

초임계유체와 염을 이용한 에탄올농축에 관한 연구(II)

—CO₂-C₂H₅OH-H₂O계의 고압기액평형—

조정식 · 임종성 · 김재덕* · 이윤용* · 전해수

고려대학교 화학공학과

*한국과학기술연구원 분리공정연구실

(1991년 3월 11일 접수, 1991년 6월 13일 채택)

A Study on Concentration of Ethanol by Supercritical Fluids and Salts(II)

—High Pressure Vapor-Liquid Equilibria for CO₂-C₂H₅OH-H₂O System—

Jeong-Shik Cho, Jong-Sung Lim, Jai-Duk Kim*, Youn-Yong Lee* and Hai-Soo Chun

Department of Chemical Engineering, Korea University

*Separation Process Lab., KIST

(Received 11 March 1991; accepted 13 June 1991)

요 약

기상과 액상 모두를 계속해서 순환시키는 circulation type의 고압상평형장치를 이용하여, CO₂-C₂H₅OH-H₂O 계에 대한 고압기액상평형실험을 313.2 K와 333.2 K에서 압력(7.9 MPa에서 18.5 MPa까지)과 feed 에탄올농도(20 wt%에서 70 wt%까지; CO₂ free basis)를 변화시키면서 수행하였다. CO₂-C₂H₅OH-H₂O계의 고압상평형자료를 Adachi와 Sugie의 혼합규칙을 사용한 Patel-Teja식에 적용하여 상관시켜 본 결과 Wilson type의 혼합규칙, 그리고 Group Contribution Equation of State를 사용할 때보다 기액상평형을 잘 예측할 수 있었고, 본 실험자료와 만족할 만한 상관결과를 얻을 수 있었지만, 분리계수나 분배계수의 거동에 대한 예측은 정확하게 표현하지 못하였다.

Abstract—High pressure vapor-liquid equilibria for CO₂-C₂H₅OH-H₂O system were measured at two temperatures of 313.2 K and 333.2 K using a circulation type of apparatus in which both vapor and liquid phase were continuously recirculated over a pressure range from 7.9 MPa to 18.5 MPa. The ethanol concentration in feed varied from 20 wt% to 70 wt%(CO₂ free basis). The Patel-Teja Equation of State with Adachi-Sugie mixing rule predicted the experimental data better than the same equation of state with Wilson type mixing rule and Group Contribution Equation of State, but could not accurately represent the behavior of the separation factor and distribution coefficient.

1. 서 론

1970년대에 발생한 두 차례의 석유 파동 이후 한정된 자원인 석유를 대체할 수 있는 새로운 에너지원의 개발에 관심을 갖게 되었고, 그 일례로서 고정화 효모에 의한 biomass로부터의 발효알코올 생산이 크게 주목받

고 있다. 그러나 현재 중요한 관건이 되고 있는 것은 발효법에 의해 생성된 에탄올농도가 8-12 wt%의 저농도이기 때문에 이를 분리, 농축하여 무수에탄올을 얻을 때 소비되는 에너지를 최소화하여 가용에너지를 극대화하는 것이다. 지금까지는 주로 증류법에 의해 에탄올을 농축하여 왔지만, 통상적인 증류에 의하여 에탄

을 분리하기 위해서는 에탄올이 갖고 있는 연소에너지의 30-60%가 필요한데 이것을 에탄올 생산 공정에 필요한 에너지와 합하면 에탄올 연소에너지의 90-130%나 되기 때문에 에너지 절약형의 새로운 농축공정이 절실히 요구되고 있다[16]. 이를 위해 전세계적으로 막분리법, 흡착법, 크로마토그래피법, 추출법 등이 계속 연구되어 왔으며 최근에는 초임계유체를 이용한 농축법이 개발중이다.

