

실로푸트에 의한 아세나프텐 흡착에 관한 등온흡착식, 동역학 및 열역학적 특성

조다님 · 김진현[†]

공주대학교 화학공학부
 31080 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24
 (2019년 11월 29일 접수, 2019년 12월 17일 수정본 접수, 2019년 12월 23일 채택)

Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Characteristics for Adsorption of Acenaphthene onto Sylopute

Da-Nim Cho and Jin-Hyun Kim[†]

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

(Received 29 November 2019; Received in revised form 17 December 2019; accepted 23 December 2019)

요 약

상용흡착제 실로푸트에 의한 *Taxus chinensis* 유래 주요 타르 성분인 아세나프텐의 흡착 특성을 조사하였다. 초기 아세나프텐 농도, 흡착 온도 및 시간에 따른 흡착 데이터를 Langmuir, Freundlich, Temkin 및 Dubinin-Radushkevich 등온흡착식에 적용한 결과, Langmuir 등온흡착식이 가장 적합하였다. 동역학적 흡착 데이터는 유사 이차 속도식에 가장 잘 따름을 알 수 있었다. 열역학적 파라미터로부터 흡착 공정이 적합하며 비자발적 발열이었다. 등량흡착열은 흡착량에 의존하지 않아 실로푸트의 표면에너지가 균일함을 알 수 있었다.

Abstract – The adsorption characteristics of the major tar compound, acenaphthene, derived from *Taxus chinensis* by the commercial adsorbent Sylopute were investigated using different parameters such as initial acenaphthene concentration, adsorption temperature, and contact time. Out of Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models, adsorption data were best described by Langmuir isotherm. The adsorption kinetics was evaluated by pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion models. The pseudo-second-order model was found to explain the adsorption kinetics most effectively. Thermodynamic parameters revealed the feasibility, nonspontaneity and exothermic nature of adsorption. In addition, the isosteric heat of adsorption was independent of surface loading indicating the Sylopute used as an energetically homogeneous surface.

Key words: Acenaphthene, Sylopute, Adsorption isotherm, Kinetics, Thermodynamics

1. 서 론

파클리탁셀(paclitaxel)은 대표적 항암물질로 난소암, 유방암, 카포시 육종 및 비소세포성 폐암 등 다양한 암 치료에 사용되고 있다[1]. 최근 파클리탁셀의 안정적 생산과 공급 측면에서 식물세포배양 방법이 각광 받고 있는데[2], 식물세포배양으로부터 고순도의 파클리탁셀을 얻기 위하여, 바이오매스(식물세포)로부터 파클리탁셀을 먼저 유기 용매로 추출하고 전 처리와 최종 정제를 거치게 된다[3]. 특히 전 처리 공정은 최종 정제 비용에 많은 영향을 미친다[4]. 일

반적으로 식물세포배양으로부터 파클리탁셀 정제를 위한 전 처리 과정에서 바이오매스 유래 타르 및 왁스 성분을 제거하기 위한 흡착 공정을 도입하고 있다[3]. 파클리탁셀 생산을 위한 식물세포 *Taxus chinensis* 유래 주요 타르 성분으로는 아세나프텐, 2,5-자이레놀, 2-피콜린 등이 있는데[5], 이들 성분들은 파클리탁셀의 정제 과정에 많은 악영향을 미친다[3,6]. 타르 성분은 파클리탁셀의 정제 공정의 효율성 저하(수율 감소)뿐만 아니라 공정 편의성 및 실행 가능성에도 많은 악영향을 미치기 때문에 반드시 제거되어야 한다[7].

바이오매스 유래 타르 성분 제거를 위한 흡착 공정에 여러 가지 상용흡착제인 실로푸트(sylopute), 활성탄, Diaion HP-20, 활성백토 등이 고려될 수 있는데, 이 중 실로푸트가 다른 흡착제들보다 불순물 제거뿐만 아니라 흡착 후 여과(속도)에 가장 효과적이다[3,8]. 또한 파클리탁셀 전구체(10-deacetylpaclitaxel, 13-dehydroxybaccatin III)의 분리 성능 또한 상대적으로 우수하여 파클리탁셀 수율 향상에 효과

[†]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.

적이다[9,10]. 이들 상용흡착제를 이용하여 *Taxus chinensis* 유래 주요 타르 성분인 2,5-자이레놀과 2-피콜린에 관한 흡착 연구는 이미 수행된 바 있는데[11,12], 2,5-자이레놀은 활성탄을, 2-피콜린은 실로푸트를 각각 이용하여 흡착 특성을 정량적으로 해석되었다. 하지만 바이오매스 유래 주요 타르 성분 중의 하나인 아세나프텐에 대한 흡착 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 실로푸트를 이용한 아세나프텐 흡착 특성과 메커니즘을 정량적으로 조사하고자 하였다. 흡착 평형 데이터를 Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich 등온흡착식에 적용하여 흡착 특성을 조사하고 최적의 모델식을 선정하였다. 또한 유사 일차 및 이차 모델식과 입자 내 확산 모델식을 이용하여 동역학적 해석을 수행하였으며, 열역학적 파라미터인 표준 엔탈피 변화, 표준 엔트로피 변화, 표준 Gibbs 자유에너지 변화를 비롯한 활성화 에너지와 등량 흡착열을 계산하여 흡착 진행 양상을 정량적으로 해석하였다. 더 나아가 식물세포 *Taxus chinensis* 유래 주요 타르 성분들의 흡착 특성을 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 아세나프텐 시료 및 분석

본 실험에서 사용된 아세나프텐(순도: 99%)은 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. 아세나프텐의 함량을 분석하기 위하여, HP-5 컬럼(30 m, 0.25 μ m film, 0.32 nm ID) 및 FID (flame ionization detector)이 장착된 기체 크로마토그래피(YL6500 GC, YL Instrument Co., Ltd., Korea)를 이용하였다. 컬럼 내에서의 분리 온도는 50~180 $^{\circ}$ C까지 5 $^{\circ}$ C/min의 속도로 프로그래밍하여 사용하였다. 캐리어 가스는 헬륨이며 유속은 1 mL/min이었다[12].

