

## 초임계 $\text{CO}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$ 계의 상평형 연구

김정근 · 주동표 · 김 철\*

아주대학교 화학공학과

(1996년 4월 22일 접수, 1996년 11월 26일 채택)

## Phase Equilibrium Study of Supercritical $\text{CO}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$ System

Jeung Kun Kim, Dong Pyo Ju and Chul Kim\*

Dept. of Chem. Eng., Ajou Univ.

(Received 22 April 1996; accepted 26 November 1996)

### 요 약

초임계 유체상과 액상이 순환되는 상평형 실험장치를 사용하여 50 °C, 101-178 bar 사이의 초임계  $\text{CO}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$ 계의 평형조성을 측정하고 이 결과를 Peng-Robinson의 상태방정식을 이용하여 해석하였다. PR-EOS를 본 3성분계에 적용함에 있어 adjustable parameter  $\epsilon(\epsilon_1, \epsilon_{12}, \epsilon_{13})$ 를 사용하는 새로운 혼합규칙을 제안하고 이때의 계산결과를 binary interaction parameter  $k$ 를 사용하는 전통적 방법과 비교하였다. Parameter  $\epsilon$ 를 사용하여 추정된 평형 조성은 실측치와 4% 이내의 오차로 부합되었으며 특히 초임계 유체상의 조성은 실측치와 1.5% 이내로 잘 일치하였다. 실험적 사실에 기초하여 온도 범위 40-60 °C, 압력 범위 101-185 bar 사이에 적용될 수 있는  $\epsilon$ 와 온도 사이의 정량적인 관계식을 제시하였다.

**Abstract**—Using a circulation-type apparatus, equilibrium compositions of a supercritical  $\text{CO}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system under the conditions of 50 °C and 101-178 bar were measured experimentally and were compared with the values predicted by the Peng-Robinson equation-of-state. In applying PR-EOS, a new mixing rule including a new adjustable parameter  $\epsilon(\epsilon_1, \epsilon_{12}, \epsilon_{13})$  was proposed and the equilibrium compositions predicted using the  $\epsilon$  were compared with the results based on the conventional mixing rule. Equilibrium compositions computed by using the parameter  $\epsilon$  agreed with the experimental data within 4% AAD. It was found that the prediction by the newly developed procedure was quite satisfactory for the supercritical fluid phase, resulting in 1.5% AAD. From the experimental observations, an empirical correlation of  $\epsilon$  with temperature was proposed which may be applicable for the operating conditions between 40-60 °C and 101-185 bar.

**Key words:** Supercritical,  $\text{CO}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  System, Phase Equilibrium

### 1. 서 론

1970년대에 발생한 두 차례의 석유 파동 이후 한정된 석유를 대체할 수 있는 새로운 에너지원의 개발에 관심이 집중되고 있다. 여러 가지 대상물질 중에서도 에탄올은 biomass로부터 발효에 의해 쉽게 생산될 수 있을 뿐 아니라 청정 연료인 까닭에 석유자원을 대체할 수 있는 훌륭한 에너지원으로서 주목을 받고 있다[1]. 그러나 발효에 의해 생산된 에탄올은 수용액 중의 농도가 8-12%에 불과하므로 고농도 에탄올 수용액을 얻기 위해서는 적절한 농축, 정제과정을 거쳐야 한다. 보통 증류조작이 널리 이용되고 있으나 증류는 대표적인 에너지 다소비 조작이면서 단순 증류로는 공기조성 이상으로 농축이 불가능함이 결점으로 지적되어 왔다.

최근 초임계 유체를 활용하는 연구가 활발해지면서 초임계 유체를 사용하여 에탄올 수용액을 농축, 정제하는 연구 사례들이 보고되고 있다[2, 3]. 전통적인 증류법 대신 초임계 유체를 사용하여 에탄올을 농축하는 공정을 개발하기 위하여는 공기조성 이상으로 에탄올

을 추출할 수 있는 최적 조작온도와 압력 범위의 탐색과 아울러 초임계 상평형 데이터를 예측할 수 있는 상태방정식에 대한 연구가 필요하다. 이에 따라 초임계  $\text{CO}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$ 계에 대한 상평형 연구[4-7]가 꾸준히 시도되고 있으나 연구역사가 일천하여 아직까지 충분한 상평형 데이터가 보고되지 않고 있으며 실측된 평형 데이터를 잘 상관시킬 수 있는 방법도 개발되지 못한 실정이다. 순수성분 및 혼합물의 열역학적 특성치를 계산하기 위하여 제안된 여러 가지 상태방정식 중에서 3차 상태방정식은 정확성과 적용한계성에 대하여 많은 연구자들의 논란[8, 9]이 있음에도 불구하고 사용이 간편하기 때문에 일반적으로 널리 사용되고 있다. 3차 상태방정식들을 혼합물에 적용할 경우 적절한 혼합규칙이 필요하므로 여러 방법이 제안되었으나 기존의 혼합규칙들은 2성분계의 평형 데이터까지는 잘 예측할 수 있으나 3성분계에 대하여는 실측치와 계산치 사이에 큰 오차가 나타나는 것으로 보고되고 있다[7, 10].

이러한 상황에 비추어 본 연구는 부족한 초임계  $\text{CO}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$ 계의 평형 데이터를 보충함과 아울러 본 3성분계의 평형조성을 3차

상태방정식만으로 잘 예측할 수 있는 방법을 개발하기 위하여 시도되었다. 평형조성의 계산은 PR-EOS를 사용하되 3성분계 평형 데이터로부터 추정되는 adjustable parameter  $\epsilon$ 을 도입한 새로운 혼합규칙을 제안하고 이를 이용하여 얻은 계산치와 전통적인 혼합규칙을 사용한 계산치를 비교함으로써 본 3성분계에 대한 새로운 혼합규칙 및 PR-EOS의 유용성을 검토하였다.

