

회분 병류 4단 평형추출에 의한 폐플라스틱 열분해유 유분 중의 파라핀 성분의 회수

강호철 · 신성순* · 김두한** · 김수진**,[†]

한국화학연구원 환경자원연구센터, *오메가에너지(주), **청운대학교 화학공학과
(2018년 5월 3일 접수, 2018년 5월 23일 심사, 2018년 5월 31일 채택)

Recovery of Paraffin Components from Pyrolysis Oil Fraction of Waste Plastic by Batch Cocurrent 4 Stages Equilibrium Extraction

Ho-Cheol Kang, Sung Soon Shin*, Doo Han Kim**, and Su Jin Kim**,[†]

Environmental Resources Research Center, Korea Research Institutes of Chemical Technology, Daejeon 34114, Korea

*Division of Overseas Business, Omega Energy Inc., Inchen 22100, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungwoon University, Inchen 22100, Korea

(Received May 3, 2018; Revised May 23, 2018; Accepted May 31, 2018)

초 록

본 연구는 폐플라스틱 열분해유(WPPO) 유분의 품질향상의 일환으로 유분 중에 함유된 파라핀 성분의 회수를 회분 병류 4회 평형추출에 의해 검토했다. 원료로서는 WPPO를 단증류하여 회수한 유출온도 120-350 °C의 유분을, 용매로서는 소량의 물이 첨가된 디메틸포름아마이드(DMF) 용액을 각각 사용했다. 평형추출 횟수(n)와 파라핀 성분의 탄소수가 증가할수록 추잔유 중에 함유된 파라핀 성분의 농도는 증가했다. n = 4에서 회수된 추잔유 중의 C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈ 파라핀 성분의 농도는 원료의 농도에 비해 약 1.2, 1.5, 1.6, 1.8배 각각 높았다. 파라핀 성분의 회수율(추잔유 중의 잔류율)은 n가 증가할수록 급격히 감소하고 탄소수가 큰 성분일수록 급격히 증가했다. 또한, 원료 중에 함유된 전체 파라핀 성분(C₇-C₂₄)에 대한 n = 1 - 4에서의 회수율을 예측 가능했다. 본 연구 결과를 통해 회수한 추잔유는 신재생에너지로 사용이 가능할 것이라 기대된다.

Abstract

The recovery of paraffin components contained in the fraction as a part of improving the quality for the fraction of waste plastics pyrolysis oil (WPPO) was investigated by batch cocurrent 4 stages equilibrium extraction. The fraction at a distilling temperature of 120-350 °C recovered from WPPO by the simple distillation and a little water-added dimethylformamide (DMF) solution were used as a raw material and solvent, respectively. As the number of equilibrium extraction (n) and the carbon number of paraffin component increased, the concentration of paraffin component contained in the raffinate increased. The concentrations of C₁₂, C₁₄, C₁₆ and C₁₈ paraffin components present in the raffinate recovered at n = 4 were about 1.2, 1.5, 1.6 and 1.8 times higher than those of using the raw materials, respectively. Recovery rates (residue rates present in raffinate) of paraffin components rapidly decreased with increasing n, and increased sharply with increasing the carbon number. Furthermore, it was possible to predict the recovery rates at n = 1 - 4 for all paraffin components (C₇-C₂₄) contained in the raw material. The raffinate recovered through this study is expected to be used as a renewable energy.

Keywords: waste plastic, pyrolysis oil fraction, solvent extraction, paraffin component, raffinate

1. 서 론

폐플라스틱 제품의 효율적 처리는 전 세계적으로 대두되고 있는 심각한 환경오염과 자원고갈 등의 문제를 다소 해결할 수 있다는 측면에서 그 의미가 매우 크다. 폐플라스틱의 처리법 중 현재 가장 보편화