초임계유체는 임계점 이상의 온도와 압력하에 있는 유체로 기체와 액체의 물성을 절충한 독특한 물성을 띤다. 즉 밀도는 액체밀도에 가깝고 점도는 기체점도에 가까우며 확산계수는 액체의 확산계수보다 약 100배 정도 크게 나타난다. 일반적으로 특정 물질을 녹이는 용매의 용해력은 용매의 밀도에 비례하기 때문에 액체와 유사한 밀도를 갖는 초임계유체도 액체용매와 같이 액체나 고체를 용해하는 능력을 갖게 된다. 또한 초임계유체의 점도는 액체에 비해 훨씬 작고 확산계수는 액체의 값보다 훨씬 크기 때문에 초임계유체를 추출용매로 사용할 때 빠른 물질전달이 일어나 평형상태에 신속하게 도달한다[2]. 이와 같이 초임계유체는 용질에 대해 높은 용해력과 빠른 물질전달 특성을 지니고 있기 때문에 단지 몇단만의 추출조작에 의해서도 에탄올을 평형농도까지 농축시킬 수 있게 된다. 초임계유체 분리기술은 에탄올농축뿐 아니라 응용분야가 점점 확대되어 의약품공업(동식물로부터 약효성분 추출, 글리세라이드 정제 등), 식품공업(커피에서의 카페인 제거, 담배에서의 니코틴 제거, 천연향료 추출, 식용유 추출, hop 추출 등), 화학공업(탄화수소의 분리, 유기합성 원료의 정제 등), 에너지관계공업(석탄액화유 처리, 리그닌의 액화, 원유의 3차 회수 등), 활성탄 재생, 초임계크로마토그래피, 효소반응 등에 광범위하게 응용되고 있다[3, 14]. 에탄올을 농축할 때 초임계유체로서 주로 이용되는 추세는 이산화탄소인데, 그 이유로는 (1) 임계온도가 31.1°C (304.2 K)이므로 상온에서 조작이 가능하고, (2) 불활성 가스이므로 인화성, 화학반응성이 없고 인체에 무해하며, (3) 고순도 가스의 입수가 용이하고 값이 싸기 때문이다.

초임계 CO₂를 이용하여 실제로 공업규모의 에탄올 농축 플랜트의 최적설계를 행할 경우, 광범위에 걸쳐서 수송특성 그리고 기액 상평형자료를 시작으로 하는 열역학적 평형물성치는 반드시 필요하다. 특히 중요한 것은 CO₂-C₂H₅OH-H₂O 3성분계에 대한 고압기액상평형자료로서 이 3성분계의 상평형에 관한 연구[4, 7-9, 11-13, 18]가 행해지고 있지만, 고압하에서 상당한 경험을 필요로 하고 측정장치도 비교적 고가여서 CO₂-C₂H₅OH-H₂O계에 대한 상평형자료는 아직도 부족한 실정이다.

그러나 CO₂-C₂H₅OH-H₂O 3성분계에 대하여 기액상평형자료를 전부 실험에 의하여 구하는 것은 불가능하다. 따라서 기액상평형자료의 축적과 더불어, 소수의 자료로부터 광범위에 걸친 상평형자료를 예측하기 위하여, 기존의 열역학 상태방정식에의 적용가능성을 검토할 필요가 있다. 상태방정식 등의 열역학적 모델을 사용하여 CO₂-C₂H₅OH-H₂O 3성분계의 기액상평형을 예측하기 위하여, 그 계를 구성하고 있는 각 2성분계의 기액평형에 대해서는 앞의 연구[6]에서 보고한 바 있다.

본 연구에서는 실험자료의 건전성을 확인하기 위하여 333.2 K/10.1 MPa에서 CO₂-C₂H₅OH-H₂O계에 대해 수행된 상평형자료를 Furuta 등[8]의 자료와 비교하였으며, CO₂-C₂H₅OH-H₂O 3성분계에 대하여 온도 313.2 K와 333.2 K에 압력(7.9 MPa에서부터 18.5 MPa까지)을 변화시키면서 기액상평형측정을 수행하였다. 또 앞의 연구[6]에서 알 수 있듯이, CO₂-C₂H₅OH계 및 CO₂-H₂O계의 고압상평형자료와 만족할 만한 상관결과를 보여준 Adachi와 Sugie[1]의 혼합규칙을 사용한 Patel-Teja[15]의 3차상태방정식을 CO₂-C₂H₅OH-H₂O계에 적용시켜, 이 3성분계의 기액상평형 예측가능성에 대해 조사하였다.

