

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

김종환 · 이덕형 · 이의수 · 박상진[†]

동국대학교 화학공학과
100-715 서울시 중구 필동 3가 26
(2006년 11월 15일 접수, 2006년 12월 19일 채택)

A Comparison Study between Batch and Continuous Process Simulation for the Separation of Carbon-13 Isotope by Cryogenic Distillation

Jong Hwan Kim, Doug Hyung Lee, Euy Soo Lee and Sang Jin Park[†]

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, 26, 3-ga Pil-dong, Chung-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 15 November 2006; accepted 19 December 2006)

요 약

일반적으로 천연가스는 대부분의 ^{12}C 로 구성되어 있고 탄소 동위원소 ^{13}C 성분이 약 1.1%가 분포되어 있다. ^{13}C 은 안정한 동위원소로써 의학, 약리학, 농학 등 많은 분야에 트레이서 물질로 사용되는 중요한 원소이다. 따라서 가스 성분의 탄소로부터 ^{13}C 를 분리 및 농축하는 기술 개발은 고부가가치 제품을 생산할 수 있으며, 새로운 탄소 소재 산업의 개발 가능성을 부여할 것이다. 안정적인 ^{13}C 동위원소를 극저온 증류로 분리하는 일반적인 두가지 방법이 있는데 첫 번째는 천연가스로부터 $^{13}\text{CH}_4$ 동위원소를 농축하는 방법이고 또 다른 방법은 CH_4 와 H_2O 의 화학 반응을 통하여 얻어진 ^{13}CO 를 증류를 통해 농축하는 방법이다. 본 연구에서는 LNG 또는 NG로부터 ^{13}C 동위원소를 분리 농축하기 위하여 상용 공정모사기를 사용하여 Rigorous한 극저온 증류 공정모사를 수행하고 검토하였다. $^{13}\text{CH}_4$ 와 $^{12}\text{CH}_4$ 간의 상대 휘발도나 분리도의 값이 매우 작아 공정 설계 및 ^{13}C 의 효과적인 분리 및 농축 작업은 특수한 전략 및 Feasibility Study가 필요하다. SRK 상태방정식의 Acentric factor를 증기압 데이터에 부합하는 Acentric factor 값을 구하여 농축 전략 및 Feasibility Study에 따른 최적화된 공정 조건으로 극저온 증류를 통한 ^{13}C 의 분리 효율 및 농축 경향을 예측할 수 있었다. 회분식 및 연속식 극저온 증류공정의 여러 가지 운전 전략을 연구하고 공정의 기본 설계를 제안하였다. 본 연구에서는 ^{13}C 의 극저온 분리의 효과적인 설계 및 운전 방법을 제시할 수 있었다.

Abstract – Natural gases generally consist of mainly ^{12}C and about 1.1% of ^{13}C . It is well known that a stable carbon isotope, ^{13}C , has been widely used for the applications of medical, pharmaceutical, and agricultural tracers. As a result, the development of the separation and concentrating technology of ^{13}C can cause of high value-added products and the possibility of the generation of new carbon materials. In general, there are two kinds of approaches to obtain a stable ^{13}C isotope by the separation of cryogenic distillation. One is to obtain a concentrated $^{13}\text{CH}_4$ isotope from natural gas. Another approach is to get concentrated ^{13}CO by distillation followed by a chemical reaction of CH_4 and H_2O . In this study, rigorous process simulations of the cryogenic distillation have been performed and analyzed for the concentrated separation of ^{13}C isotopes from LNG and NG by using commercial process simulator. Due to the very small differences of relative volatilities and separabilities of ^{12}C and ^{13}C , the process design and operation of effective separation and concentration of ^{13}C need special strategies and feasibility studies. Utilization of vapor pressure data to acentric factor in SRK equation of state and optimized process conditions have been able to predict for the effective of the separation yield and concentration of ^{13}C for the cryogenic distillation. The various operation strategies for both batch and continuous cryogenic distillation are also studied and suggested for the basic design of the process. Development of this study can provide a tool for the effective design and operation of the cryogenic separation of ^{13}C .

Key words: Carbon Isotopes, Cryogenic Distillation, Process Simulation, Carbon-13

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjpark@dongguk.edu

1. 서 론

지구의 자연계에 존재하는 탄소 화합물은 8개의 탄소 동위원소 ($^9\text{C}\sim^{16}\text{C}$)로 구성되어 있는데 대부분의 탄소는 ^{12}C (carbon-twelve)로 존재하고 있다. 이 가운데 탄소 동위원소의 하나인 미량의 ^{13}C (carbon-thirteen) 성분은 지구 자연계에 약 1.1% 정도로 분포되어 있으며 산업적으로 중요한 물질의 하나로 취급되고 있다. ^{13}C 는 ^{12}C 와 같이 안정한 동위원소로서 화학, 생화학, 환경과학 분야에, 즉 분석화학, 의학, 약리학, 생물학, 농학 등에 유용하게 사용되는 트레이서(tracer, 물질의 행방 변화를 추적하는데 쓰는 방사성 또는 비방사성 동위원소) 물질로 사용된다. 요소(urea), 포도당(glucose), 과당(fructose), 트리올레인(triolein)과 같은 화합물 구조 중 탄소 성분을 ^{13}C 로 치환시킨 여러 화합물 종류를 이용하여 다양한 신체 조직의 의학적 진단과 조사에 상당히 유용하게 이용할 수 있다. 이 경우, 이와 같은 화합물을 환자의 입으로 투약하고 이로 인한 대사 작용과 호흡을 통해 환자의 체외로 배출된 CO_2 를 포집하여 동위원소 분석에 의한 의학적 진단이 가능하다. 즉, 포집된 시료의 ^{13}C 과 ^{12}C 의 비를 측정하여 조직의 건강 상태를 쉽게 평가할 수 있는 것이다. 예를 들어, ^{13}C urea를 이용하여 헬리코박터 파이롤리(Helicobacter Pylori, 위장 점막 속에 기생하는 나선형의 박테리아)를 검출할 수 있는데 이 유기체는 위궤양의 원인이 되는 균으로 위궤양이 검출되는 않을 때 위암으로 진행될 수 있다고 보고 있다. 또한 $^{13}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, $^{13}\text{CF}_3\text{Br}$ 등의 화합물과 같이 탄소 동위원소 ^{13}C 로 치환시킨 매질을 사용하는 가스 레이저로 응용할 수 있다.

자연계의 탄소 화합물에서 탄소 동위원소 ^{13}C 를 농축 개발과 더불어 ^{12}C 의 농축을 기대할 수 있다. 예를 들어, ^{13}C 를 99%로 분리시키는 공정으로부터 ^{12}C 는 99.99%의 농축이 가능해진다. 순수한 ^{12}C 는 재료 과학 및 공학적 응용 면에서 상당히 흥미로운 관심의 대상이다. 고농도의 ^{12}C 성분으로 합성된 다이아몬드 결정의 열전도도 특성은 1.1%의 ^{13}C 로 구성된 자연계 다이아몬드보다 50% 이상 향상되는 것으로 보고된 바 있다. 따라서 이와 같은 재료를 이용하여 마이크로전자나 카본 나노튜브의 형성에서 열 완충 소재(heat sink)로 사용할 가능성이 높고, NMR 분광기 등에서는 ^{12}C 가 농축된 용제로 적용할 수 있다.

