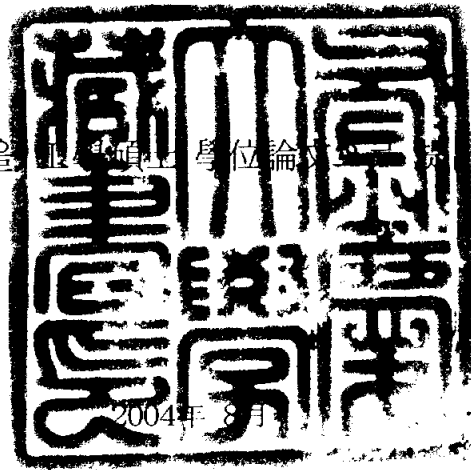


工學碩士 學位論文

초임계 이산화탄소에 의한
안식향산 유도체가 흡착된
입상 활성탄의 탈착 특성

指導教授 千 再 基

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함



釜慶大學校 産業大學院

化學工學科

李 楨 鎮

이 논문을 李楨鎭의 工學碩士 學位論文으로 認准함

2004年 6月

主 審 工學博士 周 昌 植



委 員 工學博士 千 再 基



委 員 工學博士 李 碩 熙



목 차

Abstract	iv
1. 서 론	1
2. 이 론	4
2.1 평형흡착	4
2.2 기본 개념	4
2.3 초임계 유체의 특성	5
2.4 초임계 유체추출의 장단점	9
2.5 초임계 유체추출의 응용	10
3. 실 험	12
3.1 탈착시료의 제조	12
3.2 사용 시약	12
3.3 실험 장치	13
3.4 실험 방법	15
3.5 분석 방법	15
4. 결과 및 고찰	17
4.1 평형흡착	17
4.2 탈착온도의 영향	20
4.3 탈착압력의 영향	28
4.4 초임계 이산화탄소 유량의 영향	35
5. 결 론	37
References	39

List of tables

Table 1. Typical physical properties of supercritical fluid	7
Table 2. Critical property data for some supercritical solvents ...	8
Table 3. Application areas for supercritical fluid extraction	11
Table 4. Properties of activated carbon used in experiment	12
Table 5. Analytical wave-length of adsorbates	16
Table 6. Freundlich constants and Freundlich isotherms	18

List of figures

Fig. 1. Phase diagram of pure carbon dioxide in the vicinity of the critical point.	6
Fig. 2. Experimental apparatus for desorption of activated carbon with supercritical carbon dioxide.	14
Fig. 3. Freundlich isotherms at 20°C.	19
Fig. 4. Effect of temperature on desorption of DNBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 8 MPa.	22
Fig. 5. Effect of temperature on desorption of DNBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 16 MPa.	23
Fig. 6. Effect of temperature on desorption of DHBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 8 MPa.	24
Fig. 7. Effect of temperature on desorption of DNBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 16 MPa.	25
Fig. 8. Effect of temperature on desorption of DMBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 8 MPa.	26
Fig. 9. Effect of temperature on desorption of DMBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 16 MPa.	27
Fig. 10. Effect of pressure on desorption of DNBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 35°C.	29
Fig. 11. Effect of pressure on desorption of DNBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 55°C.	30
Fig. 12. Effect of pressure on desorption of DHBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 35°C.	31
Fig. 13. Effect of pressure on desorption of DHBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 55°C.	32
Fig. 14. Effect of pressure on desorption of DMBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 35°C.	33
Fig. 15. Effect of pressure on desorption of DMBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 55°C.	34
Fig. 16. Effect of supercritical carbon dioxide flow rate on desorption of DMBA from activated carbon at 55°C and 16 MPa.	36

Desorption Characteristics of Granular Activated Carbon
Loaded with Substituted Benzoic Acids by
Supercritical Carbon Dioxide

Jung-Jin Lee

Department of Chemical Engineering
Graduate School of Industry
Pukyong National University

Abstract

Desorption characteristics of substituted benzoic acids from activated carbon with supercritical carbon dioxide was studied experimentally and theoretically.

Experiments were carried out at pressure of 8 Mpa ~ 16Mpa and temperature 35°C ~ 55°C.

The main purpose of this study is to obtain the desorption rate of substituted benzoic acids from activated carbon with supercritical pressure, adsorption exposure time, flow of supercritical carbon dioxide and substituted benzoic acids loading.

The experimental results are as follows:

1. At constant temperature, higher is favorable to desorb substituted benzoic acids from activated carbon having the same adsorption history such as adsorption exposure time and substituted benzoic acids loading.
2. At constant pressure, higher temperature at 16 Mpa and lower temperature at 8 Mpa were favored, showing that solubilities of substituted benzoic acids in supercritical carbon dioxide play an important role in desorbing substituted benzoic acids.
3. There exist some irreversible substituted benzoic acids adsorbed in activated carbon that cannot be desorbed with supercritical carbon dioxide under constant adsorption substituted benzoic acids was increased as the adsorption exposure time was longer.
4. In the case of flow rate effect of supercritical carbon dioxide, the experimental results showed that the desorption rate increased with an decrease in flow rate of supercritical carbon dioxide.

1. 서 론

초임계 유체(Supercritical fluid)를 이용한 추출 및 분리기술은 임계점 이상의 영역에서 수행되며 초임계 유체의 물리적 특성을 이용하여 혼합성분 중 특정 물질을 선택적으로 추출하는 새로운 분리기술[1~3]의 하나이다.

초임계 유체의 추출에 대한 연구는 1960년대 초기부터 독일소재의 Max Planck Institute를 중심으로 시작되어 1970년대부터 활발히 진행되었다. 1980년대에는 화학, 의약품, 생화학 및 에너지 관련공업 등의 응용분야에서 발전하게 되어, 용축상(액체, 고체)을 초임계 상태인 유체상으로 유도하여 분리하는 추출방법이 주목을 받게 되었다. 이 방법은 비휘발성이고 열역학적으로 불안정한 유기화합물을 분리, 회수하는 방법으로 이용되어 왔다[4~6].

최근까지 초임계 유체 추출기술과 관련된 공정으로 초임계 toluene을 사용하여 액화 석유로부터 저휘발성 성분의 추출을 행하였고[7], 또한 초임계 Propane은 잔류 중유로부터 아스팔트를 제거하는 용매로 이용되었다[8].

초임계 유체 추출법을 천연식품에 적용한 연구는 많다. 소맥, 옥수수, 채소씨, caraway, 박하, 겨자[9~14] 등으로부터 식물류의 추출, 청어유와 대두유로부터 DHA, EPA의 선택추출[15,16] 등이 있다. 현재 커피 열매에서 무카페인 커피제조[17]와 Hops로부터 맥주의 쓴맛 성분 추출[18]에 초임계 추출법이 상업적으로 이용되고 있다.

초임계 유체를 이용하는 공정은 추출 외에도 고분자 합성, 고분자 분별증류, 분자팽윤 및 다공성 고분자의 제조에 이용되고 있다[19~21]. 또 초임계 유체 원리를 이용하여 초임계 핵 형성 및 결정화에 의하여 분쇄 또는 미립자화가 어려운 유기화합물의 입도 분포를 조절하거나 미세 기공으로 이루어진 다공성 물질 내에 특정물질을 포집 시키는 수단 등에 관한 연구도 많이 보고되고 있다[22~26]. 특히 최근에는 공해물질이 흡착된 흡착제를 초임계 유체를 이용하여 재생[27,28]하며, 초임계 물의 산화반응 특성을 이용하는 연구[29] 등 초임계 유체를 공해방지기술에 이용하는 연구가 활발하다.

유독성, 공해성 물질이 흡착된 흡착제의 초임계 유체 재생에서 흡착제로써 많이 쓰이는 활성탄은 화학공업, 식품공업, 상수 및 용수처리, 하수 및 폐수 처리 등에서 필수적으로 사용되는 흡착제로 대량으로 사용하는 업소에서는 경제적인 이유로 대개 재생하여 사용하고 있다. 지금까지의 활성탄의 재생법으로는 열 재생법[30], 용매추출법[31], 화학반응법[32], 생물학적 재생법[33] 등이 알려져 있다. 특히 이 중에서도 현재 주로 사용되고 있는 방법은 열 재생법이지만 이 방법은 많은 에너지를 필요로 하고 산화와 마모에 의해 활성탄이 5~10%정도 손실되며 활성탄에 흡착된 유효성분을 재사용할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 또한 용매추출법은 재생속도가 느리고 한 번 사용한 용매는 다시 정제해야 하며 활성탄에 약간의 용매가 남아 있는 단점이 있으며, 화학반응법이나 생물학적 재생법은 적용 범위가 극히 제한되는 단점이 있다. 최근 미국의 A.D. Little사에서는 초임계 이산화탄소를 사용하여 활성탄을 재생하는 새로운 고압재생법을 개발하여 상용화를 추진 중에 있다[34~36].

임계점 이상의 온도와 압력에 있는 초임계 유체는 기체와 액체의 물성을 절충한 특수한 물성을 나타내는데 밀도는 액체밀도에 가깝고 점도는 기체점도에 가까우며 확산계수는 액체의 확산계수보다 약 100배 정도 크게 나타난다. 일반적으로 용매의 용해력은 용매의 밀도와 밀접한 관계가 있기 때문에 액체와 같은 높은 밀도를 갖는 초임계 유체도 액체용매와 같이 액체나 고체를 용해하는 능력을 갖게 된다. 또한 초임계 유체의 점도는 액체에 비해 훨씬 작고 확산계수는 액체의 값보다 훨씬 크기 때문에 초임계 유체를 추출용매로 사용할 때 빠른 물질전달이 일어나 평형상태에 신속하게 도달한다. 이와 같이 초임계 유체는 용질에 대해 높은 용해력과 빠른 물질 전달 특성이 있기 때문에 활성탄에 흡착되어 있는 용질을 쉽게 탈착시킬 수 있다. 이때 활성탄 재생 시 주로 사용되는 유체는 임계온도가 31.1℃로 상온 부근이고 불활성이며 독성이 없고 가격이 저렴한 이산화탄소이다. 초임계 이산화탄소를 이용한 활성탄 재생법은 기존의 활성탄 재생법에 비해 에너지를 대폭 절감할 수 있고 활성탄의 손실이 거의 없으며 재생 후 용매로 사용된 이산화탄소에 의한 오염문제가 발생하지 않는 장점이 있다[37].

초임계 유체를 이용한 활성탄의 재생에 대한 연구로서 Defilippi[38]은 초임계 이산화탄소를 이용하여 살충제가 흡착된 활성탄의 재생을 연구하였다. 이들은 운전 온도와 압력이 각각 387K와 150 atm을 넘을지라도 초임계 유체를 이용한 재생 방법이 경제적임을 보였고, Freundlich 등온선을 사용한 국지적 평형 모델을 제안하여 실험 데이터를 설명하였다.

또한 Kannder와 Paulaitis[39]는 페놀에 의하여 오염된 활성탄을 초임계 이산화탄소로 탈착하는 연구에서 페놀은 활성탄에 강하게 흡착되어 열역학적인 이점이 있는 것으로 볼 수는 없으나 수분과 비싼 용매의 분리가 필요한 스팀 재생법을 대체할 수 있는 매력적인 방법이라 보고했다.

