

접촉분해경유 중의 2,6-dimethylnaphthalene (2,6-DMN)의 고순도 정제 - 결정화에 의한 DMN 이성체 농축액 중의 2,6-DMN의 정제 -

김수진[†] · 정화진*

청운대학교 신소재응용화학과, *청운대학교 패션섬유공학과
(2007년 11월 22일 접수, 2007년 12월 24일 채택)

High-Purity Purification of 2,6-Dimethylnaphthalene (2,6-DMN) in Light Cycle Oil - Purification of 2,6-DMN from Concentrate of DMN Isomers by Crystallization -

Su Jin Kim[†] and Hwa Jin Jeong*

Department of Materials Science and Applied Chemistry, Chungwoon University, Chungnam 350-701, Korea

*Department of Fashion & Textile Engineering, Chungwoon University, Chungnam 350-701, Korea

(Received November 22, 2007; accepted December 24, 2007)

증류-추출의 조합에 의해 접촉분해경유(LCO)로부터 회수한 dimethylnaphthalene (DMN) 이성체 농축액을 원료로 사용하여 결정화조작을 행해 2,6-DMN의 정제를 검토했다. 2,6-DMN의 정제에 적합한 용매의 선정을 위해 13종의 용매(acetone, cyclohexanone, ethanol, ethyl ether, ethyl acetate, isopropyl ether, methanol, n-hexane, n-heptane, pyridine, THF, toluene, methanol과 acetone의 혼합용매)를 사용하여 결정화조작을 행한 결과, 60 vol% methanol과 40 vol% acetone의 혼합용매(M/A = 1.5)가 2,6-DMN의 순도 및 수율의 측면에서 우수한 정제성능을 보였다. 결정화 온도의 상승 및 용매(M/A = 1.5) 원료(농축액)의 체적비의 증가는 2,6-DMN의 순도를 향상시켰으나, 역으로 수율의 저하를 초래시켰다. DMN 이성체 농축액을 원료(10.43 wt% 2,6-DMN)로 사용한 결정화를 통해 회수한 결정(76 wt% 2,6-DMN)을 원료로 사용하여 재차 결정화조작을 행한 결과, 40%의 수율로 99.7 wt% 2,6-DMN의 결정을 얻을 수 있었다.

The high-purity purification of 2,6-dimethylnaphthalene (2,6-DMN, 10.43 wt%) from the concentrate of DMN isomers recovered from light cycle oil (LCO) through distillation-extraction combination was examined by a crystallization operation. To select the most suitable crystallization solvent for purification of 2,6-DMN, several conventional solvents, which have been employed commercially as crystallization solvents for high-purity performance, were tested, through measurement of purity and yield of 2,6-DMN. The solvents used were acetone, cyclohexanone, ethanol, ethyl ether, ethyl acetate, isopropyl ether, methanol, n-hexane, n-heptane, pyridine, THF, toluene, and a mixture of methanol and acetone. The mixture of 60 vol% methanol and 40 vol% acetone (M/A = 1.5) was found to be suitable for purification of 2,6-DMN in the concentrate of DMN isomers based on purity and yield. Increasing the operation temperature and the volume ratio of solvent (M/A = 1.5) to feed (concentrate of DMN) resulted in improving the purity of 2,6-DMN, whereas the yield decreased. The crystal recovered by crystallization run using the concentrate of DMN isomers contained about 76 wt% 2,6-DMN. Furthermore, for recovery of high-purity 2,6-DMN, crystal containing 76 wt% 2,6-DMN was crystallized. As a result, crystal with 99.7 wt% 2,6-DMN was recovered with 40% yield.

Keywords: light cycle oil, 2,6-dimethylnaphthalene, crystallization, purification, engineering plastic

1. 서 론

자동차, 전자, 전기, 정밀기계 등의 산업재료 분야의 금속 및 범용 플라스틱의 대체 재료로서 각종 고성능 고분자의 사용량이 해마다 증가 추세에 있다[1]. 그 중에서도 특히 엔지니어링 플라스틱으로 대표되는 고성능 고분자재료는 범용 플라스틱에 비해 상대적으로 고가이지만 역학적 특성, 내열성, 화학적 특성 등의 면에서 대단히 우수한 성질을 가지고 있다. 이들 고분자의 주요한 위치를 점하고 있는 각종 폴리에스테르의 제조는 기

존의 방향족 디카르본산으로서 테레프탈산이 단량체로서 그동안 널리 사용되어지고 있으나, 최근에는 2,6-dimethylnaphthalene (2,6-DMN)의 산화반응에 의해 얻어지는 2,6-naphthalene dicarboxylic acid (2,6-NDA)가 구조적 강직성과 평면성이 우수하여 고성능 고분자 제조 원료로 각광받고 있다[2].

