

PVP 분리 수지에서 온도에 따른 당과 유기산의 체류 특성 변화

김진일 · 이종호* · 구윤모†

인하대학교 생물공학과, *조정밀생물분리기술연구센터
402-701 인천시 용현동 253
(2005년 11월 14일 접수, 2005년 12월 11일 채택)

Temperature Effect on the Retention Behavior of Sugars and Organic Acids on poly (4-vinylpyridine) Resin

Jin-Il Kim, Chong-Ho Lee* and Yoon-Mo Koo†

Department of Biological Engineering, *ERC for Advanced Bioseparation Technology,
Inha University, 253, Younghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea
(Received 14 November 2005; accepted 11 December 2005)

요 약

본 실험에서는 모델 시스템으로써 PVP 수지에서 과당, 포도당과 같은 당 시료와 젖산, 아세트산과 같은 유기산을 사용하여 온도 변화에 따른 체류 시간의 변화 정도를 알아보았다. 펄스 시험을 사용하여 당 시료의 온도 변화에 따른 체류 시간 변화를 알아본 결과, 그 변화가 크지 않았다. PVP 수지는 일반적으로 당 분리에 사용되는 분리 수지가 아닌 사실에서 예측할 수 있듯이 현저히 떨어지는 분리능을 보였고, 온도 변화에 따른 분리능의 변화 또한 나타나지 않았다. 반면에, PVP 수지에서 유기산의 경우에는 상당한 변화를 보였다. 따라서, 유기산에 대한 정량적 흡착특성의 변화를 알아보기 위하여 35 °C, 65 °C 온도에서 전단 분석하여 그 차이를 확인하였다. 이러한 온도에 대한 흡착특성은 SMB(simulated moving bed)와 같은 대규모 크로마토그래피 공정에 이용될 수 있을 것으로 판단한다.

Abstract – This study was performed to understand temperature effect on retention behavior of fructose and glucose as sugars and lactic acid and acetic acid as organic acids on poly (4-vinylpyridine) resin. The pulse tests were performed to understand temperature effect on retention time of sugars and the results were not shown large change. As it was able to predict with PVP resin not to be used for sugar separation generally, the results were shown poor resolution for separation of sugars and temperature effect on the resolution change of sugars also was not large. On the other hand, in the case of organic acids on PVP resin, the pulse tests were shown temperature effect on the retention behavior was very large. So, the frontal analyses were performed to understand quantitative adsorption behavior of organic acids at 35 and 65 °C. These adsorption characteristics of organic acids with PVP resin system can be used to preparative chromatographic process such as SMB (simulated moving bed).

Key words: Poly(4-vinylpyridine) Resin, Fructose, Glucose, Acetic Acid, Lactic Acid

1. 서 론

시료인 용질과 분리 수지인 고정상 사이의 상호 관계는 흡착식으로 알아낼 수 있다. 또한, 이러한 흡착식을 통해 분리하고자 하는 시스템에 맞는 고정상을 찾는 데 도움을 받을 수도 있다. 하지만, 흡착식은 쉽게 예상할 수 있는 것이 아니고 몇 가지 방법의 실험을 통해서만 추산할 수 있다[1, 2]. 이러한 흡착식은 일반적으로 크로마토그래피법을 기반으로 한 분리 정제 공정의 설계에 필수 요소이기도

하다[3, 4]. 또한, 일정한 온도를 유지하는 것은 흡착식의 측정에서부터 크로마토그래피 공정의 조업에 이르기까지 정확성을 위해 중요하다.

최근 Wankat 등[9], Rempel 등[10, 11]과 Wang 등[12]에 의해 온도에 따른 흡착 특성 변화에 대한 연구가 보고되었다. 흡착 특성의 변화는 크로마토그래피 공정 설계에 있어 조업 조건의 선택이 보다 다양해 질 수 있음을 의미하고, 더욱 높은 수율과 순도를 얻을 수 있게 한다[12].