## 2. 초임계 CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O계의 상평형

### 2-1. 3차 상태방정식

순수성분 및 혼합물의 상태함수값을 예측하기 위하여 여러 가지 상태방정식이 제안되고 있다. 이들 대부분은 van der Waals의 방정식을 수정 보완한 것으로 2개의 상수항을 포함하고 있는 Peng-Robinson(PR) 상태방정식[11]과 Soave-Redlich-Kwong(SRK) 상태방정식[8, 9]을 비롯하여 3개의 상수항을 포함하고 있는 Patel-Teja(PT) 상태방정식[12]이 널리 사용되고 있다. 이러한 3차 상태방정식들은 분자구조가 비슷한 성분들로 구성된 석유 유분들에 대해 임계점 부근이 아닌 조작조건하에서의 P-V-T 사이의 관계를 묘사하기 위하여 개발된 것이다. 초임계조건의 경우 유체의 압축성이 크고 구성성분들은 분자구조의 차이가 큰 경우가 많으며 조작조건도 임계점 부근의 온도, 압력을 사용하고 있으나 3차 상태방정식은 사용이 간편하고 적절한 혼합규칙을 사용할 경우 parameter가 많은 복잡한 방법에 비하여 손색없는 결과를 나타내고 있어서 초임계 유체계의 평형조성은 보통 3차 상태방정식을 사용하여 계산하고 있다. 본 연구에서는 3차 상태방정식 중에서도 사용이 간편한 PR-EOS를 이용하였으며 식의 형태 및 상수 a, b는 다음과 같다.

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

$$a = a_0 \quad (2)$$

$$\delta = [1 + F(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

$$a_i = a_0 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$$

$$b = b_0 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

상수  $a_0$ ,  $b_0$  및 parameter F의 값은 문헌에 보고되어 있다[11].

### 2-2. 혼합규칙

3차 상태방정식을 사용하여 이성분계 또는 다성분계의 기-액 상평형조성을 계산하기 위하여는 적절한 혼합규칙의 적용이 중요하므로 여러 가지 혼합규칙이 제안되고 있다. 식 (1)을 다성분계에 적용할 경우 널리 사용되는 전통적인 혼합규칙은 다음과 같다.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (4)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (5)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (6)$$

여기서  $a_i$ ,  $b_i$ 는 식 (2) 및 (3)에 따라 계산되는 순수성분 i의 a, b값이며  $k_{ij}$ 는 성분 i와 j 사이의 binary interaction parameter이다.  $k_{ij}$ 는 상태방정식을 사용하여 추정된 i-j 이성분계의 평형조성이 실험한 평형조성과 가장 잘 부합될 수 있도록 실험치와 계산치 사이의 average absolute deviation(AAD)를 최소로 하는 값으로 결정되며 조작온도와 사용한 상태방정식에 따라 값이 달라진다. 전통적인 혼합규칙은 비극성 성분들로 이루어진 혼합물의 상평형 계산에 잘 적용되는 반면, 아세톤, 물, 알코올 등의 극성성분을 포함하는 비이상 혼합

계에 대하여는 잘 맞지 않음이 알려짐에 따라 이러한 계를 위해서는 수정된 전통적인 혼합규칙[13, 14], 국부조성(local composition)을 고려한 Wilson type의 혼합규칙[15] 및 NRTL type의 혼합규칙[16, 17], group contribution 혼합규칙[18, 19], 밀도의존 국부조성(density dependent local composition) 혼합규칙[20] 등이 제안되어 있다.

### 2-3. CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계의 상평형 계산

CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 및 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 2성분계의 평형조성을 3차 상태방정식을 사용하여 추정한 연구결과가 보고되고 있다.

Takishima 등[7]은 PT-EOS를 사용하여 세 쌍의 이성분계의 평형조성을 계산하되 전통적인 혼합규칙과 Wilson type 혼합규칙의 적합성을 검토하였다. CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH계의 경우 전통적인 혼합규칙( $k_{12}=0.07$ )을 사용한 계산결과는 CO<sub>2</sub> 조성이 70 mol%를 넘는 일부 액상구간을 제외하고는 실험결과와 잘 부합되었으며 Wilson의 혼합규칙을 적용한 계산결과도  $k_{12}$ 를 사용한 결과와 거의 동일하였다. 그러나 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계 및 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O계의 경우는 Wilson의 혼합규칙을 사용할 경우 실험데이터와 더 잘 부합되었다. 한편 임[10]은 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O계에 대하여 PT-EOS를 적용할 때 Adachi-Sugie 혼합규칙[13]이 Wilson의 혼합규칙보다 실험치를 더 잘 묘사할 수 있음을 보고하였다.