2,6-NDA는 에틸렌글리콜과의 에스테르반응과 중축합반응을 경유하여, polyethylene terephthalate (PET)를 능가하는 중내열성 폴리에스테르인 polyethylene naphthalate (PEN)를 제조하기 위한 단량체로 사용될 뿐만 아니라 방향족 폴리에스테르인 폴리아릴레이트의 단량체로도 주목

[†] 교신저자 (e-mail: sujikim@chungwoon.ac.kr)

Table 1. Physical Properties of DMN Isomers

Component	b.p. [*] [°C]	m.p. ^{**} [°C]	c.d. ^{***} [Å]
2,6-DMN	262.0	112.0	5.80
2,7-DMN	262.3	98.0	5.80
1,7-DMN	262.7	-14.0	6.55
1,3-DMN	264.8	-4.2	6.55
1,6-DMN	265.7	-16.0	6.20
1,4-DMN	265.0	6.0	7.20
2,3-DMN	269.2	105.0	5.80
1,5-DMN	269.1	82.0	6.20
1,2-DMN	271.4	-3.5	6.20
1,8-DMN	270.0	65.0	6.55

*boiling point, **melting point, ***critical dimensions of molecules

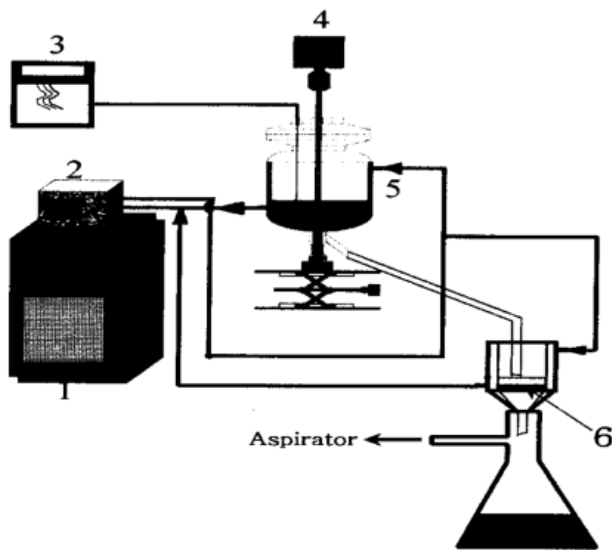


Figure 1. Schematic diagram of batch crystallization apparatus. 1: circulator, 2: PID controller, 3: temperature recorder, 4: variable-speed mixer, 5: crystallizer with a double jacket, 6: glass filter with a double jacket.

을 받고 있다. 이 고분자는 2,6-NDA와 디올, 디카르본산, 히드록시 카르본산의 방향족 단량체와 적절한 조합에 의해 용융액정을 형성할 수 있기 때문에 성형 및 방사 등의 용융가공에 의해 고배향성이 발현되므로 통상 250 °C 이상의 내열성과 우수한 역학적 물성을 갖는 시트, 필름, 섬유 등의 다양한 상품으로의 용도전개가 기대된다.

접촉분해 기술된 제조공정의 부산물의 하나인 접촉분해경유(LCO)는 많은 유용 방향족 성분을 함유하고 있다. 그 중에서도 특히 2,6-DMN은 상술한 바와 같이 PEN, 고분자 액정 등의 기초 원료로서 주목된다. 지금 까지 증류에 혼합되어 연료로서만 사용되고 있는 LCO로부터 2,6-DMN 등과 같은 유용 방향족 탄화수소를 분리, 정제하는 것이 가능하게 되면 자원의 유용이용이라는 관점에서 그 의미는 매우 크다.

