

활성탄에 대한 말토올리고당의 흡착평형

이재욱[†] · 정홍조 · 문 희* · 문일식**

서남대학교 화학공학과

*전남대학교 응용화학부

**순천대학교 화학공학과

(1999년 4월 9일 접수, 1999년 6월 22일 채택)

Adsorption Equilibria of Maltooligosaccharides on Activated Carbon

Jae Wook Lee[†], Heung Joe Jung, Hee Moon* and Il Shik Moon**

Department of Chemical Engineering, Seonam University, Namwon

*Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National University, Kwangju

**Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon

(Received 9 April 1999; accepted 22 June 1999)

요 약

수용액으로부터 용존하는 혼합 말토올리고당의 분리 및 순도를 향상시키기 위한 기초연구로서 국내산 활성탄에 대한 말토올리고당의 흡착평형을 다루었다. 활성탄에 대한 단일성분의 흡착등온식은 Langmuir, Freundlich 및 Sip식을 사용하여 나타내었고 다성분 흡착량은 확장된 Langmuir 등온식(extended Langmuir isotherm), 확장된 Langmuir-Freundlich 등온식(extended Langmuir-Freundlich isotherm) 및 이상용액이론(ideal adsorbed solution theory)을 사용하여 예측하였다.

Abstract – Adsorption equilibrium of maltooligosaccharides on activated carbon was studied as a separation and purification method for maltooligosaccharides dissolved in aqueous solutions. Single-species isotherms were represented by the Langmuir, Freundlich and Sips equations and multicomponent equilibria were predicted by extended Langmuir isotherm(ELI), extended Langmuir-Freundlich isotherm(ELFI), and ideal adsorbed solution theory(IASST).

Key words: Activated Carbon, Adsorption, Maltooligosaccharides, Multicomponent Equilibria

1. 서 론

α -Amylase(1,4- α -D-glucan glucanohyrolase EC 3.2.1.1)는 전분배의 α -1,4-glucosidic 결합을 가수분해하는 효소로서 다양한 미생물과 식물, 동물에 널리 분포되어 있으며 그중 내열성 균주에서 발견되는 내열성 α -amylase는 호화온도 이상에서도 역가를 유지하여 전분의 액화나 전분식품의 노화방지에 이용되고 있다[1].

최근에 설탕과 전분 및 유당 등을 원료로한 각종 올리고당이 개발되고 특정한 올리고당만을 선택적으로 생산하는 아밀라제(amyase)가 발견되면서 효소를 이용한 올리고당의 생산에 대한 관심이 높아지고 있으며 특정한 올리고당을 생산하는 아밀라제의 탐색도 활발히 진행되어 오고 있다. 올리고당 중에서 말토올리고당은 주로 전분을 가수분해하여 쉽게 얻을 수 있는 물질로서 글루코스가 α -1,4 글루코시드 결합으로 2-10개 연결된 당을 말한다. 이러한 말토올리고당은 설탕과 물리적인 성질이 매우 유사하고 감미도 비교적 흡사하기 때문에 설탕 대체물질로 사용되며 생리적인 특징이 달라서 건강에도 매우 유익하다. 또한 말토트리오스(maltotriose)-말토나노스(maltonanose)의

말토올리고당이 전분식품에 첨가되면 아밀로펙틴간의 회합을 방해하여 전분식품의 노화를 억제하는 효과가 있다[2]. 특히 당내에 존재하는 클루코스가 5개 연결된 말토펜타오스는 감미료로서 우수한 성질을 지니고 있어 식품첨가물 뿐 아니라 혈당이나 콜레스테롤의 상승을 억제한다든지 α -아밀라제 활성 측정을 위한 진단용 기질로 사용되는 등 의료분야에서 많은 응용분야가 기대되고 있는 고부가가치 소재이다. 최근 일본에서는 말토펜타오스나 말토펜사오스를 주성분으로 한 시럽을 개발하여 고가로 판매하고 있지만 국내에서 생산하여 시판하는 회사는 없는 실정이다. 이와 같은 제품을 얻기 위한 전체 생산비의 상당부분은 분리 및 정제과정에 달려있다. 일반적으로 당의 분리에는 이온교환수지가 주로 사용되지만 분리비용이 많이 소요되므로 값싼 분리방법의 개발이 요구되고 있는 실정이다. 따라서 값싼 활성탄을 이용한 다양한 말토올리고당의 흡착분리방법 개발은 경제적으로 의미가 있을 것으로 판단된다[3].

