

수치화 열역학 물성도를 이용한 초임계 추출공정의 분리수율 및 에너지수요 분석

김선영 · 이광순 · 이원홍 · 유기풍

서강대학교 이공대학 화학공학과
(1989년 9월 4일 접수, 1989년 10월 26일 채택)

Analysis of Yield and Operation Energy Utilizing Digitized Thermodynamic Property Charts in Supercritical Fluid Extraction Processes

S. Y. Kim, K. S. Lee, W. H. Lee and K. P. Yoo

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea
(Received 4 September 1989; accepted 26 October 1989)

요 약

디지털타이저를 이용하여 도표로 발표된 물성 데이터들을 정밀하고 신속하게 수치데이터로 환산할 수 있는 알고리즘을 제안하였다. 수치자료화한 데이터를 이용하여 필요한 내삽이나 공정해석에 응용할 수 있는 가시적인 최적화방법에 대하여 검토하였다. Pitzer의 압축인자 도표를 수치화한 후 내삽한 데이터와 이를 원래의 수치데이터 값들과 비교한 결과 도표자료 내삽의 신뢰도를 확인할 수 있었다. 또한 CO₂에 의해 식용대두유를 추출하는 초임계 용매 추출공정에 응용한 결과 용해도 및 용매의 물성도표만으로 분리수율을 증가시키면서 조업에너지 소요량을 최소화할 수 있는 열역학적 최적화 방안을 제안하였다.

Abstract—We presented an algorithm that can construct digitized databases from various graphical representations such as thermodynamic property charts by utilizing a desk-top digitizer properly. It is found that any types of usual model-oriented process calculation such as interpolations and process optimization can be equivalently accomplished with these digitized property charts. As the first illustration, the compressibility factors for any reduced temperature and pressure can be evaluated quickly and accurately by digitized Pitzer's Z-chart with linear and cubic spline interpolation methods. As the second illustration, optimum operation paths which give maximum separation yield with the least of energy demand can be sought with the digitized property chart for the supercritical extraction process of soybean oil with carbon dioxide.

1. 서 론

공학분야에서는 흔히 실험 또는 이론적인 연구결과들을 도표 또는 다이어그램 등으로 나타낸다. 또한 이들 도표자료들은 필요되는 물성들을 간편하고, 신속하게 계산해낼 수 있기 때문에 현재까지 여러 경우들에 폭

넓게 이용되고 있다. 그러나 도표자료로부터 직접 필요한 데이터를 읽어내는 경우에는 모델이나 수치자료를 이용하는 경우에 비하여 상당한 오차가 수반되며 일련의 내삽처리가 필요될 때 더욱 오차가 커지고 이들 오차를 줄이고 정확성을 높이기 위해서는 복잡한 계산과정을 수반하게 된다.

한편, 최근에는 소형전산기 및 디지털타이저(digitizer)를 활용할 경우 다양한 물성도표들은 물론 사진 등을 이미지지 프로세싱을 함으로서 정밀한 수치자료로 변화시킬 수 있고, 이들 수치자료화 데이터로부터 원래의 그림 또는 도표를 다시 재현시킬 수 있다.

본 연구에서는 이와 같은 디지털타이저의 통상적인 이용방법을 연장하여 공정해석에 기본이 되는 열역학적 물성도표를 수치자료화하여 데이터의 내삽 알고리즘과 조업조건 탐색프로그래밍 등을 첨가함으로써 분리공정의 분리수율이나 조업에너지 소요량 등을 면밀히 분석해낼 수 있는 방법을 제시하고자 하였다.

먼저 Pitzer의 압축인자 도표를 선택하여 도표를 수치자료화하고 이 수치자료로부터 필요한 물성을 내삽해내는 방법에 관하여 검토하였다. 그리고 이와 같은 방법을 분리공정 설계분야에 이식하기 위하여 초임계 용매 추출공정의 수율대비 에너지 흐름분석의 최적화에 연장하여 보았다. 선택한 공정은 초임계 이산화탄소를 이용하여 대두로부터 식용유를 추출하는 다단 연속식 공정을 대상으로 하였으며 추출-분리조의 조업 온도-압력변화에 따르는 분리수율과 이에 상응하는 조업에너지 수율을 분석하여 보았다.

2. 물성도표의 수치자료화 및 내삽

디지털타이저의 기능은 아날로그 데이터를 디지털 데이터로 변환시키는 것으로써, 본 연구에서 행한 기본원리는 디지털타이저를 이용하여 도표를 수치자료화(digitized data)하고 전산기를 이용하여 수치화한 자료들을 화면상에 도표로 재구성함으로써 주어진 변수들에 대하여 원하는 자료들을 얻어낼 수 있는 알고리즘을 제시할 수 있었다.

2-1. 도표의 수치자료화

도표의 수치화에 필요한 장치로는 소형 전산기, 디지털타이저 및 이들간의 통신용 포트(RS-232C) 등이다. 본 연구에서는 IBM PC/AT-EGA 전산기 및 Graphtec-KD4030B 탁상용 디지털타이저를 이용하였다. 디지털타이저 방법에 의한 데이터의 신뢰도를 검토하기 위하여 모델식, 수치데이터 및 도표(Fig.1)가 잘 알려져 있는 순수한 물질에 대한 Pitzer의 압축인자도표(compressibility factor chart)[1]를 선택하였으며 필요한 데이터의 탐색을 위한 단계별 순서는 다음과 같다.

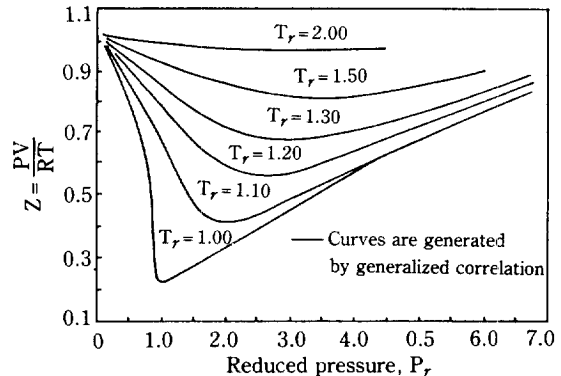


Fig. 1. Pitzer's original generalized compressibility factor chart for simple fluids.

1. Z-도표를 디지털타이저상에 고정시킨 후 도표상의 실제좌표와 디지털타이저의 좌표와의 비율을 계산한다.

2. 디지털타이저로부터 전산기로 전송되어 오는 데이터들을 도표의 실제좌표값으로 변환시켜 보조기억장치에 저장한다. 이 때 도표상에 있는(x 축은 P_r , y 축은 Z , x-y 평면상에서의 매개변수는 T_r) 각각의 환산온도, T_r 의 곡선을 따라서 차례로 주사(scanning)한다. 즉 Fig.1에서 볼 수 있듯이 $T_r=2.0, 1.5, 1.3, 1.2, 1.1, 1.0$ 의 곡선을 모두 수치화하여 각각을 서로 다른 데이터 파일에 $(P_r, Z)_{T_r}$ 의 형태로 저장한다.

