

Sulfolane 용매를 이용한 톨루엔 회수공정의 모사에 관한 연구

조 정 호

동양대학교 생명화학공학과
750-711 경북 영주시 풍기읍 교촌동 1
(2005년 10월 22일 접수, 2006년 1월 30일 채택)

A Study on the Simulation of Toluene Recovery Process using Sulfolane as a Solvent

Jungho Cho

Department of Chemical Engineering, Dong Yang University, 1, Kyochon-dong, Poongki-eup, Youngju, Kyungbook 750-711, Korea
(Received 22 October 2005; accepted 30 January 2006)

요 약

본 연구에서는 용매로써 sulfolane을 사용하고 2기의 증류탑을 이용하여 톨루엔이 과량 함유된 비 방향족 혼합물로 부터 고 순도의 톨루엔을 생산해 내는 추출증류공정에 대한 전산모사 작업을 수행하였다. Sulfolane 용매를 이용한 추출증류공정의 모사를 위한 열역학 모델식으로는 NRTL 액체 활동도계수 모델식을 사용하였으며 범용성 화학공정 모사기인 Aspen Plus 12.1을 사용하였다. 모사 결과 최종제품으로 얻어진 톨루엔의 순도는 99.8 wt%였으며, 원료에 대한 회수율은 99.65%로 나타남을 알 수 있었다.

Abstract – In this study, computer modeling and simulation works were performed to obtain nearly pure toluene product from toluene containing non-aromatic compounds using sulfolane as a solvent through an extractive distillation process. NRTL liquid activity coefficient model was adopted for phase equilibrium calculations and Aspen Plus release 12.1, a commercial process simulator, was used to simulate the extractive distillation process. In this study, it was concluded that the toluene product with a purity of 99.8 percent by weight and a recovery of 99.65 percent was obtained through an extractive distillation process.

Key words: Extractive Distillation, Solvent, NRTL Liquid Activity Coefficient Model, Simulation, Modeling

1. 서 론

톨루엔은 뛰어난 용해력과 증발속도를 지닌 대표적인 방향족 용제로서 페인트, 잉크, 접착제 등 코팅 전 분야와 농약용제 및 폴리우레탄의 원료와 휘발유에 배합하여 옥탄가 향상용 원료 등으로 광범위하게 사용[1]되는 것으로 이에 대한 기본적인 물성치들을 Table 1에 나타내었다.

톨루엔과 같은 방향족 성분은 벤젠이나 에틸벤젠 등과 같은 다른 방향족 성분이나 메틸 사이클로헥산이나 에틸 사이클로헥산 또는 옥탄 성분들과 같은 끓는점이 비슷한 다른 탄화수소 성분들과 혼합되어 있는 경우에는 분리하기 어려워진다. 따라서 증류탑의 단수를 매우 높이거나 환류비를 증가하여 분리하거나 또는 여러 기의 증류탑을 사용해서 분리하여야 하기 때문에 초기 투자비용이 많이 소요된다. 따라서 톨루엔과 선택적으로 친화성이 강한 용매인 sulfolane이나 normal formyl morpholine을 사용해서 추출증류[2, 3]하는 방법

을 사용하거나 sulfolane 용매를 이용한 추출공정[4]을 이용하면 효과적으로 비방향족 성분들로부터 톨루엔 성분을 분리 회수할 수 있다.

본 연구에서는 용매로써 sulfolane을 사용하는 추출증류공정을 통

Table 1. The basic properties of toluene

| Property | Value |
|--|-----------|
| Normal boiling point (K) | 351.470 |
| Molecular weight | 92.142 |
| Standard liquid density (Kg/m ³) | 870.980 |
| Critical temperature (K) | 591.720 |
| Critical pressure (kPa) | 4,108.700 |
| Critical volume (m ³ /k-mole) | 0.316 |
| Critical compressibility factor | 0.26391 |
| Acentric factor | 0.2635 |
| Heat of formation (kJ/k-mole) | 50,032 |
| Free energy of formation (kJ/k-mole) | 122,240 |

