

조제 메틸나프탈렌유의 포름아미드 추출에 의해 회수한 추출상의 노말 헥산 역 추출에 의한 인돌의 농축

김수진[†]

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

Enrichment of Indole by n-Hexane Re-extraction of Extract Phase Recovered with Formamide Extraction of Crude Methylnaphthalene Oil

Su Jin Kim[†]

Department of Chemical & Biological Engineering, Chungwoon University, Incheon 22100, Korea
(Received August 5, 2024; Revised August 9, 2024; Accepted August 9, 2024)

초 록

조제 메틸나프탈렌유(CMNO)에 함유된 인돌(IN)의 고순도 정제를 위하여, 본 연구는 CMNO와 포름아미드 수용액의 평형추출로부터 회수한 추출상에 함유된 IN의 농축법으로서 노말 헥산을 사용한 역 추출법을 채택하여 검토했다. 원료(추출상) 중에는 3종의 함질소 화합물(NCCs)인 퀴놀린(QU), 이소퀴놀린(IQU), IN과 4종의 2환 방향족화합물(BACs)인 나프탈렌(NA), 2-메틸나프탈렌(2MNA), 1-메틸나프탈렌(1MNA), 비페닐(BP)이 함유되어 있었다. IN의 분배계수와 선택도는 초기 원료에 대한 역 추출의 체적분율(E_0/R_0)의 변화와 무관하게 거의 일정한 값을 보였다. IN의 분배계수에 비해 2종의 NCCs (QU, IQU)와 BP를 제외한 3종의 BACs의 분배계수는 각각 약 4~7배, 197~394배 높았다. 또한 일정한 역 추출 조건하의 회분 병류 5단 평형 역 추출에 의해 회수된 추출유 중의 IN 농도는 54.6%로 21.7%의 역 추출 원료에 비해 약 2.5배 높았다. 본 연구의 우수한 IN 농축효율로부터 노말 헥산을 이용한 역 추출법은 증류법을 대체할 수 있는 하나의 새로운 IN 농축법으로 기대되었다.

Abstract

For high-purity purification of indole (IN) contained in crude methylnaphthalene oil (CMNO), this study was reviewed by adopting the re-extraction method using n-hexane as an enrichment method of IN contained in the extract phase recovered from equilibrium extraction of CMNO and formamide aqueous solution. The raw material (extract phase) contained three types of nitrogen-containing compounds (NCCs): quinoline (QU), isoquinoline (IQU), and IN; and four types of bicyclic aromatic compounds (BACs): naphthalene, 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene, and biphenyl (BP). The distribution coefficient and selectivity of IN showed almost constant values regardless of the change in the initial volume fraction of the re-extraction solvent to the raw material. Compared to the distribution coefficient of IN, those of two types NCCs excluding IN and three types BACs excluding BP, respectively, are about 4~7 times and 190~394 times higher. In addition, the concentration of IN in the raffinate oil recovered through equilibrium n-hexane re-extraction run of the batch co-current five-stage under constant re-extraction was 54.6%, which was approximately 2.5 times higher than that of the raw material. From the excellent IN enrichment efficiency of this study, the re-extraction method using n-hexane was expected to be a new IN enrichment method that can be an alternative to the distillation method.

Keywords: Coal tar, Crude methylnaphthalene oil, Nitrogen-containing compounds, Indole enrichment, n-Hexane re-extraction

1. 서 론

콜타르로부터 유출되는 나프탈렌유(bp 483~533 K)의 증류 잔사유인 조제 메틸나프탈렌유(CMNO) 중에 함유된 퀴놀린(QU), 이소퀴놀린(IQU), 인돌(IN)과 같은 함질소 화합물(NCCs)는 연소 시에 NO_x을 발생시키는 대기오염 물질임과 동시에 매우 불쾌한 냄새를 내는 불순물로 취급된다[1-6]. 이와 같은 이유로 CMNO에 함유된 NCCs의 제거를 통한 CMNO의 품질 향상은 대기오염의 저감차원에서 그 의미가

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

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

Compound	Physical property		Composition (wt%)
	Boiling point [K]	Melting point [K]	
Naphthalene (NA, C ₁₀ H ₈)	491	351~353	1.94
Quinoline (QU, C ₉ H ₇ N)	511	257	27.29
Iso-quinoline (IQU, C ₉ H ₇ N)	515	299~301	17.54
Indole (IN, C ₈ H ₇ N)	526	325	21.66
2-Methylnaphthalene (2MNA, C ₁₁ H ₁₀)	514~515	307~309	12.33
1-Methylnaphthalene (1MNA, C ₁₁ H ₁₀)	513~516	251	5.44
Biphenyl (BP, C ₁₂ H ₁₀)	528	342	2.69
Others	-	-	11.12

매우 크다.

