



## Short-Cut방법에 의한 LNG 성분에서 $^{13}\text{CH}_4$ 초저온 증류 공정 분석

†이영철 · 송택용 · 조병학 · 백영순 · 송규민\*

한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터, \*한국전력연구원  
(2005년 4월 6일 접수, 2005년 6월 9일 채택)

## An Analysis on the Cryogenic Distillation Process for $^{13}\text{CH}_4$ Separation from LNG by Short-Cut Method

†YoungChul Lee · TaekYoong Song · ByungHak Cho · YoungSoon Baek · KyuMin Song\*

Korea Gas Coporation R & D Training Division LNG Technology Research Center

\*Korea Electric Power Research Institute

(Received 6 April 2005, Accepted 9 June 2005)

### 요 약

본 연구에서는 LNG로부터 냉열을 활용하여  $^{13}\text{CH}_4$ 과  $^{12}\text{CH}_4$ 을 분리하는 초저온 증류 공정에 대한 전산 모사를 분석한 것이다. 사용한 전산 모사 프로그램은 short-cut 방법으로 사용되는 Smoker식과 FUG(Fenske-Underwood-Gilliland) 방법 두가지를 활용하여 실시하였다. 일반적으로 탄소 동위원소 분리에 대한 기술은 많은 방법들이 연구중에 있으며, 특히 초저온 증류 공정에 의한 분리는 많은 장점으로 인해 상업적으로 활용되고 있다.

**Abstract** – In this study, we analyze computational simulation of cryogenic distillation process to separate  $^{13}\text{CH}_4$  and  $^{12}\text{CH}_4$  from LNG by using the cryogenic energy. Used computational simulation program is made Smoker's equation and FUG(Fenske-Underwood-Gilliland)'s method by short-cut method. Generally speaking, the technology of carbon isotope separation is studied by many methods, especially the separation by cryogenic distillation process is commercialized because of many merits.

**Key words** : Cryogenic distillation, Short-cut method, Carbon isotope separation

### I. 서 론

자연계에는  $^{12}\text{Carbon}$ 와  $^{13}\text{Carbon}$ 가 대략 98.93 대 1.07의 비로 존재하며, LNG에는 약 1%의  $^{13}\text{Carbon}$ 가 존재한다. LNG(Liquid natural gas)는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 등의 혼합기체로, 이중 메탄이 주요 성분이다. 메탄을 이루고 있는 탄소중  $^{13}\text{Carbon}$ 의 구성비는 약 1% 정도로,  $^{13}\text{CH}_4$ 는 가격면에서  $^{12}\text{CH}_4$ 에 비해 약 1,000~10,000배 이상인 고부가가치 물질이다. 일반적으로 화학교환법[1], 열확산법[2], 원심분리법[3], 레이저법[4] 등 여러 가지가 연구되고 있지만, LNG 농축분리 방법[5-8]으로는 대량생산의 가능성, 실용성, 경제성 그리고 운전성 등을 고려해 볼 때 초저온 증류법이 가장 유리할 것으로 판단되어진다. 이러한 초저온 증류법은 목적 성분과 기타 성분을 온도에 따른 증기압의 차를

이용하여 목적성분을 농축 분리시키는 것을 말한다. 증류법을 이용하여  $^{13}\text{Carbon}$ 을 분리하는 경우 분자량이 작은 탄소화합물일 때 상대휘발도( $\alpha$ , 값이 크면 분리가 잘됨.)가 커지는 경향이 있고 미국에서는  $^{13}\text{Carbon}$ 의 유일한 증류방법으로 CO의 저온 증류[5,6]를 택하고 있다. 그러나 CO 형태로 분리하는 방법을 사용할 경우에는 메탄보다는 좋은 분리 효율이 좋으나, 독성 및 재료에 의한 부식성, 메탄보다 낮은 비등점 등의 문제가 제기되고 있으므로 최근에는 초저온 냉열을 활용하여 직접 LNG를 사용하여  $^{12}\text{CH}_4$ 와  $^{13}\text{CH}_4$ 를 저온증류법으로 분리하는 방법이 연구되고 있다[7,8].