2. 실험

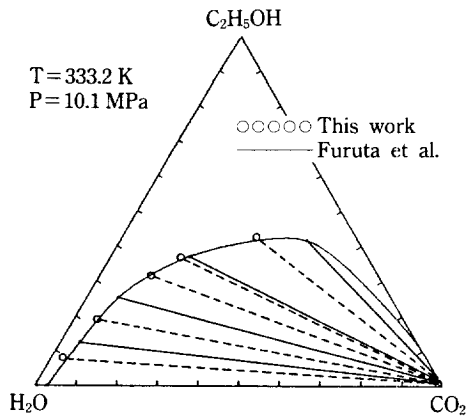
본 실험장치는 초임계유체상과 액체상을 모두 순환시켜 물질이동효율을 높힘으로써 쉽게 상평형에 도달하는 circulation type으로 전보[6]와 동일한 고압상평형 실험장치를 사용하였으며, 실험방법은 reservoir내의 C₂H₅OH와 물 혼합물을 평형 cell에 채우는 것을 제외하고는 전보[6]와 동일하다.

실험에 사용한 시료는 CO₂는 99.9 mol%, C₂H₅OH는 Merk사 제품으로 99.8 vol%(GR grade)의 순도로서 별도의 정제과정없이 그대로 사용하였으며 물은 증류수를 사용하였다.

3. 결과 및 검토

본 실험장치에서 얻어진 자료의 건전성을 확인하기 위하여, 333.2 K/10.1 MPa에서 CO₂-C₂H₅OH-H₂O 3성분계 상평형을 측정하여 Furuta 등[8]의 문헌치와 비교하였다. 그 결과를 Fig. 1에 나타내었는데 용해도곡선, tie line의 경사 모두 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 장치 및 측정법의 건전성이 확인되었다.

여러 feed 에탄올농도에서 압력변화에 따른 CO₂-C₂H₅OH-H₂O계의 기액평형치를 물분율로 계산하여 313.2 K에서의 값은 Table 1에, 333.2 K에서의 값은 Ta-

Fig. 1. Phase equilibria for CO₂-C₂H₅OH-H₂O system.Table 1. Measured VLE data(in mole fractions) for CO₂-C₂H₅OH-H₂O system at 313.2 K

Ethanol in feed [wt %]*	Pressure [MPa]	Vapor phase			Liquid phase		
		CO ₂	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	CO ₂	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O
20	10.1	0.978	0.015	0.007	0.027	0.082	0.881
	14.2	0.973	0.019	0.008	0.032	0.071	0.897
	18.5	0.969	0.022	0.009	0.038	0.068	0.894
40	7.9	0.989	0.006	0.005	0.051	0.195	0.754
	10.1	0.948	0.041	0.011	0.054	0.187	0.759
	14.2	0.921	0.051	0.016	0.058	0.179	0.763
60	18.5	0.921	0.058	0.021	0.062	0.176	0.762
	7.9	0.986	0.009	0.005	0.119	0.313	0.568
	10.1	0.923	0.060	0.017	0.123	0.307	0.570
70	14.2	0.895	0.080	0.025	0.128	0.300	0.572
	18.5	0.879	0.092	0.029	0.136	0.294	0.570
	7.9	0.987	0.009	0.004	0.202	0.378	0.420
	10.1	0.907	0.073	0.020	0.188	0.350	0.462
	14.2	0.876	0.095	0.029	0.193	0.341	0.466
	18.5	0.861	0.106	0.033	0.190	0.330	0.480

*CO₂ free concentrations

Table 2에 각각 나타내었다. 각 실험값을 얻기 위하여 3번 이상의 반복실험을 행하였으며 액상에서의 평형물분율 값은 평균편차가 ± 0.002 , 기상에서는 ± 0.001 을 보였다. Table 1과 2에서 기상측의 에탄올용해도를 비교하여 보면, 압력이 증가함에 따라 용해도 역전현상(즉 각 feed 에탄올농도에서, 압력이 10.1 MPa일 때는 313.2 K의 용해도값이 크지만, 18.5 MPa일 때는 333.2 K에서의 값이 더 크다)이 일어남을 알 수 있다. 기상측의 용해도 역전현상 Van Leer와 Paulaitis[20]에 의해 보고된 초임계 CO₂상으로 phenol용해도 실험에서도 관측되었다. 이 역전현상이 일어나는 압력부근에서 용해도 대 압력의 함수로 곡선을 그으면 높은 온도에서 훨씬 큰

Table 2. Measured VLE data(in mole fractions) for CO₂-C₂H₅OH-H₂O system at 333.2 K