본 연구에서는 CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 3성분계의 평형조성 계산에 PR-EOS를 사용하였으므로 CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O의 두 2성분계에 대하여 PR-EOS의 적용 가능성을 조사하여 보았으며 두 2성분계의 경우 전통적인 혼합규칙을 사용한 PR-EOS와 PT-EOS는 동일한 묘사능력을 나타냄을 확인할 수 있었다. Fig. 1은 CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH계에 대하여 31 °C 때의 실측된 평형조성[7]과 PR-EOS에 전통적인 혼합규칙( $k_{12}=0.082$ )을 사용하여 추정한 평형조성을 비교한 것이다. 추정된 조성은 CO<sub>2</sub> 조성이 70 mol%를 넘는 액상구간을 제외하면 실험치와 잘 부합하고 있으며 이 결과는 PT-EOS를 사용한 Takishima의 결과[7]와 동일하였다. 이상의 결과로부터 평형조성의 예측을 위하여는 적절한 혼합규칙의 선택이 대단히 중요하며 CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 및 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 2성분계의 경우는 계에 따라 전통적 혼합규칙이나 Wilson 혼합규칙 또는 Adachi-Sugie 혼합규칙을 사용할 경우 PR-EOS 또는 PT-EOS와 같은 간단한 3차 상태방정식만으로도 평형조성을 잘 추정할 수 있음을 알 수 있다.

### 2-4. CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O계의 상평형 계산

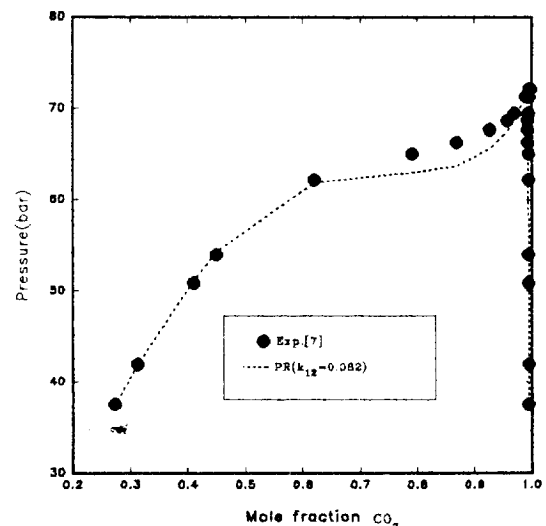


Fig. 1. Comparison of experimental and calculated vapor-liquid equilibrium data of CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH system at 304 K.

2성분계의 평형조성이 Wilson 혼합규칙과 Adachi-Sugie 혼합규칙이 적용된 PT-EOS로 잘 해석되었으므로 Takishima 등[7]과 임[10]은 초임계  $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 의 3성분계에 대하여 동일한 방법을 시도하였다. 그러나 2성분계와는 달리 어느 경우나 계산치와 실측치는 상당한 오차(10% 이상)를 나타내었으며 이와 같은 오차는  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 의 농도가 진할수록 더 커지는 것으로 보고되었다. 이는 3성분계에 대해서는 Wilson의 혼합규칙이나 Adachi-Sugie 혼합규칙도 초임계 유체상과 액상의 상거동을 만족스럽게 묘사하지 못함을 나타내는 것으로서 이와 같은 현상은 다른 연구자[21, 22]에 의해서도 지적된 바 있는데 계산치와 실험치간에 큰 오차가 생기는 현상에 대하여 Takishima와 임은 PT-EOS가  $\text{CO}_2$ 의 임계점부근에서 P-V-T 거동을 적절히 묘사하지 못하는 상태방정식의 한계성과 아울러 적용한 혼합규칙이 본 계와 같이 회합성이 큰 성분들에 대하여는 적합하지 않기 때문인 것으로 설명하였다. 그러나 이 두 가지 원인 이외에도 3가지 성분이 interaction을 하고 있는 3성분계에 대하여 2성분계의 평형 데이터로부터 추정된 interaction parameter들을 그대로 적용한 점도 큰 오차를 나타내는 원인의 하나일 수가 있다고 판단된다. 따라서 3차 상태방정식을 사용하여  $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 계의 평형조성을 예측하기 위하여는 3성분간의 interaction을 고려한 적절한 혼합규칙의 개발을 포함한 새로운 방법이 필요함을 알 수 있다.

## 2-5. Adjustable Parameter $\epsilon$

3차 상태방정식과 전통적 혼합규칙을 사용하여 3성분계 평형 조성을 예측하기 위하여는 3성분간의 interaction effect를 보정할 수 있는 parameter  $k_{ij}$ 를 사용한 새로운 혼합규칙이 필요하나 아직까지는 이에 대한 적절한 방법이 알려지지 않고 있다. 따라서 PR-EOS를 사용한 본 연구에서는  $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 계에 대하여 기존의 전통적 혼합규칙에 근거한, 다음 혼합규칙을 적용하여 보았다.

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (4)$$

$$a_{12} = \epsilon_1 (a_1 a_2)^{1/2}$$

$$a_{13} = \epsilon_{11} (a_1 a_3)^{1/2}$$

$$a_{23} = \epsilon_{11} (a_2 a_3)^{1/2}$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (6)$$

전통적 혼합규칙의  $k_{ij}$ 가 2성분계 평형 데이터로부터 결정되는 parameter임에 반하여 본 연구에서 사용한 parameter  $\epsilon(\epsilon_1, \epsilon_{11}, \epsilon_{22})$ 은 혼합규칙 (4), (6)을 PR-EOS에 적용할 때 실측된 평형조성과 계산된 평형 조성 사이의  $\%AAD$ (average absolute deviation)를 최소로 하는, 3성분계 실험데이터로부터 결정되는 adjustable parameter이다.

$\%AAD$ 는 초임계 유체상과 액상에 대하여

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 |y_{i,exp} - y_{i,cal}| \times 100$$

또는

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 |x_{i,exp} - x_{i,cal}| \times 100$$

에 따라 각각 계산한 다음 산술평균을 취하였다.

