

초임계이산화탄소를 이용한 에탄올농축에 관한 연구

조정식** · 이경록 · 임종성 · 김재덕* · 최대기* · 이윤용* · 전해수

고려대학교 화학공학과
*한국과학기술원 CFC대체기술센터
(1993년 1월 30일 접수, 1993년 4월 13일 채택)

A Study on Concentration of Ethanol Solution by Supercritical CO₂

Jeong-Shik Cho**, Kyong-Rok Lee, Jong-Sung Lim, Jae-Duck Kim*,
Dae-Ki Choi*, Youn-Yong Lee* and Hai-Soo Chun

Department of Chemical Engineering, Korea University
*CFC Alternatives Technology Center, KIST
(Received 30 January 1993; accepted 13 April 1993)

요 약

초임계유체상과 액상 모두를 계속해서 순환시키는 circulation type의 고압상평형장치를 이용하여 CO₂-C₂H₅-OH-H₂O계 및 CO₂-C₂H₅OH계에 대한 고압상평형실험을 수행하였으며, 에탄올을 고농도로 농축하기 위한 조건을 조사하였다. 그 결과 액상에탄올 고농도영역에서도 기-액 2상이 공존하기 위한 조건, 즉 각 온도에서 계의 압력이 CO₂-C₂H₅OH계의 임계압력($P_{c,m}=0.1203T-29.44$) 이하일 때, 에탄올-물의 상압공비조성(89.4 mol%) 이상으로 에탄올농축이 가능함을 알 수 있었다. 또 에탄올의 물에 대한 분리계수 및 초임계유체상으로서의 에탄올용해도 관계를 조사한 결과, Patel-Teja 상태방정식을 이용하여 구한 계산치는 실험치와 정량적으로 많은 오차를 보였지만 정성적으로는 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

Abstract—High pressure vapor-liquid equilibria for CO₂-C₂H₅OH-H₂O and CO₂-C₂H₅OH systems were measured using a circulation type of apparatus in which both vapor and liquid phase were continuously recirculated. The conditions to obtain the high ethanol concentration were also investigated. It was possible to concentrate ethanol above the atmospheric ethanol-water azeotropic composition(89.4 mol%) when the system pressure was below the critical pressure($P_{c,m}=0.1203T-29.44$) of CO₂-C₂H₅OH system at which vapor-liquid two phases were coexisted at the ethanol high concentration regime. In the relationships between separation factor(ethanol to water) and ethanol solubility in the supercritical fluid phase, it was found that the calculated values by Patel-Teja equation of state had some errors quantitatively with the experimental data, but qualitatively represented the similar tendencies.

1. 서 론

발효법 등에 의해 생성된 에탄올은 그 농도가 8-12

wt% 정도로 낮기 때문에 생성된 에탄올을 농축 분리시켜 무수알코올을 제조할 필요가 있다. 이 때 에탄올의 분리정제에는 증류법이 통상적으로 이용되고 있으나, 대량의 물의 제거, 공비의 존재 등 때문에 많은 에너지가 필요하므로, 이에 소요되는 막대한 에너지의 절감 필요

**현주소 : 광주대학교 환경공학과

성으로써 새로운 에탄올농축기술의 개발이 세계적으로 연구되고 있다. 초임계유체 추출법은 증류법과는 달리 분리시에 필요한 대량의 증발잠열을 필요로 하지 않는 에너지 절약효과가 기대되는 분리기술이다. 최근 초임계유체(주로 이산화탄소)추출에 관한 연구는 에탄올농축 뿐 아니라 여러 대상물로의 응용이 시도되어 그 적용분야가 점점 확대되고 있다[1-4].

초임계이산화탄소를 이용한 에탄올농축공정 설계에는 기-액 상평형자료가 반드시 필요하므로 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 3성분계에 대한 상평형연구[5-10]가 행해져 왔지만, 상평형자료의 부족 등으로 인하여 에탄올 농축공정에 대한 명확한 결론에는 아직 도달하지 못한 실정에 있다. 또한 초임계이산화탄소를 이용하여 농축한 에탄올을 공업용알코올로 이용하기 위해서는 초임계이산화탄소의 추출선택성을 개선하고, 상압하에서의 공비조성 89.4 mol%(95.6 wt%)이상의 농축을 시도할 필요가 있다. 이 문제를 해결하기 위한 구체적 방법으로는 (1) 온도, 압력조건의 변화, (2) entrainer 이용 등의 방법을 생각할 수 있다. (2)의 방법에 대해서는 Taki-shima 등[11]의 염효과, Fukuzato 등[12]의 글리세린 효과, Inomata 등[13]의 고급알코올첨가에 따른 entrainer효과로서 보고되어 있으며 상압하의 공비조성 이상의 농축이 달성되고 있다. 그러나 (2)의 방법은 첨가한 entrainer 회수 등에 의해 공정이 복잡하게 되는 반면 (1)의 방법은 공정이 간단하고 조작이 단순하므로 (1)의 방법에 의한 무수에탄올공정의 개발연구는 아주 중요하다. 따라서 (1)의 방법에 의해 물-에탄올 공비조성 이상으로 에탄올을 농축하려는데 노력이 집중되고 있으나, 333.2 K/10.1 MPa의 조작조건에서 90 mol%이상의 에탄올농축이 달성됨을 실험적으로 보여준 Furuta 등[6]의 보고를 제외하고는 압력과 온도의 조작만으로는 에탄올 농축한계가 80 mol% 정도로 상압하에서의 공비조성 이상의 농축은 불가능하다고 하였다[5, 7-10]. 따라서 Furuta 등의 보고[6]를 제외하고는 80 mol% 이상 액상 에탄올농도 영역에서의 상평형자료는 없으며, 또 공비점이상의 농축을 달성하기 위한 추출조건이 명확하게 규명되어 있지 않다.

