

## 실로퓨트에 대한 2-피콜린의 흡착 특성 평가

양지원 · 김진현<sup>†</sup>

공주대학교 화학공학부  
 31080 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24  
 (2019년 1월 04일 접수, 2018년 2월 1일 수정본 접수, 2019년 2월 7일 채택)

## Evaluation of Adsorption Characteristics of 2-Picoline onto Sylopute

Ji-Won Yang and Jin-Hyun Kim<sup>\*,†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24, Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31080, Korea

(Received 4 January 2019; Received in revised form 1 February 2019; accepted 7 February 2019)

### 요 약

실로퓨트를 이용한 식물세포 *Taxus chinensis* 유래 주요 타르성분인 2-피콜린 흡착 실험을 수행하였다. 2-피콜린 초기농도, 흡착 온도 및 시간을 달리한 회분식 흡착 평형 데이터를 Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich 등온흡착식에 적용하였다. 실로퓨트를 이용한 2-피콜린의 흡착은 Langmuir 흡착등온식에 가장 적합함을 알 수 있었다. 흡착온도가 증가함에 따라 흡착용량이 감소하는 경향을 보였으며 실로퓨트를 이용한 2-피콜린 흡착 공정이 적합함을 알 수 있었다. 동역학적 해석을 통하여 본 흡착 공정은 유사 이차 반응속도식에 잘 따름을 알 수 있었으며, 입자 내 확산과 경계층 확산이 율속 단계에 거의 영향을 미치지 않았다. 열역학적 해석을 통해 흡착 과정이 발열이며, 비가역적 비자발적으로 수행되었다. 흡착량이 증가함에 따라 등량흡착열은 감소하는 경향을 보여 흡착제의 표면 에너지가 불균일함을 알 수 있었다.

**Abstract** – Batch experiment studies were carried out on the adsorption of the major tar compound, 2-picoline, derived from the plant cell cultures of *Taxus chinensis*, using Sylopute while varying parameters such as initial 2-picoline concentration, contact time and adsorption temperature. The experimental data were fitted to the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models. Comparison of results revealed that the Langmuir isotherm model could account for the adsorption isotherm data with the highest accuracy among the four isotherm models considered. From the analysis of adsorption isotherms, it was found that adsorption capacity decreased with increasing temperature and the adsorption of 2-picoline onto Sylopute was favorable. The kinetic data were well described by the pseudo-second-order kinetic model, while intraparticle diffusion and boundary layer diffusion did not play a dominated role in 2-picoline adsorption according to the intraparticle diffusion model. Thermodynamic parameters revealed the exothermic, irreversible and non-spontaneous nature of adsorption. The isosteric heat of adsorption decreased as surface loading ( $q_e$ ) increased, indicating a heterogeneous surface.

Key words: 2-Picoline, Sylopute, Adsorption isotherm, Kinetics, Thermodynamics

### 1. 서 론

주목나무(yew tree)의 표피에서 유래한 파클리탁셀(paclitaxel)은 기존 항암제에 비해 낮은 독성과 강력한 항암 활성을 가진 매우 효과적인 항암제이다[1]. 파클리탁셀은 디테르페노이드(diterpenoid)

계의 항암물질로 미국 식품의약국(food and drug administration, FDA)으로부터 난소암, 유방암, 카포시 육종(Kaposi's sarcoma) 및 비소세포성 폐암(non-small cell lung cancer) 등 다양한 암 치료에 대해 허가를 받았다[2]. 또한 여러 다른 치료 방법들과의 복합 처방에 관한 임상시험이 진행 중에 있고, 적응증 (류마티스성 관절염 및 알츠하이머 치료 등)이 확대되고 있어 향후 파클리탁셀 수요는 계속 늘어날 전망이다[3]. 파클리탁셀의 주요 생산방법으로는 주목나무의 표피에서 직접 추출하는 방법, 반합성 방법, 식물세포배양 방법이 있으며, 이중 식물세포배양법은 기후, 환경, 원료공급 등 여러 외부 인자의 영향을 받지 않고 생물반응기에서 안정적으로 제품을 생산할 수 있기

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jinhyun@kongju.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

때문에 일정한 품질의 파클리탁셀을 대량생산하는데 적합하다[4].

식물세포배양으로부터 고순도(>98%)의 파클리탁셀을 얻기 위해서는 많은 분리 및 정제 과정을 거쳐야 한다. 일반적으로 바이오매스(식물세포)로부터 파클리탁셀을 먼저 유기용매로 추출하고 전 처리와 최종 정제를 거쳐 고순도의 파클리탁셀을 얻게 된다. 특히 전 처리 공정은 최종 정제 비용에 많은 영향을 미친다[5]. 일반적으로 식물세포배양으로부터 파클리탁셀 정제를 위한 전 처리 과정에서 식물세포 유래 타르 및 왁스 성분을 제거하기 위한 흡착 공정을 도입하고 있다[6]. 파클리탁셀 생산을 위한 식물세포 *Taxus chinensis* 유래 주요 타르 성분으로는 1-메틸나프탈렌(1-methylnaphthalene), o-자일렌(o-xylene), 아세나프텐(acenaphthene), 2-피콜린(2-picoline), 2,5-자일레놀(2,5-xyleneol) 등이 있는데[7], 이 중 2-피콜린이 가장 많은 함량으로 존재하며 파클리탁셀 분리 및 정제 과정에서 많은 악 영향을 미친다[7,8]. 타르 성분은 파클리탁셀의 분리 및 정제 과정에서 공정 효율성 저하(수율 감소)뿐만 아니라 공정 편의성 및 실행가능성에도 많은 영향을 미치기 때문에 반드시 제거되어야 한다[9].

바이오매스 유래 타르 및 왁스 성분 제거를 위한 흡착 공정에 여러 가지 상용 흡착제(Sylopute, Diaion HP-20, active clay, activated carbon 등)가 고려될 수 있으나, 실로퓨트가 다른 흡착제들보다 불순물 제거뿐만 아니라 흡착 후 여과속도 측면에서 가장 효과적이다[9]. 또한 파클리탁셀 전구체(10-deacetylpaclitaxel, 13-dehydroxybaccatin III)의 흡착량이 상대적으로 많고 파클리탁셀 분리/정제 과정에서 파클리탁셀의 수율 향상 효과도 우수하다[10,11]. 하지만 이러한 선행연구들은 파클리탁셀 전구체들의 분리 및 회수 조건 최적화에 집중되어 있으며 실로퓨트를 이용한 *Taxus chinensis* 유래 주요 타르 성분인 2-피콜린의 분리양상, 흡착등온식, 동역학 및 열역학적 해석에 대한 정량적 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 실로퓨트를 이용한 2-피콜린 흡착 공정에 대한 흡착등온식, 동역학 및 열역학적 분석을 통해 흡착 특성과 메커니즘을 정량적으로 파악하고자 하였다. 흡착 평형 데이터를 Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich 등온흡착식에 적용하여 각 모델의 매개변수를 조사하고, 결정계수(coefficient of determination,  $r^2$ )와 평균제곱근편차(root mean squared deviation, RMSD)를 통하여 최적의 모델을 선정하였다. 또한 일차 반응속도식, 이차 반응속도식, 입자 내 확산 모델식을 이용하여 동역학적 해석을 수행하였다. 더 나아가 열역학적 파라미터인 표준 엔탈피 변화( $\Delta H^\circ$ ), 표준 엔트로피 변화( $\Delta S^\circ$ ), 표준 Gibbs 자유에너지 변화( $\Delta G^\circ$ )를 비롯한 활성화 에너지( $E_a$ )와 등량 흡착열(isosteric heat of adsorption,  $\Delta H_x$ )을 조사하여 흡착 과정에서 반응의 진행 양상을 정량적으로 해석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2-1. 2-피콜린 시료 및 분석