## 2-6. $k_{ij}$ 와 $\epsilon$ 에 대한 조업변수의 영향

전통적인 혼합규칙과 3차 상태방정식을 사용하여 초임계 유체-액체계의 상거동을 예측하기 위하여는 정확한 interaction parameter  $k_{ij}$ 의 값이 필요하다. 최근 10여년 이래  $k_{ij}$ 와 조업변수 사이의 관계에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 초임계 유체-액체 2성분계의 경

우  $k_{ij}$ 는 온도[5, 24, 25], 압력[25], 밀도[26] 또는 조성[27] 등의 함수로 다양하게 보고되고 있으며 이 결과는 조작 조건에 따라 값이 달라지는  $k_{ij}$ 가 2성분계에 있어서도 조업변수에 대한 간단한 함수꼴로 표시되기 어렵다는 것을 의미한다.  $k_{ij}$ 가 조업조건에 따라 값이 달라지는 현상을 감안하여 본 연구에서는 adjustable parameter  $\epsilon$ 과 조업변수인 온도 및 압력 사이의 정량화를 시도하였다.

## 2-7. 초임계 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 계의 평형 데이터

초임계  $\text{CO}_2$ 를 이용한 에너지 절약형 에탄올 농축공정의 필요성이 대두됨에 따라  $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$  3성분계에 대한 다양한 평형 데이터가 보고되고 있다[2, 4, 5, 7, 10, 21-23, 27-29]. 연구된 조업범위는 주로 온도구간 35-110 °C, 압력구간 100-200 bar로서 35 °C, 40 °C 및 60 °C의 경우는 여러 연구자의 평형 데이터가 중복 보고되고 있어 충분한 데이터가 수집되어 있으나, 50 °C의 경우는 100 bar 부근에서만 연구되었거나[4, 10, 23, 28] 실측된 데이터의 수가 적어[4, 28] 완전한 상포위선(phase envelope)을 구축하기 어려운 것으로 나타나고 있다. 이에 따라 본 연구에서는 50 °C, 103-178 bar 사이의 평형 데이터만 실측하였으며 그 밖의 조업조건에 대한 평형 데이터는 문헌치를 사용하였다.

## 3. 실험

### 3-1. 실험장치

실험장치는 초임계 유체상과 액체상을 동시에 순환시켜 물질이동 효율을 높임으로써 쉽게 상평형에 도달하도록 circulation type으로 제작하였으며 그 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 실험장치는  $\text{CO}_2$ 와 에탄올 수용액의 공급부분, 평형 cell, 각 상의 순환시스템 및 시료채취, 분석시스템으로 대별된다.

$\text{CO}_2$ 는 cooling bath를 통과한 다음 line filter(PPI Model F-112-60 K)를 거쳐 평형 cell로 유입된다.  $\text{CO}_2$ 의 가압 및 순환은 two head의 고압 pump(Milton Roy Co., NSI-33R type mini liquid pump, USA)를 사용하였다. 평형 cell은 내경이 1 inch인 316 stainless steel tube를 사용하여 내부부피 90 ml, 한계압력 6000 psi가 되도록 제작하였

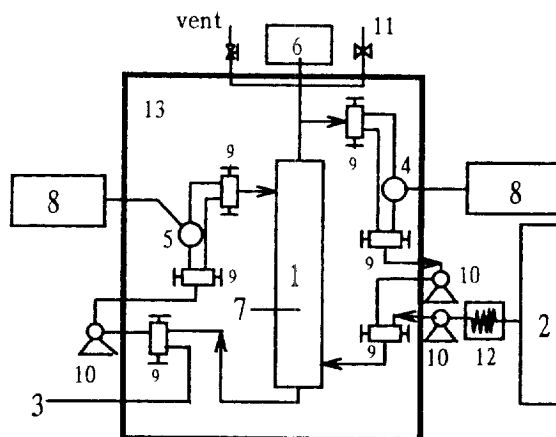


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                            |                             |
|----------------------------|-----------------------------|
| 1. Equilibrium cell        | 8. Gas chromatograph        |
| 2. Carbon dioxide cylinder | 9. Three way valve          |
| 3. Liquid feed inlet       | 10. High pressure pump      |
| 4. Fluid sampling valve    | 11. Back pressure regulator |
| 5. Liquid sampling valve   | 12. Cooling bath            |
| 6. Pressure gauge          | 13. Water bath              |
| 7. Thermocouple            |                             |

다. 평형 cell의 압력은 back pressure regulator(Tescom Co., Model 26-1721-24)로 조절하였으며 압력측정은 Heise 압력계 (Model 710A)를 사용하였고, cell의 내부온도는 K type의 thermocouple을 삽입하여 0.1 °C의 정밀도를 갖고 있는 digital temperature indicator(HAN YONG, Model HY-850)로 측정하였다. 각 상의 순환 line 중간에 GC와 on-line으로 연결된 기체와 액체 sampling valve(Valco, C6WP, CI4WE)를 설치하였다. 평형 cell과 sampling valve 및 연결 line들은 water bath속에 설치하여 항온을 유지하였고 bath의 온도는 온도조절기를 사용하여 조절하였다.

### 3.2. 실험방법

실험은 다음 과정에 따라 진행하였다. 먼저 장치에 연결된 모든 valve를 열고 cylinder로부터 이산화탄소를 주입, system내의 이물질을 제거한 다음 특정농도의 에탄올수용액 40ml를 평형 cell에 채운다. Water bath내에 설치한 immersion electric heater를 작동시켜 water bath의 온도를 조업온도까지 올린 후 평형 cell의 온도가 조업온도와 비교하여  $\pm 0.2$  °C 이내로 일정하게 유지되면 고압펌프로 CO<sub>2</sub>를 cell로 주입, 가압시킨 다음 순환 pump를 작동시켜 초임계상과 액상을 순환시킨다. 실험시작 2시간 후부터 매 10분 간격으로 초임계상과 액상의 sample을 GC로 분석하였으며 분석치가 소숫점이하 셋째자리까지 일치하면 평형에 도달한 것으로 간주하고 이때의 분석결과를 평형조성으로 취하였다. 실험은 50 °C의 등온하에서 수행되었으며 103, 151 및 178 bar의 세 가지 조업압력을 적용하였고 각 조업조건마다 20, 40, 60 및 80 wt%(CO<sub>2</sub>-free) 에탄올수용액을 액체 시료로 사용하였다.

