

감압잔사유로부터 탈아스팔트오일의 추출

백일현 · 김춘호 · 김성현 · 김영일 · 홍성선*

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

*충북대학교 공과대학 화학공학과

Extraction of Deasphalted Oil from Vacuum Residue

Il Hyun Baek, Choon Ho Kim, Sung Hyun Kim

Young Il Kim and Sung Sun Hong*

Energy and Environment Research Division, Korea Institute of Energy Research, Taejeon

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungbuk National University, Cheongju in Korea

요 약

본 연구에서는 감압잔사유의 활용을 극대화하는 것을 목적으로 초임계 용매 추출법을 이용하여 탈아스팔트오일을 추출하였다. 초임계 용매로 n-pentane을 사용하였으며 온도와 압력 변화에 따른 추출수율과 추출된 오일 중 금속성분 및 황성분 함량의 변화가 조사되었다. 탈아스팔트오일의 추출수율은 사용한 용매의 초임계 영역에서 밀도에 크게 좌우됨이 조사되었고 추출유의 금속성분 함량은 감압잔사유에 비하여 크게 제거되었으나, 황성분 제거율은 낮았다.

Abstract—In order to maximize the utility of vacuum residue, supercritical solvent extraction technique where n-pentane was used as a supercritical solvent was applied to obtain deasphalted oil from vacuum residue. Oil-extraction yield at various temperatures and pressures and the contents of metal complex and sulfur of extracted oil were investigated. In supercritical state, extraction yield of deasphalted oil was found to be strongly dependent on the n-pentane density, and the metal complex content of extracted oil was effectively lowered when compared with that of vacuum residue. However, the sulfur content of extracted oil showed little difference when compared with that of vacuum residue.

1. 서 론

원유는 탄화수소가 주요성분이며 그 외에 황, 질소, 산소 등의 유기화합물질 및 바나듐, 니켈 등의 중금속이 미량 포함되어 있는 흑갈색의 점도가 높은 물질이다. 이와 같은 원유를 직접 이용하는 데는 많은 어려움이 있어 사용용도에 따라 다양한 정제방법이 이용되고 있으나 일반적으로 경질의 연료유를 얻는 단순 정제방법이 주로 이용되고 있는 실정이다.

원유를 상압증류 후 감압증류시키면, 주로 원유의 특성과 운전방법에 따라 약간의 차이는 있을 수 있으나, 대체로 탑상단으로 진공가스오일 및 윤활기유인 증류유가 사용된 원유의 25~40 wt%, 탑하단으로 감압잔

사유가 사용된 원유의 10~25 wt% 정도 생성된다[1]. 이때 분리된 감압잔사유는 주로 아스팔트를 생산하고 있으나, 감압잔사유에는 50~80 wt%의 중질 탄화수소 오일이 함유된 것을 고려할 때 이를 적절히 분리하여 다른 공정의 원료로 이용한다면 고부가가치 제품으로 활용할 수 있다.

따라서 감압잔사유로부터 고가의 유분을 분리하기 위하여 용매 추출방법이 이용되어 왔다. 종래 용매 추출방법은 추출물의 수배 이상의 용매를 사용하므로 용매와 추출물을 분리하는데 다량의 열이 소모되었다. 그래서 종래에는 경제적인 이유 때문에 윤활기유와 같은 부가가치가 높은 제품의 생산에만 소규모 사용이 한정되어 왔다. 따라서 이와 같은 문제를 해결한 공정으로

초임계 유체를 이용한 공정이 새로운 공정으로 대두되었다[2].

초임계 유체를 이용한 추출공정은 기존 정류 및 용매 추출공정에 비하여 약간의 온도 및 압력을 변화시켜 높은 용해도를 얻을 수 있으므로 조업비를 절약할 수 있으며, 적절한 용매를 선택하여 낮은 온도에서 조업할 수 있으므로 낮은 증기압을 가진 고분자 화합물을 열분해 없이 분리할 수 있으며, 추출물로부터 용매를 회수하는데 온도 및 압력의 조절로 분리가 가능하므로 타공정보다 공정의 정확한 제어가 가능하며, 초임계 용매는 일반적으로 산업용에 이용되는 용매(염화 탄화수소, 방향족 탄화수소 등)에 비하여 가격이 싸고, 무독성이며, 구입이 용이하며, 환경공해를 야기시키지 않으므로 엄격한 환경규제 및 안정성을 요하는 물질을 추출하고자 할 때 매우 효과적인 공정[3]이다.