흡착장치의 성능예측 및 설계연구는 흡착평형과 흡착제 내부에서의 물질이동 및 흡착모델의 설정 등으로 나누어 생각할 수 있다. 흡착에 의한 분리조작에서 기초가 되는 것이 흡착평형관계이다[4, 5]. 하지만 흡착을 이용한 분리 및 정제 공정은 계속 개발되고 있는 반면 공정의 해석이나 최적화에 기본이 되는 흡착평형이론은 아직 미미한 수

[†]E-mail: jwlee@tiger.seonam.ac.kr

준에 머물러 있다. 또한 흡착을 이용한 공정을 연구하는 데에는 보다 현실적인 흡착현상에 관한 이론들이 공정의 모델에 적용되어야만 한다. 그러나 지금까지 보고된 흡착공정에 관한 많은 연구들은 대부분 흡착현상이 이상적으로 일어나는 경우를 연구 대상으로 선택하거나 비이상적인 흡착계에 이상적인 이론을 도입, 실제와는 차이가 많은 결과들을 보고하는 경우가 많다. 문제는 비이상적인 흡착현상이 수반되는 계에 적절한 등온식이 있다고 하더라도 이를 직접 공정의 해석에 적용하는 것은 극히 어려운 실정이다.

단일성분의 경우 흡착등온식은 실험 데이터를 이용하여 결정하며 이러한 단일성분의 흡착등온식으로는 Langmuir식[6], Freundlich식[7], Sips식[8] 등이 있다. 일반적으로 흡착표면이 균일한 경우는 Langmuir식이 적합하지만 활성탄과 같이 흡착표면의 에너지가 불균일하게 분포되어 있는 경우 Freundlich식이나 Sips식이 보다 적합한 것으로 알려져 있다[9]. 단일성분 흡착계에 대한 흡착등온식은 이론적인 연구뿐만 아니라 실험적인 연구도 많이 진행되어 왔으며, 따라서 흡착등온식도 상당수 개발되어 있으나 실제 흡착공정들이 다성분계에 적용되고 있다는 사실을 감안할 때 다성분계 흡착평형에 관한 연구가 매우 중요하다. 지금까지 발표된 다성분 흡착평형 이론으로는 포텐셜이론[10], 이상흡착용액 이론[11], 빈자리용액 이론[12, 13] 등 다양하다. 최근에 발표된 실제용액이론(real adsorbed solution theory)을 비롯한 많은 이론들은 흡착상의 비 이상성을 고려하고 있지만 실제공정의 해석 연구에는 사용되지 못하고 있다. 실제공정의 해석에 적합한 다성분 이론으로는 식의 단순성과 다성분 흡착평형량 예측의 정확성을 요구하고 있다.

본 연구의 최종 목표는 전분을 가수분해하여 생산되는 말토올리고당 중에서 말토펜타오스의 순도를 향상시키기 위한 저렴한 흡착분리 및 정제 방법의 개발에 있다. 따라서 이를 위한 기초연구의 일환으로 말토펜타오스의 가장 간단한 형태인 글루코스로부터 말토스, 말트트리오스, 말토테트라오스, 그리고 말토펜타오스까지 5개의 말토올리고당을 선정하여 국내산 활성탄에 대한 흡착평형 특성을 고찰하고자 한다. 또한 화학적 구조의 차이가 흡착평형에 미치는 영향을 알아보기 위해 당당에서는 프럭토스, 갈락토스를, 그리고 이당에서는 스코로스, 락토스를 추가로 선정하였다. 단일성분에 대한 흡착등온식은 널리 알려진 Langmuir식, Freundlich식 및 Sips식을 선정하였고, 다성분에 대한 흡착평형모델은 단일성분의 흡착 데이터만을 이용한 확장된 Langmuir 등온식(ELI; extended Langmuir isotherm), 확장된 Langmuir-Freundlich 등온식(ELFI; extended Langmuir-Freundlich isotherm) 및 이상용액이론(IAST; ideal adsorbed solution theory) 등을 적용하여 예측하였다.

2. 이 론

2-1. 흡착평형이론

일반적으로 단일성분의 흡착등온식은 형태에 있어서 5가지로 분류되고 있다. 실험적인 흡착등온식은 흡착능력의 평가, 흡착제의 수명 예측, 흡착장치의 거동해석 및 설계에 이용되며 흡착열을 비롯하여 많은 정보를 제공한다. 또한 주어진 흡착제에 대한 단일성분의 흡착평형량을 정확히 예측하는 것은 흡착제와 흡착물질 또는 흡착물질간의 상호작용을 연구하는데 있어 매우 중요한 사항이다. 단일성분의 흡착평형은 2내지 3개의 파라미터를 갖는 단순한 흡착등온식으로 나타낼 수 있으며 대표적인 등온식들은 다음과 같다.

$$\text{Langmuir식} \quad q = \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich식} \quad q = k C^{1/n} \quad (2)$$

Sips식

$$q = \frac{q_m b C^{1/n}}{1 + b C^{1/n}} \quad (3)$$

여기서 q_m 은 단분자층을 형성하는 흡착량을 의미하며 b , k , n 은 흡착 파라미터이다. Langmuir식은 흡착표면의 에너지 분포가 균일한 흡착의 경우에, 흡착표면이 매우 불규칙한 경우는 Langmuir식 보다는 Freundlich식이 적합한 것으로 알려져 있다. Sips는 Langmuir 및 Freundlich 식을 조합한 흡착등온식을 제안했으며 비교적 넓은 농도 범위에 걸쳐 대부분의 흡착평형을 잘 설명하고 있다.