본 연구에서 사용된 2-피콜린(순도: 99.8%, 분자량: 93.13 g/mol, 밀도: 0.943 g/mL at 25 °C)은 Sigma-Aldrich 사에서 구입하였다. 2-피콜린 함량 분석을 위하여 gas chromatography (YL6500 GC, YL Instrument Co., Ltd., Korea), HP-5 컬럼(25 m, 0.33  $\mu$ m film, 0.20 mm ID) 및 FID (flame ionization detector)를 사용하였다. 컬럼 내에서의 분리 온도는 50 °C~180 °C까지 5 °C/min의 속도로 programming하였다[7,8]. 캐리어 가스로 헬륨(helium)을 사용하였으며 유속은 1 mL/min이었다.

### 2-2. 흡착등온실험

메틸렌클로라이드를 이용하여 2-피콜린의 농도를 500~7,000 mg/L로 제조하고, 상용 흡착제인 실로퓨트(Fuji Silysia Chemical Ltd, Japan) 4 g/L을 첨가하여 항온조(EYELA, PS-1000)에서 298 K, 30 분 동안 등온 흡착시켰다. 실로퓨트의 주요 성분, 표면적, 기공 부피는 각각 SiO<sub>2</sub> (purity: 99.8%), 331 m<sup>2</sup>/g, 1.81 cm<sup>3</sup>/g이다. 흡착 후 여과하여 얻은 여과액을 313 K, 감압 상태에서 건조한 뒤에 남아있는 2-피콜린 양을 GC로 정량 분석하였다. 동일한 방법으로 흡착온도 303, 308, 313, 318 K에서 각각 반복 실험을 수행하였다.

흡착이 평형에 도달한 후 여과액에 남아있는 2-피콜린 농도를 측정하기 위하여 흡착 후 여과액의 시료를 메틸렌클로라이드에 녹여 여과한 뒤 GC로 분석하였다. 2-피콜린의 농도는 표준정량곡선을 이용하여 구하였으며 흡착량은 식 (1)로 계산하였다.

$$q_e = (C_o - C_e) \frac{V}{W} \quad (1)$$

여기서  $q_e$ 는 평형에서 흡착제 단위 질량당 흡착된 2-피콜린 양(mg/g),  $C_o$ 와  $C_e$ 는 각각 초기와 평형 상태에서의 2-피콜린 농도(mg/L)를 나타낸다. V는 용액의 부피(L), W는 건조된 흡착제의 질량(g)이다.

$C_e$ 에 따른  $q_e$ 의 변화에 대한 실험 데이터를 이용하여 네 종류의 등온흡착식 Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich에 각각 적용하여 흡착공정의 특성 및 적합성을 조사하였다. 흡착 등온 해석에 이용된 모델식들을 Table 1에 정리하였다[10-13].

실험값과 계산값의 일치도를 확인하기 위한 통계 방법으로 결정계수  $r^2$ 와 평균제곱근편차 RMSD를 이용하였다[13]. 평균제곱근편차는 식 (2)을 이용하여 구하였다.

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\text{experimental} - \text{calculated})^2} \quad (2)$$

여기서 N은 데이터 수를 나타낸다.

### 2-3. 흡착속도실험

메틸렌클로라이드에 2-피콜린(6,000 mg/L)과 실로퓨트(4 g/L)을 첨가하여 항온조(EYELA, PS-1000)에서 298 K하에 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 분 동안 회분식으로 등온 흡착시켰다. 흡착 후 여과하여 얻은 여과액을 313 K, 감압상태에서 건조하여 남아있는 2-피콜린 양을 GC로 분석하였다. 동일한 방법으로 흡착온도 303, 308, 313, 318 K에서 각각 반복 실험을 수행하였다. 각 시간 별 흡착량은 식 (3)을 이용하여 계산하였다[13].

$$q_t = (C_o - C_t) \frac{V}{W} \quad (3)$$

여기서  $C_t$ 는 시간 t에서의 2-피콜린 농도(mg/L)이다. 각 온도 별 데이터를 유사 일차 반응 속도식(pseudo-first-order model), 유사 이차 반응 속도식(pseudo-second-order model), 입자 내 확산 모델식(intraparticle diffusion model)에 각각 적용하였다. 동역학적 해석에 이용된 모델식들을 Table 1에 정리하였다[10-13]. 동역학 모델의 유효성은 정규화된 표준 편차인  $\Delta q(\%)$ 를 통해 확인할 수 있으며 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다[13].

$$\Delta q(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum [(q_{exp} - q_{cal})/q_{exp}]^2}{N-1}} \quad (4)$$

**Table 1. Isotherm, kinetic, thermodynamic and other equations used in this study**

Model/Equation	Parameter	Ref.
Langmuir $\frac{t}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}}$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o}$	$q_e$ (mg/g): equilibrium adsorption capacity $q_{max}$ (mg/g): maximum adsorption capacity $K_L$ (L/mg): Langmuir constant $C_e$ (mg/L): equilibrium adsorbate concentration in solution $C_o$ (mg/L): initial adsorbate concentration in solution $R_L$ : separation factor	[10-13]
Freundlich $\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$	$K_F$ (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> ): Freundlich constant n: Heterogeneity factor	[12]
Temkin $q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$	$K_T$ (L/mg): Temkin adsorption potential B (J/mol): Temkin constant	[13]
Dubinin-Radushkevich $\ln q_e = \ln q_D - K_{DR} \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right]$	$q_D$ (mg/g): theoretical maximum capacity $K_{DR}$ (mol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup> ): Dubinin-Radushkevich constant $\varepsilon$ : Polanyi potential E (kJ/mol): mean energy of adsorption R: universal gas constant (8.314 J/mol·K) T (K): absolute temperature	[12,13]
Pseudo-first-order $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$q_t$ (mg/mL): amount of adsorbate adsorbed at time t $k_1$ (min <sup>-1</sup> ): pseudo-first-order rate constant	[12]
Pseudo-second-order $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$k_2$ (mL/mg·min): pseudo-second-order rate constant	[13]
Intraparticle diffusion $q_t = k_p t^{1/2}$	$k_p$ (mg/g·min <sup>1/2</sup> ): intraparticle diffusion rate constant	[12]
Arrhenius eq. $k_2 = k_o e^{-E_a/RT}$	$k_o$ : Arrhenius constant $E_a$ (kJ/mol): activation energy	[12]
Clausius-Clapeyron eq. $\frac{d(\ln C_e)}{dT} = -\frac{\Delta H_X}{RT^2}$	$\Delta H_X$ (kJ/mol): isosteric heat of adsorption	[13]
Eyring eq. $\ln\left(\frac{k_2}{T}\right) = \ln \frac{k_B}{h_p} + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT}$ $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$	$k_B$ : Boltzmann constant (1.3807×10 <sup>-23</sup> J/K) $h_p$ : Planck constant (6.6261×10 <sup>-34</sup> J·s) $\Delta H^*$ (kJ/mol): activation enthalpy change $\Delta S^*$ (kJ/mol·K): activation entropy change $\Delta G^*$ (kJ/mol): activation Gibbs free energy change	[13]
van't Hoff eq. $\ln K_e = -\frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R}$ $K_e = \frac{C_o - C_e}{C_e}$ $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$	$K_e$ : equilibrium constant $\Delta H^0$ (kJ/mol): enthalpy change $\Delta S^0$ (J/mol·K): entropy change $\Delta G^0$ (kJ/mol): Gibbs free energy change	[13]

여기서 N은 데이터 포인트의 수이며,  $q_{exp}$ 와  $q_{cal}$ 은 각각 실험 흡착량과 계산 흡착량(mg/g)이다.