[†] To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhcho@phenix.dyu.ac.kr

해서 비방향족 성분들로부터 톨루엔 성분을 회수해 내는 공정에 대한 전산모사 작업을 수행하였다. 본 연구에서 사용한 추출증류공정은 통상적으로 2기의 증류탑으로 구성되는데 공정 개념도는 Fig. 1에 나타낸 바와 같다. 첫 번째 증류탑인 T-101은 추출증류탑으로써 그 역할은 원료 액인 방향족과 비방향족 혼합물로부터 톨루엔과 같은 방향족 성분과 선택적으로 친화성이 강한 용매인 sulfolane을 사용해서 톨루엔 성분만을 선택적으로 추출해 내는 것이다. 첫 번째 증류탑을 추출증류탑이라고 하는 것은 원리상 원료 액도 액상이고 용매를 사용하기 때문에 추출에 해당하지만 탑상에 응축기가 있고, 탑저에 재비기가 있으며 탑내에서는 증기와 액이 평형단으로 접촉하기 때문에 증류에 해당하므로 추출과 증류가 동시에 하나의 column에서 이루어지기 때문에 추출증류탑이라고 하였다. 용매를 사용한 추출증류공정의 원리는 Fig. 2에 개념적으로 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 것과 같이 끓는점이 비슷하여 상대휘발도 차이가 별로 나지 않는 방향족과 비방향족 성분들 사이에 방향족 성분과 선택적으로 친화성이 강한 끓는점이 높은 용매가 추가됨으로 인하여 방향족 성분의 상대휘발도를 크게 낮추어 주기 때문에 톨루엔 성분을 추출증류탑 하부로 얻어내고 비방향족 성분들은 raffinate로써 추출증류탑 상부로 얻어내게 된다.

한편, extract로써 추출증류탑 하부에서 얻어지는 용매와 용매에 선택적으로 녹아 있는 톨루엔 성분은 두 번째 증류탑인 용매 회수탑(T-102)의 탑저 제품과 열교환된 후 용매 회수탑의 중간 지점으로 주입된다. 여기에서는 용매와 톨루엔 성분의 분리가 이루어지는데, 톨루엔 성분이 탑상제품으로 얻어지고 용매인 sulfolane은 탑저에서 얻어져서 열교환된 후 추출증류탑으로 환류된다. 용매 회수탑

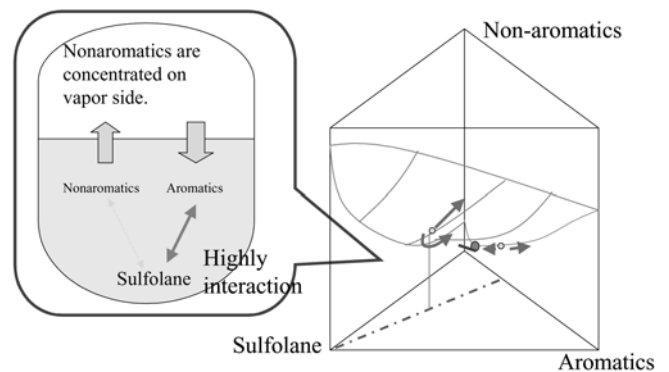


Fig. 2. Principles of extractive distillation process using sulfolane as a solvent.

은 상압보다 약간 낮은 감압하에서 운전하여야 하기 때문에 진공 시스템(V-101)이 필요한데 그 이유는 첫째 본 연구에 적용한 대상 공정에서 공급 가능한 스팀의 공급온도에 맞추기 위함과 두 번째로는 용매인 sulfolane이 열에 의한 변성을 막기 위해서 용매 회수탑의 운전온도를 일정 온도 이하로 낮게 유지하기 위해서이다.

추출증류공정의 톨루엔 회수를 위한 용매로써 sulfolane을 선정하는 기준은 Fig. 3[5]과 같이 용매인 sulfolane과 방향족 성분인 벤젠 성분 및 비방향족 성분인 노말 헥탄 사이의 삼성분계 액액 상평형 실험 데이터와 이를 잘 설명할 수 있는 열역학 모델식의 이성분계 상호작용 매개변수를 문헌을 통해서 충분히 얻을 수 있기 때문이다.