Ethanol in feed [wt %]*	Pressure [MPa]	Vapor phase			Liquid phase		
		CO ₂	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	CO ₂	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O
20	10.1	0.984	0.009	0.007	0.028	0.079	0.893
	14.2	0.966	0.022	0.012	0.030	0.067	0.903
	18.5	0.960	0.027	0.013	0.032	0.063	0.905
40	10.1	0.975	0.016	0.009	0.056	0.191	0.753
	14.2	0.918	0.054	0.028	0.062	0.185	0.753
	18.5	0.895	0.069	0.036	0.064	0.178	0.757
60	10.1	0.972	0.019	0.009	0.126	0.316	0.558
	14.2	0.901	0.073	0.026	0.141	0.298	0.561
	18.5	0.859	0.101	0.040	0.150	0.288	0.562
70	10.1	0.967	0.023	0.010	0.174	0.367	0.459
	14.2	0.884	0.087	0.028	0.209	0.341	0.450
	18.5	0.816	0.133	0.051	0.263	0.331	0.406

*CO₂ free concentrations

경사를 얻을 수 있으므로, 낮은 온도에서의 압력변화 만큼 높은 온도에서 압력변화를 주면 높은 온도에서 더 높은 에탄올 용해도값을 얻을 수 있을 것이다.

본 연구에서는 고압기액상평형자료를 Patel-Teja[15] 3차상태방정식(이하 P-T식으로 표시함)과 상관시켜 보았다. P-T식은 본 계를 구성하고 있는 CO₂, C₂H₅OH, H₂O를 비롯하여 여러 순성분의 포화물성치를 예측하는데 3차의 van der Waals형의 다른 상태방정식보다 월등히 우수한 결과를 나타낸다는 사실이 밝혀져 있으며 [18, 19], 다음과 같이 표현된다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + c(v-b)} \quad (1)$$

$$a = \theta_a (R^2 T_c^2 / P_c) \alpha(T_r) \quad (1a)$$

$$b = \theta_b R T_c / P_c \quad (1b)$$

$$c = \theta_c R T_c / P_c \quad (1c)$$

$$\theta_a = 3\zeta^2 + 3(1-2\zeta)\theta_b + \theta_b^2 + 1 - 3\zeta \quad (1d)$$

$$\theta_b^3 + (2-3\zeta)\theta_b^2 + 3\zeta^2\theta_b - \zeta^3 = 0 \quad (1e)$$

$$\theta_c = 1 - 3\zeta \quad (1f)$$

$$\alpha(T_r) = [1 + F(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (1g)$$

$$T_r = T/T_c \quad (1h)$$

여기서 F와 ζ 는 물질의존 파라미터이고 원문[15]에서 인용하였다.

상태방정식을 혼합계에 적용하려면 적절한 혼합규칙을 선택하여야 한다. 본 연구에서는 CO₂-C₂H₅OH계 및

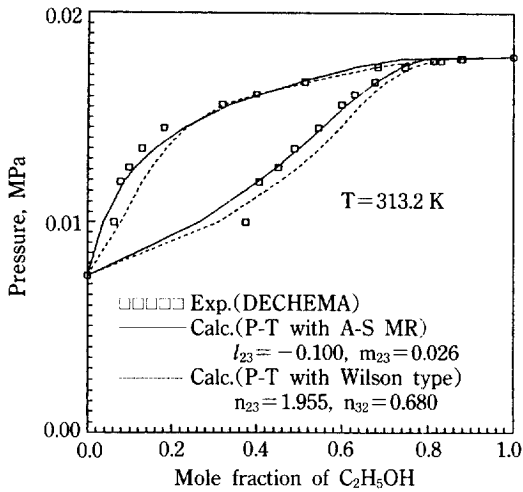


Fig. 2. Comparison of calculated and experimental VLE data for the system $C_2H_5OH-H_2O$.

CO_2-H_2O 2성분계에 대해 좋은 상관결과를 보인[16] Adachi와 Sugie[1]의 혼합규칙(이하 A-S MR로 표시함), 그리고 Takishima 등[18]의 국부분자농도를 고려한 Wilson type[22]의 혼합규칙을 사용하였다.

A-S MR은 다음과 같이 표현된다.

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{1/2} \quad (2)$$

$$k_{ij} = l_{ij} + (x_i - x_j)m_{ij} \quad (l_{ij} = l_{ji}, m_{ij} = -m_{ji}) \quad (2a)$$

$$b_m = \sum x_i b_i \quad (3)$$

$$c_m = \sum x_i c_i \quad (4)$$

여기서 l_{ij} , m_{ij} 는 i-j혼합계에 대한 2성분 상호작용과라미터로서 i-j혼합계의 기액평형실험값과 fitting하여 AAD의 Δx 와 Δy (Table 4의 foot note참조)를 최소로 할 때의 값이다. (2)-(4)식을 이용하여 유도한 퓨가시티계수는 전보[6]의 부록에 나타내었다.