저자 등은 이전 연구[5,6]에서 포름아미드 추출에 의한 CMNO 내의 이들 NCCs의 제거를 연구한 결과, NCCs가 제거된 품질 향상된 추산상(CMNO)을 회수할 수 있었음을 보고했다. 한편, CMNO의 포름아미드 추출을 통해 회수한 포름아미드 추출상 중에는 공업적으로 유용한 3종의 NCCs (QU, IQU, IN)가 합계 약 66.5% 함유되어 있다(Table 1). 그 중에서도, 특히 약 21.7% 함유된 IN은 알카로이드계 의약, 트립토판과 같은 필수 아미노산, 자스민이나 등화유와 같은 향료, 농약 등의 중간원료로서 주목되고 있으며, 또한 아조염료 제조에 있어서 커플링 성분으로도 유용하게 활용되고 있다[3-10]. 따라서 포름아미드 추출상에 함유된 IN의 고순도 정제가 가능하게 되면, 자원의 재활용 관점에서 또한 그 의미가 매우 크다고 할 수 있다.

이전 연구에서 회수한 포름아미드 추출상 중에는 IN이 약 21.7% 함유되어 있지만, Table 1에 제시한 바와 같이, IN의 비점이 근접한 성분이 많아 증류에 의한 농축 및 고순도 정제는 곤란함을 알 수 있다. 따라서 포름아미드 추출상 중에 함유된 IN의 고순도 정제를 위해서는, 우선 증류법, 역 추출법[11] 등에 의해 포름아미드 추출상 중에 함유된 IN의 농축을 행한 후, 다음으로 초 임계 추출법[1,12,13], 이온 액체를 이용한 추출법[14-18], 흡착법[19], 결정화법[20] 등을 통해 농축액 중의 IN의 고순도 정제와 같은 다단계조작이 필요할 것으로 생각된다.

전술한 바와 같이, 저자 등은 이전 연구에서 콜타르 산업체에서 생산된 CMNO를 원료로, 포름아미드 수용액을 용매로 각각 사용하여 분배평형을 행해, NCCs의 분배계수와 2-메틸나프탈렌(2MNA)을 기준한 NCCs의 선택도를 검토하여 포름아미드 추출이 CMNO 중의 NCCs의 제거에 매우 효율적인 분리법임을 보고했다[4,5]. 본 연구는 이전 연구의 회분 병류 5단 평형 포름아미드 추출을 통해 CMNO로부터 회수한 각 추출상을 혼합한 혼합 포름아미드 추출상(MFEP)을 원료로, 노말 헥산을 용매로 각각 사용하여 평형 역 추출을 행해 MFER 중에 함유된 IN의 농축에 미치는 초기 역 추출 용매에 대한 원료의 체적분율(E₀/R₀)의 영향을 검토했으며, 또한 회분 병류 5단 평형 역 추출에 의해 IN의 농축성능을 실험적으로 검토하여, IN의 농축을 위한 본 연구의 노말 헥산 역 추출법의 증류법의 대안으로서 적용 가능성을 검토했다.

2. 실험방법 및 조건

2.1. 실험방법

Figure 1에 회분 병류 5단의 평형 역 추출 방법에 대한 개략도를 나

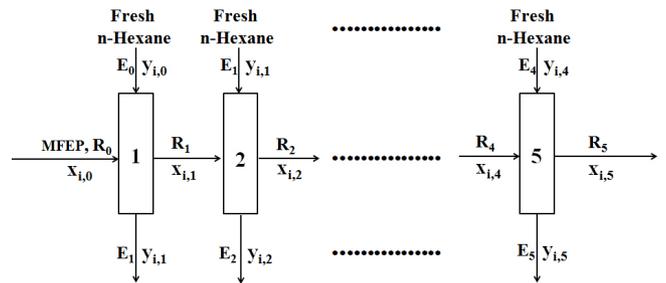


Figure 1. Schematic diagram for equilibrium re-extraction method of batch co-current 5-stage. R: raffinate phase, E: extract phase, MFEP: mixed formamide extract phase ($\sum_{n=1}^5 E_n$), which is a mixture of each extract phase recovered from CMNO through formamide extraction run of $n = 1\sim 5$; i: component i, 1, 2, 3, 4, 5: number of equilibrium extraction.