최근 고품질 경질유분의 수요가 증가함에 따라 효과적인 중질유 경질화 공정의 개발이 요구됨에 따라, 본 연구에서는 초임계 n-pentane을 사용하여 감압잔사유로부터 탈아스팔트오일의 추출실험을 수행하였다. 본 연구에 이용된 (주)유공의 감압잔사유에는 79.30 wt%의 탈아스팔트오일을 함유하고 있어 이를 적절히 분리하기 위하여 500 cc 용량의 Autoclave를 이용하였다. 추출실험에서는 온도 및 압력에 따라 추출수율에 미치는 영향을 조사하는 한편 추출유에 함유된 아스팔텐, 금속 성분 및 황성분을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

본 연구에서 사용한 시료는 (주)유공에서 생산된 감압잔사유로서 이에 대한 물리적 특성은 Table 1에 나타내었으며, C, H, N, S 및 원소분석은 Table 2에 나타내었다. 추출 용매는 99+(HPLC grade) n-pentane을 Tedia Co.에서 구입하여 사용하였다.

시료 중 몰텐 및 아스팔텐의 함량은 시료: 벤젠: n-pentane을 1:1:40 (vol%) [4]으로 혼합한 후 완전히 용해시킨 다음 용해분 중 용매를 제거한 성분은 몰텐으로, 불용분을 정량하여 아스팔텐으로 계산하였다.

2-2. 실험 장치

초임계 n-pentane 용매를 이용하여 감압잔사유로부터 탈아스팔트오일을 분리하기 위한 반연속 형태의 실험 장치는 Fig. 1과 같다. 본 실험장치는 n-pentane을 일정한 압력으로 공급하는 용매공급부, 공급된 용매를 이용하여 감압잔사유로부터 탈아스팔트오일을 추출하는 용매추출부, 추출된 오일 및 용매를 분리·회수하는

Table 1. Physical properties of vacuum residue obtained from Yukong Co

Specific gravity(15/4°C)	1.0177
Gravity, °API	7.42
Conradson carbon residue, wt%	18.3
Pour point, °C	40.0
Softening point, °C	40.0
Asphaltenes, wt%	20.70
Maltenes, wt%	79.30

Table 2. Elemental analysis of vacuum residue obtained from Yukong Co

Elemental analysis ^{a)}	Vacuum residue	Maltenes ^{b)}	Asphaltenes ^{b)}
C, wt%	85.03	85.13	85.15
H, wt%	10.07	10.82	7.79
N, wt%	0.39	0.29	1.09
S, wt%	4.51	3.76	5.96
H/C atomic ratio	1.42	1.52	1.09
V, ppm	230	51	780
Ni, ppm	80	25	290
Fe, ppm	40	10	110
Zn, ppm	35	3	15
Mg, ppm	15	<1	60
Cu, ppm	1.8	0.2	5

^{a)}C, H, N, S analysis normalized to 100%

^{b)}As determined with n-pentane

용매회수부로 구분할 수 있다.

장치구성으로 용매공급부는 고압용 계량펌프(Milton Roy, M/N: MB1-M32-PO51)를 이용하여 n-pentane 용매를 용매저장조(내부용량: 500 cc)에 가압 공급한 후 가압된 n-pentane은 전방 압력 조절기(Tescom, M/N: 26-1024-24)를 이용하여 일정한 압력으로 용매 추출부에 공급하였다. 이때 용매 저장조의 압력은 HIP Gauge (Ashcroft, M/N: 4.5PG10)로 측정하였으며, 전방 압력 조절기와 Autoclave 사이에 check valve(HIP, M/N: 30-41HF4-T)를 설치하여 갑작스런 압력 변동에 따른 Autoclave의 감압잔사유의 역류를 방지하였다. 용매추출부는 500 cc 부피의 Autoclave(Autoclave Engineers, M/N: AE005AS29 AE, free volume: 448 cc)를 주반응장치로 사용하였다. Autoclave는 온도 649°C 에서 압력 1,337bar까지 조업이 가능하며, 외부에 magnetic stirrer가 부착되어 고압에서 조업이 가능하다. 추출장치의

