

메탄으로부터 Carbon-13 동위원소 분리를 위한 초저온 증류공정 모사 연구

이영철\*, 송택용, 조정호<sup>1</sup>, 윤세훈<sup>2</sup>, 박상진<sup>2</sup>, 이의수<sup>2</sup>

한국가스공사 연구개발원, <sup>1</sup>동양대학교 화학공학과, <sup>2</sup>동국대학교 화학공학과,  
(leeyc@kogas.re.kr\*)

### A Study on Cryogenic Distillation Process Simulation for Carbon-13 Isotope Separation from Methane

Youngchul Lee\*, Taekyong Song, Jungho Cho<sup>1</sup>,  
Sehun Yoon<sup>2</sup>, Sangjin Park<sup>2</sup>, Euysoo Lee<sup>2</sup>

LNG Technology Research Center R&D Division, Korea Gas Corporation,

<sup>1</sup>Dept. of Chemical Engineering, Dongyang Univ.,

<sup>2</sup>Dept. of Chemical Engineering, Dongguk Univ.

(leeyc@kogas.re.kr\*)

#### 서론

자연계에 존재하는 대부분의 탄소 화합물은 <sup>12</sup>C로 구성되어 있으나, 이들 중에는 탄소 동위원소 <sup>13</sup>C 성분이 약 1.1%가 분포되어 있다. <sup>13</sup>C은 안정한 동위원소로서 의학, 약리학, 생물학, 농학 등 많은 분야에 트레이서 물질로 사용되는 중요한 원소이다. <sup>13</sup>C을 분리하는 방법으로 현재 가장 일반화 되어있는 공법은, 액상의 일산화탄소 내에 존재하는 <sup>13</sup>CO/<sup>12</sup>CO 동위원소를 극저온 증류(Cryogenic Distillation)를 통하여 분리하는 방법이다. 이외에 액상의 메탄(CH<sub>4</sub>)으로부터 극저온 증류 공정을 이용하여 동위원소를 분리하는 공정의 상용화 사례 등이 알려져 있다. 일반적으로 LNG 또는 NG로부터 동위원소를 분리하는 방법은 극저온의 조건에서 분리를 하는 기술로써 액화된 메탄으로부터 극저온 증류에 의하여 분리하는 방법과 극저온 열확산에 의하여 분리하는 방법이다. 그러나 두가지 방법 모두 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>와 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub>간의 분리에 차이를 줄 상대휘발도나 분리도(Separability)의 값이 워낙 작은 점( $\alpha \approx 1.005$ )이 커다란 문제로 대두 되고 있다. 본 연구에서는 LNG로부터 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>/<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>를 극저온 증류공정으로 분리/농축시켜 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>의 부가가치를 높이기 위한 공정 위한 공정 모사를 연구하였으며, 공정모사에는 상용 공정모사기인 PRO/II를 사용하였다.

#### 기액평형 및 상평형 방정식

메탄의 동위원소는 매우 유사한 물질이므로 이상적인 혼합물로 간주된다. 본 연구에서는 Rault's Law에 의해 기액 상평형을 계산하였다. 이를 위하여 증기압을 알아야 하는데 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub>의 증기압을 Antoine식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\ln p_L = 13.2093 - \frac{897.84}{T - 7.16} \quad (p_L \text{ in kPa and } T \text{ in K}) \quad (1)$$

$$\log \frac{p_L}{p_H} = \frac{36.9}{T^2} - \frac{0.192}{T} \quad (T \text{ in K}) \quad (2)$$

위 (1), (2)식에서  $p_L$ 과  $p_H$ 는 각각 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub>와 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>의 증기압을 나타낸다. 위 (1), (2)식에서 상압(101.325 kPa)에서 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub>의 비점은 111.6698 K 이고 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>의 비점은 111.7045 K 이다. 두 성분의 비점 차이는 0.0347 K 로 매우 미미한 것을 알 수 있다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (3)$$

상태방정식은 위에 (3)식의 SRK 상태방정식을 사용하였고,  $b$ 는  $T_c$ ,  $P_c$ 의 함수이고  $a(T)$ 는 reduced Temperature  $T_r$ 과 acentric factor  $\omega$ 의 함수이다. 여기서  $^{12}\text{CH}_4$ 와  $^{13}\text{CH}_4$ 의  $T_c$ ,  $P_c$  등의 특성값은 같다고 가정하면, acentric factor  $\omega$  값만이 변수가 되므로  $^{13}\text{CH}_4$ 의 acentric factor  $\omega$ 를 추정하여 회분식 및 연속식 증류 공정모사를 해 보았다.