3. 대개의 경우에는 주사시에 데이터의 전송속도가 빠름으로 같은 데이터가 중복되어 저장되는 경우가 많고 이 경우 중복되어 기억된 데이터들은 데이터 파일에서 제거하여 저장공간을 절약한다.

2-2. 수치자료의 내삽 및 이용

일단 수치자료 데이터 파일들이 구성되면 이를 이용하여 다양한 데이터분석을 할 수 있다. 여기서는 주로 주어진 환산온도, T_r 및 환산압력, P_r 로부터 상응하는 압축인자, Z 값을 찾는 방법을 검토하였다.

1. 수치화한 자료를 이용하여 전산기 화면상에 도표를 재구성하고 사용자가 원하는 조건(P_r, T_r)을 입력한다(Fig.2 참조).

2. 예를 들어 $P_r=1.9, T_r=1.2$ 에서 Z 값을 알고자 하면, $T_r=1.2$ 의 곡선은 이미 데이터를 파일로 저장했음으로 이로부터 $P_r=1.9$ 에 해당하는 Z 를 읽어내면 된다. 이 경우에는 디지털타이저의 해상도가 0.1mm(즉 데이터점의 간격이 0.1mm)이므로 내삽없이도 정확한 탐색이 가능하다.

3. 만일 $P_r=1.9, T_r=1.25$ 와 같이 도표상에 없는

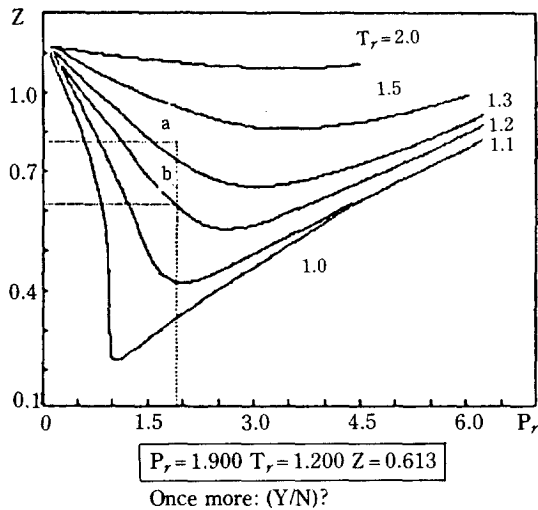


Fig. 2. An example of displayed Pitzer's Z-chart by the digitized datafile of Fig. 1.

Table 1. Error analysis of interpolated Pitzer's Z-chart for the methods of linear and cubic spline

T_r	P_r	Z		error (%)	
		Pitzer	spline	linear	linear
1.20	1.0	0.800	0.802	0.802	0.25
	1.1	0.778	0.780	0.780	0.26
	1.2	0.755	0.756	0.756	0.13
	1.5	0.689	0.686	0.686	0.44
	2.0	0.600	0.597	0.597	0.50
	3.0	0.564	0.563	0.563	0.18
1.25	1.0	0.833	0.833	0.833	0.00
	1.1	0.816	0.815	0.814	0.12
	1.2	0.798	0.797	0.793	0.13
	1.5	0.746	0.744	0.735	0.27
	2.0	0.672	0.666	0.658	0.89
	3.0	0.620	0.612	0.613	1.29
1.35	1.0	0.881	0.890	0.881	0.90
	1.1	0.870	0.874	0.866	0.46
	1.2	0.858	0.858	0.851	0.00
	1.5	0.824	0.816	0.810	0.97
	2.0	0.775	0.763	0.754	1.55
	3.0	0.724	0.709	0.700	2.10
1.80	1.0	0.938	0.943	0.968	0.53
	1.1	0.943	0.949	0.964	0.64
	1.2	0.959	0.954	0.959	0.52
	1.5	0.964	0.963	0.947	0.10
	2.0	0.921	0.941	0.929	2.12
	3.0	0.918	0.917	0.903	0.11

Average error by spline = 0.705%

Average error by linear = 1.346%

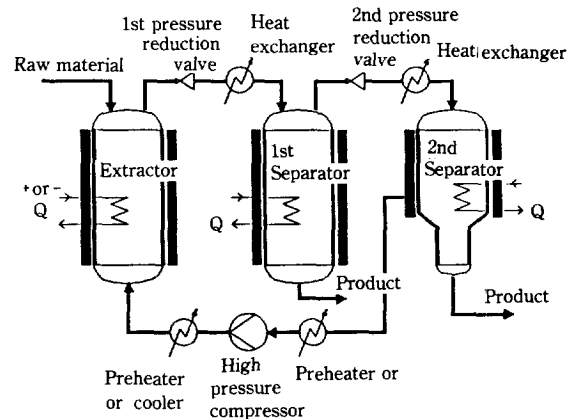


Fig. 3. Simulated dual separator SCF process of soybean oil with CO_2 for the optimum seeking of energy saving operating conditions.

경우에는 단계 (2)와 같은 단순한 방법으로는 탐색이 안된다. 따라서 적절한 내삽 프로그램이 필요하다. 본 연구에서는 선형 및 스플라인 내삽법(Cubic spline method)을 각각 적용하여 정밀도를 검토하였으며 각각의 방법은 부록 A[2]에 수록하였다.

먼저 각각의 T_r 에서 $P_r=1.9$ 에서의 Z 값을 저장되어 있는 데이터 파일들로부터 읽어내어 ($P_r=1.9, Z_1$) $T_r=1.0$, ($P_r=1.9, Z_2$) $T_r=1.1$, ..., ($P_r=1.9, Z_6$) $T_r=2.0$ 의 값들을 얻어낸다. 이들로부터 $P_r=1.9$ 에서의 새로운 데이터 셀 ($T_r=1.0, Z_1$), ($T_r=1.1, Z_2$), ..., ($T_r=2.0, Z_6$) 등을 구성하여 이들로부터 $T_r=1.25$ 에 대하여 Z 를 내삽한다. 이와 같은 방법에 의하여 얻어낸 값들은 Table 1에서 볼 수 있듯이 스플라인 방법이 곡선의 내삽 등에 오차가 적으므로 초임계 유체 추출공정에 이식할 경우에는 스플라인 내삽방법을 사용하였다.