흡착공정의 목적은 단일성분의 흡착보다는 혼합용액으로부터 특정 성분의 분리 및 정제에 있으므로 다성분 흡착평형이론의 정리가 필요하다. 실험적인 방법으로 다성분 흡착평형 데이터를 구하는 것은 시간이 많이 소요되고 지루한 일이기 때문에, 단일성분 및 2성분 흡착평형 데이터를 이용하여 다성분계의 흡착평형량을 예측하려는 시도가 계속되어오고 있다. 본 연구에서는 단일성분만의 데이터를 이용하는 방법으로 Langmuir식을 확장한 ELI, ELFI 및 IAST를 이용하여 다성분 흡착평형량을 예측하고자 한다.

2-2. Extended Langmuir Isotherm(ELI)

Langmuir식을 다성분의 경우로 확장하면 다음과 같다.

$$q_i = \frac{q_{mi} b_i C_i}{1 + \sum_{j=0}^m b_j C_j} \quad (4)$$

여기서 q_{mi} 및 b_i 는 단일성분의 Langmuir식의 파라미터이다. 식 (4)를 이용하는 경우 단일성분의 흡착등온식을 알면 다성분 흡착평형량을 예측할 수 있다. Langmuir식의 장점은 아주 낮은 농도에서 각 성분의 평형관계가 Henry의 법칙에 따른다는 열역학적 조건을 만족하는데 있다. 따라서 이를 확장한 ELI가 열역학적 조건을 만족하기 위해서는 이상적인 상태에서 단분자층 흡착능 q_m 이 흡착질에 관계없이 일정하여야 한다. 그러나 실제로는 흡착질의 단위크기와 흡착제의 미세세공의 크기 등에 따라 그 값이 다르다. 지금까지 많은 연구자들은 흡착질에 따라 단층 흡착능의 값이 상당히 차이가 있는 것으로 보고되어 있다. 그럼에도 불구하고 ELI는 이론적이며 많은 대상계에 적절하게 적용되고 있으며 흡착연구 및 흡착공정, 특히 복잡하고 해석하기에 까다로운 공정 등에 많이 사용되고 있다.

2-3. ELFI(Extended Langmuir-Freundlich Isotherm)

ELFI는 흡착제 표면이 불균일한 경우의 다성분 흡착계의 흡착등온식을 개발하고자 기존의 Sips 등온식을 ELI 처럼 확장한 이론이다.

$$q_i = \frac{q_{mi} b_i C_i^{1/n_i}}{1 + \sum_{j=0}^m b_j C_j^{1/n_j}} \quad (5)$$

이 식은 단일성분 흡착등온식인 Sips 흡착 등온식과 같이 이론적이지 못하며 열역학적으로 타당하지도 않다. 그러나 흡착등온식은 상당히 많은 다성분 흡착계에 잘 적용되는 것으로 알려져 있으며 흡착 및 흡착공정 등의 연구에 꾸준히 사용되고 있다.

2-4. IAST(Ideal Adsorbed Solution Theory)

흡착제 표면에 흡착상이 이상용액을 형성한다는 가정하에 다성분 흡착평형을 지배하는 기본식들은 다음과 같다.

$$C_i = C_i^0 z_i \quad (6)$$

$$q_i = \frac{1}{\sum (z_i/q_i^0)} \quad (7)$$

$$z_i = q_i / q_T \quad (8)$$

$$\sum z_i = 1 \quad (9)$$

$$\pi_1 = \pi_2 = \dots = \pi_N = \pi \quad (10)$$

여기서 z_i 는 흡착상에서 i 성분의 몰분율, q_T 는 총괄흡착량, 상점자 0는 퍼짐압력(spreading pressure) 값을 주는 단일성분의 농도를 나타낸다. 각 성분들의 퍼짐압력은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\pi_i = \frac{RT}{A} \int_{C_i^0}^{q_i^0} dC_i^0 = \frac{RT}{A} \int q_i^0 d(\ln C_i^0) \quad (11)$$

만일 단일성분의 흡착등온식이 아래와 같을 때 퍼짐압력은 다음과 같이 얻어진다.

$$\text{Langmuir식} \quad \Pi_i = \frac{A\pi_i}{RT} = q_{mi} \ln(1 + bC_i^0) \quad (12)$$

$$\text{Freundlich식} \quad \Pi_i = \frac{A\pi_i}{RT} = kn C_i^{0/m} \quad (13)$$

$$\text{Sips식} \quad \Pi_i = \frac{A\pi_i}{RT} = nq_{mi} \ln(1 + bC_i^{0/n}) \quad (14)$$

IAST의 기초는 흡착평형에 도달하였을 때, 모든 흡착성분의 퍼짐압력(π_i)이 동일하다는 조건이다. 다성분 흡착계산은 주어진 조건에서 식 (7)-(12)를 연립으로 풀어 수행된다[15, 16]. IAST의 장점은 ELI와 같이 단일성분 흡착등온식의 파라미터만 알면 다른 조건 없이 다성분 흡착평형량을 구할 수 있다는 점이다.

