

LNG 성분에서 $^{13}\text{CH}_4$ 분리를 위한 저온 증류 공정 고찰

이영철, 조병학, 백영순, 송규민*, 이숙경*, 김광신*, 김위수*
한국가스공사 연구개발원, *한전 전력연구원

A Study on the Cryogenic Distillation Process for $^{13}\text{CH}_4$ Separation from LNG

YoungChul Lee , ByungHak Cho, YoungSoon Baek,
Kyu-Min Song*, Sook Kyung Lee*, Kwangshin Kim*, Wi Soo Kim*
KOGAS, *KEPRI

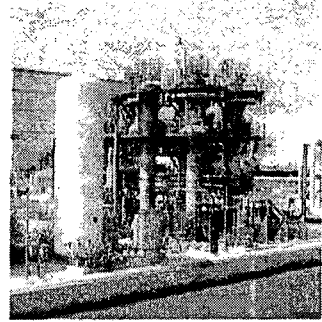
1. 서론

자연계에는 ^{12}C 와 ^{13}C 가 대략 98.93 대 1.07의 비로 존재하며, LNG에는 약 1%의 ^{13}C 가 존재한다. LNG는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 등의 혼합기체로, 이중 메탄이 주요 성분이다. 메탄을 이루고 있는 탄소중 ^{13}C 의 구성비는 약 1% 정도로, ^{13}C 메탄은 가격면에서 ^{12}C 메탄에 비해 약 1,000~10,000배 이상인 고부가가치 물질이다. 일반적으로 화학교환법, 열확산법, 원심분리법, 레이저법 등 여러 가지가 소개되고 있지만, LNG 농축분리방법이 대량처리의 가능성, 실용성, 경제성 그리고 운전성 등을 고려해 볼 때 저온 증류법이 가장 유리할 것으로 보여진다. 증류법은 목적 성분과 기타 성분을 온도에 의한 증기압의 차를 이용하여 목적성분을 농축 분리시키는 것을 말한다. 증류법을 이용한 ^{13}C 를 분리하는 경우 분자량이 작은 탄소화합물일 때 상대휘발도(α , 값이 크면 분리가 잘됨.)가 커지는 경향이 있고 미국에서는 ^{13}C 의 유일한 증류방법으로 CO의 저온 증류를 택하고 있다. 그러나 CO 형태로 분리하는 방법을 사용하기에는 독성 등의 문제가 있으며, 최근에는 $^{12}\text{CH}_4$ 와 $^{13}\text{CH}_4$ 를 저온증류법으로 분리하는 방법이 연구되고 있다[1,2].

지금까지 LNG의 이용은 도시가스의 원로나 발전용 원료로 주로 사용을 하였으며, 이러한 이용을 천연가스의 제 1세대라고 한다면, LNG의 냉열 이용을 제 2세대라고 할 수 있다. 하지만 도시가스의 지역냉난방이나 Co-Generation 등의 활용에는 제3세대라 하고, 최근에는 LNG내의 고부가가치의 탄소 동위원소를 분리하여 의료용 진단약의 원료용으로 이용할 수 있는 것이 제4세대의 이용이라 하겠다. 그러므로 이번 연구는 이러한 제4세대 이용과 같이 천연가스에서 $^{13}\text{CH}_4$ 의 분리에 냉열을 활용하여 경제성 있는 공정 개발이 가능함으로 고부가가치의 $^{13}\text{CH}_4$ 의 분리는 기존 천연가스의 공정에도 경제적으로 기여할 것으로 판단된다.

^{13}C 는 화학, 약학, 의학 등의 분야에서 유기 화합물의 구조나 생체조직의 대사를 해석하는 수단으로 활용되고 있어 과학기술개발이 활발한 나라에 많이 사용되고 있다. ^{13}C 는 NMR과 MRI 등의 최신 분석처리 장치 등에 사용되며, 그 쓰임새가 비약적으로 확대되고 있어 국내외 시장이 성장하고 있는 단계이다.

특히 일본 동경가스의 경우 1999년 4월부터 根岸 1.場에서 천연가스 즉, LNG로부터 $^{13}\text{CH}_4$ 와 $^{12}\text{CH}_4$ 를 분리할 수 있는 플랜트의 건설을 완공하여, 2000년 3월경에 위계양 진단시약을 제품화하여 판매 중에 있다. 동경가스에서는 $^{13}\text{CH}_4$ 을 분리한 후 제약회사에서 위계양 진단약(C13 요소($\text{H}_2\text{N}^{13}\text{CONH}_2$))을 제조하는 것이다.