본 연구에서는 순환식 고압상평형실험장치를 이용하여 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 계 및 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계에 대한 기-액 상평형자료를 얻었으며, 이 자료를 토대로 entrainer를 사용하지 않고도 공비점이상의 에탄올농축이 가능한 온도와 압력조건을 규명하였다. 또한 초임계이산화탄소를 이용한 에탄올의 최적추출조건을 결정하기 위한 예비적 검토로서, 에탄올의 물에 대한 분리계수 및 초임계유체상에서의 에탄올용해도 관계를 실측치 및 추산식에 의해 구하여 비교해 보았다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 실험장치는 물질이동효율을 높임으로써 상평형에 쉽게 도달할 수 있도록 액상과 초임계유체상을 모두 순환시키는 circulation type로 전보[14]와 유사한 고압상평형장치를 사용하였다. 본 실험장치는 기존 equilibrium view cell의 부식방지를 위해 재질을 stainless steel로 제작하였고 view cell을 장착하여 교체하였다. 또 기상 및 액상 sampling valve를 온도, 압력조건에 따라서 5 μl , 0.5 μl 에서 20 μl , 5 μl 로 각각 교체하여 실험하였다. 본 실험장치의 건전성은 전보[14, 15]에서 확인된 바 있다.

실험에 사용한 시료는 CO_2 는 99.9 mol%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 는 Merck사 제품으로 99.8 mol%(GR grade)의 순도로서 별도의 정제과정없이 사용하였으며 물은 증류수를 사용하였다.

3. 결과 및 검토

$\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 계에 대한 323.2 K, 333.2 K, 343.2 K에서의 고압기액평형치를 Table 1-3에 각각 나타내었다. 각 실험값을 얻기 위하여 3번 이상의 반복실험을 행하였으며 액상에서의 평형물분율값은 평균편차가 ± 0.002 , 기상에서는 ± 0.001 을 보였다.

Table 1. Measured VLE data(in mole fractions) for $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ system at 323.2 K

Pressure [MPa]	Vapor phase			Liquid phase		
	CO_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O	CO_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O
9.05	0.981	0.010	0.009	0.038	0.132	0.829
	0.981	0.013	0.006	0.131	0.326	0.543
	0.981	0.014	0.005	0.248	0.393	0.359
	0.976	0.021	0.003	0.505	0.381	0.114
	0.972	0.026	0.002	0.664	0.296	0.040
	0.969	0.029	0.002	0.693	0.280	0.027
	0.966	0.032	0.002	0.707	0.269	0.024
	0.978	0.012	0.010	0.029	0.067	0.904
	0.960	0.028	0.012	0.054	0.173	0.773
	0.944	0.043	0.013	0.130	0.299	0.571
11.8	0.932	0.054	0.014	0.211	0.351	0.438
	0.904	0.077	0.019	0.353	0.369	0.278
	0.840	0.129	0.031	0.537	0.313	0.150
	0.975	0.017	0.008	0.032	0.070	0.898
	0.946	0.040	0.014	0.053	0.167	0.780
	0.923	0.059	0.018	0.130	0.291	0.579
	0.904	0.075	0.021	0.216	0.343	0.441
	0.868	0.103	0.029	0.348	0.359	0.293
	0.787	0.163	0.050	0.518	0.312	0.169

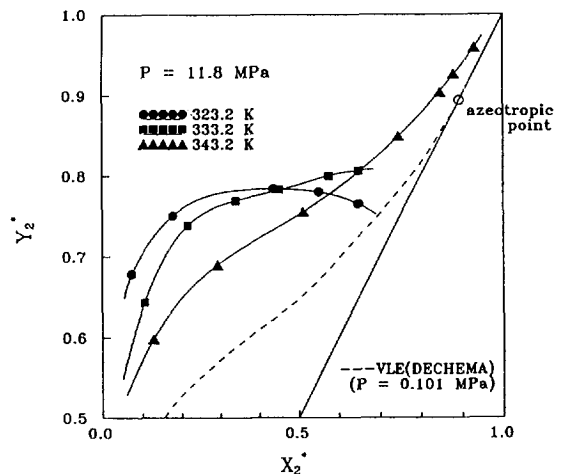
Table 2. Measured VLE data(in mole fractions) for CO₂-C₂H₅OH-H₂O system at 333.2 K

