

메탄으로부터 ^{13}C 동위원소 분리를 위한 회분식 및 연속식 극저온 증류공정모사 비교

김중환, 박상진, 윤세훈, 조정호¹, 이영철², 송택용², 이의수*
 동국대학교 화학공학과, ¹동양대학교 화학공학과, ²한국가스공사 연구개발원
 (eslee@dongguk.edu*)

**Comparison between Batch and Continuous Process Simulation
 for Carbon-13 Isotope Cryogenic Distillation Separation from Methane**

Jonghwan Kim, Sangjin Park, Seihun Yun, Jungho Cho¹,
 Yongchul Lee², Taekyong Song², Euysoo Lee*

Dept. of Chemical Engineering, Dongguk Univ.,

¹Dept. of Chemical Engineering, Dongyang Univ., ²R&D Division, Korea Gas Corporation
 (eslee@dongguk.edu*)

서론

자연계에 존재하는 대부분의 탄소 화합물은 ^{12}C 로 구성되어 있으나, 이들 중에는 탄소 동위원소 ^{13}C 성분이 약 1.1%가 분포되어 있다. ^{13}C 은 안정한 동위원소로써 의학, 약리학, 생물학, 농학 등 많은 분야에 사용되는 중요한 원소이다. ^{13}C 을 분리하는 방법으로 현재 가장 일반화 되어있는 공법은, 액상의 일산화탄소 내에 존재하는 $^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}$ 동위원소를 극저온 증류(Cryogenic Distillation)를 통하여 분리하는 방법이다. 이외에 액상의 메탄(CH_4)으로부터 극저온 증류 공정을 이용하여 동위원소를 분리하는 공정의 상용화 사례 등이 알려져 있다. 일반적으로 LNG로부터 동위원소를 분리하는 방법은 극저온의 조건에서 분리를 하는 기술로써 액화된 메탄으로부터 극저온 증류에 의하여 분리하는 방법과 극저온 열확산에 의하여 분리하는 방법이다. 그러나 두 가지 방법 모두 $^{13}\text{CH}_4$ 와 $^{12}\text{CH}_4$ 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 $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ 를 극저온 증류공정으로 분리/농축시켜 $^{13}\text{CH}_4$ 의 부가가치를 높이기 위한 공정의 타당성 검토를 위해 SRK 상태방정식의 $^{13}\text{CH}_4$ 의 acentric factor를 증기압 표현식에 부합하는 값으로 acentric factor를 추정하는 식의 경향을 파악하여 추정하고, 회분식 및 연속식 증류공정의 공정시간에 따른 농축정도를 상용 공정모사기를 이용하여 모사하였다.

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 $^{12}\text{CH}_4$ 의 증기압을 Antoine식으로 표현하면 다음과 같다.

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

$$\log \frac{P_L^v}{P_H^v} = \frac{36.9}{T^2} - \frac{0.192}{T} \quad (T \text{ in K}) \quad (2)$$

$$P_H^v = \exp\left(13.2093 - \frac{897.84}{T - 7.16}\right) \times 10^{\left(\frac{0.192}{T} - \frac{36.9}{T}\right)} \quad (T \text{ in K}) \quad (3)$$

위 (1), (2)식에서 P_L^v 과 P_H^v 는 각각 $^{12}\text{CH}_4$ 와 $^{13}\text{CH}_4$ 의 증기압을 나타낸다. 위 (1), (3)식에

서 상압(101.325 kPa)에서 $^{12}\text{CH}_4$ 의 비점은 111.6698 K 이고 $^{13}\text{CH}_4$ 의 비점은 111.7045 K 이다. 두 성분의 비점 차이는 0.0347 K 로 매우 미미한 것을 알 수 있다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (4)$$

$$w = -\log P_r - 1.000 \quad (\text{at } T_r = 0.7) \quad (5)$$

상태방정식은 위에 (4)식의 SRK 상태방정식을 사용하였고, b 는 T_c , P_c 의 함수이고 $a(T)$ 는 T_c , P_c 와 reduced Temperature T_r 과 acentric factor ω 의 함수이다. 여기서 $^{12}\text{CH}_4$ 와 $^{13}\text{CH}_4$ 의 T_c , P_c 등의 특성값은 같다고 가정하면, acentric factor ω 값만이 변수가 되고 acentric factor 추정식인 (5)식에서 증기압이 작아질수록 acentric factor는 커지므로 (2)식을 만족하는 $^{13}\text{CH}_4$ 의 acentric factor ω 를 추정하여 회분식 및 연속식 증류 공정모사를 실시하였다.

