

## 대두유로부터 불포화 지방산의 초임계 유체 추출

김부웅 · 강원석

부산대학교 공과대학 화학공학과  
(1992년 3월 23일 접수, 1992년 10월 17일 채택)

### Supercritical Fluid Extraction of Unsaturated Fatty Acids from Soybean Oil

Bu-Ung Kim and Uon-Sog Kang

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*  
(Received 23 March 1992; accepted 17 October 1992)

#### 요 약

대두유에 포함되어 있는 대표적 불포화 지방산인 oleic, linoleic 및 linolenic acid를 선택적으로 분리하기 위한 기초 자료를 얻기 위하여 실리카 겔에 함침시킨 한 모델 용액을 초임계 이산화탄소 및 entrainer를 포함하는 초임계 이산화탄소로 추출하였다. Benzene과 ethylacetate는 oleic acid를 선택적으로 추출하는 유망한 entrainer로 밝혀졌으며 그 효과는 GC에 의한 친화력 평가 결과와 잘 일치하였다.

**Abstract**—The objective of this work is to obtain the basic data for the selective extraction of unsaturated fatty acids from soybean oil. A model mixture containing oleic, linoleic, and linolenic acid supported on silica gel was extracted with supercritical carbon dioxide and supercritical carbon dioxide plus an entrainer. It was found that benzene and ethylacetate were promising entrainers for separating oleic acid and the effect of these entrainers was in accordance with the result predicted by GC affinity test.

#### 1. 서 론

대두유는 대략 85%의 불포화 지방산, 14%의 포화 지방산 및 기타의 미량성분으로 구성되는 혼합물이다. 불포화 지방산은 대략 linoleic acid 65%, oleic acid 26% 및 linolenic acid 9%로 구성된다[1].

대두유는 식용유로 주로 이용되나 수소 첨가에 의하여 마가린이나 쇼트닝의 제조에도 활용된다. 공업적으로는 alkyd 수지 제조, polyvinyl chloride의 안정제로 사용되는 soya oil epoxide 제조, stearic acid 제조 및 dimer acid의 제조에도 이용된다.

대두유는 불포화 지방산의 함량이 높기 때문에 대두유에서 불포화 지방산 각각을 선택적으로 분리하게 되면 대두유의 부가가치를 매우 높게 된다.

대두유의 대표적 불포화 지방산인 oleic acid, linoleic acid 및 linolenic acid는 분자량, 밀도, 비등점 및 굴절률 등의 물리적 성질이 모두 비슷할 뿐만 아니라 화학적 성질도 유사하여 분리가 매우 어렵다.

종래의 분리법에는 결정화, urea fractionation, 증류 및 흡착에 의한 분리법 등이 있으며 고순도 분리에는 이들 분리법이 복합적으로 이용되기도 한다[2].

특허와 보문 등에서 주목을 끌고 있는 초임계 유체

Table 1. Composition of untreated soybean oil

Fatty acid	Composition(wt%)
Palmitic acid[C <sub>16:0</sub> ]	1.33
Stearic acid[C <sub>18:0</sub> ]	0.18
Oleic acid[C <sub>18:1</sub> ]	31.04
Linoleic acid[C <sub>18:2</sub> ]	58.84
Linolenic acid[C <sub>18:3</sub> ]	8.61

Carbon number: double bond number

추출법이 불포화 지방산 분리에도 응용되고 있다. Iku-shima 등[3, 4]은 초임계 이산화탄소를 사용하여 oleic, linoleic 및 linolenic acid methyl ester의 혼합물을 분리하는 연구를 하였다. 분리도를 더욱 향상시키기 위하여 추출조를 나온 추출물이 별도의 충전층을 통과하도록 하였으며 또한 여러 종류의 entrainer를 사용하여 linoleic acid methyl ester의 농도를 2배까지 그리고 linolenic acid methyl ester의 농도를 3배 가까이 농축할 수 있었다. Suzuki 등[5]은 초임계 이산화탄소를 요소 부가의 용매로 사용하는 방법을 고안하여 정어리 기름을 mono-ester화 시킨 원료로부터 oleic acid를 농축시킬 수 있음을 보였다.