LCO중에는 dimethylnaphthalene (DMN) 이성체가 합계로 약 5 wt% 함유되어 있지만, 이성체가 많아서 LCO 중에 함유된 2,6-DMN는 약 0.8 wt% 정도이다[3-10]. Table 1에 제시한 바와 같이 10종의 DMN 이성체의 비점은 매우 근접해 있으므로 증류에 의한 성분간 분리는 곤란함을 알 수 있다. 따라서 LCO 중에 함유된 2,6-DMN의 고순도 정제를 위해서는

증류, 추출 등의 방법에 의해 LCO 중에 함유된 DMN 이성체 혼합물을 농축한 후, 이 DMN 이성체의 농축액을 원료로 이용하여 각 이성체 성분 간의 분자경 및 용점의 차(Table 1 참고)를 이용한 흡착[11,12], 결정화[13-16] 등의 방법에 의해 목적성분인 2,6-DMN를 정제하는 단단계 처리가 필요할 것으로 생각된다.

저자 등은 LCO 중에 함유된 2,6-DMN의 고순도 정제를 위한 단단계 조작으로서 증류-추출의 조합에 의해 LCO중에 함유된 DMN 이성체의 농축을 실험적으로 검토하여 그 결과를 전보[10]에 보고 했다. 본보에서는, 그 후단계조작으로서 증류-추출의 조합에 의해 LCO로부터 회수한 DMN 이성체의 농축액을 원료로 사용하여 결정화조작을 행해 2,6-DMN의 고순도 정제를 검토했다.

2. 실험

2.1. 장치 및 방법

본 연구에 사용된 회분 결정화 장치의 개략도를 Figure 1에 나타냈다. 장치로서는 내경 6 cm, 높이 8 cm의 pyrex제 glass 여과기를 사용했다. 장치 본체의 외부에 설치한 jacket 내에 온도 조절기로부터 냉각한 냉매(methanol 수용액)를 순환시켜 장치 내의 온도를 일정하게 유지시켰다. 장치 본체 내부의 온도측정에는 동 콘스탄탄 열전대, 고-액 분리에는 aspirator를 각각 사용했다.

소정량의 용매에 소정량의 원료를 용해시킨 용액을 장치 내에 투입, 냉각(냉각속도 1 °C/min)하여 소정의 실험온도에 도달시켰다. 소정의 실험온도에 도달된 용액을 소정의 교반속도로 소정의 시간동안 결정화 조작을 행한 후, aspirator로 흡인 여과하여 고-액 분리했다. 석출된 결정은 그대로 혹은 결정에 부착한 여액의 제거를 위하여 미리 결정화조작 온도보다 -5 °C 낮게 냉각시켜 놓은 세정용매를 사용하여 세정한 후, 회수했다. 결정의 조성은 그대로 혹은 세정용매를 증발시킨 후, acetone에 녹여 결정했다. 분석에는 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector: FID)가 장치된 GC [Hewlett Packard Co., HP 6890, capillary column PLC (30 m × 0.25 mm I.D.)]를 사용했다. Capillary column PLC를 사용함으로써 10종의 DMN 이성체의 분리 분석이 가능했다. 각 샘플의 GC분석은 carrier gas N₂ (유속 1 mL/min), injection port temperature 300 °C, sample size 2 μL, splitting ratio 100:1, initial temperature 120 °C (유지시간 25 min), 승온속도 3 °C/min, final temperature 200 °C의 조건으로 행했다.

2.2. 물질계 및 조건

Table 2에 실험에 사용된 물질계와 실험조건을 나타냈다. 결정화조작의 원료로서는 증류-추출의 조합에 의해 LCO로부터 회수한 DMN 이성체의 농축액(Feed I)과 Feed I를 원료로 사용한 결정화조작에 의해 회수한 결정(Feed II)을 각각 사용했다. 결정화 용매로서는 용점 및 비점을 고려하여 12종류의 순수한 용매(Table 3 참조)와 1종의 혼합용매를 사용했다. 세정용매로서는 ethanol을 사용했다.