^{13}C 를 의학 물질로 사용하는 시장이 연간 수백 킬로그램으로 성장하고 있다. ^{13}C 를 분리하는 방법으로 현재 가장 일반화 되어 있는 공법은 액상의 일산화탄소 내에 존재하는 $^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}$ 동위원소를 극저온 증류(cryogenic distillation)를 거쳐 분리하는 방법이다[1, 2]. 일산화탄소로부터 99%로 농축시킨 ^{13}C 의 세계 생산량은 현재 수십 킬로그램 수준에 이른다. 이외에 액상의 메탄(CH_4)으로부터 극저온 증류 공정을 이용하여 동위원소를 분리하는 공정의 상용화 사례가 알려져 있다. 그밖에도 이산화탄소(CO_2)에 존재하는 동위원소를 원심분리로 분리하는 방법과 화학적 교환에 의한 분리 방법 및 메탄 가스(CH_4)내의 동위원소를 열확산(thermal diffusion)을 이용하여 분리하는 방법들이 연구되고 있으며, 최근에는 할로겐화 된 메탄가스에 적외선이나 자외선 또는 초단파 자외선의 방사로 광분해 공정을 유도하여 동위원소를 분리하는 기술들이 활발히 개발되고 있다[3-5].

국내에서 취급하고 있는 순수 성분의 카본 소스(carbon source)로 ^{13}C 분리에 적합한 재료로는 천연가스가 대표적이다. 국내에 수입되는 천연가스는 LNG(liquefied natural gas, 주성분 메탄(CH_4)) 형태로 도입되어 발전용 및 가정용 연료로 사용되고 있다. 따라서 LNG

에 함유되어 있는 ^{13}C 를 농축/분리해 내는 공정을 상용화 할 경우 LNG의 부가 가치를 몇 만 배 이상 높이는 일이 되며 아울러 새로운 고급 소재 시장을 개척하는 일이 될 것이다. 그러나 LNG로부터 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 의 동위원소를 분리해내는 공정의 개발에는 상당한 기술적 어려움과 장치투자비가 요구된다. 이는 이와 관련된 국내 기반 기술이 부족하고 해외 관련 자료도 상업적인 공정 운영 사례가 거의 소개되고 있지 않기 때문이다.

일반적으로 LNG 또는 NG로부터 동위원소를 분리하는 방법은 극저온의 조건에서 분리를 하는 기술로써 크게 두 가지 방법이 소개되고 있다. 즉 액화된 메탄으로부터 극저온 증류(공비 증류 포함)에 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 주는 상대휘발도(증기압 비)나 분리도(separability, α)의 값이 매우 작은 점이 커다란 문제로 대두된다. 이 경우 공정의 개발을 위한 bench scale 혹은 pilot scale 실험에 있어서 장치의 규모(dimension)로부터 오는 오차(예, wall effect, end effect, hydraulic effect 등)가 실험 결과에 커다란 영향을 미치게 된다. 따라서 이러한 실험 실적 오차를 제거하기 위한 방법론적(methodology) 접근이 필요하며, 이를 보완하기 위한 이론적인 분리공정 해석이 그러한 보완 방안으로 제시될 수 있다[1-2, 6]. 즉 본 연구와 같이 LNG의 물리적 계면 현상이 탄소 동위원소의 분리공정에 주된 영향을 미치는 공정의 연구에서는 본 공정과 관련된 상평형 자료의 확보(또는 실험자료 구축)와 이를 확인하기 위한 소규모 분리 실험의 비교 검토가 필수적이며 이에 근거한 공정모사 연구 또한 필수적으로 동반되어야 한다[7]. 본 연구에서는 LNG로부터 $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ 를 극저온 증류 공정모사 및 공장 설계를 위해 상평형 자료와 비교하고 재해석을 시도하여 증류에 의한 $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ 분리기술의 신뢰도를 높이고자 하였다. 아울러 본 연구에서는 ^{13}C 의 농축 공정 개발에 대한 전략을 수집하였고 이에 따른 최적의 공정조건을 구하여 극저온 증류 농축 공정에 대한 기반기술 개발을 Commercial Process Simulator를 이용하여 하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

2-1. Methane 동위원소의 증기압

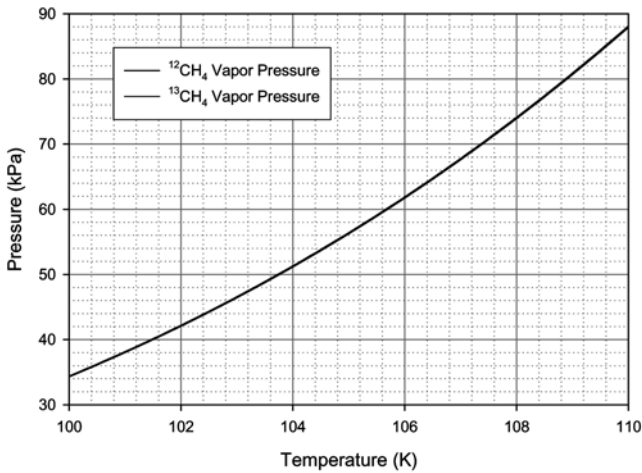
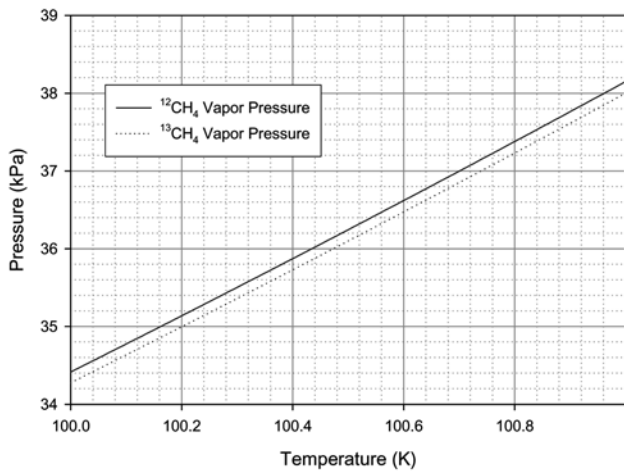
메탄의 동위원소는 매우 유사한 물질이므로 이상적인 혼합물로 간주된다. 본 연구에서는 Raoult의 법칙으로 기/액 상평형을 계산하였다. 이를 위하여 증기압을 알아야 하는데 문헌에 나타난 자료를 이용하였다. 메탄의 증기압 곡선을 Antoine식으로 표현하면 다음과 같다[6].

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

또한 $^{13}\text{CH}_4$ 의 증기압은 다음의 관계식으로 표현된다.

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

문헌 자료로부터 위의 식 (2)와 같이 메탄 동위원소체 $^{13}\text{CH}_4$ 의 증기압을 $^{12}\text{CH}_4$ 메탄과의 증기압비로 표현하였는데, 이로부터 $^{13}\text{CH}_4$ 의 증기압은 다음과 같이 표현할 수 있다.

Fig. 1. Comparison of vapor pressure between ¹²CH₄ & ¹³CH₄ - I.Fig. 2. Comparison of vapor pressure between ¹²CH₄ & ¹³CH₄ - II.

$$P_H^v = \exp\left(13.2093 - \frac{897.84}{T - 7.16}\right) \times 10^{\left(\frac{0.192}{T} - \frac{36.9}{T^2}\right)} \quad (T \text{ in K}) \quad (3)$$

식 (1)과 식 (3)에서 P_L^v 과 P_H^v 는 각각 ¹²CH₄와 ¹³CH₄의 증기압을 나타낸다. 두 식에서 상압(101.325 kPa)에서 ¹²CH₄의 비점은 111.669800 K이고, ¹³CH₄의 비점은 111.704475 K 이므로 두 성분 사이의 비점 차이는 0.034675 K이다. 즉, 비점 차이가 매우 미미한 것을 알 수 있다. 위의 Fig. 1에서는 ¹²CH₄와 ¹³CH₄의 온도에 따른 증기압 곡선을 나타내었고 100 K 부분을 확대한 증기압 곡선은 Fig. 2에 나타내었다.