이번 실험은 poly(4-vinylpyridine) 수지를 통하여, 과당과 포도당과 같은 당과 젖산과 아세트산과 같은 유기산에 대해 온도 변화에

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ymkoo@inha.ac.kr

따른 체류 특성을 확인하였다. 특성을 알아보기 위해, 각각 일정 농도의 시료를 펄스 주입하여, 펄스 시험을 통해 온도별 체류 시간의 변화를 알아보았다. 또한, 유기산은 온도에 따라 체류 시간의 변화가 보였기 때문에 35 °C와 65 °C의 두 온도 범위에서 전단 분석을 통하여 정량적으로 등온 흡착식을 구하여 흡착 특성에 대한 변화를 알아보았다.

2. 실험

2-1. 시약 및 기기

당 시료는 과당과 포도당으로써, Samchun Pure Chemical Co., Ltd에서 구입하였다. 유기산은 아세트산과 젖산을 사용하였는데, Sigma Chemical Co.에서 구입하여 사용하였다. 분리 수지로는 poly(4-vinylpyridine) 수지를 사용하였다. 물 재킷이 있는 길이 30.6 cm, 내경 1.0 cm의 규격을 가진 칼럼을 ACE Glass Incorporated로부터 구매하여 사용하였다. 이동상으로 사용된 3차 증류수는 Millipore의 Milli Q system을 통해 얻어 사용하였다. LAUDA사의 RC 6 CS를 사용하여 칼럼의 온도를 각 실험에 맞게 조절하여 실험을 수행하였다. 용매 이송용 펌프는 Shimadzu사의 LC-10AD를, Waters사의 Waters 410 Refractometer를 검출기로 하여 사용하였다. 공극률 측정을 위한 시료는 Blue dextran으로 Sigma Chemical Co.에서, NaCl은 Samchun Pure Chemical Co., Ltd에서 구입하여 사용하였다. 사용한 시료와 이동상은 모두 여과와 기체제거를 한 후에 실험에 사용하였다.

2-2. 실험 방법

온도 변화에 따른 체류 특성을 알아보기 위하여 40, 50, 60 °C의 온도 범위에서, 유기산은 35, 45, 55, 65 °C의 온도 범위에서 펄스 시험을 수행하였고, 과당과 포도당은, 300 g/l의 농도로, 젖산과 아세트산은 30 g/l의 농도로 펄스 주입하여 실험을 수행하였다.

온도의 변화에 대한 흡착 특성의 변화 정도를 알아보기 위해 35 °C와 65 °C의 온도에서 유기산의 전단 분석을 실시하여 등온 흡착식의 정량적인 변화를 확인하였다. 흡착제에 흡착된 시료 농도(q)는 (1)식에서 이동상의 시료 농도와 관계를 통해 추산하였다[8].

$$Q_{i+1} = Q_i + \frac{(V_F - V_0)(C_{i+1} - C_i)}{V_a} \quad (1)$$

(1)식을 통해 얻은 q 와 c 의 관계로 Scatchard plot을 통해 Langmuir isotherm을 구하였다.

$$\frac{q}{C} = -bq + bq_s \quad (2)$$

$$q = \frac{ac}{1 + bc} \quad (3)$$

공극률 측정을 위하여 Blue dextran(M.W. 2,000,000) 1 g/l와 NaCl(M.W. 58.5) 1 M을 사용하였다. 총 공극률 및 입자 간, 입자 내 공극률은 (4), (5)식을 통하여 추산하였다[5].

$$U_s(T) = \frac{v}{1 + \left[\frac{1 - \varepsilon_e}{\varepsilon_e} \right] \varepsilon_p K_d + \left[\frac{1 - \varepsilon_e}{\varepsilon_e} \right] (1 - \varepsilon_p) \rho_s \left(\frac{\Delta q}{\Delta c} \right)} = \frac{L}{RT} \quad (4)$$

$$\varepsilon_t = \varepsilon_e + (1 - \varepsilon_e) \varepsilon_p \quad (5)$$

3. 결과 및 고찰

앞서 언급했듯이 당 시료의 체류 시간 변화에 대한 온도의 영향을 보기 위하여 40, 50, 60 °C의 온도 범위에서 실험을 수행하였고, Fig. 1, 2에는 PVP 수지에 과당과 포도당을 펄스 주입한 결과를 나타내었다. PVP 수지는 이온 교환 수지이지만, 일반적으로 사용되는 당 분리용 분리 수지가 아니므로 당에 대한 분리능은 뛰어나지 않을 것이라는 예상을 갖고 실험을 수행하였다[10-12]. 따라서, Table 1에서 확인할 수 있듯이 과당과 포도당의 체류 시간은 유사함을 보였고, 이에 따라 당에 대한 PVP 수지의 분리능 혹은 선택도가 거의 없음을 확인하였다. 또한, PVP 수지상에서 온도에 대한 당의 체류 특성이 과당과 포도당 모두 같은 경향성을 보였다.

