

CO로부터  $^{13}\text{C}$  동위원소 분리를 위한 극저온 증류공정모사

김중환, 이의수, 박상진\*  
 동국대학교 화학공학과  
 (sjpark@dongguk.edu\*)

Process Simulation for Carbon-13 Isotope Cryogenic Distillation Separation  
 from Carbon monoxide

Jonghwan Kim, Euysoo Lee, Sangjin Park\*  
 Dept. of Chemical Engineering, Dongguk Univ.  
 (sjpark@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 사용되는 중요한 원소이다.  $^{13}\text{C}$ 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. 그러나 두 가지 방법 모두  $^{13}\text{C}$ 와  $^{12}\text{C}$ 간의 분리에 차이를 줄 상대휘발도나 분리도(Separability)의 값이 워낙 작은 점( $\alpha \approx 1.003 \sim 1.005$ )이 커다란 문제로 대두 되고 있다.  $^{12}\text{CO}$ 와  $^{13}\text{CO}$ 의 상압에서의 상대휘발도는 1.005이며,  $^{12}\text{CH}_4$ 과  $^{13}\text{CH}_4$ 의 상압에서의 상대 휘발도는 1.003이다. 즉, 상압에서 극저온증류를 이용할 경우 일산화탄소를 원료로 하는 것이 유리한 것을 알 수 있다. LNG로부터  $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ 를 Synthetic Gas로 변화하여 탈수소 화과정 및 탈수과정을 거쳐  $^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}$ 로 변화하여 극저온 증류공정으로 분리/농축시켜  $^{13}\text{CO}$ 의 부가가치를 높이기 위한 공정의 타당성 검토를 위해 SRK 상태방정식의  $^{13}\text{CO}$ 의 acentric factor를  $^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}$ 의 증기압비에 부합하는 값으로 acentric factor를 추정하는 식의 경향을 파악하여 추정하고, 회분식 및 연속식 증류공정의 공정시간에 따른 농축정도를 상용 공정모사기를 이용하여 모사하였다.

### 기역평형 및 상평형 방정식

CO 동위원소 사이의 분리도 메탄 동위원소 사이의 분리와 마찬가지로 매우 유사한 물질이므로 이상적인 혼합물로 간주된다. 본 연구에서는 “Isotope Separation by Distillation”에 나오는 다음의 자료에 근거하여 CO 동위원소 사이의 분리를 위한 기본적인 물성치를 정의하였다. “In case of distillation of carbon monoxide,  $^{12}\text{CO}$  has about 0.5% higher vapor pressure than  $^{13}\text{CO}$ , or the relative volatility for the  $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$  system is 1.005.” 즉  $^{12}\text{CO}$ 의 증기압이  $^{13}\text{CO}$ 의 증기압에 비하여 0.5% 높고  $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$  사이의 상대휘발도는 1.005이다.

$^{13}\text{CO}$  증기압 계산을 위해 SRK 상태방정식을 사용하여 추산하려고 한다. SRK 상태방정식은 식(1)과 같다.

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

위의 식에 의하면 매개변수  $b$ 는 순수성분에 대한 임계온도와 임계압력의 함수이며,  $T_c$ ,  $P_c$ 의 함수이고  $a(T)$ 는  $T_c$ ,  $P_c$ 와 reduced Temperature  $T_r$ 과 acentric factor  $\omega$ 의 함수이다. 본 연구에서는  $^{13}\text{CO}$ 의 온도에 따른 증기압을 정확하게 추산하기 위해  $^{12}\text{CO}$ 와  $^{13}\text{CO}$ 의  $T_c$ ,  $P_c$

등의 특성값은 같다고 가정하면, acentric factor  $\omega$  값만이 변수가 되고 acentric factor 추정 식인 식(1)에서 증기압이 작아질수록 acentric factor는 커지므로 문헌의 근거에 만족하는  $^{13}\text{CO}$ 의 acentric factor  $\omega$  값을 0.09453으로 변화시켰다.  $^{12}\text{CO}$ 의 acentric factor  $\omega$  값은 0.09300이다. 아래의 Table 1에서 100 kPa에서  $^{12}\text{CO}$ 의 농도에 따른  $^{12}\text{CO}$ 와  $^{13}\text{CO}$ 의 K-value 및 상대휘발도를 나타내었다. 100kPa에서  $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ 의 상대휘발도는 약 1.00505임을 알 수 있다. 상대휘발도를 확인한 결과 문헌치의 결과와 일치함을 알 수 있다.