#### 2-4. 열역학적 해석

열역학적 해석을 통해 얻어지는 파라미터는 흡착공정에서의 성능을 평가하고, 흡착 메커니즘을 이해하는데 중요한 설계 변수이며 공정 특성을 최적화하기 위한 기본적인 사항이다. 열역학적 파라미터는 흡착 공정의 흡열성, 가역성, 자발성 및 타당성을 평가하는데 사용되며 실제 공정 설계에서 중요한 지표로 활용된다. 실험 데이터를 van't Hoff 식에 적용하여 열역학적 파라미터인 표준 엔탈피 변화( $\Delta H^0$ , kJ/mol), 표준 엔트로피 변화( $\Delta S^0$ , kJ/mol·K), 표준 Gibbs 자유에너지 변화( $\Delta G^0$ , kJ/mol)를 계산하고, Arrhenius 식과 Clausius-Clapeyron 식을 이용하여 활성화 에너지( $E_a$ )와 등량 흡착

열( $\Delta H_X$ )을 계산하였다.

전이상태는 생성물과 반응물의 중간 단계에서 활성화물이 생성되는 상태이며 열역학적으로 안정한 상태와 구분된다. 전이 상태 이론을 따르는 흡착 공정에 대해 고찰하기 위하여 Eyring 식에 적용하여 활성화 파라미터(activation parameters)인 활성화 엔탈피 변화( $\Delta H^*$ ), 활성화 엔트로피 변화( $\Delta S^*$ ), 활성화 Gibbs 자유에너지 변화( $\Delta G^*$ )를 계산하였다. 열역학적 해석에 이용되는 모델식들을 Table 1에 정리하였다[10-13].

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 흡착등온평형 해석

흡착제에 대한 흡착질의 흡착 양상은 등온흡착식을 이용하여 확

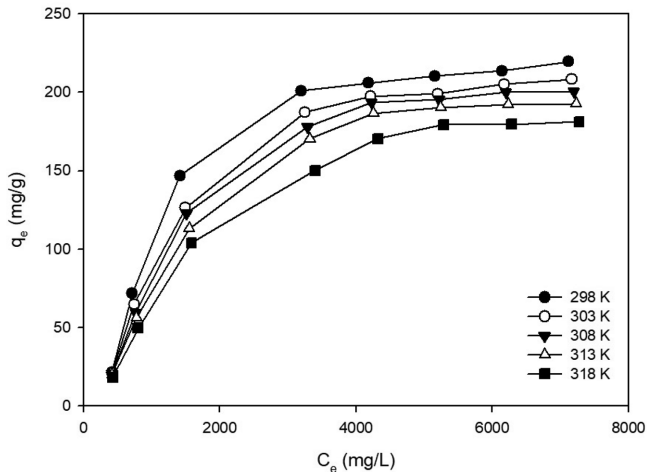


Fig. 1. Adsorption isotherm for 2-picoline onto Sylopute at different temperatures.

인할 수 있기 때문에 평형 흡착 데이터가 중요하다. 본 실험에서는 흡착 온도를 298, 303, 308, 313, 318 K으로 나누어 각각 30 분 동안 등온흡착평형 실험을 수행하였다(Fig. 1). 흡착질의 평형 농도 ( $C_e$ )가 증가할수록 평형 흡착량( $q_e$ )도 증가하다 평형에 도달하였다.

흡착질의 양이 증가하여도 흡착량이 비례해서 증가되지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 흡착제의 포화범위가 한정적임을 의미한다 [14]. 또한 주어진 농도에서 흡착온도가 증가함에 따라 평형 흡착량 ( $q_e$ )이 감소하는 경향을 보였다. 흡착공정에 대한 메커니즘을 자세히 알아보기 위하여 흡착 평형 데이터를 각각 Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich 등온흡착식에 적용하여 Fig. 2에 나타내었다.

Langmuir 흡착등온식에 적용하여  $\frac{1}{q_e}$ 과  $\frac{1}{C_e}$ 를 온도 별로 도식화하여 Fig. 2(A)에 나타내었다. 식의 기울기와 절편으로부터 얻은 파라미터인  $q_{max}$ 와  $K_L$  그리고  $r^2$ 와 RMSD를 각각 Table 2에 정리하였다. 흡착온도가 증가함에 따라 최대흡착용량  $q_{max}$ 는 감소하였다. 이는 흡착 공정이 발열적으로 수행되어, 흡착 온도가 증가할수록 흡착질의 흡착이 원활하지 않게 진행됨을 의미한다. 흡착 온도가 증가함에 따라 흡착질의 용해도가 증가하며, 이로 인하여 흡착질과 흡착제 사이의 상호작용력 보다 흡착질과 용매 사이의 상호작용력이 더 강하게 된다. 결국 흡착질의 흡착이 더 어려워지게 된다[15]. 이러한 결과는 활성탄을 이용한 *Taxus chinensis* 유래 타르 성분인 2,5-자일레놀의 흡착(500.00~416.67 mg/g at 298~318 K)에서의  $q_{max}$ 보다 작은 값을 보였다[12]. 흡착온도가 증가함에 따라 흡착속도상수  $K_L$ 은 감소하였다. 무차원 평형계수 혹은 분리계수  $R_L$ 은 값이  $R_L=0$ 의 경우 비가역적 흡착임을,  $0 < R_L < 1$ 의 경우 흡착제 처리

