

## 초임계 유체에 의한 Wool Grease의 탈착에 미치는 Cosolvent의 영향

구본식 · 서정태 · 배효광

영남대학교 공과대학 화학공학과  
(1992년 9월 25일 접수, 1993년 1월 11일 채택)

## The Effect of Cosolvent on Desorption of Wool Grease with Supercritical Fluid

Bon Sik Koo, Jeong Tae Seo and Hyo Kwang Bae

Department of Chemical Engineering, Yeungnam University  
(Received 25 September 1992; accepted 11 January 1993)

### 요 약

양모에 부착되어 있는 wool grease에 대하여 0.6-4.4 mole%의 cosolvent를 포함하는 초임계 이산화탄소를 용매로 사용한 탈착 실험을 313.2-333.2 K와 15-35 MPa의 조건에서 수행하여 탈착 특성을 조사하고 이를 이론적으로 검토하였다. Wool grease의 탈착속도는 cosolvent의 농도가 증가할수록 증가하며, 온도는 증가할수록 감소되고 압력이 증가할수록 현저하게 증가한다. 최종탈착율은 주어진 조건에서 거의 일정한 값을 가진다. 위의 탈착실험조건에서 동일 농도의 cosolvent를 사용한 경우, benzene이 n-hexane과 methylacetate보다 더 좋은 탈착율을 나타내는 가장 좋은 cosolvent임이 확인되었다. 일정한 압력과 cosolvent의 농도에서 탈착 속도정수  $k_1$ 은 거의 일정한 값을 나타내었으며,  $k_2$ 는 탈착율이 클수록 증가하였다. 추출된 wool grease를 HPLC로 분석한 결과 조건에 따라 탈착성분의 조성이 변함을 확인하였다.

**Abstract**—We have studied experimentally and theoretically the desorption characteristics of wool grease on the wool with supercritical carbon dioxide, containing 0.6-4.4 mole% of cosolvent, at the pressures up to 35 MPa, the temperature of 313.2 K, 323.2 K and 333.2 K and constant flow rate of solvent. Desorption rates of wool grease are found to increase with the concentration increase of cosolvent, to decrease generally with the temperature increase and to increase markedly with increasing pressure. The final desorption amounts are nearly constant at a specified condition. Benzene is proved to be a better solvent than n-hexane or methylacetate of the same concentrations in above desorption experiments. The desorption rate constants in the model,  $k_1$  is nearly constant at constant pressure and concentration of cosolvent,  $k_2$  increases with the increase of desorption amount. HPLC chromatograms of the wool grease desorbed show that compositions of the desorpted wool grease are varied with various desorption conditions.

## 1. 서 론

초임계 유체에 의한 추출공정은 1970년 이후 천연물질 중에 함유되어 있는 특정 성분을 추출, 분리하는 식품공업과 의약품 및 향료공업 등에 이용되어 왔고 석탄의 액화 추출과 같은 에너지 산업에도 응용되어 왔으며 최근에는 유기물질을 흡착한 활성탄의 재생[1, 2]과 토양 및 수질 오염물질의 분리[3-5]와 같이 환경분야의 연구에도 적용되고 있다. 주로 사용되는 용매는 불연성이고 인체에 무해하며 임계온도가 상온에 가까운 이산화탄소이다. 그러나 순수한 이산화탄소만을 용매로 사용하면 용질의 용해도나 선택도에 한계가 있으므로 용질과 친화력이 강한 cosolvent의 소량을 혼합한 초임계 상태의 혼합용매를 용매로 사용하여 용질의 추출량을 증가시키려는 연구가 많은 연구자들에 의하여 수행되었다. Dobbs 등[6, 7]은 극성과 비극성의 유기용제인 cosolvent를 소량 혼합하여 고체인 용질의 용해도를 크게 증가시켰고, Dooley 등[4]은 methanol과 toluene을 cosolvent로 사용하여 오염된 토양으로부터 DDT를 추출하여 cosolvent의 영향을 조사하였으며, Roop와 Akgerman[5]은 물에 혼합되어 있는 phenol을 추출할 때 소량의 benzene 첨가로 phenol의 추출효율을 훨씬 향상시킨다는 연구 결과를 보고하였다.