Table 1 Relative volatility and K-value of CO at 100 kPa

$^{12}\text{CO}$ (Mole Fraction)	K-value ( $^{12}\text{CO}$ )	K-value ( $^{13}\text{CO}$ )	relative volatility
0.0	1.005050	0.999997	1.00505
0.1	1.004540	0.999495	1.00505
0.2	1.004040	0.998991	1.00505
0.3	1.003530	0.998487	1.00505
0.4	1.003030	0.997983	1.00506
0.5	1.002520	0.997480	1.00505
0.6	1.002020	0.996977	1.00506
0.7	1.001510	0.996475	1.00505
0.8	1.001010	0.995973	1.00506
0.9	1.000500	0.995471	1.00505
1.0	1.000000	0.994970	1.00506

### 회분식 증류 공정모사

회분식 증류 공정모사를 위한 운전조건은 Table 2과 같다. 본 연구의 증류 공정모사에서는 전처리 공정을 거친 순수한 CO만으로 구성된 혼합기체를 원료로 사용하였다. Feed를 Charge한 후 Table 2의 기본 운전조건에서부터 Condenser의 Holdup을 변화하여 12시간 운전한다고 가정하여 결과를 나타내 보았다.

Table 2 Basic Specification of Batch Distillation Column.

Number of Plate	800	
Top Pressure	24	[kPa]
Column Pressure Drop	7	[kPa]
Vapor Flow Rate	20	[kgmol/hr]
Feed		
Charge Amount	1	[kgmol]
Comoposition		
$^{12}\text{CO}$	0.99	[mol %]
$^{13}\text{CO}$	0.01	[mol %]
Condenser Temperature	Bubble	Temperature

Case 1에서는 Condenser의 Holdup을 Feed의 양의 50%, Case 2에서는 Condenser의 Holdup을 Feed의 82.217%로 조절하여 Stillpot에 남는 양과 농도를 알아보았다.

Table 3 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
$^{13}\text{CO}$ Purity (%)	1.000	1.969	3.876	7.628	14.996

Table 3에서 보이는 Case1에서는  $^{13}\text{CO}$ 의 농도를 1%로 가정하여 실시한 공정모사결과로 4단계를 거치면 14.996%로 농축되고 Product는 초기의 6.25%가 남는다.

상기 결과로부터 회분식 증류공정의 운전을 Figure 1과 같은 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  $^{13}\text{CO}$  Feed 조성을 출발물질로 하여 최종

14.996%의 <sup>13</sup>CO bottom 조성을 얻을 수 있다. 이때의 Condenser의 온도는 -200.760℃, Reboiler(Stillpot)의 온도는 -198.226℃로 계산되었다.

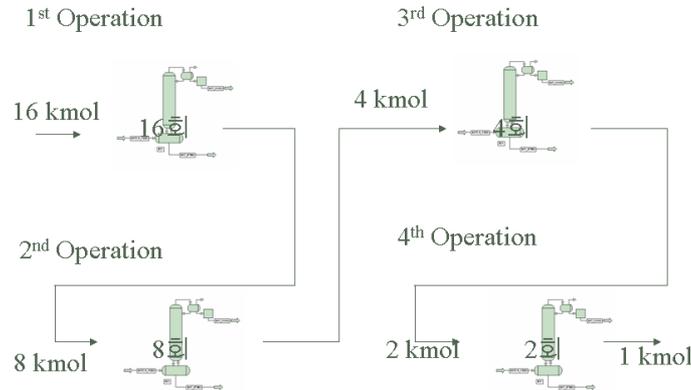


Figure 1 Batch Distillation Process Operation Strategy - Case 1

Table 4에서 보이는 Case 2에서는 초기의 <sup>13</sup>CO의 농도를 1.000%로 가정하여 공정모사한 결과로 4단계를 거치면 99.948%로 농축되고 Product는 초기의 0.093%가 남는다. Figure 1과 같은 방식을 Case 2에 적용하게 되면 192회+34회+6회+1회=233번의 반복 즉 116.5day의 운전시간으로 0.17783 kmol을 얻을 수 있고 이때의 <sup>13</sup>CO 농도는 99.948%가 된다.

Table 4 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
<sup>13</sup> CO Purity (%)	1.000	5.071	25.517	95.86126	99.948

### 연속식 증류 공정모사

위에서 회분식 증류공정모사를 한 결과 작은 증기압 차이로 분리가 되는 것을 알 수 있었다.

