

메탄으로부터  $^{13}\text{C}$  동위원소 분리를 위한 회분식 증류공정의 공정모사

김중환, 이덕형, 이영철<sup>1</sup>, 조정호<sup>2</sup>, 윤세훈, 박상진, 이의수\*  
 동국대학교 화학공학과, <sup>1</sup>한국가스공사 연구개발원, <sup>2</sup>동양대학교 화학공학과  
 (eslee@dongguk.edu\*)

### Simulation of Carbon-13 Isotope Separation from Methane by Batch Distillation Process

Jonghwan Kim, Donghyung Lee, Yongchul Lee<sup>1</sup>, Jungho Cho<sup>2</sup>,  
 Sehun Yoon, Sangjin Park, Euysoo Lee\*

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

#### 서론

자연계에 존재하는 대부분의 탄소 화합물은  $^{12}\text{C}$ 로 구성되어 있으나, 이들 중에는 탄소 동위원소  $^{13}\text{C}$  성분이 약 1.1%가 분포되어 있다.  $^{13}\text{C}$ 은 안정한 동위원소로써 의학, 약리학, 생물학, 농학 등 많은 분야에 트레이서 물질로 사용되는 중요한 원소이다. 따라서 가스 성분의 탄소 화합물로부터  $^{13}\text{C}$ 를 분리해내는 기술개발은 고부가가치 산업을 창출할 수 있으며, 새로운 탄소 소재 산업의 개발 가능성을 부여하게 될 것이다.

$^{13}\text{C}$ 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( $\text{CH}_4$ )으로부터 극저온 증류 공정을 이용하여 동위원소를 분리하는 공정의 상용화 사례 등이 알려져 있다.

국내에서 취급하고 있는 순수 성분의 카본 재료로  $^{13}\text{C}$ 분리에 적합한 재료로는 천연가스가 대표적이다. 국내에 수입되는 천연가스는 LNG(Liquified Natural Gas) 형태로 도입되어 발전용 및 가정용 연료를 사용되고 있다. 따라서 LNG에 함유되어 있는  $^{13}\text{C}$ 을 분리/농축 해내는 공정을 상용화 할 경우, LNG의 부가가치를 몇 만 배 이상 높이는 일이 되며 아울러 새로운 고급소재 시장을 개척하는 일이 될 것이다.

일반적으로 LNG 또는 NG로부터 동위원소를 분리하는 방법은 극저온의 조건에서 분리를 하는 기술로써 액화된 메탄으로부터 극저온 증류(공비증류 포함)에 의하여 분리하는 방법과 극저온 열확산에 의하여 분리하는 방법이다. 그러나 두가지 방법 모두  $^{13}\text{CH}_4$ 와  $^{12}\text{CH}_4$ 간의 분리에 차이를 줄 상대휘발도나 분리도(separability)의 값이 워낙 작은 점( $\alpha=1.02\sim 1.04$ )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 타당성을 상용 공정모사 프로그램 PRO/II로 회분식 증류 공정을 모사하여 확인하고, 향후 진행될 실험실적 결과에 대한 신뢰도를 제고하고자 한다.

#### 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.

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

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

위 (1), (2)식에서  $p_L$ 과  $p_H$ 는 각각  $^{12}\text{CH}_4$ 와  $^{13}\text{CH}_4$ 의 증기압을 나타낸다. 위 (1), (2)식에서 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.

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

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 구하기 위해 주어진 온도에서 증기압값을 비교하여  $^{13}\text{CH}_4$ 의  $\omega$ 를 구하였다. 위의 상태방정식으로 구한  $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ 의 온도에 따른 상대휘발도  $\alpha$ 값의 관계를 Fig. 1에 나타내었다.

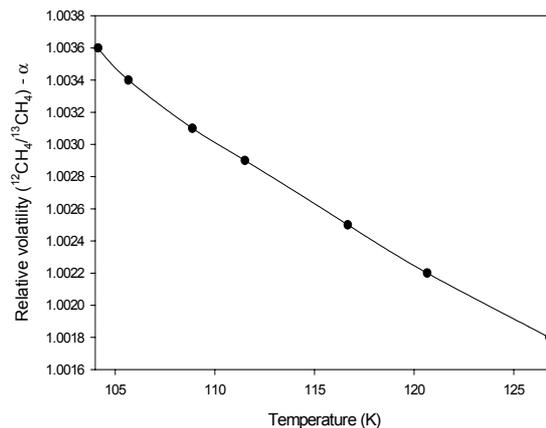


Figure 1. Relationship between Relative volatility ( $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ ) -  $\alpha$  and Temperature.