Koo 등[8]은 순수한 이산화탄소를 사용하여 313.2, 323.2 K, 333.2 K의 온도와 15-35 MPa 압력 범위의 초임계 영역에서 양모에 부착된 wool grease의 탈착특성을 연구한 바 있다. 그러나 실험한 조건에서 순수한 이산화탄소만으로 최대 탈착율이 80%에도 이르지 못하며 양질의 양모 성질을 나타내는 95-96%의 탈착율에 훨씬 못 미치는 결과이었다.

본 연구에서는 전보[8]에서 사용한 양모를 그대로 시료로 사용하고 benzene, n-hexane과 methylacetate와 같은 유기용매를 혼합한 초임계 상태의 이산화탄소를 혼합용매로 사용하여 wool grease를 탈착하는 연구를 수행하였으며 wool grease의 탈착속도가 cosolvent의 종류와 농도, 압력과 온도에 어떠한 영향을 받는가를 실험적으로 구명하여 최적의 탈착조건을 제시하였고 전보[8]의 수학적 모델이 잘 적용될 수 있는지를 검토하였다. 또한 탈착조건에 따라 wool grease성분이 선택적으로 탈착되는가를 확인하기 위해 탈착된 시료를 HPLC로 분석하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료 및 시약

본 연구에 사용한 시료는 호주산의 메리노 종(T222)

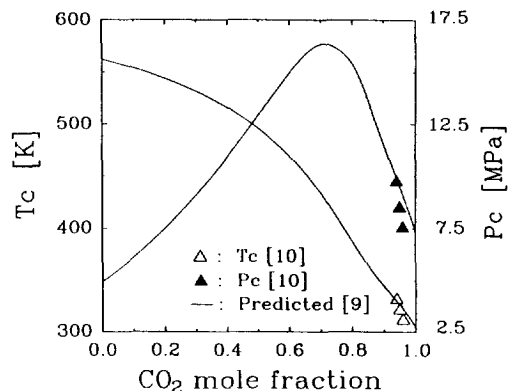


Fig. 1. Critical properties of mixture of CO<sub>2</sub> and benzene.

양모이며 전보[8]와 같이 전처리하여 사용하였다. 추출 용매로 사용된 이산화탄소의 순도는 99.8% 이상이고 cosolvent로 사용된 benzene, n-hexane과 methylacetate는 특급 시약을 그대로 사용하였다.

### 2-2. 혼합용매

Cosolvent를 포함한 초임계 상태의 혼합용매를 만드는 방법은 다음과 같다. 진공상태의 용기에 cosolvent의 일정량을 주입한 후 이산화탄소를 상압까지 주입하고 다시 압축기로 이산화탄소를 가압하여 주입하였다. 주입하면서 용기의 무게를 달아 cosolvent와 이산화탄소의 대강의 조성을 알고 용기 내의 혼합물이 균일한 조성이 되도록 용기를 회전하고 장시간 방치한 후 사용하였다. 또한 혼합된 초임계 유체를 사용하는 도중에도 때때로 분석하여 초기의 조성과 거의 동일한 지를 확인하였다.

Cosolvent의 양이 상대적으로 많으면 주어진 압력과 온도에서 이산화탄소와 2상을 형성하기 때문에 균일한 조성의 혼합용매를 얻을 수 없다. 따라서 이산화탄소와 cosolvent의 2성분계인 CO<sub>2</sub>+benzene, CO<sub>2</sub>+n-hexane, CO<sub>2</sub>+methylacetate계 혼합물의 임계온도와 임계압력을 조성의 함수로써 추산하고 본 실험과 같은 온도에서 임계조성을 구하여 이 조성보다 작은 cosolvent 조성의 혼합용매를 만들면 균일상의 혼합용매를 얻을 수 있다. Fig. 1은 CO<sub>2</sub>와 benzene 혼합물의 임계온도와 임계압력을 조성의 함수로써 나타낸 예이며 실선은 추산한 값 [9]이고 문헌치[10]도 함께 표시하였다. 예를 들어 실험온도(313.2 K)가 혼합물의 임계온도보다 커질려면 Fig. 1로부터 benzene의 물분율은 약 4.4 mole% 이하이어야 하고 압력은 약 8.7 MPa 이상이어야 한다. 따라서 benzene의 농도를 4.4 mole% 이하에서 조절하였고, 압력은 15.0 MPa 이상을 항상 유지하여 실험하였다. CO<sub>2</sub>