### 3.3. 시료 및 분석

실험에 사용한 CO<sub>2</sub>의 순도는 99.9 mol%(제이씨가스), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH은 99.9 mol%(덕산화학)로서 별도의 정제과정없이 사용하였으며 물은 3차 증류된 증류수를 사용하였다. 평형조성은 TCD가 부착된 GC (Hewlett Packard 5890 series II plus)를 이용하여 분석하였으며 oven temperature 150 °C, injection temperature 160 °C 및 detector temperature 170 °C에서 porapak Q가 충전된 stainless steel 칼럼(OD 1/8"×4 m)에 carrier gas로 He를 사용하였다.

## 4. 결과 및 검토

### 4.1. 실험데이터 및 신뢰성

본 연구에 사용된 평형cell은 stainless steel tube를 사용하여 제작된 것이므로 cell 내부의 유동현상을 관찰할 수 없는 단점이 있다. 따라서 실측한 평형 데이터 및 분석치의 타당성을 검증하기 위하여 실측치와 문헌치를 비교하여 보았다. Fig. 3은 50 °C, 103 bar에서 실측한 4가지 조성의 시료에 대한 평형 데이터를 같은 온도 때의 Furuta [23], 임[10] 등의 결과와 비교한 것이다.  $\pm 2$  bar의 조작압력 차이를 감안할 때 상포위선은 비교적 잘 부합되고 있으며 이로부터 장치 및 분석의 타당함을 확인할 수 있었다. 50 °C 등온 및 103, 151, 178 bar의 압력하에서 4가지 조성의 에탄올 수용액을 사용하여 실측한 CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 계의 기액평형 데이터를 Table 1에 수록하였다.

### 4.2. Adjustable parameter $\epsilon$ 의 추정

실측한 50 °C에서의 CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 계의 평형 데이터를 사용하여 adjustable parameter  $\epsilon$ 의 값을 조사하였다. Parameter  $\epsilon$ 은 PR-EOS 및 제안한 혼합규칙에 따라 평형조성을 계산하고 계산치와 실측치 사이의 %AAD를 최소로 하는 값을 취하였다. 계산된 평형조성 및 %AAD는 계산에 사용한 parameter  $\epsilon$ 의 크기에 따라 민감하게 변

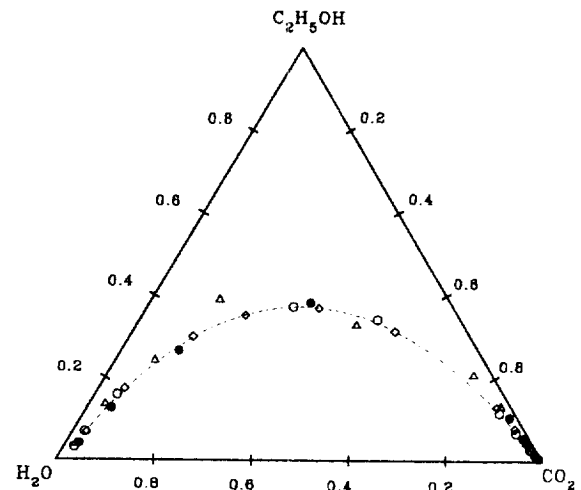


Fig. 3. Comparison of experimental data at 50 °C.

○ Lim[10], 101 bar, △ Lim[10], 105 bar, □ Furuta[23], 101 bar, ● This work, 103 bar.

Table 1. Equilibrium compositions in weight fraction for CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O system at 50 °C

Pressure (bar)	Phase	Comp.	Feed composition(wt% EtOH, CO <sub>2</sub> -free)			
			20	40	60	80
103	Fluid	CO <sub>2</sub>	0.9799	0.9535	0.9389	0.8829
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.0175	0.0432	0.0575	0.1109
		H <sub>2</sub> O	0.0026	0.0033	0.0036	0.0062
	Liquid	CO <sub>2</sub>	0.0609	0.0961	0.1830	0.3891
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.0950	0.2537	0.4285	0.4719
		H <sub>2</sub> O	0.8441	0.6502	0.3885	0.1390
151	Fluid	CO <sub>2</sub>	0.9567	0.9238	0.8812	0.8044
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.0392	0.0701	0.1106	0.1788
		H <sub>2</sub> O	0.0041	0.0061	0.0082	0.0168
	Liquid	CO <sub>2</sub>	0.0643	0.0819	0.1656	0.3848
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.1174	0.2184	0.3832	0.4411
		H <sub>2</sub> O	0.8183	0.6997	0.4512	0.1741
178	Fluid	CO <sub>2</sub>	0.9536	0.9214	0.8598	0.7841
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.0420	0.0729	0.1274	0.1947
		H <sub>2</sub> O	0.0044	0.0057	0.0128	0.0212
	Liquid	CO <sub>2</sub>	0.0739	0.0868	0.1588	0.3876
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.1053	0.1995	0.3652	0.4300
		H <sub>2</sub> O	0.8208	0.7137	0.4760	0.1824

화하였으며 검토된  $\epsilon$ 의 범위는

$$0.850 \leq \epsilon_i \leq 1.200$$

$$0.850 \leq \epsilon_{ii} \leq 1.200$$

$$0.850 \leq \epsilon_{iii} \leq 1.200$$

로서 각  $\epsilon$ 의 값을 0.001씩 바뀌가면서 조사하였다. 50 °C의 조업온도 및 103, 151, 178 bar의 조업압력에 대한 parameter  $\epsilon$ 의 값 및 %AAD를 Table 2에 수록하였다. Table 2에는 40 °C 및 60 °C 때의  $\epsilon$ 값도 아울러 수록하였다.