타냈다. 실험온도로 유지시켜 놓은 진동 고온조에 일정량의 MFER (R₀) 혹은 각 단의 평형 역 추출을 통해 회수된 추산상(R₁-R₄)과 새로운 용매(E₀-E₄: 노말 헥산)를 투입한 1 L의 삼각플라스틱을 넣어 진동을 개시했다. 일정한 시간이 경과된 후, 진동을 중지하고 분-액 로드를 사용하여 추산상과 추출상을 분리하여 각 상의 질량을 측정했다. 분리된 추산상과 새로운 용매를 다음 단의 원료와 용매로 각각 사용했다. 분취한 소량의 2상에 소량의 아세톤을 첨가하여 GC 분석하여 각 상의 조성을 산출했다. 샘플의 분석장치 및 조건은 이전 연구[4-6]와 동일하게, 불꽃 이온화 검출기(FID)가 장착된 GC (휴렛팩커드사, HP 6890: 케펠러리 컬럼, HP-1 (30 m × 0.25 mm I.D.))를 분석장치로 사용하였으며, 각 샘플의 분석은 캐리어 가스 N₂ (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. 전술한 바와 같이 원료로서는 MFEP를, 용매로서는 노말 헥산을 각각 사용했다. 본 연구의 평형 역추출 실험은 조작온도(T)와 각 단계 투입되는 새로운 용매의 체적(E₀-E₄)을 일정하게 유지시켜, E₀/R₀, 액-액 접촉 시간(t)과 평형 역 추출 횟수(n)를 각각 변화시켰다.

Table 2. Material System and Experimental Conditions of Re-extraction Operation

System	MFEP*, raffinate phases**
Feed	n-Hexane
Solvent	n-Hexane
Experimental conditions	
Liquid-liquid contacting time, t (h)	24~96
Number of equilibrium extraction, n (-)	1~5
Operating temperature, T (K)	303
Volume of fresh solvent, E ₀ -E ₄ (ml)	300
Volume fraction of solvent to feed in initial state, E ₀ /R ₀ (-)	0.5~3

*: Mixed formamide extract phase (which is a mixture of each extract phase recovered from CMNO through formamide extraction run of each stage (n = 1~5),
 **: Raffinate phases recovered through equilibrium re-extraction run of n = 1~5.

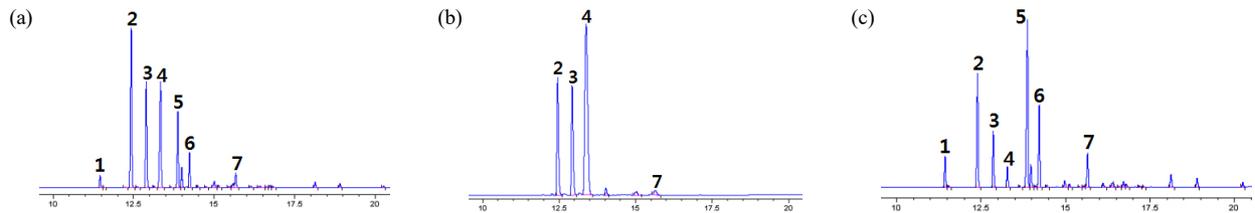


Figure 2. Gas chromatograms of (a) re-extraction feed (MFEP; mixed formamide extract phase ($\sum_{n=1}^5 E_n$) which is a mixture of each extract phase recovered from CMNO through formamide extraction run of n = 1~5), (b) raffinate phase (R_s) recovered through n-hexane re-extraction run of n = 5, and (c) extract phase (E_i) recovered through n-hexane re-extraction run of n = 1. 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). Experimental conditions: n = 1~5, E₀/R₀ = 0.5, T = 303 K, and t = 72 h.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료(MFEP)의 가스크로마토그램