임펠러 속도(N)를 일정하게 유지시켜 methanol/acetone의 체적비(M/A), 결정화 시간(t), 결정화 온도(T), 용매/Feed I의 체적비(S/F I)와 용매/Feed II의 질량비(S/F II)를 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Feed I의 Gas Chromatogram

Figure 2에 결정화조작의 원료로 사용된 Feed I를 GC 분석한 gas

Table 2. Material Systems and Experimental Conditions

Material systems	
Feed I	: concentrate (extract** recovered by equilibrium extraction of distillate*)[10]
Feed II	: crystal recovered by crystallization operation of concentrate
Solvent	: acetone, cyclohexanone, ethanol, ethyl ether, ethyl acetate, isopropyl ether, methanol, n-hexane, n-heptane, pyridine, tetrahydrofuran (THF), toluene, a mixture of methanol and acetone
Washing solvent	: ethanol
Experimental conditions	
Impeller speed, N [rpm]	200
Methanol/acetone volume ratio, M/A [-]	0.25 ~ 4
Operating temperature, T [°C]	-30 ~ -10
Operating time, t [h]	0.33 ~ 3
Solvent/Feed I volume ratio, S/F I [-]	2 ~ 9
Solvent/Feed II mass ratio, S/F II [-]	9 ~ 19

*distillate (temperature range of distillate: 255 ~ 277 °C) recovered by batch distillation of LCO

**Extract recovered by equilibrium extraction [solvent = a aqueous solution of dimethylformamide, $y_{w,0} = 0.04$, $T = 25$ °C, S/F (distillate) = 3] of distillate*

Table 3. Physical Properties of Organic Solvents

Component	b.p. [°C]	m.p. [°C]
Acetone	56.1	-94.7
Cyclohexanone	155.65	-31.2
Ethanol	78.3	-130
Ethyl ether	141.97	-95.35
Ethyl acetate	77.11	-83.55
Isopropyl ether	68.5	-85
Methanol	64.67	-97.49
n-Hexane	68.7	-95.4
n-Heptane	98.4	-90.6
Pyridine	115.5	-42
THF	65	-108.5
Toluene	110.6	-95.2

Table 4. Composition of Feed I (Concentrate)

Component	Composition of each component (wt%)
2-methylnaphthalene (2-MN)	0.1639
1-methylnaphthalene (1-MN)	0.1178
1-ethylnaphthalene (1-EN)	0.0118
2-ethylnaphthalene (2-EN)	0.0134
diphenyl	0.0930
1,7-dimethylnaphthalene (1,7-DMN)	0.0778
2,7-dimethylnaphthalene (2,7-DMN)	0.0680
1,3-dimethylnaphthalene (1,3-DMN)	0.1576
2,6-dimethylnaphthalene (2,6-DMN)	0.1043
1,6-dimethylnaphthalene (1,6-DMN)	0.2456

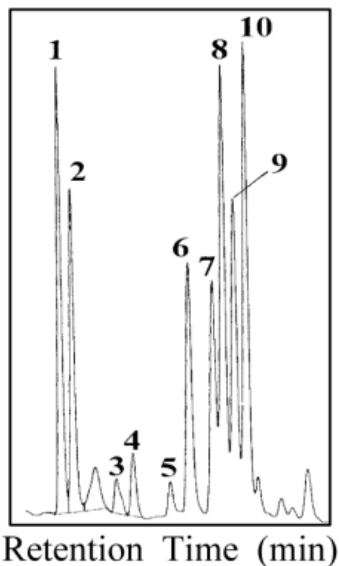


Figure 2. Gas chromatogram of Feed I. 1: 2-methylnaphthalene (2-MN), 2: 1-MN, 3: 1-ethylnaphthalene (1-EN), 4: 2-EN, 5: diphenyl, 6: 1,7-dimethylnaphthalene (1,7-DMN), 7: 2,7-DMN, 8: 1,3-DMN, 9: 2,6-DMN, 10: 1,6-DMN.

chromatogram을, Table 4에 Feed I의 조성을 각각 나타냈다. Feed I 중에는 2-methylnaphthalene (2-MN), 1-MN, 1-Ethylnaphthalene (1-EN), 2-EN, diphenyl, 1,7-DMN, 2,7-DMN, 1,3-DMN, 2,6-DMN, 1,6-DMN 등이 함유되어 있었다. 본 연구에 의해 동정 및 정량된 상기 DMN 이성체 5종 이외의 나머지 DMN 이성체 5종은 Feed I 중에 소량 함유되어 있는 관계로 정량 및 동정이 곤란했다. 본 연구에 사용된 Feed I 중에는 본 연구의 착목성분인 2,6-DMN가 10.43 wt% 함유되어 있었다.