Recasens[40] 등은 초임계 유체에 의한 탈착에 있어서 분자내부확산과 물질 전달저항이 탈착속도에 영향을 끼친다고 보고하였으나, Erkey와 Akgerman[41]은 매우 낮은 Reynold수의 영역에서는 물질전달 저항을 무시할 수 있다고 밝혔다. Tan과 Liou[42~44]에 의하면 압력이 일정 값보다 클 때 최적온도가 존재함이 관찰되었으며, 이 값 이하에서는 온도가 증가함에 따라 재생 효율이 감소하였다. 이들은 활성탄내의 유기 화학물의 흡착 평형등온선과 유효 확산계수와 같은 기본적인 정보의 부족으로 인해 선형탈착 kinetics를 가정한 단일 매개변수 모델을 제안하였고 이는 실험 데이터와 잘 일치하였다.

본 연구에서는 활성탄에 흡착된 2,4-dinitrobenzoic acid(DNBA) 2,3-dihydroxybenzoic acid(DHBA) 및 2,3-dimethoxybenzoic acid(DMBA)을 초임계 이산화탄소를 이용하여 탈착시킬 때 탈착계의 온도와 압력 및 초임계 이산화탄소의 유량 등 공정변수가 탈착율에 미치는 영향을 고찰하였다.

본 연구에서 사용된 흡착질들은 안료와 염료공업의 정제공정에서 다량으로 배출되는 방향족 화합물들이다. 특히 이들 방향족 화합물의 대부분은 치환기가 2개 이상이며 그 독성 또한 매우 큰 특징이 있어 심각한 수질 오염을 야기시킨다. 이것들은 일반적으로 사용되는 수처리 방법인 활성오니법등 2차 처리로서는 근본적으로 제거가 곤란하므로 3차 처리 또는 고차처리의 필요성이 요구되고 있다. 고차처리법 중에서 활성탄에 의한 흡착처리법은 미량의 유기물을 제거하는데 가장 효과적이며 유용한 방법 중의 하나이다.

2. 이 론

2.1 평형흡착

등온에서 흡착제에 흡착되는 평형흡착량과 흡착질의 평형농도와의 관계를 나타낸 것이 흡착등온선이다. 평형흡착량은 일정한 액량에 대한 활성탄의 투입량 또는 초기농도를 변화시키면서 일정온도에서 평형에 도달될 때까지 흡착시킨 후 잔류농도를 측정하여 아래의 물질수지식으로 계산한다.

$$q_e = \frac{V_L(C_o - C_e)}{W_s} \dots\dots\dots (1)$$

여기서, q_e 는 활성탄입자내의 흡착질의 평형흡착량[mg/g], V_L 은 액량[L], C_o 는 흡착량의 초기농도[mg/L], C_e 는 평형도달 후 흡착량의 평형농도[mg/L]이며, W_s 는 활성탄의 투입량[g]이다.

등온흡착평형에서의 흡착질의 농도와 흡착량과의 관계는 Langmuir의 흡착등온식과 Freundlich 흡착등온식이 널리 적용되고 있으나 본 연구에서는 실험결과가 Freundlich 흡착등온식[45]에 잘 부합되었으므로 이를 사용하였다.

$$q_e = KC_e^{1/n} \dots\dots\dots (2)$$

여기서, q_e 는 평형흡착량[mg/g], C_e 는 평형농도[mg/L]이며 K 와 n 은 Freundlich 상수이다.

(2)식을 대수로 취하면 다음과 같이 표현된다.

$$\log q_e = \log K + 1/n \log C_e \dots\dots\dots (3)$$

따라서 q_e 와 C_e 는 양대수 좌표상에서 직선관계가 성립되고 그 직선의 기울기에서 n 값을 결정할 수 있으며, K 값은 $C_e=1$ 에서의 흡착량이므로 같은 기울기 값에서는 K 값이 클수록 평형흡착량이 크다.

2.2 기본 개념

초임계 유체 추출공정은 분리기술의 하나로 액상과 기상이 구분되지 않는 임계점보다 높은 영역에서 추출하는 공정이다. 따라서 상온 상압하에서 혼합

물질로부터 특정 성분을 분리하기 위하여 구성 성분의 용해도 차를 이용한 용매 추출법이나 흡수, 혼합 물질에 존재하는 성분의 비점차를 이용한 증류 등과 같은 재래식 추출공정과 다르다. 초임계 유체는 임계점 이상의 영역에 있는 유체로서 추출에 사용되는 유체의 압력이 기체 때보다 높은 밀도에서 추출공정이 수행되므로 농축기체추출이라고도 한다. 초임계 추출에서 용매의 용매력은 용매의 밀도에 의존하므로 추출공정에서 물리적 성질변화에 따른 초임계 유체의 상 거동에 대한 이해가 필요하다.

Fig. 1은 순수한 이산화탄소에 대한 온도를 매개 변수로 한 압력과 밀도변화에 따른 상 거동을 나타낸 것이다. 이산화탄소의 임계점은 임계온도 31.1°C , 임계 압력 73.8bar, 임계밀도 $0.468\text{g}/\text{cm}^3$ 의 값을 나타낸다. 이 임계점 부근에서는 물성이 크게 변화하는데 특히 밀도는 주어진 등온선에서 압력변화에 의존하므로 혼합물질로부터 용질을 용해하는 능력과 깊은 관계가 있다. Fig. 1에 나타낸 SCF(supercritical fluid)는 초임계 유체추출에 주로 적용되는 영역으로 환산온도(T_r), 환산압력(P_r), 환산밀도(ρ_r)는 각각 $T_r=(1.0\sim 1.4, 31\sim 92^{\circ}\text{C})$, $P_r=(0.8\sim 4, 28\sim 200\text{bar})$, $\rho_r=(0.5\sim 2, 0.24\sim 0.94\text{g}/\text{cm}^3)$ 이다.

이 영역에서는 압력이 온도변화에 의하여 밀도가 변해 혼합물질로부터 추출되는 용질의 추출효율 및 성분이 다르게 나타나므로 따라서 주어진 계의 조건에 따라 특정성분을 선택적으로 분리 할 수도 있다. 특히 초임계 유체에 대한 비휘발성 성분의 용해도는 유체의 밀도에 영향을 받을 수 있다.

그리고 NCL(near-critical liquid)은 초임계 유체영역 아래에 존재하는 임계점 부근에서의 추출공정으로 임계온도보다 낮은 온도에서 압력변화에 따른 유체의 밀도는 액체에 근접하는 값을 나타내며, 추출속도가 낮은 이 영역에서의 추출은 천연물질로부터 비휘발성 성분을 추출하는데 응용된다[46~48].

2.3 초임계 유체의 특성

초임계 유체를 이용하는 추출법은 시료로부터 특정성분을 선택적으로 추출하면서 추출속도를 높이고 유효성분을 손상 없이 분리할 수 있는 특성을 지니고 있다. 초임계 유체는 액체 유기용매와 마찬가지로 비휘발성 물질을 미

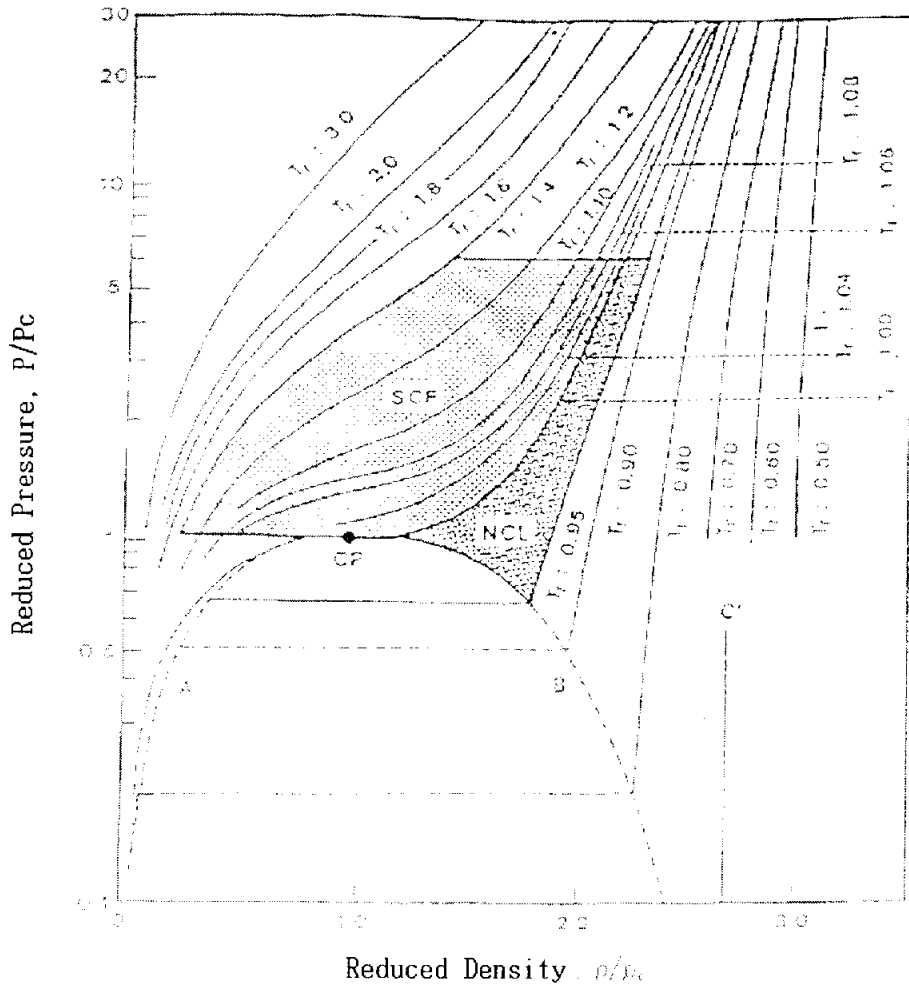


Fig. 1. Phase diagram of pure carbon dioxide in the vicinity of the critical point.

SFC : supercritical fluid region, NCL : near-critical liquid region

CP : critical point, P_c : critical Pressure, ρ_c : critical density

Tr : reduced temperature, A : boiling-point, B : dew point curve

C : normal liquid density

교적 낮은 온도에서 용해시키는 특수한 전달 물성치인 밀도, 점도 및 확산계수를 갖고 있어 시료로부터 특정성분을 선택적으로 추출할 수 있으며, 또한 용질을 함유하고 있는 시료 내부에 용이하게 침투할 수 있고 유체의 이동속도가 빨라 추출물을 함유한 유체가 이동될 때 압력강하가 작다.

Table 1은 초임계 유체, 기체 그리고 액체의 물성치를 비교한 값이다.