2-2. 등온흡착실험 및 등온흡착식

등온흡착실험은 아세나프텐을 메틸렌 클로라이드에 녹여 500~4,000 mg/L 농도의 용액을 제조하고, 흡착제 실로푸트 4 g/L을 첨가하여 항온조(EYELA, PS-1000)에서 298 K, 30 min 동안 등온흡착시켰다. 실로푸트(Fuji Silysia Chemical Ltd., Japan)의 주성분은 SiO₂ (>99.8%)이며 표면적, 기공 부피, 세공 직경은 각각 331 m²/g, 1.81 cm³/g, 40~60 nm이다[12]. 흡착 후 여과액에 남아있는 아세나프텐 함량은 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 동일한 방법으로 흡착 온도 303, 308, 313, 318 K에서 반복 실험을 수행하였다. 흡착량은 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

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

여기서 q_e 는 평형상태에서 흡착제 단위 질량당 흡착된 아세나프텐 양(mg/g), C_o 와 C_e 는 각각 초기와 평형상태에서 아세나프텐 농도(mg/L)를 나타낸다. V 는 용액 부피(L), W 는 건조된 흡착제 질량(g)을 의미한다.

C_e 에 따른 q_e 의 실험 데이터를 이용하여 네 종류의 등온흡착식 Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich 모델에 각각 적용하여 흡착 공정의 적합성 및 특성을 파악하였다. Langmuir 등온흡착식의 직선식은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다[2,13].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (2)$$

여기서 q_{max} 는 최대흡착용량(mg/g), K_L 은 흡착속도(L/mg)와 관련된

Langmuir 상수를 나타낸다. Langmuir 등온흡착식에서 중요한 특성을 나타내는 무차원 분리계수 또는 평형 계수 R_L 은 식 (3)으로 나타낼 수 있다[13].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (3)$$

Freundlich 등온흡착식의 직선식은 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다[2,13].

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (4)$$

여기서 K_F 는 흡착제의 흡착용량(mg/g)(L/mg)^{1/n}을 나타내며 n 은 흡착강도와 관련된 Freundlich 상수를 나타낸다. Temkin 등온흡착식의 직선식은 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다[2,13].

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (5)$$

여기서 B 는 흡착열에 대응하는 상수(J/mol)이며, K_T 는 최대결합에너지에 대응하는 평형결합상수(L/mg), R 은 기체상수(8.314 J/mol·K), T 는 절대온도(K)를 나타낸다. Dubinin-Radushkevich 등온흡착식의 직선식은 식 (6)와 같이 나타낼 수 있다[2,13].

$$\ln q_e = \ln q_D - K_{DR} \cdot \varepsilon^2 \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (7)$$

여기서 q_D 는 이론포화흡착용량(mg/g)이며 K_{DR} 은 흡착질 1 mole당 평균흡착 자유에너지(mol²/J²)이다. 흡착에너지 E (kJ/mol)는 식 (8)을 이용하여 계산이 가능하다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (8)$$

등온흡착식을 평가하기 위하여, 결정계수(coefficient of determination, r^2)와 식 (9)의 평균제곱근편차(root mean squared deviation, RMSD)를 이용하였다[14]. 결정계수와 평균제곱근편차는 각각 1과 0에 근접한 값을 가질수록 실험값과 계산값 사이의 오차가 적음을 의미한다.

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\text{experimental} - \text{calculated})^2} \quad (9)$$

여기서 N 은 실험 횟수를 의미한다.

2-3. 흡착속도실험 및 동역학 모델식

메틸렌 클로라이드에 아세나프텐(3,500 mg/L)과 흡착제 실로푸트(4 g/L)을 첨가하여 항온조(EYELA, PS-1000) (298 K)에서 5, 10, 15, 20, 25, 30 min 동안 회분식 등온흡착실험을 수행하였다. 흡착 후 아세나프텐 함량은 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 동일한 방법으로 흡착 온도 303, 308, 313, 318 K에서 반복 실험을 수행하였다. 각 흡착 시간 별 흡착량은 식 (10)을 이용하여 계산하였다[15].

$$q_t = (C_o - C_t) \frac{V}{W} \quad (10)$$

여기서 C_t 는 흡착 시간 별로 채취된 여과액 내 아세나프텐의 농도(mg/L)이다. 각 온도 별 데이터를 유사 일차 모델(pseudo-first-order model)과 유사 이차 모델(pseudo-second-order model) 그리고 입자

내 확산 모델(intraparticle diffusion model)에 각각 적용하였다. 유사 일차 모델식은 Langergrend와 Svenska에 의해 제안되었으며 식 (11)과 같이 주어진다[16].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (11)$$

여기서 q_t 는 흡착 시간 별로 흡착된 아세나프텐의 양(mg/g)이며, k_1 은 유사 일차 속도 상수(min⁻¹)이다. 유사 이차 모델식은 Ho와 Mckay에 의해 제안되었으며 식 (12)과 같이 주어진다[17].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

여기서 k_2 는 유사 이차 속도 상수(g/mg·min)이다. 입자 내 확산 모델식은 경험식으로 Weber와 Morris에 의해 제안되었으며 식 (13)과 같이 주어진다[18].

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (13)$$

여기서 k_p 는 입자 내 확산속도 상수(mg/g·min^{1/2})이다.

동역학 모델의 유효성은 정규화된 표준 편차인 Δq (%)를 통해 확인하였으며 식 (14)와 같이 나타낼 수 있다[19].

$$\Delta q(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum [(q_{exp} - q_{cal})/q_{exp}]^2}{N-1}} \quad (14)$$

여기서 N은 데이터 포인트의 수이며, q_{exp} 와 q_{cal} 은 흡착량(mg/g)으로 각각 실험값과 계산값을 나타낸다.

2-4. 열역학적 해석 방법

열역학적 파라미터는 흡착 공정의 흡열성/발열성, 가역성, 자발성을 평가하는데 사용되는 중요한 지표이다. 열역학적 파라미터인 표준 엔탈피 변화(ΔH°)와 표준 엔트로피 변화(ΔS°)는 van't Hoff 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (15)$$

여기서 R은 기체상수(8.314 J/mol·K), T는 절대온도(K)이며, K_e 는 평형상수이다. K_e 는 다음과 같이 정의된다.

$$K_e = \frac{C_o - C_E}{C_E} \quad (16)$$

여기서 C_o 는 초기 아세나프텐 농도를 의미하고, C_E 는 흡착 후 용액에서의 아세나프텐 농도를 의미한다. 표준 Gibbs 자유에너지 변화(ΔG°)는 식 (17)을 통해 계산할 수 있다[13,20].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (17)$$

전이 상태(transition state)에서 활성화 엔탈피 변화(ΔH^*)와 활성화 엔트로피 변화(ΔS^*)는 Eyring 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (18)$$

여기서 k는 속도 상수, k_B 는 Boltzmann 상수(1.3807×10^{-23} J/K), h는 Planck 상수(6.6261×10^{-34} J·s)를 나타낸다. 활성화 Gibbs 자유에너지 변화(ΔG^*)는 식 (19)를 통해 구할 수 있다[13,20].