Figure 2(a)에 본 연구에 사용된 원료인 MFEP의 가스크로마토그램과 표준시약을 사용하여 동정한 화합물명을 나타냈다. 피크 번호 4가 본 연구의 농축 목적 화합물인 IN를 나타낸다. MFEP 중에는 3종의 NCCs (QU, IQU, IN)와 4종의 2환 방향족 화합물(BACs; 나프탈렌(NA), 2MNA, 1-메틸나프탈렌(1MNA), 비페닐(BP))이 함유되어 있었다. 원료 중에 IN은 약 21.7% 함유되어 있었다(각 화합물의 조성은 Table 1 참조).

3.2. 평형 도달시간의 확인

평형에 도달하는 시간의 확인을 위해, 일정한 역 추출의 실험조건 하에서 액(MFEP)-액(노말 헥산) 접촉(t = 24, 48, 72, 96 h)시켜 회수한 추잔상과 추출상을 각각 GC 분석했다. 72 h과 96 h의 접촉을 통해 얻어진 2상의 조성은 거의 동일했다. 따라서 본 연구에 사용된 물질계의 평형 도달시간은 72 h 이내에 존재함을 알 수 있어, 본 연구의 전체 평형 역 추출 실험은 t = 72 h으로 유지하여 수행했다.

3.3. 평형 역 추출

Figure 3에 n = 1의 일정한 평형 역 추출 조건(T = 303 K, t = 72 h)하에서 얻어진 (a) 추잔상 내의 화합물 i의 질량분율(x_{i,1}, 무용매), (b) 화합물 i의 분배계수(m_{i,1}, 식 1), (c) 화합물 i의 추잔상 내 잔존율(R_{i,1}, 식 2)과 (d) IN을 기준한 화합물 i의 선택도[(β_{i,IN})₁, 식 3]에 미치는 E₀/R₀의 영향을 각각 나타냈다.

$$m_{i,1} = \frac{\text{추출상 내 화합물 } i \text{의 질량분율}}{\text{추잔상 내 화합물 } i \text{의 질량분율}} \quad (1)$$

$$R_{i,1} = \frac{\text{추잔상 중에 함유된 화합물 } i \text{의 질량}}{\text{원료(MFEP) 중에 함유된 화합물 } i \text{의 질량}} \times 100\% \quad (2)$$

$$(\beta_{i,IN})_1 = \frac{\text{화합물 } i \text{의 분배계수}}{\text{IN의 분배계수}} \quad (3)$$

(a)와 (c)의 x축에 나타낸 E₀/R₀ = 0은 본 연구의 역추출 원료로 사용된 MFEP를 의미한다. (a)로부터 E₀/R₀가 증가함에 따라 3종의 NCCs (QU, IQU, IN)의 x_{i,1}는 증가하는 경향을 보였으나, 역으로 4종의 BACs는 급격히 감소하는 경향을 보임을 알 수 있었다. 또한 이전 연구의 CMNO의 포름아미드 추출[5]과는 대조적으로 4종의 BACs (NA, 2MNA, 1MNA, BP)의 x_{i,1}이 3종의 NCCs보다 훨씬 적은 값을 보였는데, 이는 NCCs에 비해 소수성 물질인 BACs가 다량 추출상(노말 헥산상)으로 이동했기 때문인 것으로 사료된다. MFEP에서 IN을 농축할 때, 포름아미드 추출과는 반대로 CMNO에서 추출하기 어려웠던 성분일수록 역추출이 용이함을 알 수 있었다. 특히, 본 연구의 농축 목적 화합물인 IN은 MFEP에 약 21.7% 함유되어 있었으나, E₀/R₀ = 9인 경우의 추잔상에는 약 47.6% 함유되어 약 2.2배 농축되었다. 이로부터, 본 연구의 노말 헥산 역 추출법은 MFEP에 함유된 IN의 유효한 하나의 농축법임을 확인할 수 있었다. E₀/R₀ = 2와 3의 역추출을 통해 회수한 추잔상 중에는 NA가 극미량 함유되어 있어 GC 분석이 불가능하여 (a)에 나타나지 않았다. (b)로부터 본 연구의 모든 화합물의 m_{i,1}은 E₀/R₀의 변화와 무관하게 거의 일정한 값을 보임을 알 수 있