지금까지 LNG의 이용은 도시가스의 원료나 발전용 원료로 주로 사용하였으며, 이러한 이용을 천연가스의 제 1세대라고 한다면, LNG의 냉열 이용을 제 2세대라고 할 수 있다. 그리고 도시가스의 지역냉난방이나 co-generation 등의 활용을 제3세대라 하고, 최근에는 LNG 내의 고부가가치의 탄소 동위원소를 분리하여 의료용

†주저자:leeyc@kogas.re.kr

진단시약의 원료용으로 이용할 수 있는 것을 제4세대의 이용이라 한다. 그러므로 이번 연구는 이러한 제4세대 이용과 같이 천연가스에서  $^{13}\text{CH}_4$ 의 분리에 냉열을 활용하여 경제성 있는 공정 개발이 가능하므로 고부가가치 물질 분리는 기존 천연가스의 공정에도 경제적으로 기여할 것으로 판단된다.

$^{13}\text{C}$ 은 화학, 약학, 의학 등의 분야에서 유기 화합물의 구조나 생체조직의 대사를 해석하는 수단으로 활용되고 있어 과학기술개발이 활발한 나라에 많이 사용되고 있다.  $^{13}\text{C}$ 은 NMR과 MRI 등의 분석 장치 등에 사용되며, 그 쓰임새가 비약적으로 확대되고 있어 국내외 시장이 성장하려는 단계이다. 특히 일본 동경가스의 경우 1999년 4월부터 根岸工場에서 천연가스 즉, LNG로부터 냉열을 활용하여  $^{13}\text{CH}_4$ 와  $^{12}\text{CH}_4$ 를 분리할 수 있는 플랜트를 Fig. 1과 같이 건설하여, 2000년 3월 경에 위계양 진단시약을 제품화하여 판매 중에 있다. 이 때 생산 플랜트의 대략적인 공정 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 동경가스에서는  $^{13}\text{CH}_4$ 을 분리 생산하며, 제약회사인 오츠카제약에서 위계양 진단시약(C13 요소

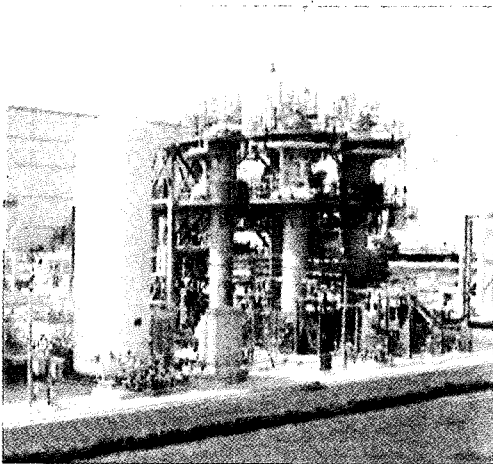


Fig. 1.  $^{13}\text{CH}_4$  distillation process plant (Tokyo Gas Co.).

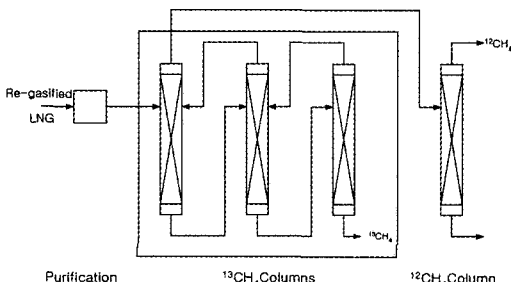


Fig. 2.  $^{13}\text{CH}_4$  manufacturing process diagram (Tokyo Gas Co.).

( $\text{H}_2\text{N}^{13}\text{CONH}_2$ ))을 제조·판매하고 있다. 또한 이때 동시에 분리되는 고순도  $^{12}\text{CH}_4$ 을 사용하여 인조 다이아몬드 합성 등 많은 분야에서 연구가 진행되고 있다.

LNG로부터  $^{13}\text{CH}_4$ 를 분리할 경우 원료를 거의 무한정 공급할 수 있을 뿐만 아니라 LNG 자체의 냉열도 활용할 수 있어 경제적인 공정이 가능할 것으로 보인다. 본 연구에서는 LNG로부터  $^{13}\text{CH}_4$  생산을 목적으로 하는 초저온 증류 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 증류탑의 수를 short-cut 방법[9]을 적용하여 살펴본 것이다.

## II. 본 론

본 연구에서 다루고 있는 메탄 동위원소체 혼합물의 구성 성분은 주로  $^{12}\text{CH}_4$ 와  $^{13}\text{CH}_4$ 로 상호작용의 차이가 거의 없으며, 엔탈피 변화나 기타 물성치가 유사하다고 볼 수 있으므로 이상액체혼합물(ideal liquid mixture)로 가정하여 모사를 실시하였다. 따라서 short-cut 방법으로 많이 사용되는 Smoker 식이나 Fenske-Underwood-Gilliland(FUG) 방법을 적용하여 증류이론단수를 계산하고자 한다. 여기서 구한 최소이론단수와 최적이론단수간의 상관관계를 이용하여, 전환류 조업시 얻어진 농도구배와 비교하여 최종적으로 필요한 증류탑의 수를 제시하고자 한다.