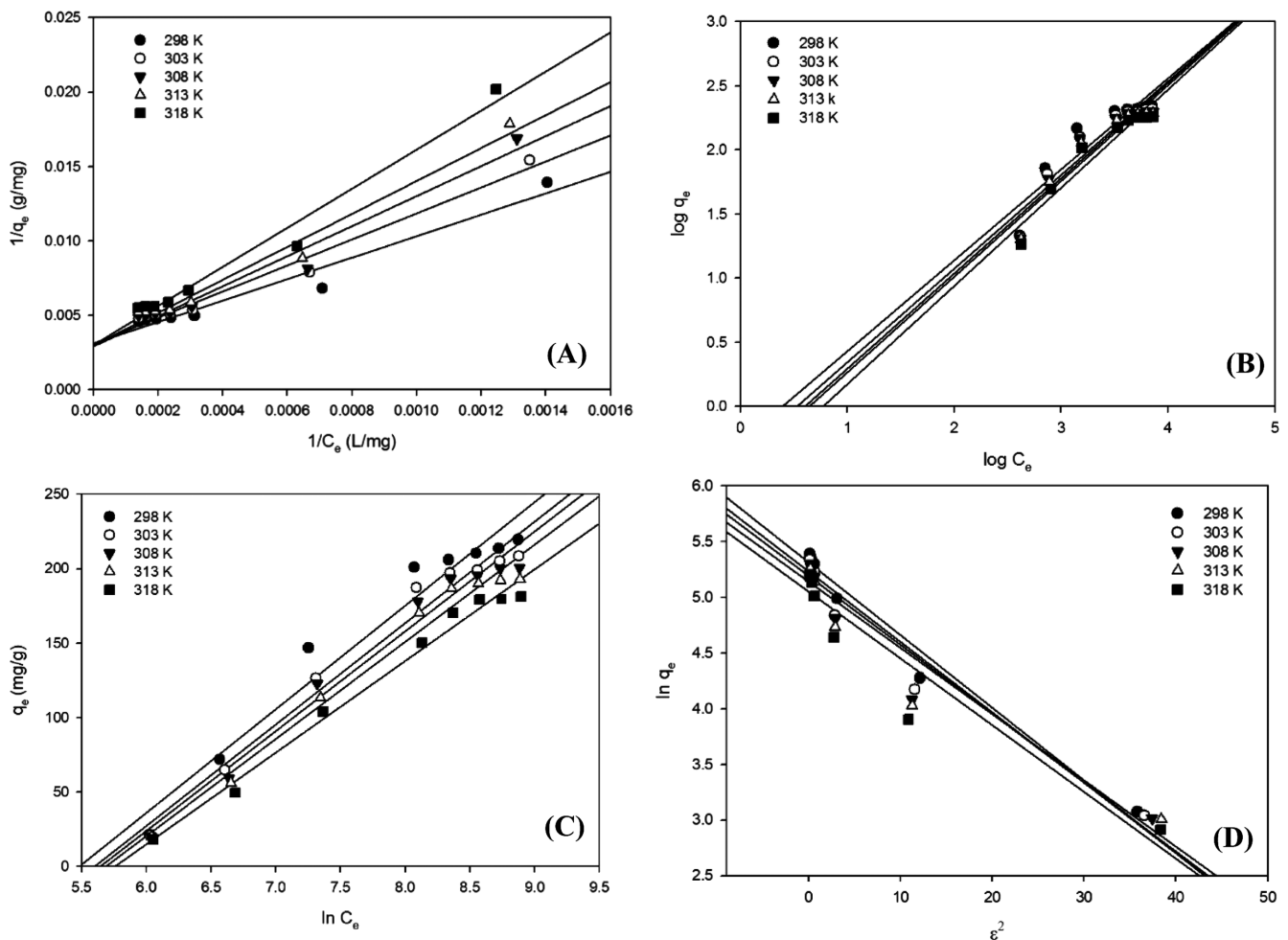


Fig. 2. Adsorption isotherms using linear form for 2-picoline onto Sylopute at different temperatures: (A); Langmuir isotherm, (B); Freundlich isotherm, (C); Temkin isotherm, and (D); Dubinin-Radushkevich isotherm.

**Table 2.** Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich isotherm constants for the adsorption of 2-picoline onto Sylopute

Isotherm	Parameters	Temperature (K)				
		298	303	308	313	318
Langmuir	$q_{max}$ (mg/g)	340.176	338.355	336.181	333.443	331.659
	$K_L \times 10^3$ (L/mg)	0.42	0.034	0.29	0.27	0.23
	$R_L$	0.354~0.898	0.317~0.882	0.300~0.873	0.270~0.855	0.230~0.827
	$r^2$	0.958	0.978	0.969	0.977	0.976
	RMSD	0.0184	0.0344	0.0239	0.0115	0.0104
Freundlich	$K_F$ (mg/g) (L/mg) <sup>1/n</sup>	0.523	0.411	0.355	0.328	0.255
	1/n	0.709	0.730	0.743	0.747	0.766
	$r^2$	0.837	0.877	0.888	0.903	0.918
	RMSD	0.005	0.011	0.014	0.009	0.004
Temkin	B (J/mol)	69.483	68.123	67.022	65.164	61.641
	$K_T$ (L/mg)	0.0042	0.0037	0.0035	0.0034	0.0032
	$r^2$	0.928	0.924	0.963	0.977	0.990
	RMSD	0.027	0.028	0.024	0.035	0.030
Dubinin-Radushkevich	$q_D$ (mg/g)	202.435	186.642	179.085	170.150	155.720
	$K_{DR} \times 10^7$ (mol/J) <sup>2</sup>	0.065	0.063	0.062	0.060	0.059
	E (kJ/mol)	2.771	2.816	2.846	2.903	2.893
	$r^2$	0.978	0.956	0.942	0.928	0.915
	RMSD	0.138	0.140	0.126	0.135	0.127

공정이 적합함을,  $R_L=1$ 의 경우 흡착공정이 선형적으로 일어남을,  $R_L>1$ 이면 흡착 처리 공정이 부적합함을 의미한다[14]. 본 실험에서는 모든 온도에서 0.230~0.898 ( $0<R_L<1$ )로 흡착공정이 적합함을 알 수 있었다.

Freundlich 흡착등온식에 적용하여  $\log q_e$ 와  $\log C_e$ 를 온도 별 도식화하여 Fig. 2(B)에 나타내었으며, 계산된 파라미터는 Table 2에 정리하였다. 흡착온도가 증가함에 따라 흡착용량  $K_F$ 는 감소하였다. 무차원 분리계수  $\frac{1}{n}$ 은 흡착 강도 혹은 표면 균질성(surface heterogeneity)과 관련이 있으며,  $\frac{1}{n}<1$ 의 경우 일반적인 흡착(normal adsorption)을,  $\frac{1}{n}>1$ 의 경우 협력적 흡착(cooperative adsorption)을 의미하며, 분리계수가  $0<\frac{1}{n}<1$ 의 경우 흡착공정이 적합함을 의미한다[10,14]. 본 실험으로부터 얻어진  $\frac{1}{n}$  값은 0.709~0.766 ( $0<\frac{1}{n}<1$ )으로 흡착공정이 적합함을 알 수 있었다.

Temkin 흡착등온식에 적용하여  $q_e$ 와  $\ln C_e$ 를 온도 별로 도식화하여 Fig. 2(C)에 나타내었으며, 계산된 파라미터는 Table 2에 정리하였다. 흡착온도가 증가할수록 흡착열에 대응하는 상수 B는 감소하였다. 흡착온도 증가에 따라 최대결합에너지에 대응하는 평형결합 상수  $K^T$  값이 작아져 흡착질과 흡착제 사이의 결합세기가 점차 약해짐을 알 수 있었다.

