

# 반응 표면 분석법을 활용한 Acetylene 분리용 탄소기반 흡착제 개발

최민정 · 유계상<sup>†</sup>

서울과학기술대학교 화공생명공학과  
(2018년 9월 24일 접수, 2018년 10월 10일 심사, 2018년 10월 13일 채택)

## Development of Carbon-based Adsorbent for Acetylene Separation Using Response Surface Method

Minjung Choi and Kye Sang Yoo<sup>†</sup>

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology, 232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea

(Received September 24, 2018; Revised October 10, 2018; Accepted October 13, 2018)

### 초 록

탄소 nanotube, nanofiber 및 powder를 사용하여 아세틸렌 흡착실험을 수행한 결과 탄소 nanotube가 최적의 흡착성분을 보였다. 이를 지지체로 하여 Pd 농도 0~5%, 흡착온도 30~80 °C 및 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>의 비 3~10의 범위에서 3-요인, 3-수준의 Box-Behnken Design(BBD)으로 15개의 실험 조건을 설계했다. 이를 바탕으로 2차 다항식 회귀분석으로 운전조건에 따른 흡착량 예측식을 도출하였다. ANOVA 분석의 F-value 측정에 따라 흡착온도가 가장 큰 영향지수를 보였고 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>의 비는 가장 작은 영향지수 보이는 것으로 나타났다. 하지만 주요인자 간의 교호작용은 거의 없는 것으로 분석되었다. 흡착량 최적화 분석에서 Pd 농도 3.0%, 흡착온도 47 °C 및 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 10인 조건에서 22.0 mmol/g이 흡착 되는 것으로 계산되었고 실제 실험치에 95.9%의 정확도를 보였다.

### Abstract

Carbon nanotubes, nanofibers and powders were used for acetylene adsorption experiments. A total of 15 different experiments were designed by 3-level of Box-Behnken Design (BBD) with 3 factors including the Pd concentration of 0 to 5%, adsorption temperature of 30 to 80 °C and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> of 3 to 10. Based on those data, a second order polynomial regression analysis was used to derive the adsorption amount prediction equation according to operating conditions. The adsorption temperature showed the greatest influence index while the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio showed the smallest according to the F-value measurement of the ANOVA analysis. However, there was little interaction between major factors. In the adsorption optimization analysis, a 22.0 mmol/g was adsorbed under the conditions of Pd concentration of 3.0%, adsorption temperature of 47 °C and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> of 10 with 95.9% accuracy.

**Keywords:** Response surface method, Acetylene adsorption, Pd/C Adsorbent

## 1. 서 론

아세틸렌은 폴리우레탄 및 폴리에스테르(polyester) 플라스틱의 제조에 광범위하게 사용되는 1,4-부탄디올과 같은 다양한 유기 화합물의 합성을 위한 핵심 원료 물질이다. 하지만 아세틸렌과 관련된 문제점 중에 하나는 저장 기간이다. 다른 기체와 달리 아세틸렌은 산소가 없을 때조차도 상온에서 0.2 MPa 이상으로 압축될 때 높은 폭발성을 갖기 때문에 고압 하에서 steel 실린더에 저장할 수 없다. 현재 사용하고 있는 아세틸렌 저장방법은 중합을 방지하기 위해 흡수제와 함께

스틸 실린더에 넣은 아세톤에 가스를 용해시키는 것이다[1]. 아세틸렌 생산 및 사용의 또 다른 문제는 많은 산업 공정에서 일반적으로 존재하는 불순물인 CO<sub>2</sub>를 포함한 다른 가스와의 분리이다. 제올라이트 [2,3] 및 실리카 소재[4-6]는 아세틸렌 흡착 능력이 높은 것으로 알려져 있지만 흡착 물의 크기, 모양 및 물리적 특성이 유사하기 때문에 일반적으로 이산화탄소에 비해 선택성이 거의 없다. 하지만 탄소소재의 경우 이산화탄소에 대한 선택도가 낮고 상대적으로 아세틸렌의 흡착도가 우수하기에 아세틸렌 저장에 적합한 흡착제로 고려할 수 있다[7].