### 4.3. 실측치와 계산치의 비교

Parameter  $\epsilon$ 과 PR-EOS를 사용하여 계산한 CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 계의 평형조성은 실측치와 비교적 잘 부합되는 것으로 나타났다. Table 3은 본 연구에서 실측한 50 °C의 평형 데이터와 계산치 사이의 %AAD 값을 조작 압력별, 시료 조성별 및 액상과 초임계상에 대하여 각각

Table 2. Parameter  $\epsilon$  and %AAD

T(°C)	P(bar)	$\epsilon_i$	$\epsilon_{ii}$	$\epsilon_{ij}$	%AAD	Equil. data
40	101	0.951	1.030	1.161	1.178	[21]
	142	0.954	1.032	1.165	1.740	
	185	0.960	1.039	1.178	2.269	
50	103	0.951	0.987	1.132	3.703	This work
	151	0.958	0.996	1.135	3.751	
	178	0.959	1.001	1.134	4.554	
60	101	0.928	1.006	1.136	1.416	[21]
	142	0.952	1.003	1.143	1.623	
	185	0.958	1.016	1.153	1.563	

Table 3. Comparison of average absolute deviations at 50 °C

P (bar)	wt% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (CO <sub>2</sub> -free)	%AAD					
		Liquid phase		SCF phase		Overall*	
		$\epsilon$	$k_{ij}$	$\epsilon$	$k_{ij}$	$\epsilon$	$k_{ij}$
103	80	1.485	3.355	0.960	11.167	1.222	7.261
	60	7.735	13.091	0.705	5.084	4.220	9.087
	40	8.597	13.566	1.598	3.123	5.098	8.345
	20	8.024	2.277	0.520	0.675	4.272	1.476
	Average	6.505	8.072	0.946	5.012	3.703	6.542
151	80	2.737	12.692	1.950	15.250	2.343	13.971
	60	7.132	24.682	1.566	9.729	4.349	17.205
	40	6.815	14.486	1.178	2.967	3.997	8.727
	20	7.614	1.405	1.058	2.155	4.336	1.780
	Average	6.075	13.316	1.438	7.525	3.751	10.421
178	80	2.879	16.362	4.136	14.897	3.508	15.630
	60	6.937	29.523	1.516	11.250	4.227	20.386
	40	8.420	10.708	1.743	2.873	5.081	6.790
	20	9.430	3.587	1.367	2.604	5.399	3.096
	Average	6.917	15.045	2.191	7.906	4.554	11.476
Average		6.499	12.144	1.525	6.814	4.003	9.480

\*Arithmetic mean value of %AAD between liquid and SCF phase.

수룩한 것이다. 비교를 위하여 Table 3에는 parameter  $\epsilon$  대신 binary interaction parameter  $k_{ij}$ 를 사용한 경우의 %AAD도 첨부하였다. Fig. 4는 50 °C, 178 bar의 경우를 삼각형 선도를 사용하여 예시한 것이다.  $\epsilon$ 을 사용한 계산치는 실측치와 tie line이 비교적 잘 부합되나  $k_{ij}$ 를 사용한 계산치는 실측된 tie line과 큰 차이를 나타냄을 알 수 있다. Table 3의 결과로부터 다음과 같은 사항이 관찰되었다.

- Parameter  $\epsilon$ 을 사용할 경우 50 °C에서 세 가지 압력조건에 대한 실측치와 계산치 사이의 %AAD는 4%로 나타났다. 이와 같은 오차는 binary  $k_{ij}$ 를 사용할 경우(9.48%) 및 본 3성분계에 대하여 PT-EOS에 Wilson의 혼합규칙을 적용한 Takishima[7]의 결과 또는 PT-EOS와 Adachi-Sugi 혼합규칙을 적용한 임[10]의 결과보다 훨씬 우수한 것으로서 초임계 CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O계의 평형조성을 추정함에 있어 PR-EOS와 parameter  $\epsilon$ 을 사용한 혼합규칙의 사용이 기존의 혼합규칙에 비하여 보다 효율적임을 나타내고 있다. 40 °C와 60 °C 때의 결과(cf. Table 2)는 1.5 % AAD까지 평형조성의 추정이 가능함을 보여주고 있다.