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
10.1	0.984	0.009	0.007	0.028	0.079	0.893
	0.975	0.016	0.009	0.056	0.191	0.753
	0.972	0.019	0.009	0.126	0.316	0.558
	0.967	0.023	0.010	0.174	0.367	0.459
	0.968	0.024	0.008	0.293	0.416	0.291
	0.962	0.032	0.006	0.452	0.413	0.135
	0.960	0.036	0.004	0.564	0.370	0.066
	0.958	0.040	0.002	0.618	0.347	0.035
	0.954	0.044	0.002	0.622	0.350	0.028
10.5	0.973	0.016	0.011	0.036	0.133	0.831
	0.969	0.021	0.010	0.088	0.249	0.663
	0.969	0.023	0.008	0.137	0.311	0.552
	0.968	0.024	0.008	0.246	0.378	0.376
	0.953	0.040	0.007	0.499	0.374	0.127
	0.938	0.057	0.005	0.633	0.313	0.054
	0.937	0.059	0.003	0.706	0.265	0.029
	0.925	0.072	0.003	0.720	0.259	0.021
	0.965	0.023	0.012	0.034	0.103	0.863
11.8	0.953	0.035	0.012	0.065	0.202	0.733
	0.944	0.043	0.013	0.137	0.295	0.568
	0.933	0.052	0.015	0.225	0.350	0.425
	0.911	0.071	0.018	0.357	0.371	0.272
	0.888	0.090	0.022	0.453	0.355	0.192
	0.966	0.022	0.012	0.030	0.067	0.903
	0.924	0.054	0.022	0.062	0.185	0.753
	0.901	0.073	0.026	0.141	0.298	0.561
	0.884	0.087	0.028	0.209	0.341	0.450
14.2	0.829	0.130	0.041	0.373	0.351	0.276
	0.718	0.207	0.075	0.558	0.280	0.162

Table 3. Measured VLE data(in mole fractions) for CO₂-C₂H₅OH-H₂O system at 343.2 K

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
11.3	0.975	0.014	0.011	0.040	0.124	0.863
	0.969	0.020	0.011	0.092	0.248	0.660
	0.966	0.024	0.010	0.139	0.317	0.544
	0.965	0.026	0.009	0.220	0.392	0.388
	0.950	0.042	0.008	0.466	0.402	0.132
	0.942	0.053	0.005	0.543	0.395	0.062
	0.933	0.063	0.004	0.584	0.376	0.040
	0.930	0.067	0.003	0.622	0.357	0.021
	0.970	0.018	0.012	0.041	0.121	0.838
11.8	0.957	0.030	0.013	0.099	0.265	0.636
	0.951	0.037	0.012	0.272	0.372	0.356
	0.927	0.062	0.011	0.513	0.363	0.124
	0.907	0.085	0.009	0.638	0.307	0.055
	0.876	0.115	0.009	0.709	0.256	0.035
	0.853	0.141	0.006	0.753	0.230	0.017
	0.961	0.025	0.014	0.034	0.075	0.891
	0.935	0.044	0.021	0.054	0.176	0.770
	0.920	0.059	0.021	0.150	0.284	0.566
14.2	0.906	0.072	0.023	0.236	0.342	0.422
	0.867	0.102	0.031	0.388	0.351	0.261
	0.812	0.146	0.042	0.526	0.306	0.168
	0.920	0.046	0.034	0.040	0.099	0.861
	0.890	0.068	0.042	0.062	0.164	0.774
	0.855	0.102	0.043	0.162	0.279	0.559
	0.822	0.127	0.051	0.271	0.310	0.419
	0.699	0.204	0.097	0.469	0.293	0.238

에탄올농축에 미치는 온도의 영향을 조사하기 위해 11.8 MPa에서의 액상 및 기상(초임계유체상) 에탄올농도를 CO₂ free로 하여 Fig. 1에 나타내었다. 또, 이 그림에는 상압하 C₂H₅OH-H₂O계의 기-액 평형값[16]을 점선으로 나타내었다. 그림으로부터 모든 온도에서 에탄올은 초임계상으로 선택적으로 농축되고 있으며, 온도의 상승과 함께 액상에탄올 저농도영역에서는 농축효과가 저하하지만 고농도영역에서는 농축효과가 향상하고 있음을 알 수 있다. 또 323.2 K와 333.2 K에서는 에탄올 농축한계가 존재하여 물-에탄올 혼합물의 공비조성을 깨지 못하고 80 mol%이상의 에탄올농축이 불가능함을 보여주고 있다. 이 결과는 지금까지 다른 연구자들에 의해 보고된 결과[5, 7-10]와 일치한다. 그러나 343.2 K/11.8 MPa의 조건에서는 액상 에탄올농도 전범위(0-95 mol%, CO₂ free basis)에 걸쳐 초임계유체상으로

**Fig. 1. Variation of ethanol concentration between vapor phase(CO₂ free basis) and liquid phase(CO₂ free basis) at 11.8 MPa.**