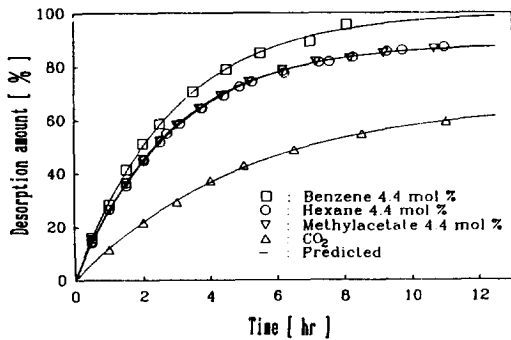


Fig. 2. The effect of cosolvent on wool grease desorption with supercritical fluids (pressure: 25 MPa, flow rate: 440 ml(STP)/min, temperature: 323.2 K).

+n-hexane과  $\text{CO}_2$ +methylacetate 혼합물의 경우에도  $\text{CO}_2$ +benzene 혼합물의 경우와 동일한 방법으로 혼합용매를 만들었으며 그 조성도 n-hexane과 methylacetate의 물분율이 4.4 mole% 이하를 유지되어야만 초임계 상태의 균일한 조성의 혼합물이 되므로 이들 혼합물의 조성도 4.4 mole% 이하를 유지하여 항상 균일상의 초임계 혼합용매가 되도록 하였다.

### 2-3. 실험방법

시료인 양모에서 wool grease를 탈착하는 실험장치와 실험방법은 전보[8]에서 상세하게 설명하였다. 순수한 이산화탄소에 소량의 cosolvent를 가한 초임계 상태의 혼합용매를 추출기에 보내어 시료 중 wool grease를 탈착하고 고압의 혼합유체를 감압밸브에서 감압함에 따라 이산화탄소와 wool grease 및 일부의 cosolvent는 cold trap에서 분리되고 유량계를 지나면서 이산화탄소의 유량이 측정된다. Cold trap에서 포집된 wool grease와 cosolvent 혼합물의 무게를 시간별로 칭량한 후  $50^\circ\text{C}$ , 60 Torr의 항온 감압 건조기에서 3-4시간 동안 건조하고 cosolvent를 완전히 증발시켜 탈착된 wool grease만의 추출량을 계산하였다. 위와 같은 방법으로 313.2 K, 323.2 K와 333.2 K의 온도와 15-35 MPa의 압력 범위에서 cosolvent의 농도를 0.6에서 4.4 mole%로 변화시키면서 혼합용매를 사용하여 시료 중의 wool grease를 탈착하고 온도, 압력, cosolvent의 종류 및 농도의 변화에 대한 탈착율을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Cosolvent 종류의 영향

추출조에 약 5 g의 시료를 80 mm의 높이로 충전하여

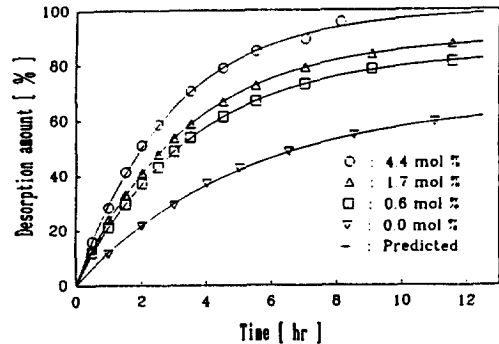


Fig. 3. The effect of benzene concentration on wool grease desorption with supercritical fluids (pressure: 25 MPa, flow rate: 440 ml(STP)/min, temperature: 323.2 K).