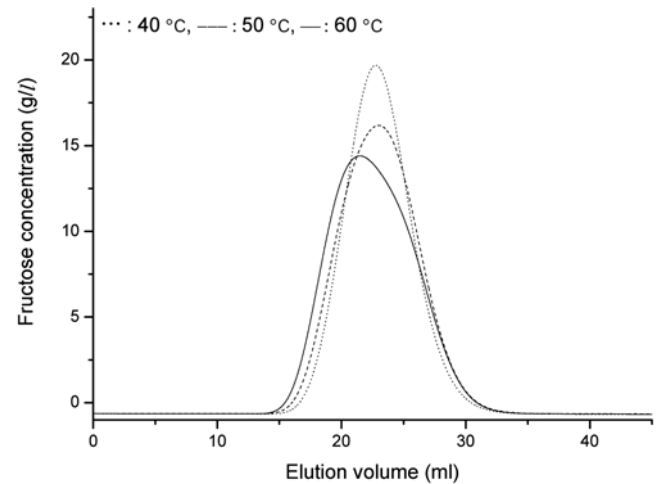


Fig. 1. Temperature effect on pulse experiments of fructose.

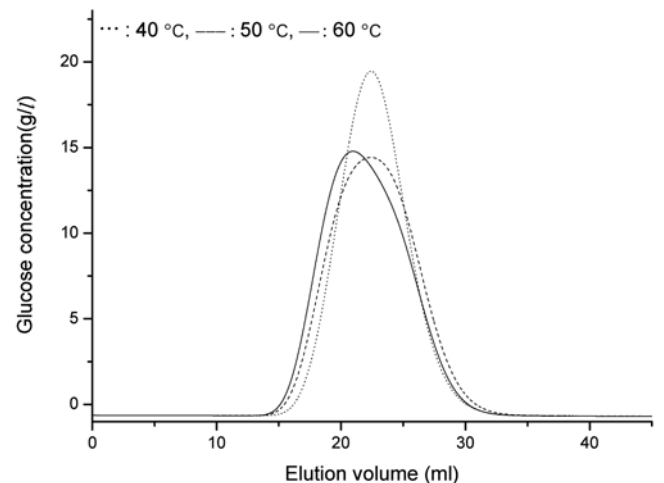


Fig. 2. Temperature effect on pulse experiments of glucose.

Table 1. Temperature effect on retention volume of fructose, glucose, acetic acid and lactic acid and porosity of PVP.

Temperature (°C)		40	50	60	
Retention volume (ml)	Fructose	22.763	22.995	21.452	
	Glucose	22.413	22.425	20.95	
Temperature (°C)		35	45	55	65
Retention Volume (ml)	Acetic acid	133	104	83	71
	Lactic acid	445	323	288	170
Porosity	Total	0.824	0.84	0.866	0.882
	Inter-particle	0.596	0.581	0.582	0.589
	Intra-particle	0.537	0.617	0.681	0.713

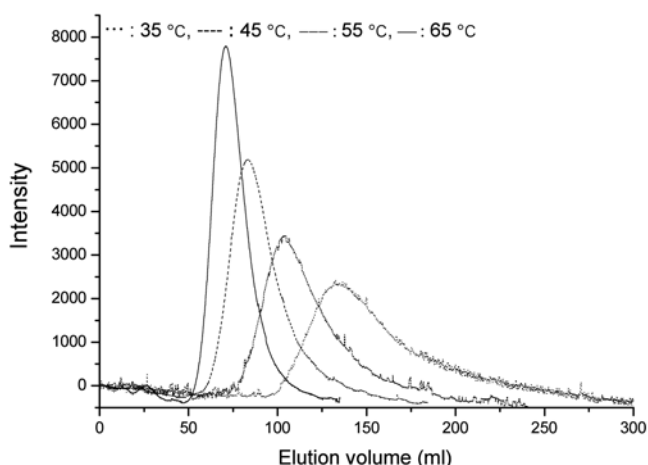


Fig. 3. Temperature effect on pulse experiments of acetic acid.