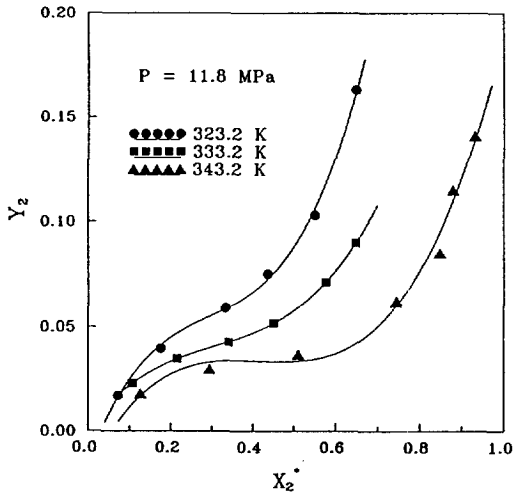


Fig. 2. Effect of temperature on ethanol solubility at 11.8 MPa.

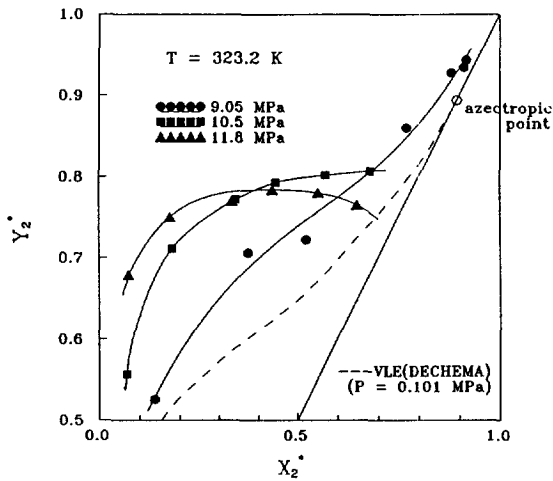


Fig. 3. Variation of ethanol concentration between vapor phase(CO₂ free basis) and liquid phase(CO₂ free basis) at 323.2 K.

에탄올이 선택적으로 농축됨은 물론, 상압하의 물-에탄올 공비조성이상으로서의 농축이 가능함을 알 수 있다. 한편 11.8 MPa에서 각 온도에 따른 초임계유체상으로서의 에탄올 용해도관계를 나타낸 Fig. 2에서 알 수 있듯이 온도상승과 함께 에탄올용해도값은 감소하고 있다.

각 온도에서 에탄올농축에 미치는 압력의 영향을 조사하기 위해 323.2 K, 333.2 K 및 343.2 K에서의 액상 및 기상(초임계유체상) 에탄올농도를 CO₂ free로 하여 Fig. 3-5에 각각 나타내었다. 각 온도에서 압력이 증가함에 따라 에탄올의 농축효과가 떨어져 에탄올의 농축한

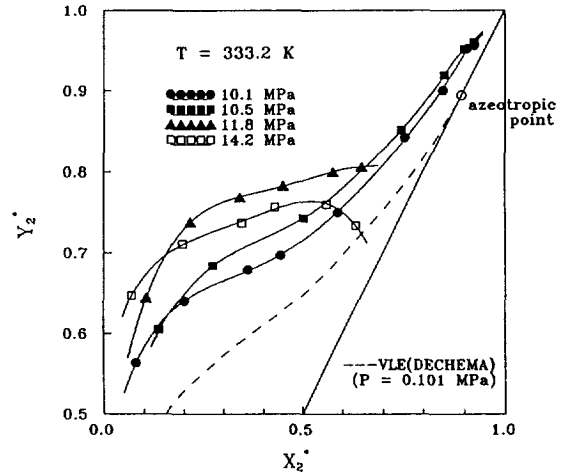


Fig. 4. Variation of ethanol concentration between vapor phase(CO₂ free basis) and liquid phase(CO₂ free basis) at 333.2 K.

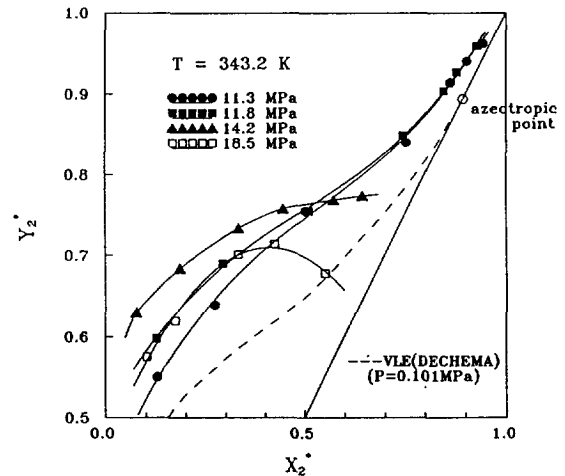


Fig. 5. Variation of ethanol concentration between vapor phase(CO₂ free basis) and liquid phase(CO₂ free basis) at 343.2 K.