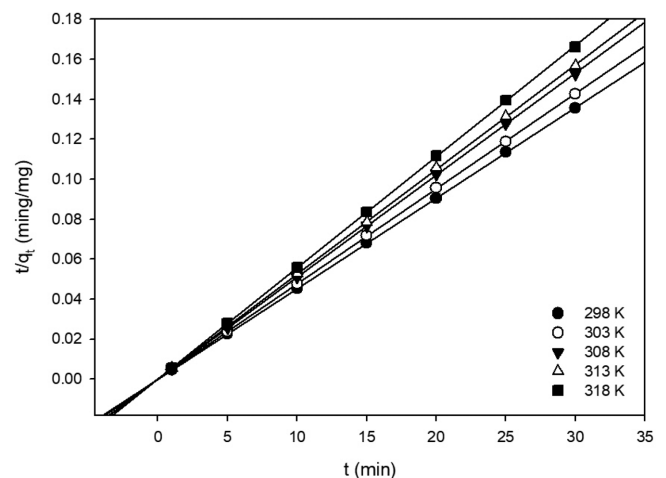
Dubinin-Radushkevich 흡착등온식에서는 평형농도  $C_e$ 를 이용하여  $\epsilon$ 를 계산한 후  $\ln q_e$ 와  $\epsilon^2$ 를 온도 별로 도식화하여 Fig. 2(D)에 나타내었으며, 계산된 파라미터는 Table 2에 정리하였다. 흡착온도가 증가할수록 이론포화흡착용량( $q_D$ ) 값이 작아졌는데, 이는 Langmuir 흡착등온식의  $q_{max}$ 와 마찬가지로 흡착온도 증가에 따라 흡착질이 흡착제 표면 내에서 흡착될 수 있는 포화 정도가 감소함을 의미한다. 흡착질 1 mol당 평균 흡착자유에너지( $K_{DR} \times 10^7$ )는 0.065~0.059 (mol/J)<sup>2</sup>으로 나타났으며, 평균 흡착 에너지(E)는 2.771~2.89 kJ/mol로 계산되었다. 이는 모든 온도에서  $E<8$  kJ/mol 범위 내에 존재하므로 실로푸트에 의한 2-피콜린의 흡착이 물리적 흡착임을 알 수 있었다[16,17].

Table 2에 정리한 네 종류 흡착등온식에 대한  $r^2$ 와 RMSD에 따

르면 Langmuir 흡착 등온식의 경우  $r^2$ 가 >0.958로 가장 높고, RMSD가 <0.0344로 가장 낮아 실로푸트를 이용한 2-피콜린의 흡착은 Langmuir 흡착등온식에 가장 적합함을 알 수 있었다. 즉, 단 분자층을 형성하며 균일한 흡착에너지로 흡착이 이루어짐을 알 수 있었다.

### 3-2. 동역학적 해석

2-피콜린 농도를 6,000 mg/L로 고정하여 흡착 시간(1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 분)에 따른 흡착량을 조사한 결과, 시간 변화에 따라 흡착량의 변화가 거의 없었으며, 1 분 이내에 흡착이 평형에 도달하였다(data not shown). 이러한 결과는 2-피콜린 (순도  $\geq 99.8\%$ , 분자량: 93.13 g/mol)이 실로푸트의 세공(반경: 20~30 nm)으로 빠르게 흡착이 완료(1분 이내)된 것으로 판단된다[18]. 실험 데이터를 유사 일차 반응속도식에 따라  $\ln(q_e - q_t)$ 와  $t$ 로 도식화한 결과, 평형 흡착량  $q_e$ 와 특정 시간에서의 흡착량  $q_t$ 의 차이가 발생하지 않아



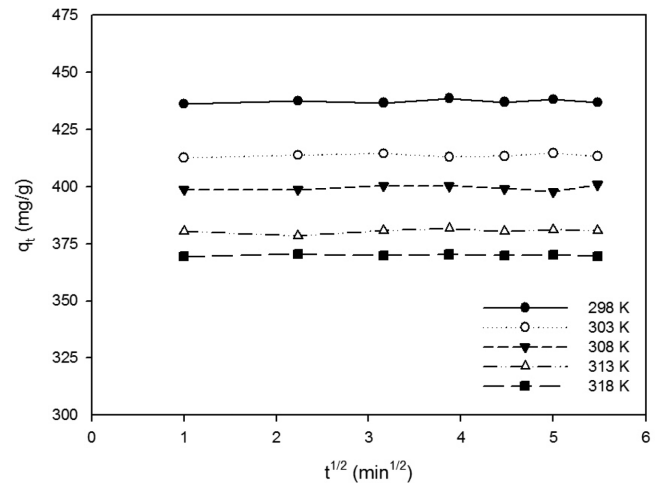
**Fig. 3.** Pseudo-second-order plot for the adsorption of 2-picoline onto Sylopute at 2-picoline concentration 6,000 mg/L, Sylopute 4 g/L.

**Table 3. Parameters of pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of 2-picoline onto Sylopute at different temperatures**

Initial conc. (mg/L)	Temperature (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-second-order kinetic model			
			$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$r^2$	$\Delta q$ (%)
6,000	298	210.396	220.831	0.207	0.999	4.959
	303	199.080	210.152	0.192	0.999	5.562
	308	195.314	196.054	0.162	0.999	0.379
	313	190.126	190.918	0.133	0.999	0.417
	318	179.223	180.107	0.132	0.999	0.493

유사 일차 반응속도식에 적용이 불가하였다. 즉, 실로푸트에 대한 2-피콜린의 흡착이 유사 일차 반응 속도식을 따르지 않음을 알 수 있었다[19]. 실험 데이터를 유사 일차 반응속도식에 따라  $t/q_t$ 와  $t/r_o$  도식화하여 Fig. 3에 나타내었다. 기울기와 y절편을 통해 얻어진 파라미터들을 Table 3에 정리하였다. 흡착온도(298~318 K)가 증가함에 따라 속도상수  $k_2$  (0.207~0.132 g/mg·min)는 감소하였다. 속도식에 대한  $r^2$ 는 모든 온도에서 0.999이상으로 높고, 계산 흡착량  $q_{e,cal}$ 과 실험 흡착량  $q_{e,exp}$ 의 차이  $\Delta q$ (%)는 0.379~5.562으로 매우 작았다. 따라서 본 흡착공정은 유사 일차 반응속도식에 잘 부합됨을 알 수 있었다.

일반적으로 흡착 공정에서 율속 단계(rate-limiting step)를 조사하기 위한 입자 내 확산 모델식에 의해  $q_t$ 와  $t^{1/2}$ 를 도식화하면 세 영역의 다중 선형(가파른 부분, 완만한 부분, 평형한 부분)으로 구분된다. 첫째 가파른 부분은 순간적 흡착(instantaneous adsorption) 또는 외부 표면 흡착(external surface adsorption)으로 용질이 용액을 통해 흡착제의 외부 경계층으로 이동하는 단계이다[14]. 이때 직선이 원점(origin)을 통과하는 경우 경계층 제어(boundary layer control)가 무시되어 전적으로 입자 내의 확산(pore diffusion)이 율속 단계임을 나타낸다. 둘째 완만한 부분은 점진적 흡착(gradual adsorption)으로 용질이 흡착제 내로 확산되는 단계이다. 셋째 평형한 부분은 흡착이 거의 평형에 도달하여 용액 내 남은 용질의 양이 적어 입자 내 확산속도가 느려지기 시작하는 단계이다[20]. 실험 데이터를 입자 내 확산 모델식에 적용한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 주어진 흡착 시간(1~30 분)에서 “평형한 부분”만 확인되어 실로푸트에 대한 2-피콜린의 흡착이 매우 빠르게 평형에 도달하여 율속 단계는 확인되지 않았다[14,21]. Fig. 4의 직선 기울기로부터 얻어진 입자 내 확산 속도 상수( $k_p$ )는 모든 흡착온도에서 매우 작은  $k_p$  값( $<0.342$  mg/g·min<sup>1/2</sup>)을 얻었다(Table 4). 문헌에 의하면 평형한 부분은 율속 단계보다 44~780배 정도 작은  $k_p$  값을 나타내어 반응 속도에 미치는 영향이 미미하다[22].  $\Delta q$ (%)는 0.131~0.982로 실험 값과 계산값의 차이가 적어 입자 내 확산 모델식에 잘 따르는 것을 알 수 있었다. 2-피콜린 (분자량: 93.13 g/mol)은 파클리탁셀(분자량: 853.9 g/mol)에 비해 그 분자량이 훨씬 더 작으며, space-filling model에 근거한 파클리탁셀의 분자 크기(1.0×1.5×2.0 nm)를 고려

**Fig. 4. Intraparticle diffusion plot for adsorption of 2-picoline onto Sylopute at 2-picoline concentration 6,000 mg/L, Sylopute 4 g/L.**

하면 실로푸트의 세공(반경: 20~30 nm) 내로 2-피콜린이 충분히 확산이 가능함을 알 수 있다[23].