### 회분식 증류 공정모사

회분식 증류 공정모사를 위한 운전조건은 Table 1과 같다. LNG중 메탄을 제외한 다른 기체는 메탄과 상대휘발도 차이가 크므로 쉽게 분리된다. 따라서 본 연구의 증류 공정모사에서는 전처리 공정을 거친 순수한 메탄만으로 구성된 혼합기체를 원료로 사용하였다. 공정도는 Fig. 1에 나타내었다. Table 1의 각 Case에 따라 Feed를 Charge한 후 Steady State에 도달 할 때까지 운전 후 Distillate Stream에서 Case 1인 경우 0.0132 [kmol/hr], Case 2인 경우 0.0088 [kmol/hr]로 Distillate시켜  $^{13}\text{CH}_4$ 를 농축시켰다. 회분식 증류탑 공정도인 Fig. 1에서 Feed는 Feed Stream 이고 Product는 Stillpot에 남아 있는  $\text{CH}_4$ 이다. Stillpot에 남아 있는 Product를 2시간마다  $^{13}\text{CH}_4$ 의 농도를 측정하였다. 또한 Tray Holdup 및 Condenser Holdup은  $1.0 \times 10^{-5}$  kmol로 가정하였다. 회분식 증류 공정모사의 결과는 Fig. 2, Fig 3에 나타내었다.

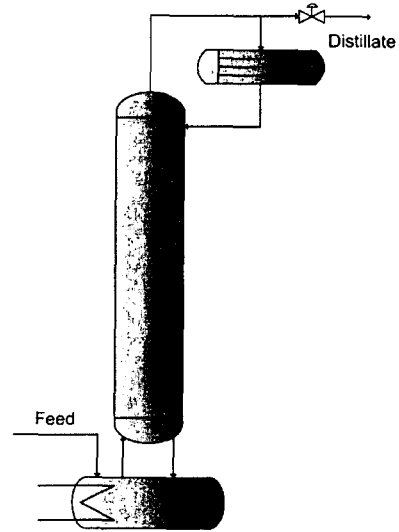


Figure 1 Batch Distillation Column for Carbon-13 Isotope Separation.

Table 1 Specification of Batch Distillation Column.

Specification	Case 1	Case 2
Number of Plate	100	100
Top Pressure	200 [kPa]	200 [kPa]
Column Pressure Drop	2.5 [kPa]	2.5 [kPa]
Vapor Flow Rate	1.05 [kmol/hr]	1.05 [kmol/hr]
Feed		
Charge Amount	0.8 [kmol]	0.8 [kmol]
Comosition (wt %)		
$^{12}\text{CH}_4$	98.9064 [wt %]	98.9064 [wt %]
$^{13}\text{CH}_4$	1.0936 [wt %]	1.0936 [wt %]
Condenser		
Distillate Rate	0.0132 [kmol/hr]	0.0088 [kmol/hr]
Holdup	$1.0 \times 10^{-5}$ [kmol]	$1.0 \times 10^{-5}$ [kmol]
Temperature : Bubble Temperature		

Distillate Rate에 따른 농축 결과로 보면 Rate가 크면 농축정도는 낮아지지만 농축시간이 짧아지는 점을 알 수 있었다.

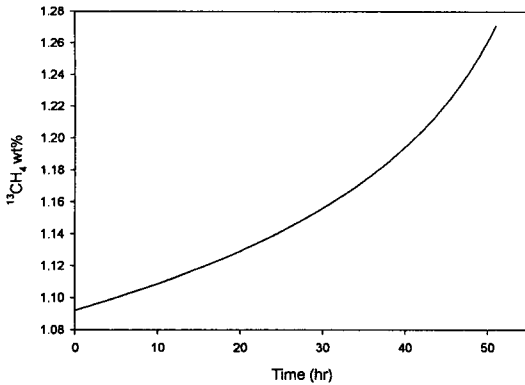


Figure 2 Variation of Stillpot Product  $^{13}\text{CH}_4$  Composition - Case 1

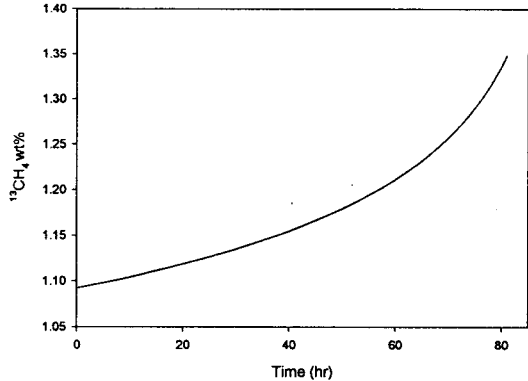


Figure 3 Variation of Stillpot Product  $^{13}\text{CH}_4$  Composition - Case 2

### 연속식 증류 공정모사

연속식 증류 공정 모사를 위한 운전 조건은 Table 2와 같고 공정도는 Fig. 4에 나타내었다. 각각의 Column의 Bottom Product Rate는 각 Column에서 Feed Rate의 10 %로 하였고, Reboiler와 Condenser의 Heat Duty를 변화하여 Reflux Ratio는 500으로 만족시켜 공정모사하였다. Continuous 공정모사 결과는 Fig. 5에서 Feed 와 각 Column의 Bottom Product의  $^{13}\text{CH}_4$ 의 Composition과 Fig. 6에서는 Condenser Heat Duty를 나타내었다.