주어진 문제에 대하여 어떻게 실험을 행하고, 데이터를 취하며, 주어진 데이터를 분석하며 최소의 실험횟수에서 최대의 정보를 얻을 수 있도록 계획하는 방법이 실험계획법(design of experiments)이다. 실험 계획법의 가장 중요한 목적은 관심을 가지고 있는 특성치의 최적조건을 찾는 것이다. 그런데 일반적인 실험계획법을 이용해서 구해지는 최적조건은 실제로 실험 여부와 상관없이 실험을 수행하기 전에 미리

<sup>†</sup> Corresponding Author: Seoul National University of Science & Technology, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, 232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea  
Tel: +82-2-970-6602 e-mail: kyoo@snu.ac.kr

Table 1. Structural Properties of Carbon Materials as a Support of Pd/C Adsorbent

Support	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cc/g)	Pore diameter (nm)
Nanotube	132	0.80	20
Nanofiber	41	0.12	100
Powder	52	0.28	2,000

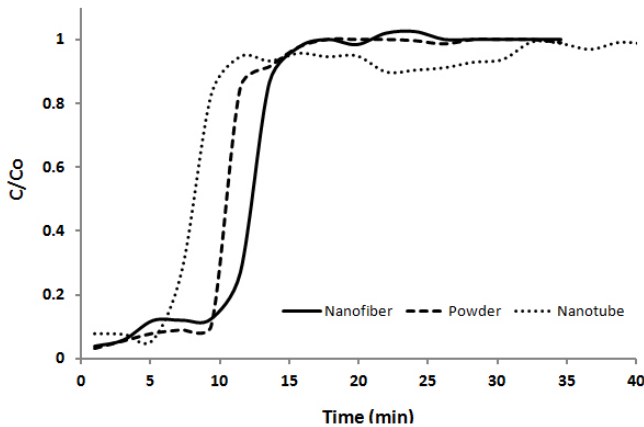


Figure 1. Breakthrough curve of acetylene adsorption by various carbon materials.

정한 인자들의 수준조합 중의 하나가 되는 제약이 있다. 따라서 실험 전에 미리 정하지 않은 수준을 찾을 수 있다면 실험의 결과는 보다 바람직할 것이다[8,9]. 실험인자가 둘인 경우에는 인자의 각 수준에서 추정치들을 3차원 공간에 나타내면 평면이나 곡면상의 최대 점이나 최소 점을 찾아 최적의 조건을 찾을 수 있다. 이와 같이 실험결과 추정치들이 지나가는 면을 반응표면이라 하고 실험자의 관심영역에서 최적조건을 찾는 방법을 반응표면 분석이라 한다[10,11].

본 연구에서는 아세틸렌 분리를 위한 최적의 흡착제를 개발하기 위하여 CO<sub>2</sub>에 비해 아세틸렌의 흡착선택도가 높은 탄소지지체를 사용하였다. 다양한 기공구조를 가지는 탄소물질들을 선정하여 흡착실험을 수행하였다. 또한 흡착능력을 증가시키기 위하여 아세틸렌과 결합력이 우수한 팔라듐을 선정된 탄소지지체에 함침하여 그 효과를 분석하였다. 이를 통해 선정된 흡착제에 대한 최적의 흡착조건을 반응표면 분석법을 사용하여 도출하였다. 특히, 반응표면 분석법 중 인자가 계량인자이고 3수준인 경우에 2차 회귀방정식을 구하고 최적의 조건을 찾을 수 있는 Box-Behnken법을 사용하여 실험계획을 수립하였다 [12,13]. 이를 통해 공정변수의 주효과도와 교호작용을 살펴보고, 비선형 회귀분석법을 이용한 흡착량 예측 모델을 도출하며 최적의 공정 조건을 예측하였다.