### 3-3. 열역학적 해석

활성화 에너지( $E_a$ )를 계산하기 위하여 Arrhenius equation에 따라  $\ln k_2$ 와  $1/T$ 를 도식화하여 Fig. 5에 나타내었다. 기울기를 통해  $E_a$ 는 -30.137 kJ/mol임을 알 수 있었다.  $E_a$ 가 40 kJ/mol 이하인 경우 물리적 흡착을, 40~800 kJ/mol인 경우 화학적 흡착을 각각 나타내는데[24], 실로푸트에 대한 2-피콜린의 흡착은 물리적 흡착임을 알 수 있었다.

표준 엔탈피 변화( $\Delta H^\circ$ ), 표준 엔트로피 변화( $\Delta S^\circ$ ), 표준 Gibbs 자유에너지 변화( $\Delta G^\circ$ )를 통해 공정의 흡열성, 가역성, 자발성을 판단하였다. van't Hoff equation에 의해  $\ln K_e$  대  $1/T$ 를 도식화하고 (Fig. 6), 기울기와 절편으로부터 열역학적 파라미터인  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta S^\circ$ 를 구하고 이로부터  $\Delta G^\circ$ 를 계산하였다. 계산한  $K_e$ ,  $E_a$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  및  $\Delta G^\circ$  값을 Table 5에 정리하였다.  $\Delta H^\circ$ 는 음의 값(-6.635 kJ/mol)을 나타내어 발열반응(exothermic reaction)으로 흡착 시 에너지를

**Table 4. Parameters of intraparticle diffusion model for the adsorption of 2-picoline Sylopute at different temperatures**

Initial conc. (mg/L)	Temperature (K)	Intraparticle diffusion model		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_p$ (mg/g·min <sup>1/2</sup> )	$\Delta q$ (%)
6,000	298	220.831	0.051	0.131
	303	210.152	0.342	0.982
	308	196.054	0.287	0.833
	313	190.918	0.199	0.693
	318	180.107	0.231	0.873

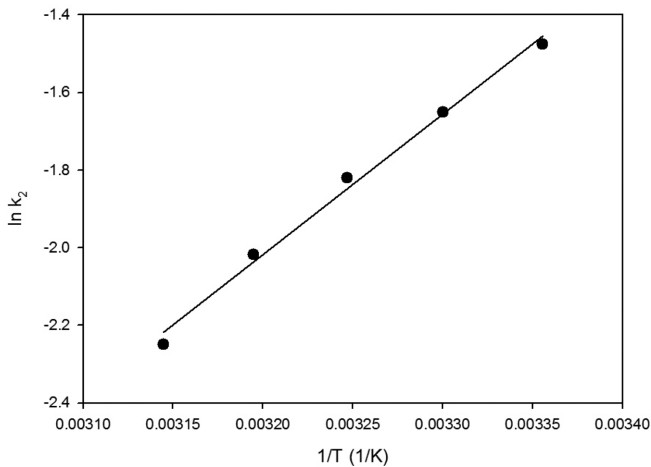


Fig. 5. Arrhenius equation plot of  $\ln k_2$  versus  $1/T$  at different temperatures.

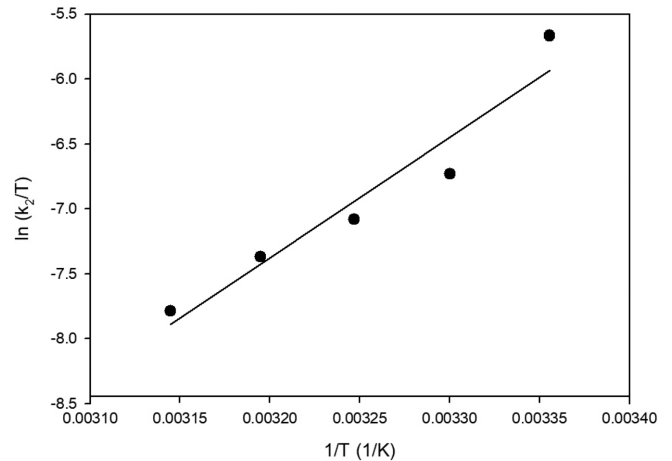


Fig. 7. Eyring equation plot of  $\ln (k_2/T)$  versus  $1/T$  at different temperatures.

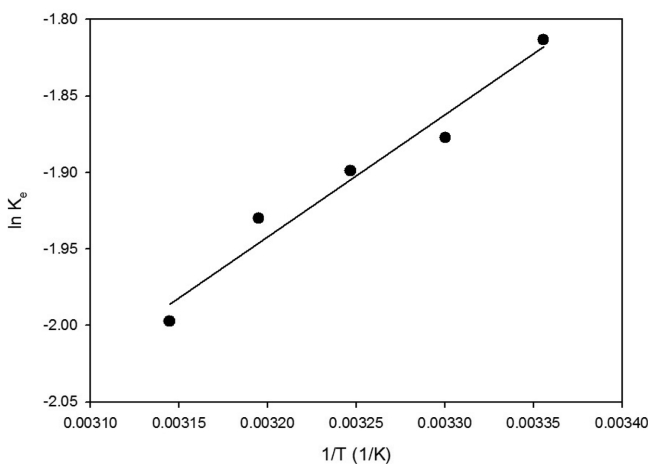


Fig. 6. van't Hoff equation plot of  $\ln K_e$  versus  $1/T$  at different temperatures.

외부로 방출함을 알 수 있었다.  $\Delta S^\circ$ 는 음의 값( $-0.037$  kJ/mol)으로 흡착공정이 비가역적으로 일어남을 알 수 있었다.  $\Delta G^\circ$ 는 흡착온도 (298~318 K)에서 모두 양의 값(4.492~4.949 kJ/mol)을 보여 흡착공정이 비자발적(nonspontaneous)으로 수행됨을 알 수 있었다. 또한 흡착 온도가 증가함에 따라 그 값이 증가하여 흡착 온도가 높을수록 흡착공정이 더 비자발적으로 수행됨을 알 수 있었다[25]. 즉, 온도가 증가할수록 흡착이 더욱 어렵게 진행됨을 의미한다. 또한 모든 온도에서  $\Delta G^\circ > -20$  kJ/mol 이므로 물리적 흡착을 재확인할 수 있었다[14].