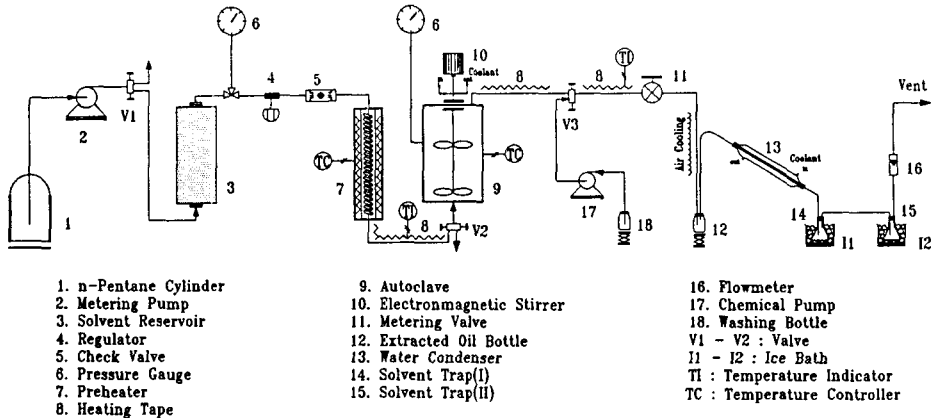


Fig. 1. Experimental apparatus

온도는 반응기 외부에 3개의 히터를 부착한 후 PID 온도조절기(Woojin, M/N : REX-C₁₀₀₀)를 이용하여 조절 하였으며, 압력은 Heise Gauge(M/N : CMM 104951)를 이용하여 측정하였다. 이 때 시스템의 온도는 ± 0.5℃ 로 조절되었으며, 압력은 ± 1 bar의 범위내에서 조절이 가능하였다. 용매회수부는 metering valve(HIP, M/N : 30-11HF4-HT-V)를 이용하여 가압된 용매와 용질을 대기압으로 감압하여 추출한 후 추출된 오일 및 용매를 일차 및 이차 bottle에 응축시켜 회수하였다. Metering valve를 통과함에 따라 발생하는 막힘 현상을 방지하기 위해 heating tape(Thermolyne, M/N : TAX37)를 이용하여 metering valve를 200℃ 이상으로 가열하였다.

2-3. 실험방법

감압잔사유 100g을 정량하여 Autoclave에 넣은 후 로와 반응기와 설정온도에 이르도록 가열하였다. 가열 하는 동안 계량펌프를 이용하여 n-pentane 용매를 용매 저장조에 210bar정도로 가압된 상태로 저장하였다. 반응기가 설정된 온도에 이르면 서서히 압력 조절기를 조절하여 반응기 내의 압력을 올려준다. 설정된 온도 및 압력에 도달되면 metering valve를 서서히 열다가 일정한 유량에 도달하면 미세한 조절을 하여 유량을 조절한다. 이 때 고압의 추출물과 용매를 대기압으로 추출함에 따라 metering valve 내에서 J-T효과[5]에 의한 icing의 생성에 따른 막힘현상을 제거하기 위하여 heating tape를 이용하여 metering valve의 온도를 200℃로 유지하였다. 작업은 1시간 동안 유출된 용매 및 추출된 오일의 양을 측정하였다. 추출물 중 용매는 30℃의 열풍으로 3~4시간 가열 후 상온에서 1일을 방치하여 완전히 날려 보낸 후 순수한 오일성분만 정량 하였다. 실험이 끝날 때마다 methylene chloride 용매를

사용하여 반응기의 이물질을 제거하는 한편 chemical pump를 이용하여 metering valve를 세척하였다.

3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 감압잔사유 중 다량 함유되어 있는 고가의 유분을 최대한 이용하기 위하여 n-pentane의 임계상태(196.6℃, 33.3 bar)이상인 초임계 영역에서 감압잔사유로부터 탈아스팔트오일을 추출하기 위한 실험을 수행하였다. 추출실험은 온도, 압력의 변화에 따른 추출되는 오일의 양을 조사하기 위하여, 온도범위는 210, 230, 250℃, 압력범위는 42 bar, 80 bar 영역(80, 83 bar), 120 bar 영역(119, 122 bar)에서 수행하였다.