### 공정모사

공정모사를 위한 기본 운전조건은 Table 1과 같다. LNG중 메탄을 제외한 다른 기체는 메탄과 상대휘발도 차이가 크므로 쉽게 분리된다. 따라서 본 공정모사에서는 전처리 공정을 거친 순수한 메탄만으로 구성된 혼합기체를 원료로 사용하였다. 공정도는 Fig. 2에 나타내었다. Feed를 Charge한후 Table 1의 기본 운전조건에서부터 다양한 공정운전조건 등을 변화하여 Steady State에 도달 할 때까지 운전한다고 가정하여 결과를 나타내 보았다. Fig. 2에서 Feed는 BATCH\_FEED Stream 이고 Product는 Tray Holdup을 포함한 Stillpot의 BAT\_BTMS Stream이다.

첫 번째로 기본 운전조건에서 Condenser의 Holdup(%)에 변화에 따른  $^{13}\text{CH}_4$ 의 Product 조성 변화를 알아보았고, 두 번째로 기본 운전조건에서 Feed의  $^{13}\text{CH}_4$ 의 조성을 1% ~ 99%로 변화하여 공정 모사하여  $^{13}\text{CH}_4$ 의 조성 증가(Product의  $^{13}\text{CH}_4$  % - Feed의  $^{13}\text{CH}_4$  %)에 대해 알아보았다. 마지막으로 Condenser의 압력의 변화에 따른  $^{13}\text{CH}_4$ 의 Product 조성 변화와 Condenser의 온도 변화를 알아보았다.

Table 1 Basic Specification of Batch Distillation Column.

Number of Plate	100	
Top Pressure	250	[kPa]
Column Pressure Drop	25	[kPa]
Vapor Flow Rate	1.2	[kgmol/hr]
Feed		
Charge Amount	0.2	[kgmol]
Temperature	-155	[°C]
Pressure	250	[kPa]
Comoposition		
$^{12}\text{CH}_4$	0.99	
$^{13}\text{CH}_4$	0.01	
Condenser		
Holdup	50	[%]
Temperature :		
Subcooled 5°C for Bubble Temperature		

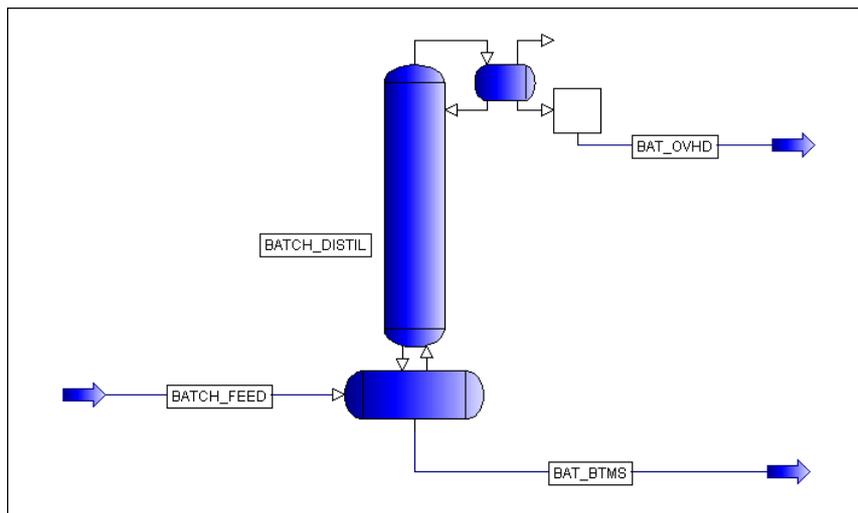


Figure 2 Batch Distillation Process for Carbon-13 Isotope Separation.

기본운전조건에서 Condenser의 Holdup(%)에 따른 변화는 Fig. 3에 나타내었다. Holdup이 증가할수록 Product  $^{13}\text{CH}_4$ 의 composition(%)은 높게 나타나지만 Product 양이 감소함을 알 수 있다. 두 번째로 Feed  $^{13}\text{CH}_4$ 의 composition(%)에 따른 변화는 Fig. 4에 나타내었고,  $^{13}\text{CH}_4$ 가 50%일때가 분리 효율이 가장 높음을 알 수 있다. Condenser의 압력에 따른 Condenser의 온도 변화와 Product  $^{13}\text{CH}_4$ 의 composition(%) 변화는 Fig. 5, Fig. 6에 나타내었다.