## 2. 실험

탄소 흡착제로는 nanotube (> 95%, multi-walled, 6-9 nm × 5 μm), nanofiber (> 98%, platelets, 100 nm × 20-200 μm), powder (99.95%, spherical powder, 2-12 μm)를 Sigma-Aldrich에서 구매한 후 사용하였다. 다양한 Pd 함량을 가지는 Pd/C 입자를 습식 환원법을 이용하여 제조하였다. 먼저 정해진 농도에 따른 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (99.8%, Sigma-Aldrich)를 10 mL 증류수에 혼합하였다. 또한 4.5 mL 증류수에 NaBH<sub>4</sub> (99%, Sigma-Aldrich) 0.02 g을 혼합하여 환원 용액을 제조하였다. 이 후 탄

소지지체 1.5 g을 혼합용액에 첨가한 다음, 환원 용액을 한 방울씩 첨가하였다. 얻어진 입자를 메탄올로 2 h 동안 세척한 후 여과에 의해 Pd/C 흡착제를 제조하였다.

아세틸렌 흡착성능을 측정하기 위하여 스테인리스스틸로 제작된 fixed-bed에서 수행하였다. 제조된 흡착제 0.2 g을 흡착탑에 넣은 후 He 기체로 30 mL의 유량으로 흘러주면서 200 °C에서 2 h 동안 전처리한다. 전처리가 끝난 반응기내부의 온도가 상온으로 식을 때까지 기다린다. 흡착탑 내부의 온도가 상온으로 떨어지면 아세틸렌과 CO<sub>2</sub>를 정해진 부피 유속의 비를 유지하며 흘러 보내 흡착실험을 수행하였다. 배출된 기체는 기체크로마토그래피(영린 6500GC)를 통해 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

아세틸렌 흡착을 위한 최적의 Pd/C 흡착제를 제조하기 위하여 먼저 탄소 기반 지지체를 선정하였다. 이를 위하여 Sigma-Aldrich에서 구매한 탄소 nanotube, nanofiber 및 powder를 대상으로 흡착실험을 수행하였다. 실험에 사용한 탄소지지체의 물리적 특성을 제조사에서 제공한 자료를 기반으로 Table 1에 제시하였다. 비표면적은 탄소 nanotube가 가장 컸으며 탄소 nanofiber가 가장 낮게 제시되었다. 탄소지지체 내의 기공부피도 비표면적 동일한 경향으로 나타났다. 하지만 기공크기는 위의 두 가지 물성과는 다른 경향을 보였다. 탄소 nanotube가 가장 작은 나노기공 크기를 보였고 탄소 nanofiber가 다음으로 작은 기공크기를 가지고 있었다.

여러 가지 구조를 가지는 탄소입자 중 아세틸렌 흡착에 최적의 지지체를 선택하기 위하여 동일한 조건에서 흡착실험을 수행하였다. 시간에 따른 흡착량 변화에 대한 결과를 Figure 1에 도시하였다. 모든 흡착제의 파곡곡선이 이상적인 형태를 보이는 것으로 나타났다. 이는 상기 조건에서 흡착탑 내에 세로확산이나 비 이상적 물질전달이 발생하지 않기 때문이며 실제 흡착탑 설계에 적합한 조건으로 사료된다. 아세틸렌 흡착량에 대한 평가에서 세 가지 흡착제 중 탄소 nanofiber가 가장 우수한 흡착제 지지체로 나타났다. 이를 통해 Pd/C 흡착제 제조 시 탄소지지체로 nanofiber를 사용하였다.