3.2. 결정화조작

3.2.1. 용매 선정

Feed I과 12종의 순수 용매를 사용하여 결정화조작을 행해 석출된 결정 중의 2,6-DMN의 농도($y_{2,6-DMN}$) 및 수율($Y_{2,6-DMN}$, $Y_{2,6-DMN}$ = 석출된 고체 중에 함유된 2,6-DMN의 질량/Feed I 중에 함유된 2,6-DMN의 질량)을 Figure 3에 나타냈다. $T = -20$ °C에서 2,6-DMN의 용해도가 가장 낮은 ethanol을 사용하여 12종의 용매로부터 얻어진 결정을 세정한 결과, 결정이 전부 ethanol에 용해되어 결정을 회수할 수 없었다. 이는 결정 중의 2,6-DMN의 농도가 비교적 낮아 결정이 불안정하여 생긴 현상으로 사료된다. 따라서 Figure 3에 제시된 용매에 따른 2,6-DMN의 농도와 수율의 값들은 각 용매를 사용하여 석출된 결정을 ethanol을 사용하여 세정하지 않았을 때의 그것을 나타낸다. 용매의 극성을 반영하여, 본 연구에 사용된 용매 중에서 methanol과 ethanol은 약 78%의 2,6-DMN의 수

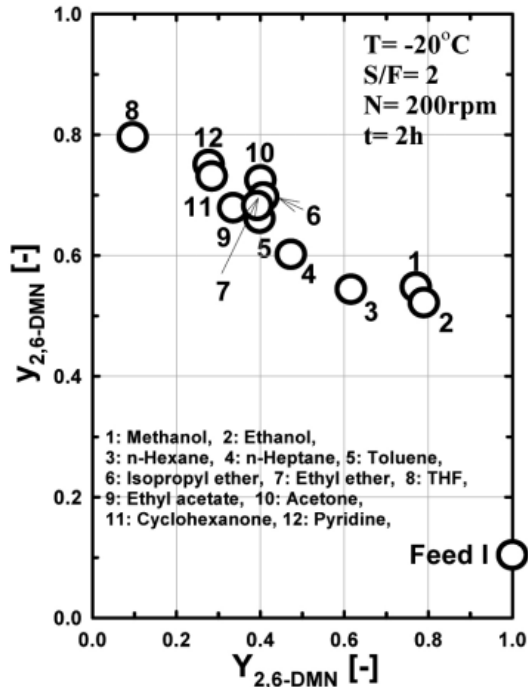


Figure 3. Solvent comparison for purification of 2,6-DMN (without washing). Feed used: Feed I.

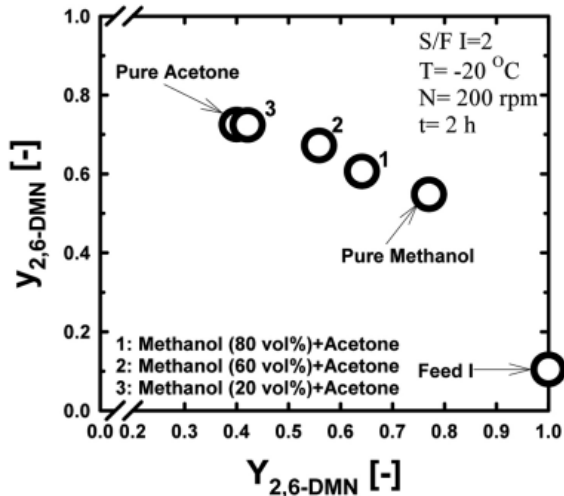


Figure 4. Effect of methanol/acetone volume ratio on purification of 2,6-DMN (without washing). Feed used: Feed I, solvent used: a mixture of methanol and acetone.