### 2.1. 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.

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

여기서  $s$ 와  $c$ 는 각각 조작선의 기울기와 절편이다. 즉  $y = sx + c$  식으로 정의된다.

한편,  $\alpha$ 는 상대휘발도이며,  $\beta$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\beta = \frac{sc(\alpha - 1)}{\alpha - sc^2} \quad (2)$$

FUG 방법을 이용한 이론단수 계산은 증류탑의 최소이론단과 최소환류비를 이용하여 이론단수를 계산하는 방법이다. 최소이론단수는 다음의 Fenske 식을 이용하

여 구할 수 있다.

$$N_m = \frac{\ln[x_D/(1-x_D)][(1-x_B)/x_B]}{\ln \alpha} = \frac{\ln SF}{\ln \alpha} \quad (3)$$

여기서 SF(separation factor)는 다음과 같이 정의된다.

$$SF = \left(\frac{x_{D,LK}}{x_{D,HK}}\right) \left(\frac{x_{B,HK}}{x_{B,LK}}\right) \quad (4)$$

최소환류비는 다음의 Underwood 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$R_m = \sum_{j=1}^n \frac{\alpha_j x_{D,j}}{\alpha_j - \theta} - 1 \quad (5)$$

여기서  $\theta$ 는 다음 식으로부터 구할 수 있다.

$$\sum_{j=1}^n \frac{\alpha_j x_{D,j}}{\alpha_j - \theta} = 1 - q \quad (6)$$

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

$$\frac{N - N_m}{N + 1} = 0.75 \left[ 1 - \left( \frac{R - R_m}{R + 1} \right)^{0.5688} \right] \quad (7)$$

### 2.2. 물성치

메탄의 증기압은 Wagner 식을 이용하여 계산하였다[10]. Wagner 식에 의하면 메탄의 증기압은 다음과 같이 표현된다.

$$\ln \frac{P}{P_c} = \frac{100}{(1-x)} (Ax + Bx^{1.5} + Cx^3 + Dx^6) \quad (8)$$

**Table 1.** Conditions of distillation tower for the separation of carbon isotope.

탑상부 <sup>13</sup> CH <sub>4</sub> 조성	0.2%
공급물 <sup>13</sup> CH <sub>4</sub> 조성	1.0%
탑하부 <sup>13</sup> CH <sub>4</sub> 조성	50.0%
운전압력(kPa)	52, 60, 80, 100, 150, 200, 300
압력강하(kPa/단)	0.014

**Table 2.** Minimum theoretical plates for operating pressures.

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

Hirose 등은[7] 메탄동위원소체 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>의 증기압을 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 메탄과의 증기압비로 표현하였는데, 이로부터 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>의 증기압은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$P_{13CH_4} = P_{12CH_4} \times 10^{\left(\frac{0.192}{T} - \frac{36.9}{T^2}\right)} \quad (9)$$

### 2.3. 전산모사

전산모사를 위한 운전조건은 Table 1과 같다. 공급물의 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>의 조성은 자연계에 일반적으로 함유된 <sup>13</sup>C의 조성인 1%로 하였다. 증류탑 운전압력에 대한 영향을 확인하기 위하여 탑 하부의 압력을 각각 52, 60, 80, 100, 150, 200, 300 kPa로 하였으며, 1회 증류시 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>의 농도를 50%까지 농축하는 것을 고려하였으며 탑상부 생산물에는 0.2%의 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>이 함유된 것으로 하였다. 최적이론단수와 최적환류비는 증류탑의 부피를 최소화하는 것을 목적함수로 하였으며, 이때 환류비의 변화에 따른 이론단수 및 압력강하 변화를 고려하여 상대회발도 값을 보정하였다. 이때 증류탑내 압력강하는 이론단당 약 0.014 kPa로 가정하였다[7].