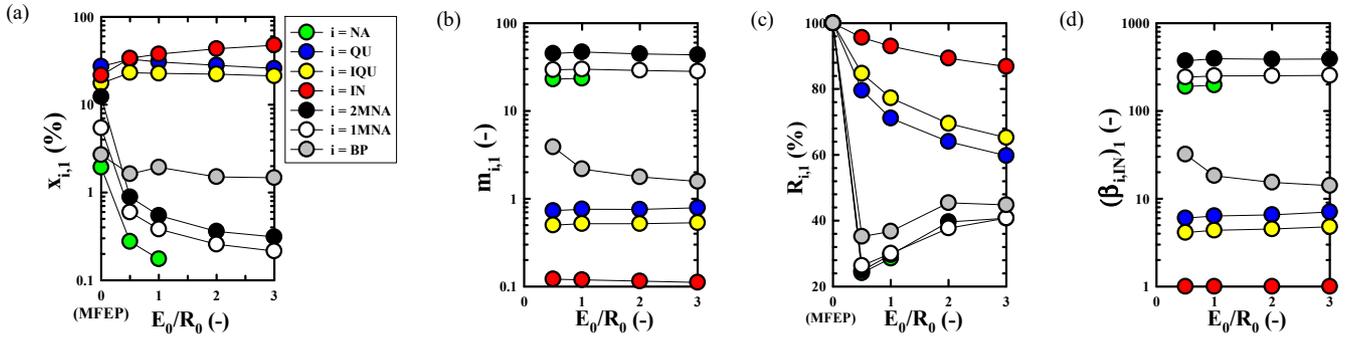


Figure 3. Effect of volume ratio of solvent to feed in initial state (E_0/R_0) on (a) mass fraction of compound i in raffinate oil ($x_{i,1}$, solvent-free), (b) distribution coefficient of compound i ($m_{i,1}$), (c) residual rate in raffinate phase of compound i ($R_{i,1}$), and (d) selectivity of compound i in reference to IN ($\beta_{i,IN}$), obtained through n -hexane re-extraction run of $n = 1$. Experimental conditions: $n = 1$, $T = 303$ K, and $t = 72$ h.

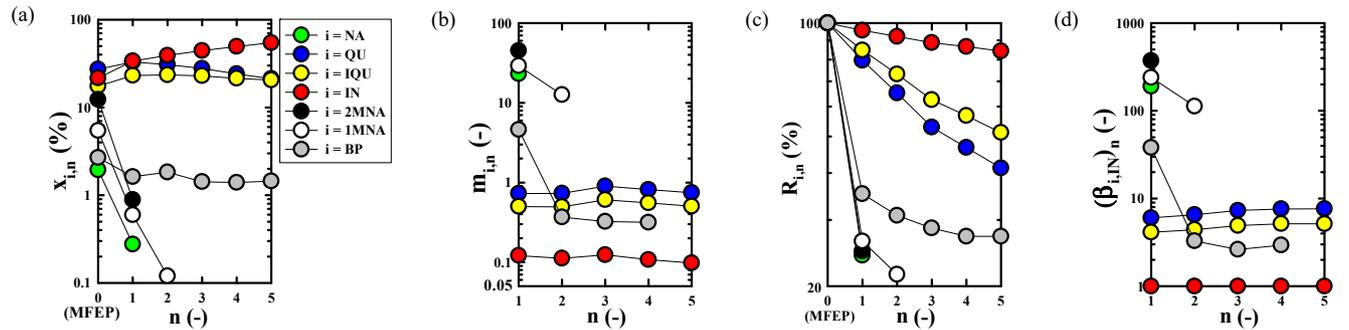


Figure 4. Effect of number of equilibrium extraction (n) on (a) mass fraction of component i in raffinate oil ($x_{i,n}$, solvent-free), (b) distribution coefficient of compound i ($m_{i,n}$), (c) residual rate in raffinate phase of compound i ($R_{i,n}$), and (d) selectivity of compound i in reference to IN ($\beta_{i,IN}$), obtained through n -hexane re-extraction run of n th stage. Experimental conditions: $n = 1-5$, $E_0/R_0 = 0.5$, $T = 303$ K, and $t = 72$ h.