Table 1. Typical physical properties of supercritical fluid

Property	Phase		
	Gas	SCF	Liquid
Density(g/cm ³)	$(0.6\sim2.0) \times 10^{-3}$	0.2~0.9	0.6~1.6
Diffusivity(cm ² /s)	0.1~0.4	$(0.2\sim0.7) \times 10^{-3}$	$(0.2\sim2.0) \times 10^{-5}$
Viscosity(cps)	$(1\sim3) \times 10^{-3}$	$(1\sim9) \times 10^{-2}$	0.2~0.3

이와 같이 초임계 유체는 기체와 액체의 중간 성질인 독특한 물성이다. 초임계 유체의 점도는 액체에 비해 작고 확산계수는 액체의 값보다 크기 때문에 초임계 유체를 추출용매로 사용할 때 빠른 물질전달이 일어나 평형상태에 신속하게 도달한다[49]. 이와 같이 초임계 유체는 상온 상압에서의 기체나 액체보다 용질의 용해력이 높고 빠른 물질전달 특성을 지니고 있다. 따라서 앞의 독특한 물성치들은 초임계 유체를 이용한 추출공정에서 추출효율을 증가시키는데 중요한 인자로서의 역할을 하고 있다.

초임계 유체로 사용되는 추출용매의 임계점은 추출 대상 물질의 선택과 추출 공정의 설계에 중요한 요인이 된다. 분자의 크기 및 극성이 다른 초임계 추출용매들에 대한 임계점을 Table 2에 나타내었다. 그 중 이산화탄소는 초임계 추출용매로서의 여러 가지 장점을 지니고 있어 가장 많이 사용되고 있다. 이산화탄소는 비극성물질이기 때문에 소수성 물질인 ester, alcohol, aldehyde, ketone류 추출에 적용될 수 있다. 극성물질을 추출할 경우 공비첨가제를 사용하여 이산화탄소의 용해력을 증진시키고 선택성을 변화시킬 수 있어 초임계 이산화탄소에 물을 공비첨가제로 사용하여 caffeine, nicotine,

pyridine 같은 화합물을 추출할 수 있다[50~52].

초임계 유체추출의 용매중 이산화탄소는 무독성이고 무균성이며 불연성이어
서 폭발의 위험이 없고 경제적이다. 특히 초임계 이산화탄소는 용질과 용매
의 분리가 용이하여 초임계 유체추출의 용매로 가장 많이 사용되고 있다.

Table 2. Critical property data for some supercritical solvents

Substance	Critical		
	Temp (K)	Pressure (bar)	Density (g/cm ³)
Methane	190.6	46.0	0.162
Ethylene	282.4	50.3	0.218
Chlorotrifluoromethane	302.0	39.2	0.579
Carbon dioxide	304.2	73.8	0.468
Ethane	305.4	48.8	0.203
Propylene	365.0	46.2	0.233
Propane	369.8	42.2	0.217
Ammonia	405.6	113.0	0.235
Diethyl ether	467.7	36.4	0.265
n-Pentane	459.6	33.7	0.237
Acetone	508.1	47.0	0.278
Methanol	512.6	80.9	0.272
Benzene	562.1	48.9	0.302
Toluene	591.7	41.1	0.292
Pyridine	620.0	56.3	0.312
Water	627.3	220.3	0.322
Xenon	289.7	58.4	1.113

초임계 유체공정은 목적성분을 추출하는 과정과 목적성분을 회수하는 분리
과정으로 이루어진다. 추출단계에서는 시료와 초임계 유체용매가 서로 밀접
하게 접촉하여 시료 중의 가용성분이 초임계 유체로 용해된다. 추출단계에서
나온 용질을 함유하고 있는 초임계 유체는 분리단계에서 용질과 분리된다.

분리된 초임계 유체는 압력과 온도가 다시 조정되어 추출단계로 재순환되거나 배출된다. 추출단계에서는 실험조건(온도, 압력)을 조정함으로써 초임계 유체의 용해력을 변화시켜 시료중의 특정성분을 선택적으로 추출할 수 있다. 마찬가지로 분리단계에서도 실험조건을 변경하여 추출물의 성분을 분류할 수도 있다. 온도변화를 이용한 분리공정이 압력변화를 이용하는 분리공정보다 에너지 절약면에서는 기대성이 있으나, 대체로 열변화에 약한 천연식품이나 의약품에 응용시 온도변화에 의한 분리방법은 주요한 성분들의 손실을 초래할 수 있으므로 압력변화에 의한 분리조작이 더욱 널리 이용되고 있다.

2.4 초임계 유체추출의 장단점

비휘발성 용질이 초임계 유체로 이동하는 현상을 용질분자가 고밀도 응축상으로부터 저밀도 팽창상인 초임계 유체로 이동하는 증발현상이라고 볼 수 있고, 또 한편으로는 용질과 용매간의 상호작용에 의한 용해현상이라고 볼 수 있다. 이와 같이 초임계 유체추출 기술은 증류와 용매추출의 원리가 같이 적용되는 복합기술의 성격을 갖고 있는 까닭에 여러 가지 독특한 장단점을 갖는다.

먼저 초임계 유체추출의 장점을 살펴보면 첫째, 압력과 온도의 조작에 의해 고밀도 상태에서 저밀도 상태의 어떤 조건설정도 가능하기 때문에 분별증류, 분리 등의 선택성이 뛰어나서 고순도의 제품을 얻을 수 있고, 초임계 상태의 혼합기체로부터 추출용매와 추출된 용질의 분리조작이 간단하다. 둘째, 초임계 추출공정이 비교적 낮은 온도에서 수행되기 때문에 열변성 물질 추출 시 매우 유용하고, 에너지나 장치비의 소모가 큰 증류나 추출과 같은 분리조작이 필요치 않다. 셋째, 식품 및 의약품에 응용시 추출용매로서 탄산가스와 같은 무독성 물질을 이용하므로 최종제품에 인체에 해로운 불순물이 없고, 사용되는 추출용매들은 일반적으로 저장이 용이하고 값싸게 구입할 수 있다. 넷째, 잔존용매가 없는 정제물을 얻을 수 있고 환경을 오염시키지 않는 무공해 공정이 가능하다. 다섯째, 초임계 유체의 점도가 작으므로 시료에의 침투성이 좋아서 추출효율이 높으며, 또한 확산계수가 크므로 추출속도가 빠르며

피추출물질과 친화력이 강한 물질을 첨가함으로써 추출대상물의 용해도가 증대시켜 추출효율을 높일 수 있다. 여섯째, 초임계 유체의 용해력을 조절하여 추출물을 분별증류 할 수 있다. 따라서 화학적 성질과 휘발도가 유사한 성분도 용이하게 분리할 수 있다. 일곱째, 증기압이 낮은 유기화합물, 고분자 화합물의 추출분리가 가능한 장점이 있다.

그러나 초임계 유체추출의 단점을 살펴보면 첫째, 고압에서 plant를 작동시켜야 하므로 시설비 및 유지비가 많이 든다. 둘째, 용해도와 상평형에 대한 data가 부족하다. 그 밖에 다른 추출법이 갖지 못한 여러 가지 광범위한 조건하에 있음에도 불구하고 상용화가 많이 이루어지지 못한 근본적인 이유는 광범위한 조건하에서 여러종류의 물질들과 관련지어진 초임계 상태의 제반 data가 부족하기 때문이다.

2.5 초임계 유체추출의 응용

초임계 유체추출 기술에 관한 관심이 높아지고 연구가 활발해짐에 따라 본 기술의 응용분야까지 연구가 확대되었다. 초임계 유체추출기술의 응용분야를 Table 3에 나타내었다. 초임계 유체기술은 고도의 물질분리기술로서 의약, 식품, 향료 등과 같은 정밀화학공업, 석유화학, 에너지산업등 응용범위가 넓은 뿐 아니라 화학반응의 매체로서 고분자 물질의 정제, 초임계 유체 크로마토그래프 등으로 응용분야가 확대되고 있다.

Table 3. Application areas for supercritical fluid extraction

Chemical and Food Industry	Fractionation polymer Porous polymer Swell polymers Chemical fiber Chemicals from coals, metals isotopes, alcohols Spice extratcts Lectihin Fat free proteins Vegetable fats and oils Animal fats Aromas and essences(coffee, tea, hops) Natural coloring substances(paprika) Aroma transfer Catalyst treatment Active - carbon treatment Fat refining (deacidification) Reduction of alcohol in beverages
Pharmacy	Alkaloids Sterines Antibiotics
Recycling of Residue	Used oils Polymers wastes

3. 실험

3.1 탈착시료의 제조

본 연구에서 사용한 활성탄은 미국 Aldrich Chemical사 제품이며, 제조회사에서 제공한 물성을 Table 4에 나타내었다.

활성탄은 사용하기 전에 먼저 탈 이온수로 48시간 동안 끓이고 다시 탈 이온수로 3회 세척하여 활성탄내의 불순물을 완전히 제거한 후 100~110℃, 10mmHg에서 운전되는 진공건조기에서 충분히 건조시켜 흡착질의 흡착제로 사용하였다.

건조된 활성탄 일정량을 정확하게 칭량하여 농도를 아는 흡착질의 용액에 넣고 20±1℃로 유지되는 교반식 항온조에서 평형흡착에 도달하는데 충분한 시간인 48시간 동안 흡착시켰다. 흡착 후 흡착질 용액의 농도를 UV분광 분석기(Perkin Elmer, Lamda Bio 20)로 분석하여 활성탄에 대한 흡착질의 흡착량을 계산하였다.

흡착질이 흡착된 활성탄은 40~50℃, 660~760mmHg에서 운전되는 진공건조기에서 48시간 건조시킨 후 탈착시료로 사용하였다.

Table 4. Properties of activated carbon used in experiment

Raw material	Particle size (mesh)	Density (g/cm ³)	Iodine adsorption (mg/g)	Surface area (m ² /g)	Bulk density (g/cm ³)	Hardness (%)
Lignite	20~40	2.10	900~1,100	1,000	0.45~0.50	95

3.2 사용 시약

- 1) 2,4-DINITRO BENZOIC ACID (C₇H₄N₂O₆) : 이하 DNBA라 표시함
Switzerland Fluka Chemical. ASSAY > 90% HPLC.

2) 2,3-DIHYDROXY BENZOIC ACID ($C_7H_4O_4$) : 이하 DHBA라 표시함
Switzerland Fluka Chemical. ASSAY > 98%

3) 2,4-DIMETHOXY BENZOIC ACID ($C_9H_{10}O_4$) : 이하 DMBA라 표시함
Switzerland Fluka Chemical. ASSAY > 98%

3.3 실험 장치

초임계 이산화탄소에 의하여 활성탄에 흡착되어 있는 흡착질을 탈착시킬 때 탈착속도를 측정하기 위한 실험장치의 개요도를 Fig. 2에 나타내었다. 탈착속도실험 시 이산화탄소가 초임계 상태로 유지되어야 하므로 탈착장치는 최대 170 atm까지 사용할 수 있도록 모두 고압용 스테인레스강을 사용하였다.

이산화탄소 실린더는 이산화탄소가 액상으로 나올 수 있도록 dip tube형태의 실린더를 사용하였으며 이산화탄소 중 포함되어 있을지도 모를 고형불순물을 제거하기 위하여 line 필터를 설치하였고 이산화탄소의 역류를 막기 위해 체크 밸브를 설치하였다. 탈착탑의 가압은 플란저형 고압펌프(Milton Roy Co. Model, Milroyal B)에 의해 이루어졌고 펌프의 가동시 주입부의 공동화를 방지하기 위하여 저온항온조를 설치하였다. 탈착탑은 내경 4.6cm, 300mL 용량인 고압용 stainless steel을 사용하였고 흐름선은 1/4"와 1/8"의 stainless steel tube를 사용하였다. 액체 이산화탄소를 초임계 압력으로 변환시키는 고압 펌프는 5,000psi의 용량인 Milton Roy pump를 사용하여 탈착으로 유입되는 이산화탄소의 유량을 정량적으로 pumping하였고, 고압 상태인 탈착탑에 유입되고 유출되는 초임계 이산화탄소의 온도는 디지털 온도 측정장치로 측정하였으며, 탈착탑의 압력은 Heise압력계로 측정하였다.