3. 초임계 추출공정의 수율 및 조업에너지

Fig. 3은 대표적인 초임계 유체 추출공정의 개략도이며, 이 경우는 분별분리가 가능하도록 두 개의 분리조로 이루어져 있으나 대개는 단일 분리조로 되어 있는 경우도 많다[3]. 본 연구에서는 단일 추출-분리조로 이루어진 공정과 단일 추출-이중 분리조의 경우에 대한 에너지 흐름분석을 행하여 보았다. 연속식 초임계 추출공정은 통상 추출조-감압-분리조-가압 등으로 이루어져 있으며 기타 부수적인 장치 세부는 생략하였다.

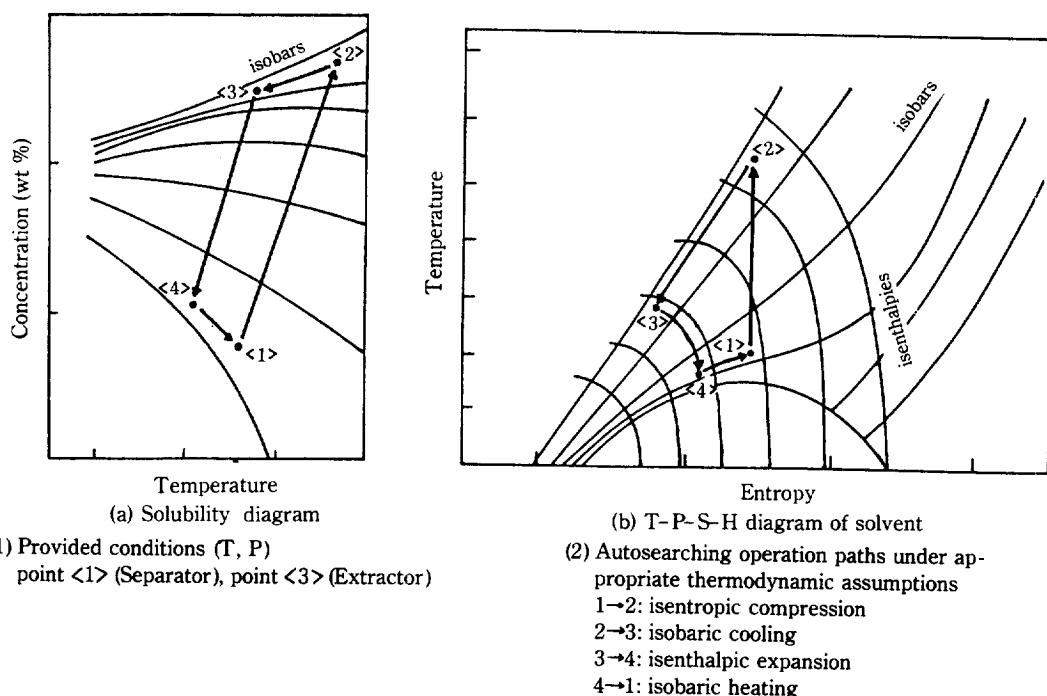


Fig. 4. Autosearching of separation yield and operation energy demand by thermodynamic property charts for the case of single separator cyclic SCF process of soybean oil with carbon dioxide.

초임계 용매는 추출조에서 충전된 혼합물로부터 원하는 용질을 용해시켜 감압된 분리조에서 용매 및 용질이 분리된다. 이를 위해서는 등온-감압 및 등압-냉각 또는 가열, 및 온도-압력 모두를 변화시키는 다양한 조업방식을 선택할 수 있으며 분리된 용매는 컴프레서에 의하여 가압하여 추출조로 재순환시킨다. 따라서 필요한 열역학적 정보만 있으면 추출하려는 물질 및 조업형태에 따른 공정효율의 해석이 가능하다. 본 연구에서는 Fig. 3과 같은 공정에 의하여 초임계 이산화탄소를 용매로 하여 대두로부터 식용유를 추출하는 공정을 대상으로 삼았다. 이 경우 공정해석을 위한 열역학적 물성 데이터로는 이산화탄소의 Mollier 도표 및 CO₂-Soybean triglyceride 유의 용해도 도표이다. 도표자료는 McHugh 및 Krukons가 제시한 데이터[3]들이 신빙성 있는 데이터로 가정하고 이들을 분석에 이용하였다.

3-1. 용해도 및 에너지 수요 계산모델

열역학 물성도표를 이용하여 순환조업에서 얻어낼 수 있는 수율과 이에 요구되는 에너지 수요를 계산하는 방법은 다음과 같다. Fig. 4에 개략적인 도식을 나타낸 바와 같이 단일 추출-분리조로 이루어진 공정의 경우

는 사용자가 미리 추출조 및 분리조에서 원하는 조업온도-압력만을 제시하면(Fig. 4의 점 <1>과 <3>), 정상상태의 조건을 유지하기 위하여 공정내 용매 및 용질과의 혼합유체는 추출조-감압장치-열교환기-분리조-컴프레서-열교환기-추출조 장치 등을 계속하여 통과하게 된다. 이 때 열역학적 해석을 수행하기 위하여 등엔탈피 팽창, 등엔트로피 압축, 등압 열교환 등의 가정을 도입하면 수치화한 데이터 및 이 데이터로부터 재생시킨 화면상의 그림에서 자동적으로 적절한 경로를 탐색할 수 있도록 탐색프로그램을 작성할 수 있다. 단계별 알고리즘은 뒷절에서 검토하였다. 따라서, 탐색한 경로들에서의 데이터들을 이용하여 수율 및 조업에너지(Availability) 등을 다음 식에 의해 계산해낼 수 있다.

$$\Delta x \text{ (wt \%, yield)} = x_{s,(\text{extractor})} - x_{1,(\text{separator})} \quad (1)$$

$$\Delta B \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{Kg} \cdot \text{K}} \right)_{\text{Availability}} = \sum_{i=1}^4 (\Delta H - T_0 \Delta S)_i \quad (2)$$

여기서 x 는 무게분율로 표시한 용질의 무게를 나타낸다. B 는 가용에너지로 정의되며 이 양은 기준계의 온도 및 압력(T_0, P_0)에 대하여 공정의 각 단위의 온도 압력의 차이에 의해 가역적으로 얻어낼 수 있는 이론적