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (19)$$

등량 흡착열(isosteric heat of adsorption, ΔH_X)은 흡착 공정의 특성 파악과 최적화를 위한 기본적인 요구 인자이며 일정한 양의 흡착질이 흡착될 때 결정되는 흡착열을 의미한다. ΔH_X 는 Clausius-Clapeyron 식을 이용하여 계산할 수 있다[13,21].

$$\frac{d(\ln C_e)}{dT} = -\frac{\Delta H_X}{RT^2} \quad (20)$$

활성화에너지(E_a)는 반응 속도의 온도 의존성을 결정하는 중요한 인자로 Arrhenius 식으로부터 구할 수 있다[11].

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (21)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 등온흡착식 해석

아세나프텐의 흡착 특성을 조사하기 위하여, 흡착 온도 298, 303, 308, 313, 318 K에서 각각 30 min 동안 등온 흡착 실험을 수행하여 Fig. 1에 나타내었다. 흡착질 농도 증가에 따라 흡착량이 급격히 증가하다 점차 완만해 지는데, 이는 흡착제의 포화 범위가 제한적임을 의미한다. 또한 흡착 온도가 증가함에 따라 흡착량이 감소하는 경향을 보였다. 등온흡착평형 데이터를 Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich 등온흡착식에 적용하여 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 Langmuir 등온흡착식의 경우 $\frac{1}{q_e}$ 과 $\frac{1}{C_e}$ 를 도식화하여 Fig. 2(A)에 나타내었다. 기울기와 절편을 통하여 얻은 파라미터인 q_{max} 와 K_L 그리고 r^2 와 RMSD를 각각 Table 1에 정리하였다. 흡착 온도 298, 303, 308, 313, 318 K에서 최대흡착용량 q_{max} 는 각각 526.316, 454.546, 400.000, 370.370, 333.333 mg/g으로 온도가 증가함에 따라 그 값이 감소하였다. 이는 흡착 공정이 발열적으로 진행됨을 의미한다[12]. K_L 은 0.00113, 0.00109, 0.00084, 0.00053, 0.00038 L/mg으로 온도가 증가함에 따라 그 값이 감소하였다. 또한 분리계수 R_L 값이 모든 온도에서 0.228~0.840으로 $0 < R_L < 1$ 범위에 존재하여 흡착 공정이 적합함을 알 수 있었다[21]. Freundlich 등온흡착식의 경우 $\log q_e$ 와 $\log C_e$ 를 도식화하여

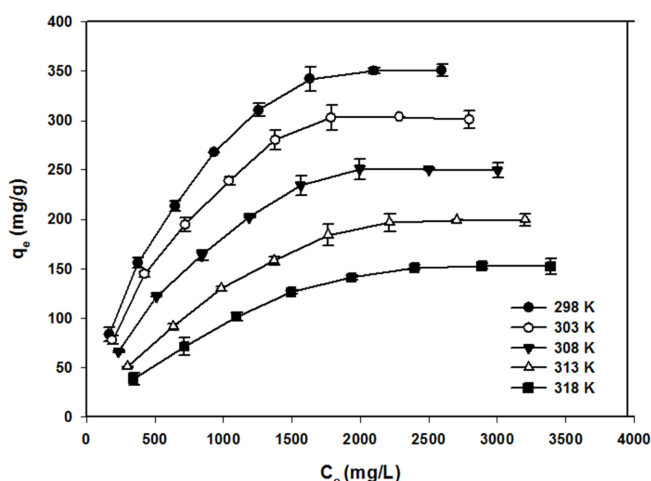


Fig. 1. Adsorption isotherm for acenaphthene onto Sylopute at different temperatures.