3. 실험

3-1. 흡착제 및 흡착물질

본 실험에서 사용한 흡착제는 아자각을 원료로 하여 제조한 국내산 활성탄(삼천리, 30-100, 한국)으로서 30-100 mesh 크기로 분류하여 사용하였다. 흡착실험을 수행하기 전에 표면의 불순물을 제거하기 위해 전처리하였다. 흡착제의 밀도, 충전밀도, 입자간 공극률 및 세공용적은 물을 침투시키는 방법으로 측정하였으며 입자의 크기는 현미경을 사용하였다. 한편 흡착표면적은 질소흡착법(BET)을 사용하여 측정한 세공분포를 Fig. 1에 보였고 활성탄의 물리적 특성은 Table 1에 나타내었다.

선정한 흡착물질은 단당, 이당 그리고 말tool리고당을 선정하였다. 단당중에서는 프럭토스, 갈락토스, 글루코스를, 이당중에서는 말토스, 락토스, 수크로스를, 그리고 말tool리고당중에서는 말tool트리오스, 말

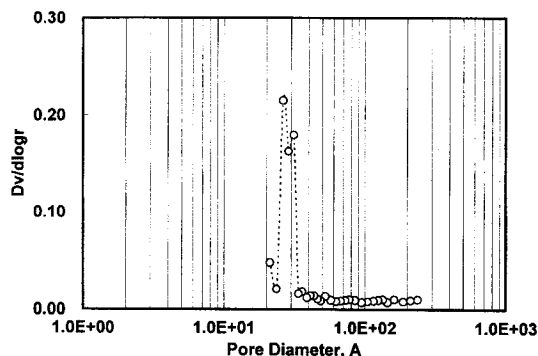


Fig. 1. Pore size distribution of activated carbon.

Table 1. Physical properties of activated carbon used in this study

Physical properties	Values	Unit
Particle size	30/100	Mesh
Particle density	856	kg/m ³
Particle porosity	0.45	—
Surface area	904	m ² /g
Average pore radius	11.65	Å
Total pore volume	0.53	ml/g
Micropore volume	0.43	ml/g
Moisture content	3.1	%

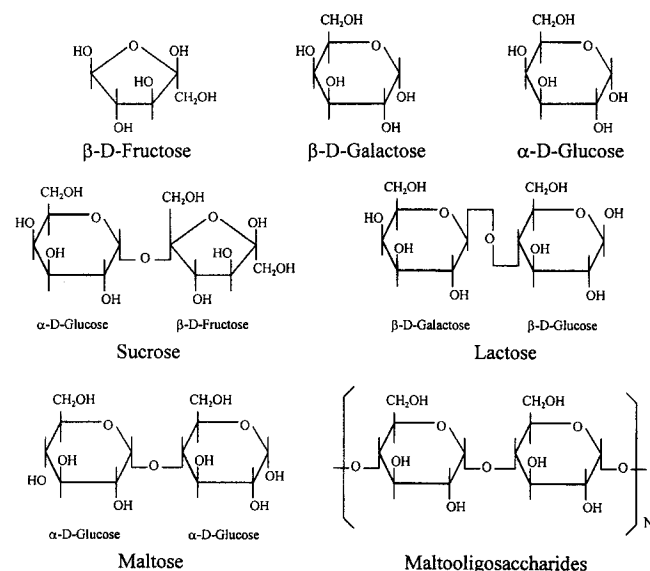


Fig. 2. The structures of monosaccharides, disaccharides, and maltooligosaccharides.

토테트라오스, 말tool펜타오스를 선정하였다. 이들의 화학 구조를 Fig. 2에 나타내었다. 사용한 단당과 이당은 Junsei Chemical Co.(일본)로부터, 그리고 말tool올리고당은 Sigma Chemical Co.(미국)으로부터 구입한 후 정제 과정없이 초순수증류수를 사용하여 용액을 제조하였다.