본 연구는 대두유 속에 들어있는 불포화 지방산의 선택적 추출을 위한 기초 연구로서 한 모델 용액을 실리카 겔에 함침시킨 상태에서 추출하였다. 함침의 목적은 소형 추출관에서 피추출물의 범람을 방지하고 피추출물과 초임계 유체사이의 접촉을 좋게 하며 또한 다공질인 실리카 겔과 각 불포화 지방산 사이의 친화력의 차이에 의한 분리의 가능성을 기대함에 있다. 본 연구에서는 이 방법이 불포화 지방산의 선택적 추출에 미치는 영향에 대하여 알아보며 아울러 몇 종류의 entrainer의 영향에 대하여도 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

본 연구에 사용된 불포화 지방산 혼합물은 동방 기술 연구소로부터 제공받은 것으로 그 조성은 Table 1과 같다. 액화 이산화탄소는 공업용을 더 이상 정제하지 않고 사용하였다.

Entrainer로 사용된 용매는 모두 GR급이며 실리카 겔은 세공 크기 150 Å로서 100/60메시인 Aldrich사의 제품이다.

### 2-2. 실험장치

초임계 유체 추출 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 장치는 용매 공급부, 가압부, 추출기 및 회수조로 구성

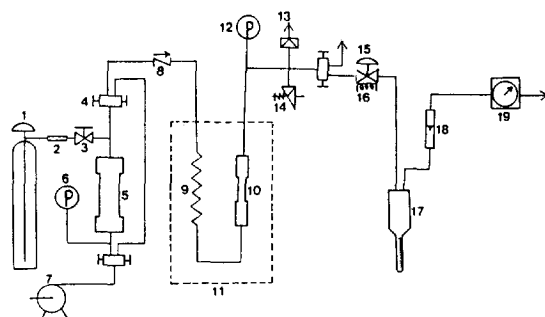


Fig. 1. Flow diagram of supercritical fluid extraction apparatus.

- |                             |                                  |
|-----------------------------|----------------------------------|
| 1. CO <sub>2</sub> cylinder | 12. Heise high pressure gauge    |
| 2. Line filter              | 13. Rupture disk                 |
| 3. High pressure valve      | 14. Back pressure regulator      |
| 4. 3 Way 2 stem valve       | 15. Micro control metering valve |
| 5. Solvent reservoir        | 16. Heating band                 |
| 6. High pressure gauge      | 17. Separator/collector          |
| 7. Duplex mini pump         | 18. Rotameter                    |
| 8. Ball check valve         | 19. Wet gas meter                |
| 9. Preheater                |                                  |
| 10. Extractor               |                                  |
| 11. Water bath              |                                  |

된다.

연결은 스테인레스 강 316 재질로 103.4 MPa까지 사용할 수 있는 외경 1/16"와 1/8"관으로 하였다. 관 이음쇠와 밸브는 103.4 MPa까지 사용할 수 있는 High Pressure Equipment사의 제품을 사용하였다.

용매 저장조와 추출기는 스테인레스 강 316 재질로 직접 제작한 것이며 한계 사용 압력은 68.9 MPa이다. 회수조는 경질 유리로 가공 제작하였다.

이산화탄소는 사이폰 관이 설치된 실린더로부터 액체 상태로 공급하였다. 이물질의 유입을 막기 위하여 line filter(Nupro F series, 20 μ)를 설치하였다. 용매 저장조는 내경 43 mm, 외경 80 mm 그리고 부피는 300 ml이며 내부에 피스톤이 장착되어 있다. 저장조의 아래에 받침대를 설치하여 회전시킬 수 있도록 하였다. 용매는 외경 1/8", 길이 5 m의 관으로 된 코일을 통과하여 추출조에 도입되도록 하여 코일이 용매의 예열기 역할을 하도록 하였다. 추출관으로부터 용매의 역류를 막기 위하여 코일 끝부분에 ball check 밸브(HIP 15-41-AF2)를 설치하였다.

용매는 저장조를 가압하는 방법으로 압축하였으며 저장조의 가압은 물을 매체로 하였다. 압축용 펌프는 한계 사용 압력이 41.4 MPa이며 유량 범위가 46-920 ml/hr인 Miton Roy사의 duplex model의 mini pump를 사용하

였다. Line filter(Nupro F series, 20  $\mu$ )를 펌프 입구 쪽에 설치하여 이물질이 펌프의 흡입 ball check 밸브에 유입되지 않도록 하였다.