2-2. SRK 상태방정식을 이용한 ¹³CH₄ 증기압 계산

¹³CH₄ 증기압 계산을 보다 정확히 하기 위해 SRK 상태방정식을 사용하여 추산하고자 하였다. SRK 상태방정식은 식 (1)~(4)와 같다.

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

$$a(T) = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (5)$$

Table 1. Comparison between α_{Eqn} and α_{SRK} for optimized acentric factor of ¹³CH₄

ω_{13CH_4}	α_{SRK}	$ \alpha_{Eqn} - \alpha_{SRK} $	$\frac{ \alpha_{Eqn} - \alpha_{SRK} }{\alpha_{Eqn}} \times 100\%$
0.01112	1.003973	1.11×10^{-4}	0.01105%
0.01113	1.004030	5.40×10^{-5}	0.00538%
0.01114	1.004088	4.00×10^{-6}	0.00040%
0.01115	1.004147	6.30×10^{-5}	0.00627%
0.01116	1.004204	1.20×10^{-4}	0.01195%

Table 2. Relative volatility and K-value of ¹²CH₄/¹³CH₄

¹² CH ₄ (Mole Fraction)	K-value (¹² CH ₄)	K-value (¹³ CH ₄)	Relative volatility
0.0	1.002940	1.000000	1.00294
0.2	1.002350	0.999413	1.00294
0.4	1.001760	0.998826	1.00294
0.6	1.001170	0.998240	1.00294
0.8	1.000590	0.997654	1.00294
1.0	1.000000	0.997069	1.00294

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (6)$$

$$\alpha(T) = [1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (7)$$

위의 식들에 의하면 매개변수 b는 순수 성분에 대한 임계온도와 임계압력의 함수이며, T_c, P_c의 함수이고 a(T)는 T_c, P_c와 Reduced Temperature T_r과 Acentric factor의 함수이다. 본 연구에서는 ¹³CH₄의 온도에 따른 증기압을 정확하게 추산하기 위해 ¹²CH₄와 ¹³CH₄의 T_c, P_c 등의 특성값은 같다고 가정하면, Acentric factor ω 값만이 변수가 되고 Acentric factor 추정식에서 증기압이 작아질수록 Acentric factor는 커지므로 100 K에서 식 (2)로 구한 상대휘발도는 $\alpha_{Eqn} = P_L^v / P_H^v = 1.004084$ 이고 100 K에서 Commercial Process Simulator에서 SRK 상태방정식을 이용하여 구한 상대휘발도 $\alpha_{SRK} = K_L^v / K_H^v$ 와 비교하여 오차를 가장 작게 하는 Acentric factor ω 값을 구하였다. 이 과정을 Table 1에 나타내었고 이를 만족하는 ¹³CH₄의 Acentric factor ω 값을 0.01114로 변화시켰다. ¹²CH₄의 Acentric factor ω 값은 0.01040이다. Table 2에서 100 kPa에서 ¹²CH₄의 농도에 따른 ¹²CH₄와 ¹³CH₄의 K-value 및 상대휘발도를 나타내었다. 100 kPa에서 ¹²CH₄/¹³CH₄의 상대휘발도는 약 1.00294 임을 알 수 있다.

2-3. Short-cut 방법에 의한 이론단수 및 최소환류비 계산

본 연구에서 다루고 있는 메탄 동위원소체 혼합물의 구성 성분은 ¹²CH₄와 ¹³CH₄로 상호작용의 차이가 거의 없으므로 두 물체의 증발잠열이나 기타 물성치가 유사하다고 볼 수 있으므로 이상 액체 혼합물(Ideal liquid mixture)로 가정하여도 큰 문제는 없다. 따라서 Shortcut 방법으로 많이 사용되는 FUG(fenske-underwood-gilliland) 방법을 적용하여 증류를 통한 분리에 필요한 최소이론단수와 최소 환류비 등을 구하고자 한다.

2-3-1. FUG(fenske-underwood-gilliland)

FUG 방법을 이용한 이론단수 계산은 증류탑의 최소이론단과 최소 환류비를 이용하여 이론단수를 계산하는 방법이다. 최소이론단수

는 식 (8)의 Fenske 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$N_{\min} = \frac{\ln \left[\frac{x_D'(1-x)_D}{(1-x_B)'x_B} \right]}{\ln \alpha} = \frac{\ln SF}{\ln \alpha} \quad (8)$$

여기에서 SF(separating factor)는 식 (9)와 같이 정의된다.

$$SF = \left(\frac{x_{D,LK}}{x_{D,HK}} \right) \left(\frac{x_{B,HK}}{x_{B,LK}} \right) \quad (9)$$

최소환류비는 식 (10)의 Underwood 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$R_{\min} = \sum_{j=1}^N \frac{\alpha_j x_{D,j}}{\alpha_j - \theta} - 1 \quad (10)$$

여기에서 θ 는 식 (11)로부터 구할 수 있다.

$$\sum_{j=1}^N \frac{\alpha_j x_{F,j}}{\alpha_j - \theta} = 1 - q \quad (11)$$

식 (8)과 식 (9)에서 구한 최소이론단수와 최소환류비를 이용하여 Gilliland 식에 대입하면 이론단수를 구할 수 있다. Gilliland 식은 식 (12)과 같다.

$$\frac{N - N_m}{N + 1} = 1 - \exp \left[\left(\frac{1 + 54.4\psi}{11 + 117.2\psi} \right) \left(\frac{\psi - 1}{\psi^{0.5}} \right) \right] \quad (12)$$

$$\psi = \frac{R - R_m}{R + 1} \quad (13)$$

식 (8)~(11)을 이용하여 $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ 극저온 분리공정에 필요한 최소이론단수 및 최소환류비는 1%에서 10%로 농축 과정에서 $N_{\min} = 747.4$ 단 $R_{\min} = 140.37$ 이고 10%에서 80%로 농축 과정에서는 $N_{\min} = 967.3$ 단 $R_{\min} = 87.16$ 이다.

3. 회분식 증류 공정모사 결과 및 해석

화학공업은 대규모 장치산업이라 할 수 있다. 화학공업에서는 많은 공정들이 운용되고 있는데 그 중에서 고순도를 갖는 최종 제품의 생산을 위하여 널리 사용되는 공정이 증류 공정이다. 증류 공정은 증발과 응축 현상을 이용해 휘발도가 다른 물질들의 액체혼합물을 분리하는 조작으로 석유화학 공정으로부터 발효, 합성 공정에 이르기까지 널리 이용되는 분리 방법이다. 조작하는 압력에 따라 상압증류, 고압증류, 저압증류 및 진공증류로 구분하며 또한 조작 방식에 따라 회분식 증류, 연속식 증류로 구분하기도 한다.

회분식 증류공정은 공정 운용에 유연성을 가지고 있어 연속식 증류 공정과는 달리 여러 종류의 제품을 한 증류탑에서 분리해 낼 수 있으며 또한 다양한 종류의 원료를 처리할 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 연속식 증류 공정에 비해 에너지 소모가 많다는 단점을 가지고 있다. Short-Cut Simulation 결과를 토대로 SRK 상태방정식을 이용하여 Rigorous한 회분식 증류공정을 모델링하여 고순도의 $^{13}\text{CH}_4$ 를 생산하는 운전 전략등을 수립하였다. 회분식 증류공정의 공정도는 Fig. 3에 나타내었다.