3-2. 흡착평형실험

단일성분의 흡착평형실험은 일정량의 흡착제(0.03-0.05 g)를 100 ml의 혼합용액이 들어있는 Erlenmeyer 플라스크에 넣고 마개를 한 후 20 °C에서 유지되는 교반형 항온수조내에서 48시간 방치 후 여액중의 잔류 농도를 분석하여 결정하였다. 이성분 흡착평형실험은 전체 농도의 합이 2 mol/m³가 되도록 두 성분의 농도비를 조절하여 실험하였다. 예비실험결과 48시간은 흡착평형이 완결되기에 충분하였다. 성분의 분석은 Shim-pack CLC-NH₂(4.6×50 mm, Shimadzu, Japan) 컬럼과 RID-10A refractive index 디텍터가 부착된 HPLC(Shimadzu, Japan)를 사용하였다. 이동상으로는 아세트니트릴과 물의 혼합액(60 : 40 vol%)을 사용하여 1.0 ml/min 유속으로 40 °C로 유지되는 컬럼으로 일정하게 보내면서 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 단일성분흡착평형

단일성분의 흡착평형 데이터를 이용하여 흡착등온식을 결정하였다. 흡착등온식은 2개의 파라미터를 갖는 Langmuir식과 Freundlich식 및 3개의 파라미터를 갖는 Sips의 식으로 나타내었다. 흡착등온식의 파

Table 2. Adsorption equilibrium isotherms of mono and disaccharides on activated carbon at 20 °C

(A) Langmuir Equation

Species	q_m [mol/kg]	b [m ³ /mol]	E[%]
Fructose	0.1462	0.8660	7.43
Galactose	0.1168	3.5140	13.85
Glucose	0.3179	0.4633	9.76
Sucrose	0.4188	4.7723	9.53
Maltose	0.5457	12.9687	7.53
Lactose	0.6630	2.0048	3.65
Maltotriose	0.1730	17.9003	3.64
Maltotetraose	0.1058	35.5198	5.40
Maltopentaose	0.0717	3.4169	17.55

(B) Freundlich Equation

Species	k [mol/kg]	n [-]	E[%]
Fructose	0.0618	1.6552	3.20
Galactose	0.0844	2.2208	4.81
Glucose	0.0928	1.6910	1.91
Sucrose	0.3129	3.0477	11.66
Maltose	0.4874	5.0016	2.60
Lactose	0.4163	2.9113	4.11
Maltotriose	0.1560	6.9487	0.84
Maltotetraose	0.0979	7.2574	7.40
Maltopentaose	0.0512	2.5085	9.94

(C) Sips Equation

Species	q_m [mol/kg]	b [m ³ /mol]	n [-]	E[%]
Fructose	15.2050	0.0041	1.6484	3.42
Galactose	15.2055	0.0056	2.2100	5.10
Glucose	15.3550	0.0061	1.6740	2.24
Sucrose	0.4000	4.5020	1.1135	7.19
Maltose	1.2650	0.6406	3.2398	2.21
Lactose	0.7950	1.2039	1.2871	3.23
Maltotriose	0.1869	8.1195	1.1928	5.89
Maltotetraose	0.1310	3.6961	2.1991	6.33
Maltopentaose	0.1118	1.0548	1.1755	17.94

라미터는 실험 데이터를 이용하여 최소자승법으로 구하였고 그 결과는 Table 2에 수록하였다. 실험치 및 계산치 사이의 평균오차는 다음 식으로 구하였다.

$$E(\%) = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{(q_{exp} - q_{pre})}{q_{pre}} \right\} \quad (15)$$

Table 2에 보여주는 결과에 의하면 3개의 파라미터를 갖는 Sips식이 단일성분의 흡착평형 데이터를 잘 설명하고 있음을 알 수 있으며, Freundlich식이 Langmuir식 보다 바람직함을 알 수 있다. 이러한 사실과 Sips식의 파라미터인 n 값이 1.114-5.002 범위에 있다는 것은 사용한 활성탄의 표면이 다소 불균일하다는 것을 의미한다. Fig. 3은 3개의 단당과 3개의 이당에 대한 단일성분의 흡착평형 데이터와 Sips 식에 의한 예측치를 나타낸 것이다. 흡착등온식으로 보아 말토스, 락토스, 수크로스의 흡착은 매우 우호적(favourable)이라고 볼 수 있다. 단당중에서 분자량이 같고 화학적 구조가 서로 다른 프럭토스, 갈락토스, 글루코스의 흡착량은 비슷하지만 이들의 결합형태이면서 분자량이 같고 화학적 구조가 다른 말토스, 락토스, 수크로스의 흡착은 매

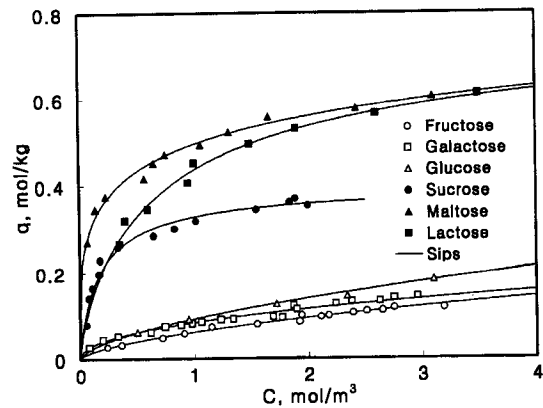


Fig. 3. Adsorption isotherm of mono and disaccharides on activated carbon at 20 °C.