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. Feed를 Charge한 후 Table 1의 기본 운전조건에서부터 Condenser의 Holdup을 변화하여 24시간 운전한다고 가정하여 결과를 나타내 보았다. Case 1에서는 Condenser의 Holdup을 Feed의 양의 50%, Case 2에서는 Condenser의 Holdup을 Feed의 82.217%로 조절하여 Stillpot에 남는 양과 농도를 알아보았다.

Table 1 Basic Specification of Batch Distillation Column.

| | | |
|-----------------------|--------|-------------|
| Number of Plate | 500 | |
| Top Pressure | 24 | [kPa] |
| Column Pressure Drop | 7 | [kPa] |
| Vapor Flow Rate | 20 | [kgmol/hr] |
| Feed | | |
| Charge Amount | 1 | [kgmol] |
| Comoposition | | |
| $^{12}\text{CH}_4$ | 0.99 | [mol %] |
| $^{13}\text{CH}_4$ | 0.01 | [mol %] |
| Condenser Temperature | Bubble | Temperature |

Table 2에서 보이는 Case1에서는 $^{13}\text{CH}_4$ 의 농도를 1%로 가정하여 실시한 공정모사결과로 4단계를 거치면 7.987%로 농축되고 Product는 초기의 6.25%가 남는다.

Table 2 Condenser : Still pot = 50 : 50 (Binary System) - Case 1

| | Feed | Stage 1 | Stage 2 | Stage 3 | Stage 4 |
|-------------------------------|-------|---------|---------|---------|---------|
| Product Yield (%) | 100 | 50 | 25 | 12.5 | 6.25 |
| $^{13}\text{CH}_4$ Purity (%) | 1.000 | 1.687 | 2.842 | 4.775 | 7.987 |

상기 결과로부터 회분식 증류공정의 운전을 4 단계(stage)의 농축과정으로 선정할 수 있다. 각 단계는 1단계(16번 반복), 2단계(8회 반복), 3단계(4회 반복), 4단계(2회 반복) 과정을 거치며 초기 1.000%의 $^{13}\text{CH}_4$ Feed 조성을 출발물질로 하여 최종 7.987%의 $^{13}\text{CH}_4$ bottom 조성을 얻을 수 있다. 이때의 Condenser의 온도는 -175.985°C , Reboiler(Stillpot)의 온도는 -173.673°C 로 계산되었다.

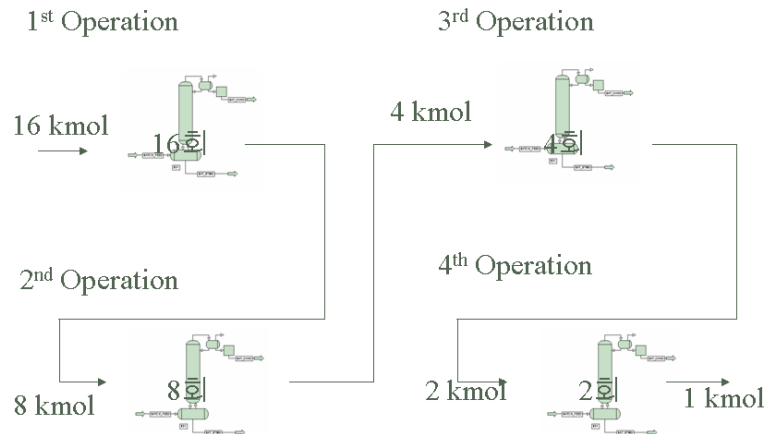


Figure 1 Batch Distillation Process Operation Strategy - Case 1

Table 3에서 보이는 Case 2에서는 초기의 $^{13}\text{CH}_4$ 의 농도를 1.000%로 가정하여 공정모사한 결과로 4단계를 거치면 54.196%로 농축되고 Product는 초기의 0.100%가 남는다. Figure 1과 같은 방식을 Case 2에 적용하게 되면 192회+34회+6회+1회=233번의 반복 즉 233day의 운전시간으로 0.17783 kmol을 얻을 수 있고 이때의 $^{13}\text{CH}_4$ 농도는 54.196%가 된다.

Table 3 Condenser : Still pot = 82.217:17.783 (Binary System) - Case 2

| | Feed | Stage 1 | Stage 2 | Stage 3 | Stage 4 |
|-------------------------------|-------|---------|---------|---------|---------|
| Product Yield (%) | 100 | 17.783 | 3.162 | 0.562 | 0.100 |
| $^{13}\text{CH}_4$ Purity (%) | 1.000 | 3.010 | 8.851 | 24.240 | 54.196 |

연속식 증류 공정모사

위에서 회분식 증류공정모사를 한 결과 (2)식에서의 증기압 차이로 분리가 되는 것을 알 수 있었다.