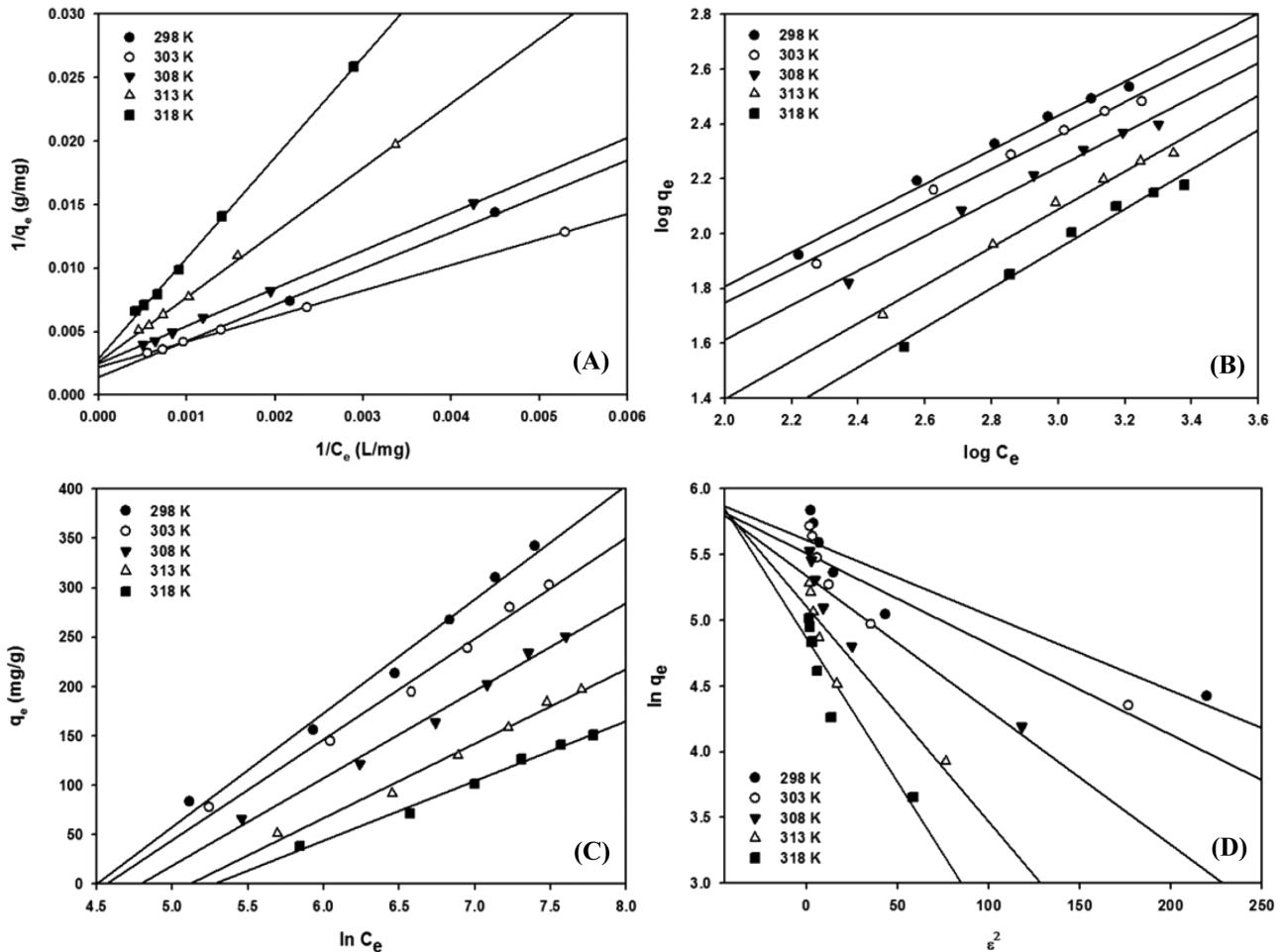


Fig. 2. Adsorption isotherms using linear form for acenaphthene onto Sylopute at different temperatures: (A); Langmuir isotherm, (B); Freundlich isotherm, (C); Temkin isotherm, and (D); Dubinin-Radushkevich isotherm.

Table 1. Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich isotherm constants for the adsorption of acenaphthene onto Sylopute

| Isotherm | Parameter | Temperature (K) | | | | |
|----------------------|------------------------------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | 298 | 303 | 308 | 313 | 318 |
| Langmuir | q_{max} (mg/g) | 526.316 | 454.546 | 400.000 | 370.370 | 333.333 |
| | K_L (L/mg) | 0.00113 | 0.00109 | 0.00084 | 0.00053 | 0.00038 |
| | R_L | 0.228-0.639 | 0.234-0.647 | 0.284-0.704 | 0.386-0.790 | 0.467-0.840 |
| | r^2 | 0.9995 | 0.9995 | 0.9993 | 0.9992 | 0.9988 |
| | RMSD | 3.837 | 4.149 | 3.165 | 2.978 | 4.172 |
| Freundlich | K_F (mg/g)(L/mg) $^{1/n}$ | 3.68 | 3.41 | 2.26 | 1.04 | 0.61 |
| | $1/n$ | 0.622 | 0.609 | 0.630 | 0.692 | 0.721 |
| | r^2 | 0.9897 | 0.9883 | 0.9875 | 0.9889 | 0.9832 |
| | RMSD | 11.78 | 10.68 | 9.586 | 7.981 | 7.628 |
| Temkin | B (J/mol) | 115.040 | 102.120 | 88.654 | 75.483 | 60.518 |
| | K_T (L/mg) | 0.0112 | 0.0104 | 0.0083 | 0.0060 | 0.0051 |
| | r^2 | 0.9888 | 0.9900 | 0.9910 | 0.9875 | 0.9896 |
| | RMSD | 9.436 | 7.799 | 6.091 | 5.720 | 4.048 |
| Dubinin-Radushkevich | q_D (mg/g) | 254.35 | 246.48 | 208.41 | 164.55 | 129.55 |
| | $K_{DR} \times 10^5$ (mol/kJ) 2 | 0.0053 | 0.0069 | 0.0102 | 0.0163 | 0.0219 |
| | E (kJ/mol) | 7.412 | 6.836 | 5.754 | 4.868 | 4.445 |
| | r^2 | 0.8745 | 0.8581 | 0.8672 | 0.8626 | 0.8810 |
| | RMSD | 50.25 | 37.83 | 29.93 | 23.67 | 16.93 |

Fig. 2(B)에 나타내었으며, 계산한 파라미터는 Table 1에 정리하였다. 흡착 온도 298, 303, 308, 313, 318 K에서의 흡착 용량 K_F 는

3.68, 3.41, 2.26, 1.04, 0.61 (mg/g)(L/mg) $^{1/n}$ 으로 흡착 온도가 증가함에 따라 그 값이 감소하였다. 분리계수 $\frac{1}{n}$ 은 흡착 강도 혹은 표면

균질성(surface heterogeneity)과 관련이 있으며, 모든 온도에서 $\frac{1}{n}$ 값이 0.609~0.721이므로 $0 < \frac{1}{n} < 1$ 일 경우에 해당되어 흡착 공정이 적합함을 알 수 있었다[9,21]. Temkin 등온흡착식의 경우 q_e 와 $\ln C_e$ 를 도식화하여 Fig. 2(C)에 나타내었으며, 계산한 파라미터는 Table 1에 정리하였다. 흡착열에 대응하는 상수 B (J/mol)는 흡착 온도 298, 303, 308, 313, 318 K에서 각각 115.040, 102.120, 88.654, 75.483, 60.518 J/mol로 흡착 온도가 증가할수록 그 값이 감소하였다. 최대결합에너지에 대응하는 평형결합상수 K_T (L/mg)는 0.0112, 0.0104, 0.0083, 0.0060, 0.0051 L/mg으로 온도가 증가함에 따라 그 값이 작아져 흡착질과 흡착제 사이의 결합력이 약해짐을 알 수 있었다[21]. Dubinin-Radushkevich 등온흡착식의 경우 $\ln q_e$ 와 e^2 를 도식화하여 Fig. 2(D)에 나타내었고, 계산한 파라미터는 Table 1에 정리하였다. 흡착 온도 298, 303, 308, 313, 318 K에서의 이론 포화 흡착 용량(q_D)은 254.35, 246.48, 208.41, 164.55, 129.55 mg/g으로 흡착 온도가 증가할수록 그 값이 감소하였다. 이는 Langmuir 등온흡착식의 q_{max} 와 마찬가지로 흡착 온도가 증가할수록 흡착 용량이 감소함을 의미한다[2,21]. 평균 흡착 자유에너지 ($K_{DR} \times 10^7$)는 0.0053, 0.0069, 0.0102, 0.0163, 0.0219 (mol/J)², 평균 흡착 에너지(E)는 7.412, 6.836, 5.754, 4.868, 4.445 kJ/mol로 각각 계산되었다. 모든 온도에서 $E < 8$ kJ/mol 범위 내에 존재하므로 실로푸트에 의한 아세나프텐의 흡착이 물리적임을 알 수 있었다[22]. Table 1에서 보는 바와 같이 실로푸트에 의한 아세나프텐의 흡착은 Langmuir 등온흡착식($r^2 > 0.9988$, $RMSD < 4.172$)에 가장 적합함을 알 수 있었다. *Taxus chinensis* 유래 주요 타르 성분(아세나프텐, 2,5-자이레놀, 2-피콜린)의 흡착 양상을 비교하여 Table 2에 나타내었다. 활성탄에 의한 2,5-자이레놀의 흡착과 실로푸트에 의