3-1. 추출수율에 대한 용매유량의 영향

n-pentane 용매는 석유잔사유에 대한 용해도가 매우 높아 반응속 장치를 이용한 추출실험시 추출시간이 경과함에 따라 급격한 추출수율 감소가 일어난다. 따라서 추출수율 감소는 용매 유량에 영향을 미치기 때문에 시간에 따른 용매 유량은 일정하지 않다. 그러므로 본 연구의 실험 전에 용매 유량에 대한 추출수율을 조사하기 위하여 감압잔사유와 성상이 유사한 (주)유공이 상압잔사유를 시료로 하여 추출실험을 수행하였다. Fig. 2는 210℃, 79 bar에서 용매 유량을 20.9, 30.0, 51.8 g/hr로 변화시키면서 추출실험을 수행한 결과로 용매 유량이 20.9~51.8 g/hr 영역에서는 단위 용매 당 일정한 추출수율을 보이고 있으므로 본 연구의 추출실험도 이와 같은 용매 유량에 해당되는 35.6~42.4 g/hr 영역에서 수행하였다.

3-2. 추출수율에 대한 온도 · 압력의 영향

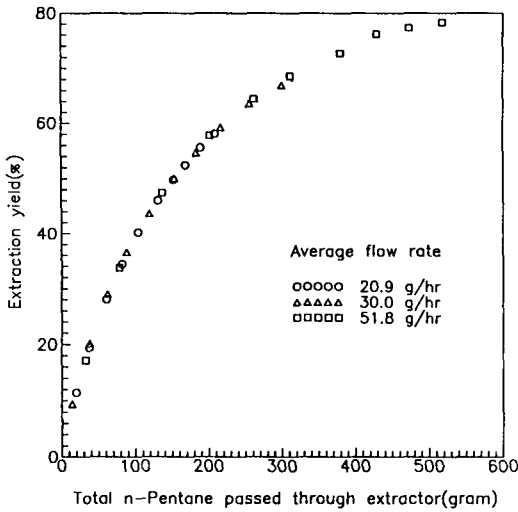


Fig. 2. The extraction yield of atmospheric residue (100 g input) as a function of average flow rate at 210°C, 79 bar

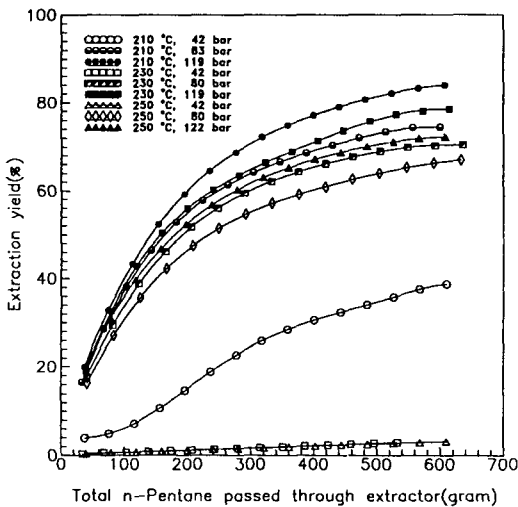


Fig. 3. The extraction yield of vacuum residue at various experimental conditions

본 연구의 조업영역인 온도 210~250°C, 압력 42~122 bar 영역에서 감압잔사유의 추출수율에 미치는 온도와 압력의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서는 15 시간 동안 누적된 소비용매(cumulative solvent)에 대한 누적된 추출유(cumulative oil)로 나타내었다. 이때 누적된 소비용매는 시간 당 반응기 내에서 유출된 용매를 계속적으로 합한 무게양으로, 누적된 추출유는 시간 당 반응기 내에서 추출된 오일을 계속적으로 합한 무게양으로 계산하였으며, 이에 따라 추출수율(extraction yield)은 다음과 같이 정의하였다.

Table 3. Calculated density of n-pentane using BWR equation (Unit: g/cm³)

Temp.(°C)	210	230	250
Pressure(bar)			
42	0.2226	0.1345	0.1081
80	-	0.3426	0.2876
83	0.4005	-	-
119	0.4362	0.4031	-
122	-	-	0.3710

tion yield)은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{추출수율} = \frac{\text{단위 시간 당 추출된 오일의 양(g)}}{\text{단위 시간 당 소비된 n-pentane 양(g)}}$$