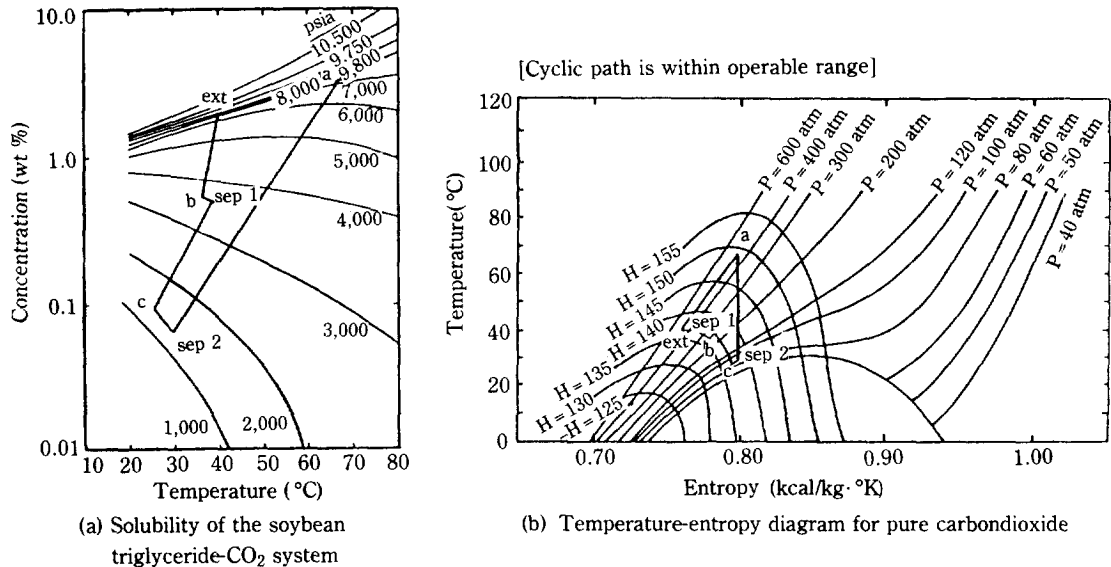


Fig. 5. Separation yield and corresponding energy demand for the case of dual separator soybean SCF process.

인 상한의 일 양으로 열역학적 분리에너지 수요로 간주할 수 있는 양이며, H 는 엔탈피, S 는 엔트로피 양이다.

단일 추출-분리의 경우는 (1) 및 (2)식을 곧바로 이용할 수 있으나 분별분리를 하는 경우에는 여러 개의 분별감압 분리조로 이루어져 있으므로 계산절차가 다소 복잡하지만 동일한 원리에 의한다.

지금까지 검토한 방법을 초임계 CO_2 용매를 이용하여 대두로부터 triglyceride 유를 추출하는 실제공정에 연관한 예는 다음과 같다. 먼저 수율 및 에너지 수요에 대한 열역학적 분석을 수행하기 위하여 요구되는 데이터는 용질유의 용해도 및 CO_2 용매의 Mollier 도표들로서 Fig. 5에 나타낸 바와 같다.

Fig. 5(a) 및 (b)에 표시한 순환주기는 1개의 추출조에 2개의 분리조로 이루어진 초임계 공정에 대한 한 가지 가능한 조업경로를 나타낸 예이다. 이 경우 추출용매의 순환경로는 두번째 분리조를 나온 유체를 추출조의 압력까지 등엔트로피 압축 후 원하는 추출압력까지 등압 열교환시킨 후 추출조에서 triglyceride를 추출한다. 추출된 유체는 첫번째 분리조까지 등엔탈피 팽창-등압 열교환 후 일정량의 용질을 회수한 다음 다시 두번째 분리조에서 등엔탈피 팽창-등압 열교환 후 용질을 분리시킨 후 가압 재순환하는 공정을 대상으로 하였다.

3-2. 물성도표의 수치자료화와 조업경로의 탐색방법

용해도 도표(Fig. 5a)는 앞에서 설명한 Z-도표의 경우와 동일한 방법으로 수치자료화 하였다. 그러나 초임계 CO_2 용매의 Mollier 도표(Fig. 5b)를 수치자료화하는 경우는 Z-도표의 경우와는 달리 곡선 전체를 수치화하는 것이 아니라, H-S 곡선의 교차점들만을 수치자료화하였다. 이 교차점들은 T-P-H-S의 정보들을 모두 포함하고 있으므로 이 점들만으로도 계산을 충분히 할 수 있고, 동시에 계산시간도 절약된다.

Fig. 5에 나타난 순환주기의 한 예는 사용자가 추출조(ext로 표시한 점) 및 분리조 1(sep1으로 표시한 점)과 분리조 2(sep2로 표시한 점)에서의 원하는 조업 온도 및 압력만을 제시한 정보만으로 탐색한 경로를 표시한 경우이다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 전체 조업 경로는 ext → b 점 → sep1 → c 점 → sep2 → a 점 → ext를 순환하여 프로그램에 의해 단계별로 각각의 경로를 탐색하는 방법은 다음과 같다.

1. 등엔트로피 가압의 에너지수요[sep2 → a 경로]

추출조, 분리조 1, 분리조 2에서의 T, P를 모두 알고 있으므로 이들의 H-S를 모두 계산할 수 있다. 등엔트로피 압축 직후의 상태를 "a", 분리조 2를 sep2라 할 때 a점에서의 엔탈피, H_a ,만 알게 되면 다음 식에 의하여 ΔB_1 을 계산할 수 있다.

$$\Delta B_1 = (H_a - H_{sep1}) - 273.15 (S_a - S_{sep1}) \quad (3)$$

추출조의 압력을 P_{ext} 라 하면 $P_a = P_{ext}$, $S_a = S_{sep2}$ 이므로 각 교차점들에서 데이터 셀 $\{P, H\}_{sa}$ 를 구성하여 P_a 에서의 H_a 를 계산하고, $\{H, T\}_{pa}$ 에서 T_a 를 계산한다. 그러면 식 (3)으로부터 ΔB_1 을 계산할 수 있다.

2. 압축 후 추출조까지의 에너지 수요[a → ext 경로]

추출조에서의 T, P, H, S 는 이미 모두 알고 있으므로 ΔB_2 로 계산이 된다.

$$\Delta B_2 = (H_{ext} - H_a) - 273.15 (S_{ext} - S_a) \quad (4)$$

3. 추출조에서 감압팽창까지의 에너지 수요[ext → b 경로]

$$\Delta B_3 = (H_b - H_{ext}) - 273.15 (S_b - S_{ext}) \quad (5)$$

여기서는 추출조에서 분리조 1의 압력까지 등엔탈피 팽창을 하므로 $H_b = H_{ext}$ 이며 $P_b = P_{sep1}$ 이므로 데이터 셀 $\{H, S\}$ 를 구성하여 P_b 에서의 S_b 를 계산하면 ΔB_3 를 계산할 수 있다.

4. 감압 후 분리조 1의 온도까지의 에너지 수요[b → sep1 경로]

$$\Delta B_4 = (H_{sep1} - H_b) - 273.15 (S_{sep1} - S_b) \quad (6)$$

이 경우도 단계 (2)와 마찬가지로 등압단계이므로 분리조 1 및 b에 대해 모든 조건들을 알고 있으므로 ΔB_4 를 바로 계산할 수 있다.