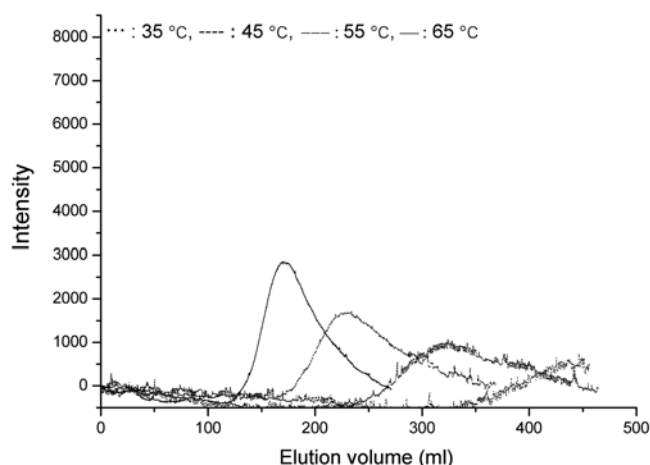


Fig. 4. Temperature effect on pulse experiments of lactic acid.

PVP 수지에서 유기산 체류 특성 실험은 35, 45, 55, 65 °C의 온도 범위에서 펄스 주입을 통해 실험을 수행하였다. Fig. 3, 4에는 이에 대한 크로마토그램을 나타내었다. Fig. 3, 4에서 보듯이 PVP 수지에서 당의 결과와는 확연히 다른 체류 시간의 변화 경향성을 보였다.

당과 유기산에 대한 펄스 시험의 결과와 PVP 분리 수지의 총 공극률, 입자 내 공극률, 입자 간 공극률을 Table 1에 정리해 놓았다. 공극률 측정 결과에서 공극률의 변화는 크지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서, 온도 변화에 따른 유기산의 체류 시간의 변화는 공극률의 변화에 의한 것이 아님을 알 수 있었다. 35 °C에서 65 °C로 온도가 증가함에 따라 체류 시간은 35 °C를 기준으로 젯산은 약 38%, 아세트산은 약 54%의 감소 경향성을 보였지만, 총 공극률 및 입자 간, 입자 내 공극률은 미비하게 증가하는 경향을 보이기 때문이다. 따라서, 체류 시간의 변화는 온도에 따른 흡착 특성의 변화로서 설명할 수 있다.

35 °C와 65 °C, 두 온도에서 실험한 전단 분석의 결과는 Fig. 5, 6과 같다. (a)와 (b)는 각각 35 °C와 65 °C에서의 아세트산과 젯산의 전단 분석 결과를 나타내었고, (c)와 (d)는 전단 분석의 결과를 통해 얻을 수 있는 q , q/c 의 값으로 Scatchard plot을 통하여 Langmuir isotherm을 구하였다. Table 2에는 이에 대한 결과를 나타내었다. 35 °C를 기준으로 하여, 아세트산의 Langmuir isotherm 매개 변수 a 는 15.28%, b 는 27.94% 감소하였고, 젯산도 a 는 13.03%, b 는 11.29% 감소하였다. 이를 통해, 온도에 의한 유기산의 흡착 특성 변화를 확인할 수 있었다.

실험 결과에서 볼 수 있듯이 PVP 수지에서 유기산과 당의 흡

착 특성은 온도에 따라 차이를 보였다. 이에 대한 이유는 PVP 수지가 이온 교환 특성이 있는 분리 수지로서 이동 상의 pH에 따라 흡착 특성이 차이를 보이는 것으로 보고되었다[10-12]. 젯산과 아세트산은 이동상인 물에 섞이면, 시료와 이동상의 pH가 변화하게 되고, 이로 인해 흡착 및 탈착이 일어나게 된다[7]. 하지만, 당은 특별한 pH의 변화를 보이지 않기 때문에 PVP 수지상에서 과당과 포도당에 대한 선택도를 보이지 않게 된다. 이를 통해 PVP 수지에 대한 유기산과 당의 흡착 특성의 차이를 설명할 수 있다.