을, THF는 약 8%의 수율을 보였다. THF를 용매로 사용한 경우, Feed I 중에 10.43 wt%가 함유된 2,6-DMN가 결정 중에는 약 80 wt% 정도 함유되어 있었다. 2,6-DMN의 고순도 정제에 적합한 용매를 선정함에 있어서는 2,6-DMN의 순도와 수율을 동시에 고려할 필요가 있으나, Figure 3에 나타난 결과로부터 알 수 있듯이 본 연구에 사용된 단일 순수용매의 사용으로는 고수율로 고순도의 2,6-DMN을 얻기가 곤란했다. 따라서 본 연구는 단일 순수 용매를 사용하여 얻어진 결과를 토대로, 2,6-DMN의 정제에 혼합용매의 적용을 고려했다. 2,6-DMN의 수율을 순도에 우선하여, 본 연구에 사용된 단일 용매 중에서 2,6-DMN의 순도는 낮으나 수율이 높은 methanol과 2,6-DMN의 순도 및 수율이 비교적 균형을 이루는

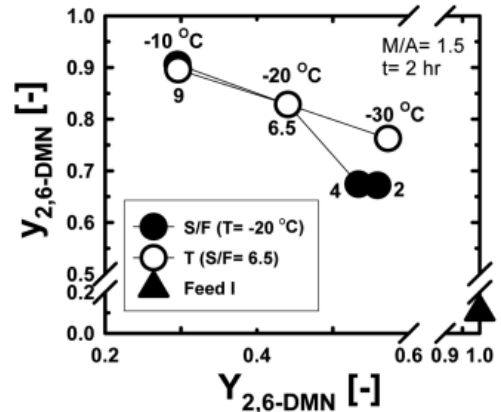


Figure 5. Effects of S/F I volume ratio and operation temperature on purification of 2,6-DMN (without washing). Feed used: Feed I, solvent used: a mixture of methanol and acetone.

acetone을 혼합한 용매를 2,6-DMN의 정제에 적용했다.

Figure 4에 Feed I를 사용하여 methanol/acetone의 체적비(M/A)가 2,6-DMN의 농도 및 수율에 미치는 영향을 검토한 결과를 나타냈다. 상기 순수 용매를 사용한 결과로부터 예측되어지듯이 M/A가 증가함에 따라 극성이 증가하여 2,6-DMN의 수율은 증가하였으나, 역으로 2,6-DMN의 순도는 감소했다. 본 연구는 2,6-DMN의 순도 및 수율의 균형을 고려하여 M/A = 1.5인 혼합용매를 본 연구의 결정화조작 용매로 사용했다.

3.2.2. M/A = 1.5의 혼합용매를 사용한 결정화조작

Feed I를 사용하여 결정화 온도(T)와 S/F I가 2,6-DMN의 정제에 미치는 영향을 검토한 결과를 Figure 5에 동시에 나타냈다. T의 상승과 S/F I의 증가는 2,6-DMN의 순도를 향상시켰으나, 역으로 2,6-DMN의 수율의 저하를 초래시키는 일반적인 결정화조작의 경향을 나타냈다. T = -10°C, S/F I = 6.5와 T = -20°C, S/F I = 9의 조건에서 얻어진 2,6-DMN의 순도는 거의 동일하게 90 wt% 정도이었다.

Figure 6에 Feed I를 사용하여 결정화 조작시간(t)이 2,6-DMN의 순도 및 수율에 미치는 영향을 검토한 결과를 나타냈다. 결정화조작 시간에 관계없이 2,6-DMN의 순도 및 수율은 거의 일정한 값을 나타내어 2,6-DMN의 순도 및 수율에 미치는 결정화 조작시간의 영향은 인정할 수 없었다. 이로부터 본 연구에 사용된 물질계는 단시간($t = 20\text{ min}$)에 고-액 평형에 도달함을 예측할 수 있다.

Feed I를 사용한 결정화를 통해 얻어진 결정 I (Feed II)를 M/A = 1.5인 혼합용매에 녹여 재차 결정화조작을 행해 얻어진 결정 II 중의 2,6-DMN 농도와 수율을 Figure 7에 나타냈다. 또한 이 그림에는 결정 II에 대한 ethanol의 세정효과도 동시에 나타냈다. 결정 I (76 wt% 2,6-DMN)를 원료로 사용한 결정화에 의해 석출된 결정을 세정하지 않았을 때와 세정하였을 때의 결정 II 중의 2,6-DMN의 농도는 각각 98 wt%, 99.7 wt%이었다. 이로부터 석출된 결정 중의 2,6-DMN의 농도가 95 wt% 이상인 경우, 석출된 결정에 대한 ethanol의 세정이 2,6-DMN의 순도 향상에 효과가 있음이 확인되었다. Feed I 중에 함유된 2,6-DMN의 질량을 기준으로 결정 II에 있어서의 2,6-DMN의 수율은 세정의 유무에 거의 관계없이 약 40 wt%이었다. 수율의 향상은 최적실험조건에 의한 운전 및 탐식장치의 채움에 의한 단단접촉을 통해 가능할 것으로 생각된다.