- Parameter  $\epsilon$ 을 사용한 계산치는 조업압력 또는 시료의 농도에 관계없이 어느 경우나 초임계상의 계산치가 액상의 계산치보다 실측치와 잘 부합되었다. 50 °C에서 세 가지 압력조건을 평균한 초임계상의 %AAD는 1.5 % 가량인 반면 액상에 대한 %AAD는 6.5 %로 나타났다. 초임계 CO<sub>2</sub>를 사용한 에탄올수용액의 농축공정개발을 위하여는 초임계상의 조성을 정확히 추정하는 것이 긴요하므로 이와

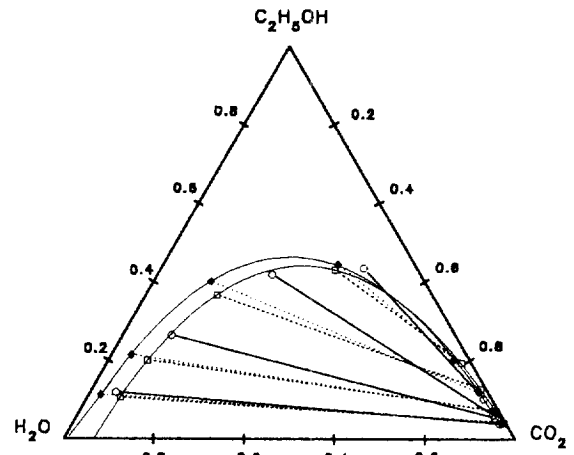


Fig. 4. Calculated and experimental equilibrium compositions for CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O system at 50 °C, 178 bar.

◆ Cal. with  $\epsilon$ , □ Exp., ○ Cal. with  $k_{ij}$

Table 4. Constants of Eq. (7)

Constant	$\epsilon_i$	$\epsilon_{ii}$	$\epsilon_{ij}$
$\alpha$	0.8400	1.7160	1.7520
$10^3\beta$	0.5090	2.7590	2.3530
$10^3\gamma$	-0.5540	2.6330	2.2330

같은 현상은 매우 바람직한 것으로 판단된다.

- Parameter  $\epsilon$ 을 사용한 경우 %AAD는 시료의 농도에 관계없이 비교적 일정한 값을 나타내었다. 기존에 검토된 상태방정식 및 혼합규칙들이 주로 저농도의 에탄올수용액에 대하여는 적용가능한 반면 고농도 영역에서는 큰 오차를 나타내었던 점을 감안할 때  $\epsilon$ 을 사용한 본 혼합규칙은 고농도 에탄올수용액의 평형조성 추정에도 유용히 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

- Binary  $k_{ij}$ 를 사용한 계산결과는 조업압력이 증가함에 따라 %AAD가 6.5-11.5%로 증가함을 나타내고 있다. 그러나 parameter  $\epsilon$ 을 사용할 경우는 3.7-4.5%로 비교적 일정하였다.

#### 4-4. Parameter $\epsilon$ 에 대한 조업변수의 영향

이상의 결과로 미루어 볼 때 parameter  $\epsilon$ 을 사용한 혼합규칙을 적용하면 PR-EOS와 같은 간단한 상태 방정식을 사용하더라도 초임계 CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O계의 평형조성을 비교적 잘 추정할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 binary  $k_{ij}$ 의 값이 조업변수에 따라 달라지는 기존의 연구 결과들을 감안할 때 parameter  $\epsilon$ 도 온도, 압력과 같은 조업변수의 영향을 받을 것으로 판단되며 계산된 평형조성의 값이 parameter  $\epsilon$ 의 값에 매우 민감한 점으로 보아  $\epsilon$ 과 조업변수 사이의 정량적인 관계식의 확립이 매우 요긴하다고 생각된다. Table 2는 수행된 실험 조건내에서 parameter  $\epsilon$ 에 대한 압력과 온도의 영향을 보여주고 있는데 일정온도 하에서는  $\epsilon$ 은 압력에 따라 거의 일정한 값을 나타내는 반면 일정압력 하에서는 온도 증가에 따라 약간 감소되거나( $\epsilon_i$ ) 감소하다가 증가( $\epsilon_{ii}$  및  $\epsilon_{ij}$ )하는 변화거동을 나타내고 있다. 따라서 parameter  $\epsilon$ 과 조작온도와의 상관관계식으로서

$$\epsilon = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad (7)$$

를 가정하고 Broyden method를 사용하여 결정된, 식 (7)의 상수들을 Table 4에 수록하였다.

Fig. 5에서는 실측한 평형 데이터로부터 결정된  $\epsilon$ 과 식 (7)에 조작

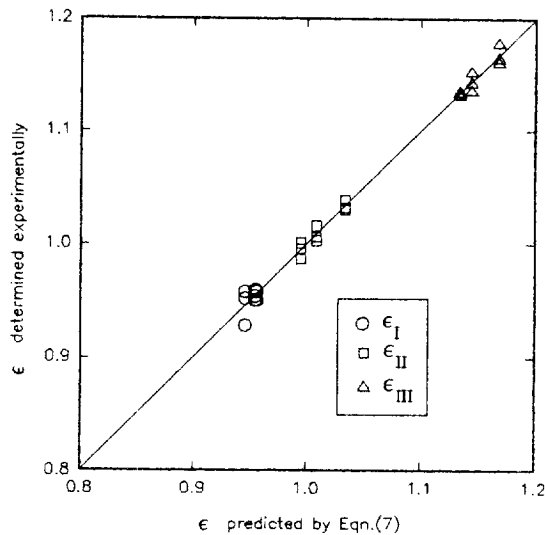


Fig. 5. Comparison of predicted and experimentally determined  $\epsilon$ .

온도를 대입하여 추정된  $\epsilon$ 값을 비교하였다. 두  $\epsilon$ 값들이 잘 일치되고 있음을 볼 수 있으며 이로부터 식 (7)은 본 연구에서 수행한 실험조건의 범위내에서  $\epsilon$ 값을 추정할 수 있는 유용한 식으로 판단된다. 그러나 보다 다양한 온도 및 압력조건 하에서 parameter  $\epsilon$ 의 값이 측정될 경우  $\epsilon$ 와 조작성 사이의 정량적인 상관관계식은 식 (7) 이외의 다른 형태가 될 수도 있으리라 추정할 수 있으며 보다 정확한 관계식을 얻기 위한 연구가 계속되어야 할 것이다.