었다. CMNO의 폼아미드 추출 결과[5]와는 반대로 본 연구의 전체 화합물의 $m_{i,1}$ 은 $2MNA > 1MNA > NA > BP > QU > IQU > IN$ 의 순서를 나타냈다. 이로부터 IN의 $m_{i,1}$ 가 본 연구의 전체 화합물 중에서 가장 적은 값을 보여, 노말 헥산을 사용한 역 추출에 의해 IN이 추출상에 농축된 것을 알 수 있다. (c)에서 E_0/R_0 가 증가함에 따라 3종의 NCCs의 $R_{i,1}$ 은 감소하는 경향을 보였으나, 역으로 4종의 BACs는 증가하는 경향을 보였으며, 본 연구의 E_0/R_0 범위에서 IN의 $R_{i,1}$ 은 약 86.8%에서 95.6%까지의 매우 높은 범위를 보였다. (b)로부터 예측되듯이, $(\beta_{i,IN})_1$ 에 미치는 E_0/R_0 의 영향은 인정할 수 없었으며, 전체 화합물의 $\beta_{i,IN}$ 은 전술한 $m_{i,1}$ 의 크기 순서와 동일함을 (d)로부터 알 수 있다. 본 연구의 E_0/R_0 의 범위에서, IN을 기준한 BP를 제외한 3종의 BACs와 2종의 NCCs의 선택도는 약 197~394와 4~7의 매우 높은 값의 범위를 보였다. 이로부터 노말 헥산을 용매로 사용한 본 연구의 역 추출법은 IN과 기타 화합물 간의 선택적 분리능력이 매우 뛰어난 분리법으로 판단되었다. E_0/R_0 에 따른 IN의 $m_{i,1}$ 와 $\beta_{i,IN}$ 의 밸런스를 고려할 때, 노말 헥산을 용매로 사용한 MFEP 중의 IN의 농축에는 $E_0/R_0 = 0.5$ 인 역 추출이 IN의 농축 측면에서 유리할 것으로 사료되었다.

Figure 4에 일정한 조건($E_0/R_0 = 0.5$, $T = 303$ K, $t = 72$ h)하에서 회분 병류 n 단 평형 역 추출($n = 1-5$)의 n 가 $x_{i,n}$, $m_{i,n}$, $R_{i,n}$ (식 4)와 $(\beta_{i,IN})_n$ 에 미치는 영향을 각각 나타냈다.

$$R_{i,n} = \frac{n\text{단에서 회수한 추출상 중에 함유된 화합물 } i \text{의 질량}}{\text{원료(MFEP) 중에 함유된 화합물 } i \text{의 질량}} \times 100\% \quad (4)$$

(a)로부터, 평형 역추출이 진행됨에 따라 소수성이 강한 3종의 BACs (NA, 2MNA, 1MNA)의 $x_{i,n}$ 은 급격히 감소하여, $n = 2$ 혹은 3~5에서 회수한 추출상 중에는 GC 분석이 불가능할 정도로 미량 함유되어 (a)에 나타나지 않았으나, 반면에 BACs에 비해 소수성이 약한 3종의 NCCs의 $x_{i,n}$ 은 n 이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 본 연구의 농축 목적 화합물인 IN은 평형 역 추출이 진행됨에 따라 증가하여 $n = 5$ 에서 회수된 추출상 중의 IN 농도는 MFEP에 비해 약 2.52배 높은 값을 보였다. 이로부터 노말 헥산을 이용한 역추출 조작의 IN 농축 효과를 재확인할 수 있었다. 3종의 NCCs에 대한 $m_{i,n}$ 은 n 와 관계 없이 일정한 값을 보였으나, NCCs 및 BACs의 $R_{i,n}$ 은 n 가 증가함에 따라 급격히 감소함을 (b)와 (c)로부터 알 수 있었다. n 의 증가에 따른 $R_{i,n}$ 의 감소 경향은 본 연구의 7종 화합물 중에서 IN이 가장 완만히 감소함을 나타냈다. 이로부터 노말 헥산상으로 이동되는 IN의 양이 기타 6종의 화합물 중에 가장 적어 역 추출에 의한 추출상 내의 IN의 양적 손실이 매우 적음을 알 수 있었다. $n = 5$ 에서 회수한 추출상 내의 IN의 $R_{i,n}$ 은 약 84.3%의 높은 값을 보였다. (d)로부터 QU와 IQU의 $(\beta_{i,IN})_n$ 에 미치는 n 의 영향은 인정할 수 없었다. (a)에 나타난 n 의 증가에 따른 IN의 $x_{i,n}$ 의 증가 추이와 (c)에 나타난 IN의 $R_{i,n}$ 의 감소 추이의 밸런스를 고려할 때, IN의 농축에 적절한 평형 단수는 본 연구에서 수행된 5단이 적합할 것으로 사료되었다.