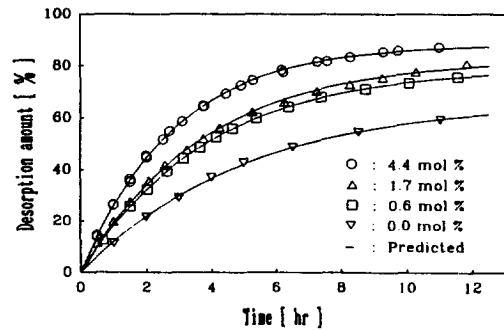


Fig. 4. The effect of n-hexane concentration on wool grease desorption with supercritical fluids (pressure: 25 MPa, flow rate: 440 ml(STP)/min, temperature: 323.2 K).

혼합용매의 일정한 유량과 일정한 온도, 압력에서 같은 농도의 서로 다른 혼합용매들로 추출실험을 실시한 결과의 예를 Fig. 2에 나타내었다. 323.2 K와 25 MPa의 탈착조건에서 이산화탄소만을 용매로 사용하는 경우는 탈착율이 훨씬 적고 n-hexane과 methylacetate를 cosolvent로 사용한 경우는 서로 비슷한 탈착율을 나타내지만 cosolvent가 benzene인 경우에는 탈착율이 10시간 이후에는 거의 100% 가깝게 도달함을 알 수 있다. Cosolvent의 농도가 0.6 mole%, 1.7 mole%의 경우에도 4.4 mole%의 농도에서 보다 탈착율은 작지만 거의 동일한 경향을 나타내며 benzene이 다른 2종의 cosolvent보다 훨씬 우수함을 알 수 있다.

### 3-2. Cosolvent 농도의 영향

일정한 온도와 압력에서 cosolvent의 농도를 변화시

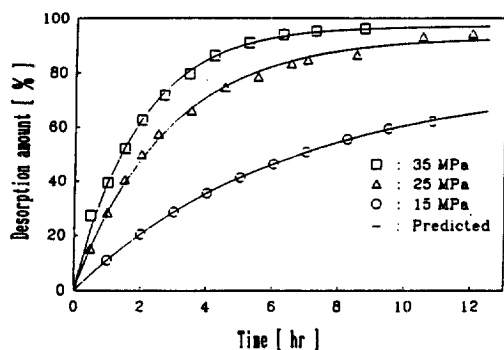


Fig. 5. The effect of pressure on wool grease desorption from wool with supercritical fluid(temp.: 313.2 K, flow rate: 440 ml(STP)/min, cosolvent: benzene 1.7 mole%).

키면서 탈착속도의 실험을 실시한 결과의 예를 Fig. 3에 표시하였다. 323.2 K와 25 MPa의 탈착조건에서 이산화탄소의 혼합용매 중 benzene의 농도를 0.0 mole%에서 4.4 mole%로 증가하면 탈착율은 현저하게 증가함을 알 수 있다. 순수한 이산화탄소로 탈착할 때 추출이 시작된 뒤 10시간 후 탈착율이 약 58%이지만 4.4 mole%의 benzene을 cosolvent로 혼합한 용매를 사용하면 약 97% 이상의 탈착율을 나타내고 있다. n-Hexane과 methylacetate를 cosolvent로 혼합한 경우도 농도가 크면 탈착율이 증가하고 있으나 전반적으로 benzene의 경우보다 탈착율이 떨어짐을 Fig. 3과 4를 비교하면 알 수 있다.

### 3-3. 압력 및 온도의 영향

Fig. 5에서는 탈착율의 압력에 대한 영향을 나타내었다. 압력이 증가함에 따라 wool grease의 탈착율은 현저히 증가하며 순수한 이산화탄소만의 초임계 유체를 사용한 전보[8]와 동일한 경향이다. Fig. 6은 온도의 영향을 나타낸 결과이며 Fig. 5와 비교하면 압력보다 온도의 탈착율에 미치는 영향이 적음을 알 수 있다. 온도의 영향은 전보[8]와 마찬가지로 온도가 높을수록 탈착율이 낮아지는 경향이 있었다. 그러나 Fig. 6과 같이 333.2 K가 323.2 K의 탈착율보다 높은 경우도 있었다. 이와 같은 현상은 wool grease의 용해도가 압력의 어느 영역에서 바뀌는 즉, 용해도의 cross-over 현상이 있기 때문으로 판단된다.