본 연구에서 Pd/C 지지체를 이용하여 아세틸렌의 흡착 특성을 규명하기 위하여 반응표면분석법 중 대표적인 방법인 Box-Behnken Design (BBD)을 사용하였다. 이 방법은 최소 자승법을 이용하여 2차 다항식을 유도하고 이를 통해 실험결과를 분석하는 것이다. 이 계획법은 인자의 수가 k개인 경우에 3k 요인배치법보다 실험점의 수가 적으면서도 직교블록을 만들기 용이하고 2차 회귀방정식을 구할 수 있기에 반응표면법에서 주로 사용된다. 먼저 흡착능력에 영향을 미치는 3가지 변수인 Pd 농도(A), 흡착온도(B), 아세틸렌과 이산화탄소의 몰 비(C)를 주인자로 선정하였다. 실험범위는 Pd 농도의 경우 0, 2.5, 5 wt%, 흡착온도의 경우 30, 55, 80 °C, 그리고 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>의 경우 3, 6.5, 10 mol%로 각각 정하였다. 이 후 Minitab 17의 반응표면분석법 중 3-요인, 3-수준 BBD를 이용하여 15개의 실험조건을 설계하였다. 설계된

Table 2. Analysis of Variance for the Effect of Factors on Acetylene Adsorption by Carbon Nanofiber

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F-value	P-value
Model	282.806	9	31.423	422.73	0.000
A	17.405	1	17.405	234.15	0.000
B	98.000	1	98.000	1318.39	0.000
C	12.005	1	12.005	161.50	0.000
A2	66.040	1	66.040	888.43	0.000
B2	100.963	1	100.963	1358.25	0.000
C2	1.462	1	1.462	19.66	0.007
AB	0.002	1	0.002	0.03	0.862
AC	0.022	1	0.022	0.30	0.606
BC	0.002	1	0.002	0.03	0.862
Lack of Fit	0.025	3	0.008	0.05	0.983
Pure Error	0.347	2	0.173		
Total	283.177	14			

조건으로 흡착제를 제조한 이후에 설계된 흡착 조건에 따라서 흡착실험을 수행한 후 각각의 조건에서 흡착량을 구하였다.

BBD에서 제시한 15회의 흡착실험 결과를 통해서 얻어진 흡착량 Y (mmol/g)와 독립변수 A (Pd 농도), B (흡착온도), 및 C ( $C_2H_2/CO_2$ ) 사이의 상관관계를 아래와 같은 2차 다항식으로 구해졌다.

$$Y = -7.03 + 3.896 A + 0.7812 B + 1.012 C - 0.6767 A^2 - 0.008367 B^2 - 0.0514 C^2 + 0.00040 AB + 0.0086 AC - 0.00029 BC$$

상기 2차 회귀 모델에 대한 ANOVA 결과를 Table 2에 제시하였다. 먼저 model의 F-value가 442.73으로 분산분석 임계값보다 크므로 얻어진 결과 모델은 통계학적으로 유효하며 이를 통해 예측한 예측값이 실제 실험값과 유사하다는 것을 나타냈다. 실제로 ANOVA 결과에 의하면 상기 2차 회귀 모델식은 99.5% 이상의 신뢰수준에서 유의한 것으로 분석됐다. F-value를 통한 주요인자에 대한 효과를 살펴보면  $B > A > C$  순으로 나타났다. 특히 주요인자의 제공항을 살펴보면 C인자에 비해 B와 A의 효과가 상대적으로 큰 것으로 분석됐다. 주 인자의 효과를 나타낸 Figure 2를 살펴보면 명확히 알 수 있다. 먼저 Pd 농도의 경우 2.5%가 가장 높게 나타났다. 이는 Pd양이 증가함에 따라 탄소지지체 자체의 비표면적이 감소하여 Pd의 효과가 오히려 감소하기 때문이다. 온도의 경우에도 최적의 온도가 존재함을 보였고 영향도 매우 큰 것으로 나타났다. 이는 온도가 높아짐에 따라 흡착량이 감소하지만 온도나 너무 낮은 경우에는 지지체 기공안에 원료 속에 포함되어 있는 미세 수분의 흡착량이 증가하기 때문으로 사료된다. 아세틸렌과 이산화탄소의 비율은 아세틸렌의 비율이 증가할수록 흡착량이 증가되는 것으로 나타났다. 하지만 이 요인의 효과는 다른 인자에 비해 미미한 것으로 나타났다. 서로 다른 두 가지 요인의 영향은 상대적으로 매우 미미한 것으로 분석되었다. Table 2에 도시한 바와 같이 서로 다른 두 요인의 경우 F-value가 매우 낮으며 P-value도 0.05보다 훨씬 높게 나타났다.