추출증류공정의 전산모사를 위한 조작변수는 여러 가지가 가능

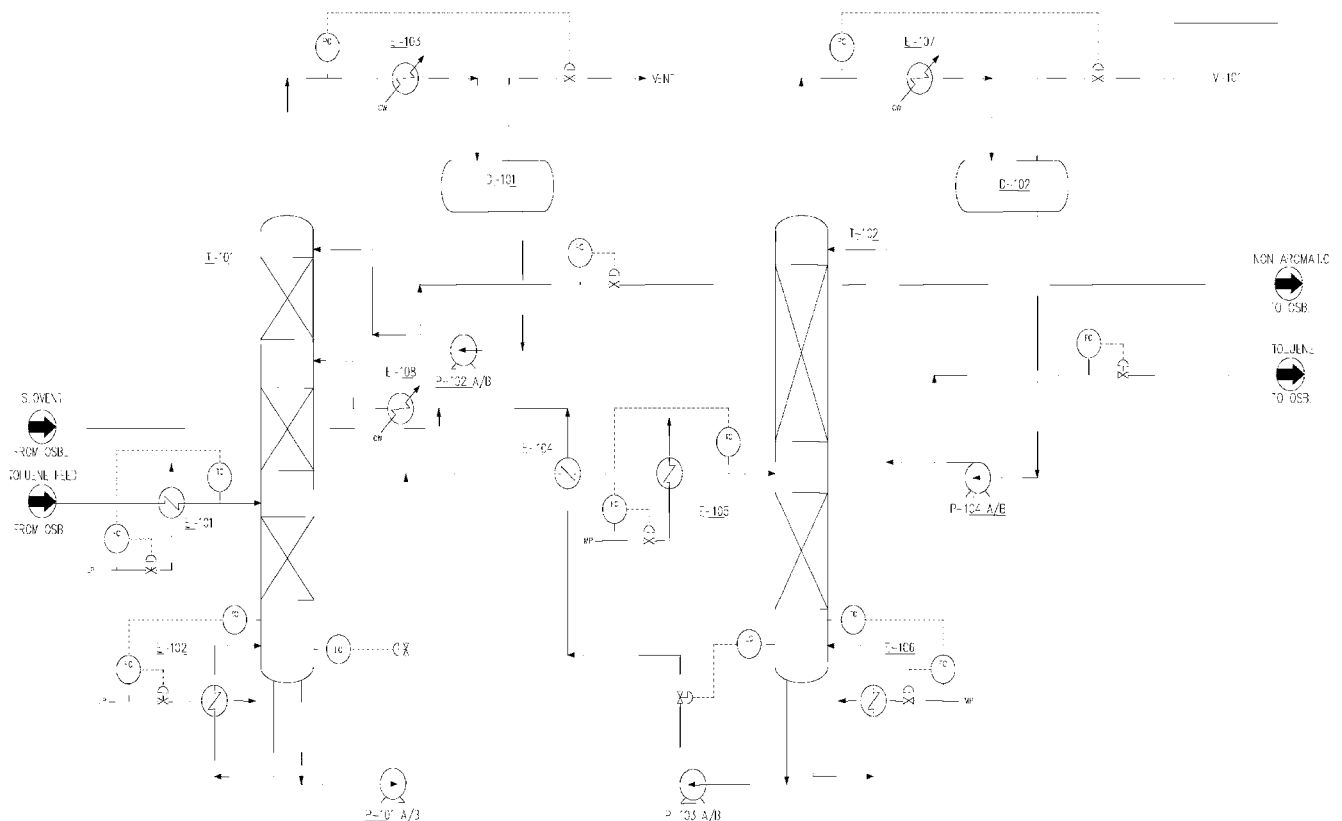


Fig. 1. A schematic diagram of an extractive distillation process for toluene recovery from non aromatic components using sulfolane as a solvent.

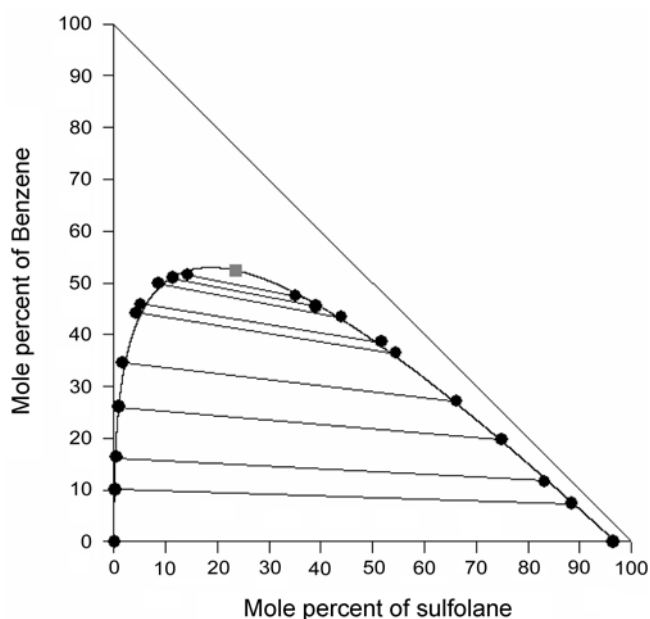


Fig. 3. Ternary liquid-liquid equilibria data and its prediction with NRTL model for sulfolane/benzene/normal heptane component.

하지만 본 연구에서는 원하는 순도 및 수율을 얻기 위한 용매의 순환유량과 추출증류탑과 용매 회수탑의 설계 및 운전조건을 결정하였다.