## III. 결과 및 고찰

### 3.1. 전환류 조업

전환류 조업 전산모사를 통해 메탄 동위원소체 분리를 위한 최소이론단수를 구하여 요구단수의 범위를 확인하고, 이를 근거로 최적이론단수 혹은 실제 조업시 이론단수를 가늠하고자 하였다. 이 논문에서의 계산방법은 증류탑 하부에서 증류탑 상부로 stage-to-stage 계산법을 사용하였으며, 각 이론단에서의 기상조성 계산은 끓는점 계산(bubble point calculation) 방법을 사용하였다[11]. 증류탑 하부의 압력에 따른 증류탑의 최소이론단수를 Table 2에 나타내었다. 증류탑 하부의 압력이 증가할수록 증류탑의 최소이론단수는 증가하였으며, 증류탑 하부의 압력이 300 kPa일 때의 최소이론단수는 52 kPa일 때보다 약 2배 이상 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 증류탑 하부의 운전압력이 증가할수록 메탄동위원소간의 상대회발도 차이가 적어져 최소이론단수의 증가를 가져온 것으로 사료된다. 따라서 증류탑내의 압력이 낮아짐에 따라 필요한 최소이론단수가 적어지므로, 가능하면 증류탑내의 진공증류에 의한

Short-Cut방법에 의한 LNG 성분에서  $^{13}\text{CH}_4$  초저온 증류 공정 분석

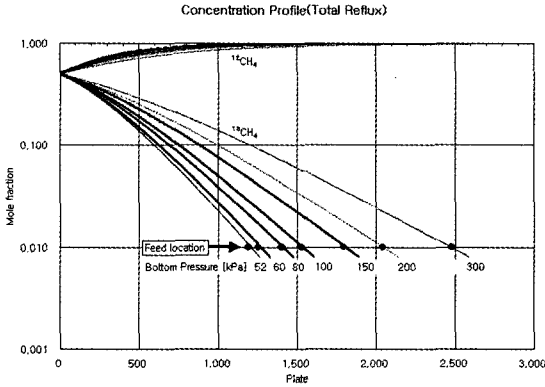


Fig. 3. Mole fraction on bottom pressure versus the number of plates at total reflux.

조작이 이론단수 감소측면에서만 본다면 유리하다고 볼 수 있다.

전환류 조작시 증류탑내 메탄동위원소체의 농도구배를 Fig. 3에서 나타내었다. 증류탑 하부 운전압력이 낮을수록 증류탑 내에서의 메탄동위원소체의 농도구배가 크게 나타났다. 증류탑 내의 메탄 동위원소체의 농도구배가 크다는 것은 동일한 단수의 증류탑으로 높은 분리효율을 얻을 수 있다는 것을 의미한다. 증류탑 하부의 압력이 낮을수록 상대휘발도차가 커져 이론단의 감소를 가져옴을 알 수 있다.

3.2. Smoker 식

증류탑 내의 정류부와 탈거부의 상대휘발도는 각각 공급부와 탑상부의 상대휘발도 평균, 그리고 공급부와 탑하부의 상대휘발도 평균값을 사용하였다. 이때 증류탑내 압력강하에 의해 이론단수에 따라 각 위치에서의 상대휘발도 값이 달라지므로 trial and error 방법을 통해 상대휘발도 값을 계산하였다. 증류탑 내의 환류비에 따라서 이론단수가 변하기 때문에 이에 따라 증류탑 압력강하가 달라진다. 따라서 메탄동위원소체간의 상대휘발도 값이 달라지게 되므로 이를 보정할 필요가 있다. 이를 위해 초기 상대휘발도 값과 계산된 이론단수에 의

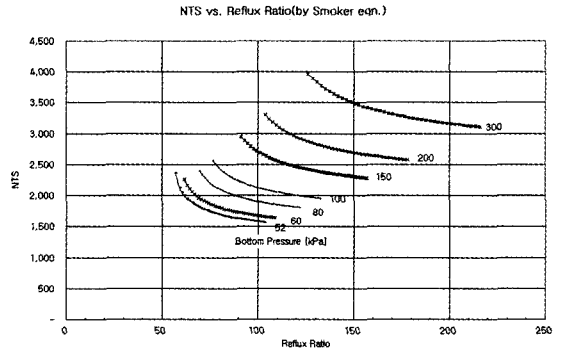


Fig. 4. Number of theoretical plates on bottom pressure versus reflux ratio (by Smoker' equation).

한 압력강하를 고려한 상대휘발도 값이 같아질 때까지 trial and error방법을 통해 반복계산을 하였다.