나머지의 단계에 대해서는 이상의 과정과 동일하다. 즉, Fig.5에 나타난 바와 같이 분리조 1에서 c까지의 과정은 추출조에서 b까지의 과정과 같으며 c에서 분리조 2까지는 b에서 분리조 1까지의 과정과 같은 방법으로 계산한다. 그러면 분리조 두 개를 사용하는 공정의 한 주기는 앞서 검토한 바와 같이 6단계로 이루어지며, 한 주기 전체의 분리에너지 수요는 다음 식에 의해 계산된다.

$$\Delta B_{total} = \sum_{i=1}^6 \Delta B_i \quad (7)$$

이 때 각 단계에서 $\Delta B > 0$ 경우만을 고려하는데, 이는 조업경로에서 공급되는 에너지만을 고려하고, 방출되는 에너지는 회수하지 않는다는 조건을 가정한 것이다. 분리수율은 동일한 방법으로 수치자료화한 용해도도표[Fig.5(a)]에서 동일한 알고리즘에 의해서 탐색되며 이 경우의 수율은 Fig.5(a)상의 점 a 및 sep2 조업지점에서의 내삽한 농도의 차이로 에너지 수요에 상응하는 수율이 계산된다. 수율은 가능한 최대화하는 것이 좋은 반면에 에너지 수요는 최소화하는 두 요인을 함께

최적화하기 위해서 본 연구에서는 다음과 같은 최소화 목적함수를 정의하였다. 즉 전체 에너지 수요만을 최소화하는 것이 아니라 조업경로에서 얻어낸 공기름(즉, 수율)의 양을 상응하는 소모에너지로 나눈 함수를 최대로 하는 최적화 함수를 도입하였다. 즉,

$$F = \frac{\text{extracted oil (wt \%)} \text{ per cycle}}{\Delta B} \quad (8)$$

물론 보다 실질적인 목적함수에 추가해야 할 제약조건으로는 평형속도, 유량, 물질전달속도, 추출물질들의 상태 등을 고려할 수 있으며 이와 같은 연구는 본 연구진에 의해 현재 연구가 진행 중[4]에 있으며 본 논문에서는 다루지 않았다.

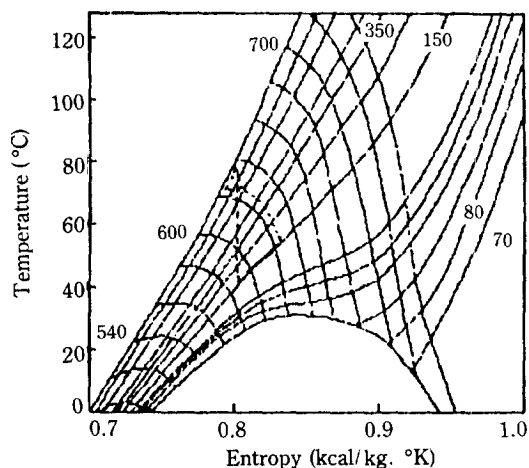
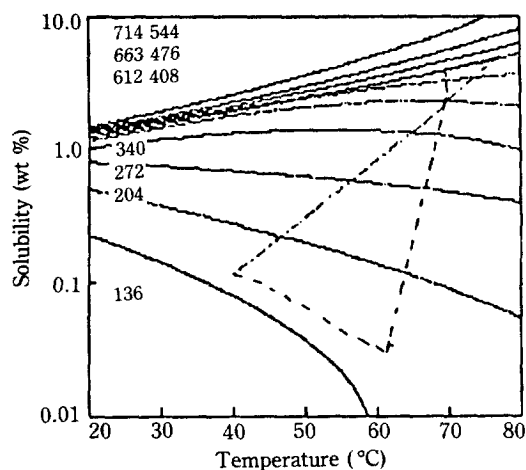
4. 조업조건 최적화 결과 및 검토

최적 조업경로 탐색은 추출조 - 단일 분리조로 이루어진 공정의 경우와 추출조 - 분리조 1 - 분리조 2의 이중 분리탑으로 구성된 공정의 경우에 대하여 각각 수행하였다. Fig.6은 먼저 Fig.5(a) 및 (b)도표 데이터를 수치자료화한 후 이를 다시 전산기 화면상에 재생한 후 추출조 - 분리조의 조정조건만으로 탐색한 경로의 예를 나타낸 것이며 이와 같은 작업을 반복적으로 수행하므로서 목적함수를, 수율/에너지 수요, 최적화한 결과는 다음과 같다.

4-1. 추출조 - 단일 분리조로 이루어진 초임계 공정의 최적화

Fig.7은 추출조의 조업조건을 70°C, 500 atm과 300 atm으로 선택하고 분리조의 온도 40°C에서 분리조의 압력을 변화시킨 경우의 분리효율(목적함수)을 도시한 예이다. 추출조의 압력이 550 atm인 경우에는 분리조의 압력이 증가하면 분리효율도 증가하면서 한 곳으로 수렴하는 현상을 나타내는 반면에, 추출조의 압력이 300 atm인 경우에는 전자에 비하여 전반적으로 낮은 분리효율을 나타내고 있으며, 100 atm 이상에서는 분리효율이 감소하는 경향을 나타내고 있다.

Fig.8은 추출조의 조건을 Fig.7과 같은 조건으로 고정하고 분리조의 압력을 120 atm으로 고정을 한 상태에서 조업온도를 변화시킨 결과이다. 추출조의 압력이 550 atm인 경우에는 전반적으로 분리조의 온도가 증가할수록 분리효율은 감소하는 경향을 나타내며, 추출조의 압력이 300 atm인 경우에는 거의 비슷한 분리효율을 나타내고 있다.



Solubility (wt%)		T	P	H	S
ext 3.89573e+00	sep 2	4.00000e+01	1.50000e+02	5.87177e+02	8.03113e-01
sep 1 2.10348e+00	inter 1	7.71987e+01	5.50000e+02	6.35438e+02	8.03113e-01
sep 2 1.10925e-01	ext	7.00000e+01	5.50000e+02	6.22893e+02	7.95083e-01
Seperability	inter 2	6.87326e+01	4.00000e+02	6.22893e+02	8.05247e-01
3.78481e+00	sep 1	7.00000e+01	4.00000e+02	6.25238e+02	8.06794e-01
	inter 3	5.35841e+01	1.50000e+02	6.25238e+02	8.32969e-01
'ESC to quit or press any key to continue'					

Fig. 6. A sample printout of autosearching results on state diagrams for the case of dual separator soybean SCF process.