한 2-피콜린의 흡착의 경우에도 Langmuir 등온흡착식에 가장 적합하였다[11,12]. 또한 흡착 온도가 증가할수록 q_{max} 이 감소하여 흡착이 발열적으로 수행되었다. 흡착 온도 298-318 K에서 2,5-자이레놀, 2-피콜린, 아세나프텐의 최대흡착용량은 각각 500.000-416.667, 340.176-331.659, 526.316-333.333 mg/g이었으며, 아세나프텐이 다른 두 성분에 비해 높은 최대흡착용량을 보였다.

3-2. 동역학적 해석

메틸렌 클로라이드에 아세나프텐(3,500 mg/L)과 흡착제 실로푸트(4 g/L)를 첨가하여 298-318 K에서 5, 10, 15, 20, 25, 30 min 동안 회분식 등온흡착 실험값을 유사 일차 및 이차 모델식에 적용하였다. 유사 일차 모델식의 경우 q_e 와 q_t 의 차이가 미미하여 모델식의 적용에 어려움이 있었다. 즉, 흡착의 초기 단계에 주로 적용되는 유사 일차 모델식에는 잘 따르지 않음을 알 수 있었다[23]. 유사 이차 모델식의 경우 t/q_t 대 t 를 도식화하여 Fig. 3(A)에 나타내었으며, 기울기와 절편으로부터 계산한 파라미터들을 Table 3에 정리하였다. 속도 상수 k_2 는 흡착 온도(298-318 K)가 증가함에 따라 0.0421-0.0282 g/mg·min으로 감소하였다. 모든 온도에서 r^2 는 0.997이상이고 Δq 는 1.66~3.92% 정도로 작은 오차를 보여, 유사 이차 모델식에 잘 부합함을 알 수 있었다. 기존 연구[11,12]에 의하면, 활성탄에 의한 2,5-자이레놀의 흡착과 실로푸트에 의한 2-피콜린의 흡착의 경우에도 유사 이차 반응속도식에 잘 따름을 알 수 있었다. 또한 이들 타르 성분의 흡착에서 온도가 증가함에 따라 속도 상수는 모두 감소하는 경향을 보였다. 흡착 공정의 유속 단계를 확인하기 위하여, 입자 내 확산 모델식에 의해 q_t 대 $t^{1/2}$ 를 도식화하여 Fig. 3(B)에 나타내었다. 일반적으로 흡착 공정은 용액을 통해 흡착제의 외부

Table 2. Comparison of isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of major tars derived from *Taxus chinensis* at 298-318K

| Major tar compounds from <i>Taxus chinensis</i> | Adsorbent | Best-fit isotherm | Max. adsorption capacity (mg/g) | Activation energy (kJ/mol) | Thermodynamic characteristics | Ref. |
|---|------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------|--|------------|
| 2-Picoline | Sylopute | Langmuir | 340.176-331.659 | -30.137 | $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ < 0$, $\Delta G^\circ > 0$ | [12] |
| 2,5-Xylenol | Activated carbon | Langmuir | 500.000-416.667 | -56.769 | $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ < 0$, $\Delta G^\circ > 0$ | [11] |
| Acenaphthene | Sylopute | Langmuir | 526.316-333.333 | -14.728 | $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ < 0$, $\Delta G^\circ > 0$ | This study |

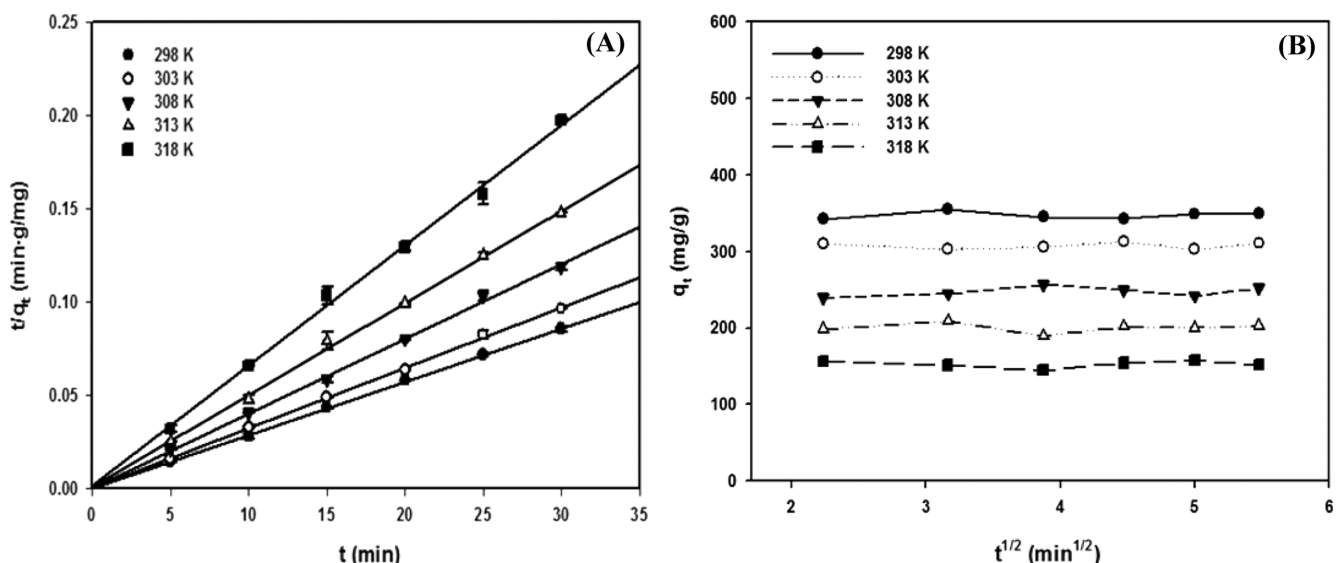


Fig. 3. Pseudo-second-order plot (A) and intraparticle diffusion plot (B) for the adsorption acenaphthene onto Sylopute at acenaphthene concentration 3,500 mg/L, Sylopute 4 g/L.