3가지 인자들 사이의 결합된 효과를 등고선도와 표면도로 표시하여 Figure 3에 도시하였다. 먼저  $C_2H_2/CO_2$ 의 비를 6.5로 고정하고 Pd 농도와 온도에 대한 결합효과가  $C_2H_2$  흡착량에 미치는 영향을 모든 범위에 도시하였다(Figure 3(a) 참조). Pd 농도 2~4% 그리고 흡착온도

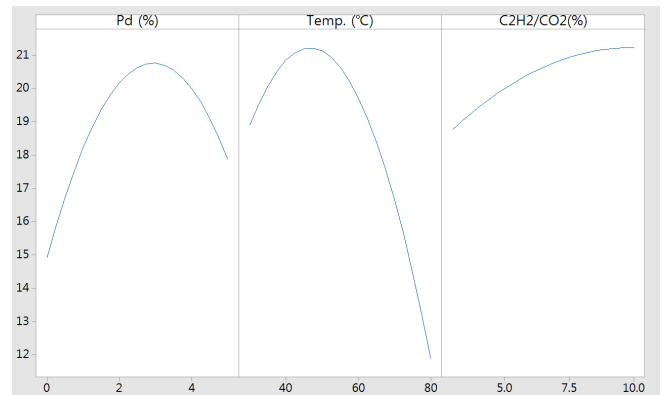


Figure 2. Individual factor effect plots on acetylene adsorption by Pd@carbon nanofiber.

35~55 °C 사이의 범위에서 가장 우수한 흡착능력을 보였다. Figure 3(b)에서 온도를 고정하고 Pd 농도와  $C_2H_2/CO_2$ 의 비의 효과를 도시한 결과  $C_2H_2/CO_2$ 의 비가 증가할수록 최적의 Pd 농도값의 범위가 증가함을 보였다. Pd 농도를 고정된 경우에서 Figure 3(b)와 유사한 경향을 보였다(Figure 3(c) 참조). 본 연구에서 사용된 통계모델을 이용하여 주어진 조건에서 가장 많은 흡착량을 도달할 수 있는 조건을 계산하였다. 그 결과 Pd 농도 3.0%, 흡착온도 47 °C 및  $C_2H_2/CO_2 = 10$ 인 조건에서 22.0 mmol/g이 흡착되는 것으로 계산되었다. 본 연구에서 도출한 예측 모델의 정확도는 프로그램 예측 값이 99.5% 이상으로 정확했으며, 실제 이 조건에서 실험한 결과 21.1 mmol/g이 흡착되어 실제 실험값과 예측값의 차이는 5% 이내로 측정되었습니다. 이는 다공성 금속 formates를 사용하여서 흡착 용량보다 5배 정도 높은 수치이다[14].