Fig. 4에서는 Smoker 식에 의해 계산한 최적환류비에 따른 최적이론단수 변화를 나타낸 것이다. 증류탑 내에서의 환류비가 증가할수록 그리고 증류탑 하부의 운전압력이 감소할수록 탑 내의 총 최적이론단수가 증가함을 알 수 있다. 이러한 증류탑 내에서의 최적이론단수 계산 결과를 Table 3에서 정리하여 나타내었다. 여기서 최적이론단수는 증류탑 상대부피를 최소로 할 때의 이론단수를 나타내며, 이때 환류비를 최적환류비로 나타내었다.

증류탑 하부의 운전압력이 증가할수록 최소환류비와 최적환류비가 증가하였으며, 최적환류비와 최소환류비의 비율은 약 1.21~1.32의 범위에 있었다. 또한 증류탑 하부의 운전압력이 증가할수록 최소환류비와 최적환류비는 증가하였다. 증류탑 하부의 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 일정범위에 있었다. 증류탑 하부의 운전압력에 따라 최적이론단수가 약 2배 정도 차이가 있었다. 그러나 최적환류비와 최소

Table 3. Optimum theoretical plates on operating pressures versus reflux ratio (by Smoker' equation).

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

환류비의 비율과 마찬가지로 최적이론단수와 최소이론단수간의 비율은 약 1.50~1.55로 일정범위의 값을 나타내었다.

### 3.3. FUG 방법

FUG 방법에 의한 결과도 Smoker 식을 적용할 때와 동일한 조건에서 계산을 하였으며, 이때 상대휘발도 값은 Smoker 식과는 달리 탑상부와 탑하부 상대휘발도의 평균값을 사용하였다[9]. 그 외 증류탑 내의 환류비에 따른 이론단수 및 압력강하변화에 대한 상대휘발도 보정은 Smoker 식을 적용할 때와 동일한 알고리즘을 사용하였다. Fig. 5에서는 환류비에 따른 증류탑의 상대부피 변화를 나타낸 것이다. 증류탑 내의 환류비가 증가할수록 이론단수가 감소하는 효과가 있으나, 처리량이 증가함에 따라 증류탑 직경이 증가하여 증류탑 부피를 증가시키는 효과가 있어 환류비에 대한 최적값이 존재하게 된다. Table 4에서는 FUG 방법에 의한 결과를 정리한 것으로 증류탑 하부의 운전압력에 따른 증류탑의 최적이론단수 계산 결과를 나타낸 것이다. 최적이론단수는 증류탑 부피를 상대적으로 최소로 할 때의 증류탑의 최적이론단수로 이때의 환류비를 최적환류비로 나타내었다.

FUG 방법에 의해 증류탑 하부의 운전압력에 따른 최

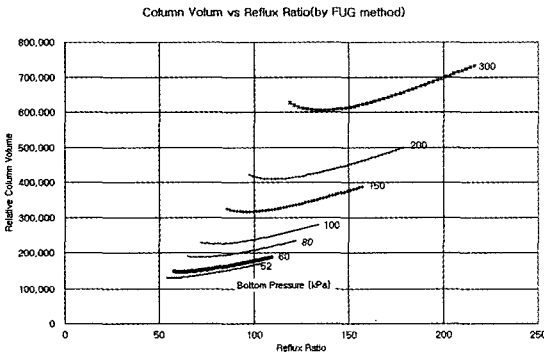


Fig. 5. Relative column volume on bottom pressure versus optimum reflux ratio (by FUG method).

적환류비와 최적이론단수의 경향은 Smoker 식에서 구한 결과와 유사하였다. 최적환류비와 최소환류비의 비율은 Smoker 식에 의한 결과보다 다소 적은 1.19~1.29의 범위로 나타내었으며, 최적이론단수와 최소이론단수간의 비율은 Smoker 식에 의한 결과보다 다소 높은 1.72~1.82 범위의 값을 나타내었다. 이와 같이 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 Smoker 식에 의한 값보다 다소 많은 단수를 나타내었으며, 운전압력이 52 kPa일 때 2,298단이었으며, 운전압력이 300 kPa일 때 최적이론단수는 4,486단이었다. 최적환류비는 Smoker 식을 적용한 경우보다 낮게 나타나는 경향을 보였고, 이론단수는 높게 나타나는 경향을 보였다.

### 3.4. 전환류 조업을 이용한 분석

Fig. 6에서는 Table 3에 나타낸 것 중 일부인 Smoker 식에 의해 계산된 증류탑 하부의 운전압력에 따른 최소이론단수와 최적이론단수를 나타낸 것이다. 증류탑 하부의 압력 조건이 52 kPa이고, 전환류 조업시  $^{13}\text{CH}_4$ 의 농도구배를 0.2%에서 90%까지 운전한 결과를 Fig.