계가 존재하지만, 323.2 K에서는 9.05 MPa이하, 333.2 K에서는 10.5 MPa이하, 343.2 K에서는 11.8 MPa이하의 압력에서 물-에탄올 상압하 공비조성 이상의 에탄올농축이 가능함을 알 수 있다. 또 공비조성이상의 에탄올농축을 달성하지 못하는 조건들에서는 어느 온도에서나 압력이 높아질수록 더 낮은 액상 에탄올농도(CO₂ free)에서 에탄올 농축한계가 존재함을 알 수 있다.

상압하 에탄올-물의 공비조성이상의 에탄올농축을 달성하지 못한 경우와 달성한 경우에 대한 기-액평형의

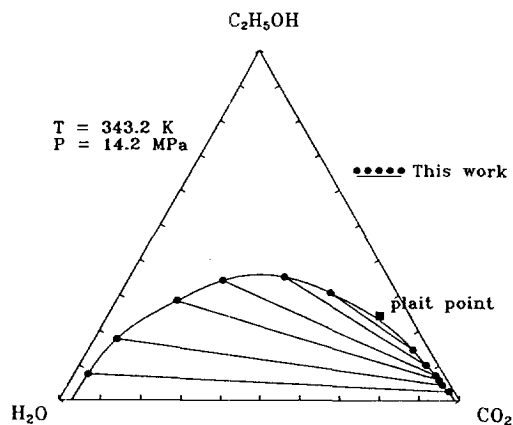


Fig. 6. Phase equilibria for $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ system at 343.2 K/14.2 MPa.

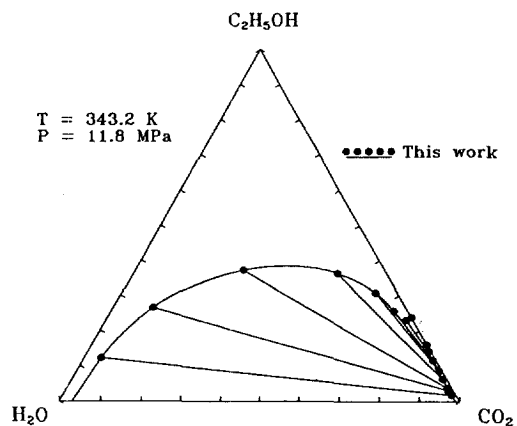


Fig. 7. Phase equilibria for $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ system at 343.2 K/11.8 MPa.

삼각선도를 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다. 두 그림의 비교로부터 알 수 있듯이 에탄올의 농축한계가 일어나는 최대의 이유는 액상에탄올 고농도영역에 있어서 용해도곡선상에 plait point(혹은 critical point)가 존재하기 때문이다. 따라서 에탄올의 고농도농축을 달성하기 위해서는 우선 기-액 2상의 공존영역을 액상에탄올 고농도영역까지 확대하여 plait point를 소멸시키는 것이 필요하다. 또한 에탄올의 물에 대한 분리계수가 1이상 되지 않으면 안된다.

Fig. 7과 같이 plait point를 소멸시켜 액상에탄올 고농도영역에서도 기-액 2상이 공존하려면 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2성분계에서 기-액 2상이 존재해야 한다. 323.2 K, 333.2 K에서의 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계에 대한 상평형 연구[14]에서 알 수 있듯이, $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계에서 기-액 2상이 공존하

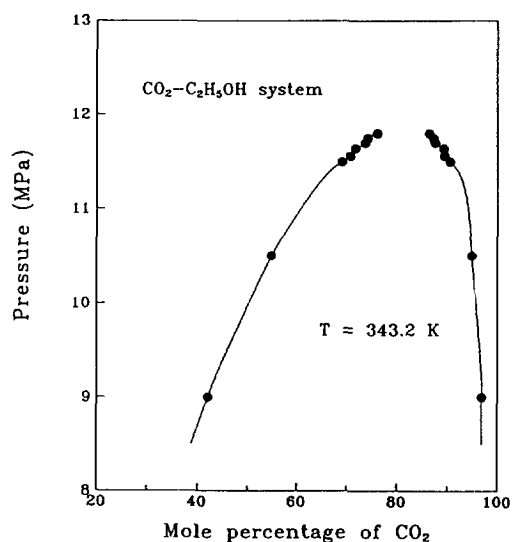


Fig. 8. Vapor-liquid equilibria for $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ system at 343.2 K.

Table 4. Experimental VLE data for $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ system at 343.2 K

Pressure [MPa]	Mole fraction			
	Vapor phase		Liquid phase	
	CO_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CO_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
9.0	0.968	0.032	0.421	0.579
10.5	0.950	0.050	0.550	0.450
11.5	0.906	0.094	0.691	0.309
11.56	0.895	0.105	0.708	0.292
11.64	0.893	0.107	0.718	0.282
11.70	0.877	0.123	0.738	0.262
11.75	0.873	0.127	0.743	0.257
11.80	0.865	0.135	0.762	0.238

려면 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 혼합계의 각 온도에 따른 임계압력 이하에서 조작하면 된다. 본 연구에서는 온도 343.2 K에서 압력을 변화시켜가며 상평형실험을 행하여 그 결과를 Fig. 8과 Table 4에 나타내었으며, 343.2 K에서의 임계압력은 약 11.9 MPa임을 알 수 있었다. 또 Table 5에는 이미 보고되어 있는[9, 14, 17] $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계의 임계압력값들을 함께 나타내었는데 온도가 증가함에 따라 임계압력도 증가함을 알 수 있으며 임계압력은 온도의 함수로 다음과 같이 상관됨을 알 수 있다.

$$P_{c,m} = 0.1203T - 29.44 \quad (1)$$

여기서 $P_{c,m}$ 은 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계에서의 임계압력이고 T는 절대온도이다.