고압펌프를 통과한 이산화탄소의 온도를 원하는 탈착온도로 맞추어 주기위해서 가열조를 설치하였다.

탈착탑의 압력은 2개의 역압 조정기(A Vemco Co. Model, BP-60)에 의해 일정하게 유지시켰으며, 탈착탑에서 추출물질을 용해한 초임계 이산화탄소와 추출물질을 분리하는 분리기에서 큰 압력변화로 야기되는 온도강하를 방지하기 위하여 마지막 역압조정기와 분리기 사이에 가열기를 설치하였다.

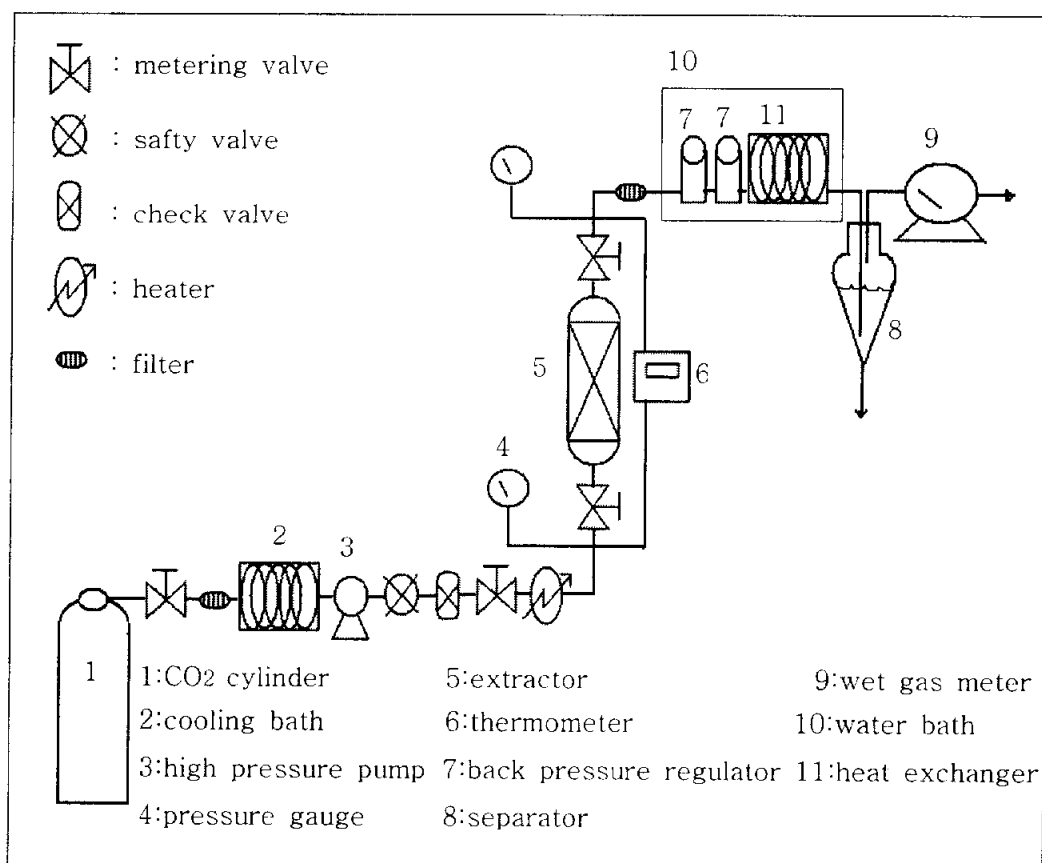


Fig. 2. Experimental apparatus for desorption of activated carbon with supercritical carbon dioxide.

3.4 실험 방법

실험에 사용된 초임계 탈착장치는 탈착의 크기를 변경할 수 있도록 제작되었다. 실험방법은 액화 이산화탄소를 cylinder로부터 냉각기(-20°C)를 통과시켜 이산화탄소 내에 존재하는 기포를 제거한 후 고압 plunger pump 에 의해 일정한 유량으로 유입시켜 장치내의 설정압력까지 가압하였다. 고압펌프로부터 추출탑에 유입되기 전에 추출용매로 작용하는 초임계 이산화탄소는 항온조에서 예열한 후 도입되며, 탈착탑 입구와 출구의 평균온도를 탈착온도로 결정하였다. 장치내의 전체 압력은 2개의 압력조절기를 부착시켜 순간 압력 변화로 인한 장치내의 탈착 조건변화를 방지하였으며, 고압펌프와 압력조절기 앞에 filter를 설치하여 탈착이 진행되는 동안 용매 이산화탄소와 고체 시료의 입자에 의해 장치내의 흐름이 중단되는 것을 방지하였으며, 안전밸브를 설치하여 장치내의 과잉압력을 제거하였다. 또한 실험 종료 후 장치내의 고압으로 인한 압력의 역류로 고압펌프의 손상 위험이 있으므로 이를 방지하기 위하여 고압펌프 출구에 check valve를 설치하였다.

초임계 이산화탄소는 탈착 내의 시료로부터 탈착물질을 탈착하여 낮은 압력 상태로 분리기에 유입되어 탈착물질과 이산화탄소를 분리하였으며 이때 이산화탄소는 wet gas meter에 의해 탈착 동안에 사용한 누적 CO_2 양을 측정하였다.

3.5 분석 방법

UV Spectrophotometer를 이용하여 각각의 흡착량 용액의 흡광도를 측정 후 직선방정식 검량선을 Table 5와 같이 하였다.

Table 5에서 각 흡착질이 직선관계가 성립하므로 흡착질의 흡광도를 측정하여 흡착질의 농도를 계산할 수 있다

Table 5. Analytical wave-length of adsorbates

Adsorbates	Adsorption wavelength (nm)	K	B	R**2
DNBA	310	73.112	3.223	0.9993
C B A	280	97.704	2.632	0.9997
DHBA	306	66.955	18.364	0.9995
DMBA	274	150.010	3.872	0.9998

4. 결과 및 고찰

4.1 평형흡착

입상활성탄에 흡착되는 안식향산 유도체의 평형흡착량을 구하기 위하여 안식향산 유도체의 수용액에 불순물을 제거시킨 입상활성탄을 정확하게 칭량하며 투입한 후 $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 로 유지되는 교반식 항온조에서 평형흡착에 도달되는데 충분한 48시간동안 흡착시켰다. 흡착이 평형에 도달한 후 평형용액의 농도를 측정하여 평형흡착량을 계산하였다.

평형흡착 실험결과의 데이터는 Freundlich 흡착등온식에 잘 부합되었다. Freundlich 흡착등온선은 $\log - \log$ 좌표의 y축에 평형흡착량을, x축에 평형용액의 농도를 플롯하면 얻을 수 있다.

본 실험에서 측정한 결과를 Fig. 3에 보인다. Fig. 3에서 Freundlich 흡착등온식의 지수 n 은 직선의 기울기값의 역수, 상수 K 는 평형농도가 1 mg/L에서의 흡착량으로부터 구할 수 있다.

Fig. 3에서 각 흡착질 농도가 증가함에 따라서 평형흡착량이 직선적으로 증가하고 있으므로 Freundlich 흡착등온식에 잘 부합됨을 알 수 있다.

평형흡착 실험에서 얻은 실험데이터를 최소자승법에 적용시켜 구한 Freundlich 흡착 등온식을 Table 6에 정리하였다.

일반적으로 액상흡착조작에서는 Freundlich 지수 n 값은 2이상이며, 상수 K 값은 클수록 평형흡착량이 크게 되어 흡착조작에 좋은 조건이 되므로 본실험에서 사용한 흡착질 중 DMBA, DHBA 및 DNBA는 흡착 조작으로 제거하는 것이 효율적임을 보여준다.

Table 6. Freundlich constants and Freundlich isotherms

Adsorbate	K	1/n	n	Freundlich isotherm
DNBA	15.75	0.446	2.242	$g_e = 15.75C_e^{0.446}$
DMBA	30.36	0.250	4.003	$g_e = 30.36C_e^{0.250}$
DHBA	15.71	0.406	2.460	$g_e = 15.71C_e^{0.406}$
CBA	2.52	0.677	1.478	$g_e = 2.52C_e^{0.677}$

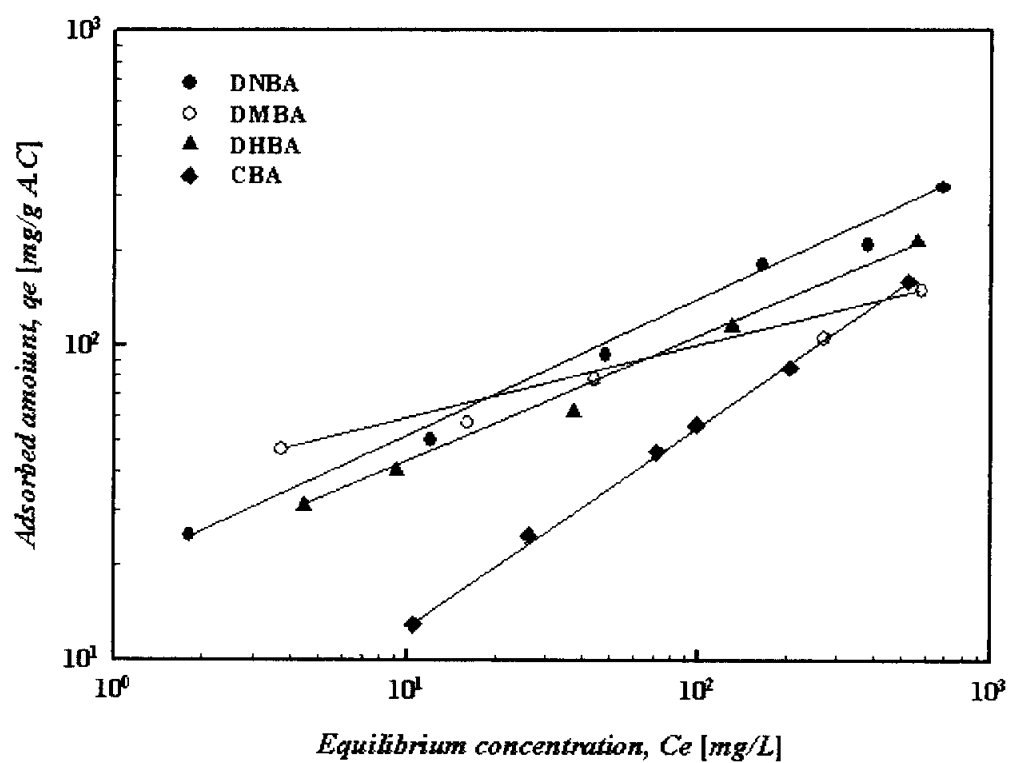


Fig. 3. Freundlich isotherms at 20°C.