추출기는 내경 8 mm, 외경 16 mm, 부피 5 ml인 고압용 micro reactor이며 sleeve를 가공하여 공간을 만들고 여기에 외경 9.5 mm, 두께 1 mm 그리고 세공 크기가 2  $\mu$ 인 HPLC용 금속 여과기를 삽입하였다. 여과기는 추출 시료를 지지할 뿐만 아니라 하부의 것은 초임계 유체를 분산시키는 역할을 하도록 하였다.

회수조는 Kuderna-Danish 농축기를 변형한 것으로 상부와 하부는 연마 유리 결합으로 연결하였다. 상부는 내경 약 5 cm, 길이 약 5 cm, 부피 약 90 ml로서 분리 용이며 하부는 부피 약 6 ml의 눈금이 달린 원심 분리기용 원형형 시험관으로 시료 채취시 쉽게 분리되도록 하였다.

추출기의 출구 부근에는 역압 조절기와 파열판을 설치하여 압력의 과도한 상승을 방지하는 안전 장치의 역할을 하도록 하였다. 역압 조절기는 Tescom사의 model 2600-1720으로서 1.4-103.4 MPa범위에서  $\pm 1\%$ 의 정밀도를 갖는 것이며 파열판은 High Pressure Equipment사의 model 15-63 AF2를 사용하였다.

회수조를 지나면서 팽창된 이산화탄소는 로타미터를 지나 가스 유량계(Sinagana model W-NK-0.5)를 통과하여 대기속으로 방출되었다.

## 2-3. 실험방법

### 2-3-1. 추출 시료의 조제

실리카 겔 무게의 50%에 해당하는 대두유를 적당량의 chloroform에 녹인 용액을 chloroform 증기를 미리 흡착시킨 실리카 겔에 섞은 다음, 용제를 60°C 부근에서 서서히 증발시켜 용제의 냄새가 감지되지 않는 상태까지 건조시켜 추출 시료를 조제하였다.

추출기에 충전하기 전에 60°C의 진공 장치 속에서  $10^{-3}$  mmHg가 될 때까지 약 3시간 동안 chloroform을 탈착시켰다.

### 2-3-2. 추출 실험

추출기에 모형 용액을 실리카 겔에 함침시킨 시료 3.5 g을 충전한 다음, 장치 전체에 진공을 걸어서 추출기와 모든 연결 튜빙을 진공 상태로 만들고 이어서 장치의 내부를 이산화탄소로 채운다. 이 때 용매 저장조는 압축 상태가 되도록 한다. Entrainer를 사용하는 경우에는 용매 저장조를 회전시켜 entrainer와 이산화탄소가 잘 혼합되도록 한다.

물 중탕에는 냉동 항온조(Yamato model BL-31)로부터 항온수가 순환되도록 하였으며 추출 압력은 한 눈금이 5 psi이며 7,500 psi까지 표시된 Bourdon형 압

력계(Heise model CMM)로서 읽었다. 압력은 micro control metering 밸브와 mini pump의 stroke로써  $\pm 10$  psi까지 조절하였다. Micro control metering 밸브는 413.6 MPa용인 High Pressure Equipment사의 model 60-11 HF2-V이다. 감압시 micro control metering 밸브 주위가 냉각되어 튜빙이 막히는 것을 방지하기 위하여 밸브 주위를 heating 밴드로 가열하였다.

용매 저장조의 사용으로 다음과 같은 이점이 있었다.

(1) Mini pump의 맥동을 감소시킨다.

(2) 추출기에 도입되기 전에 용매를 초임계 상태로 만들 수 있다.

(3) Entrainer를 사용하는 경우, 일정한 농도의 혼합 용매를 쉽게 만들 수 있다.

(4) 회전시켜 entrainer와 이산화탄소의 혼합을 용이하게 할 수 있다.

(5) 간접 압축이므로 초임계 유체가 mini pump를 통과하지 않아도 된다.

(6) 이산화탄소의 펌핑을 위한 별도의 냉각기를 필요로 하지 않는다.

일정한 온도, 압력하에서 일정한 시간 동안 추출한 다음에 micro control metering 밸브를 열어서 추출물이 회수조에서 상압으로 감압되면서 이산화탄소와 추출유가 분리되도록 하였다. 액체 상태로 분리되어 회수조의 하부에 모인 액체로부터 조성 분석용 시료를 얻었다.

