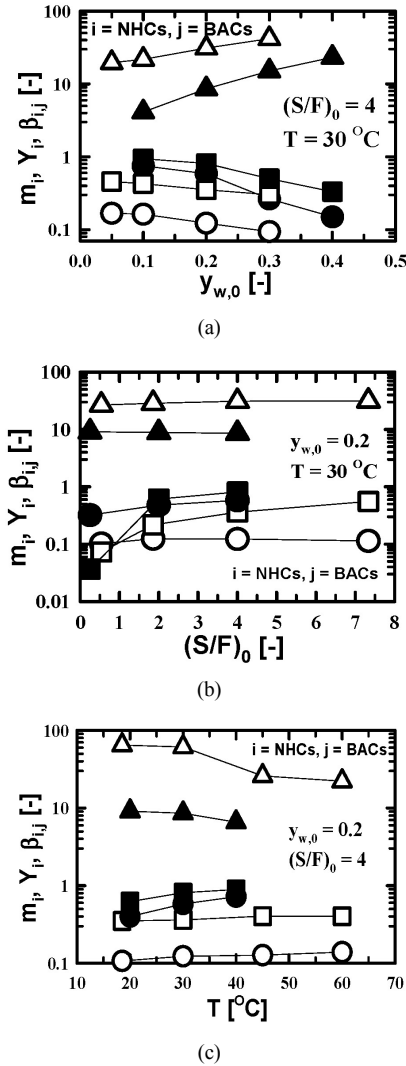


Figure 3. Effects of experimental factor and solvent for distribution coefficient of NHCs, yield of NHCs and selectivity of NHCs in reference to BACs[6,8,9]. Experimental factor : (a) volume ratio of water to solvent at initial, (b) volume ratio of solvent to feed at initial, (c) equilibrium operation temperature. Key s: ○ m_{NHCs} (formamide), ● m_{NHCs} (methanol), □ Y_{NHCs} (formamide), ■ Y_{NHCs} (methanol), △ $\beta_{NHCs,BACs}$ (formamide), ▲ $\beta_{NHCs,BACs}$ (methanol).

Y_{NHCs} 가 94%인 점을 감안할 때, 1회의 평형 추출을 통해 회수한 추산 상을 원료로 재차 평형 추출을 수행하면 NHCs를 거의 100% 회수가 가능할 것이라고 예측된다.

그림은 생략했으나, 용매와 무관하게 본 연구에서 분석된 group i (혹은 성분 i)의 m_i 와 Y_i 는 NHCs > Bp > BACs > Pe를, $\beta_{i,BACs}$ 는 NHCs > Bp > Pe의 순서를 각각 나타냈으며, 또한 전체 성분 i의 m_i , Y_i 와 $\beta_{i,BACs}$ 의 순서는 In > iQ = Q > Qu > Bp > 1MN = 2MN > Pe > DMNs를 보였다. 이는 본 연구에서 사용한 용매에 대한 각 성분의 용해도를 반영하여 나타난 결과로 사료된다. 또한 Q와 iQ 및 1MN과 2MN의 $\beta_{i,BACs}$ 은 거의 동일한 값을 나타내어, 용매 추출에 의한 이성체 성분 간의 분리는 불가능하다는 사실을 알 수 있었다.

사용한 용매와 무관하게, (S/F)₀가 증가함에 따라 m_{NHCs} 와 Y_{NHCs} 는 증가하는 경향을 나타냄을 (b)로부터 알 수 있다. 이는 (S/F)₀의 변화

는 용질과 용매사이의 용해능의 변화와 같은 화학적 변화를 일으켜 생겨난 현상으로 사료된다[6,8,9]. 한편, $\beta_{NHCs,BACs}$ 은 (S/F)₀에 관계없이 거의 일정한 값을 보여, $\beta_{NHCs,BACs}$ 에 대한 (S/F)₀의 영향은 사용한 용매에 관계없이 인정할 수 없었다. 이들 결과로부터, Y_{NHCs} 가 최대값을 나타내는 (S/F)₀를 유지한 추출이 경제적으로 유리할 것으로 판단된다. (S/F)₀의 전체범위에서, 메탄올과 포르مام아이드 추출을 NHCs의 분리성능 측면에서 비교한 결과, 상술한 (a)의 결과와 거의 동일했다.