Table 5 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	
<sup>12</sup> CO	99.00 [mol %]
<sup>13</sup> CO	1.00 [mol %]
Condenser	
Reflux Ratio [Mol Basis]	1000

연속식 증류 공정 모사를 위한 운전 조건은 Table 5와 같고 공정도는 Figure 2에 나타내었다. 각각의 Column의 Bottom Product Rate는 각 Column에서 Feed Rate의 20%로 하였고, Reboiler와 Condenser의 Heat Duty를 변화하여 Reflux Ratio는 1000으로 만족시켜 공정모사를 실시하였다. Continuous 공정모사 결과는 Figure 3에서 Feed와 각 Column의 Bottom Product의 <sup>13</sup>CO의 Composition과 Figure 4에서 각 Column에서는 <sup>13</sup>CO Liquid 농도 분포를 나타내었다. Continuous Column에서는 Steady State 도달이후 98.166%의 농도의

Product가 0.0016 kmol/hr로 생산될 수 있고, Condenser의 온도는  $-200.760^{\circ}\text{C}$ , Reboiler(Stillpot)의 온도는  $-199.080^{\circ}\text{C}$  로 계산되었다. 같은 공정조건에서의  $\text{CH}_4$  공정은 63.355%의 농도로 0.0016 kmol/hr로 모사되었다.

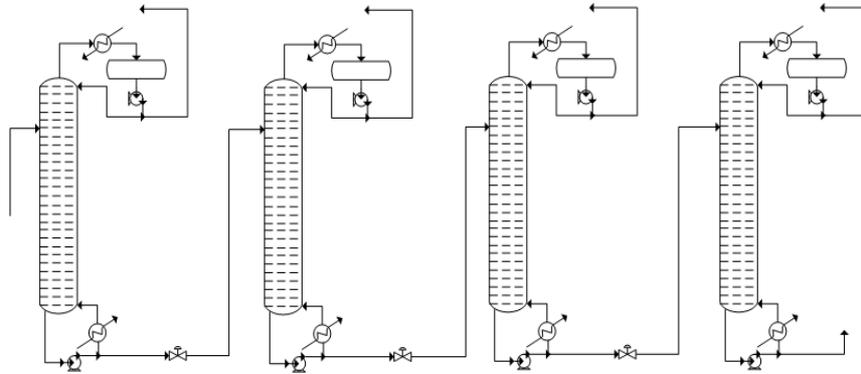
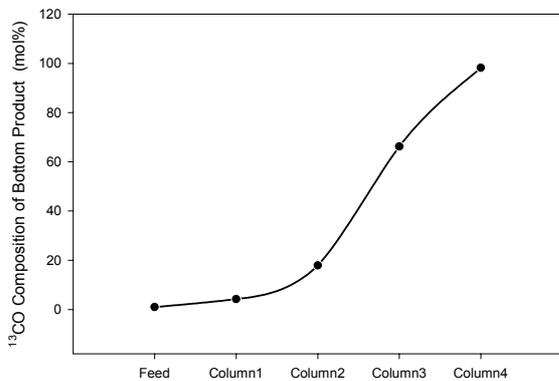
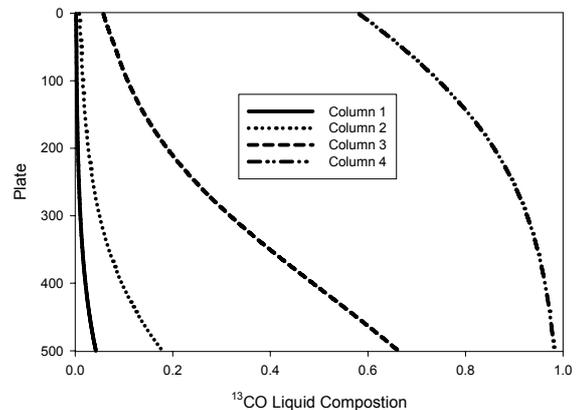


Figure 2 Continuous Distillation Column

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

### 결론 및 향후계획

회분식 증류 공정모사를 통하여  $^{13}\text{CO}$ 의 Condenser의 Holdup에 따른 농축정도를 알 수 있었고, 연속식 증류 공정모사를 통해서도 각 Column에서 Bottom에서는 조성변화를 알 수 있었다. SRK상태방정식의 acentric factor값과 여러 가지 물성들을 예측하고 이를 적용한 공정 모사 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