3-1. 회분식 증류공정 모델링

Short-Cut Simulation을 이용하여 천연가스로부터 탈 메탄탑을 거

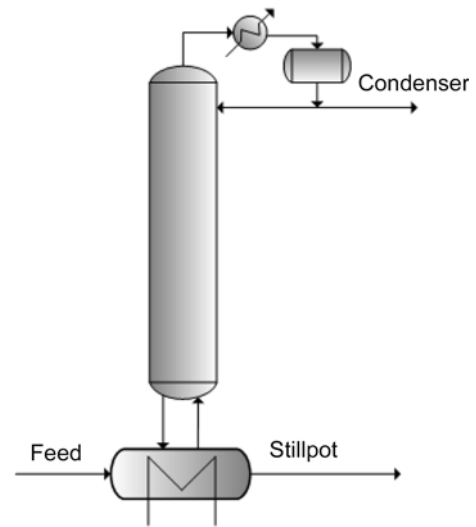


Fig. 3. Schematic flow diagram for batch distillation.

치고 극저온 증류공정을 거친 후 천연가스 중에 포함되어 있는 약 1.000%의 $^{13}\text{CH}_4$ 을 1.967%까지 Batch Distillation Column에서 농축시키는 과정을 모델링 하였다. 공정모사기를 이용해서 분리에 최적 이론단수 1,000단을 기준으로하는 최소환류비, 최적의 환류비 계산을 통해 모델링 하였다. $^{13}\text{CH}_4$ 의 농축공정 모델링에서는 순수한 CH_4 를 Feed 1 kmol를 사용한다고 가정하고 탑저제품의 $^{13}\text{CH}_4$ 의 농도는 1.967 mole%로 하였고, 탑저제품의 $^{13}\text{CH}_4$ 의 양은 0.5 kmol로 하였다. 탑상의 압력은 24 kPa, 탑저의 압력은 38 kPa로 하여 모사 하였다. R/R_{\min} 에 따른 단수, 환류비 및 Heat Duty는 Table 3와 같다. R/R_{\min} 을 100정도 크게 한 이유는 R을 무한대로 하기위하여 산술적으로 큰 100으로 입력하여 Short-Cut Simulation을 실행하였다.

회분식 증류 공정모사 모델링을 위한 운전 조건은 Table 4와 같다. LNG 중 메탄을 제외한 다른 기체는 메탄과 상대휘발도 차이가 크

Table 3. Fenske/underwood calculation results of batch distillation

R/R _{min}	N/N _{min}	Tarys (N)	Reflux ratio	Duty (Mkcal/h)	
				Condenser	Reboiler
50.500	1.010	1,003	12,000	-12.58	12.58
75.250	1.007	1,000	18,000	-18.75	18.75
100.000	1.005	998	24,000	-24.91	24.91
124.750	1.004	997	30,000	-31.08	31.08
149.500	1.003	996	35,000	-37.25	37.25

Minimum reflux ratio (R_{min}): 236.53, Minimum theoretical No. of trays (N_{min}): 992.9

Table 4. Basic specification of batch distillation column

Number of plate	500
Top pressure	24 [kPa]
Column pressure drop	14 [kPa]
Vapor flow rate	20 [kgmol/h]
Feed	
Charge amount	1 [kgmol]
Composition	
$^{12}\text{CH}_4$	0.99 [mol %]
$^{13}\text{CH}_4$	0.01 [mol %]
Condenser temperature	Bubble Temperature

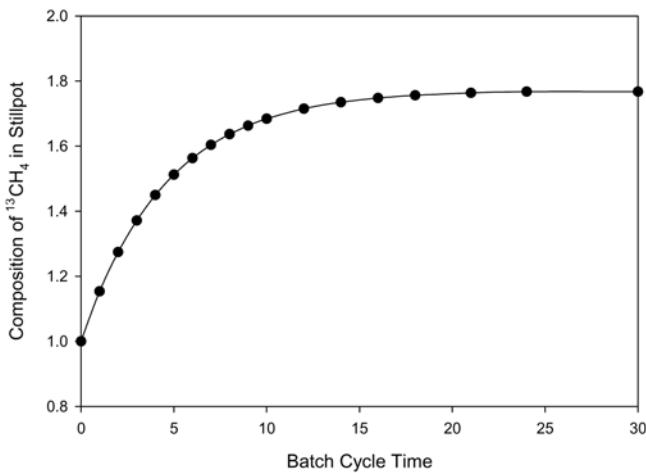


Fig. 4. $^{13}\text{CH}_4$ composition vs. batch cycle time.

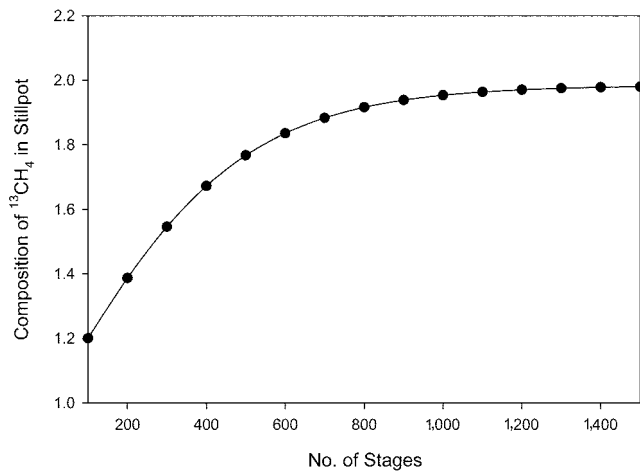


Fig. 5. $^{13}\text{CH}_4$ composition vs. no. of stages.

므로 쉽게 분리된다. 따라서 본 연구의 회분식 및 연속식 증류 공정 모사에서는 전처리 공정을 거친 순수한 메탄만으로 구성된 혼합기체를 원료로 사용하였다. Feed를 Charge한 후 Table 4의 기본 운전 조건에서 Condenser의 Holdup을 Feed 50%로 조절하여 운전 시간에 따른 Stillpot에 남는 농도 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 운전 시간이 24시간 이후 부터는 $^{13}\text{CH}_4$ 의 농도가 1.7673% 이상 농축이 거의 되지 않는 것을 알 수 있다. 이후 회분식 증류 공정모사의 운전 시간은 24시간으로 고정하여 모사하였다. 이때의 Condenser의 온도는 $-175.985\text{ }^\circ\text{C}$ 이고 Heat Duty는 0.0421 M kcal/h 이고 Stillpot의 온도는 $-171.749\text{ }^\circ\text{C}$ 이고 Heat Duty는 Condenser의 Heat Duty와 같다.

Fig. 5에서는 회분식 증류공정의 단수에 따른 농축 정도이다. 약 1,000단 이후 농축의 효과가 급속히 적어지는 것을 보여준다. 이때의 $^{13}\text{CH}_4$ 의 농도는 $1.95350\text{ }^\circ\text{C}$ 이다.

3-2. Condenser Holdup에 따른 회분식 증류공정

$^{13}\text{CH}_4$ 농축을 위한 회분식 증류 공정모사는 모델링 결과에서 볼 수 있듯이 Table 4의 기본 운전 조건에서 단수는 1,000단, 운전 시간은 24시간으로 조건을 바꾸어 Condenser의 Holdup을 변화시켜

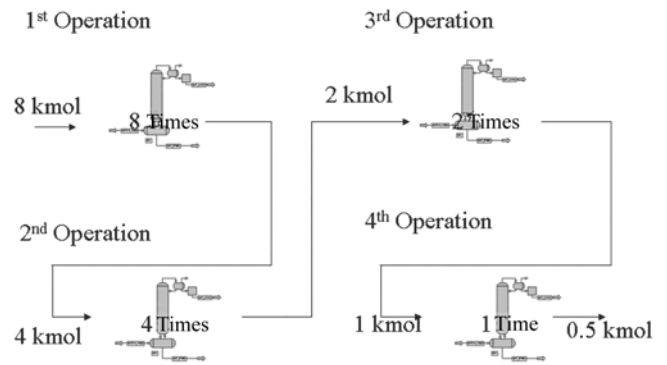


Fig. 6. Batch distillation process operation strategy - Case 1.