우 크다는 것을 알 수 있다. 활성탄에 대한 이당의 흡착 친화도(affinity)는 다음과 같은 순서가 된다.

말토스 > 락토스 > 수크로스 > 단당(프럭토스, 갈락토스, 글루코스)

이당은 단당이 두 개 결합된 형태인데 단당중 활성탄에 대한 흡착친화도가 가장 큰 글루코스의 결합형태인 말토스의 흡착능이 가장 좋았다. Abe 등[17] 또한 활성탄에 대한 13개의 단당 및 이당 흡착평형 실험을 실시한 결과 단당에 비해 이당이 훨씬 큰 흡착량을 보인다고 보고하였다. 글루코스가 2개 결합된 말토스의 흡착량이 1개의 글루코스에 비해 크다는 사실로부터 글루코스의 결합수가 증가할수록 흡착량이 증가할 것이라는 예측을 하였다. 따라서 말토트리오스, 말토테트라오스 및 말토펜타오스에 관해 흡착평형 실험을 실시하였다. Fig. 4는 활성탄에 대한 글루코스, 말토스, 말토트리오스, 말토테트라오스, 말토펜타오스의 단일성분 흡착평형 데이터와 Freundlich 및 Sips식에 의한 예측치를 나타낸 것이다. 낮은 농도에서 활성탄에 대한 말토올리고당의 흡착 친화도(affinity)는 다음과 같다.

말토스 > 글루코스 > 말토트리오스 > 말토테트라오스 > 말토펜타오스

예상과는 다르게 글루코스의 결합수가 증가할수록 흡착량이 점점 감소함을 알 수 있는데 이는 사용한 활성탄의 평균세공 직경이 약 25 Å이고 선정한 당들의 분자크기가 약 8.5-43 Å인 점을 감안할 때 미세공 활성탄이 말토트리오스 이상의 말토올리고당에 대해 크기배제 효과(size exclusion effect)를 나타내고 있다고 판단된다[18]. 이러한 결과는 본 연구의 최종 목표가 말토올리고당 혼합물로부터 말토펜타

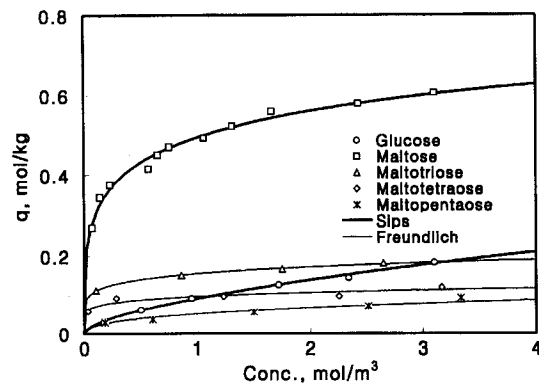


Fig. 4. Adsorption isotherm of maltooligosaccharides on activated carbon at 20 °C.

오스의 분리 및 정제에 있다는 점을 생각할 때 흡착, 탈착 그리고 세척과정을 반복하는 주기적 흡착공정에 의해 말토펜타오스를 분리하는 것보다는 말토펜타오스를 제외한 다른 당들을 흡착하여 분리하는 것이 보다 더 효과적인 방법이라 판단된다.

4.2. 다성분 흡착평형

흡착제를 이용한 물질의 분리는 대개 2성분 이상의 혼합용액을 다루게 되어 단일성분의 흡착등온식은 물론 다성분 흡착평형 데이터가 요구된다. 그러나 다성분 흡착평형 데이터를 실험적인 방법으로 구하는 문제는 단순하지 않다. 본 연구에서는 ELI, ELFI 및 IAST를 이용하여 2성분 흡착평형 데이터를 예측했다. 선정된 이들 이론의 장점

은 단일성분 흡착등온식의 파라미터만 알면 다른 조건 없이 다성분 흡착평형량을 구할 수 있다는 점이다. 분자량은 같으나 화학구조의 차이가 2성분 흡착평형에 미치는 영향을 알아보기 위해 2성분 흡착계로 글루코스/말토스, 말토스/락토스, 말토스/수크로스 및 락토스/수크로스를 선정하였다. 또한 글루코스의 중합도에 따른 2성분 흡착평형관계를 알아보기 위해 말토스/말토틱리오스, 글루코스/말토펜타오스 및 말토틱리오스/말토펜타오스를 선정하여 실험을 실시하였다. 실험치와 이들 선정된 다성분 흡착평형 이론식으로부터 예측한 이론치의 차이를 Table 3에 나타내었다. 결과에 의하면 ELFI나 IAST가 ELI보다 좀더 2성분 흡착평형량을 잘 예측하고 있음을 알 수 있었다. Table 4와 5에서는 이성분 흡착평형 실험결과와 IAST로 예측한 결과를 보

Table 3. Average error for binary adsorption equilibrium data of mono and disaccharides on activated carbon at 20 °C