### 결론 및 향후계획

기본운전조건에서 Condenser Holdup(%)과 Feed의  $^{13}\text{CH}_4$  Composition(%)이 높을수록, Condenser의 압력이 낮을수록 좋은 분리효율을 나타내었다. 향후 정확한 VLE 실험을 통해  $^{13}\text{CH}_4$ 의 acentric factor  $\omega$  및 물성 예측식 개발을 통해 정확한 공정설계가 가능할 수 있을 것으로 생각된다.

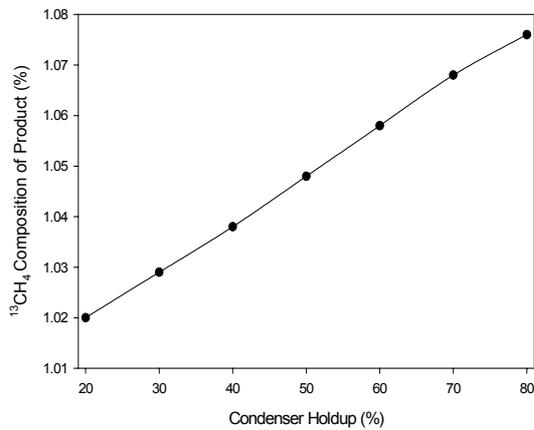


Figure 3 Effect of Condenser Holdup(%) on the <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> Composition of Product (%)

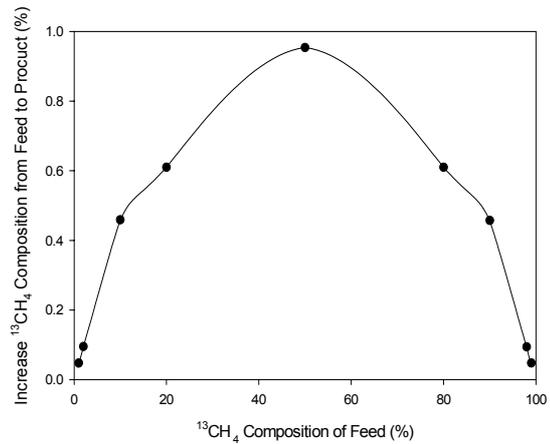


Figure 4 Effect of <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> Composition of Feed (%) on the <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> Composition from feed to Product (%)

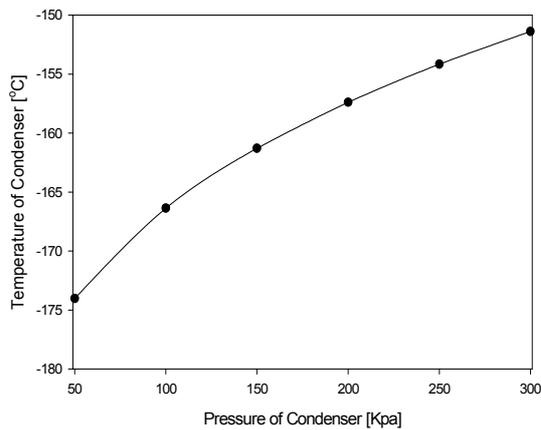


Figure 5. Effect of Pressure of Condenser (kPa) on the Temperature of Condenser (°C)

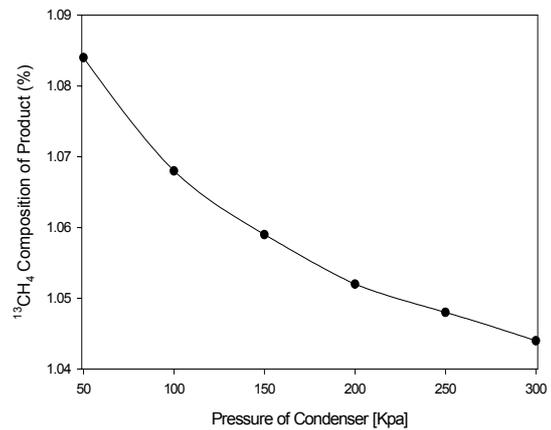


Figure 6. Effect of Pressure of Condenser (kPa) on the <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> Composition of Product (%)

### 감사의 글

이 논문은 동국대학교 교원해외연수 지원프로그램과 한국가스공사 연구기금으로 이루어졌습니다.

### 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