## 5. 결 론

초임계 CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O계의 평형조성을 측정하기 위하여 순환형의 상평형 실험장치를 제작하고 이 실험장치를 이용하여 50 °C 온도 및 103, 151, 178 bar의 압력하에서 평형조성을 실측하였다. 또한 adjustable parameter  $\epsilon$ 을 사용하는 혼합규칙과 PR-EOS를 사용하여 평형 조성을 추정하고 이를 실측치와 비교함으로써 본 3성분계에 대하여 PR-EOS와 새로운 혼합규칙이 적용가능함을 알아내었다.

Parameter  $\epsilon$ 을 사용할 경우 실측치와 추정치는 검토된 조입조건내에서 4.5 %AAD 이내로 부합되었다. 제안된 방법은 특히 초임계 유체상의 조성을 1.5 % 이내로 추정할 수 있는 것으로 나타났으며 고농도 수용액의 평형조성도 잘 예측할 수 있었다. Parameter  $\epsilon$ 은 압력에는 거의 무관하고 조입온도에 따라 값이 변화되는 것으로 생각되며 검토된 실험조건내에서 적용가능한  $\epsilon$ 과 온도사이의 상관관계식을 제안하였다.

## 사용기호

- a : constant of PR-EOS(1), defined by Eq. (2) for pure component and by Eq. (4) for mixtures  
 b : constant of PR-EOS(1), defined by Eq. (3) for pure component and by Eq. (6) for mixtures  
 F : parameter  
 $k_{ij}$  : binary interaction parameter  
 N : number of data points  
 P : pressure  
 $P_c$  : critical pressure  
 R : gas constant

- T : temperature  
 $T_c$  : critical temperature  
 $T_r$  : reduced temperature  
 V : molar volume  
 x : mole fraction in liquid phase  
 y : mole fraction in vapor(supercritical fluid) phase

## 그리스 문자

- $\alpha, \beta, \gamma$  : constants of Eq. (7)  
 $\delta$  : parameter in PR-EOS  
 $\epsilon_i, \epsilon_{ii}, \epsilon_{iii}$  : adjustable parameters

## 하첨자

- cal : calculated  
 exp : experimental  
 i, j, k : component i, j, k  
 1, 2, 3 : component 1, 2, 3

## 참고문헌

1. 김진한, 허병기, 목영일 : 생분공학회지, **9**, 443(1994).
2. 이운용, 김재덕 : 89-C401-101AP, 동력자원부.
3. Saito, S.: *Japan Kokai Tokkyo Koho*, **528**, 86(1986).
4. Gilbert, M. L. and Paulaitis, M. E.: *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 296 (1986).
5. de la Ossa, E. M., Brandani, V., Re, G. D., Giacomo, G. D. and Ferri, E.: *Fluid Phase Equilibria*, **56**, 325(1990).
6. Inomata, H., Kondo, A., Arai, K. and Saito, S.: *J. Chem. Eng. Japan*, **23**, 199(1990).
7. Takishima, S., Saiki, K., Arai, K. and Saito, S.: *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 48(1986).
8. Soave, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197(1972).
9. Soave, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 1725(1980).
10. 임종성 : 고려대학교 박사학위 논문(1992).
11. Peng, D. Y. and Robinson, D. B.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **6**, 58(1976).
12. Patel, N. C. and Teja, A. S.: *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 463(1982).
13. Adachi, Y. and Sugie, H.: *Fluid Phase Equilibria*, **28**, 103(1986).
14. Yu, J. M., Lu, B. C. and Iwai, Y.: *Fluid Phase Equilibria*, **37**, 207(1987).
15. Wilson, G. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).
16. Huron, M. J. and Vidal, J.: *Fluid Phase Equilibria*, **3**, 255(1979).
17. Ohta, T.: *Fluid Phase Equilibria*, **47**, 1(1989).
18. Fredenslund, A., Jones, R. L. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **21**, 1086(1975).
19. Schwartzentruber, J., Ponce-Ramirez, L. and Renon, H.: *I & EC*, **25**, 804(1986).
20. Lueddecke, D. and Prausnitz, J. M.: *Fluid Phase Equilibria*, **22**, 1(1985).
21. 조정식, 임종성, 김재덕, 이운용, 전해수 : *Hwahak Konghak*, **29**(4), 487(1991).
22. Yoon, K. H., Lee, H. H. and Lee, H.: *J. Chem. Eng. Data*, **38**, 53(1993).
23. Furuta, S., Ikawa, N., Fukuzato, R. and Imanishi, N.: *Kagaku Kogaku, Jpn.*, **15**(3), 519(1989).
24. McHugh, M. A., Mallet, M. W. and Kohn, J. P.: *Ann Arbor Sci-*

- ence, Ann Arbor, MI, 221(1983).
25. Mohamed, R. S., Enick, R. M., Bendale, P. G. and Holder, G. D.: *Chem. Eng. Commun.*, **59**, 259(1987).
26. Mohamed, R. S. and Holder, G. D.: *Fluid Phase Equilibria*, **32**, 295(1987).
27. Nakayama, K., Suzuki, J. and Suzuki, T.: Supercritical Fluids Symposium, France, October(1988).
28. Peng, Y. S., Du, X. Y., Li, C. F. and Hou, Y. J.: Supercritical Fluids Symposium, France, October(1988).
29. Horizoe, H., Tanimoto, T., Yamamoto, I. and Kano, Y.: *Fluid Phase Equilibria*, **84**, 297(1993).