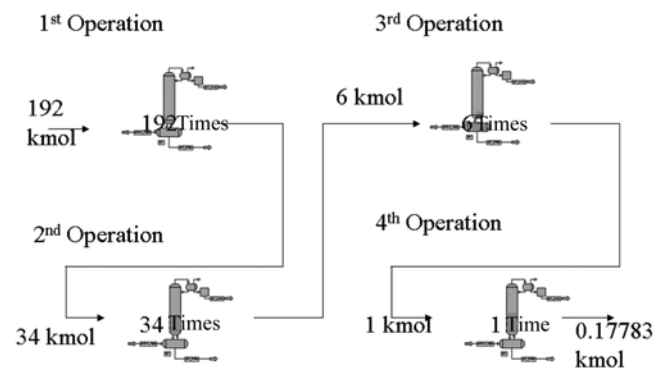


Fig. 7. Batch distillation process operation strategy - Case 2.

공정모사 하였다. 이에 따른 회분식 농축공정의 전략을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Case 1(Fig. 6)에서는 Condenser의 Holdup을 Feed의 양의 50%, Case 2(Fig. 7)에서는 Condenser의 Holdup을 Feed의 82.217%, Case 3, 4, 5에서는 Condenser의 Holdup을 각각 Feed의 65%, 75%, 80%로 조절 후 환류비를 무한대로 일정하게 유지시키기 위해 Distillate Flow Rate를 0으로 입력하여 공정모사하여 Stillpot에 남는 양과 농도를 알아보았다. Fig. 8에서 Case 1에서의 운전 시간에 따른 주요단의 농도 변화를 나타내었다.

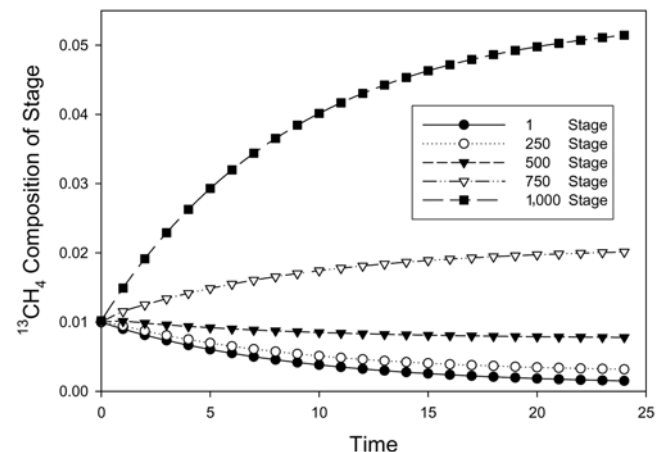


Fig. 8. $^{13}\text{CH}_4$ composition of each stage vs. batch operation time.

Table 5. Condenser : stillpot = 50 : 50 (binary system) - Case 1

	Feed	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4
Product yield (%)	100.000	50.000	25.000	12.500	6.250
¹³ CH ₄ purity (%)	1.00000	1.95350	3.81457	7.44221	14.49248

Table 6. Condenser : stillpot = 82.217:17.783 (binary system) - Case 2

	Feed	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4
Product yield (%)	100.000	17.783	3.149	0.556	0.093
¹³ CH ₄ purity (%)	1.00000	4.93071	23.84666	85.40621	99.43025

Table 5에서 보이는 Case 1(Fig. 6)의 결과에서 ¹³CH₄의 농도를 1%로 가정하여 실시한 공정모사 결과로 4단계를 거치면 14.49248%로 농축되고 Product는 초기의 6.25%가 남는다. 이때의 Condenser의 온도는 -175.985, Reboiler(Stillpot)의 온도는 -171.744로 계산되었다. 상기 결과로부터 회분식 증류공정의 운전을 Fig. 6과 같이 4단계(stage)의 농축 과정으로 선정할 수 있다. 각 단계는 1단계(8회 반복), 2단계(4회 반복), 3단계(2회 반복), 4단계(1회) 과정으로 총 15회 반복, 즉 15day의 운전 시간으로 1.000%의 ¹³CH₄ Feed 조성을 출발 물질로 하여 ¹³CH₄가 14.49248%인 0.5 kmol의 최종 Product를 얻을 수 있다.

Table 6에서 보이는 Case 2(Fig. 7)에서는 초기의 ¹³CH₄의 농도를 1.000%로 가정하여 공정모사한 결과로 4단계를 거치면 99.43025%로 농축되고 Product는 초기의 Feed의 약 0.093%가 남는다. Fig. 7과 같이 192회 + 34회 + 6회 + 1회 = 총233번의 반복, 즉 233day의 운전 시간으로 0.17783 kmol을 얻을 수 있고 이때의 ¹³CH₄ 농도는 99.43025%가 된다.

나머지 Case 3, 4, 5에서는 Condenser Holdup을 Case 1과 Case 2의 중간 지점인 65%, 75%, 85%로 하여 Feed의 ¹³CH₄의 농도를 1.000%로 가정하여 공정모사한 결과로 4단계를 거치면 각각 51.10115%, 95.38173%, 98.86062%로 농축되고 Product는 각각 초기의 1.346%, 0.391%, 0.160%가 남는다. Case 3, 4, 5의 각 단계에서의 Product Yield 및 ¹³CH₄의 농도는 각각 Table 7~9에서 나타내었고 농축 전략은 Fig. 9~11에 나타내었다.

여러가지 Condenser Holdup에 따른 공정모사 결과 요약을 Table 10

Table 7. Condenser : stillpot = 65:35 (binary system) - Case 3

	Feed	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4
Product yield (%)	100.000	35.000	12.115	4.038	1.346
¹³ CH ₄ purity (%)	1.00000	2.70586	7.30668	19.60361	51.10115

Table 8. Condenser : stillpot = 75:25 (binary system) - Case 4

	Feed	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4
Product yield (%)	100	25.000	6.250	1.563	0.391
¹³ CH ₄ purity (%)	1.00000	3.65380	13.26314	46.40834	95.38173

Table 9. Condenser : stillpot = 80:20 (binary system) - Case 5

	Feed	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4
Product yield (%)	100	20.000	4.000	0.800	0.160
¹³ CH ₄ purity (%)	1.00000	4.44875	19.52951	74.29939	98.86062

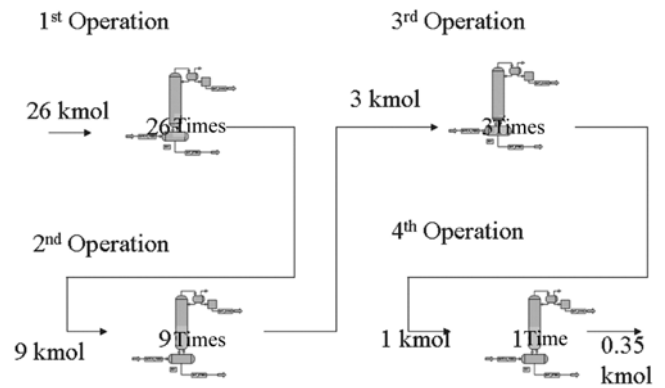


Fig. 9. Batch distillation process operation strategy - Case 3.

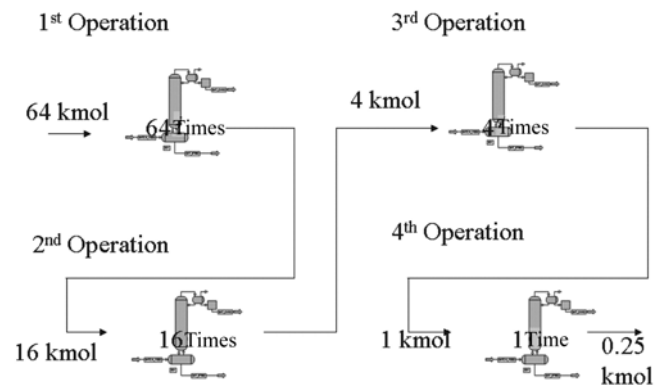


Fig. 10. Batch distillation process operation strategy - Case 4.