추출액을 methyl ester 유도체로 만들어서 가스크로마토그래프로 분석하였다[6]. 벤젠 2 ml를 10 ml 부피의 플라스틱의 나사 뚜껑이 달린 유리 반응 용기속에 넣고 여기에 시료 약 10 mg과 BF<sub>3</sub>-methanol(12 wt%)용액 2 ml를 넣고 밀봉한 다음, 끓는 물속에서 3분간 잘 흔들어 반응시킨다. 증류수 약 1 ml를 주입하여 반응을 중지시키고 약 15분간 방치하면 벤젠층과 수용액의 2층으로 분리된다. 벤젠층에서 분석용 시료를 취하였다. 가스크로마토그래프의 정지상은 100/120메시의 Supelco-port충진재에 DEGS를 담지시킨 Supelco사의 제품을 사용하였다. 컬럼은 내경 2 mm, 길이 6 ft인 유리관을 사용하였다. 컬럼의 입구와 출구에서 유리 지방산의 흡착을 방지하기 위하여 통상 사용되는 실란 처리 유리솜 대신에 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)처리된 유리솜을 사용하였다. Tracor사의 model 550 가스크로마토그래프를 사용하였으며 컬럼 온도 104°C, 검출기로서 FID를 사용하였다. 면적 %를 정량용 표준 물질(Supelco사의 GLC-10 standard mix)로부터 구한 response factor로 보정한 것을 지방산으로 환산하여 무게 %로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 추출 시간

**Table 2. Compositions of extracts with supercritical CO<sub>2</sub> at 35°C and 13.8 MPa**

Time (min)	Composition(wt%)			
	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>	others
20	34.94	57.48	5.54	2.04
40	33.92	60.21	4.93	0.94
60	36.13	56.61	6.51	0.75
80	36.68	57.38	5.51	0.43

C<sub>carbon number: double bond number</sub>

추출 평형에 도달하는 시간을 알아보기 위하여 35°C, 13.8 MPa에서 시간변화에 따라 시료를 얻어 가스크로마토그래프로 분석하였다. 매 실험마다 추출 시료를 새로이 충전하였다.

분석 결과는 Table 2와 같다. 미량 물질은 palmitic acid와 stearic acid의 혼합물이다. 이 결과는 35°C, 13.8 MPa에서 추출은 60분 이후에 거의 일정한 조성에 도달하며 추출전 대두유의 조성인 oleic acid(C<sub>18:1</sub>) 31.04%, linoleic acid(C<sub>18:2</sub>) 58.84% 및 linolenic acid(C<sub>18:3</sub>) 8.61%와 비교하면 oleic acid의 농도는 평균 4% 증가하였으나 linoleic acid와 linolenic acid는 조금씩 감소하고 있다.

실리카 겔에 함침시키지 않고 유리 섬유에 함침시켜 행한 실험에서 oleic, linoleic 및 linolenic acid의 조성이 추출 전 시료의 조성고 거의 일치하는 점으로 미루어 보면 35°C, 13.8 MPa의 추출 조건에서는 불포화 지방산의 추출에 대한 선택성은 작은 것으로 판단된다. 이후의 실험에서 시료채취는 60분 이후의 것으로 하였다.

### 3-2. 추출 조건

추출 온도는 25°C와 35°C로 하고 추출 압력은 13.8, 20.7 및 27.6 MPa로 하였다. 이산화탄소의 임계 온도가 31.1°C이기 때문에 추출 온도 25°C는 임계 온도 이하이다. 이산화탄소만을 용매로 사용하여 추출 온도 25°C에서 압력 변화에 따른 추출물의 조성 변화를 조사한 결과는 Table 3과 같다.

Table 3은 25°C에서는 13.8-27.6 MPa의 압력 변화에도 조성 변화가 거의 없음을 보여준다. 추출 전 시료의 조성고 비교해 보면 oleic acid의 농도는 10% 정도 증가하나 linoleic acid와 linolenic acid는 5% 이내의 감소를 보여준다.

Table 4는 이산화탄소를 용매로 사용하여 추출 온도 35°C에서 압력을 변화시킨 결과이다. 추출 온도 35°C에서 압력을 변화시킨 결과는 25°C의 결과와 비교하여 큰 차이는 없지만 35°C에서는 추출 압력이 20.7 MPa일 때 조성 변화가 약간 큼을 보여준다.