Table 5. The critical pressure for CO₂-C₂H₅OH mixture at various temperature

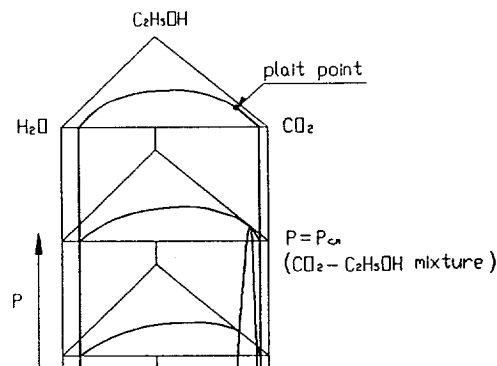
T[K]	P _c [MPa]	References
304.2	ca. 7.22	Takishima et al. [9]
308.2	ca. 7.67	Takishima et al. [9]
311.1	7.93	Baker and Anderson [17]
313.2	ca. 8.1	Cho et al. [14]
313.9	8.27	Baker and Anderson [17]
318.8	8.96	Baker and Anderson [17]
321.0	9.27	Baker and Anderson [17]
323.2	ca. 9.3	Cho et al. [14]
333.2	ca. 10.6	Cho et al. [14]
343.2	ca. 11.9	This work

따라서 CO₂-C₂H₅OH-H₂O 3성분계의 액상에탄올 고농도영역에서 기-액 2상이 공존하기 위해서는 각 온도에서 (1) 식의 압력 이하의 조작조건에서 실험을 수행해야 한다. 이 조작조건에 있어서 공비조성근처의 액상 에탄올농도(CO₂ free, x_2^*)에서 수행한 기액상평형자료를 Table 6에 나타내었다. 이 경우에 있어서 기존[14]의 sampling valve로는 시료량이 적어 오차가 심하므로 기상 및 액상 시료채취량을 각각 20 μ l와 5 μ l로 하였다. Table 6의 온도, 압력조건하에서는 에탄올-물에 대한 분리계수값이 전부 1이상을 나타내고 있으며, 에탄올은 초임계유체상에 농축되고 있다.

이제까지의 결과를 토대로 CO₂-C₂H₅OH-H₂O 3성분계에 있어서 일반화한 기-액 상거동을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9는 일정온도에서 압력변화에 따른 CO₂-C₂H₅OH-H₂O계의 상거동을 보여주고 있는데 압력이 (1)식보다 낮은 경우에는 2상의 공존영역이 확대되어 plait point가 소실되지만, 압력이 증가함에 따라 2상의 공존영역이 점점 축소되고 압력이 (1)식보다 높아지면 기-액의 2상영역이 소멸되어 삼각선도상에 plait point가 존재하게 된다.

초임계이산화탄소를 이용한 에탄올의 최적추출조건

at constant temp.

**Fig. 9. Generalized phase diagram for CO₂-C₂H₅OH-H₂O system.**

을 결정하기 위해서는 온도, 압력과 에탄올의 물에 대한 분리계수($\alpha_{23} = (y_2/x_2)/(y_3/x_3)$) 및 초임계유체상으로서의 에탄올용해도 관계를 알 필요가 있다. 분리계수는 추출조작에 있어서 추출단수에 영향을 주고, 용해도는 추출제/원료비를 결정한다. 따라서 분리계수와 용해도에 관한 계를 실측치 및 추산식에 의해 구하여 최적추출조건에 대한 예비적 검토를 수행해 보았다.

Table 7에 에탄올 feed농도(CO₂ free)가 40 wt%일 때 온도와 압력변화에 따른 기-액 평형자료와 분리계수값을 나타내었다. 각 실험조건에 있어서 액상에탄올농도(CO₂ free, x_2^*)가 상대적으로 10%이내에서 일치하도록 하여 각각의 기-액 평형자료를 구하였다. 각 온도에서 압력이 증가할수록 초임계유체상으로서의 용해도(y_2)는 증가하지만 분리계수(α_{23})는 증가하다 감소하는 경향을 보여주고 있다.