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

| Initial conc. (mg/L) | Temperature (K) | $q_{e,cal}$ (mg/g) | Pseudo-second-order kinetic model | | | |
|----------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------------|------------------|-------|----------------|
| | | | $q_{e,cal}$ (mg/g) | k_2 (g/mg·min) | r^2 | Δq (%) |
| 3,500 | 298 | 347.646 | 344.828 | 0.0421 | 1.000 | 1.66 |
| | 303 | 307.678 | 312.500 | 0.0341 | 0.999 | 2.25 |
| | 308 | 247.385 | 250.000 | 0.0320 | 0.998 | 2.94 |
| | 313 | 200.321 | 204.082 | 0.0300 | 0.998 | 3.92 |
| | 318 | 152.831 | 153.846 | 0.0282 | 0.997 | 3.31 |

경계층으로 흡착질의 이동(film diffusion), 흡착제 내부로 흡착질의 확산(pore diffusion), 평형 단계로 구분된다[21,24]. 본 흡착의 경우 평형 단계만이 확인되어 매우 짧은 시간에 흡착이 평형에 도달함을 알 수 있었다. 즉, film diffusion과 pore diffusion이 전체 흡착 속도에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. Space-filling model에 근거한 파클리탁셀의 분자 크기($1.0 \times 1.5 \times 2.0$ nm)에 비해 아세나프텐의 분자 크기가 훨씬 작아 흡착제 실로푸트의 세공(직경: 40-60 nm) 내부로 아세나프텐이 충분히 확산이 가능함을 알 수 있다[25].

3-3. 열역학적 해석

활성화에너지(E_a)를 계산하기 위하여, $\ln k_2$ 와 $1/T$ 를 도식화하여 Fig. 4(A)에 나타내었다. 기울기로부터 계산된 E_a 는 -14.728 kJ/mol이었으며, 이로부터 실로푸트에 의한 아세나프텐의 흡착은 물리적 흡착($E_a < 40$ kJ/mol)임을 알 수 있었다[26]. ΔH° , ΔS° , ΔG° 를 계산하기 위하여, $\ln K_e$ 와 $1/T$ 를 도식화하여 Fig. 4(B)에 나타내었다. 기울기와 절편으로부터 ΔH° 와 ΔS° 를 구한 후 ΔG° 를 계산하여 Table 4에 정리하였다. ΔH° 는 -45.227 kJ/mol로 음의 값을 나타내어, 흡착 공정이 발열(exothermic)임을 알 수 있었다. ΔS° 는 -0.155 kJ/mol·K로 흡착이 진행됨에 따라 무질서도(randomness or disorder)가 감소하였다. 흡착 온도(298-318 K)가 증가할수록 ΔG° 값(1.032 - 4.106 kJ/mol)이 증가하였다. ΔG° 는 모두 양의 값으로 흡착이 비자발적(nonspontaneous)으로 수행됨을 알 수 있었다[27]. 또한 $\Delta G^\circ > -20$ kJ/mol이므로 흡착 공정이 물리적 흡착임을 재확인하였다[21]. Table 2에서 보는 바와 같이 활성탄에 의한 2,5-자이레놀의 흡착[11]과 실로푸트에 의한 2-피콜린의 흡착[12]의 경우에도 활성화 에너지가 $E_a < 40$ kJ/mol에 속해 물리적 흡착임을 알 수 있었다. 또한 *Taxus chinensis* 유래 주요 타르 성분들(아세나프텐, 2,5-자이레놀, 2-피콜린)은 모두 $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ < 0$, $\Delta G^\circ > 0$ 를 보여 흡착이 발열, 무질서도 감소, 비자발적 성질을 가짐을 알 수 있었다[26,27].

흡착 공정의 전이 상태(transition state)에서 활성화 파라미터를 계산하기 위하여, $\ln(k_2/T)$ 와 $1/T$ 를 도식화하여 Fig. 4(C)에 나타내었다. 기울기와 절편을 통해 활성화 파라미터들을 계산하여 Table 4에 정리하였다. ΔG° 는 -17.295 kJ/mol의 음의 값으로 흡착 과정이 발열임을 알 수 있었다. ΔS° 는 음수 값(-0.330 kJ/mol)을 보여, 결합 메커니즘(associative mechanism)을 포함한 흡착 공정임을 알 수 있었다[28]. ΔG° 는 반응물이 생성물로 전환될 때 에너지를 필요로 하는 대부분의 흡착 공정에서 양의 값을 가져야 하는데, Table 4에서 보는 바와 같이 흡착 온도(298-318 K)에서 80.973 - 87.568 kJ/mol로 모든 온도에서 양의 값을 가져 잘 부합함을 확인하였다[20]. 활성탄에 의한 2,5-자이레놀의 흡착과 실로푸트에 의한 2-피콜린의 흡착의 경우에도 아세나프텐과 마찬가지로 $\Delta G^\circ < 0$ 를 나타내어 결합 메커니즘을 포함하는 흡착 공정임을 알 수 있었다[11,12].