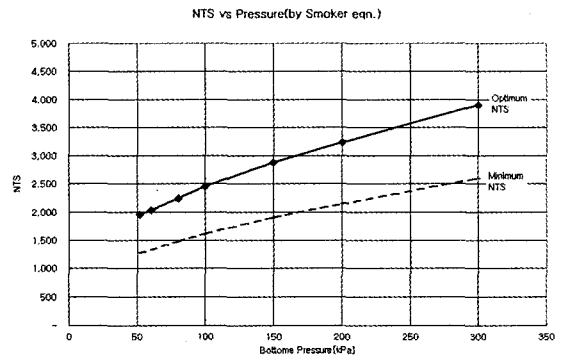


Fig. 6. The comparison of minimum theoretical plates and optimum theoretical plates at 52 kPa (by Smoker' equation).

Table 4. Otimum theoretical plates on operating pressures versus optimum reflux ratio (by FUG method).

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

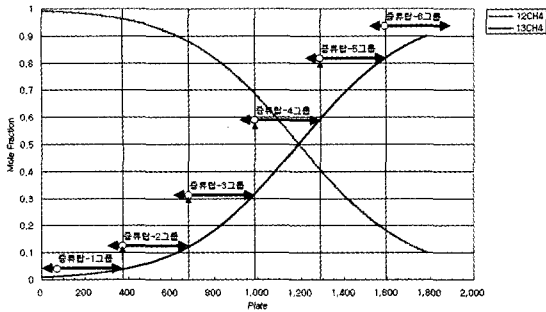


Fig. 7. Mole fraction for  $^{12}\text{CH}_4$  and  $^{13}\text{CH}_4$  versus number of plates at 52 kPa.

7에 나타내었다. 여기서 600단의 증류탑을 사용할 경우 Smoker 식의 최적이론단수와 최소이론단수의 비인 1.55를 적용하여 최소이론단수를 구하면 387단이 된다. 이 값을 Fig. 7의 전환류 조업시 농도구배에 적용하면, 90% 이상의  $^{13}\text{CH}_4$ 를 생산하기 위해서는 최소 6개 그룹의 증류탑이 필요함을 알 수 있었다. 여기서 증류탑을 그룹으로 나타낸 것은 각 그룹의 증류탑은 처리량에 따라 여러 개의 병렬로 구성된 증류탑으로 구성하려는 의도에서 실시한 것이며, 각 그룹의 증류탑이 여러 개로 구성되더라도 메탄의 농도구배는 동일하다.

#### IV. 결 론

$^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ 의 저온 증류 공정에 대한 모사 결과는 다음과 같다. 전환류 조업시 최소이론단수는 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, 전환류 조업을 통해 얻은 농도구배곡선과 최적이론단수/최소이론단수 비율을 통해 계산한 결과 6개 그룹의 증류탑이 요구되었다. 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 가능할 것이다. 그러나 향후 상용프로그램에 의한 공정모사를 추가로 실시하여 비교 검토해야 보다 더 정확한 결과를 얻을 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

- [1] "A Method for the Separation of Carbon Isotopes by Chemical Exchange Method", European Patent 0042877, (1980)
- [2] Vasaru, G., P. Ghete, I. Covacci, and M. Atanasiu, "Separation of Carbon-13 by Thermal Diffusion", Stable Isotope Life Sci. Proc. Tech. Comm. Meet Mod Trends Biol. Appl. Stable Isot., 39-52, (1977)
- [3] "Method of Centrifugal Enrichment of Carbon-13 Isotope in  $\text{CO}_2$  Form", RU 2153388(2000)
- [4] "炭素同位體の分離方法, 特開平 11-333257, (1999)
- [5] Johns, T.F., "Vapor Pressure Ratio of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ", Proc. Phys. Soci., **B66**, 808-809, (1953)
- [6] McInteer, B.B., "Isotope Separation by Distillation Design of a Carbon-13 Plant", Separation Science and Technology, **15**(3), 491-508, (1980)
- [7] 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)
- [8] "飽和蒸氣壓が近い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)
- [9] Douglas, J.M., "Conceptual Design of Chemical Processes", McGraw-Hill Book Company, (1988)
- [10] Reid, R.C., J.M. Prausnitz and T.M. Sherwood, "The Properties of Gases & Liquids 4th Ed.", McGraw-Hill Book Company, (1988)
- [11] King, C.J., "Separation Processes", McGraw-Hill Book Company, (1980)