### 3-4. 탈착속도 modeling

충전층에서 양모에 흡착된 wool grease를 초임계 유체로 탈착시킬 때의 물질수지식은 전보[8]와 같이 (1) 식으로 표시된다.

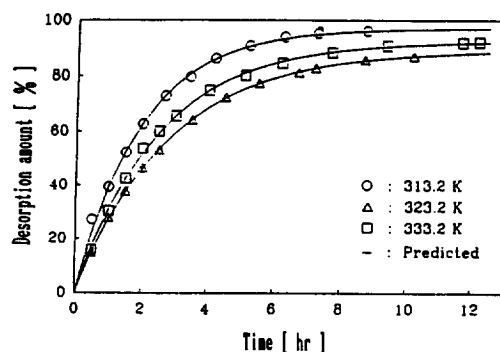


Fig. 6. The effect of temperature on wool grease desorption from wool with supercritical fluid(pressure: 35 MPa, flow rate: 440 ml(STP)/min, cosolvent: benzene 1.7 mole%).

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial Z} = -(1-\varepsilon) \frac{\partial S}{\partial t} \quad (1)$$

여기서 양모에 부착되어 있는 wool grease의 탈착속도 ( $\partial S/\partial t$ )는 부착되어 있는 wool grease 농도(S)에 선형으로 표현된다고 하면 충전층 출구에서 용질의 농도  $C_e$ 는 (2)식과 같이 해석적으로 얻어진다.

$$C_e = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{k_1 + k_2 S_0}{k_2} \left\{ \exp \left[ -k_2 \left( t - \frac{\varepsilon L}{U} \right) \right] - \exp(-k_2 t) \right\} \quad (2)$$

여기서 탈착 속도정수  $k_1$ 과  $k_2$ 를 실험 데이터로부터 얻었으며 종합하면 Table 1과 같다. 일정한 유량에서 탈착 속도정수  $k_1$ 은 온도에 무관하며 일정한 압력과 cosolvent의 농도에서 거의 일정하였으나  $k_2$ 는 탈착율이 클수록 증가되는 경향이 있었으며 (2)식으로 계산한 탈착율과 실험치를 비교하면 평균 2% 이내에서 잘 일치하였다. Table 1에서 데이터가 없는 것은 실험을 수행하지 않은 부분이다.

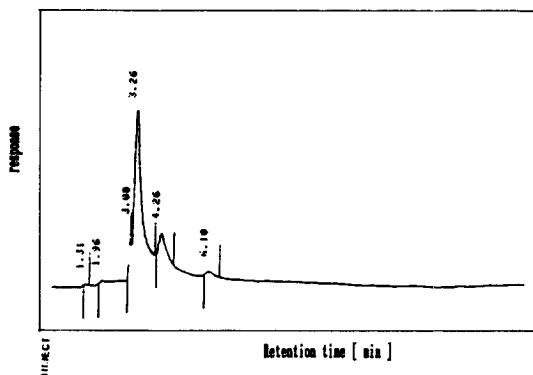
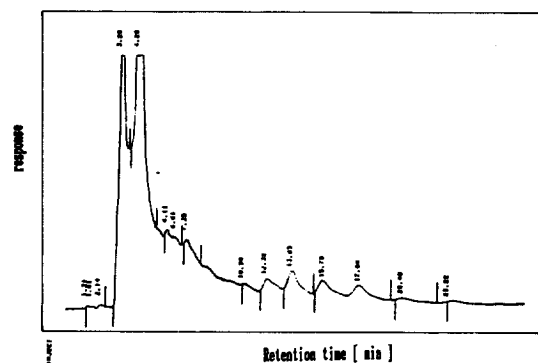
### 3-5. Wool grease 성분의 분획

Wool grease는 약 80종의 고급 알콜들과 약 180종의 고급 지방산으로 형성된 복잡한 혼합물이며 평균 분자량이 790-880 범위의 ester와 polyester들의 혼합물로 구성되어 있어서[11, 12] wool grease로부터 어느 특정 성분을 추출하기는 매우 어렵다. 본 연구에서는 초임계 추출 조건에 따라 wool grease성분이 어떻게 분획되는지를 알아보기 위하여 순수한 이산화탄소의 초임계 용매로써 탈착한 wool grease를 HPLC를 사용하여 분석한 결과를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 여기서 사용된 col-