## 4. 결 론

아세틸렌 분리를 위한 Pd/C 흡착제를 개발하기 위하여 탄소 nanotube, nanofiber 및 powder를 사용하여 흡착실험을 수행하였다. 최적의 흡착성능을 보인 탄소 nanofiber를 지지체로 사용하여 Pd 농도, 흡착 온도 및  $C_2H_2/CO_2$ 와 같은 운전변수의 영향을 조사하기 위해 반응표면

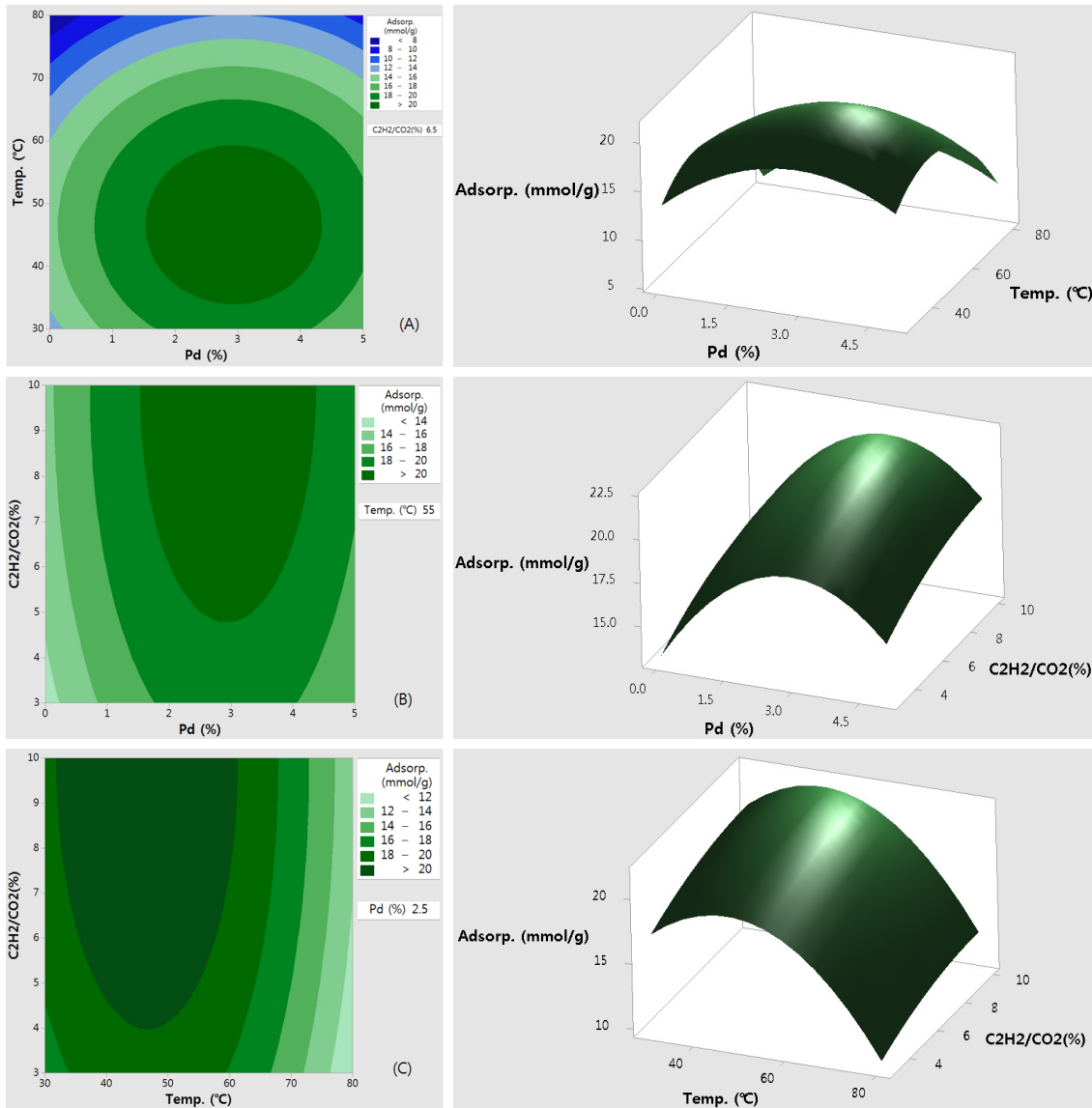


Figure 3. Surface and contour plot of acetylene adsorption capacity by Pd@carbon nanofiber: (a) Pd concentration and temperature; (b) Pd concentration and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio; (c) temperature and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio.