2. 이 론

용매로써 sulfolane을 사용하여 톨루엔 회수를 위한 추출증류공정의 모델링을 위한 기액 및 액액 상평형 추산을 위한 열역학 모델 식으로 Renon과 Prausnitz가 제안한 NRTL(non random two liquid mixture) 액체 활동도계수 모델 식[6]을 사용하였다. 혼합물 중의 'i' 성분에 대한 액체 활동도계수 표현식은 다음의 (1)식과 같이 표현된다.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (1)$$

위의 (1)식에서 τ_{ij} 와 G_{ij} 는 각각 실험데이터와의 편차를 최소화하기 위한 최적의 이성분계 상호작용 매개변수로써 다음의 (2)식, (3)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (2)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3)$$

위의 (2)식에서 온도 T는 절대온도이며, 각각의 이성분계에 대하여 온도 의존 항까지 포함하여, a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} 및 α_{ij} 의 다섯 개의 상호작용 매개변수를 가진다. Table 2에는 각각의 방향족 성분과 비방향족 성분 및 용매 사이의 이성분계의 기액 및 액액 상평형 실험 데이터를 잘 추산할 수 있는 NRTL 기액 및 액액 상평형 매개변수

Table 2. NRTL binary interaction parameters for each binary set

| Component I | Component J | A(I, J) A(J, I) | B(I, J)/K B(J, I)/K | Alpha |
|---------------|---------------|-----------------------|---------------------------|--------|
| Toluene | Benzene | 2.1911 -2.8852 | -863.7308 1,123.9501 | 0.3000 |
| Toluene | MCH | 0.0000 0.0000 | 4.0625 -43.2404 | 0.3000 |
| Toluene | Octane | 0.0000 0.0000 | 265.2227 -142.116313 | 0.3000 |
| Toluene | Ethyl benzene | 0.0000 0.0000 | -369.4598 549.2948 | 0.3000 |
| Benzene | MCH | 0.0000 0.0000 | 377.8787 -197.2841 | 0.3000 |
| Benzene | Octane | -7.2344 2.8325 | 3,004.3057 -1,247.0682 | 0.3000 |
| Benzene | Ethyl benzene | -1.4701 1.1017 | 642.1115 -515.4272 | 0.3000 |
| MCH | Ethyl benzene | 1.6942 -1.8888 | -370.6175 539.4158 | 0.3000 |
| Octane | Ethyl benzene | -1.5859 -2.3937 | -650.2850 1,050.9279 | 0.3000 |
| Toluene | Sulfolane | 1.3984 -0.3310 | 71.4079 223.1410 | 0.3000 |
| Benzene | Sulfolane | 0.0000 0.0000 | 498.8326 -50.4476 | 0.3000 |
| MCH | Sulfolane | -15.9860 56.1830 | 2,379.0299 -1,524.4739 | 0.3000 |
| Octane | Sulfolane | -134.5789 -43.2772 | 1,000.0000 2,792.4300 | 0.1215 |
| Ethyl benzene | Sulfolane | 0.0000 0.0000 | 649.1000 353.1500 | 0.5810 |
| DMCH | Sulfolane | 0.9709 -2.1132 | 1,192.1132 1,401.0628 | 0.2000 |

를 나타내었다. 또한 Aspen Plus 화학공정 모사기에 내장되어 있지 않은 이성분계 상호작용 매개변수에 대해서는 문헌을 통해서 구한 이성분계 상호작용 매개변수 값을 사용하였으며 문헌을 통해서도 구할 수 없는 이성분계 쌍에 대한 열역학적인 비이상성을 설명하기 위해서 UNIFAC[7] Option을 사용하였다.

3. 톨루엔 회수 추출증류공정 모델링 및 모사

톨루엔 회수 추출증류공정의 모델링을 위하여 상용의 화학공정 모사기인 Aspen Technology사의 Aspen Plus release 12.1을 사용하였다. 정상상태의 증류탑 거동을 해석하기 위한 알고리즘으로는 Aspen Plus 내에 내장되어 있는 SUM-RATES 알고리즘[8]을 사용하였다. 다음의 Fig. 4는 SUM-RATES 알고리즘을 이용해서 증류탑의 거동을 해석하기 위한 임의의 단을 도식적으로 나타낸 것이다. Fig. 4에 나타낸 임의의 증류단에 대한 성분 물질수지, 에너지 수지, 기액 평형 관계식 및 조성의 합에 대한 제한조건은 다음의 (4)식과 (8)식 사이에 나타내었다.

$$M_{i,j} = \exp(X_{i,j})L_i + \exp(Y_{i,j})V_i - \exp(X_{i-1,j})(L_{i-1} - L_{i-1}^D) - \exp(Y_{i+1,j})(V_{i+1} - V_{i+1}^D) - f_{i,j}^L - f_{i-1,j}^V \quad (4)$$