일정한 온도에서 감압잔사유의 추출수율에 미치는 압력의 영향으로 210°C 에서 압력의 상승에 따라 급격한 추출수율 증가를 보이고 있으며 230°C 와 250°C 에서도 유사한 경향을 보이고 있다. 일반적으로 초임계 유체는 종래의 용매 추출공정에 비해 추출수율을 증가시키는 요인[6]으로 밀도, 점도, 확산계수와 같은 물리적 특성의 변화로 나타낼 수 있으나, Hwang[7]은 CO₂와 프로판 용매를 이용하여 paraffinic crude oil, bitumen-derived liquid 및 native Whiterocks bitumen과 같은 중질유분으로부터 경질유분을 추출함에 있어 초임계상태에서의 추출수율은 용매의 밀도에 크게 좌우됨을 보이고 있다. 즉, 용매의 밀도 증가는 추출상의 용질의 분자와 작용할 확률을 증가시켜 용해도를 증가시키기 때문이다[8]. 따라서 본 연구에서도 중질유분인 감압잔사유의 추출수율은 n-pentane의 밀도에 크게 좌우된다고 판단되어 추출수율을 예측하기 위하여 BWR 상태방정식[9]을 이용하여 n-pentane 용매의 밀도를 계산하여 Table 3에 나타내었다. 이에 따라 일정한 온도에서 압력이 증가함에 따른 추출수율은 42 bar에서 80 bar 영역으로 압력이 증가시 80 bar 영역에서 120 bar 영역으로 압력이 증가할 때보다 급격한 추출수율 증가를 보이고 있는데, 이는 Table 3에서 보는 바와 같이 n-pentane 용매의 밀도 증가폭은 80 bar 영역에서 120 bar 영역으로 압력이 증가할 때보다 42 bar에서 80 bar 영역으로 압력이 증가시 2~5배 증가하기 때문이라 판단된다.

일정한 또는 비슷한 압력에서 감압잔사유의 추출수율에 미치는 온도와 영향으로 42 bar에서 온도증가에 따른 추출수율은 온도가 증가함에 따라 급격한 감소를 보이고 있으나, 230°C 및 250°C에서는 거의 추출되는 오일이 없음을 보이고 있다. 이와 같이 추출수율이 큰 차이를 보이고 있는 조업영역에서는 감압잔사유에 포

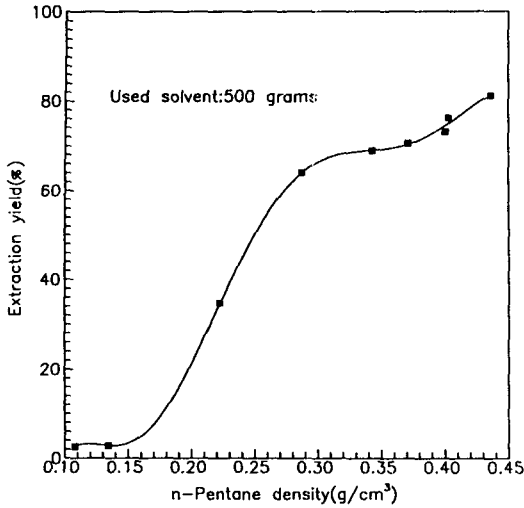


Fig. 4. The extraction yield of vacuum residue as a function of n-pentane density

함하고 있는 그룹 화합물 중 유용한 성분을 선택적으로 추출할 수 있는 동시에 추출물로부터 용매를 효과적으로 분리할 수 있다[10]. 또한 80 bar 영역 및 120 bar 영역에서 온도증가에 따른 추출수율은 온도가 증가함에 따라 큰 차이가 없음을 보이고 있다. 이와 같은 현상은 Table 3에서 보는 바와 같이 42 bar에서 온도가 증가할 때 80 bar 영역 및 120 bar 영역에서보다 용매의 밀도 감소폭이 큰 차이를 보이기 때문이라 판단된다. 또한 42 bar에서 230℃ 및 250℃ 시 매우 낮은 추출수율을 보이고 있는데 이는 밀도가 매우 낮은 동시에 밀도 변화폭이 작기 때문이라 판단되었다.

조업조건에서 n-pentane의 밀도와 추출수율과의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서는 소비된 용매에 따른 추출수율을 다항식(polynomial)으로 계산한 후 500 g의 n-pentane을 소비하였을 때의 추출수율을 n-pentane의 밀도항의 함수로 나타내었다. 추출수율은 n-pentane의 밀도 증가에 따라 증가함을 보이고 있으며, 밀도가 0.27이상에서는 매우 높은 증가를 보이고 있으나, 0.15이하에서는 매우 낮은 수율을 보이고 있다.