흡착의 전이상태(transition state)에서 활성화 파라미터를 조사하기 위하여, Eyring equation에 의해  $\ln (k_2/T)$ 와  $1/T$ 를 도식화하였다(Fig. 7). 기울기로부터  $\Delta H^\ddagger$ , y절편으로부터  $\Delta S^\ddagger$ 를 계산하고 이로

Table 6. Activation parameters for the adsorption of 2-picoline onto Sylopute at different temperatures

Temperature (K)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (kJ/mol·K)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
298			73.284
303			74.520
308	-32.307	-0.364	75.756
313			76.991
318			78.227

부터  $\Delta G^\ddagger$ 를 계산하여 Table 6에 정리하였다. 활성화 엔탈피 변화( $\Delta H^\ddagger$ )는 음의 값( $-32.307$  kJ/mol)으로 발열반응임을 알 수 있었다. 활성화 엔트로피 변화( $\Delta S^\ddagger$ )는 양수 값과 음수 값에 따라 해리 메커니즘(dissociative mechanism)과 결합 메커니즘(associative mechanism)으로 구분할 수 있는 척도인데[26], 본 실험에서는 음의 값( $-0.364$  kJ/mol)을 나타내 결합 메커니즘을 포함하는 공정임을 알 수 있었다[15]. 활성화 Gibbs 자유에너지 변화( $\Delta G^\ddagger$ )는 반응물이 생성물로 전환될 때 에너지를 필요로 하는 대부분의 흡착공정에서 양의 값을 가져야 하는데,  $\Delta G^\ddagger$ 는 모든 온도(298~318 K)에서 양의 값(73.284~78.227 kJ/mol)을 보여 잘 부합함을 확인하였다[15].

등량 흡착열( $\Delta H_X$ )은 흡착질이 흡착제에 일정량 흡착되었을 때 결정되는 값이다. 공정의 최적화를 위해 파악해야 하는 기본 특성 중 하나이다. 또 공정 설계에 매우 중요한 정보를 제공하기 때문에 흡착열을 파악하는 것은 매우 중요하다[27]. Clasiuss-Clapeyron equation에 의해  $\ln C_e$ 와  $1/T$ 를 도식화하여  $\Delta H_X$ 를 계산하였으며(Fig. 8), 이를 흡착량  $q_e$  (40~180 mg/g)에 대해 도식화하여 Fig. 9에 나타내었다. 본 흡착공정에서는  $q_e$ 가 증가할수록  $\Delta H_X$ 는 감소하는 경향을 보였는데, 흡착이 진행됨에 따라 흡착제의 표면에너지가 불균일하고 흡착제의 표면 활성점에 덮임 정도가 증가할 때 흡착제-흡착질

Table 5. Thermodynamic parameters for the adsorption of 2-picoline onto Sylopute at different temperatures

Temperature (K)	$K_e$	$E_a$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
298	0.394				4.492
303	0.363				4.651
308	0.347	-30.137	-6.635	-0.037	4.705
313	0.339				4.782
318	0.315				4.949

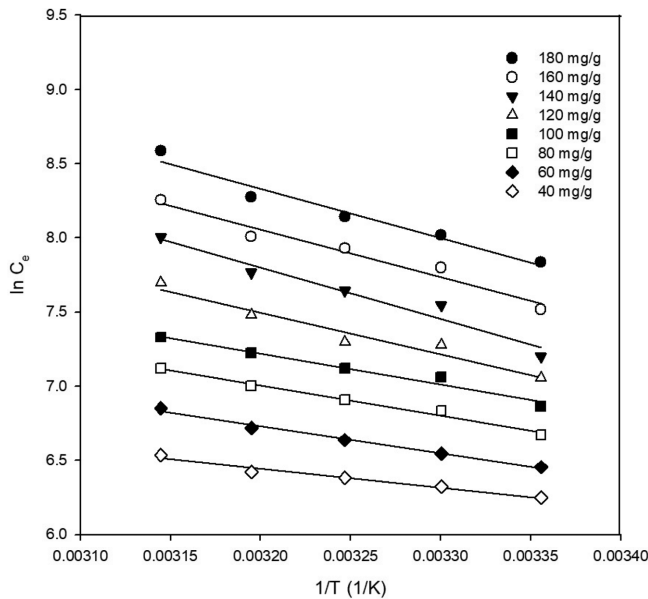


Fig. 8. Clausius-Clapeyron plot of  $\ln C_e$  against  $1/T$  for adsorption of 2-picoline onto 20 mg/g of Sylopute.

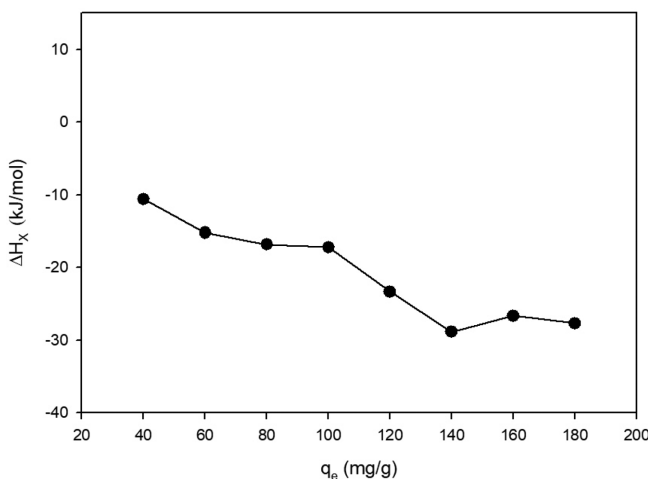


Fig. 9. Plot of isosteric heat of adsorption against surface loading ( $q_e$ ) for adsorption of 2-picoline onto Sylopute.

사이에 상호작용이 일어나는 것을 알 수 있었다[15]. 또한  $\Delta H_x < 80$  kJ/mol 범위에서는 물리적 흡착,  $80 < \Delta H_x < 400$  kJ/mol 범위에서는 화학적 흡착으로 분류되는데[27], 실로퓨트를 이용하여 2-피콜린 흡착시킨 본 공정은  $-10 < \Delta H_x < -30$  kJ/mol로 물리적 흡착영역에 속함을 재확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 상용흡착제 실로퓨트를 이용하여 2-피콜린의 흡착에 대한 흡착등온선, 동역학 및 열역학적 해석을 수행하였다. 등온 흡착 평형 데이터들을 Langmuir, Freundlich, Temkin, 그리고 Dubinin-Radushkevich 흡착등온식에 적용하여 각 모델의 매개변수를 파악하고 최적의 모델을 선정하였다. 또한 동역학 및 열역학적 해석을 통하여 흡착 양상 및 반응 기구를 정량적으로 해석하였다. Langmuir와 Freundlich 흡착등온식을 통해 온도 증가에 따라 흡착