Table 1. Values of  $k_1$  and  $k_2$  in eq. (3)

Press. [MPa]	Solvent	Concentration [mol%]	$k_1 \times 10^3$ [kg/m <sup>3</sup> sec]			$k_2 \times 10^5$ [1/sec]		
			313.2 K	323.2 K	333.2 K	313.2 K	323.2 K	333.2 K
15	CO <sub>2</sub> + B	0.6	−1.766	—	−1.788	4.321	—	2.642
		1.7	−1.226	—	−1.254	4.296	—	3.051
		4.4	−0.815	−0.873	−0.837	7.188	3.958	3.269
	CO <sub>2</sub> + H	0.6	—	−3.580	—	—	4.109	—
		1.7	—	−2.492	—	—	4.428	—
		4.4	—	−2.065	—	—	5.462	—
	CO <sub>2</sub> + M	1.7	—	−2.605	—	—	4.253	—
		4.4	—	−2.387	—	—	4.848	—
		25	CO <sub>2</sub> + B	0.6	−1.760	−1.726	—	8.569
1.7	−1.282			−1.289	−1.376	10.205	8.456	6.355
4.4	−0.404			−0.415	−0.399	10.991	9.752	9.367
CO <sub>2</sub> + H	0.6		—	−1.935	—	—	7.219	—
	1.7		—	−1.688	—	—	7.380	—
	4.4		—	−1.632	—	—	9.672	—
CO <sub>2</sub> + M	1.7		—	−2.472	—	—	8.820	—
	4.4		—	−1.752	—	—	9.960	—
	35		CO <sub>2</sub> + B	0.6	−2.142	—	—	14.529
1.7		−1.472		−1.581	−1.552	14.551	10.688	11.454
4.4		—		—	−1.003	—	—	15.521
CO <sub>2</sub> + H		0.6	—	−2.923	—	—	10.485	—
		1.7	—	−2.672	—	—	11.005	—
		4.4	—	−2.405	—	—	14.400	—
CO <sub>2</sub> + M		1.7	—	−2.962	—	—	11.559	—
		4.4	—	−1.731	—	—	11.848	—

B: Benzene, H: n-Hexane, M: Methylacetate

Fig. 7. HPLC chromatogram of desorbed wool grease by supercritical CO<sub>2</sub> at 15 MPa, 313.2 K ( $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub>, 250 mm  $\times$  4.6 mm, 1.0 ml/min, UV 258 nm, acetonitrile/tetrahydrofuran = 5/1).Fig. 8. HPLC chromatogram of desorbed wool grease by supercritical CO<sub>2</sub> at 35 MPa, 313.2 K ( $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub>, 250 mm  $\times$  4.6 mm, 1.0 ml/min, UV 258 nm, acetonitrile/tetrahydrofuran = 5/1).

umn은 reverse-phase column인  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub>(Water Assoc., Framingham, MA)이며, 용매는 5 : 1의 acetonitrile과 tetrahydrofuran의 혼합용매를 사용하였다. 이

결과를 비교하면 313.2 K에서 초임계 상태의 순수한 이산화탄소를 사용하여 15 MPa의 압력에서 탈착된 wool grease의 chromatogram에는 비교적 저분자량의 성분이,

또한 35 MPa의 압력에서 탈착된 wool grease의 chromatogram에는 고분자량의 성분이 나타남을 볼 수 있다. 이것은 초임계 유체의 탈착조건에 따라 wool grease의 성분을 적당히 분획할 수 있다는 것을 암시한다.

#### 4. 결 론

유동형 초임계 추출 장치에서 초임계 상태의 이산화탄소에 benzene, n-hexane, methylacetate와 같은 유기 용매를 cosolvent로 소량 첨가한 혼합용매를 사용하여 313.2, 323.2, 333.2 K의 온도와 15-35 MPa 압력 범위에서 양모의 wool grease를 탈착하는 실험을 실시한 결과를 정리하면 다음과 같다.