되어 있는 방법으로는 매립과 소각을 들 수 있지만, 매립과 소각을 통한 처리는 각종 환경문제를 유발함으로써 폐플라스틱 처리에 대한 궁극적인 방법이 되지 못하는 것으로 인식되어, 최근에는 친환경적임과 동시에 자원의 재활용이 가능하다는 관점에서 폐플라스틱 제품의 효율적 처리법의 하나로서 고온 열분해법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리비닐클로라이드(PVC)와 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 혼합 폐플라스틱 열분해유(WPPO) 중에는 파라핀, 올레핀, 방향족과 산 성분 등이 함유되어 있다. 지금까지 연료유로서의 사용을 목적으로 고품질의 WPPO를 생산하기 위한

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

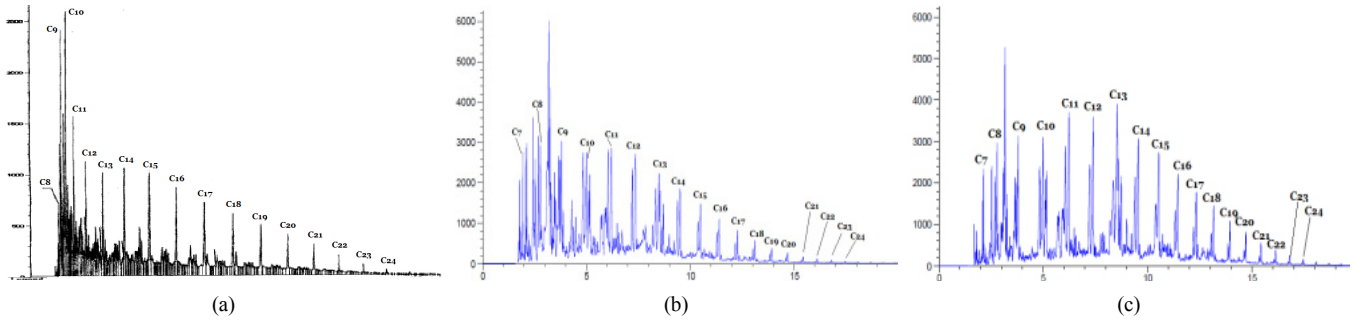


Figure 1. Gas chromatogram of (a) commercial automobile light gas oil, (b) feed (fraction recovered from pyrolysis oil of waste plastics through simple distillation), and (c) raffinate (without solvent) recovered at $n = 4$.

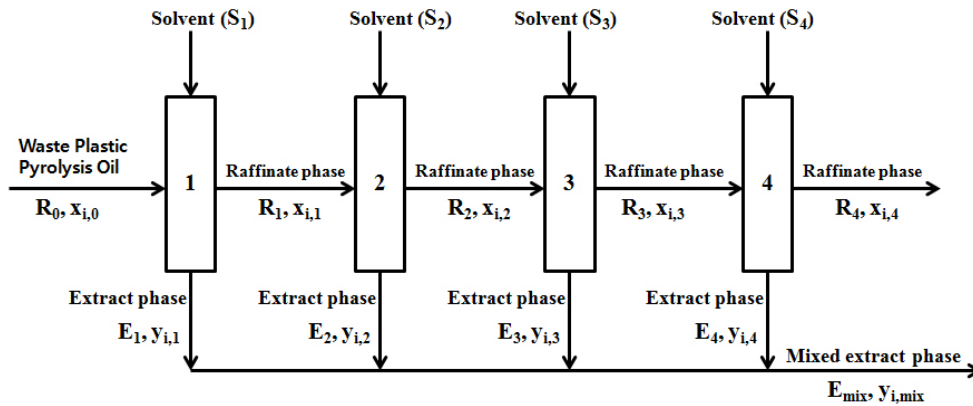


Figure 2. Schematic diagram of batch cocurrent 4 stages equilibrium extraction[11,12].

열분해 및 열분해/축매분해 반응 등에 대한 연구[1-5]와 시판 연료와의 비교를 통한 WPPO의 신재생에너지로의 이용 가능성을 검토한 연구[6]는 국내·외에서 다수 보고되고 있지만, 저급 WPPO를 증류하여 회수한 유분을 원료로 사용하여 품질향상을 검토한 연구는 지금까지 거의 찾아볼 수 없다.