4. 토의 및 결론

본 실험은 PVP 수지와 당 및 유기산의 체류 특성에 대한 온도의 영향을 알아보려고 하였다. PVP 수지에서 온도 변화에 따른 당의 체류 특성은 거의 변하지 않는 경향을 보였고, 분리능도 거의 없는 것을 확인하였다. 이는 일반적으로 당 분리에 쓰이는 이온 교환 수지와 PVP 수지 간의 차이에서 비롯된 것으로 생각할 수 있다. 이에 비해, PVP 수지에서 온도에 따른 유기산들의 체류 특성은 상당한 변화를 보였다. 따라서, 온도 조절을 통한 흡착 특성에 변화를 주어 아세트산과 젯산의 분리에 이용할 수 있겠다. 최근에 소개된 Thermally-assisted SMB는 SMB 공정의 응용 기술로서, SMB의 각 zone의 기능에 맞게 온도를 조절하여 시료의 흡착 특성에 변화를 주어 더욱 높은 수율과 순도를 기대하는 기술이다. 따라서, PVP 수지에서 온도에 의한 유기산의 흡착 특성은 SMB와 같은 대규모 크로마토그래피 공정에 이용될 수 있다고 판단된다[6, 9].

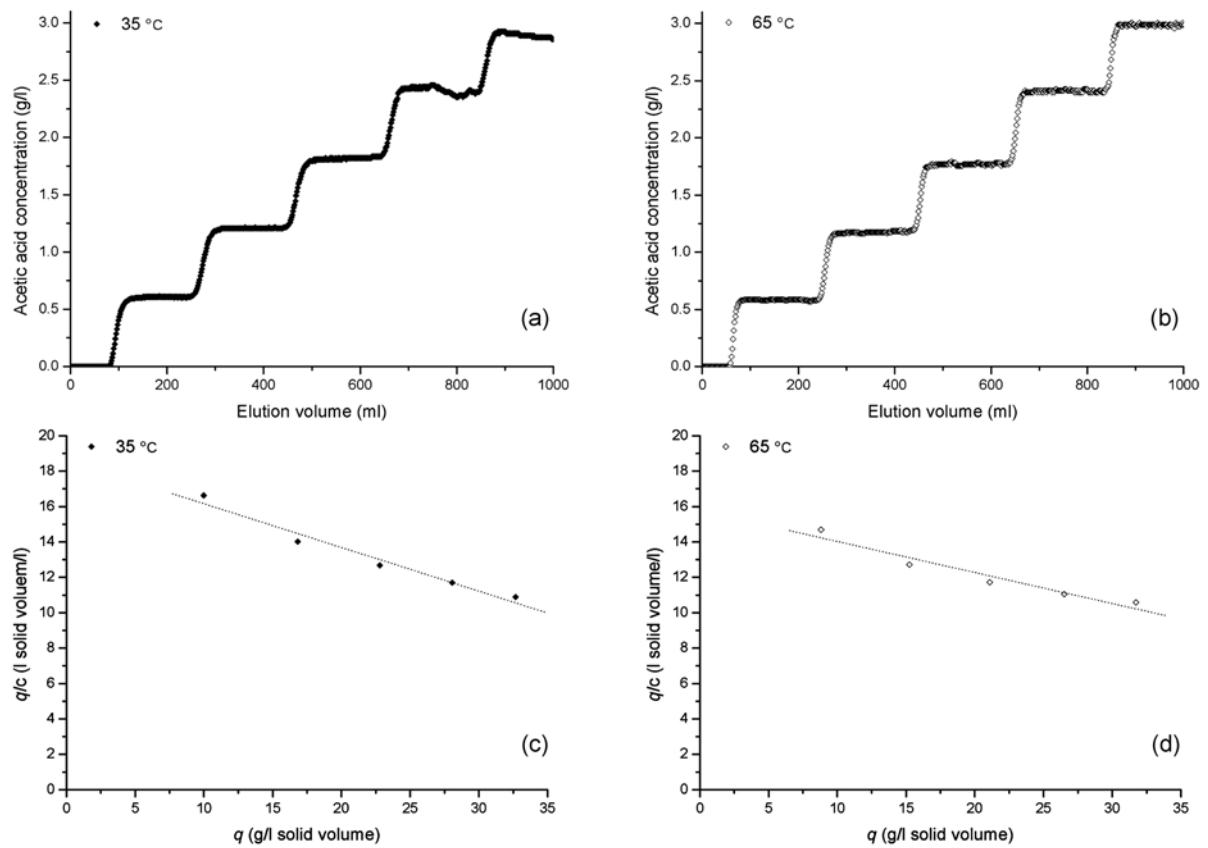


Fig. 5. Frontal analyses of acetic acid at 35 and 65 °C. (a), (b): results of frontal analyses at each temperature. (c), (d): Scatchard plot to estimate the Langmuir isotherm.

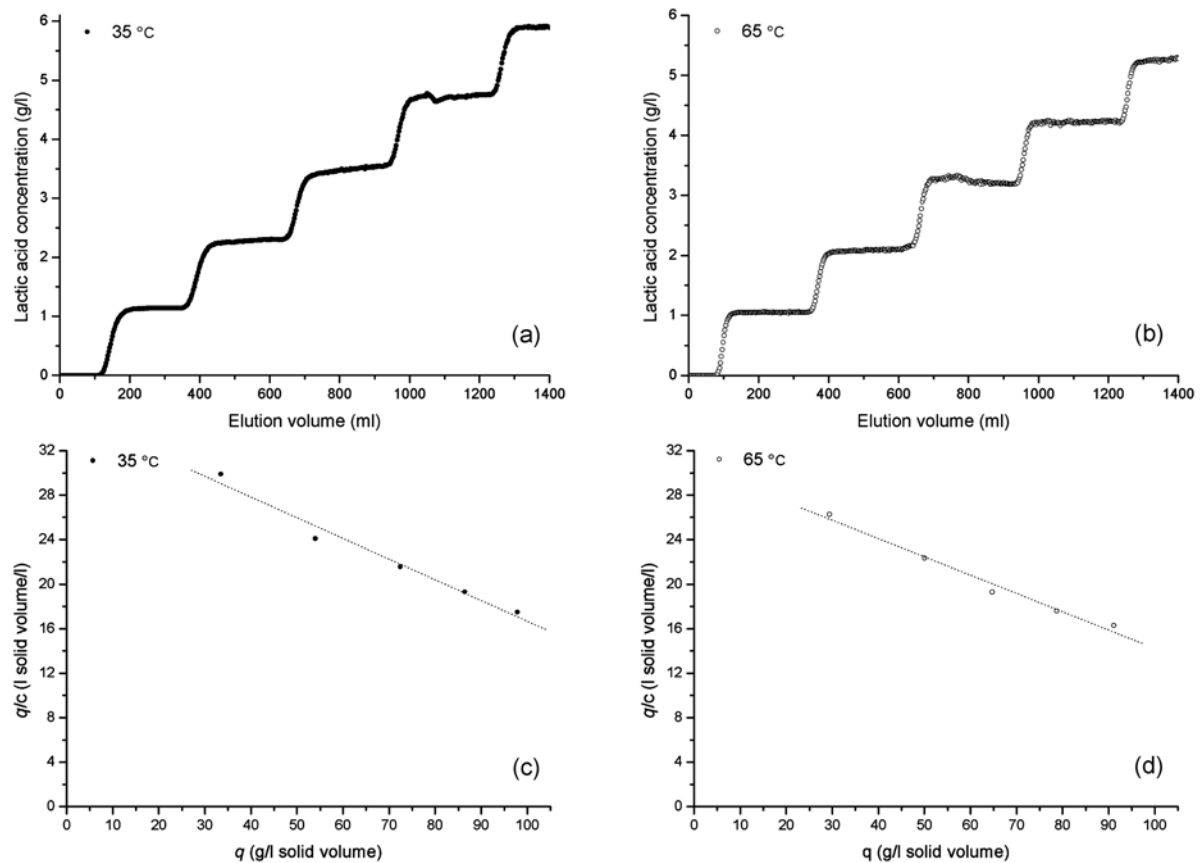


Fig. 6. Frontal analyses of lactic acid at 35 and 65 °C. (a), (b): results of frontal analyses at each temperature. (c), (d): Scatchard plot to estimate the Langmuir isotherm.