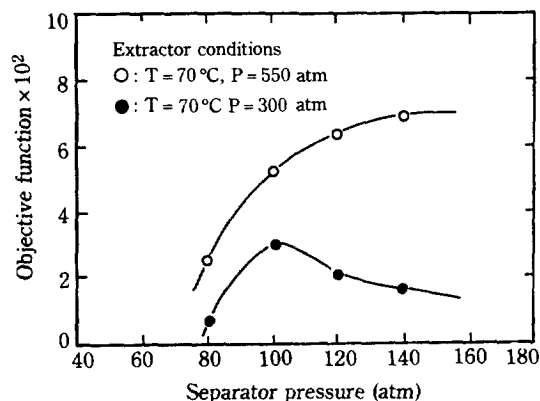


Fig. 7. Effect of single stage separator pressure on the objective function, yield/energy, for the soybean SCF process (separator temperature is fixed at 40°C).

4-2. 추출조 - 이중 분리조로 이루어진 초임계 공정의 최적화

Fig. 9는 추출조의 조업조건을 70°C, 550 atm으로 선택하고, 분리조 1의 온도는 50°C, 압력은 200, 300, 400 atm의 세 경우에 대하여, 분리조 2의 온도 40°C에

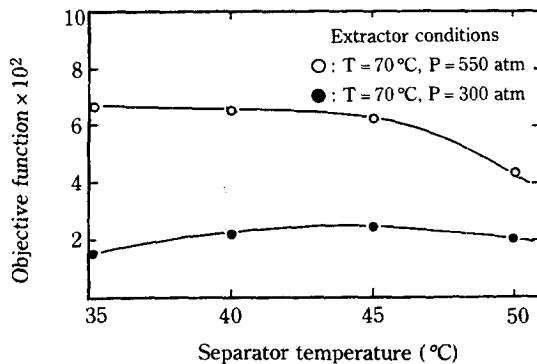


Fig. 8. Effect of single stage separator temperature on the yield/energy for the soybean SCF process (separator pressure is fixed at 120 atm).

서 분리조 2의 압력변화에 따르는 분리효율의 변화결과이다. 전반적으로 분리조 1의 압력이 낮을수록 분리효율이 높고, 분리조 2의 압력이 140 atm 이상에서는 한 곳으로 수렴하는 경향을 나타낸다.

Fig. 10은 추출조의 조업조건 70°C, 300 atm에서 분리조 1의 온도를 50°C, 압력은 250, 200, 150 atm으

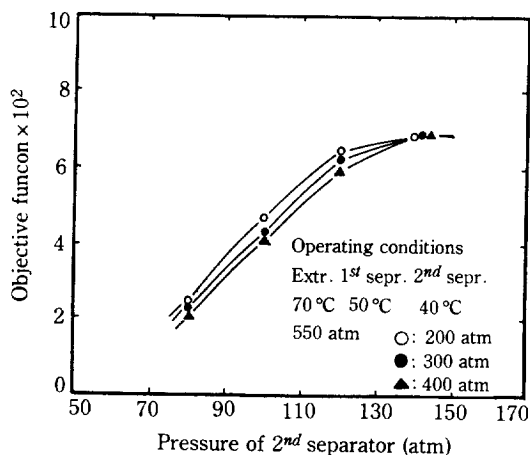


Fig. 9. Effect of second stage separator pressure on the yield/energy for the dual stage separation of soybean SCF process (the extraction conditions are 550 atm and 70°C and separator temperature is fixed at 40°C).

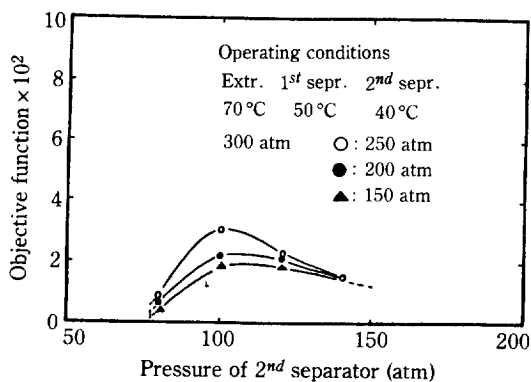


Fig. 10. Effect of second stage separator pressure on the yield/energy for the dual stage separation of soybean SCF process (the extraction conditions are 300 atm and 90°C and the temperature of second separator is fixed at 40°C).

로 각기 유지한 경우 분리조 2의 온도 40°C에서 압력의 변화에 따르는 분리효율의 변화결과이다. 전반적으로 분리조 1의 압력이 높을수록 분리효율이 높고, 분리조 2의 압력이 100 atm 이상에서는 감소하여 한 곳으로 수렴하는 경향을 나타낸다.

Fig. 11은 추출조 조건 70°C, 550 atm에서, 분리조 1의 압력을 300 atm으로 고정하고 온도를 52, 55, 57°C의 세 경우에서, 분리조 2의 압력 140 atm에서 온도를 변화시킨 결과이다. 특이한 점은 분리조 1의 온도

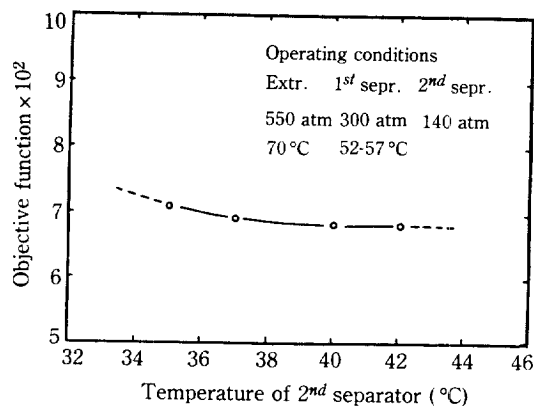


Fig. 11. Effect of separator temperature on the yield/energy for the dual stage separation of soybean SCF process (the extraction conditions are 550 atm and 70°C and the pressure of second separator is fixed at 140 atm).

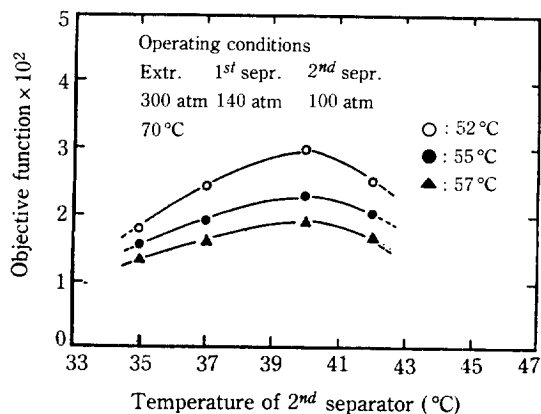


Fig. 12. Effect of second separator temperature on the yield/energy for the dual stage separation of soybean SCF process (the extraction conditions are 300 atm and 70°C and the pressure of second separator is fixed at 100 atm).