WPPO 유분의 품질향상의 일환으로 Figure 1(a)에 제시한 국내 시판 자동차 경유에 약 60-70% 함유된 파라핀 성분(C_8 - C_{24})을 참고하여 시판 경유급과 유사한 제품생산을 목표로 한 저급 WPPO 유분의 품질향상을 검토하기 위해서는, 우선 석유계 및 타르계의 탈방향을 상업적으로 널리 사용되어지고 있는 용매추출[7-12], 유화 액막[13-15] 등과 같은 방법에 의해 저급 WPPO 유분 중에 함유된 파라핀 성분(C_7 - C_{24})과 기타 성분 간의 분리를 우선적으로 검토해 볼 필요가 있다.

본 연구는 원료로서 4종류(PE, PP, PVC, PET)의 혼합 WPPO를 단 증류하여 회수한 유분(유출온도 120-350 °C)을, 용매로서 소량의 물이 첨가된 디메틸포름아미드(DMF) 용액을 각각 사용한 회분 병류 4회 평형추출에 의해 원료(저급 WPPO 유분) 중에 함유된 파라핀 성분의 회수를 실험적으로 검토했으며, 또한 본 연구를 통해 회수한 최종 제품(추잔상을 물로 세정하여 DMF를 제거한 추잔유)의 신재생에너지로의 활용 가능성을 검토했다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

WPPO (열분해 원료: PE, PP, PVC와 PET의 혼합 폐플라스틱, 반응기: 회분 열분해로, 반응온도: 430~550 °C)는 오메가에너지(주)에서 제공했다. DMF (무수, $\geq 99.8\%$ 순도), 파라핀 성분 C_8 (옥탄, \geq

99.7% 순도), C_9 (노난, 무수, $\geq 99\%$ 순도), C_{10} (데칸, $\geq 99.8\%$ 순도), C_{12} (도데칸, $\geq 99.8\%$ 순도), C_{14} (테트라데칸, $\geq 99.5\%$ 순도)와 C_{16} (헥사데칸, $\geq 99.8\%$ 순도)는 시그마 알드리치에서 구입했다.

2.2. 실험방법

본 연구는, 평형 단 추출에 의한 저급 WPPO 유분의 품질향상에 대한 예측을 주된 목적으로 회분 병류 4회 평형추출을 수행했다.

일정량의 원료와 용매(소량의 물이 첨가된 DMF 용액)를 투입한 1 L의 삼각플라스크를 실험온도로 유지시켜 놓은 진동 고온조 속에 넣어 72 h 동안 진동시켜 액-액 평형에 도달시켰다. 평형에 도달된 후에 진동을 정지, 정지시켜 추잔상과 추출상을 1 L의 분액깔때기를 사용하여 분리한 후 각 상의 질량을 측정했다. 추잔상은 다음회의 평형추출의 원료로 사용되었고, 그때의 용매로서는 소량의 물이 첨가된 새로운 DMF 용액을 사용했다. 실험방법을 Figure 2에 나타냈다[11,12]. DMF의 가스크로마토그램과 추잔유와 추출유의 그것은 중복되기 때문에, 20 mL의 추잔상과 추출상에 20 mL의 물을 각각 첨가해서 1 h 동안 교반하여 2상에 혼입된 DMF를 제거한 후에 분석했다. 2상의 분석에는 불꽃 이온화 검출기(FID)가 장착된 GC (Agilent Technologies 사, 6890N) 및 컬럼(J & W사의 DB-1HT (length: 30 m, ID: 0.32 mm, film: 0.1 μ m))를 사용했다. 각 샘플의 GC 분석은 캐리어 가스 N_2 (유속 2.2 mL/min), 주입부 온도 300 °C, 샘플량 1 μ L, 분할비 20 : 1, 초기온도 40 °C (유지시간 1 min), 승온속도 12 °C/min, 최종온도 350 °C의 조건으로 수행했다.