Adsorption system	ELI		ELFI		IAST	
	E ₁ (%)	E ₂ (%)	E ₁ (%)	E ₂ (%)	E ₁ (%)	E ₂ (%)
Glucose(1)/Maltose(2)	64.428	6.166	188.409	1.742	65.747	1.788
Maltose(1)/Lactose(2)	51.427	66.702	15.796	26.665	55.563	80.547
Maltose(1)/Sucrose(2)	25.090	44.118	58.652	81.462	12.238	90.513
Lactose(1)/Sucrose(2)	41.189	62.939	43.710	76.459	27.135	31.868
Maltose(1)/Maltotriose(2)	62.885	120.980	64.730	156.992	11.121	91.506
Glucose(1)/Maltopentaose(2)	43.730	45.063	25.670	48.995	34.228	54.943
Maltotriose(1)/Maltopentaose(2)	19.625	224.419	9.429	247.007	0.225	26.505

$$E_i(\%) = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{(q_{i,exp} - q_{i,pre})}{q_{i,pre}} \right\}$$

Table 4. Binary adsorption equilibrium data of mono and disaccharides on activated carbon at 20 °C

Adsorption system	Experimental data				Predicted by IAST	
	C _{1,exp}	C _{2,exp}	q _{1,exp}	q _{2,exp}	q _{1,pre}	q _{2,pre}
Glucose(1)/Maltose(2)	0.168	1.205	0.012	0.512	0.001	0.509
	0.362	0.981	0.013	0.481	0.002	0.490
	0.545	0.861	0.015	0.469	0.004	0.478
	0.739	0.668	0.016	0.454	0.005	0.454
	0.879	0.506	0.017	0.431	0.007	0.429
	1.090	0.349	0.019	0.376	0.009	0.397
	1.255	0.221	0.022	0.357	0.011	0.359
	1.452	0.105	0.030	0.313	0.016	0.302
Maltose(1)/Lactose(2)	1.148	0.204	0.371	0.057	0.499	0.011
	0.971	0.311	0.386	0.193	0.480	0.019
	0.819	0.456	0.353	0.230	0.459	0.030
	0.642	0.591	0.282	0.210	0.430	0.043
	0.494	0.731	0.204	0.313	0.400	0.060
	0.369	0.888	0.201	0.319	0.438	0.059
	0.208	1.066	0.228	0.356	0.305	0.127
	0.190	0.887	0.315	0.342	0.310	0.056
Maltose(1)/Sucrose(2)	0.328	0.719	0.370	0.321	0.369	0.032
	0.435	0.621	0.446	0.253	0.400	0.022
	0.728	0.470	0.398	0.220	0.454	0.011
	0.664	0.374	0.588	0.150	0.448	0.009
	1.035	0.225	0.400	0.033	0.493	0.004
	0.120	1.348	0.054	0.301	0.021	0.343
	0.180	1.245	0.090	0.206	0.037	0.322
	0.306	1.079	0.196	0.214	0.061	0.306
Lactose(1)/Sucrose(2)	0.444	0.939	0.237	0.174	0.086	0.289
	0.612	0.768	0.197	0.121	0.122	0.264
	0.821	0.578	0.253	0.148	0.172	0.230
	0.962	0.447	0.292	0.102	0.213	0.201
	1.123	0.279	0.353	0.054	0.279	0.153
	1.340	0.119	0.307	0.054	0.378	0.084

Table 5. Binary adsorption equilibrium maltooligosaccharides on activated carbon at 20 °C

Adsorption system	Experimental data				Predicted by IAST	
	$C_{1,exp}$	$C_{2,exp}$	$q_{1,exp}$	$q_{2,exp}$	$q_{1,pre}$	$q_{2,pre}$
Maltose(1)/Maltotriose(2)	0.060	0.429	0.219	0.148	0.259	0.007
	0.092	0.420	0.248	0.137	0.291	0.004
	0.126	0.401	0.281	0.129	0.316	0.003
	0.137	0.249	0.308	0.115	0.324	0.001
	0.141	0.123	0.319	0.011	0.327	0.001
Glucose(1)/Maltopentaose(2)	0.099	1.639	0.012	0.074	0.009	0.064
	0.397	1.238	0.051	0.024	0.035	0.045
	0.761	0.785	0.047	0.044	0.065	0.026
	1.190	0.423	0.054	0.025	0.095	0.013
	1.517	0.090	0.122	0.015	0.117	0.002
Maltotriose(1)/ Maltopentaose(2)	0.126	1.635	0.082	0.030	0.080	0.030
	0.048	1.267	0.143	0.007	0.143	0.007
	0.851	0.897	0.160	0.002	0.160	0.002
	1.217	0.468	0.168	0.001	0.168	0.001
	1.496	0.098	0.172	0.001	0.172	0.001