4.2 탈착온도의 영향

탈착탑에 흡착질이 흡착된 탈착시료를 충전하고 초임계 이산화탄소를 통과시킬 때 탈착온도의 변화에 따른 탈착율의 변화를 Fig. 4 ~ Fig. 9에 나타내었다. 이때 흡착질의 탈착율은 다음식으로 계산하였다.

$$\text{Degree of desorption} = \left(1 - \frac{\text{Loading after desorption}}{\text{Initial adsorbate loading}}\right) \times 100 \dots (4)$$

Fig. 4를 보면 DNBA의 탈착율은 탈착압력이 8 MPa에서는 탈착온도가 35℃일 때가 55℃일 때보다 높게 나타내고 있다. 그러나 Fig. 5에서 보이는 바와 같이 탈착압력이 높은 16 MPa에서는 오히려 55℃일 때가 35℃일 때보다 탈착율이 높으며 탈착속도도 높게 나타나고 있다.

Fig. 6과 Fig. 7에서 보이는 DHBA의 온도변화에 대한 탈착율과 Fig. 8과 Fig. 9에서 보이는 DMBA의 탈착율의 온도의존성도 탈착압력이 8 MPa에서 16 MPa로 증가하면 탈착온도가 35℃일 때보다 55℃일 때가 탈착율이 높게 나타나는 역전현상을 나타내고 있다.

유사한 현상으로써 Van Leer와 Paulaitis[53]는 초임계 이산화탄소에 용해하는 페놀의 용해도를 보고하였는데 이 용해도가 위의 탈착율에 직접적인 영향을 미치는 것으로 고찰 하였다. 즉 10 MPa의 이산화탄소에 녹는 페놀의 용해도는 36℃일 때가 60℃일 때보다 크지만 반대로 15 MPa의 이산화탄소에는 60℃일 때가 36℃일 때보다 크게 나타나며 20 MPa에서는 용해도 차이가 더욱 크게 나타난다.

결과적으로 페놀에 대한 초임계 이산화탄소의 용해력이 활성탄과 페놀사이의 흡착력보다 커지게 되면 페놀이 탈착되기 때문에 페놀의 용해도가 증가하는 방향으로 탈착조건 변화하면 탈착율이 증가하는 것으로 해석하였다.

본 연구에서 관찰된 온도증가에 따른 탈착율의 역전현상도 이와 같은 이유인 것으로 사료된다.

또한 그림에서 나타난 것과 같이 탈착탑을 통과하는 초임계 이산화탄소를 계속 증가시켜도 탈착율이 100%에 미치지 못하고 있다. 탈착온도와 탈착압력이 높은 영역에서 탈착율은 DNBA는 64%, DHBA는 66%를 보이며, DMBA

가 74%의 가장 높은 탈착율을 보이고 있다.

이와 같은 현상은 활성탄내의 활성점 중에서 상대적으로 높은 에너지 준위를 갖는 surface oxide로 이루어진 활성점이 존재하여 이 활성점에 용질이 흡착될 경우 단순한 물리흡착이 아닌 화학흡착이 이루어지거나 촉매 반응이 일어나 초임계 이산화탄소에 의해서 탈착되지 않는 것으로 생각된다[54].

따라서 탈착계의 조작온도는 높을 때가 탈착율이 높게 나타나게 된다.

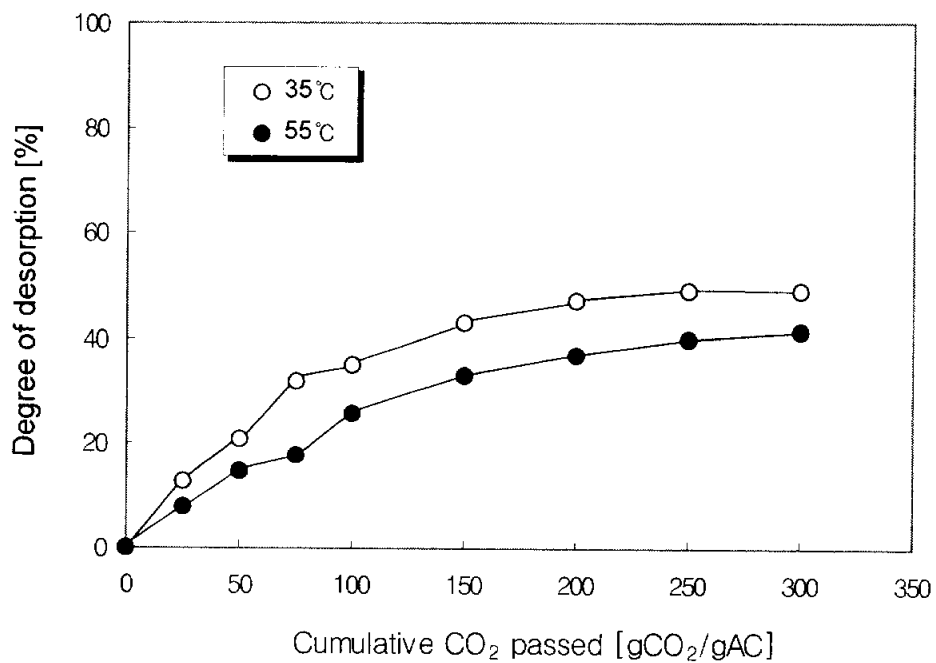


Fig. 4. Effect of temperature on desorption of DNBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 8 MPa.

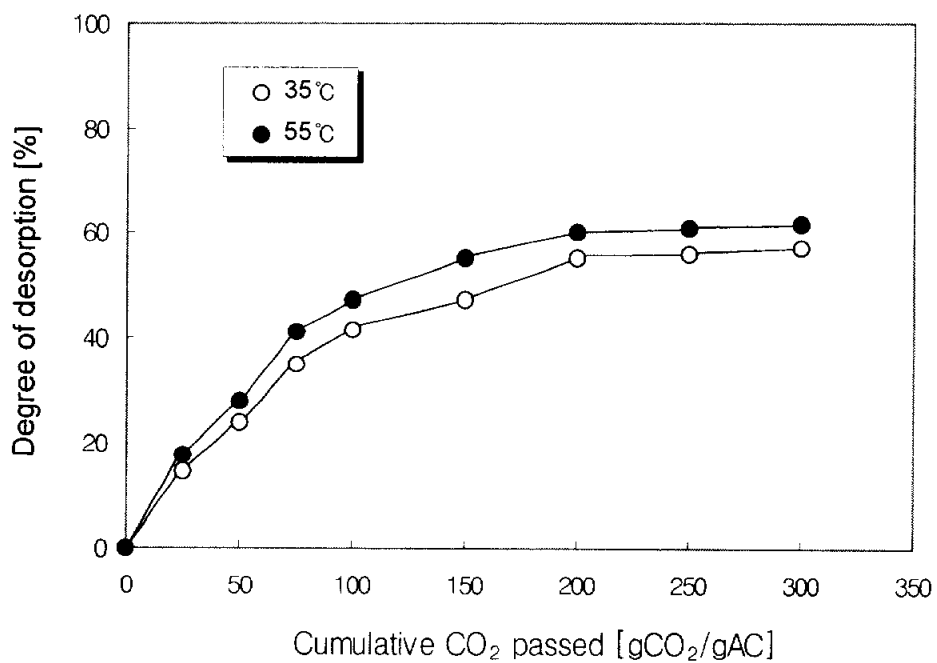


Fig. 5. Effect of temperature on desorption of DNBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 16 MPa.

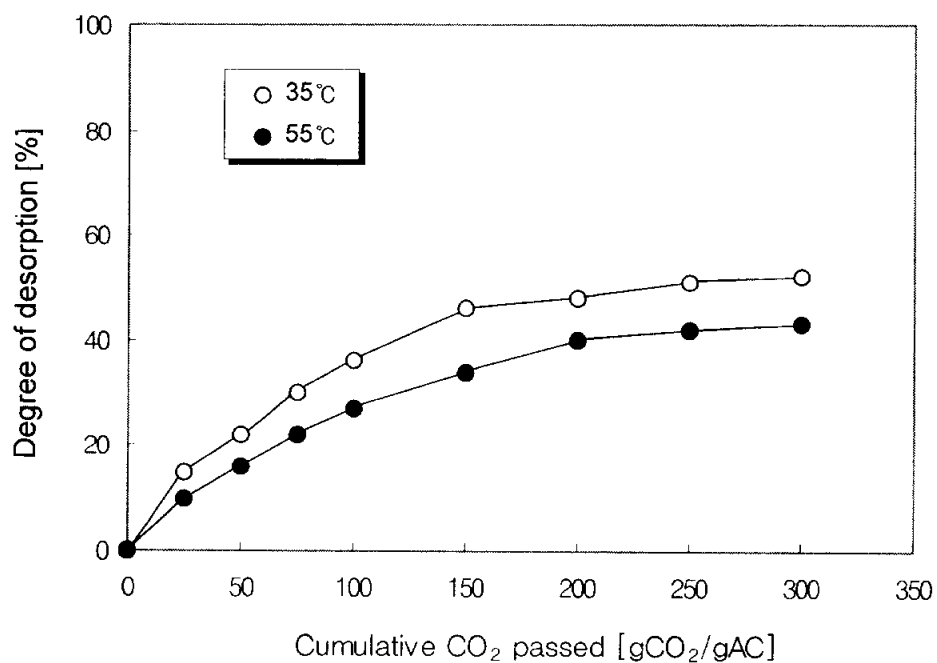


Fig. 6. Effect of temperature on desorption of DHBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 8 MPa.

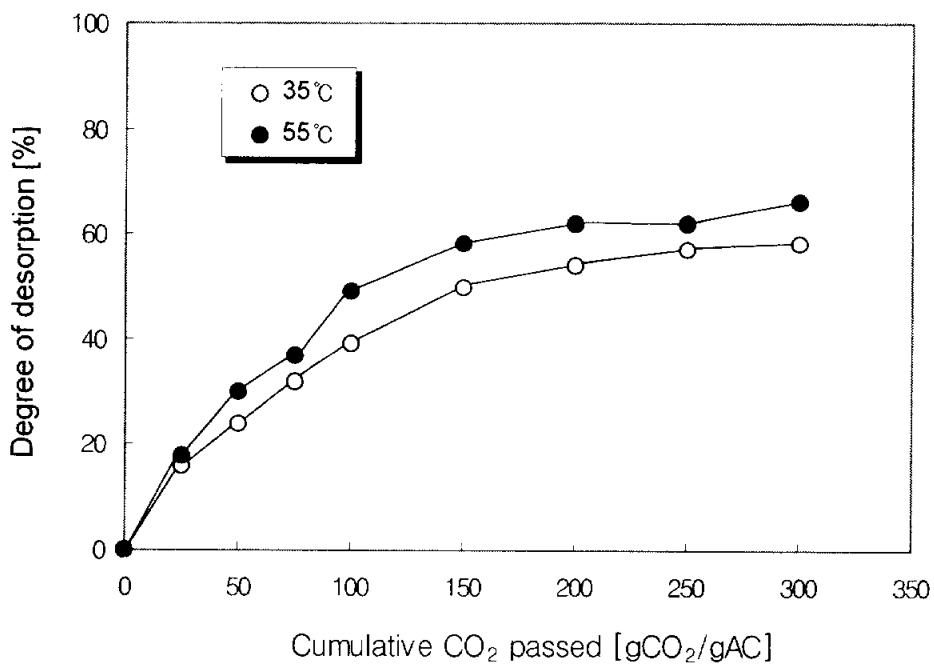


Fig. 7. Effect of temperature on desorption of DHBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 16 MPa.