2.3. 물질계 및 실험조건

Table 1에 실험에 사용된 물질계와 실험조건을 나타냈다. 평형추출

Table 1. Material System and Experimental Conditions

System	
Feed	distillate* of waste plastic pyrolysis oil
Solvent	a little water-added dimethylformamide (DMF) solution
Experimental conditions	
Contact time, t (h)	72
Mass fraction of water in solvent, y_w (-)	0.03
Number of equilibrium extraction, n (-)	1-4
Mass of total liquid at n = 1 (kg)	0.8
Mass ratio of solvent to feed at n = 1, S/F (-)	1
Mass of solvent at n = 1-4 (kg)	0.4
Operation temperature, T (°C)	28

*distillate (distilling temperature: 120-350 °C) recovered from pyrolysis oil of waste plastic by batch distillation.

실험은 원료로서는 오메가에너지(주)로부터 제공받은 WPPO를 단중류하여 회수한 유분(유출온도: 120~350 °C)을, 용매로서는 DMF에 소량의 물을 첨가한 DMF 용액을 각각 사용했으며, 액-액 접촉시간(t), n = 1에서의 전체 액체의 질량, 용매 중의 물의 질량분율(y_w), n = 1에서의 원료에 대한 용매의 질량비(S/F), 평형추출 횟수(n) n = 1-4의 용매의 질량과 조작온도(T)를 일정하게 유지시켜 진행했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료(WPPO 유분)의 GC 분석

200종류 이상의 성분이 함유된 원료에는 파라핀, 올레핀, 방향족과 산 성분 등이 함유되어 있다. Figure 1(b)에 원료의 가스크로마토그램과 동정된 18종류의 파라핀 성분의 탄소수(C₇-C₂₄)를 나타냈다. 상기 동정된 18종류의 파라핀 성분은 가스크로마토그램에 나타난 피크의 패턴, 원료의 GC mass 분석 결과와 6종류(C₈, C₉, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆)의 파라핀 성분의 표준시약을 소량 투입하여 분석한 결과와 일치했다. 극소량 존재하는 C₂₁-C₂₄의 파라핀 성분에 대한 농도는 제외하고 원료 중에 함유된 C₇-C₂₀의 파라핀 성분 각각의 농도는 약 0.04%~2.77%의 범위였다. 본 연구에서는 파라핀 성분 각각에 대한 정확한 정량이 곤란한 관계로 가스크로마토그램에 나타난 피크의 면적 %를 파라핀 성분 각각의 농도로 취급했다. 본 연구의 원료에 함유된 파라핀 성분(C₇-C₂₄)은 Figure 1(a)의 시판 자동차 경유에 함유된 그것(C₈-C₂₄)과 거의 일치했다.

3.2. 평형추출

n에 따른 4종류(C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈)의 파라핀 성분 i의 회수율(추진상을 물로 세정하여 DMF를 제거한 추진유 중의 잔류율)($Y_{i,P}$)_n의 변화를 Figure 3(a)에 나타냈다. ($Y_{i,P}$)_n은 다음과 같이 정의하여 산출했다.

$$(Y_{i,P})_n = \frac{(R \times x_{i,P})_n}{F_0 \times (x_{i,P})_0} \times 100\% \quad (n = 1, 2, 3, 4) \quad (1)$$

여기서 아래 첨자 i, P, n과 0은 임의의 성분, 파라핀 성분, 추출조작 횟수와 추출조작 초기(t = 0 s)를 각각 나타낸다. 또한 x, R과 F는 추출조작 후에 회수된 추진유 중의 질량분율, 추진유의 질량과 원료의