$i = 1, NT, j = 1, NC$

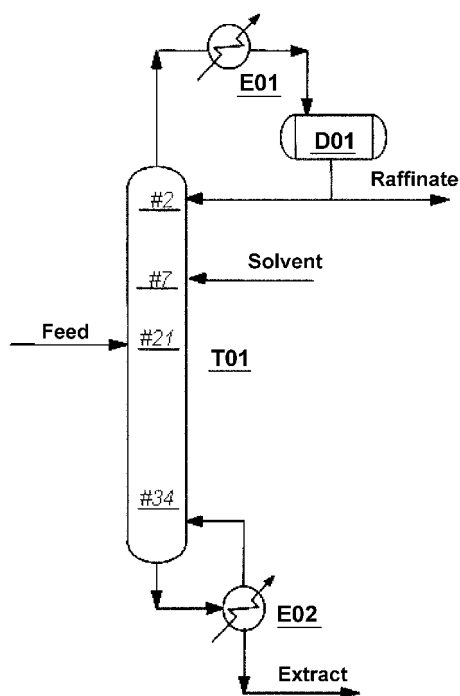


Fig. 6. A schematic diagram of the extractive distillation column.

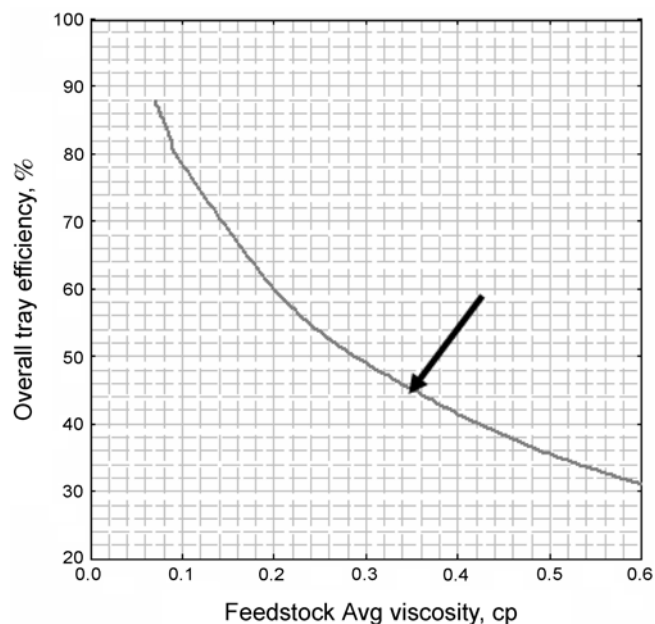


Fig. 7. Overall tray efficiencies as a function of average feedstock liquid viscosity (Viscosity is average of feed as liquid at top and bottom temperatures of the column).

가 계산되었으며 톨루엔의 순도는 99.65%를 얻었으며 raffinate에서 톨루엔의 함량은 무게비로 18.90%가 얻어졌다.

3-2. 용매 회수탑의 모사

추출증류탑 하부에서 용매에 용해된 톨루엔이 얻어진다. 이 extract 성분은 열교환되어서 더욱 가열되어진 후에 용매 회수탑으로

Table 4. Input data, specified parameters and output data for the simulation of extractive distillation column

| Input/output data and specified parameters | Value |
|--|------------|
| <u>Input data</u> | |
| Feed flow rate (Kg/hr) | 671.90 |
| Solvent flow rate (Kg/hr) | 2,418.50 |
| Feed toluene composition (weight %) | 98.32 |
| <u>Specified design and operating parameters</u> | |
| Theoretical number of stage | 35 |
| Operating pressure at column top (bar) | 1.20 |
| Feedstock feed tray location | 21 |
| Solvent feed tray location | 7 |
| Reflux ratio | 40.51 |
| Reflux rate (Kg/hr) | 500.00 |
| <u>Output data</u> | |
| Condenser duty (Kcal/hr) | -57,279.50 |
| Reboiler duty (Kcal/hr) | 124,459.73 |
| Toluene recovery (%) | 99.65 |
| Toluene weight percent at raffinate | 18.90 |

로 주입되어서 용매와 톨루엔 사이의 분리가 이루어진다. 용매 회수탑은 전형적인 증류탑의 배열을 가지는데 Fig. 8에 용매 회수탑을 도식적으로 나타내었다. Fig. 8에 나타낸 것과 같이 이론단수는 응축기와 재비기를 포함하여 10단으로 정하였다. 그 이유는 현재 국내에서 가동되고 있는 용매를 이용한 방향족 회수 추출증류탑의 실제단수가 40단인데 비하여 증류탑의 효율은 25% 정도로 추산되기 때문이다. 용매 회수탑에 대한 장치 및 운전 조건은 Table 5에 정리하였다. Table 5에 나타낸 것과 같이 용매 회수탑의 모사를 위해서 원료는 중간 단인 제 5단에 주입하였다. 그 결과 환류비는 0.5이며 환류 유량으로는 329.75 Kg/hr가 계산되었으며 탑상 제품에서 톨루엔의 순도는 99.81 wt% 이상을 얻을 수 있었다.