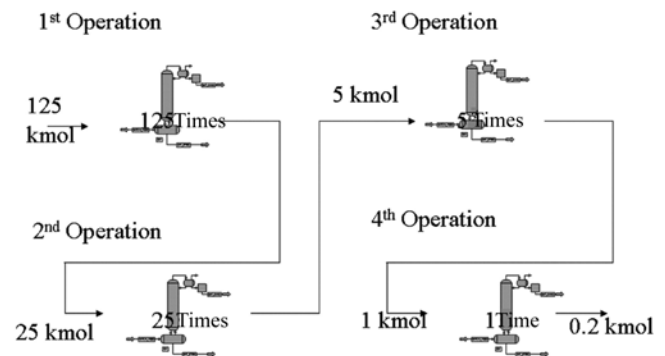


Fig. 11. Batch distillation process operation strategy - Case 5.

에 나타내었고 Product Yield, 농축 정도, 운전 시간 등을 고려하여 Condenser Holdup을 적절하게 조절하여 운전하여야 할 것이다. 즉 고농도의 ¹³CH₄가 필요할 경우 Condenser Holdup을 크게 가져가야 하고 적은 운전 시간이 필요하거나, 저농도의 많은양 ¹³CH₄ Product가 필요할 경우 Condenser Holdup을 작게 해야 할 것이다.

4. 연속식 증류 공정모사 결과 및 해석

Short-Cut Simulation 결과를 토대로 SRK 상태방정식을 이용하여 Rigorous한 연속식 증류공정을 모델링하고 고순도 ¹³CH₄를 생산

Table 10. Results of batch process simulation for various condenser holdup

Condenser holdup (%)	Total feed (kmol)	Final product (kmol)	¹³ CH ₄ comp. of final product (mol %)	Product yield (%) (Feed/Product)	Total No. of batch operation (Operation time, day)
50.000	8	0.500	14.492	6.250	8 + 4 + 2 + 1 = 15
65.000	26	0.350	51.101	1.346	26 + 9 + 3 + 1 = 39
75.000	64	0.250	95.382	0.391	64 + 16 + 4 + 1 = 85
80.000	125	0.200	98.861	0.160	125 + 25 + 5 + 1 = 156
82.217	192	0.178	99.430	0.093	192 + 34 + 6 + 1 = 233

하는 운전 전략과 농도와 생산량의 관계를 공정모사 결과로 다음과 같이 알아보았다.

4-1. 연속식 증류공정 모델링

Short-Cut Simulation을 이용하여 천연가스로부터 탈 메탄탑을 거치고 극저온 증류공정을 거친 후 천연가스 중에 포함되어 있는 약 1.000%의 ¹³CH₄을 10.000%까지 Column 1에서 농축시키는 과정을 모델링 하였다. 공정모사기를 이용해서 분리에 최적 이론단수 1,000 단을 기준으로하는 최소환류비, 최적의 환류비 계산을 통해 모델링 하였다. ¹³CH₄의 농축공정 모델링에서는 순수한 CH₄를 Feed 1 kmol/h를 사용한다고 가정하고 탑상제품의 ¹³CH₄의 농도는 0.500 mole%로 하였고, 탑저제품의 ¹³CH₄의 농도는 10.000%로 하였다. 탑상의 압력은 24 kPa, 탑저의 압력은 38 kPa로 하여 모사하였다. R/R_{min}에 따른 단수, 환류비 및 Heat Duty는 Table 11과 같다.

Column 2에서는 약 10.000%의 ¹³CH₄을 80.000%까지 농축시키는 과정을 모델링 하였다. 공정모사기를 이용해서 분리에 최적 이론단수 1,000단을 기준으로하는 최소환류비, 최적의 환류비 계산을 통해 공정설계를 하였다. ¹³CH₄의 농축공정 모델링에서는 10% ¹³CH₄를 Feed 0.05 kmol/h를 사용한다고 가정하고 탑상 제품의 ¹³CH₄의 농도는 6.800 mole%로 하였고, 탑저제품의 ¹³CH₄의 농도는 80.000%로 하였다. 탑상의 압력은 24 kPa, 탑저의 압력은 38 kPa로 하여 모사하였다. R/R_{min}에 따른 단수, 환류비 및 Heat Duty는

Table 11. Fenske/underwood calculation results of ¹³CH₄ column 1

R/R _{min}	N/N _{min}	Tarys (N)	Reflux Ratio	Duty (Mkcal/h)	
				Condenser	Reboiler
1.500	1.547	1,156	210.555	-0.4222	0.4222
1.750	1.427	1,066	245.648	-0.4922	0.4923
2.000	1.348	1,008	280.740	-0.5623	0.5623
2.250	1.293	966	315.833	-0.6323	0.6323
2.500	1.252	936	350.925	-0.7023	0.7024

Minimum reflux ratio (R_{min}) : 140.37, Minimum theoretical No. of trays (N_{min}) : 747.4

Table 12. Fenske/underwood calculation results of ¹³CH₄ column 2

R/R _{min}	N/N _{min}	Tarys (N)	Reflux Ratio	Duty (Mkcal/h)	
				Condenser	Reboiler
8.000	1.067	1,033	697.291	-0.0703	0.0703
11.500	1.046	1,012	1,002.356	-0.1011	0.1011
15.000	1.035	1,001	1,307.421	-0.1318	0.1318
18.500	1.028	994	1,612.486	-0.1625	0.1625
22.000	1.024	990	1,917.550	-0.1933	0.1933

Minimum reflux ratio (R_{min}) : 87.16, Minimum theoretical No. of trays (N_{min}) : 967.3

Table 12와 같다.

Table 11과 Table 12에서 보여주듯이 Column 1에서 약 1%의 ¹³CH₄을 10%로 농축하는 과정으로 R/R_{min}를 2로 가정할 때 N/N_{min}는 약 1.348로 운전 단수는 1,000단, Reflux Ratio는 300으로 Column 2에서는 약 10%의 ¹³CH₄을 80%로 농축하는 과정으로 R/R_{min}를 15로 가정할 때 N/N_{min}는 약 1,035로 운전단수는 1,000단, Reflux Ratio는 1,500으로 모델링 하였다. Column 2의 Reflux Ratio가 1,500으로 큰 이유는 Feed Rate가 워낙 작은 양으로 Column의 Sizing에 관한 문제 발생과 고순도(80% 이상)의 ¹³CH₄를 생산하기 위함이다.