추출조작에 있어서는 분리계수와 용해도를 될 수 있

Table 6. Measured VLE data(in mole fractions) for CO₂-C₂H₅OH-H₂O system

Temperature [K]	Pressure [MPa]	Vapor phase			Liquid phase			x_2^*	α_{23}
		CO ₂	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	CO ₂	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O		
308.2	7.05	0.986	0.013	0.001	0.814	0.163	0.023	0.876	1.83
313.2	7.60	0.976	0.022	0.002	0.673	0.294	0.033	0.899	1.23
323.2	8.10	0.988	0.011	0.001	0.460	0.484	0.056	0.896	1.27
	9.05	0.972	0.026	0.002	0.664	0.296	0.040	0.881	1.76
333.2	10.10	0.958	0.040	0.002	0.618	0.347	0.035	0.908	2.02
	10.50	0.937	0.050	0.003	0.706	0.265	0.029	0.901	2.15
343.2	11.30	0.933	0.063	0.004	0.584	0.376	0.040	0.904	1.68
	11.80	0.876	0.115	0.009	0.709	0.256	0.035	0.880	1.75

Table 7. Measured VLE data(in mole fractions) for CO₂-C₂H₅OH-H₂O system at feed concentration of 40 wt%

Temperature [K]	Pressure [MPa]	Vapor phase			Liquid phase			x ₂ *	α ₂₃
		CO ₂	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	CO ₂	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O		
313.2	7.9	0.989	0.006	0.005	0.051	0.195	0.754	0.205	4.6
	10.1	0.948	0.041	0.011	0.054	0.187	0.759	0.198	15.1
	14.2	0.921	0.051	0.016	0.058	0.179	0.763	0.190	13.6
	18.5	0.921	0.058	0.021	0.062	0.176	0.762	0.188	12.0
333.2	10.1	0.975	0.016	0.009	0.056	0.191	0.753	0.202	7.0
	14.2	0.924	0.053	0.028	0.063	0.183	0.745	0.195	9.4
	18.5	0.896	0.068	0.036	0.064	0.180	0.756	0.192	7.9

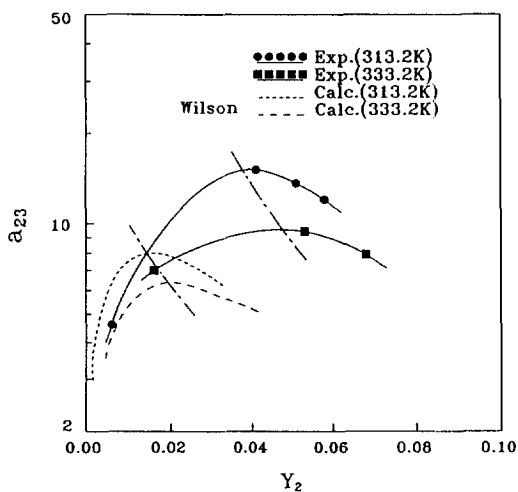
*CO₂ free concentration.

Fig. 10. Relationship between separation factor and ethanol solubility at feed concentration of 40 wt%.

는 한 크게 하는 것이 유리하다. Feed 에탄올농도 40 wt%인 경우의 분리계수와 에탄올용해도의 관계를 Wilson 모델[18]을 사용한 Patel-Teja 상태방정식[19](Appendix 참조)으로 계산한 값(그림중 점선)을 실험치와 함께 Fig. 10에 나타내었다. 본 계산은 P, T flash 계산이지만 계산된 액상 에탄올농도(CO₂ free)가 feed 에탄올농도 40 wt%가 되도록 feed 조성을 결정하였다. Fig. 10으로부터 알 수 있듯이 계산치는 실험치와 정량적(Y_2 가 70% 정도, α_{23} 이 40% 정도의 오차)으로는 많이 벗어나지만, 에탄올용해도가 비교적 작은 영역에 있어서는 용해도와 분리계수가 비례증가하고 용해도가 커짐에 따라 분리계수는 감소하는 경향을 나타내어 실험치와 정성적으로는 유사한 경향을 보여주고 있다.

각 온도의 분리계수-에탄올용해도의 곡선에 접하는 선(그림중 일점쇄선)은 feed 에탄올농도 40 wt%에 있어서 분리계수 및 에탄올용해도 양자의 최대점추적선을 표

시한 것이다. 따라서 추출조작은 될 수 있는 한 이 선에 접근하는 온도, 압력을 설정하는 것이 좋다. 본 연구에서 수행한 온도조건이 2종류 밖에 되지 않아 확실하다고는 할 수 없지만, 실험치 및 계산치에서 최대영역을 나타내는 선도 정량적으로는 오차를 포함하고 있으나 정성적으로는 유사한 경향을 보여주고 있다. 이 부분에 대해서는 앞으로 계속적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

초임계유체상과 액상 모두를 계속해서 순환시키는 circulation type의 고압상평형장치를 이용하여 CO₂-C₂H₅OH-H₂O계에 대한 고압기액상평형 실험결과를 Table 1-3에, 또 CO₂-C₂H₅OH계에 대한 결과를 Table 4에 나타내었으며, 물-에탄올 혼합물에 대한 상압증류시의 공비 조성 이상의 에탄올농축을 달성하기 위해서는 액상에 탄을 고농도영역에서도 기-액 2상이 공존하기 위한 조건, 즉 각 온도에서 CO₂-C₂H₅OH계의 임계압력($P_{c,m} = 0.1203T - 29.44$)이하에서 조작해야함을 알 수 있었다. 또 에탄올 농축공정의 최적추출조건을 결정하기 위해 중요한 인자인 에탄올의 물에 대한 분리계수 및 초임계유체상으로의 에탄올용해도 관계를 조사한 결과, 계산치는 실험치와 정량적으로 오차를 포함하지만 정성적으로는 유사한 경향을 나타내었다.