이고 있다. 일반적으로 흡착 친화력이 낮은 성분에 관한 흡착량 예측에서 ELI, ELFI, IAST 모두 정확성이 조금 떨어지지만, 공학적인 관점에서 보면 선정한 다성분 흡착평형 이론중 IAST가 활성탄에 대한 말토올리고당의 다성분 흡착평형 모델로서 적합하다고 판단된다. 이는 ELI나 ELFI가 간단하지만 이론적이지 못하고 열역학적으로도 타당하지 못한 반면, IAST는 열역학을 기반으로 유도된 이론이기 때문에 흡착질간의 상호작용을 보다 더 잘 설명한 것으로 판단된다. 지금까지의 많은 연구 보고에서 비이상성(heterogeneity)이 크지 않은 많은 다성분 흡착계는 IAST로 잘 설명할 수 있다고 보고하고 있다[19]. 따라서 본 연구에서 선정한 흡착계 즉, 활성탄에 대한 화학구조나 글루코스의 중합도가 다른 말토올리고당의 2성분 흡착평형량 예측을 IAST로 만족스럽게 예측할 수 있다는 점을 감안할 때 본 연구에서 선정한 흡착계의 비이상성은 심하지 않은 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 국내산 활성탄을 이용한 단당, 이당 그리고 말토올리고당의 단일 및 다성분 흡착평형 관계를 실험과 이론 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 활성탄에 대해 단당인 프럭토스, 갈락토스, 글루코스와 이당인 말토스, 락토스, 수크로스의 단일성분 흡착평형관계는 Sips식으로 가장 잘 나타낼 수 있었고 정확성은 좀 떨어지나 Langmuir나 Freundlich 식으로도 나타낼 수 있음을 알았다. 활성탄에 대한 이당의 흡착 친화도(affinity)는 말토스 > 락토스 > 수크로스 > 단당(프럭토스, 갈락토스, 글루코스)이었고, 글루코스의 수에 따른 흡착 친화도는 말토스 > 글루코스 > 말토트리오스 > 말토테트라오스 > 말토펜타오스 순으로 나타났다. 2성분 흡착평형 관계는 IAST가 ELI나 ELFI보다 다성분 흡착평형관계를 잘 예측하였다.

감 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 지방대 육성과제(002-E00319) 지원으로 수행된 결과이며 이에 감사를 드립니다.

사용기호

b : Langmuir constant

C : concentration in the fluid phase [mol/m³]
 E : average percent deviation defined in Eq. (15)
 k : Freundlich constant in Eq. (2)
 m : number of component
 n : exponent in Eqs. (2) and (3)
 N : number of data points
 q : amount adsorbed [mol/kg]
 q_T : total adsorbed amount [mol/kg]
 q_m : amount adsorbed for monolayer formation [mol/kg]
 R : gas constant [J/mol·K]
 T : temperature [K]
 z : mole fraction in the adsorbed phase

그리스 문자

π : spreading pressure

상첨자 및 하첨자

0 : initial value
 i, j : subscripts for species
 o : single-species state
 T : total

약 어

ELI : extended Langmuir isotherm
 ELFI : extended Langmuir Freundlich isotherm
 exp : experimental
 IAST : ideal adsorbed solution theory
 pre : predicted

참고문헌

- Vihinen, M. and Mantsala P.: *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, **24**, 329 (1989).
- Dziezak, J. D.: *Food Technol.*, **45**, 78(1991).
- Kwon, T. W., Lee, J. W., Cho, G. J., Ahn, H. G. and Moon, I. S.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **4**, 601(1998).

4. Lee, J. W., Jung, H. J. and Moon, H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **14**, 277 (1997).
5. Shim, W. G., Lee, J. W. and Moon, H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **15**, 297 (1998).
6. Langmuir, I.: *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361(1918).
7. Freundlich, H.: *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 195(1932).
8. Sips, R. J.: *J. Chem. Phys.*, **18**, 1024(1950).
9. Moon, H., Kook, S. K. and Park, H. C.: *Korean J. Chem. Eng.*, **8**, 168(1991).
10. Rudzinski, W. and Everett, D. H.: "Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces," Academic Press, London(1994).
11. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes," Butterworths, Boston(1987).
12. Myers, A. L. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **11**, 121(1965).
13. Suwanayuen, S. and Danner, R. P.: *AIChE J.*, **26**, 68(1980).
14. Yon, C. M. and Turnlock, P. H.: *C. E. P. Symp. Ser.*, **67**, 75(1971).
15. Lee, J. W., Park, H. C. and Moon, H.: *Sep. and Purif. Technol.*, **12**(1), 6(1997).
16. Tien, C.: "Adsorption Calculation and Modeling," Butterworth, Boston(1994).
17. Abe, I., Hayashi, K. and Kitagawa, M.: *Carbon*, **21**(3), 189(1983).
18. Lourvanim, K. and Rorrer, G. L.: *Applied Catalysis A*, **109**, 147(1994).
19. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes," John Wiley & Sons(1984).