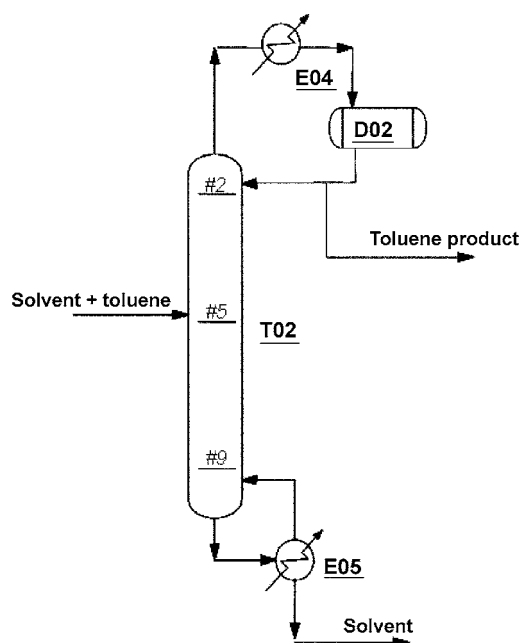


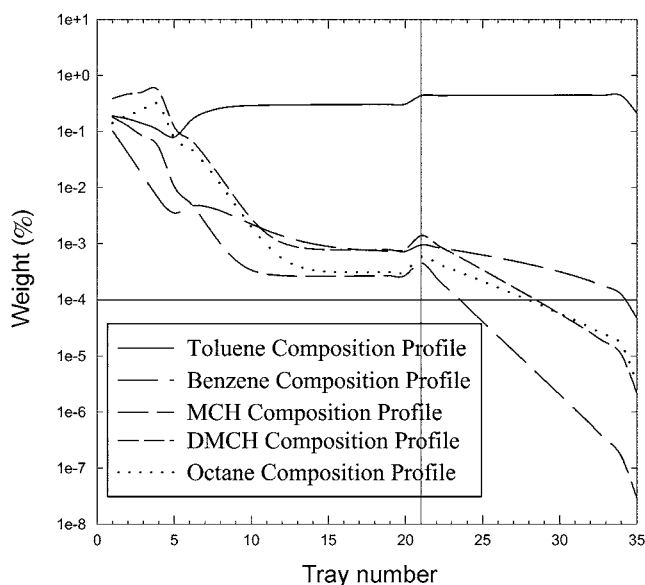
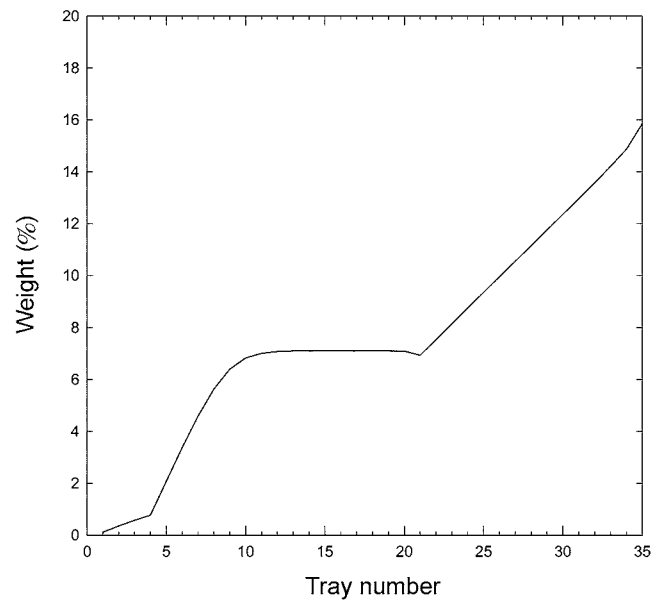
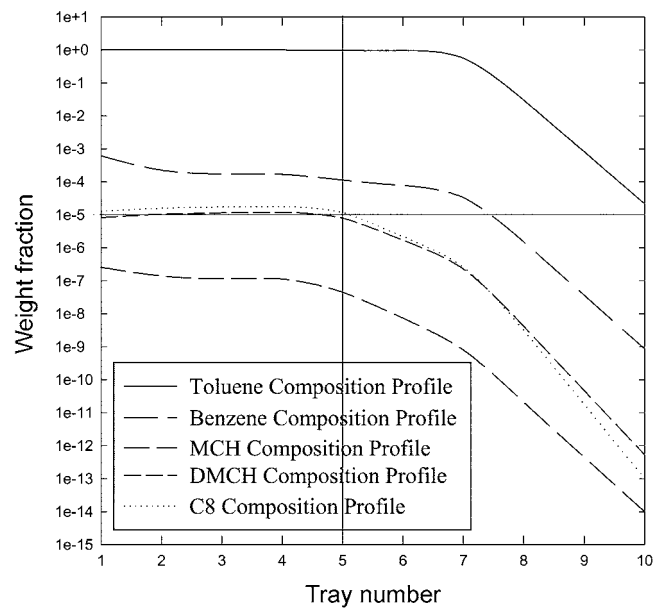
Fig. 8. A schematic diagram of the solvent recovery column.