감 사

이 논문은 1992년도 교육부 학술연구조성비에 의하여 연구된 결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

부 록

Patel-Teja[19]의 3차 상태방정식은 다음과 같다.

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

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

$$b = \theta_b RT_c / P_c \quad (A-3)$$

$$c = \theta_c RT_c / P_c \quad (A-4)$$

$$\theta_a = 3\xi^2 + 3(1-2\xi)\theta_b + \theta_b^2 + 1 - 3\xi \quad (A-5)$$

$$\theta_b^3 + (2-3\xi)\theta_b^2 + 3\xi^2\theta_b - \xi^3 = 0 \quad (A-6)$$

$$\theta_c = 1 - 3\xi \quad (A-7)$$

$$\alpha(T_r) = [1 + F(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (A-8)$$

$$T_r = T/T_c \quad (A-9)$$

여기서 F 와 ξ 는 순수성분의 물질의존 파라미터이고 원문[19]에서 인용하였다.

혼합규칙은 국부분자농도를 고려한 Wilson type의 혼합규칙[9]을 사용하였으며 아래와 같다.

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \quad (A-10)$$

$$x_{ji} = x_j \eta_{ji} / (\sum x_k \eta_{ki}) \quad (A-11)$$

$$\eta_{ji} = \exp\{-(\lambda_{ji} - \lambda_{ii})/RT\} \quad (A-12)$$

$$b_m = \sum x_i b_i \quad (A-13)$$

$$c_m = \sum x_i c_i \quad (A-14)$$

여기서 x_{ji} 는 분자 i 주위에 있는 분자 j 의 국부분자농도이며, 2성분상호작용파라미터 η_{ji} 는 Cho 등의 보고[14]에서 구한 값을 사용하였다.

사용기호

- a : parameter of P-T EOS defined by eq. (A-2) [J/cm³]
 b : parameter of P-T EOS defined by eq. (A-3) [cm³]
 c : parameter of P-T EOS defined by eq. (A-4) [cm³]
 F : model parameter in eq. (A-8) [-]
 P : total pressure [MPa]
 R : universal gas constant [J/K · mol]
 T : temperature [K]
 x : mole fraction in liquid phase [-]
 y : mole fraction in vapor phase [-]
 v : molar volume [cm³/mol]
 α_{23} : separation factor of ethanol to water [-]

- ξ : parameter in P-T EOS [-]
 η_{ij} : binary parameter for the i-j mixture [-]
 λ_{ij} : interaction energy between i and j molecules [J]

상첨자

- * : CO₂ free basis

하첨자

- c : critical properties
 i, j, k : properties of components i, j and k
 m : properties of mixture
 1 : properties of CO₂
 2 : properties of C₂H₅OH
 3 : properties of H₂O

참고문헌

1. Arai, Y.: *Kemikaru Enjiniaringu*, **31**, 21(1986).
2. Arai, Y. and Iwai, R.: *Kagaku Souchi*, **27**, 59(1985).
3. 이윤용: "초임계유체추출-원리와 응용", 한국화학공학회 하계특별심포지움 proceeding, 용평(1986).
4. McHugh, M. and Krukonis, V.: "Supercritical Fluid Extraction", Butterworths(1986).
5. Francis, A. W.: *J. Phys. Chem.*, **58**, 1099(1954).
6. Furuta, S., Ikawa, N., Furuzato, R. and Imanishi, N.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 519(1989).
7. Gilbert, M. L. and Paulaitis, M. E.: *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 296(1986).
8. Inomata, H., Arai, K., Saito, S., Ohba, S. and Takeuchi, K.: *Fluid Phase Equilibria*, **53**, 23(1989).
9. Takishima, S., Saiki, K., Arai, K. and Saito, S.: *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 48(1986).
10. 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).
11. Takishima, S., Saiki, K., Arai, K. and Saito, S.: *Kagaku Kogaku Symp. Ser.*, **11**, 86(1986).
12. Fukuzato, R., Furuta, S. and Imanishi, N.: Preprints of the 52th Annual Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, p. 400(1987).
13. Inomata, H., Kondo, A., Arai, K. and Saito, S.: *J. Chem. Eng. Japan*, **23**, 199(1990).
14. Cho, J. S., Park, S. K., Lim, J. S., Kim, J. D., Lee, Y. Y. and Chun, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 111(1991).
15. Cho, J. S., Lim, J. S., Kim, J. D., Lee, Y. Y. and Chun, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 487(1991).

16. Gmehling, J. and Onken, U.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", Chemistry Data Series, Vol. 1, Part 2a, DECHEMA(1977).
17. Baker, L. C. W. and Anderson, T. F.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2071(1957).
18. Wilson, G. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).
19. Patel, N. C. and Teja, A. S.: *Chem. Sci. Eng.*, **37**, 463(1982).