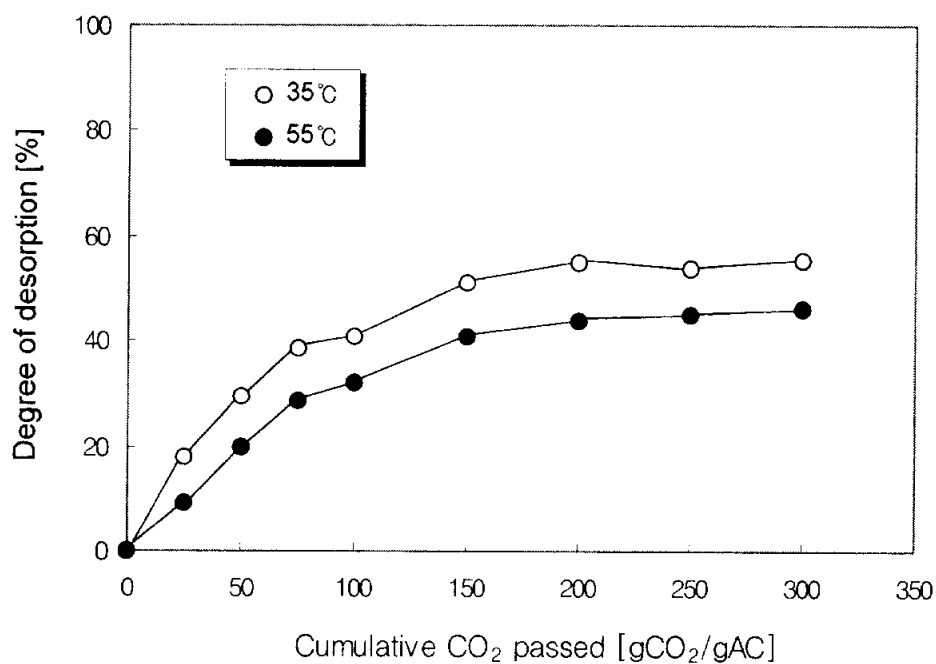


Fig. 8. Effect of temperature on desorption of DMBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 8 MPa.

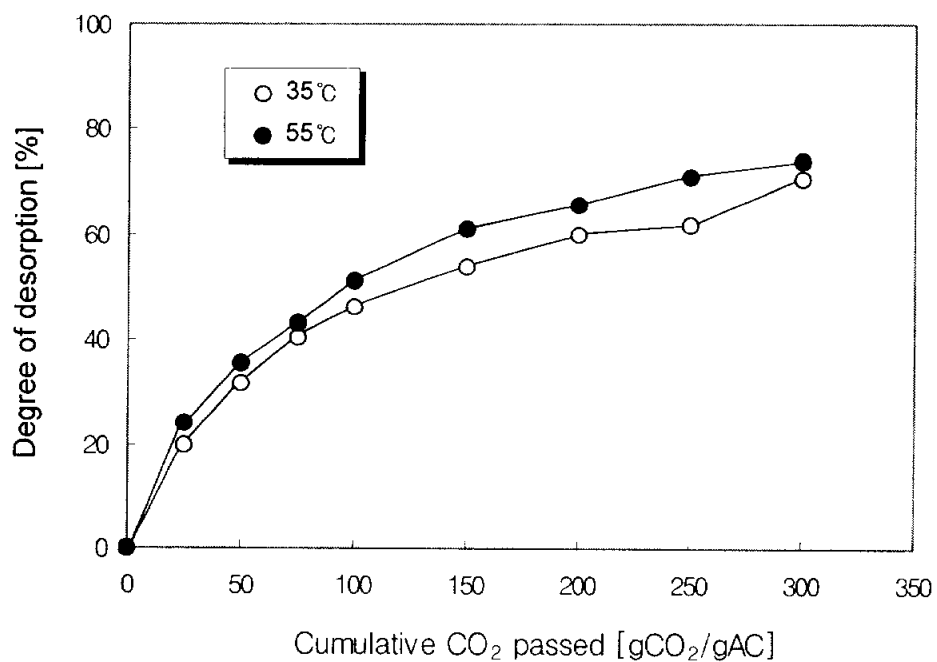


Fig. 9. Effect of temperature on desorption of DMBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 16 MPa.

4.3 탈착압력의 영향

초임계 이산화탄소를 이용하여 입상활성탄에 흡착된 DNBA, DHBA 및 DMBA를 탈착시킬 때 탈착온도를 35℃와 55℃에서 탈착압력을 8 MPa와 16 MPa로 변화시킬 때의 탈착율을 실험한 결과를 Fig. 10 ~ Fig. 15에 나타내었다.

Fig. 10에 나타난 바와 같이 DNBA의 탈착율은 탈착온도가 낮은 35℃에서는 탈착압력이 높을 때가 낮을 때보다 조금 높게 나타나고 있다. 그러나 Fig. 11에서 보이는 바와 같이 높은 탈착온도에서는 탈착압력이 높을 때 탈착율은 훨씬 크게 나타나고 있다. 이러한 현상은 DHBA와 DMBA에서도 Fig. 12 ~ Fig. 15에 나타난 바와 같이 대동소이한 현상으로 나타나고 있다. 따라서 같은 온도에서는 탈착압력이 높을 때 탈착율이 크며, 탈착 온도가 높아지면 탈착 압력이 증가 할수록 탈착율이 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

이것은 온도의 영향에서 고찰한 것과 마찬가지로 35℃일 때보다 55℃일 때 압력에 의한 초임계 이산화탄소에 녹는 안식향산 유도체의 용해도 차이가 훨씬 크기 때문으로 사료된다. 즉 탈착압력이 8 MPa에서 16 MPa로 증가함에 따라 확산계수와 점도 등 transport property가 흡착질의 탈착율을 낮추는 방향으로 작용하는데도 불구하고 탈착율이 증가하는 것은 8 MPa 및 15 MPa 압력에서 55℃ 이산화탄소의 밀도[55]가 0.2056 g/cm³에서 0.6551 g/cm³으로 증가하여 흡착질의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도의 증가폭이 이를 보상하고도 남기 때문으로 생각된다.

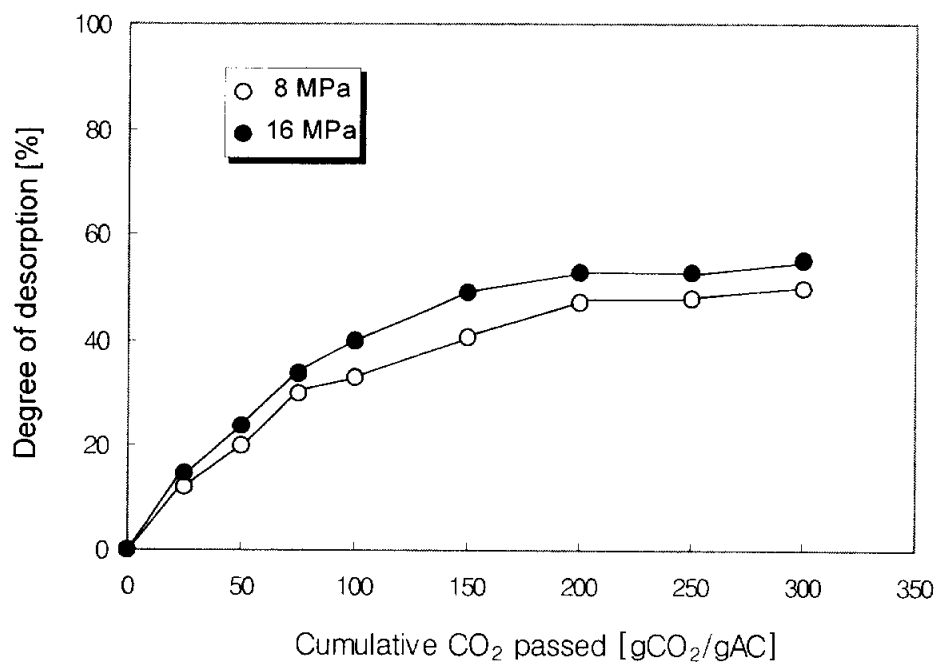


Fig. 10. Effect of pressure on desorption of DNBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 35°C.

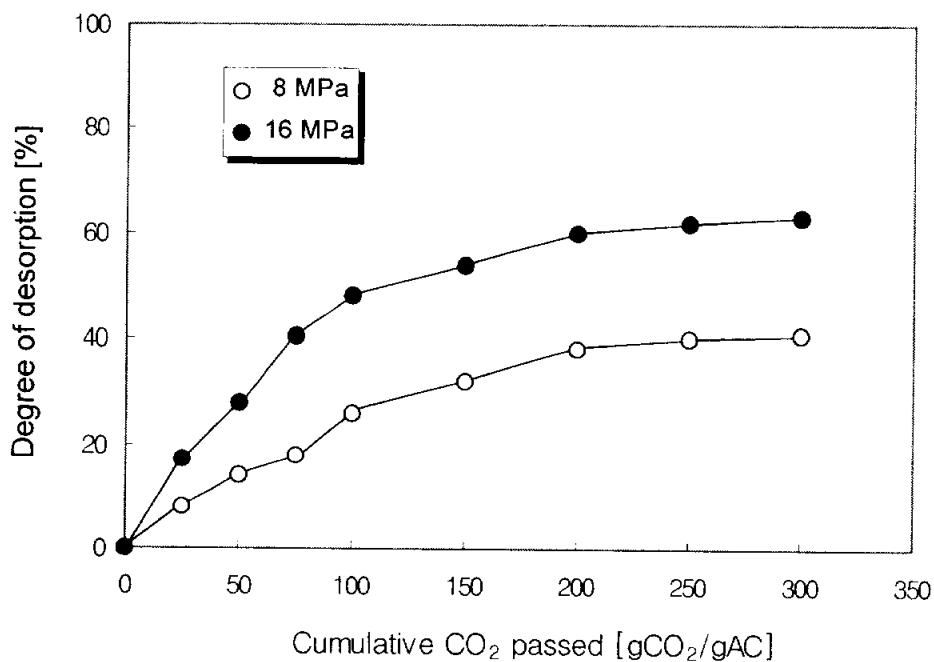


Fig. 11. Effect of pressure on desorption of DNBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 55°C.