Table 5. Input data, specified parameters and output data for the simulation of solvent recovery column

| Input/output data and specified parameters | Value |
|--|-------------|
| <u>Input data</u> | |
| Feed flow rate (Kg/hr) | 3,078.00 |
| Feed toluene composition (weight %) | 21.38 |
| <u>Specified design and operating parameters</u> | |
| Theoretical number of stages | 10 |
| Operating pressure at column top (bar) | 0.42 |
| Feedstock feed tray location | 5 |
| Reflux ratio | 0.5 |
| Reflux rate (Kg/hr) | 329.75 |
| <u>Output data</u> | |
| Condenser duty (Kcal/hr) | -106,441.79 |
| Reboiler duty (Kcal/hr) | 166,432.84 |
| Toluene weight percent at top product | > 99.81 |

4. 결과 및 고찰

원료는 Table 3과 같은 온도, 압력, 유량 및 조성을 갖고 생산되는 톨루엔의 순도는 99.8 wt% 이상의 제품을 생산하는 것을 목표로 전산모사를 수행하였다. 한편, 추출 증류탑에서 각 성분의 액상의 무게 분율을 각 단의 함수로 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에 나타낸 것과 같이 톨루엔의 농도는 각 단에 대하여 거의 일정한 값을 보인 반면에 나머지 성분들은 원료 주입단인 21단 이하에서 급격히 감소하였으며 특히 추출 증류탑 탑저에서 0.01 wt% 이하로 감소함을 알 수 있었다. 이는 용매인 sulfolane이 추가됨으로써 용매와 친화력이 적은 비방향족 성분들은 모두 추출증류탑 상부로 농축되기 때문임을 알 수 있다. 한편, Fig. 10은 light key component인 methyl cyclohexane과 heavy key component인 톨루엔 사이의 Separating factor를 tray number의 함수로 도시한 것이다. Fig. 10에 나타낸 것과 같이 추출증류탑 전 단에 걸쳐서 separating factor 값이 증가하다가 감소한 후에 다시 증가하는 현상이 없이 연속적으로 변화함을

**Fig. 9. Composition profile along the extractive distillation column.****Fig. 10. Plot of separating factor between toluene (heavy key component) and methyl cyclohexane (light key component) as a function of tray number.****Fig. 11. Composition profile along the solvent recovery distillation column.**

알 수 있다. 이것은 각 단에서 key component들의 조성이 연속적으로 변화함을 의미한다. 각 단이 분리단의 역할을 잘 수행하고 있음을 의미하고 더욱이 원료 주입단인 21단을 중심으로 separating factor 값의 fluctuation 현상이 일어나지 않음으로 원료 주입단의 위치가 제대로 결정되어졌음을 알 수 있다.

용매 회수탑에서 각 성분의 액상의 무게 분율을 각 단의 함수로 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에 나타낸 것과 같이 톨루엔의 농도는 탑상 제품에서 거의 100%의 순도를 보였으며 반면에 탑저에서는 거의 나타나지 않았다. 이것은 용매 회수탑에서 용매와 톨루엔 사이의 분리가 잘 이루어졌을 뿐만 아니라 톨루엔의 회수율도 높음을

Table 6. Material balance for the extractive distillation process

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------|------------|-----------|--------------|---------------|-----------------|----------------------|--------------------------------|
| | Crude feed | Raffinate | Rich solvent | Feed to T-102 | Toluene product | T-102 bottom product | Lean solvent recycled to T-101 |
| Flow, Kg/hr | 671.800 | 12.300 | 3,078.000 | 3,078.000 | 659.500 | 2,418.500 | 2,418.500 |
| Toluene | 660.581 | 2.321 | 658.261 | 658.261 | 658.260 | 0.001 | 0.001 |
| Benzene | 1.411 | 1.263 | 0.147 | 0.147 | 0.147 | — | — |
| MCH | 2.217 | 2.217 | < 0.001 | < 0.001 | < 0.001 | — | — |
| DMCH | 4.470 | 4.763 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | — | — |
| Octane | 1.747 | 1.736 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | — | — |
| Ethyl benzene | 1.705 | — | 1.075 | 1.075 | 1.075 | < 0.001 | < 0.001 |
| Sulfolane | 0.00 | < 0.001 | 2,418.500 | 2,418.500 | < 0.001 | 2,418.499 | 2,418.499 |
| Temp. (°C) | 35.00 | 50.00 | 148.400 | 157.000 | 45.000 | 264.900 | 105.000 |