등량 흡착열(ΔH_X)은 흡착질이 흡착제에 일정량 흡착되었을 때

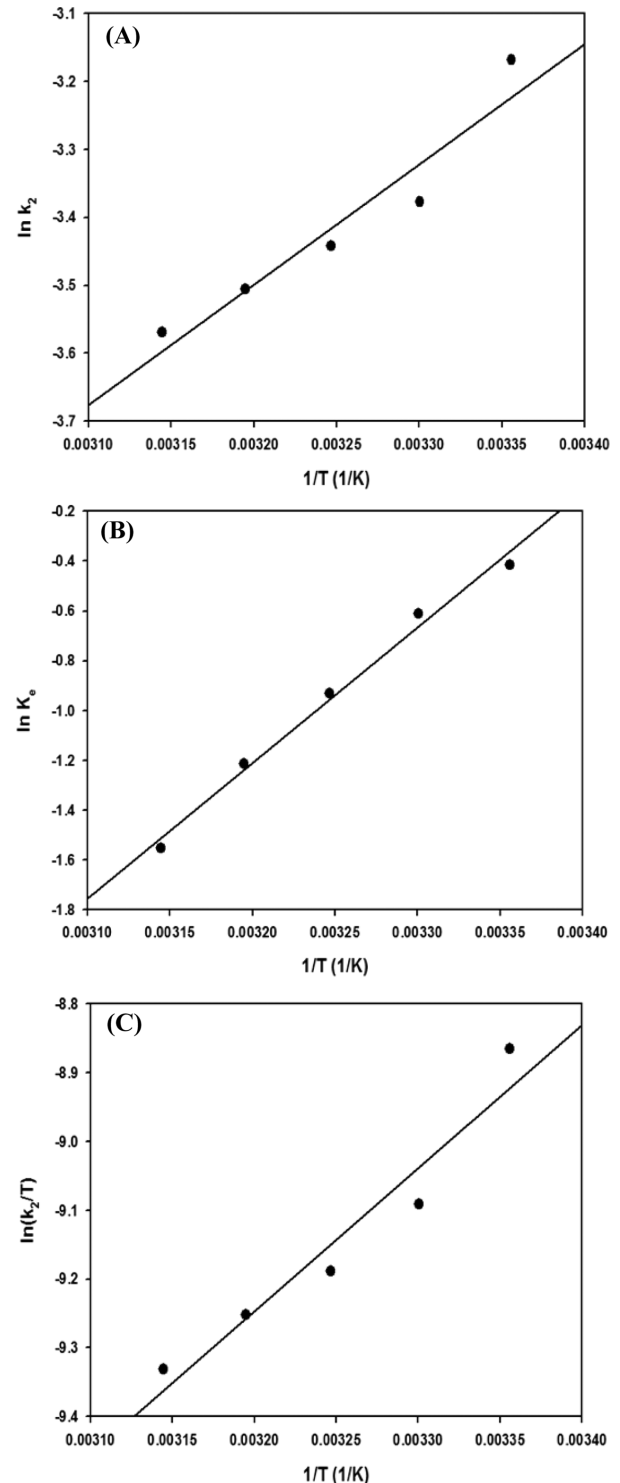
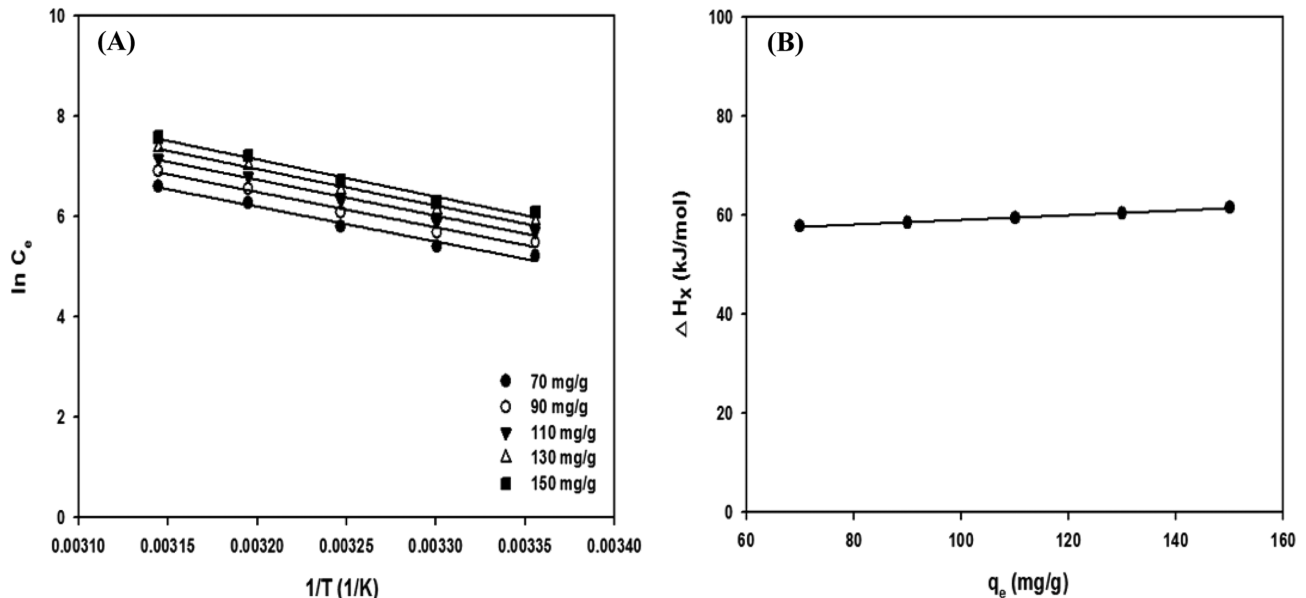


Fig. 4. Plot of $\ln k_2$ versus $1/T$ ($r^2=0.9207$) (A), plot of $\ln K_e$ versus $1/T$ ($r^2=0.9898$) (B), and plot of $\ln(k_2/T)$ versus $1/T$ ($r^2=0.9341$) (C).

Table 4. Thermodynamic and activation parameters for the adsorption of acenaphthene onto Sylopute at different temperatures

| Temperature (K) | K_c | E_a (kJ/mol) | ΔH° (kJ/mol) | ΔS° (kJ/mol·K) | ΔG° (kJ/mol) | ΔH^* (kJ/mol) | ΔS^* (kJ/mol·K) | ΔG^* (kJ/mol) |
|-----------------|-------|----------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| 298 | 0.660 | | | | 1.032 | | | 80.973 |
| 303 | 0.542 | | | | 1.541 | | | 82.622 |
| 308 | 0.394 | -14.728 | -45.227 | -0.155 | 2.384 | -17.295 | -0.330 | 84.271 |
| 313 | 0.297 | | | | 3.160 | | | 85.920 |
| 318 | 0.212 | | | | 4.106 | | | 87.568 |

Fig. 5. Plot of $\ln C_e$ against $1/T$ (A) and ΔH_X versus q_e (B) for adsorption of acenaphthene onto Sylopute.