Figure 2(b), (c)는 일정한 조건($E_0/R_0 = 0.5$, $T = 303$ K, $t = 72$ h)하에서 노말 헥산 역 추출을 통해 $n = 5$ 에서 회수된 추출상(R_5)과 $n = 1$ 의 역 추출에서 회수한 추출상(E_1)의 가스크로마토그램을 각각 나타냈다. (b)의 R_5 의 가스크로마토그램은 4종의 BACs가 다량 추출상으로 이동되어짐에 따라 R_5 중에는 4종의 BACs의 피크는 거의 나타나

지 않고 3종의 NCCs의 피크만이 나타났으며, 특히 (b)를 (a)와 비교할 때, NCCs 중에서 IN이 농축되어 있음을 알 수 있었다. (c)의 추출상의 가스크로마토그램을 (a)의 원료(MFEP)의 그것과 비교했을 때, 노말 헥산 역 추출에 의해 4종의 BACs가 다량 노말 헥산상으로 이동되어 각 BACs의 피크 높이가 매우 증가했지만, 3종의 NCCs의 피크 높이는 매우 감소했음을 알 수 있었다.

4. 결 론

오늘날 에너지 저감차원에서 지금까지 성분 간 분리법으로서 널리 사용되고 있는 증류법을 대체할 에너지 소모가 적으면서 분리효율이 우수한 새로운 분리법의 개발이 요구되고 있다. 이러한 관점에서, 본 연구는 조제 메틸나프탈렌유(CMNO)에 함유된 IN의 고순도 정제를 위하여, CMNO와 포름아미드 수용액의 평형추출로부터 회수한 MFEP를 원료로 사용하여 노말 헥산 역 추출을 행해 MFEP 중에 함유된 IN의 농축을 실험적으로 검토했다. 본 연구에서 적용한 노말 헥산 역 추출법은 MFEP 중에 함유된 IN에 대해 매우 우수한 농축효능을 보여 증류법을 대체할 수 있는 하나의 새로운 농축법으로 기대되었다.

감 사

본 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. 2020R111A3061492).

References

1. K. Sakanishi, H. Obata, I. Mochida, and T. Sakaki, Removal and recovery of quinoline bases from methylnaphthalene oil in a semi-continuous supercritical CO₂ separation apparatus with a fixed bed of supported aluminum sulfate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4118-4124 (1995).
2. D. V. Lobovich, I. V. Zinoeva, N. A. Milevskii, A. E. Kostanyan, Y. A. Zakhodyaeva, and A. A. Voshkin, Extraction kinetics of pyridine, quinoline, and indole from the organic phase with natural deep eutectic solvents and separation study using a centrifugal extractor. *Processes*, **12**, 488 (2024).
3. S. J. Kim, Upgrading of wash oil through reduction of nitrogen-containing compounds, *Processes*, **9**, 1869 (2021).
4. S. J. Kim, Study on removal of nitrogen-containing heterocyclic compounds contained in crude methylnaphthalene oil by formamide extraction, *Processes*, **12**, 1550 (2024).
5. H. C. Kang and 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).
6. 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).
7. 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).

8. 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).
9. 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).
11. 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).
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. K. Sakanishi, H. Obata, I. Mochida, and T. Sakaki, Capture and recovery of indole from methylnaphthalene oil in a continuous supercritical CO₂ extraction apparatus over a fixed bed of anion-exchange resin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 335-337 (1996).
14. 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).
15. 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).
16. 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).
17. 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).
18. 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).
19. 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).
20. 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).
21. S. J. Kim, Separation and purification of indole in model coal tar fraction of 9 compounds system, *Polycycl. Aromat. Compd.*, **39**, 60-72 (2019).

Authors

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