**Table 3. Compositions of extracts with supercritical CO<sub>2</sub> at 25°C**

Pressure (MPa)	Composition(wt%)			
	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>	others
13.8	41.20	53.30	4.32	1.18
20.7	42.49	52.24	3.63	1.64
27.6	42.58	51.44	3.85	2.13

C<sub>carbon number: double bond number</sub>**Table 4. Compositions of extracts with supercritical CO<sub>2</sub> at 35°C**

Pressure (MPa)	Composition(wt%)			
	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>	others
13.8	36.69	57.38	5.51	0.42
20.7	43.62	51.41	4.04	0.93
27.6	39.60	54.82	4.46	1.12

C<sub>carbon number: double bond number</sub>**Table 5. Compositions of extracts with supercritical CO<sub>2</sub>-alkane series entrainer system at 35°C and 20.7 MPa**

CO <sub>2</sub> -Entrainer	Composition(wt%)			
	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>	others
CO <sub>2</sub> -n Pentane	30.72	62.20	6.98	0.10
CO <sub>2</sub> -n Hexane	33.48	57.84	6.12	2.56
CO <sub>2</sub> -n Heptane	48.10	44.96	1.77	5.17
CO <sub>2</sub> -n Octane	80.45	12.24	-	7.31

C<sub>carbon number: double bond number</sub>

### 3-3. Entrainer의 효과

Entrainer로 사용된 물질은 alkane계열의 n-pentane, n-hexane, n-heptane 및 n-octane과 aromatic 계열의 benzene과 toluene을 사용하였다. 그리고 ketone류인 acetone과 ester인 ethylacetate를 사용하였다.

Entrainer의 조성은 무게로 4%가 되도록 하였다. 용매 저장조의 부피가 일정하기 때문에 먼저 액상의 entrainer 일정량을 mini pump를 사용하여 저장조에 주입하고 나머지를 이산화탄소로 채웠다. 용매를 추출기에 주입하기 전에 저장조를 물로써 가압한 다음 저장조를 회전시켜 이산화탄소와 entrainer가 잘 혼합되도록 하였다.

Entrainer로서 alkane계열의 용매를 사용한 경우의 불포화 지방산의 조성은 Table 5와 같다.

Table 5의 결과는 entrainer로서 n-pentane과 n-hexane을 사용한 경우에는 추출전 모델 용액의 조성고 유사하며 n-heptane의 경우에는 linoleic acid와 linolenic acid의 농도가 감소하는 대신 oleic acid의 농도가 17%

**Table 6. Compositions of extracts with supercritical CO<sub>2</sub>-aromatic, ketone, and ester system at 35°C and 20.7 MPa**

CO <sub>2</sub> -Entrainer	Composition(wt%)			
	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>	others
CO <sub>2</sub> -Benzene	86.95	8.85	2.26	1.94
CO <sub>2</sub> -Ethylacetate	85.49	5.49	-	9.02
CO <sub>2</sub> -Toluene	79.50	11.35	1.51	7.64
CO <sub>2</sub> -Acetone	60.34	28.04	4.53	7.09

C<sub>carbon number</sub>, double bond number

증가하고 있다. n-Octane의 경우에는 linolenic acid는 검출되지 않고 linoleic acid는 12.24%로 농도가 감소하나 oleic acid의 농도는 80.45%로서 추출전 시료의 2.6배의 농도 증가를 보여준다.

Entrainer로 aromatic계열, ketone 및 ester를 사용한 경우의 결과는 Table 6과 같다. Table 6의 결과는 linoleic acid와 linolenic acid의 농도는 감소하고 oleic acid의 농도는 현저히 증가함을 보여준다. Acetone entrainer의 경우에는 linoleic acid의 농도가 현저히 감소하고 oleic acid의 농도는 1.9배 정도 농축되며 toluene의 경우에는 oleic acid가 2.6배 정도 농축됨을 보여준다.

Ethylacetate와 benzene을 entrainer로 사용한 경우에는 oleic acid의 농도가 각각 85.49%와 86.95%로 증가하고 있다. 따라서 ethylacetate와 benzene은 oleic acid를 선택적으로 추출 분리할 수 있는 유망한 entrainer임을 알 수 있다.