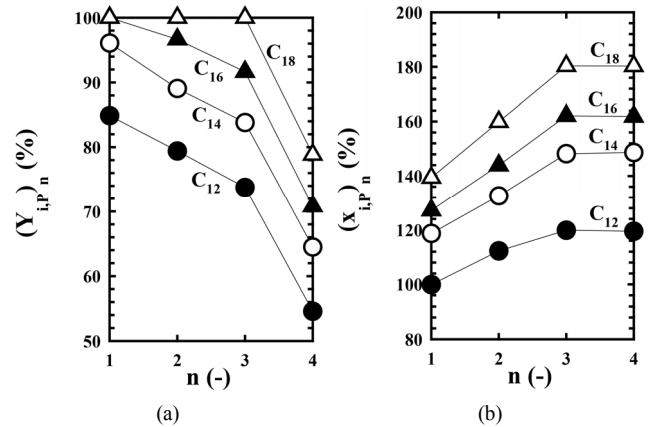


Figure 3. Change of (a) recovery rate of paraffin component i ($Y_{i,P}$)_n present in raffinate, and (b) increase rate of concentration for paraffin component i ($x_{i,P}$)_n present in raffinate to that for paraffin component i present in feed (WPPO fraction) according to number of equilibrium extraction (n).

질량을 각각 나타낸다. n가 증가함에 따라 n = 1-4의 원료(n = 1: WPPO 유분, n = 2-4: 추진유) 중에 함유된 파라핀 성분(C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈)이 용매상으로 추출되어 ($Y_{i,P}$)_n은 급격히 감소했다. 동일한 n에서, ($Y_{i,P}$)_n은 탄소수가 큰 성분일수록 용매에 대한 용해도가 적어지기 때문에 급격히 증가했다. 파라핀 성분 C₁₂와 C₁₈의 ($Y_{i,P}$)₁은 각각 약 84.9%와 100%를 보였으나, ($Y_{i,P}$)₄는 각각 약 54.6%와 78.9%를 보였다. C₁₈의 파라핀 성분은 n = 1-3에서 100%인 것을 감안할 때, 원료 중에 함유된 C₁₈ 이상의 파라핀 성분은 n = 1-3에서 회수한 추진유에 100% 잔류함을 알 수 있었다.

n = 4에서 회수한 본 연구의 제품인 추진유를 분석한 결과를 Figure 1(c)에 나타냈다. 추진유의 가스크로마토그램은 원료(Figure 1(b))의 가스크로마토그램 분석 결과와 매우 다름을 알 수 있었다. 추출조작으로 인해 파라핀 외의 성분이 추출되어 파라핀 성분의 피크는 현저히 높아져 추진유 중의 파라핀 성분의 농도가 증가되었음을 알 수 있었다. n = 3과 4에서 회수한 추진유 중의 C₁₂, C₁₄, C₁₆과 C₁₈ 파라핀 성분의 농도는 원료 중의 농도에 비해 약 1.2, 1.5, 1.6, 1.8배 각각 증가되었음을 추진유 중의 파라핀 성분 i의 농도 증가율($x_{i,P}$)_n

$$(x_{i,P})_n = \frac{n \text{에서 회수한 추진유 중의 파라핀 성분 } i \text{의 농도}}{\text{원료 중의 파라핀 성분 } i \text{의 농도}} \times 100\% \quad (2)$$

을 제시한 Figure 3(b)로부터 확인할 수 있었다. 현재 국내 석유 및 석유대체연료 사업법에 의해 재생유의 수송 연료의 사용은 불가한 상황이나, 석유 및 석유대체연료 사업법의 개정에 의해 재생유의 수송 연료의 활용이 가능하게 된다면, 본 연구에 의해 품질 향상된 추진유의 자동차 경유(Figure 1(a))로의 이용 가능성이 시사되었다.