변화에는 거의 무관하게 하나의 곡선에 수렴하는 현상을 보인다.

Fig. 12는 추출조 조건 70°C, 300 atm에서, 분리조 1의 압력을 140 atm으로 고정하고 온도를 52, 55, 57°C의 세 온도에 대해서, 분리조 2의 압력 100 atm에서 온도를 변화시킨 결과이다. 전반적으로 분리조 1의 온도가 낮을수록 분리효율이 높고 분리조 2의 온도가 40°C 이상에서는 분리효율이 감소하는 경향을 나타낸다.

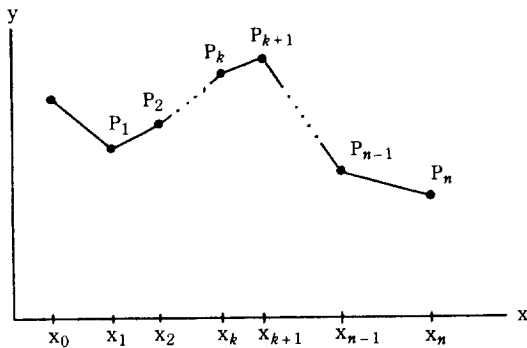
5. 결 론

도표자료를 공정해석에 직접 이용할 경우 수작업으로 인한 오차의 발생을 피하기 위하여 도표자료를 신뢰도 있게 수치자료화하여 자동적으로 내삽할 수 있는 방법을 제안하였다. 수치화한 자료들을 공정해석에 활용할 경우 모델식을 이용하는 경우의 복잡하고 반복적인 계산과정을 피하고 동시에 계산시간의 절약을 도모할 수 있고 원하는 결과들의 변화경로를 화면상에 나타내어 시각적인 정보도 얻을 수 있다.

초임계 이산화탄소에 의해 식용 대두유를 추출하는 공정의 분리효율해석에 응용한 결과 분리수율을 증가시키면서 조업에너지 소요량을 줄일 수 있는 열역학적 최적화 방안을 제안하였다(본 연구에서 작성한 프로그램의 참조를 원하는 분들에게는 제공해 드리겠습니다.)

부록 A.

1. 선형 내삽방법(Linear interpolation method)

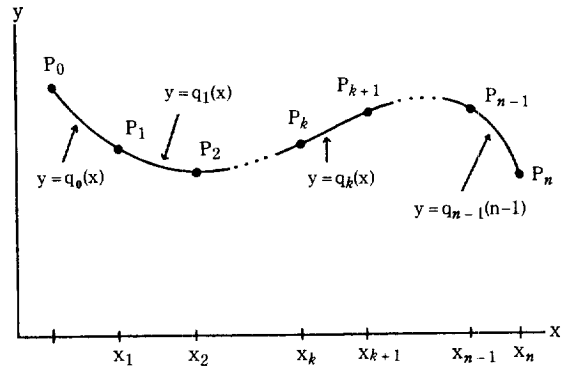


각 구간을 선형함수로 간주하여 다음식에 의하여 내삽한다.

$$s(x) = q_k(x) = y_k \left(\frac{x_{k+1} - x}{x_k - x_{k+1}} \right) + y_{k+1} \left(\frac{x - x_k}{x_{k+1} - x_k} \right) \quad \text{for } x_k \leq x \leq x_{k+1} \quad (A1)$$

2. 스플라인 내삽방법(Cubic spline method)

이 방법은 각 구간들을 부드럽고 연속적이며 변곡점을 포함할 수 있는 최소 차수의 함수로 연결을 시키고자 하는 것이다.



각 구간별로 연속적인 3차함수 $q_k(x)$ 가 존재할 때 스플라인 함수 $s(x)$ 는 다음과 같이 정의한다.

$$s(x) = q_k(x) \text{ on } [x_k, x_{k+1}] \text{ for } k=0, 1, \dots, n-1 \quad (A2)$$

주어진 점들에 대한 내삽을 위해서 함수 $q_k(x)$ 는 다음의 조건들을 충족시켜야 한다.

$$CO : q_k(x_k) = y_k \text{ and } q_k(x_{k+1}) = y_{k+1} \text{ for } k=0, 1, \dots, n-1$$

$$C1 : q'_{k-1}(x_k) = q'_k(x_k) [=s'(x_k)]$$

$$\text{for } k=1, 2, \dots, n-1$$

$$C2 : q''_{k-1}(x_k) = q''_k(x_k) [=s''(x_k)]$$

$$\text{for } k=1, 2, \dots, n-1$$

(A3)

또한 스플라인의 2계 도함수는 선형으로 $y_k = s''(x_k)$ 가 된다. 따라서 각 구간에 대하여 다음식을 얻어낼 수 있다.

$$q''_k(x) = s''(x_k) \left(\frac{x - x_{k+1}}{x_k - x_{k+1}} \right) + s''(x_{k+1}) \left(\frac{x - x_k}{x_{k+1} - x_k} \right) \quad \text{for } k=0, 1, \dots, n-1 \quad (A4)$$

(A4)식을 구간별로 표기하면 다음과 같이 표시된다.

$$q''_k(x) = \frac{\sigma_k}{h_k} (x_{k+1} - x) + \frac{\sigma_{k+1}}{h_k} (x - x_k) \quad (A5)$$

$$\sigma_k = s''(x_k)$$

$$h_k = x_{k+1} - x_k$$

$$k=0, 1, \dots, n-1$$

그리고 $q'_k(x)$ 를 이중적분을 하면 다음과 같이 된다.

$$q_k(x) = \frac{\sigma_k}{h_k} \frac{(x_{k+1} - x)^3}{6} + \frac{\sigma_{k+1}}{h_k} \frac{(x - x_k)^3}{6} + \lambda_k(x)$$

$$\lambda_k(x) = A_k(x - x_k) + B_k(x_{k+1} - x) \quad (A6)$$

(A6)식을 (A3)식의 CO에 대입하면, $k=0, 1, \dots, n-1$ 에 대하여 다음의 결과를 얻는다.

$$y_k = \frac{\sigma_k}{6} h_k^2 + B_k h_k \quad y_{k+1} = \frac{\sigma_{k+1}}{6} h_k^2 + A_k h_k \quad (A7)$$

식 (A7)을 A_k 및 B_k 에 대하여 정리한 후 식 (A6)에 대입하면

$$q_k(x) = \frac{\sigma_k}{6} \left[\frac{(x_{k+1}-x)^3}{h_k} - h_k (x_{k+1}-x) \right] + \frac{\sigma_{k+1}}{6} \left[\frac{(x-x_k)^3}{h_k} - h_k (x-x_k) \right] + y_{k+1} \left[\frac{x-x_k}{h_k} \right] \quad (A8)$$