(c)로부터, 사용한 용매에 관계없이 T의 상승은 m_{NHCs} 와 Y_{NHCs} 를 증가시켰으나, $\beta_{NHCs,BACs}$ 을 감소시키는 일반적인 추출조작의 경향을 나타냄을 알 수 있다. T에 따른 NHCs의 분리성능의 변화 결과로부터, 포르مام아이드와 메탄올 수용액을 용매로 사용한 콜타르 유분 중의 NHCs의 분리는 실온에서의 조작이 가능할 것으로 기대되었다.

모델 콜타르 유분 중에 함유된 NHCs의 crude 분리를 포르مام아이드와 메탄올 추출에 의해 검토한 결과, 메탄올 추출법이 NHCs의 추출 처리 속도 및 용해능과 선택도의 밸런스 측면에서 포르مام아이드 추출에 비해 유용한 방법이라고 사료된다.

4. 결 론

메탄올과 포르مام아이드 추출에 의해, 9성분계 모델 콜타르 유분 중에 함유된 NHCs (Q, iQ, In, Qu)의 crude 분리를 검토한 결과, 다음의 결론을 얻었다.

1. 모델 콜타르 유분 중에 함유된 NHCs의 분리에 대한 추출처리 속도 측면에서 메탄올 추출이 포르مام아이드 추출에 비해 유리할 것으로 판단되었다.
2. 사용한 용매에 관계없이, $y_{w,0}$ 의 감소와 T의 상승은 m_{NHCs} 를 급격히 증가시켰으나, 역으로 $\beta_{NHCs,BACs}$ 를 감소시켰다. (S/F)₀의 증가는 m_{NHCs} 를 증가시켰으나, $\beta_{NHCs,BACs}$ 에 대한 (S/F)₀의 영향은 인정할 수 없었다.
3. 용매에 무관하게, group i (혹은 성분 i)의 m_i 와 BACs를 기준한 group i (혹은 성분 i)의 $\beta_{i,BACs}$ 의 순서는 NHCs > Bp > BACs > Pe와 NHCs > Bp > Pe를 각각 나타냈다. 또한, 전체 성분 i에 대한 m_i 의 순서는 In > iQ = Q > Qu > Bp > 1MN = 2MN > Pe > DMNs이었다.
4. 동일한 조건하에서, m_{NHCs} 는 메탄올 추출이 포르مام아이드 추출에 비해 약 3~5배 높았으나, $\beta_{NHCs,BACs}$ 는 역으로 포르مام아이드 추출이 메탄올 추출에 비해 3~7배 높았다.
5. 모델 콜타르 유분 중에 함유된 NHCs의 crude 분리를 포르مام아이드와 메탄올 추출에 의해 검토한 결과, 메탄올 추출법이 NHCs의 추출처리 속도 및 용해능과 선택도의 밸런스 측면에서 포르مام아이드 추출에 비해 유용한 방법이라고 판단되었다.

References

1. I. Uemasu, Effect of methanol-water mixture solvent on concentration of indole in coal tar using a-cyclodextrin as complexing agent, *Sekiyu Gakkaishi*, **34**, 371-374 (1991).
2. 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).
3. R. Egashira and M. Nagai, Separation of nitrogen heterocyclic compounds contained in coal tar absorption oil fraction by solvent

- extraction, *Sekiyu Gakkaishi*, **43**, 339-345 (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. S. J. Kim and H. C. Kang, Methanol Extraction of Nitrogen Heterocyclic Compound Contained in Model Coal Tar Fraction of Nine Components System, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 142-146 (2014).
 10. I. Uemasu and T. Nakayama, Concentration of indole in coal tar using α -cyclodextrin as the host for inclusion complexation, *J. Includ. Phenom. Molec. Recogn. Chem.*, **7**, 327-331 (1989).
 11. 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.*, 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).
 13. 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).
 14. S. J. Kim, High-Purity Purification of Indole Contained in Coal Tar Absorption Oil by Extraction-Distillation-Crystallization Combination, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 330-336 (2014).