C13 제조 플랜트 전경(동경가스)

LNG로부터 $^{13}\text{CH}_4$ 를 분리할 경우 원료를 거의 무한정 공급할 수 있을 뿐만 아니라 LNG자체의 냉열도 활용할 수 있다면 경제적인 공정이 가능할 것으로 보인다. 본 연구에서는 LNG로부터 $^{13}\text{CH}_4$ 생산을 목적으로 하는 저온증류 공정개발의 기초연구로 1%- $^{13}\text{CH}_4$ 의 조성을 갖는 $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$ 혼합물로부터 $^{13}\text{CH}_4$ 를 분리 정제하는데 필요한 증류탑 이론단수 및 증류탑 기수를 Short-cut 방법[3]을 적용하여 살펴본 것이다.

2. 본론

본 연구에서 다루고 있는 메탄동위원소체 혼합물의 구성성분은 $^{12}\text{CH}_4$ 와 $^{13}\text{CH}_4$ 로 상호작용의 차이가 거의 없으며, 엔탈피변화나 기타 물성치가 유사하다고 볼 수 있으므로 이상액체혼합물(ideal liquid mixture)로 가정하여도 큰 문제는 없다. 따라서 Short-cut 방법으로 많이 사용되는 Smoker식이나 Fenske-Underwood-Gilliland(FUG)방법을 적용하여 증류이론단수를 계산하고자 한다. 여기서 구한 최소이론단수와 최적이론단수간의 상관관계를 이용하여, 전환류 조업시 얻어진 농도구배와 비교하여 최종적으로 필요한 증류탑의 기수를 제시하고자 한다.

(1) 이론

이론단수는 Smoker 식에 의한 방법과 FUG 방법의 두가지를 사용하였다.

Smoker 식은 상대휘발도가 상수이며, 공급단 1개에 중간배출단이 없을 경우에 적합하다. Smoker 식에 의한 이론단수는 다음 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$N = \log \left[\frac{x_0^*(1 - \beta x_n^*)}{x_n^*(1 - \beta x_0^*)} \right] / \log \left(\frac{\alpha}{sc^2} \right) \quad (1)$$

FUG 방법을 이용한 이론단수 계산은 증류탑의 최소이론단과 최소환류비를 이용하여 이론단수를 계산하는 방법이다.

최소이론단수는 Fenske 식을 이용하고, 최소환류비는 Underwood 식을 이용하여 구한 후 Gilliland 식에 대입하면 이론단수를 구할 수 있다. Gilliland 식은 다

음과 같이 표현된다.

$$\frac{N - N_m}{N + 1} = 0.75 \left[1 - \left(\frac{R - R_m}{R + 1} \right)^{0.5688} \right] \quad (2)$$

(2) 물성치

메탄의 증기압은 Wagner 식을 이용하여 계산하였다[4]. Hirose[1]는 메탄동위 원소체 $^{13}\text{CH}_4$ 의 증기압을 $^{12}\text{CH}_4$ 메탄과의 증기압비로 표현하였는데, 이로부터 $^{13}\text{CH}_4$ 의 증기압은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$P_{^{13}\text{CH}_4} = P_{^{12}\text{CH}_4} \times 10^{\left(\frac{0.192}{T} - \frac{36.9}{T^2} \right)} \quad (3)$$

(3) 전산모사

전산모사를 위한 운전조건은 <표 1>과 같다. 공급물의 $^{13}\text{CH}_4$ 의 조성은 자연계에 일반적으로 함유된 ^{13}C 의 조성인 1%로 하였다. 증류탑 운전압력에 대한 영향을 확인하기 위하여 52, 60, 80, 100, 150, 200, 300 kPa로 하였다. 최적이론단수와 최적환류비는 증류탑의 부피를 최소로 하는 것을 목적함수로 하였으며, 이때 환류비의 변화에 따른 이론단수 및 압력강하 변화를 고려하여 상대휘발도 값을 보정하였다. 증류탑내 압력강하는 이론단당 약 0.014 kPa로 가정하였다[1].