식 (A8)에서 2계 도함수들을 제외하고는 모두 알고 있으므로 필요한 미지수 $\sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_n$ 를 찾아야 한다. 따라서 식 (A8)을 미분하면

$$q'_k(x) = \frac{\sigma_k}{6} \left[\frac{-3(x_{k+1}-x)^2}{h_k} + h_k \right] + \frac{\sigma_{k+1}}{6} \left[\frac{3(x-x_k)^2}{h_k} - h_k \right] + \Delta y_k$$

$$\Delta y_k = (y_{k+1} - y_k) / h_k \quad k=0, 1, \dots, n-1$$

$$q'_k(x_k) = \frac{\sigma_k}{6} [-2h_k] + \frac{\sigma_{k+1}}{6} [-h_k] + \Delta y_k \quad (A9a)$$

$$q'_k(x_{k+1}) = \frac{\sigma_k}{6} [h_k] + \frac{\sigma_{k+1}}{6} [2h_k] + \Delta y_k \quad (A9b)$$

식 (A9b)에서 k 를 $k-1$ 로 치환을 해서 식 (A9a)에 대입을 하면 다음과 같은 결과식을 얻는다.

$$(\text{Eqn}_k) \quad h_{k-1} \sigma_{k-1} + 2(h_{k-1} + h_k) \sigma_k + h_k \sigma_{k+1} = 6[\Delta y_k - \Delta y_{k-1}], \quad k=1, \dots, n-1 \quad (A10)$$

그런데 미지수는 $n+1$ 개($\sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_n$)인 반면에 식은

$n-1$ 개이므로 다음과 같은 가정이 필요하게 된다.

Table A1에 나열한 가정을 바탕으로 Eqn_{n-1}에서 각각 σ_0, σ_n 을 소거하면 다음에 정리한 식들 가운데서 하나가 된다.

$$(\text{Eqn1})_I \quad 2(h_0 + h_1) \sigma_1 + h_1 \sigma_2 = 6[\Delta y_1 - \Delta y_0] - h_0 s''(x_0) \quad (A11a)$$

$$(\text{Eqn1})_{II} \quad (3h_0 + 2h_1) \sigma_1 + h_1 \sigma_2 = 6[\Delta y_1 - \Delta y_0] \quad (A11b)$$

$$(\text{Eqn1})_{III} \quad (h_0 + 2h_1) \sigma_1 + (h_1 - h_0) \sigma_2 = \frac{6h_1}{h_0 + h_1} [\Delta y_1 - \Delta y_0] \quad (A11c)$$

$$(\text{Eqn1})_{IV} \quad \left(\frac{3}{2} h_0 + 2h_1 \right) \sigma_1 + h_1 \sigma_2 = 3[2\Delta y_1 - 3\Delta y_0 + s'(x_0)] \quad (A11d)$$

$$(\text{Eqn}_{n-1})_I \quad h_{n-2} \sigma_{n-2} + 2(h_{n-2} + h_{n-1}) \sigma_{n-1} = 6[\Delta y_{n-1} - \Delta y_{n-2}] - h_{n-1} s''(x_n) \quad (A12a)$$

$$(\text{Eqn}_{n-1})_{II} \quad h_{n-2} \sigma_{n-2} + (2h_{n-2} + 3h_{n-1}) \sigma_{n-1} = 6[\Delta y_{n-1} - \Delta y_{n-2}] \quad (A12b)$$

$$(\text{Eqn}_{n-1})_{III} \quad (h_{n-2} - h_{n-1}) \sigma_{n-2} + (2h_{n-2} + h_{n-1}) \sigma_{n-1} = \frac{6h_{n-2}}{h_{n-2} + h_{n-1}} [\Delta y_{n-1} - \Delta y_{n-2}] \quad (A12c)$$

$$(\text{Eqn}_{n-1})_{IV} \quad h_{n-2} \sigma_{n-2} + \left(2h_{n-2} + \frac{3}{2} h_{n-1} \right) \sigma_{n-1} = 3[3\Delta y_{n-1} - 2\Delta y_{n-2} - s'(x_n)] \quad (A12d)$$

그러면 $n-1$ 개의 식과 $n-1$ 개의 미지수가 되므로 이들의 연립해를 구할 수 있게 된다. 그리고 σ_0 와 σ_n 에 대해서는 앞에서 선택한 조건들로부터 결정할 수 있다.

Table A1. Strategies for endpoint conditions

Strategy	Endpoint condition	Equation for σ_0 or σ_n
I	Specify the value of $s''(x)$ at the endpoint	$\sigma_0 = s''(x_0)$ $\sigma_n = s''(x_n)$
II	Assume, $s''(x)$ is constant near the endpoint	$\sigma_0 = \sigma_1$ $\sigma_n = \sigma_{n-1}$
III	Assume, $s''(x)$ is linear near the endpoint	$\sigma_0 = \frac{1}{h_1} \{ (h_0 + h_1) \sigma_1 - h_0 \sigma_2 \}$ $\sigma_n = \frac{1}{h_{n-1}} \{ (h_{n-2} + h_{n-1}) \sigma_{n-1} - h_{n-1} \sigma_{n-2} \}$
IV	Specify the value of $s'(x)$ at the endpoint	$\sigma_0 = \frac{3}{h_1} [\Delta y_0 - s'(x_0)] - \frac{1}{2} \sigma_1$ $\sigma_n = \frac{3}{h_{n-1}} [S'(x_n) - \Delta y_{n-1}] - \frac{1}{2} \sigma_{n-1}$

감 사

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구에 의하여 이루어진 것으로 이에 사의를 표합니다.

NOMENCLATURE

ΔB	: availability [KJ/kg CO ₂]
H	: enthalpy [KJ/kg CO ₂]
P	: pressure [atm]
P_r	: reduced pressure
S	: entropy [KJ/K kg CO ₂]
T	: temperature [K]
T_r	: reduced temperature
x_i	: solubility of soybean triglyceride oil in supercritical carbon dioxide [wt%]

Z : compressibility factor

REFERENCES

1. McHugh, M. and Krukonis, V.: "Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice", Butherworths Publishers, (1986).
2. Annino, R. and Driver, R.D.: "Scientific and Engineering Applications with Personal Computer", John Wiley & Sons, (1986).
3. Pitzer, K.S., Lippmann, D.Z., Curl, R.F., Huggins, C.M. and Peterson, D.E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3433 (1955).
4. 유기풍, 이원홍, 이철수, 이광순: "에너지 절약 공정 - 초임계 유체 추출기술", 한국과학재단 - 목적기초 연구보고서, (1989).