Wilson type의 혼합규칙은

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ji} \quad a_{ji} = (a_i a_j)^{1/2} \quad (5)$$

$$x_{ji} = x_i \eta_{ji} / (\sum x_k \eta_{ki}) \quad (5a)$$

$$\eta_{ji} = \exp[-(\lambda_{ji} - \lambda_{ii})/RT] \quad (5b)$$

이며 b_m 과 c_m 은 각각 (3)과 (4)식으로 표현된다. 여기서 x_{ji} 는 분자 i 주위에 있는 분자 j의 국부분자농도이며 η_{ji} 는 adjustable parameter로 취급하였다. η_{ji} 와 η_{ji} 는 i-j혼합계에 대한 기액평형실험값과 fitting하여 AAD의 Δx 와 Δy (Table 4의 foot note 참조)를 최소로 할 때의 값이다. Wilson type의 혼합규칙을 이용하여 유도한 퓨가시티계수는 Takishima 등[18]의 부록에 보고되어 있다.

$CO_2-C_2H_5OH-H_2O$ 3성분계를 구성하고 있는 2성분계 중에서 전보[6]에서 취급하지 않은 $C_2H_5OH-H_2O$ 계에 대하여, A-S MR과 Wilson type 혼합규칙의 최적과라미터값을 사용하여 얻은 계산치와 문헌치[10]와의 비교를 Fig. 2에 나타내었다. 두개의 혼합규칙 모두 실험치와 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. Takishima 등[18]은 Wilson type의 혼합규칙을 P-T식에 적용하면 CO_2 -

Table 3. Values of binary parameters at 313.2 K and 333.2 K

i	System	j	T [K]	A-S MR		Wilson type MR	
				l_{ij}	m_{ij}	η_{ij}	η_{ji}
$CO_2(1)$	-	$C_2H_5OH(2)^a$	313.2	0.087	-0.001	0.713	1.073
			333.2	0.080	-0.005	0.770	1.079
$CO_2(1)$	-	$H_2O(3)^b$	313.2	0.052	0.175	0.387	0.088
			333.2	0.070	0.175	0.387	0.069
$C_2H_5OH(2)$	-	$H_2O(3)^c$	313.2	-0.100	0.026	1.955	0.680
			333.2	-0.093	0.026	1.955	0.705

^aCho et al.[6], ^bWiebe and Gaddy[6], ^cDECHEMA[10]

Table 4. Comparison of calculated VLE results by means of Patel-Teja EOS with the Adachi-Sugie mixing rule and the Wilson type mixing rule

Mixing rule	Average absolute deviation ^a						RMSE ^b
	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3	
A-S	0.2059	0.0847	0.0374	0.0305	0.2170	0.6442	0.3166
Wilson	2.3237	0.1555	0.2085	0.0355	0.7175	0.5128	1.0561

^a $\Delta x = \sum |x_i^{Dat} - x_i^{Calc}| / x_i^{Dat}$ / No. of data

$\Delta y = \sum |y_i^{Dat} - y_i^{Calc}| / y_i^{Dat}$ / No. of data

^bRMSE = $[\sum \{(\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2 + (\Delta x_3)^2 + (\Delta y_1)^2 + (\Delta y_2)^2 + (\Delta y_3)^2\} / \text{Total no. of data}]^{0.5}$

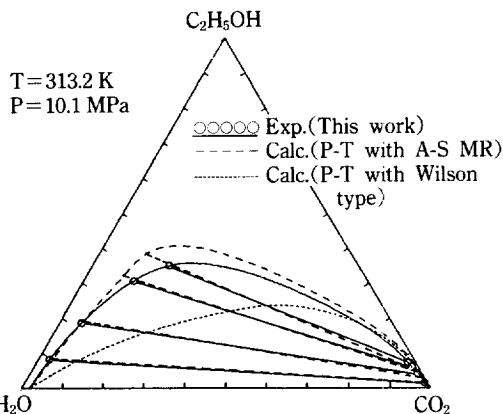


Fig. 3. Comparison of calculated and experimental VLE data for the system $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$.