Figures 8(a)~(c)에 ethanol 세정을 하지 않고 회수한 결정 I, ethanol 세정을 하지 않고 회수한 결정 II와 ethanol 세정을 행한 후 회수한 결정 II를 GC분석한 gas chromatogram을 각각 나타냈다. Figure 2의 Feed I

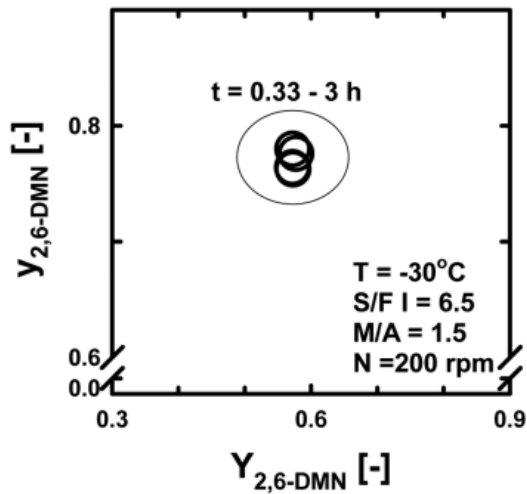


Figure 6. Effect of operating time on purification of 2,6-DMN (without washing). Feed used: Feed I, solvent used: a mixture of methanol and acetone.

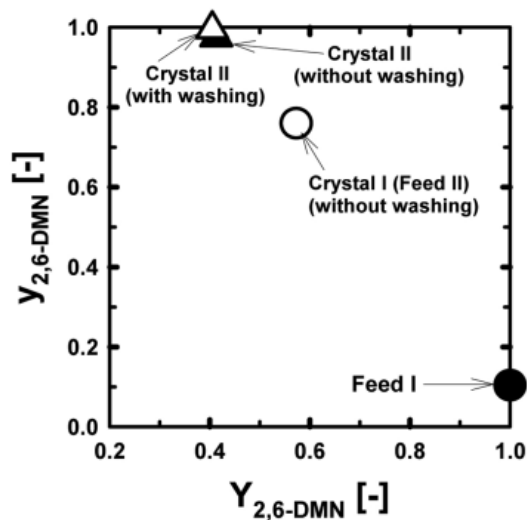


Figure 7. Variations of concentration and yield of 2,6-DMN based on crystallization operation and washing of ethanol. Crystal I: crystal obtained by crystallization of Feed I and a mixture of methanol and acetone. Crystal II: crystal obtained by crystallization of Feed II (crystal I) and a mixture of methanol and acetone. Recovery conditions of crystal I: M/A = 1.5, S/F I = 6.5, T = -30 °C, N = 200 rpm, t = 2 h, without ethanol washing. Recovery conditions of crystal II: M/A = 1.5, S/F II = 19, T = -30 °C, N = 200 rpm, t = 2 h, with or without ethanol washing.

과 비교하면 결정화 및 석출된 결정의 용매 세정에 따른 불순물의 감소를 확인할 수 있다. 결정화 조작을 통해 최종적으로 얻어진 정제물질(c)은 99.7 wt%의 2,6-DMN으로서, 극소량의 불순물인 2,7-DMN을 포함하고 있는 것으로 확인되었다. 이는 추후 산화반응을 통해 해당 메틸기가 카르복실기로 전환이 되면, 얻어진 생성물에 극소량의 2,7-NDA를 함유하고 있을 가능성이 있다고 판단되어지나, 고분자 생성반응에 있어서 2,7-NDA는 목적물질인 2,6-NDA의 구조이성질체이기 때문에 중합반응에 있어 디올과의 화학당량비에 영향을 미치지 못하므로 통상 단량체에 함유된 불순물로부터 기인되는 고분자의 분자량 저하를 유발하지는 않을