식 (1)에 의해 산출한 n = 1-4에서의 4종류(C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈) 파라핀 성분 i의 ($Y_{i,P}$)_n과 파라핀 성분의 탄소수와 관계를 Figure 4에 나타냈다. 각각의 n에서 파라핀 성분은 용매에 대한 용해도를 반영하여 탄소수가 적을수록 ($Y_{i,P}$)_n이 일직선으로 감소하는 경향을 보였다. 일직선을 나타낸 경향으로부터, 본 연구의 원료 중에 함유된 18종류(C₇-C₂₄)의 파라핀 성분 각각에 대한 n = 1-4에서의 ($Y_{i,P}$)_n를 예측 가능했다. 원료 중에 함유된 18종류의 파라핀 성분 중에서 용매에 대한 용해

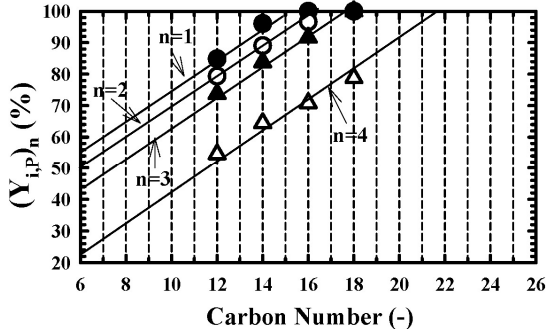


Figure 4. Relationship between recovery rate $[Y_{i,p}]_n$ and carbon number of paraffin component i present in raffinate recovered at $n = 1 - 4$.

도가 가장 큰 파라핀 성분 C_7 의 $(Y_{i,p})_n$ 은 $n = 1$ 에서 약 60%, $n = 2$ 에서 약 55%, $n = 3$ 에서 약 49%, $n = 4$ 에서 약 28%를 나타낼 것으로 예측되며, $n = 1$ 에서는 C_{15} 이상의 파라핀 성분, $n = 2$ 에서는 C_{17} 이상의 파라핀 성분, $n = 3$ 에서는 C_{18} 이상의 파라핀 성분, $n = 4$ 에서는 C_{22} 이상의 파라핀 성분의 $(Y_{i,p})_n$ 은 거의 100%에 달할 것으로 예측되었다.

Figure 5(a)에 n 와 아래의 식으로 정의하여 산출한 추잔유의 회수율 $(Y_R)_n$ 과의 관계를 나타냈다.

$$(Y_R)_n = \frac{(R)_n}{F_0} \times 100\% \quad (n = 1, 2, 3, 4) \quad (3)$$

$(Y_R)_n$ 은 $n = 1$ 에서 약 81%를 보였으나, n 가 증가할수록 급격히 감소하여 $n = 4$ 에서는 약 46.9%를 보였다.

추출조작에 있어서, 2상(추잔상, 추출상)의 밀도차는 처리속도를 좌우하는 중요한 하나의 요소이다. 따라서 Figure 5(b)에 n 번째 평형추출에서 얻어진 추잔상과 추출상의 밀도(ρ_n)를 나타냈다. 그림에는 원료(0.93 g/cm^3)와 용매(0.95 g/cm^3)의 밀도도 동시에 제시했다. 추잔상과 추출상의 밀도는 n 에 관계없이 거의 일정한 약 0.9 g/cm^3 과 약 0.98 g/cm^3 를 각각 나타냈다. 이들 2상의 밀도차는 추출조작 이전의 2상(원료와 용매)의 그것에 비해 4배 증가했다. 이는 파라핀과 올레핀 성분의 밀도가 방향족과 산 성분의 그것보다 적을 것으로 예상되어 추출조작으로 인해 원료 중의 방향족과 산 성분이 파라핀과 올레핀 성분에 비해 추출상으로 더 많이 추출되었기 때문이라고 생각된다. 이로부터, DMF 추출에 의한 처리속도의 향상이 기대되었다.