### 3-4. Entrainer와 oleic acid의 친화력

용매의 용질에 대한 친화력은 초임계 상태에서 용매의 용해 능력과 직접적인 관계가 있다.

Oleic acid의 선택적 추출에 미치는 entrainer의 영향이 acetone, toluene, n-octane, ethylacetate, benzene의 순서로 증가하는 사실이 entrainer와 oleic acid 사이의 친화력과 상관 관계가 있는지를 알아보기 위하여 크로마토그래피 기법을 응용하였다.

실리카 겔의 무게 40%에 해당하는 oleic acid(Shynyo Pure Chemicals, 1st grade)를 추출 시료 조제와 같은 방법으로 실리카 겔에 피복시켜 고정상을 만들고 이것을 내경 2 mm, 외경 3 mm, 길이 60 cm인 스테인레스 강의 튜빙에 충전시켰다.

컬럼 온도 80°C, 운반 기체인 질소의 유량 30 ml/min에서 FID를 사용한 실험 조건에서 entrainer로 사용된 물질에 대한 체류 시간은 acetone, toluene, n-octane, ethylacetate, benzene의 순서로 증가하였으며 acetone의 체류 시간을 기준으로 한 상대적 체류 시간은

toluene 1.05, n-octane 1.45, ethylacetate 2.25 및 benzene 2.36이었다.

일반적으로 상대적 체류 시간은 이동상과 고정상 사이의 친화력의 차이를 반영하는 것이기 때문에 oleic acid에 대한 친화력은 acetone, toluene, n-octane, ethylacetate, benzene의 순서로 증가하게 된다.

이 결과는 Tavana 등[7]이 약품의 원료인 griseofulvin과 digoxin을 추출하기 위하여 초임계 이산화탄소에 첨가할 entrainer를 16가지의 후보 용매 중에서 선택한 연구 결과와 잘 일치한다. 즉, 먼저 griseofulvin과 digoxin에 대한 후보 용매와의 친화력의 차이를 크로마토그래피 기법으로 구하고 이들 entrainer의 유용성을 초임계 유체 추출 실험으로 확인한 것이다.

## 4. 결 론

대두유에 포함되어 있는 대표적 불포화 지방산인 oleic, linoleic 및 linolenic acid를 선택적으로 분리할 목적으로 실리카 겔에 함침시킨 한 모델 용액을 25-35°C, 13.8-27.6 MPa에서 초임계 이산화탄소 및 entrainer를 포함하는 초임계 이산화탄소로서 추출한 실험에서 얻은 결과는 다음과 같다.

(1) 초임계 이산화탄소 단독으로는 최대 13%의 농도 변화를 가져온다.

(2) n-Pentane, n-hexane, n-heptane 및 n-octane을 entrainer로 사용하는 경우에 oleic acid에 대한 선택성은 entrainer의 분자량 증가와 함께 증가한다.

(3) Ethylacetate와 benzene은 oleic acid를 선택적으로 분리시킬 수 있는 유망한 entrainer이다.

(4) Oleic acid의 선택적 분리에 대한 entrainer의 영향은 이들 entrainer의 oleic acid에 대한 친화력의 크기로써 설명된다.

(5) Linoleic acid와 linolenic acid의 선택적 추출을 위해서는 흡착제 및 entrainer의 종류를 변화시켜 연구할 필요가 있다.

## 감 사

본 연구는 한국학술진흥재단과 농원문화재단의 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사한다.

## 참고문헌

1. Gunstone, F. D., Harwood, J. L. and Pardley: "The Lipid Handbook", Chapman & Hall, 171(1986).
2. Johnson, R. W. and Fritz, E.: "Fatty Acids in Indus-

- try", Marcel Dekker, 73(1989).
3. Ikushima, Y., Hatakeda, K., Ito, S., Saito, N., Asano, T. and Goto, T.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 818(1988).
  4. Ikushima, Y., Saito, N. and Goto, T.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1364(1989).
  5. 鈴木康夫, 今野政憲, 新井邦夫, 齊藤正三郎: 化學工學論文集, 第16卷 第1號, 38(1990).
  6. GC Bulletin 721 K, Supelco, Inc.(1989).
  7. Tavana, A., Chang, J., Randolph, A. D. and Rodriguez, N.: *AIChE J.*, **35**(4), 645(1989).