용량이 감소하였으며, 분리계수인  $R_L$ 과  $\frac{1}{n}$ 을 통해 흡착공정이 적합함을 알 수 있었다. Temkin과 Dubinin-Radushkevich 흡착등온식을 통해 본 흡착은 물리적 흡착임을 확인하였다. 실로퓨트를 이용한 2-피콜린의 흡착은 Langmuir 흡착등온식에 가장 적합함을 알 수 있었다( $r^2 > 0.958$ ,  $\text{RMSD} < 0.0344$ ). 동역학적 해석으로부터 유사 일차 반응속도식보다 유사 이차 반응속도식에 더 적합하였으며, 입자 내 확산과 경계층 확산이 율속 단계에 거의 영향을 미치지 않았다. 열역학적 파라미터인  $\Delta H^\circ$ 는  $-6.635$  kJ/mol,  $\Delta S^\circ$ 는  $-0.037$  kJ/mol·K,  $\Delta G^\circ$ 는 흡착 온도(298, 303, 308, 313, 318 K)가 증가할수록  $4.492 < 4.651 < 4.705 < 4.782 < 4.949$  kJ/mol로 증가하여 본 흡착공정은 발열이며 비가역적이고 흡착온도가 증가함에 따라 반응이 더 비자발적으로 이뤄짐을 알 수 있었다. 또한  $E_a$  ( $-30.137$  kJ/mol)를 통해 물리적 흡착임을 재확인하였다. 활성화 파라미터인  $\Delta H^\ddagger$ 는 음의 값( $-32.307$  kJ/mol)으로 발열이며,  $\Delta S^\ddagger$  ( $-0.364$  kJ/mol·K)는 음의 값으로 결합 메커니즘을 포함하는 공정임을 알 수 있었다.  $\Delta G^\ddagger$  (73.284, 74.520, 75.756, 76.991, 78.227 kJ/mol at 298, 303, 308, 313, 318 K)는 온도가 증가할수록 그 값이 증가하였으며, 모두 양의 값으로 반응물에서 전이상태로의 전환을 위한 에너지가 요구됨을 알 수 있었다.  $\Delta H_x$ 는  $q_e$ 가 증가함에 따라 값이 작아져 흡착체의 표면에너지가 불균일하며, 흡착질-흡착제 사이에서 상호작용 일어나는 것을 확인하였고,  $-10 < \Delta H_x < -30$  kJ/mol로 물리적 흡착영역에 속함을 알 수 있었다.

#### 감 사

이 논문은 2018년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업의 결과물입니다(과제번호: 2018R1D1A3A03000683).

#### References

1. Żwawiak, J. and Zaprutko, L., "A Brief History of Taxol," *J. Med. Sci.*, **83**, 47-52(2014).
2. Wang, T. H., "Paclitaxel-induced Cell Death," *Cancer*, **88**, 2619-2628(2000).
3. Hsiao, J. R., Leu, S. F. and Huang, B. M., "Apoptotic Mechanism of Paclitaxel-induced Cell Death in Human Head and Neck Tumor Cell Lines," *J. Oral Pathol. Med.*, **38**, 188-197(2009).
4. Choi, M. G. and Kim, J. H., "Effect of Drying Methods on Removal of Residual Solvents From Solvent-induced Amorphous Paclitaxel," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 3041-3047(2017).
5. Lee, C. G. and Kim, J. H., "A kinetic and Thermodynamic Study of Fractional Precipitation of Paclitaxel From *Taxus chinensis*," *Process Biochem.*, **59**, 216-222(2017).
6. Lee, C. G. and Kim, J. H., "Separation Behavior of Paclitaxel and its Semi-synthetic Precursor 10-deacetylpaclitaxel from Plant Cell Cultures," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**, 89-93(2016).
7. Kim, G. J., Park, G. Y. and Kim, J. H., "Identification and Quantification of tar Compounds in Plant Cell Cultures of *Taxus chinensis*," *Korean J. Microbiol. Biotechnol.*, **41**, 272-277(2013).
8. Park, G. Y., Kim, G. J. and Kim, J. H., "Effect of Tar Compounds on the Purification Efficiency of Paclitaxel from *Taxus chinensis*," *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 151-154(2015).
9. Lee, C. G. and Kim, J. H., "Optimization of Adsorbent Treat-



- ment Process for the Purification of Paclitaxel From Plant Cell Cultures of *Taxus chinensis*,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**, 497-502(2014).
10. Bang, S. Y. and Kim, J. H., “Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies on the Adsorption Behavior of 10-deacetylpaclitaxel Onto Sylopute,” *Biotechnol. Bioproc. Eng.*, **22**, 620-630(2017).
  11. Lim, Y. S. and Kim, J. H., “Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies on the Adsorption of 13-dehydroxybaccatin III from *Taxus chinensis* onto Sylopute,” *J. Chem. Thermodyn.*, **115**, 261-268(2017).
  12. Park, S. H. and Kim, J. H., “Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Characteristics for Adsorption of 2,5-xyleneol Onto Activated Carbon,” *Biotechnol. Bioproc. Eng.*, **23**, 541-549(2018).
  13. Kim, Y. S. and Kim, J. H., “Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Paclitaxel Onto Sylopute,” *J. Chem. Thermodyn.*, **130**, 104-113(2019).
  14. Shin, H. S. and Kim, J. H., “Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Characteristics of Adsorption of Paclitaxel Onto Daion HP-20,” *Process Biochem.*, **51**, 917-924(2016).
  15. Saha, P. and Chowdhury, S., “Insight Into Adsorption Thermodynamics,” Prof. Mizutani Tadashi (Ed.), ISBN: 978-953-307-544-0, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/thermodynamics/insight-into-adsorption-thermodynamics> (2011).
  16. Lee, J. J., “Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Characteristics for Adsorption of Congo Red by Activated Carbon,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**, 64-70(2015).
  17. Jain, M., Garg, V. K. and Kadirvelu, K., “Chromium (VI) Removal from Aqueous System Using *Helianthus annuus* (sunflower) Stem Waste,” *J. Hazard. Mater.*, **162**, 365-372(2009).
  18. Jang, H. R., Oh, H. J. and Kim, J. H., “Synthesis of Mesoporous Spherical Silica via Spray Pyrolysis: Pore Size Control and Evaluation of Performance in Paclitaxel Pre-purification,” *Micropor. Mesopor. Mater.*, **165**, 219-227(2013).
  19. Doğan, M., Alkan, M., Demirbaş, O., Ozdemir, Y. and Ozmetin, C., “Adsorption Kinetics of Maxilon Blue GRL Onto Sepiolite From Aqueous Solutions,” *Chem. Eng. J.*, **124**, 89-101(2006).
  20. Cheung, W. H., Szeto, Y. S. and McKay, G., “Intraparticle Diffusion Processes During Acid Dye Adsorption Onto Chitosan,” *Bioresour. Technol.*, **98**, 2897-2904(2007).
  21. Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. and Hameed, B. H., “Adsorption of Basic Dye on High-surface-area Activated Carbon Prepared From Coconut Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies,” *J. Hazard. Mater.*, **154**, 337-346(2008).
  22. Na, C. K. and Park, H. J., “Applicability of Theoretical Adsorption Models for Studies on Adsorption Properties of Adsorbents (II),” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **33**, 804-811(2011).
  23. Hata, H., Saeki, S., Kimura, T., Sugahara, Y. and Kuroda, K., “Adsorption of Taxol Into Ordered Mesoporous Silica with Various Pore Diameters,” *Chem Mater.*, **11**, 1110-1119(1999).
  24. Boparai, H. K., Joseph, M. and O’Carroll, D. M., “Kinetics and Thermodynamics of Cadmium ion Removal by Adsorption Onto Nano Zerovalent Iron Particles,” *J. Hazard. Mater.*, **186**, 458-465(2011).
  25. Zulfikar, M. A., “Effect of Temperature on Adsorption of Humic Acid from Peat Water Onto Pyrophyllite,” *Int. J. Chem., Environ. Biol. Sci.*, **1**, 88-90(2013).
  26. Doğan, M., Abak, H. and Alkan, M., “Adsorption of Methylene Blue Onto Hazelnut Shell: Kinetics, Mechanism and Activation Parameters,” *J. Hazard. Mater.*, **164**, 172-181(2009).
  27. Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P. and Kushwaha, P., “Adsorption Thermodynamics, Kinetics and Isosteric Heat of Adsorption of Malachite Green Onto Chemically Modified Rice Husk,” *Desalination*, **265**, 159-168(2011).