결정되는 값으로, 공정 설계 및 최적화를 위한 기본 특성 중 하나이다[29]. 등온 흡착 평형선으로부터 ΔH_X 를 계산하기 위하여, 흡착량 q_e 을 70, 90, 110, 130, 150 mg/g으로 설정하고 $\ln C_e$ 와 $1/T$ 를 도식화하여 Fig. 5(A)에 나타내었다. 기울기로부터 ΔH_X 를 계산하였으며, 이를 다시 q_e 에 대해서 도식화하여 Fig. 5(B)에 나타내었다. q_e 가 증가함에 따라 ΔH_X (~60 kJ/mol)는 거의 변화가 없었다. 이는 흡착이 진행됨에 따라 흡착제의 표면에너지가 균일하고 흡착제-흡착질 사이에 상호작용이 거의 일어나지 않음을 의미한다[20,29]. 또한 $\Delta H_X < 80$ kJ/mol에 해당되므로 물리적 흡착임을 재확인하였다[29]. 반면, 활성탄에 의한 2,5-자이레놀의 흡착과 실로푸트에 의한 2-피콜린의 흡착에서는 q_e 증가에 따라 ΔH_X 가 감소하여 흡착제의 표면에너지가 불균일하고 흡착제와 흡착질 사이에 상호작용이 일어남을 알 수 있었다[11,12].

4. 결 론

본 연구에서는 실로푸트를 이용한 아세나프텐의 흡착 특성을 조사하기 위하여 등온흡착식, 동역학 및 열역학적 해석을 수행하였다. Langmuir와 Freundlich 등온흡착식을 통해 온도 증가에 따라 최대 흡착용량이 감소하였으며, 분리계수 R_L 과 분리계수 $\frac{1}{n}$ 을 통해 흡착 공정이 적합함을 알 수 있었다. Temkin과 Dubinin-Radushkevich 등온흡착식을 통해 흡착 공정이 물리적임을 알 수 있었다. 실로푸트에 의한 아세나프텐의 흡착은 Langmuir 등온흡착식에 가장 적합함을 알 수 있었다($r^2 > 0.9988$, $\text{RMSD} < 4.172$). 동역학적 데이터는 유사 이차 모델식에 적합하였으며, 경계층 확산과 입자 내 확산이

율속 단계에 거의 영향을 미치지 않았다. 열역학적 파라미터(ΔH° : -45.227 kJ/mol, ΔS° : -0.155 kJ/mol·K, ΔG° : 1.032-4.106 kJ/mol, 298-318 K)로부터 흡착 공정은 발열이고 비자발적이며 흡착이 진행됨에 따라 무질서도가 감소하였다. 또한 E_a (-14.728 kJ/mol)를 통해 물리적 흡착임을 재확인하였다. ΔH_X (~60 kJ/mol)는 q_e 가 증가함에도 거의 변화가 없었으며, 이를 통해 흡착제의 표면에너지가 균일하며 흡착질과 흡착제 사이의 상호작용이 일어나지 않음을 알 수 있었다.

감 사

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

References

- Priyadarshini, K. and Keerthi Aparajitha, U., "Paclitaxel Against Cancer: A Short Review," *Med. Chem.*, **2**, 139-141(2012).
- Kang, H. J. and Kim, J. H., "Adsorption Kinetics, Mechanism, Isotherm, and Thermodynamic Analysis of Paclitaxel from Extracts of *Taxus chinensis* Cell Cultures Onto Sylopute," *Biotechnol. Bioproc. Eng.*, **24**, 513-521(2019).
- Pyo, S. H., Park, H. B., Song, B. K., Han, B. H. and Kim, J. H., "A Large-scale Purification of Paclitaxel from Cell Cultures of

- Taxus chinensis*," *Process Biochem.*, **39**, 1985-1991(2004).
4. 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).
 5. 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).
 6. 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).
 7. Oh, H. J., Jang, H. R., Jung, K. Y. and Kim, J. H., "Evaluation of Adsorbents for Separation and Purification of Paclitaxel from Plant Cell Cultures," *Process Biochem.*, **47**, 331-334(2012).
 8. Lee, C. G. and Kim, J. H., "Optimization of Adsorbent Treatment Process for the Purification of Paclitaxel from Plant Cell Cultures of *Taxus chinensis*," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**, 497-502(2014).
 9. 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).
 10. 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).
 11. 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).
 12. Yang, J. W. and Kim, J. H., "Evaluation of Adsorption Characteristics of 2-picoline Onto Sylopute," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**, 210-218(2019).
 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. Kojic, A. B., Planinic, M., Tomas, S., Bilic, M. and Veli, D., "Study of Solid-liquid Extraction Kinetics of Total Polyphenols from Grape Seeds," *J. Food Eng.*, **81**, 236-242(2007).
 15. Pérez Marín, A. B., Aguilar, M. I., Meseguer, V. F., Ortuño, J. F., Sáez, J. and Lloréns, M., "Biosorption of Chromium (III) by Orange (*Citrus cinensis*) Waste: Batch and Continuous Studies," *Chem. Eng. J.*, **155**, 199-206(2009).
 16. Langergren, S. and Svenska, B. K., "Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe," *Veterskapsakad Handlingar*, **24**, 1-39(1898).
 17. Ho, Y. S. and McKay, G., "Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat," *Chem. Eng. J.*, **70**, 115-124(1998).
 18. Weber, W. J. and Morris, J. C., "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution," *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **89**, 31-59(1963).
 19. Wu, F. C., Tseng, R. L. and Juang, R. S., "Comparisons of Porous and Adsorption Properties of Carbons Activated by Steam and KOH," *J. Colloid Interface Sci.*, **283**, 49-56(2005).
 20. 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/thermodynamici-insight-into-adsorption-thermodynamics> (2011).
 21. 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).
 22. Monika, J., Garg, V. K. and Kadirvelu, K., "Chromium (VI) Removal from Aqueous Solution, Using Sunflower Stem Waste," *J. Hazard. Mater.*, **162**, 365-372(2009).
 23. 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).
 24. Cheung, W. H., Szeto, Y. S. and McKay, G., "Intraparticle Diffusion Processes During Acid Dye Adsorption Onto Chitosan," *Bioresour. Technol.*, **98**, 2897-2904(2007).
 25. 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).
 26. 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).
 27. 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).
 28. 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).
 29. 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).