나타내는 것이다. 다른 성분들은 원료 주입단 아래에서 거의 검출되지 않음을 알 수 있었다. 한편, 전체 공정에 대한 물질수지는 Table 6에 정리하였다.

5. 결 론

본 연구에서는 연료 첨가제 및 각종 공업용 용제 등으로 주로 사용되고 있는 99.8 wt% 이상의 톨루엔을 용매인 sulfoale을 사용하여 추출증류공정을 통해서 분리해 내기 위한 전산모사 작업을 수행하였다. 본 연구에서 실행한 전산모사 작업을 통하여 추출증류탑으로 주입되는 용매의 증량비는 원료 대비 3.61배일 때 톨루엔의 회수율을 99.56% 이상을 얻을 수 있었으며 톨루엔의 순도는 99.81 wt% 이상을 얻을 수 있었다.

사용기호

| | |
|---|--|
| T | : absolute temperature [K] |
| F_i | : total feed flow rate to tray i [Kmole/hr] |
| L_i | : total liquid flow rate from tray i [Kmole/hr] |
| V_i | : total vapor flow rate from tray i [Kmole/hr] |
| Q_i | : heat added to tray I [MM Kcal/hr] |
| T_i | : temperature of tray I [K] |
| NC | : number of components |
| NT | : number of trays |
| N | : number of experimental data points |
| γ_i | : activity coefficient of component i |
| x_j, x_k | : liquid mole fraction of component j and k |
| $a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, a_{ji}, \alpha_{ij}$ | : binary interaction parameter in van der Waals mixing rule |
| F_p | : total molar flow rate feeding to the plate p |
| V_p | : total vapor molar flow rate coming out of the plate p |
| L_p | : total liquid molar flow rate coming out of the plate p |
| $S_{v,p}$ | : total vapor side draw flow rate coming of the plate p |
| $S_{l,p}$ | : total liquid side draw flow rate coming of the plate p |
| $x_p, y_p, z_{F,p}$ | : mole fraction contained in L_p, V_p and F_p , respectively |

| | |
|-----------|--|
| $K_{j,p}$ | : K-value of component 'j' at the plate p |
| $f_{j,p}$ | : molar flow rate of component 'j' feeding to the plate p |
| $l_{j,p}$ | : liquid molar flow rate of component 'j' coming out of the plate p |
| $v_{j,p}$ | : vapor molar flow rate of component 'j' coming out of the plate p |
| $s_{j,p}$ | : side stream molar flow rate of component 'j' coming out of the plate p |
| $h_{F,p}$ | : total molar enthalpy feeding to the plate p |
| h_p | : total liquid molar enthalpy coming out of the plate p |
| H_p | : total vapor molar enthalpy coming out of the plate p |
| $q_{c,1}$ | : overhead condenser heat duty |
| h'_0 | : saturated liquid molar enthalpy of overhead product |

참고문헌

1. http://www.hyundaicorp.co.kr/global/prd_main.asp?sOffice_id=14
2. <http://www.gtchouston.com/articles/operational%20Experience%20with%20gt-btx.pdf>
3. <http://www.etis.net/balpyo/work19/23.pdf>
4. <http://www.uop.com/objects/55%20Sulfolane.pdf>
5. Sungjin, L. and Hwayong, K., "Liquid-liquid Equilibria for the Ternary Systems Sulfolane+Octane+Toluene, and Sulfolane+Octane+p-xylene at Elevated Temperatures," *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 358-361(1998).
6. Renon, H. and Prausnitz, J. M., "Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, **14**, 135-144 (1968).
7. Larsen, B. L., Rasmussen, P. and Fredenslund, Aa., "A Modified UNIFAC Group Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2274-2286(1987).
8. Russel, R. A., "A Flexible and Reliable Method Solves Sing-tower and Crude-distillation-column Problems," *Chem. Eng.*, **90**, 53-59 (1983).
9. <http://www.gtchouston.com/articles/Aromatics%20Design%20-%20The%20Future%20is%20Now.pdf>
10. Gerald, L. K., *Refinery Process Modeling: A Practical Guide to Steady State Modeling of Petroleum Processes*, 1st ed., Kaes Enterprises, Inc.(2000).