4-2. 연속식 증류 공정모사

첫 번째 연속식 증류 공정 모사를 위한 운전 조건은 Table 13과

Table 13. Specification of continuous distillation column

Column 1	
Number of trays	1,000
Feed tray	50
Top pressure	24 [kPa]
Prssure drop	14 [kPa]
Feed Rate	1 [kgmol/h]
Composition	
¹² CH ₄	99.00 [mol %]
¹³ CH ₄	1.00 [mol %]
Condenser	
Reflux ratio [Mol Basis]	300
Column 2	
Number of trays	1,000
Feed tray	50
Top pressure	24 [kPa]
Prssure drop	14 [kPa]
Condenser	
Reflux ratio [Mol Basis]	1,500

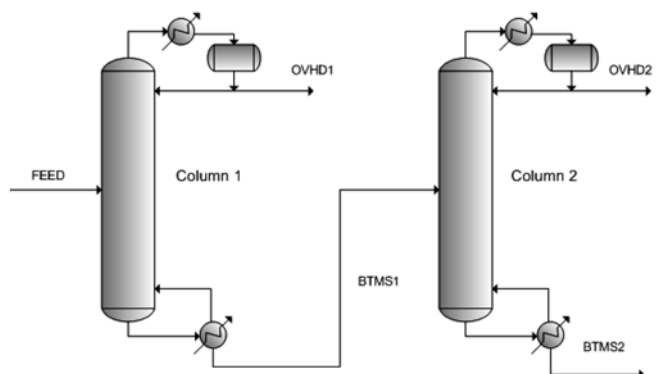
**Fig. 12. Schematic flow diagram for continuous distillation.**

Table 14. Feeds and products of $^{13}\text{CH}_4$ column - Case 1

Stream name	FEED	OVHD1	BTMS1	OVHD2	BTMS2
Phase	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Temperature (°C)	-180.000	-175.985	-171.746	-175.983	-171.719
Pressure (kPa)	52.000	24.000	38.000	24.000	38.000
Flow rate (kmol/h)	1.0000	0.95000	0.05000	0.04750	0.00250
Molecular weight	16.053	16.048	16.147	16.110	16.841
Composition					
$^{12}\text{CH}_4$	0.9900000	0.9950165	0.8946717	0.9317066	0.1919253
$^{13}\text{CH}_4$	0.0100000	0.0049835	0.1053283	0.0682934	0.8080747

Table 15. Heat duty and temperature of condenser and reboiler and $^{13}\text{CH}_4$ column diameter - Case 1

Column name	Column 1	Column 2
Condenser duty (Mkcal/h)	-0.6040	-0.1500
Reboiler duty (Mkcal/h)	0.6041	0.1503
Condenser temperature (°C)	-175.985	-175.983
Reboiler temperature (°C)	-171.746	-171.719
Diameter (mm)	1,219	628

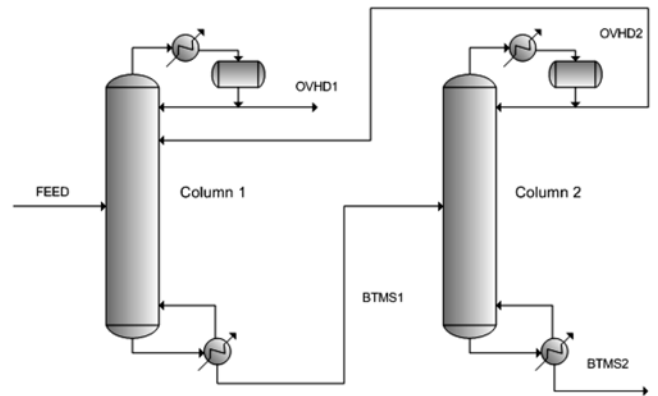
같은 공정도는 Fig. 12에 나타내었다. 각각의 Column의 Bottom Product Rate는 각 Column에서 Total Feed Rate의 5%로 하였고, Reboiler와 Condenser의 Heat Duty를 변화하여 Reflux Ratio는 각각 300, 1,500으로 만족시키고 탑상의 압력은 24 kPa, 탑저의 압력은 38 kPa로 입력하여 공정모사를 실시하였다. 각 Column Diameter는 Structured Packing으로 Sulzer의 Mellapak 125.Y로 입력하고 구하였다.

첫 번째 공정모사 결과는 Table 14와 Table 15에 나타내었다. 최종 Product는 $^{13}\text{CH}_4$ 의 농도는 약 80.81%로 0.00250 kmol/h의 Rate로 생산됨을 알 수 있었다. 이를 1년간 운전한다고 가정할 경우 $300 \text{ 일} \times 24 \text{ h} = 7,200 \text{ h}$ 이고 $7,200 \text{ h} \times 0.00250 \text{ kmol/h} \times 16.841 = 303.1 \text{ kg}$ 이므로 80.81 mol% 농도의 $^{13}\text{CH}_4$ 을 연간 303.1 kg/yr 생산할 수 있는 것을 알 수 있었다. 각 Column의 Diameter는 1,219 mm와 628 mm로 계산되었다.

두 번째 연속식 증류 공정모사를 위한 운전 조건은 Table 13과 같은 공정도는 Fig. 13에 나타내었다. 각각의 Column의 Bottom Product Rate는 각 Column에서 첫 번째 경우의 Flow rate와 같은 Rate로 즉, 0.0500 kmol/h, 0.0025 kmol/h로 고정하였고, 첫 번째 경우의 OVHD2 Stream의 조성을 확인해 보면 약 6.829%의 $^{13}\text{CH}_4$ 농도를 확인할 수 있다. Feed의 $^{13}\text{CH}_4$ 의 1.000%보다 크므로 이를

Table 16. Feeds and products of $^{13}\text{CH}_4$ column - Case 2

Stream name	FEED	OVHD1	BTMS1	OVHD2	BTMS2
Phase	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Temperature (°C)	-180.000	-175.985	-171.741	-175.981	-171.713
Pressure (kPa)	52.000	24.000	38.000	24.000	38.000
Flow rate (kmol/h)	1.0000	0.99750	0.05000	0.04750	0.00250
Molecular weight	16.053	16.051	16.204	16.166	16.925
Composition					
$^{12}\text{CH}_4$	0.9900000	0.9922489	0.8364832	0.8749315	0.1059294
$^{13}\text{CH}_4$	0.0100000	0.0077511	0.1635168	0.1250685	0.8940706

**Fig. 13. Schematic flow diagram for continuous distillation with recycle stream.**

Recycle 시키고 Reboiler와 Condenser의 Heat Duty를 변화하여 Reflux Ratio는 각각 300, 1,500으로 만족시키고 탑상의 압력은 24 kPa, 탑저의 압력은 38 kPa로 입력하여 공정모사를 실시하였다. 각 Column Diameter는 첫 번째 경우와 마찬가지로 Structured Packing으로 Sulzer의 Mellapak 125.Y로 입력하고 구하였다.

Table 17. Heat duty and temperature of condenser and reboiler and $^{13}\text{CH}_4$ column diameter - Case 2

Column name	Column 1	Column 2
Condenser duty (Mkcal/h)	-0.6325	-0.1502
Reboiler duty (Mkcal/h)	0.6325	0.1502
Condenser temperature (°C)	-175.985	-175.981
Reboiler temperature (°C)	-171.741	-171.713
Diameter (mm)	1,248	628

Table 18. Feeds and products of ¹³CH₄ column - Case 3

Stream name	FEED	OVHD1	BTMS1	OVHD2	BTMS2
Phase	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Temperature (°C)	-180.000	-175.985	-171.743	-175.983	-171.716
Pressure (kPa)	52.000	24.000	38.000	24.000	38.000
Flow rate (kmol/h)	1.00000	0.99564	0.06807	0.06372	0.00435
Molecular weight	16.053	16.049	16.157	16.111	16.838
Composition					
¹² CH ₄	0.9900000	0.9935156	0.8844319	0.9314984	0.1955796
¹³ CH ₄	0.0100000	0.0064845	0.1155681	0.0685016	0.8044204

Table 19. Heat duty and temperature of condenser and reboiler and ¹³CH₄ column diameter - Case 3

Column name	Column 1	Column 2
Condenser duty (Mkcal/h)	-0.6313	-0.2015
Reboiler duty (Mkcal/h)	0.6314	0.2014
Condenser temperature (°C)	-175.985	-175.983
Reboiler temperature (°C)	-171.743	-171.716
Diameter (mm)	1,246	720

두 번째 공정모사 결과는 Table 16와 Table 17에 나타내었다. 최종 Product는 ¹³CH₄의 농도는 약 89.41%로 0.00250 kmol/h의 Rate로 생산됨을 알 수 있었다. 이를 1년간 운전한다고 가정할 경우 300 일 × 24 h = 7,200 h이고 7,200 h × 0.00250 kmol/h × 16.925 = 304.7 kg이므로 89.41 mol% 농도의 ¹³CH₄을 연간 304.7 kg/yr 생산할 수 있는 것을 알 수 있었다. 각 Column의 Diameter는 1,248 mm와 628 mm로 계산되었다. Recycle되는 Flow가 존재하므로 Column 1의 Diameter가 첫 번째 경우 보다 약간 커지는 것을 알 수 있었다.