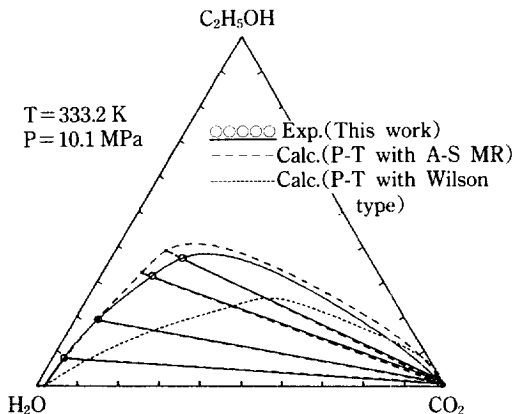


Fig. 4. Comparison of calculated and experimental VLE data for the system $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계 및 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 계도 잘 예측할 수 있다고 보고하였다.

2성분계의 기액평형실험치와 계산오차를 최소로 할 때에 A-S MR의 l_{ij} , m_{ij} 값 및 Wilson type 혼합규칙의 η_{ij} , η_{ji} 값을 Table 3에 함께 나타내었다. 각 2성분계에서 얻은 최적파라미터값을 사용하여, $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 3성분계에 대한 고압기액평형값을 A-S MR 및 Wilson type의 혼합규칙을 사용하여 계산하였으며, 본 연구에서 얻은 실험치와 각 상관치와의 비교를 AAD의 Δx 와 Δy , 또는 RMSE(Table 4의 foot note참조)로 Table 4에 나타내었다. 또 313.2 K/10.1 MPa에서의 계산결과를 Fig. 3에, 333.2 K/10.1 MPa에서의 계산결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림과 Table로부터 알 수 있듯이 Wilson type의 혼합규칙에 비해 A-S MR을 사용했을 때 실험치와 비교적 잘 맞는 것을 알 수 있다.

Table 5. Comparison of calculated VLE results by means of GC EOS and the Patel-Teja EOS with the Adachi-Sugie mixing rule

EOS	Average absolute deviation ^a						RMSE ^b
	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3	
GC	0.1499	0.0284	0.0060	0.0103	0.4845	0.3755	0.1053
P-T	0.1903	0.0086	0.0066	0.0059	0.1012	0.3898	0.0743

^a and ^b same definitions as Table 4

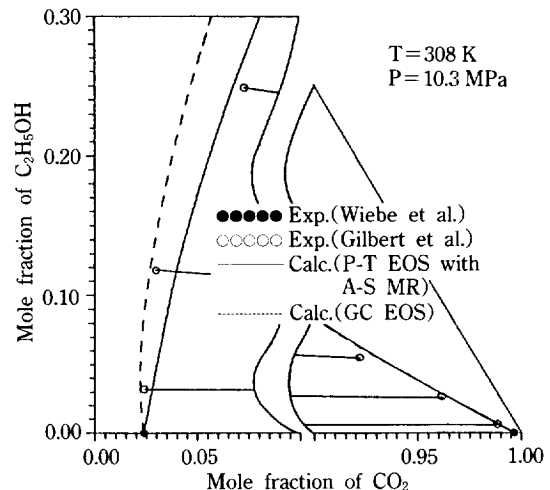


Fig. 5. Comparison of calculated and experimental VLE data for the system $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$.

Brignole 등[5]은 Gilbert와 Paulaitis[9]의 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 3성분계의 기액평형자료 중에서 액상 에탄올농도가 0.25몰분율 이하일 때의 자료와 Skjold-Jorgensen[17]에 의해 전개된 Group Contribution Equation of State(GC EOS)에 의한 계산값을 Table화하여 두 값을 비교한 결과 액상의 에탄올농도가 낮을 때는 실험치와 계산치가 잘 일치하지만 0.2몰분율 이상일 때는 두 값들의 차가 심해진다고 보고하였다. Table 5에 Brignole 등[5]의 Table로부터 계산한 편차 및 A-S MR을 이용한 P-T식의 계산치와 Gilbert와 Paulaitis의 문헌치[9]와의 편차를 AAD 및 RMSE로 나타내었는데, 여기서는 Gilbert와 Paulaitis의 자료 중에서 액상 에탄올농도 0.25몰분율 이하의 영역에서만 비교가 행해졌다. Table 5로부터 알 수 있듯이, GC EOS보다 A-S MR을 이용한 P-T EOS가 실험치와 더 잘 일치한다. 또 Fig. 5에 실험조건이 308 K/10.3 MPa일 때 GC EOS에 의한 계산치, A-S MR을 이용한 P-T식에 의한 계산치와 문헌치를 함께 나타내었다. 액상에탄올 농도가 0.25몰분율에 접근했을 때 GC EOS에 의한 계산치는 0.2 몰농도 이하일 때보다 실험치와의 오차가 상당하지만, A-S MR을