Table 4 Specification of Continuous Distillation Column.

| | |
|--------------------------|---------------|
| Number of Plate | 500 |
| Feed Tray | 50 |
| Top Pressure | 24 [kPa] |
| Prssure Drop | 7 [kPa] |
| Feed | |
| Charge Amount | 1 [kgmol/hr] |
| Comoposition (wt %) | |
| $^{12}\text{CH}_4$ | 99.00 [mol %] |
| $^{13}\text{CH}_4$ | 1.00 [mol %] |
| Condenser | |
| Reflux Ratio [Mol Basis] | 1500 |

연속식 증류 공정 모사를 위한 운전 조건은 Table 4와 같고 공정도는 Fig. 2에 나타내었다. 각각의 Column의 Bottom Product Rate는 각 Column에서 Feed Rate의 10 %로 하였고, Rebolier와 Condenser의 Heat Duty를 변화하여 Reflux Ratio는 1500으로 만족시켜 공정모사를 실시하였다. Continuous 공정모사 결과는 Fig. 5에서 Feed 와 각 Column의 Bottom Product의 $^{13}\text{CH}_4$ 의 Composition과 Fig. 6에서 각 Column에서는 $^{13}\text{CH}_4$ Liquid 농도분포를 나

타내었다. Continuous Column에서는 Steady State 도달이후 약 1.8 hr 이후 51.572%의 농도의 Product가 0.18 kmol 생산될 수 있고, Condenser 및 Reboiler의 온도는 회분식 증류공정 모사 결과와 같았다.

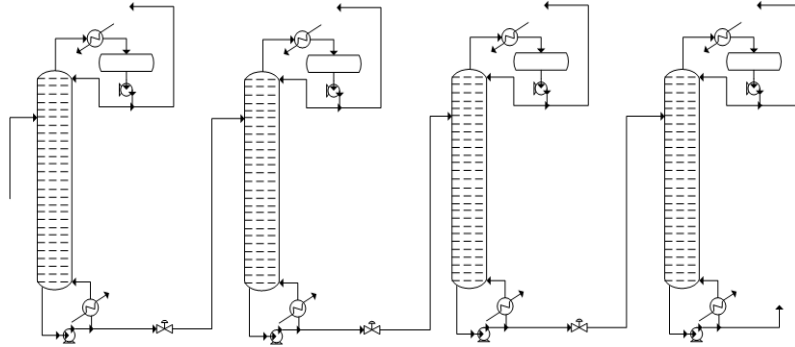
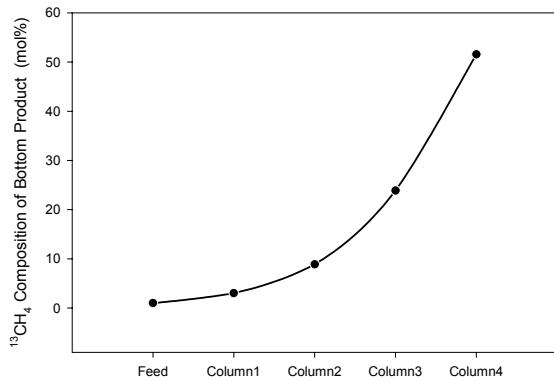
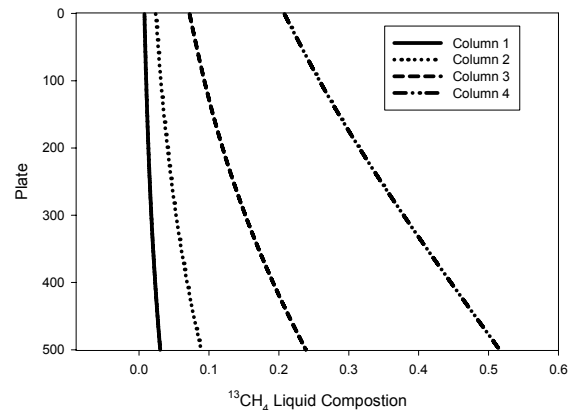


Figure 2 Continuous Distillation Column

Figure 3 $^{13}\text{CH}_4$ Composition of Bottom (mol%)Figure 4 $^{13}\text{CH}_4$ Composition Profile of Column

결론 및 향후계획

회분식 증류 공정모사를 통하여 Condenser의 Holdup에 따른 농축정도를 알 수 있었고, 연속식 증류 공정모사를 통해서 각 Column에서 Bottom에서는 조성변화를 알 수 있었다. SRK상태방정식의 acentric factor값과 여러 가지 물성들을 예측하고 이를 적용한 공정모사 결과를 알 수 있었다. 이로 인해 향후 Continuous Column등의 공정설계가 가능할 것이다.

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 Bertuccon 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