세 번째 연속식 증류 공정모사를 위한 운전 조건은 두 번째 조건과 같고 공정도는 Fig. 13에 나타내었다. 각각의 Column의 Bottom Product Rate는 각 Column에서 첫 번째 경우의 Product의 ¹³CH₄의 농도와 비슷하게 하는 Flow rate로 각각 0.0681 kmol/h, 0.00435 kmol/h로 하였고, OVHD2 Stream을 Recycle 시키고 Reboiler와 Condenser의 Heat Duty를 변화하여 Reflux Ratio는 각각 300, 1,500으로 만족시키고 탑상의 압력은 24 kPa, 탑저의 압력은 38 kPa로 입력하여 공정모사를 실시하였다. 각 Column Diameter는 첫 번째 경우와 마찬가지로 Structured Packing으로 Sulzer의 Mellapak 125.Y로 입력하고 구하였다.

세 번째 공정모사 결과는 Table 18과 Table 19에 나타내었다. 최종 Product는 ¹³CH₄의 농도는 약 80.44%로 0.00435 kmol/h의 Rate로 생산됨을 알 수 있었다. 이를 1년간 운전한다고 가정할 경우 300 일 × 24 h = 7,200 h이고 7,200 h × 0.00435 kmol/h × 16.838 = 527.4 kg이므로 80.44 mol% 농도의 ¹³CH₄을 연간 527.4 kg/yr 생산할 수 있는 것을 알 수 있었다. 각 Column의 Diameter는 1,246 mm와 720 mm로 계산되었다. Bottom Rate를 두 번째 경우보다 크게 하여 Column 2의 Diameter가 두 번째 경우 보다 조금 커지는 것을 알 수 있었다. 첫 번째 경우보다 두 번째, 세 번째 경우에 Recycle Stream이 존재하여 Column Diameter가 커지고 또 Duty가 증가하지만 두 번째 경우는 같은 Product Flow Rate인 첫 번째 경우보다 고농도의 Product를 얻을 수 있고 세 번째 경우에는 첫 번째 경우와 비슷한 농도이지만 생산량이 증가함을 알 수 있다. 이를 정리하면 Table 20과 같다.

5. 결 론

본 연구에서는 LNG로부터 ¹³CH₄/¹²CH₄를 극저온 증류 공정모사 및 공장 설계를 위해 상평형 자료와 비교하고 재해석을 시도하여 증류에 의한 ¹³CH₄/¹²CH₄ 분리농축기술의 신뢰도를 높이고자 하였다. SRK 상태방정식의 Acentric factor 값과 여러 가지 물성들을 예측하고 이를 적용하여 회분식 증류 공정모사를 통하여 농축전략 및 최적공정설계를 위해 Condenser의 Holdup에 따른 농축 정도를 구하였다. Condenser Holdup이 약 82% 이상일 경우 99% 이상의 고순도의 ¹³CH₄의 최종 Product를 얻을 수 있었다. 연속식 증류 공정모사를 통해서 각 Column에서 Bottom에서는 조성 변화를 알 수 있었는데 약 1,000단의 2 Column의 연속식 증류 공정으로 같은 Product Rate를 갖는 공정은 Recycle 유무에 따라 약 80%의 ¹³CH₄

Table 20. Results of continuous process simulation for various case

	Case 1		Case 2		Case 3	
	Column 1	Column 2	Column 1	Column 2	Column 1	Column 2
Condenser duty (Mkcal/h)	-0.6040	-0.1500	-0.6325	-0.1502	-0.6313	-0.2015
Condenser temp. (°C)	-175.985	-175.983	-175.985	-175.981	-175.985	-175.983
Reboiler duty (Mkcal/h)	0.6041	0.1503	0.6325	-0.1502	0.6314	0.2015
Reboiler temp. (°C)	-171.746	-171.719	-171.741	-171.713	-171.743	-171.716
Column diameter (mm)	1,219	628	1,248	628	1,246	720
Final product ¹³ CH ₄ composition (%)		80.807		89.407		80.442
Final product rate (kmol/h)		0.00250		0.00250		0.00435
Product amount per year (Kg/yr)		303.1		304.7		527.4

를 연간 Recycle이 없을 경우 303.1 kg/h, Recycle이 있을 경우 527.4 kg/h가 생산 가능함을 알 수 있었다. 또 Recycle이 있는 공정에서 Recycle이 없는 공정과 같은 생산량이라 가정하여 생산할 경우 $^{13}\text{CH}_4$ 의 농도가 약 89%로 향상됨을 알 수 있었다. 향후 $^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}$ 의 극저온 증류 공정에 대한 공정모사를 통하여 LNG를 이용한 탄소 동위원소 분리공정에 모사 결과와의 비교를 시도하여 향후 플랜트 공정 개발시 활용의 가능성을 제시할 수 있었다.

참고문헌

1. Johns, T. F., "Vapor Pressure Ratio of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$," *Proc. Phys. Soc.*, **B66**, 808-809(1953).
2. McInteer, B. B., "Isotope Separation by Distillation: Design of a Carbon-13 Plant," *Sep. Sci. Tech.*, **15**(3), 491-508(1980).
3. "A Method for the Separation of Carbon Isotopes by Chemical Exchange Method," *Europ. Pat.* 0042877(1980).
4. Vasaru, G., Ghete, P., Cocacci, I. and Atanasiu, M., "Separation of Carbon-13 by Thermal Diffusion," *Stable Isotope Life Sci. Proc. Tech. Comm. Meet Mod Trends Biol. Appl. Stable Isot.*, 39-52(1977).
5. "Method of Centrifugal Enrichment of Carbon-13 Isotope in CO_2 Form," RU 2153388(2000).
6. Hirose, Y., Tachibana, H. and Soh, H., "Distillation Calculation Method for Isotope Separation," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **223**(3), 527-533(1996).
7. Douglas, J. M., "Conceptual Design of Chemical Processes," McGraw-Hill Book Co.(1988).
8. Xopowulov, A. B., "Separation of Stable Carbon Isotopes by Cryogenic Distillation," *Khimicheskay Promyshlennost Moscow*, **4**, 229-335(1999).
9. Smith, J. M., Van Ness, H. C. and Abbott, M. M., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," McGraw-Hill Book Co.(1996).
10. Prausnitz, John, M., Lichtenthaler, Rüdiger N., Edmundo Gomes de Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria," Prentice Hall(1999).
11. Tokyo Gas Report, EIT No. 32, The Utilization of LNG Cryogenic Energy(2000).
12. 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*, **117**(1-2), 18-25(1996).
13. King, C. J., "Separation Processes," McGraw-Hill Book. Co.(1980).
14. José O. Valderrama and Alexis Silva, "Modified Soave-Redlich-Kwong Equations of State Applied to Mixtures Containing Supercritical Carbon Dioxide," *Kor. J. Chem. Eng.*, **20**(4), 709-715(2003).
15. Jungho Cho, "A Study on the Simulation of Toluene Recovery Process using Sulflane as a Solvent," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **V44**(2), 129-135(2006).