<표 1> 메탄동위원소체 분리를 위한 증류탑 전산모사조건

| | |
|---------------------------|--------------------------------|
| 탑상부 $^{13}\text{CH}_4$ 조성 | 0.2% |
| 공급물 $^{13}\text{CH}_4$ 조성 | 1.0% |
| 탑하부 $^{13}\text{CH}_4$ 조성 | 50.0% |
| 운전압력(kPa) | 52, 60, 80, 100, 150, 200, 300 |
| 압력강하(kPa/단) | 0.014 |

3. 결과 및 고찰

(1) 전환류 조업

전환류 조업 전산모사를 통해 메탄동위원소체 분리를 위한 최소이론단수를 구하여 요구단수의 범위를 확인하고, 이를 근거로 최적이론단수 혹은 실제 조업시 이론단수를 가늠하고자 한다. 계산방법은 탑하부에서 탑상부로 stage-to-stage 계산법을 사용하여, 각 이론단에서의 기상조성은 끓는점 계산(bubble point calculation)방법을 사용하였다[5]. 압력에 따른 최소이론단수는 <표 2>에 나타나 있다. 압력이 증가할수록 이론단수는 증가하며 300 kPa일 때 이론단수는 52 kPa일 때보다 약 2배 이상 증가하는 것으로 나타났다. 운전압력이 증가할수록 메탄동위원소체간의 상대휘발도차이가 적어져 이론단수의 증가를 가져온다. 따라서 진공증류가 이론단 감소측면에서만 본다면 유리하다고 볼 수 있다.

<표 2> 압력에 따른 최소이론단수

| 탑저압력[kPa] | 52 | 60 | 80 | 100 | 150 | 200 | 300 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 최소이론단수 | 1,265 | 1,330 | 1,478 | 1,608 | 1,893 | 2,143 | 2,593 |

전화류 조업시 증류탑내 메탄동위원소체의 농도구배를 <그림 1>에서 볼 수 있다. 운전압력이 낮을수록 농도구배가 크게 나타났다. 농도구배가 크다는 것은 동일한 단수의 증류탑으로 높은 분리효율을 얻을 수 있다는 것을 의미한다. 탑저압력이 낮을수록 상대휘발도차가 커져 이론단의 감소를 가져올 수 있다.

(2) Smoker식

정류부와 탈거부의 상대휘발도는 각각 공급부와 탑상부의 상대휘발도 평균, 그리고 공급부와 탑하부의 상대휘발도 평균값을 사용하였다. 이때 증류탑내 압력강하에 의해 이론단수에 따라 각 위치에서의 상대휘발도 값이 달라짐으로 trial-error 방법을 통해 상대휘발도값을 계산하였다. 환류비에 따라서 이론단수가 변하기 때문에 이에 따라 증류탑 압력강하가 달라진다. 따라서 메탄동위원소체간의 상대휘발도값이 달라지게 되므로 이를 보정할 필요가 있다. 이를 위해 초기 상대휘발도값과 계산된 이론단수에 의한 압력강하를 고려한 상대휘발도값이 같아질 때까지 trial-error방법을 통해 반복계산을 하였다.

<그림 2>에서 환류비에 따른 이론단수 변화를 볼 수 있다. 환류비가 증가할수록 그리고 운전압력이 감소할수록 이론단수가 증가함을 알 수 있다. 이론단수 계산 결과는 <표 3>에서 볼 수 있다. 여기서 최적이론단수는 증류탑 상대부피를 최소로 할 때의 이론단수로, 이때 환류비를 최적환류비로 나타냈다.

<표 3> 압력에 따른 최적환류비와 최적이론단수(부피최적화, Smoker식 적용)

| 탑저압력[kPa] | 52 | 60 | 80 | 100 | 150 | 200 | 300 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 최소환류비 | 47.98 | 52.13 | 59.07 | 64.86 | 77.07 | 87.63 | 106.48 |
| 최적환류비 | 63.09 | 67.02 | 74.06 | 79.72 | 92.93 | 105.64 | 128.33 |
| 환류비 비율 (최적/최소) | 1.32 | 1.29 | 1.25 | 1.23 | 1.21 | 1.21 | 1.21 |
| 최적이론단수 | 1,955 | 2,026 | 2,239 | 2,448 | 2,884 | 3,239 | 3,892 |
| 이론단 비율 (최적/최소) | 1.55 | 1.52 | 1.51 | 1.52 | 1.52 | 1.51 | 1.50 |

탑저압력이 증가할수록 최소환류비와 최적환류비가 증가하며, 최적환류비와 최소환류비의 비율은 약 1.21~1.32의 범위에 있다. 또한 운전압력이 증가할수록 최소환류비와 최적환류비는 증가한다. 운전압력이 52 kPa일 때 증류탑 부피를 최소화하는 최적환류비는 약 63이었으며, 운전압력이 300 kPa일 때 증류탑 부피를 최소화하는 최적환류비는 약 128로 운전압력 52 kPa일 때의 최소환류비보다 약 2배 정도 컸다. 그러나 최적환류비와 최소환류비의 비율은 약 1.21~1.32의 일정 범위에 있다. 운전압력에 따라 최적이론단수가 약 2배 정도 차이가 있다. 그러나 최적환류비와 최소환류비의 비율과 마찬가지로 최적이론단수와 최소이론단수간의 비율은 약 1.50~1.55의 일정범위의 값을 보였다.