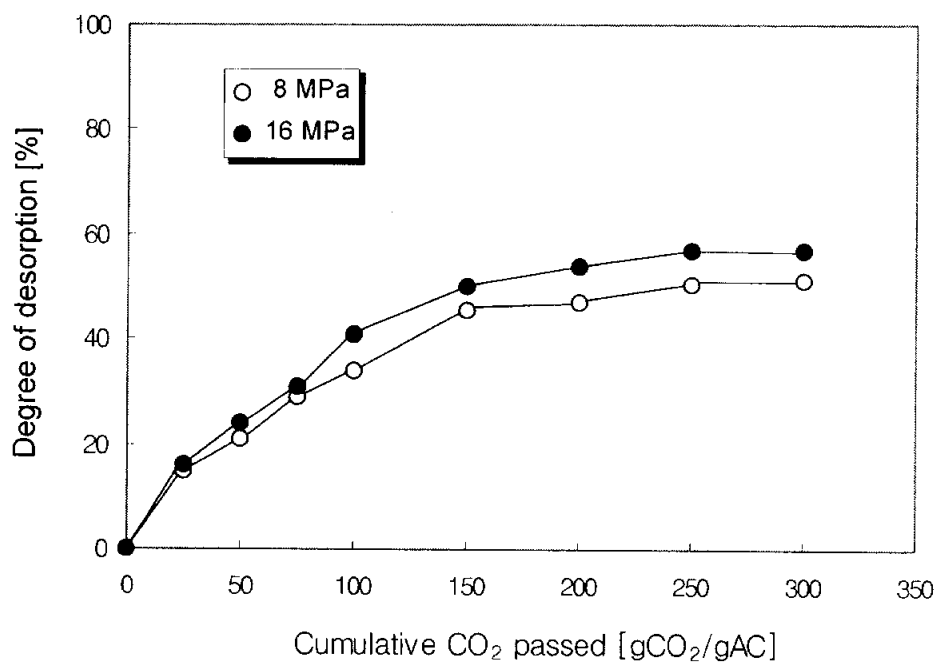


Fig. 12. Effect of pressure on desorption of DHBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 35°C.

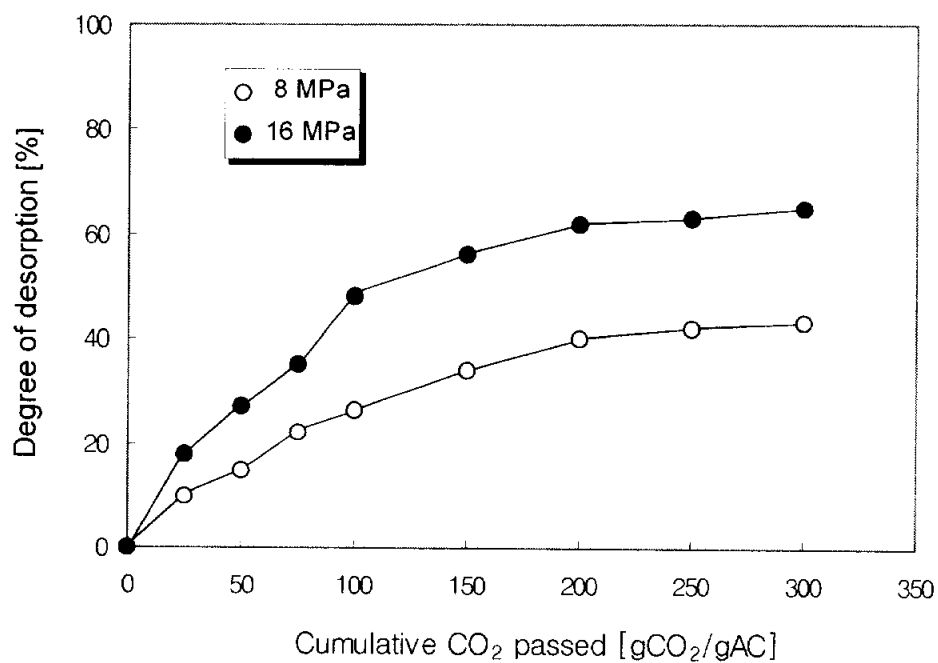


Fig. 13. Effect of pressure on desorption of DHBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 55°C.

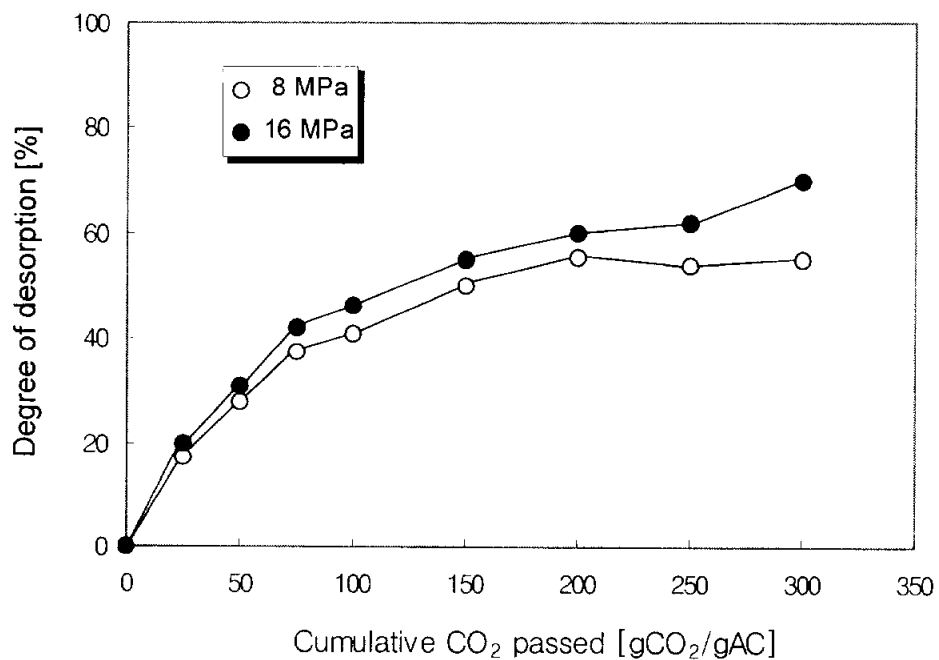


Fig. 14. Effect of pressure on desorption of DMBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 35°C.

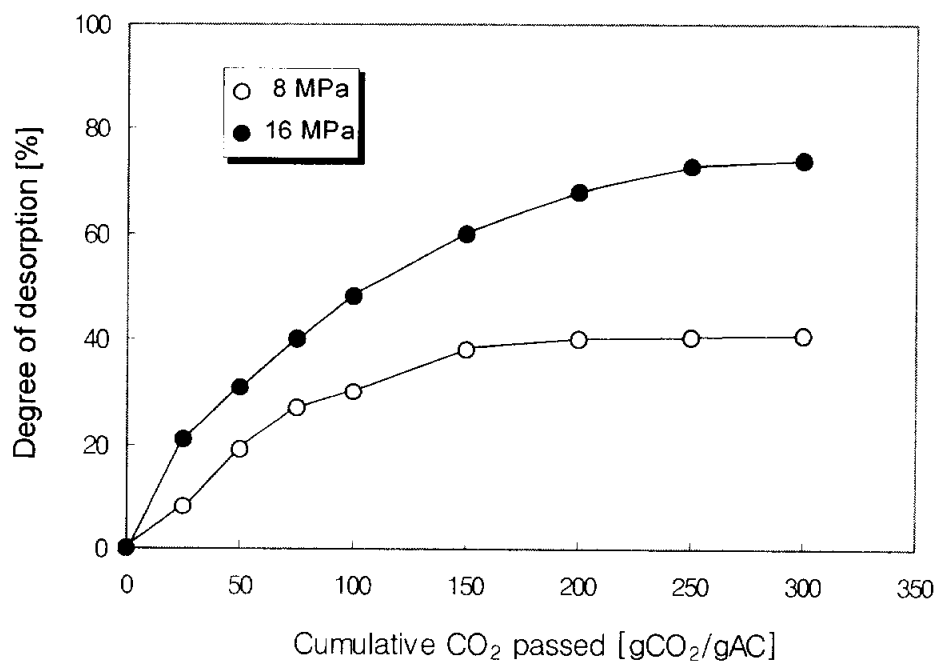


Fig. 15. Effect of pressure on desorption of DMBA from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 55°C.

4.4 초임계 이산화탄소 유량의 영향

DMBA의 탈착율에 미치는 초임계 이산화탄소 유량의 영향을 실험한 결과를 Fig. 16에 나타내었다.

Fig. 16에서 탈착초기에는 초임계 이산화탄소의 유량이 적을수록 활성탄과 초임계 이산화탄소 사이의 접촉시간이 길어지기 때문에 탈착율이 증가하고 있으나 이산화탄소의 소비량이 200 gCO₂/gAC 이상이 되면 탈착이 거의 평형에 도달하므로 초임계 이산화탄소의 유량의 영향이 크게 나타나지 않고 있다.

King 등은 초임계 유체 추출시 유체의 transport property는 기체의 값과 유사하고 밀도는 액체의 값과 유사하기 때문에 용질의 물질전달속도는 액상에서는 기상에서 보다 20배 이상 커진다고 보고하였다. 또 Defilippi [34] 등은 초임계 이산화탄소에 의하여 활성탄에 흡착된 alcohol를 탈착시킬 경우 물질전달속도가 매우 빨라서 국부평형이론을 적용시킬 수 있기 때문에 유량의 영향을 무시할 수 있다고 보고하였다. 그러나 흡착력이 약한 alcohol와는 달리 흡착능이 큰 DMBA의 경우는 유량에 따라서 탈착율이 변하기 때문에 물질전달속도를 고려하여야 할 것으로 생각된다.

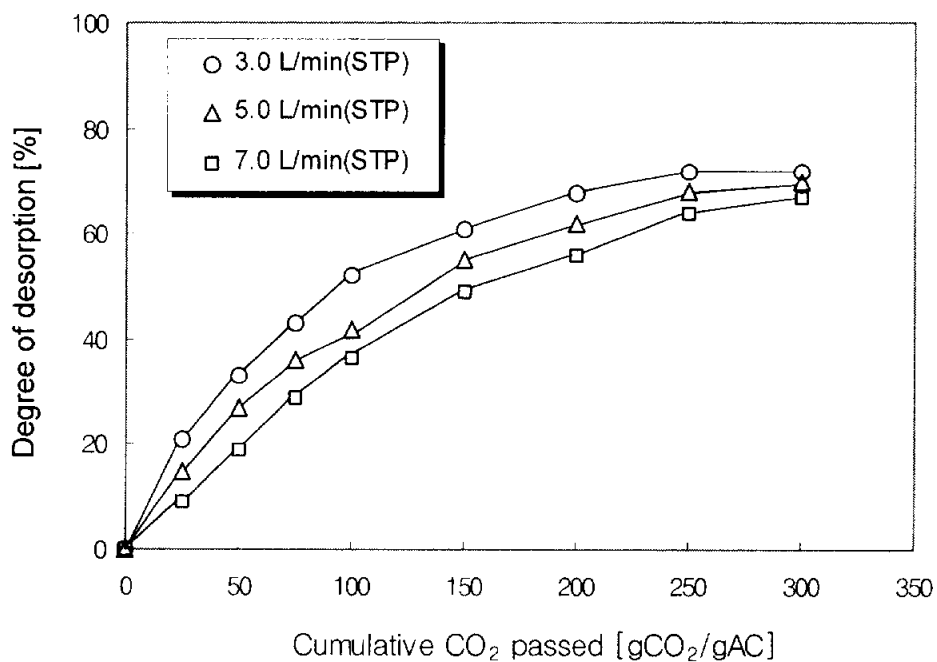


Fig. 16. Effect of supercritical carbon dioxide flow rate on desorption of DMBA from activated carbon at 55°C and 16 MPa.