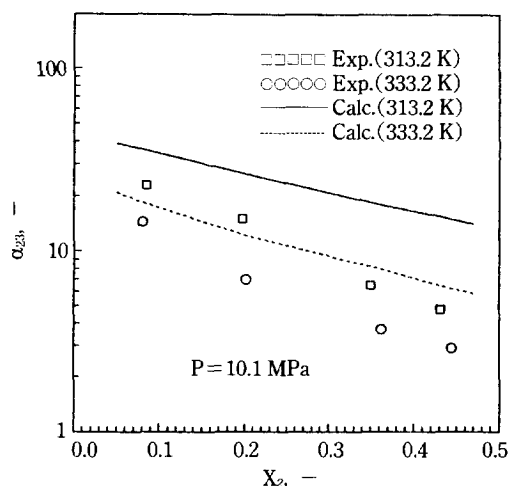


Fig. 6. Relationship between selectivity factor of ethanol to water and the ethanol concentration in the liquid phase(CO₂ free basis).

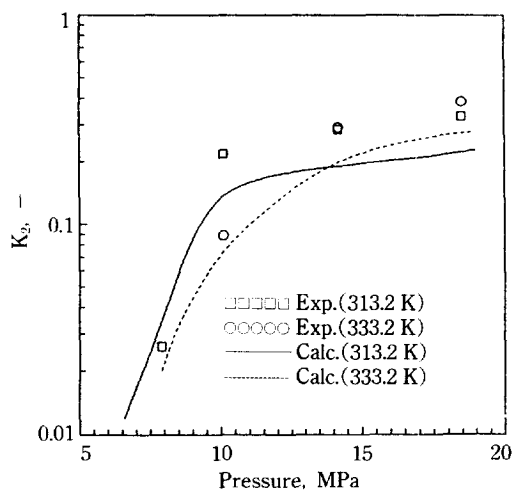


Fig. 7. Relationship between ethanol solubility and pressure at 40 wt% of ethanol in feed(CO₂ free basis).

이용한 P-T EOS의 계산치는 액상에탄올농도가 0.25몰 분율에 접근했을 때에도 실험치와 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

초임계 CO₂를 이용한 에탄올추출공정의 중요한 설계인자는 에탄올의 물에 대한 분리계수($\alpha_{23} = (y_2/x_2)/(y_3/x_3)$) 및 초임계유체상에서의 에탄올의 용해도(y_2)이다. 온도가 313.2 K, 333.2 K, 압력이 10.1 MPa일 때 액상 에탄올농도(CO₂ free basis)와 분리계수와의 관계, 또 feed 에탄올농도가 40 wt%일 때 에탄올의 분배계수($K_2 = y_2/x_2$)와 압력과의 관계에 대하여, 실험치 및 A-S

MR을 사용하여 P-T식으로 계산한 값을 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다. Fig. 6의 분리계수에 대해서 계산치는 액상 에탄올농도가 증가함에 따라 감소하고 낮은 온도에서 분리계수값이 더 크다. 또 Fig. 7의 에탄올의 분배계수에 대해서 약 10 MPa까지는 빠른 증가를 보이거나 압력이 더 증가하면 조금씩 증가하고, 약 14 MPa 근방에서 역전현상이 나타난다. 분리계수 및 분배계수에 대해 실험치는 계산치와 유사한 경향을 보이지만, Table 1과 2에서 알 수 있듯이 초임계상에서 에탄올과 물의 농도가 낮기 때문에, 이 낮은 농도에 있어서의 작은 오차는 상대적으로 분리계수 및 분배계수에 큰 오차를 초래하므로 실험치와 계산치간에 상당히 차이를 나타낸다.

4. 결 론

기상과 액상 모두를 계속해서 순환시키는 circulation type의 고압상평형장치를 이용하여 CO₂-C₂H₅OH-H₂O 계에 대한 고압기액상평형실험을 313.2 K와 333.2 K에서 압력(7.9 MPa에서 18.5 MPa까지)과 feed 에탄올농도(20 wt%에서 70 wt%까지; CO₂ free basis)를 변화시키면서 수행하여 각 온도에서의 결과를 Table 1과 2에 나타내었다.