3-3. 조업조건에 따른 추출유에 함유하고 있는 아스

팔텐, 금속 및 황성분의 함량

아스팔텐은 알킬 곁가지(alkyl side chain)와 나프텐 고리(naphthene ring)가 결합되어 있는 하나의 다환 방향족 핵(polycyclic aromatic nucleus)을 각각 가지고 있는 반복가교구조(cross-linked structure) 단위체들로 구성된 고분자 성분이며, 이러한 분자들이 서로 결합되어 입자 혹은 미셀과 같은 거대분자를 이루고 석유 잔사유에 존재한다[11]. 경질화 공정 중 열을 가하게 되면 아스팔텐은 코크스가 된 후 반응기에 고착되면서 단일작용을 하게 되어 가열량을 증가시키게 하고 이로써 국부 가열이 일어나 결국에는 가열로 인하여 더욱 많은 코크스가 생성될 수 있다. 따라서 감압잔사유 중 아스팔텐을 적절히 분리하면 고품질의 석유제품으로 이용할 수 있다.

실험영역에서 조업조건에 따른 추출유 중 아스팔텐의 함량을 Table 4에 나타내고 있다. 이때 추출유 중 아스팔텐의 함량은 15 시간 동안 추출된 오일 중에 함유된 함량으로 나타내었는데, 이는 15시간 이후에 추출된 오일은 추출량이 매우 적어 추출유 중 총 아스팔텐의 함량에 영향을 미치지 않기 때문이다. 추출유 중 아스팔텐 함량은 감압잔사유의 추출수율과 비례함을 보이고 있다. 즉, 압력이 높고, 온도가 낮을수록 아스팔텐 함량은 증가한다. 추출유는 42 bar에서 온도의 증가에 따라 1.02 wt%이하의 고급유를 얻을 수 있었다.

일반적으로 잔사유 중 함유하고 있는 미량의 중금속은 대부분 유기금속화합물인 포피린(porphyrin)착물로 존재하며 일부는 free metal로 존재한다. 잔사유 중 다량이 함유되어 있는 바나듐 및 니켈과 같은 금속성분은 촉매에 존재하던 활성점을 피독시킴으로써 촉매의 비활성화[12]를 야기시킨다. 잔사유 중에 함유되어 있는 황은 대부분은 thiophene 형태의 화합물로서 황과 탄소가 단일결합으로 된 heterocyclic ring을 이루고 있다. 증류유 중 황성분이 존재하게 되면 연소시 배출되는 유황산화물이 대기 중에 존재하여 인체에 지대한 영향을 미칠 뿐만 아니라 수분과 결합하여 산성비를 만든다.

본 연구에서 시료로 사용된 감압잔사유에는 Table 2에서 보는 바와 같이 금속성분으로 V, Ni이 가장 많이 함유되어 있어 추출유 중 금속 제거율(탈금속화, demetallization)을 V, Ni의 변화로, 황성분은 C, H, N, S을

Table 4. The asphaltene contents for extracted oil from vacuum residue at experimental conditions

Variable	210℃			230℃			250℃		
	42 bar	83 bar	119 bar	42 bar	80 bar	119 bar	42 bar	80 bar	122 bar
Asphaltene contents, wt%	1.02	3.31	5.46	0.38	2.16	4.28	0.31	1.71	3.17

Table 5. The metal complex and sulfur contents for extracted oil from vacuum residue

Variables	210°C		230°C		250°C	
	83 bar	119 bar	80 bar	119 bar	80 bar	122 bar
V, ppm	66	90	52	89	46	71
Ni, ppm	28	38	22	37	19	30
S ^{a)} , wt%	3.86	4.09	3.77	3.99	3.62	3.97
Demetallization(V), wt%	73.91	60.87	77.39	61.30	80.00	69.13
Demetallization(Ni), wt%	65.00	52.50	72.50	53.25	76.25	62.50
Demetallization(V+Ni), wt%	69.68	58.71	76.13	59.35	79.03	67.42
Desulfurization, wt%	14.41	9.31	16.41	11.53	19.73	11.97

^{a)}C, H, N, S analysis normalized to 100%

$$\text{탈금속화} = \frac{\text{원료시료 단위 무게 당 V+Ni의 함량(ppm)} - \text{추출유 단위 무게 당 V+Ni의 함량(ppm)}}{\text{원료시료 단위 무게 당 V+Ni의 함량(ppm)}}$$

100 wt%로 계산 후 황 제거율(탈황화, desulfurization)을 나타내었다. 이때 추출유의 탈금속화는 다음과 같이 정의하였으며, 황 제거율도 아래와 같이 정의에 의하여 계산하였다.