(3) FUG 방법

FUG 방법도 Smoker 식을 적용할 때와 동일한 조건에서 계산을 하였으며, 이때 상대휘발도 값은 탑상부와 탑하부 상대휘발도의 평균값을 사용하였다[3]. 환류비에 따른 이론단수 및 압력강하변화에 대한 상대휘발도 보정도 Smoker 식을 적용할 때와 동일한 알고리즘을 사용하였다. <그림 3>에서 환류비에 따른 증류탑의 상대부피 변화를 볼 수 있다. 환류비가 증가할수록 이론단수가 감소하는 효과가 있으나, 처리량이 증가함에 따라 증류탑 직경이 증가하여 증류탑부피를 증가시키는 효과가 있어 환류비에 대한 최적값이 존재하게 된다. 이론단수 계산 결과는 <표 4>에서 볼 수 있다. 최적이론단수는 증류탑 부피를 상대적으로 최소로 할 때의 이론단수로 이때 환류비를 최적환류비로 나타냈다.

<표 4> 압력에 따른 최적환류비와 최적이론단수(부피최적화, FUG방법 적용)

| 탑저압력[kPa] | 52 | 60 | 80 | 100 | 150 | 200 | 300 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 최소환류비 | 47.64 | 50.75 | 57.42 | 63.14 | 75.29 | 85.80 | 104.49 |
| 최적환류비 | 56.79 | 61.69 | 72.30 | 79.29 | 95.92 | 111.00 | 134.92 |
| 환류비 비율 (최적/최소) | 1.19 | 1.22 | 1.26 | 1.26 | 1.27 | 1.29 | 1.29 |
| 최적이론단수 | 2,298 | 2,390 | 2,587 | 2,835 | 3,305 | 3,693 | 4,486 |
| 이론단 비율 (최적/최소) | 1.82 | 1.80 | 1.75 | 1.76 | 1.75 | 1.72 | 1.73 |

FUG 방법에 의해 구한 압력에 따른 최적환류비와 최적이론단수의 경향은 Smoker식에서 구한 결과와 동일하다. 최적환류비와 최소환류비의 비율은 1.19~1.29의 범위에 있으며, 최적이론단수와 최소이론단수간의 비율은 1.72~1.82 범위의 값을 보였다. Smoker 식을 이용하여 구한 값과 약간의 차이를 보였는데 이는 상대휘발도 평균값을 다르게 적용하였고, FUG 방법에서 사용되는 Gilliland 식이 경험식이기 때문이다. FUG 방법에 의해 구한 최적이론단수는 운전압력이 52 kPa일 때 2,298단 이었으며, 운전압력이 300 kPa일 때 최적이론단수는 4,486단이었다. 최적환류비는 Smoker식을 적용한 경우보다 낮게 나타나는 경향을 보였고, 이론단수는 높게 나타나는 경향을 보였다.

(4) 전환류 조업을 이용한 분석

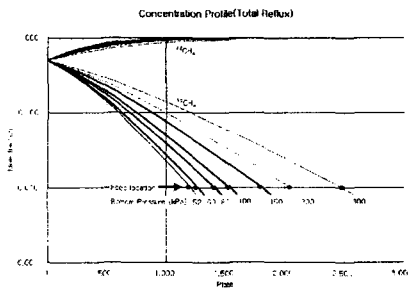
<그림 5>는 52 kPa 압력조건에서 전환류 조업시 $^{13}\text{CH}_4$ 의 농도구배를 0.2%에서 90%까지 나타낸 그림이다. 여기서 600단의 증류탑을 사용할 경우 Smoker 식의 최적이론단수와 최소이론단수의 비인 1.55를 적용한 최소이론단수는 387단으로, 이를 <그림 5>의 전환류 조업시 농도구배에 적용하면, 90% 이상의 $^{13}\text{CH}_4$ 를 생산하기 위해서는 최소 6개 그룹의 증류탑이 필요함을 알 수 있다. 여기서 증류탑을 그룹으로 나타낸 것은 각 그룹의 증류탑은 처리량에 따라 여러 개의 병렬로 구성된 증류탑이 될 수도 있기 때문이다. 각 그룹의 증류탑이 여러 개로 구성되더라도 메탄의 농도구배는 동일하다.