CO₂-C₂H₅OH-H₂O계의 고압상평형자료를 Adachi와 Sugie의 혼합규칙을 사용한 Patel-Teja식에 적용하여 상관시켜 본 결과 Wilson type의 혼합규칙을 사용할 때보다도 GC-EOS보다 기액상평형을 잘 예측할 수 있고 본 실험자료와 만족할 만한 상관결과를 얻을 수 있지만, 분리계수나 분배계수의 거동에 대한 예측은 정확하게 표현하지 못하였다.

감 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 학술연구조성비(89년도 자유공모과제)에 의해 수행된 연구결과와 일부로서 당 재단에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

- a : model parameter defined by eq. (1a) [J/cm³]
- b : model parameter defined by eq. (1b) [cm³]
- c : model parameter defined by eq. (1c) [cm³]
- F : model parameter in eq. (1g) [-]
- K : distribution coefficient [-]
- l_{ij} , m_{ij} : binary parameters for the i-j mixture [-]
- P : pressure [MPa]

R	: gas constant [J/K·mol]
T	: temperature [K]
v	: molar volume [cm ³ /mol]
x	: mole fraction of liquid phase [-]
y	: mole fraction of vapor phase [-]
α	: separation factor [-]
ζ	: parameter in the Patel-Teja equation of state [-]
η_{ij}	: binary parameter for the i-j mixture [-]
λ_{ij}	: interaction energy between i and j molecules [J]

Subscripts

c	: critical properties
i, j, k	: properties of components i, j and k
m	: properties of mixture
1	: properties of CO ₂
2	: properties of C ₂ H ₅ OH
3	: properties of H ₂ O

Superscript

*	: CO ₂ free basis
---	------------------------------

REFERENCES

- Adachi, Y. and Sugie, H.: *Fluid Phase Equilibria*, **28**, 103(1986).
- Arai, Y.: *Kemikaru Enjinieringu*, **31**, 21(1986).
- Arai, Y. and Iwai, R.: *Kagaku Souchi*, **27**, 59(1985).
- Baker, L. C. W. and Anderson, T. F.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2071(1957).
- Brignole, E. A., Skjold-Jorgensen, S. and Fredenslund, A. A.: Application of GC-EOS to Supercritical Fluid Extraction. In: Penninger, J. M. L., Radosz, M., Mchugh, M. A. and Krukoni, V. J.(Editors), "Supercritical Fluid Technology", p. 87(1985).
- Cho, J. S., Park, S. K., Lim, J. S., Lim, J. S., Kim, J. D., Lee, Y. Y. and Chun, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 111(1991).
- Francis, A. W.: *J. Phys. Chem.*, **58**, 1099(1954).
- Furuta, S., Ikawa, N., Furuzato, R. and Imanishi, N.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 519(1989).
- Gilbert, M. L. and Paulaitis, M. E.: *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 296(1986).
- Gmehling, J. and Onken, U.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", Chemistry Data Series Vol. 1, Part 2a, DECHEMA(1977).
- Inomata, H., Arai, K., Saito, S., Ohba, S. and Takeuchi, K.: *Fluid Phase Equilibria*, **53**, 23(1989).
- Inomata, H., Kondo, A., Arai K. and Saito, S.: *J. Chem. Eng. Japan*, **23**, 199(1990).
- Kuk, M. S. and Montagna, J. C.: "Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions", Chap. 4, p. 101, Ann. Arbor Science Publishers, Ann. Arbor, Michigan(1983).
- 이운용 : "초임계유체 추출-원리와 응용", 한국화학공학회 하계특별심포지움 Proceeding, 용평(1986).
- Patel, N. C. and Teja, A. S.: *Chem. Sci. Eng.*, **37**, 463(1982).
- 유영재 : 제 4회 생물화공 심포지움 Proceeding, "알코올분리기술", 바이오에너지기술(1989).
- Skjold-Jorgensen, S.: *Fluid Phase Equilibria*, **16**, 317(1984).
- Takishima, S., Saiki, K., Arai, K. and Saito, S.: *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 48(1986).
- Trebbel, M. A. and Bishnoi, P. R.: *Fluid Phase Equilibria*, **29**, 465(1986).
- Van Leer, R. A. and Paulaitis, M. E.: *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 257(1980).
- Wiebe, R. and Gaddy, V. L.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 475(1941).
- Wilson, G. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).