(1) Cosolvent의 일정한 농도에서는 benzene을 cosolvent로 사용한 경우가 n-hexane과 methylacetate를 사용한 경우보다 큰 탈착율을 나타내었으며 n-hexane과 methylacetate의 경우는 탈착율이 거의 비슷하였다.

(2) 순수한 이산화탄소로 탈착할 때 보다 소량의 cosolvent를 첨가한 혼합용매를 사용하여 탈착할 때 탈착율은 현저하게 증가되었으며, 어느 cosolvent의 경우도 cosolvent의 농도가 증가할수록 탈착율은 증가하였다.

(3) 일정온도에서는 추출 압력이 증가할수록 wool grease의 탈착율은 증가하며 일정 압력에서는 온도가 낮을수록 탈착율이 증가되지만 탈착율에 미치는 영향이 압력의 영향만큼 크지 못하였다. 또한 온도에 대한 용해도의 cross-over 현상이 탈착율에 영향을 미침을 알 수 있었다.

(4) 313.2 K, 35 MPa에서 benzene의 농도가 4.4 mole%인 경우에 탈착율이 가장 높았으나 wool grease의 탈착율은 양모의 카딩공정과 제직성을 고려하여 95-96%의 탈착율이 적당하므로 313.2 K와 25-35 MPa의 압력 범위에서 benzene 농도 1.7 mole%의 용매로 추출할 때가 가장 적합한 실험조건이다.

(5) 탈착속도 모델로부터 계산된 탈착율과 측정된 탈착율은 평균 2% 이내에서 잘 일치되었으며, 일정한 유량에서 탈착 속도정수  $k_1$ 은 온도에 무관하며 일정한 압력과 cosolvent의 농도에서 거의 일정하였으나  $k_2$ 는 탈착율이 클수록 증가되는 경향이 있었다.

(6) 초임계 유체의 추출 조건에 따라 wool grease성분의 분획이 가능함을 HPLC의 분석으로 확인되었다.

#### 사용기호

- C : concentration of wool grease [ $\text{kg/m}^3$ ]  
 $C_e$  : exit concentration of wool grease [ $\text{kg/m}^3$ ]  
 $k_1$  : desorption rate constant [ $\text{kg/m}^3 \cdot \text{sec}$ ]  
 $k_2$  : desorption rate constant [ $1/\text{sec}$ ]  
L : fixed bed length of extractor [m]  
 $P_c$  : critical pressure [MPa]  
S : loaded wool grease on greasy wool [ $\text{kg/m}^3$ ]  
 $S_0$  : initially loaded wool grease on greasy wool [ $\text{kg/m}^3$ ]  
t : time [sec]  
 $T_c$  : critical temperature [K]  
U : superficial velocity of solvent in the extractor [m/sec]  
 $\varepsilon$  : void fraction [-]

#### 참고문헌

- Kim, J. D., Lee, Y. Y. and Chun, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 386(1988).
- Recasens, F., McCoy, B. J. and Smith, J. M.: *AIChE J.*, **35**, 951(1989).
- Brady, B. O., Kao, C. P. C., Dooley, K. M., Knopf, F. C. and Gambrell, R. P. P.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 261(1987).
- Dooley, K. M., Kao, C. P., Gambrell, R. P. and Knopf, F. C.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2058(1987).
- Roop, R. K. and Akgerman, A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1542(1989).
- Dobbs, J. M., Wong, J. M. and Johnston, K. P.: *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 303(1986).
- Dobbs, J. M., Wong, J. M., Lahiere, R. J. and Johnston, K. P.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 56(1987).
- Koo, B. S., Kim, J. C., Jeon, J. H. and Bae, H. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 491(1992).
- Lee, S. Y.: Master Dissertation, Yeungnam University, Feb.(1986).
- Hicks, C. P. and Young, G. L.: *Chemical Reviews*, **75**, 119(1975).
- Motiuk, K.: *JAOCs*, **56**, 91(1979).
- Motiuk, K.: *JAOCs*, **56**, 651(1979).