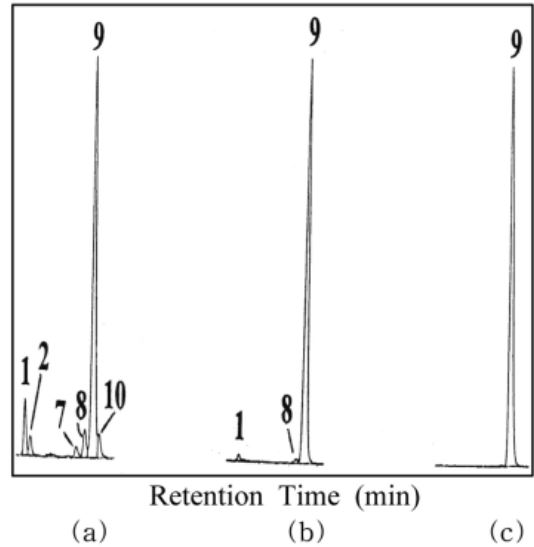


Figure 8. Gas chromatogram of (a) crystal I (without washing), (b) crystal II (without washing) and (c) crystal II (with washing) obtained by crystallization operation. Details for crystal I and II are demonstrated in Figure 7. Peaks No. are shown in Figure 2.

것으로 사료된다.

4. 결 론

증류-추출의 조합에 의해 LCO로부터 회수한 DMN 이성체의 농축액을 원료로 사용하여 결정화조작을 행해 2,6-DMN의 정제를 검토한 결과, 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 2,6-DMN의 정제에 적합한 용매의 선정을 위해 13종의 용매 (acetone, cyclohexanone, ethanol, ethyl ether, ethyl acetate, isopropyl ether, methanol, n-hexane, n-heptane, pyridine, THF, toluene, methanol, acetone의 혼합용매)를 사용하여 결정화조작을 행한 결과, methanol과 acetone의 혼합용매가 2,6-DMN의 순도 및 수율의 측면에서 우수한 정제성능을 보였다.
- 2) 원료로서 DMN 이성체의 농축액을, 용매로서 methanol과 acetone의 혼합용매를 사용한 결정화조작에 있어 methanol/acetone의 체적비 (M/A)가 증가함에 따라 2,6-DMN의 수율은 증가하였으나, 역으로 순도는 감소했다.
- 3) 결정화 온도의 상승 및 용매(M/A = 1.5)/원료(DMN 이성체의 농축액)의 체적비의 증가는 2,6-DMN의 순도를 향상시켰으나, 역으로 수율의 저하를 초래시켰다.
- 4) DMN 이성체의 농축액을 원료로 사용한 결정화를 통해 얻어진 결정을 원료(76 wt% 2,6-DMN)로 사용하여 재차 결정화조작을 행한 결과, 고수율(40%)로 고순도(99.7%)의 2,6-DMN를 회수할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 片岡俊郎, *化學工學*, **51**, 647 (1987).
2. 佐藤公隆, *化學經濟*, **12**, 28 (1987).
3. 金秀鎭, 東京工業大學 博士學位論文 (1995).
4. S. J. Kim, R. Egashira, and J. Kawasaki, *Sekiyu Gakkaishi*, **38**, 114 (1995).

5. S. J. Kim, S. C. Kim, and J. Kawasaki, *J. Korean and Ind. Eng. Chem.*, **7**, 162 (1996).
6. S. J. Kim, S. C. Kim, and J. Kawasaki, *J. Korean and Ind. Eng. Chem.*, **7**, 869 (1996).
7. S. J. Kim and D. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 967 (1997).
8. S. J. Kim, S. C. Kim, and H. K. Bae, *Membrane*, **8**, 157 (1998).
9. S. J. kim and S. C. Kim, *Sep. Sci. Technol.*, **38**, 4095 (2003).
10. S. J. kim and S. C. Kim, *Sep. Sci. Technol.*, **39**, 1093 (2004).
11. H. Uchida, Y. Iwai, M. Amiya, and Y. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 424 (1997).
12. U. S. Patent 5,146,040 (1992).
13. U. S. Patent 6,018,087 (2000).
14. U. S. Patent 6,018,086 (2000).
15. U. S. Patent 5,744,670 (1998).
16. U. S. Patent 6,011,190 (2000).