Figure 5(c)에 나타낸 바와 같이 n 에 따른 추잔유의 색에 대한 변화를 첨가해서 언급하면, 원료는 짙은 흑갈색을 띠고 있으나, n 가 진행됨에 따라서 색이 옅어져 $n = 4$ 에서는 매우 옅은 노란색으로 변화하여 옅은 노란색을 보이는 시판 자동차 경유의 색과 거의 유사했다. $n = 4$ 에서 나타낸 추잔유의 색은 파라핀 성분이 거의 무색인 것을 감안하면, n 가 증가할수록 추잔유 중의 파라핀의 농도가 높아지고 있는 것을 재확인할 수 있었다. 또한 경유는 저온상태에서 왁싱화 현상이 발생할 수 있으므로 본 연구의 원료와 제품인 $n = 4$ 에서 얻어진 추잔유를 $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 24 h 각각 방치하여 왁싱화 현상의 발생 유·무를 확인한 결과, 원료에서는 왁싱화 현상이 나타났으나, 추잔유에서는 전혀 나타나지 않았다.

상술한 추잔유 중의 파라핀 농도, 추출상과 추잔상의 밀도차, 추잔유의 색과 왁싱화 현상의 발생 유·무 등에 대한 검토 결과를 종합해

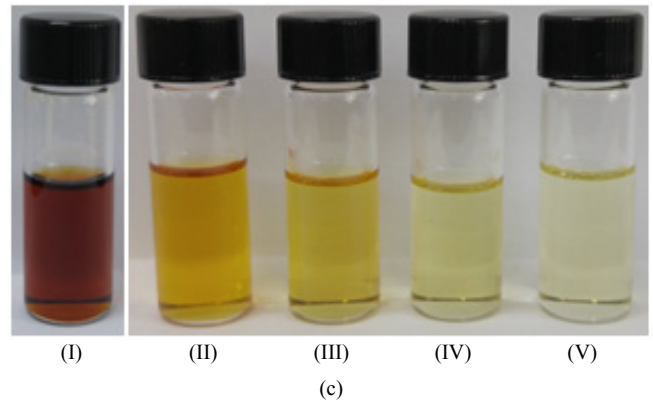
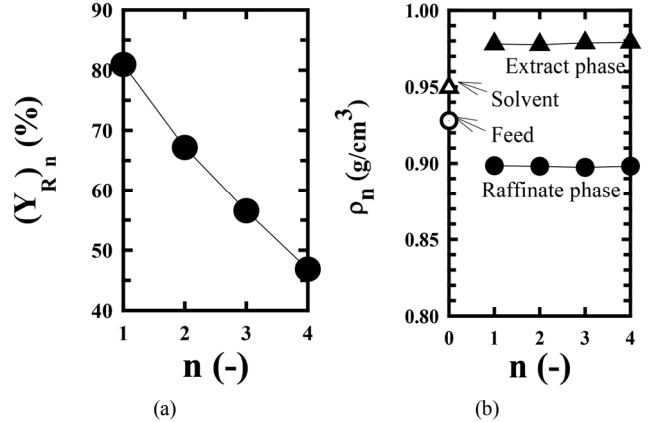


Figure 5. Change of (a) recovery rate $[(Y_R)_n]$ of raffinate, (b) density (ρ_R) of raffinate phase, and (c) color of raffinate according to number of equilibrium extraction (n). (I) of (c) $n = 0$ (feed), (II) of (c) $n = 1$, (III) of (c) $n = 2$, (IV) of (c) $n = 3$, and (V) of (c) $n = 4$.

볼 때, 본 연구의 DMF 추출은 WPPO 유분의 품질향상법의 하나로 기대되었다. 물론, 본 연구를 통해 얻어진 제품(추잔유)에 대한 최종평가는 추후에 행할 석유품질검사법에 준한 품질평가를 통해 보다 세밀하게 이루어져야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

저급 WPPO 유분(유출온도 $120\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$)의 품질향상의 일환으로 유분 중에 함유된 파라핀 성분의 회수율을 회분 병류 4회 DMF 평형추출에 의해 검토한 결과, 다음의 결론을 얻었다.