Table 2. Temperature effect on the Langmuir isotherm parameter a, b for acetic acid and lactic acid

Temperature (°C)			35	65
Langmuir isotherm	Acetic acid	a	18.628	15.781
		b	0.247	0.178
	Lactic acid	a	35.277	30.679
		b	0.186	0.165

감 사

본 연구는 한국과학재단과 인하대학교 초정밀생물분리기술연구센터(ERC)의 지원을 받아 수행하였습니다.

사용기호

ε_T	: total porosity
ε_e	: external void fraction (between particles)
ε_p	: intraparticle void fraction (within a particle)
U_s	: velocity of solute in the column
T	: temperature [°C]
v	: interstitial fluid velocity [m/min]
ρ_s	: structural solid density [kg/m ³]
q	: amount of solute adsorbed [kg/kg adsorbent]
c	: solute concentration of fluid [kg/m ³]
L	: column length [cm]
K_d	: fraction of interparticle volume species can penetrate
C_i	: solute concentration of fluid during the i th step in frontal analysis [g/l]
Q_i	: amount of solute adsorbed after the i th step in frontal analysis [g/l solid volume]
V_F	: retention volume of the inflection point of the i th breakthrough curve in frontal analysis [ml]
V_o	: column void volume [ml]
V_a	: volume of adsorbent in the column [ml]

참고문헌

1. Guichon, G., Golshan-Shirazi, S. and Jaulmes, A., "Computer Simulation of the Propagation of a Large-Concentration Band in Liquid Chromatography," *Anal. Chem.*, **60**(18), 1856-1866(1988).
2. Saska, M., Clarke, S. J., Wu, M. D. and Iqbal, K., "Glucose-Fructose Equilibria on Dowex Monosphere 99 CA Resin under Overloaded Conditions," *J. Chromatogr. A.*, **590**(2), 147-151(1992).
3. Ruthven, D. M. and Ching, C. B., "Counter-Current and Simulated Counter-Current Adsorption Separation Processes," *Chem. Eng. Sci.*, **44**(2), 1011-1038(1989).
4. Guichon, G., "Preparative Liquid Chromatography," *J. Chromatogr. A.*, **965**(1-2), 129-161(2002).
5. Wankat, P. C., *Rate-Controlled Separations*, Glasgow, London (1994).
6. Migliorini, C., Wendinger, M. and Mazzotti, M., "Temperature Gradient Operation of a Simulated Moving Bed Unit," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(12), 2606-2617(2001).
7. Lee, H.-J., Xie, Y., Koo, Y.-M. and Wang, N.-H. L., "Separation of Lactic Acid from Acetic Acid Using a Four-Zone SMB," *Biotechnol. Prog.*, **20**(1), 179-192(2004).
8. Gorges, G., Sadroddin, G. S. and Antia, M. K., *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, Academic Press, New York(1994).
9. Kim, J.-K., Abunsser, N., Wankat, P. C., Stawarz, A. and Koo, Y.-M., "Thermally Assisted Simulated Moving Bed Systems," *Adsorption*, **11**(1), 579-584(2005).
10. Chanda, M., McGarvey, C. and Rempel, G. L., "Sorption of Aqueous Sulfur Dioxide on Polybenzimidazole and Poly(4-vinyl pyridine)," *Reactive Polymers*, **10**(1), 79-87(1989).
11. Chanda, M., O'Driscoll, K. F. and Rempel, G. L., "Sorption of Phenolics onto Cross-Linked Poly(4-vinyl pyridine)," *Reactive Polymers*, **1**(4), 281-293(1983).
12. Hritzko, B. J., Ortiz-Vega, M. J. and Wang, N.-H., "Adsorption of [N-(Phosphonomethyl)imino]diacetic Acid and Iminodiacetic Acid on Poly(4-vinylpyridine)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**(7), 2754-2764 (1999).