Table 2 Specification of Continuous Distillation Column.

Specification	
Number of Plate	500
Feed Tray	50
Top Pressure	24 [kPa]
Prssure Drop	28 [kPa]
Feed	
Charge Amount	1 [kgmol/hr]
Comoposition (wt %)	
$^{12}\text{CH}_4$	98.9064 [wt %]
$^{13}\text{CH}_4$	1.0936 [wt %]
Condenser	
Reflux Ratio [Mol Basis]	500

### 결론 및 향후계획

회분식 증류 공정모사를 통하여 Distillate Rate에 따른 농축정도를 알 수 있었고, 연속식 증류 공정모사를 통해서도 각 Column에서 Bottom에서는 조성변화를 알 수 있었다. SRK 상태방정식의 acentric factor  $\omega$  값과 여러 가지 물성들을 예측한 공정 모사 결과를 알 수 있었다. 이로 인해 추후 Continuous Process등의 공정설계가 가능할 것이다.

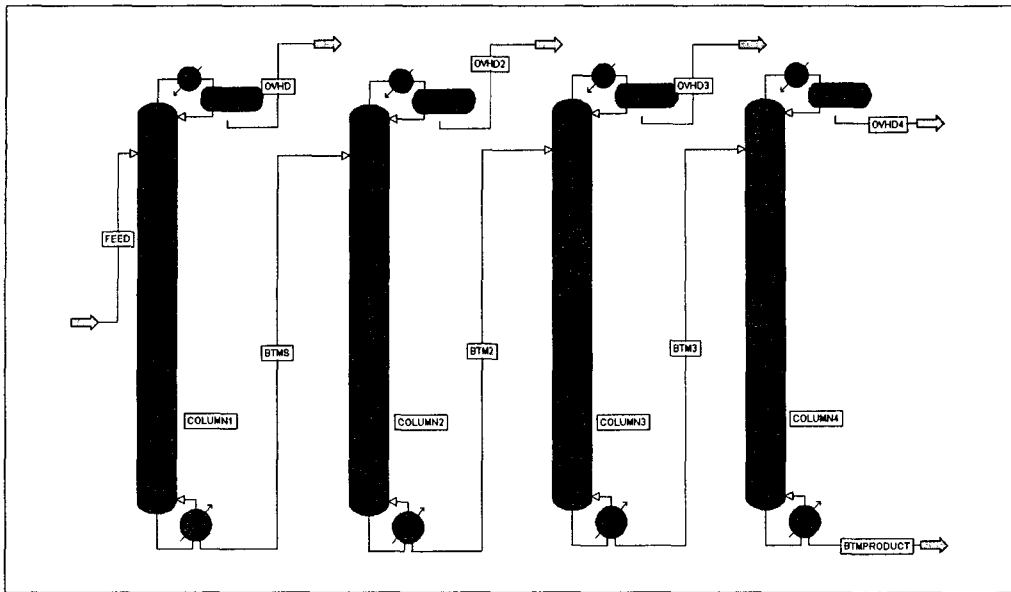


Figure 4 Continuous Distillation Column

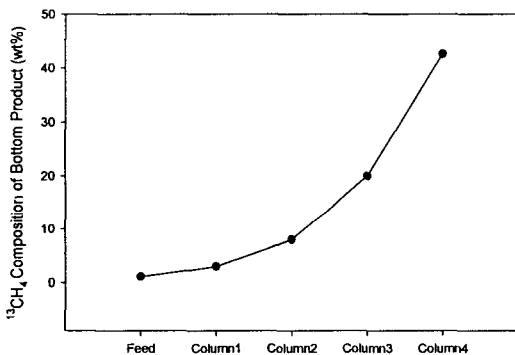


Figure 5  $^{13}\text{CH}_4$  Composition of Bottom Product (wt%)

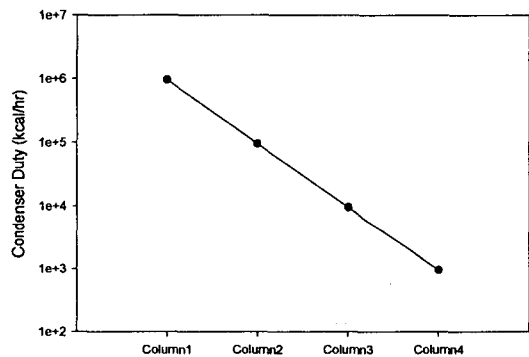


Figure 6 Condenser Heat Duty (kcal/hr)

### 참고문헌

1. Robert C. Reid, John M. Prausnitz, Bruce E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill Book Co., 1988
2. J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill Book Co., 1996
3. Alberto Bertucco and Cristina Mio, "Prediction of vapor-liquid equilibrium for polymer solution by a group-contribution Redlich-Kwong-Soave equation of state", Fluid Phase Equilibria, V 117, 1996
4. Yasuo Hirose, Hiroshi Tachibana, Hirotaka Soh, "Distillation Calculation Method for Isotope Separations", 化學工學論文集, 1996