1. n 와 파라핀 성분의 탄소수가 증가할수록 추잔유 중에 함유된 파라핀 성분의 농도는 증가했다. $n = 4$ 에서 회수된 추잔유 중의 C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} 파라핀 성분의 농도는 원료의 그것에 비해 약 1.2, 1.5, 1.6, 1.8배 각각 높았다.
2. $(Y_{i,p})_n$ 은 n 가 증가할수록 감소하고 탄소수가 큰 파라핀 성분일수록 증가했다.
3. 원료 중에 함유된 18종류의 파라핀 성분($C_7\text{-}C_{24}$) 각각에 대한 $n = 1\text{-}4$ 에서의 $(Y_{i,p})_n$ 을 예측 가능했다.
4. $n = 1\text{-}4$ 로부터 얻어진 추출상과 추잔상의 밀도차는 추출조작 이전의 그것에 비해 약 4배 증가하여 DMF 추출에 의한 처리속도의 향상이 기대되었다.
5. DMF 추출은 WPPO 유분의 품질향상법의 하나로 기대되었으며,

또한 $n = 4$ 에서 회수한 추잔유는 신재생에너지로 사용이 가능할 것이라 기대되었다.

감 사

본 연구는 2018년도 청운대학교 연구년 지원으로 수행되었음.

References

1. K. H. Lee, N. S. Noh, D. H. Shin, and Y. H. Seo, Comparison of plastics types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with FCC catalyst, *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 539-544 (2002).
2. Y. H. Seo, A role of antioxidant in the plastic-derived pyrolysis oil for the stabilization of oil composition, *J. Korea Soc. Environ. Adm.*, **9**, 331-339 (2003).
3. D. C. Kim and J. K. Woo, Effect of thermal and catalytic decomposition conditions on decomposition lapse time and oil quality in plastic wastes into fuel oil, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **26**, 1232-1237 (2004).
4. K. Murata, Y. Hirano, Y. Sakata, and M. A. Uddin, Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **65**, 71-90 (2002).
5. R. Moliner, M. Lazaro, and I. Suelves, Valorization of lube oil waste by pyrolysis, *Energy Fuels*, **11**, 1165-1170 (1997).
6. C. G. Phae, Y. S. Kim, C. H. Jo, and U. S. Pyoun, Assessment of practical use of recycling oil from the pyrolysis of mixed waste plastics, *J. Energy Eng.*, **14**, 159-166 (2005).
7. S. J. Kim, S. C. Kim, and J. Kawasaki, Separation and recovery of bicyclic aromatic components in the light cycle oil, *Sep. Sci. Technol.*, **38**, 179-199 (2003).
8. T. A. Al-Sahhaf and E. Kapetanovic, Measurement and prediction of phase equilibria in the extraction of aromatics from naphtha reformat by tetraethylene glycol, *Fluid Phase Equilib.*, **18**, 271-285 (1996).
9. G. M. Radwan, S. A. Al-Muhtaseb, and M. A. Fahim, Liquid-liquid equilibria for the extraction of aromatics from naphtha reformat by dimethylformamide/ethylene glycol mixed solvent, *Fluid Phase Equilib.*, **29**, 175-186 (1997).
10. G. M. Radwan, S. A. Al-Muhtaseb, A. M. Dowaidar, and M. A. Fahim, Extraction of aromatics from petroleum naphtha reformat by a 1-cyclohexyl-2-pyrrolidone/ethylene carbonate mixed solvent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 414-418 (1997).
11. H. C. Kang and S. J. Kim, Comparison of methanol with formamide on separation of nitrogen heterocyclic compounds from model coal tar fraction by batch cocurrent multistage equilibrium extraction, *Polycycl. Aromat. Compd.*, **36**, 745-757 (2016).
12. 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, *Appl. Chem. Eng.*, **18**, 168-172 (2007).
13. S. J. Kim and S. C. Kim, Separation of valuable bicyclic aromatic components from light cycle oil by an emulsion liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.*, **39**, 1093-1109 (2004).
14. R. Egashira and J. Kawasaki, Decrease in aromatics content in motor gasoline by O/W/O emulsion liquid membrane process, *J. Japan Pet. Inst.*, **40**, 107-114 (1997).
15. 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).