5. 결 론

안식향산 유도체가 흡착된 활성탄을 초임계 이산화탄소를 이용하여 탈착시킬 때 탈착율에 미치는 공정 파라미터들의 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 20℃에서 DNBA, DHBA, DMBA 및 CBA를 흡착시킬 때 흡착시간 48시간 동안에 흡착평형에 도달하였으며, Freundlich 흡착등온식에 잘 부합되었다.
2. DNBA, DHBA 및 DMBA는 흡착조작으로 제거하는 것이 효율적임을 알았다.
3. 탈착압력이 8 MPa에서는 탈착온도가 낮을 때 탈착율이 높게 나타났으나, 탈착압력이 16 MPa로 증가하면 오히려 온도가 높아질 때 탈착율이 높게 나타나며, 또한 압력이 증가할수록 온도차이에 따른 탈착율의 차이도 크게 나타났다. 이러한 교차효과는 탈착압력이 증가하면 이동특성치는 탈착율을 감소시키는 쪽으로 작용하지만 압력증가에 따른 초임계 이산화탄소의 밀도 증가에 의한 용해도의 큰 증가에 기인하는 것으로 생각된다.
4. 일정온도와 압력에서 흡착이력이 같은 탈착시료로부터 흡착질을 탈착시킬 때 초임계 이산화탄소의 통과유량이 느릴 때 탈착율이 증가하였다.

Nomenclatures

C : initial concentration of solution [mg/L]

C_e : equilibrium concentration [mg/L]

W_s : mass of activated carbon [g]

V_L : volume of solution [L]

K : constant in Freundlich isotherm [-]

n : exponent in Freundlich isotherm [-]

g_e : equilibrium concentration on the adsorbents [mg/g]

References

1. E. Kiran and J. Sengers. "Supercritical Fluid-Fundamentals for Application", pp.33~64. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, Londen(1994)
2. M. A. McHugh and V. J. Krukonis, "Supercritical Fluid Extraction-Principles and Practice", 2nd ed., pp. 1~16, Butterworth-Heinmann, Boston(1994)
3. M. B. King and T. R. Bott, "Extraction of Natural Products using Near-critical Solvents", pp.34~36, 38~40, Blackie Academic and Professional, London(1993)
4. J. M. Dobbs, J. M. Wong, R. J. Lahiere and K. P. Johnston, "Modification of Supercritical Fluid Phase Behavior Using Polar Cosolvents", Ind. Eng. Chem. Res., 26(1), 56(1987).
5. J. M. Dobbs, J. M. Wong and k. P. Johnston, "Nonpolar Co-Solvents for solubility Enhancement in Supercritical Fluid Carbon Dioxide", J. Chem. Eng. Data, 31, 303(1986)
6. R. K. Roop and A. Akgerman. "Entrainer Effect for Supercritical Extraction of Phenol from Water", Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1542(1989).
7. N. P. Vasilakos and J. M. Smith : Ind. Eng. Chem. Proc. Dev., 24, 12(1985).
8. R. T. Kurnik, S. J. Holla, and R. C. Reid : J. Chem. Eng. Data, 26, 47(1981).
9. M. Taniguchi, T. Tsuji, M. Shibata and T. Kobayashi, "Extraction of Oils from Wheat Germ with Supercritical Carbon Dioxide", Agric. Biol. Chem., 49(8), 2367(1985).
10. D. D. Christianson, J. P. Friedrich, G. R. List K. Warner, E. B. Bagley, A. C. Sringfellow and G. E. Inglet., "Supercritical Extraction of

- Dry-Milled Corn Germ with Carbon Dioxide", J. of Food Science, 49, 229(1984).
11. K. D. Tilly, R. P. Chaplin and N. R. Foster, "Supercritical Fluid Extraction of the Triglycerides Present in Vegetable Oils", Separation Sci. and Techn., 25(4), 357(1990).
 12. H. Sovova, R. Komers, J. Kucera and J. Jez, "Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Caraway Essential Oil", Chem. Eng. Sci., 49(15), 2499(1994).
 13. M. Goto, M. Sato and T. Hirose, "Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide", J. of Chem. Eng. of Japan, 26(4), 401(1993).
 14. M. Taniguichi, R. Nomura, I. Kuima and T. Kobayashi, "Preparation of Defatted Mustard by Extraction with Supercritical Carbon Dioxide", Agric. Biol. Chem., 51(2), 413(1987).
 15. J. P. Friedrich, G. R. List and A. J. Heakin, "Petroleum-Free Extraction of Oil from Soybeans with Supercritical CO₂", JAOCS. 59(7), 288(1982).
 16. W. B. Nilsson, E. J. Gauglitz, J. K. Hudson, V. F. Stout and J. Spinelli, "Fractionation of Menhaden Oil EthylEsters Using Supercritical Fluid CO₂", JAOCS, 65(1), 109(1988).
 17. H. Peker, M. P. Srinivasan, J. M. Smith and B. J. McCoy., "Caffeine Extraction Rates from Coffee Beans with Supercritical Carbon Dioxide", AIChE J., 38(5) 761(1992).
 18. P. Hubert and O. G. Vitzthum, "Fluid Extraction of Hops, Spices and Tobacco with Supercritical Gases", J. of Applied Polymer Science, 30, 3911(1985).
 19. J. S. Chiou, J. W. Barlow and D. R. Paul, "Polymer Crystallization induced by Sorption of CO₂ Gas", J. of Applied Polymer Science, 30,

- 3911(1985).
20. J. J. Shim and K. P. Johnston, "Adjustable Solute Distribution between Polymers and Supercritical Fluids", *AIChE J.*, 36(7), 1097(1989).
 21. S. B. Lee, H. J. Kim and I. K. Hong, "Preparation of Porous Silicone Rubber using Supercritical Carbon Dioxide", *HWAHAK KONGHAK*, 34(4), 401(1996).
 22. P. G. Debenedetti, "Homogeneous Nucleation in Supercritical Fluids", *AIChE J.*, 36(9), 1289(1990).
 23. X. C. Zeng and D. W. Oxtoby, "Gas-liquid Nucleation in Lennard-Jones Fluid", *J. Chem. Phys.*, 94(6), 4472(1991).
 24. S. D. Ye, G. B. Lim and P. G. Debenedetti, "Formation of Microparticulate Protein Powders Using a Supercritical Fluid Antisolvent", *Biotech. and Bioeng.*, 41,341(1993).
 25. D. J. Dixon and K. P. Johnston. "Polymeric Materials Formed by Precipitation with a Compressed Fluid Antisolvent", *AIChE J.*, 39(1), 127(1993).
 26. K. Ohgaki, H. Kobayashi and T. Katayama. "Whisker Formation from Jet of Supercritical Fluid Solution", *J. of Supercritical Fluids*, 3(3), 103(1990).
 27. G. Madras, C. Erkey and A. Akgerman, "Supercritical Fluid Regeneration of Activated Carbon Loaded with Heavy Molecular Weight Organics", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1163(1993).
 28. C. S. Tan and D. C. Liou, "Supercritical Regeneration of Activated Carbon Loaded with Benzene and Toluene", *Ind. Chem. Eng. Res.*, 28, 1222(1989).
 29. S. N. Joung, S. H. Ahn, K. P. Yoo, M. J. Noh, J. H. Han. "Oxidation Characteristics of Phenol based Waste Water by Supercritical Water", *HWAHAK KONGHAK*, 36(1), 92(1998).

30. G. M. Lukchis : Chem. Eng., 6, 83(1983).
31. F. L. Slejko, "Adsorption Technology", Marcel Dekker Ind., New York(1985).
32. A. W. Loven : Chem. Eng. Prog., 69,56(1973).
33. D. Clifford, P. Chu and A. Lau : Water Res., 17, 1225(1983).
34. R. P. DeFilippi, V. Krukonis, R. J. Robey and M. Modell : EPA Report No. 600/2-80-054(1980).
35. C. P. Eppigm R. P. DeFilippi and R. A. : Murphy, EPA Report No. 600.2-82-067(1982).
36. R. M. O'Brien, R. P. Defilippi, C. E. Smith and D. G. Hager., : Us Army Toxic and Hazardus Material Agency Report 9/80-5-82(1982).
37. 이윤용, 홍원기, 최대기, 김재택 :KAIST Report No. n153-2487-6(2986).
38. R. P. DeFilippi, V. Krukonis, R. J. Robey and M. Modell, "Supercritical Fluid Regeneration of Activated Carbon fosorption of Pesticides", EPA Report, Washington D.C.(1980).
39. R. G. KanDer and M. E. Paulaitis : In chemical Engineering and Supercritical Conditions ; J. M. L. Penninger, R. D. Gray and P. Davidson, Eds. ;Ann Arbor Science : An Arbor. MI. 1983 ; p461.
40. F. Recasens, B. J. McCoy and J. M Smith : AIChE J., 35,(1989).
41. C. Erkey and B. J. Akgerman and J. M. Smith : AIChE J., 36, 1715(1990).
42. C. S. Tan and D. C. Liou : Ind. Eng. Chem. Res., 27, 988(1988).
43. C. S. Tan and D. C. Liou : AIChE J., 35,1029(1989).
44. C. S. Tan and D. C. Liou : Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1412(1990).
45. H. Freundlich : Z. Phys. Chem., 57, 385(1984).
46. E. Stahl, K. W. Quirin and D. Gerard. "Dense Gases for Extraction and Refining", Spring-Verlag Berlin Heidelberg(1988).
47. G. Brunner. "Gas Extraction : An Introduction to Fundamentals of

- Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes", Steinkopff Darmstadt (1994).
48. S. S. H. Rizvi, "Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials", Blackie Academic & Professional(1994).
 49. A. W. Francis "Ternary Systems of Liquid Carbon Dioxide", J. Phys. Chem., 1, 179(1953).
 50. E. Kiran and J. M H. L. Sengers "Supercritical Fluids : Fundamentals for Applications", Kluwer Academic Publishers(1993).
 51. T. J. Bruno and F. E. James "Supercritical Fluid Technology : Reviews in Modern Theory and Applications", CRC Press(1991).
 52. B. C. Roy, M. Goto, A Kodama and T. Horose, "Supercritical CO₂ Extraction of Essential Oils and Cuticular Waxes from Peppermint Leaves", J. Chem. Tech. Biotechnol., 67, 21(1996).
 53. R. A. Van Leer and M. E. Paulaitis, "Solubilities of Phenol and Chlorinated Phenols in Supercritical Carbon Dioxide", J. Chem. Eng. Data, 25, 257(1980).
 54. M. Modell, R. P. DeFilippi and V. Krukonis, "Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase", Vol.1 edited by Suffet, I. H. and McGuire, J. J., Ann Arbor Sci.(1980).
 55. S. Angus, B. Armstrong and K. M. De Reuck, "international Thermodynamic Table of the Fluid State Carbon Dioxide",pp. 330~339, Pergamon Press. Headington Hill Hall. Oxford OX 30 BW. England(1976).