추출유 중 함유하고 있는 금속성분 및 황성분의 함량과 제거율을 Table 5에 나타내었다. 금속성분 제거율은 추출유 중 바나듐과 니켈의 함량과 감압잔사유 중 바나듐과 니켈 함량의 비로 계산하였다. 실험영역에서 금속 및 황 제거율은 n-pentane 용매의 밀도가 증가함에 따라 낮아지는데, 이는 n-pentane 용매의 밀도의 증가는 감압잔사유에 대한 용해도를 증가시켜 금속, 황성분들과 같은 불순물을 포함하고 있는 고분자 화합물을 많이 추출하기 때문이다. 추출유 중 금속 제거율은 58~79 wt%로 높은 제거율을 보이고 있으나, 상대적으로 황 제거율은 9~19 wt%로 낮은 제거율을 보이고 있는데, 이는 Table 2에 나타나듯이 감압잔사유 중 금속성분은 몰텐에 21.39%, 아스팔텐에 78.61%이며, 황성분은 몰텐에 70.73%, 아스팔텐에 29.27%를 포함하고 있는 것과 같이 금속성분은 아스팔텐에 대부분 함유하고 있으나 황성분은 몰텐(수지+오일)성분에 대부분 함유하고 있기 때문이다. 즉, n-pentane 용매를 이용한 감압잔사유로부터 탈아스팔트오일 추출은 감압잔사유 중 아스팔텐성분을 제거한 몰텐성분을 추출하기 때문이다. n-pentane 용매를 이용하여 감압잔사유로부터 추출된 탈아스팔트오일은 윤활기유 및 유동축매공정을 거친 다음 경질유를 생산할 수 있다.

4. 결 론

반연속장치를 이용하여 감압잔사유로부터 탈아스팔

트오일을 추출하기 위하여 초임계 n-pentane 용매를 사용하였다. 감압잔사유의 추출수율에 미치는 온도 및 압력의 영향을 조사하기 위하여 조업온도 210~250°C, 압력 42~122 bar에서 추출실험한 결과, 실험범위에서 추출수율은 압력이 높을수록, 온도가 임계온도에 근접할수록 증가함을 보이고 있다. 이는 초임계 영역에서 물리적 특성의 변화 중 밀도의 영향에 의해 좌우됨을 보이고 있다. 또한 추출수율은 42 bar에서 온도의 변화에 따라 급격한 차이를 보이고 있다. 이와 같은 현상을 이용하면 감압잔사유로부터 탈아스팔트오일을 추출할 수 있는 조업조건으로 이용할 수 있다. 추출실험 후 추출유를 분석한 결과, 아스팔텐 함량은 추출수율이 증가함에 따라 증가함을 보이고 있다.

참고문헌

1. Crude Oil Assay Handbook, HPI Consultants Inc., Austin (1987).
2. 川眞田直之 : 케미칼엔지니어링, 43 (1985).
3. Tai, W. P., Cotton, F. O., Stiring, K. Q. and Brinkman, D. W. : U. S. Department of Energy, September (1985).
4. Wallace, D., Henry, D., Pongar, K. and Zimmerman, D. : Fuel, 66, 44 (1987).
5. 백일현, 이금배 : 화학공업과 기술, 8 (2), 68 (1990).
6. Paulaitis, M. E., Krukonis, V. J. and Reid, R. C. : Rev. Chem. Eng., 1, 179 (1983).
7. Hwang, J. : Ph. D. Dissertation, University of Utah (1992).
8. 이병철, 김재덕, 황경엽, 이윤용 : 화학공학, 27 (4), 522 (1989).

9. Starling, K. E. : "Fluid thermodynamic properties for light petroleum systems", Gulf Publishing Co., Houston, Texas, USA (1973).
10. Leonard, R. E. : U. S. Pat 4,290,880 (1981).
11. 이득기, 이인철 : 에너지 R&D, 14 (1), 61 (1992).
12. Tamm, P. W., Hamsberger, H. F. and Bridge, A. G. : Ind. Chem. Process Des. Dev., 20, 262 (1981).