4. 결론

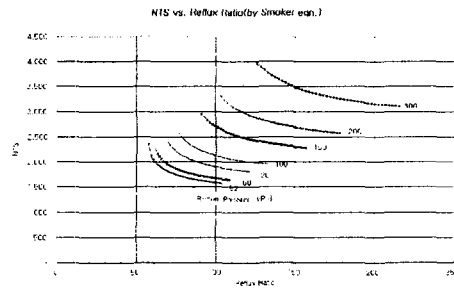
현재 $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ 의 저온 증류 공정에 대한 모사 결과는 다음과 같습니다. 전환류조업시 이론단수는 52 kPa에서 약 1,200단이며, 조업압력이 증가할수록 증가하여 300 kPa에서는 약 2,500단 정도가 되었다. 1%의 $^{13}\text{CH}_4$ 이 혼합된 메탄가스로부터 90% 이상의 $^{13}\text{CH}_4$ 를 생산하기 위해 600단의 동일한 증류탑을 적용할 경우, 전환류조업을 통해 얻은 농도구배곡선과 최적이론단수/최소이론단수 비율을 통해 계산한 결과 6개 그룹의 증류탑이 요구된다. 또는 4개 그룹의 증류탑을 사용하여 90% 이상의 $^{13}\text{CH}_4$ 를 생산할 경우, 4번째 증류탑 그룹에서 생산된 $^{13}\text{CH}_4$ 를 3번째 증류탑 그룹으로 다시 넣는 방식의 회분식 증류를 하면 가능하다.

5. 참고문헌

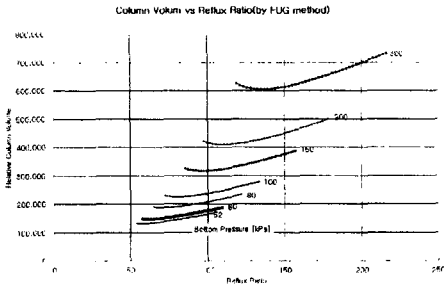
- [1] Hirose, Y., H.Tachibana and H. Soh, "アイソトープ分離のための蒸溜計算法", 化學工學論文集, **22**(3), 527-533(1996)
- [2] "飽和蒸氣壓に近い2物質お分離するための蒸溜装置及び方法", 特開平. 6-134261(1994)
- [3] Douglas, J.M, "Conceptual Design of Chemical Processes", McGraw-Hill Book Company(1988)
- [4] Reid, R.C., J.M. Prausnitz and T.M. Sherwood, "The Properties of Gases & Liquids 4th Ed.", McGraw-Hill Book Company(1988)
- [5] King, C.J., "Separation Processes", McGraw-Hill Book Company(1980)



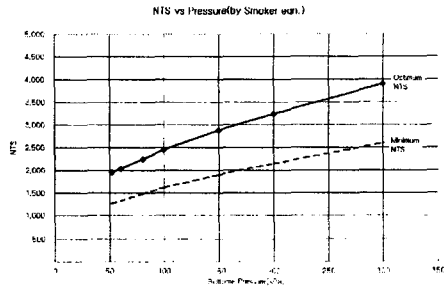
<그림 2> 전환류에서 압력에 따른 농도구배



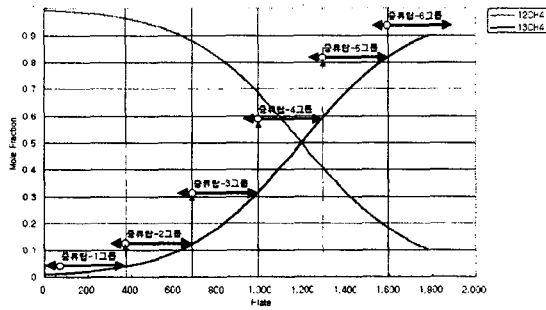
<그림 3> 환류비에 따른 이론단수(Smoker식)



<그림 4> 환류비에 따른 증류탑 상대부피(FUG방법)



<그림 4> 최소이론단수와 최적이론단수 비교(Smoker식)



<그림 5> 메탄 농도 구배에 따른 증류탑 구성