분석법(response surface method, RSM)을 적용하였다. 설계된 실험 조건에서 수행한 결과를 이용하여 도출된 회귀식은 반응변수의 함수로 나타낼 수 있었다. 이 모델의 적합성은 응답에 대한 실험값과 예측 값 간의 상관관계에 의해 높은 상관성을 가지는 것으로 평가되었다. 독립변수 및 그 상호작용의 유의성은 분산분석(ANOVA)으로 평가하였으며, 사용된 모델이 응답변수를 유의미하게 잘 부합되며, 응답과 독립 변수 간의 관계를 적합하게 잘 설명해 주었다. 주어진 모델식을 통한 최적의 흡착조건에서 22.0 mmol/g이 흡착되는 것으로 계산되었고 실제 실험치에 95.9%의 정확도를 보였다.

## 감 사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

## References

1. R. Boese, M. T. Kirchner, W. E. Billups, and L. R. Norman, CocrySTALLIZATION with acetylene: Molecular complexes with acetone and dimethyl sulfoxide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1961-1963 (2003).
2. D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, and T. L. Thomas, Crystalline Zeolites, I. The properties of a new synthetic zeolite, Type A, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5963-5972 (1956).
3. A. A. Amaro and K. Seff, Crystal structure of an acetylene sorption complex of zeolite 4A, *J. Phys. Chem.*, **77**, 906-910 (1973).
4. C. R. Reid and K. M. Thomas, Adsorption of gases on a carbon molecular sieve used for air separation: Linear adsorptives as probes for kinetic selectivity, *Langmuir*, **15**, 3206-3218 (1999).
5. B. L. Newalkar, N. V. Choudary, P. Kumar, S. Komarneni, and T. S. G. Bhat, Exploring the potential of mesoporous silica,

- SBA-15, as an adsorbent for light hydrocarbon separation, *Chem. Mater.*, **14**, 304-309 (2002).
6. B. L. Newalkar, N. V. Choudary, U. T. Turaga, R. P. Vijayalakshmi, P. Kumar, S. Komarneni, and T. S. G. Bhat, Adsorption of light hydrocarbons on HMS type mesoporous silica, *Microporous Mesoporous Mater.*, **65**, 267-276 (2003).
  7. D. H. Jo, K.-S. Cho, C. G. Park, and S. H. Kim, Effects of inorganic-organic additives on CO<sub>2</sub> adsorption of activated carbon, *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 885-899 (2012).
  8. R. E. Walpole, R. H. Myers, S. L. Myers, and K. E. Ye, *Probability and Statistics for Engineers and Scientists*, 9th ed., 639-652, Prentice Hall, Boston, USA (2012).
  9. R. L. Mason, R. F. Gunst, and J. L. Hess, *Statistical Design and Analysis of Experiments, with Applications to Engineering and Science*, 2nd ed., 568-597, Wiley-Interscience, New Jersey, USA (2003).
  10. M. Roosta, M. Ghaedi, A. Daneshfar, and R. Sahraei, Experimental design based response surface methodology optimization of ultrasonic assisted adsorption of safranin O by tin sulfide nanoparticle loaded on activated carbon, *Spectrochim. Acta A*, **122**, 223-231 (2014).
  11. M. Ghaedi, E. Alam Barakat, A. Asfaram, B. Mirtamizdoust, A. A. Bazrafshan, and S. Hajati, Efficient adsorption of Europhtal onto activated carbon modified with ligands (1E,2E)-1,2-bis(pyridin-4-ylmethylene)hydrazine (M) and (1E,2E)-1,2-bis(pyridin-3-ylmethylene)hydrazine (SCH-4); response surface methodology, *RSC Adv.*, **5**, 42376-42387 (2015).
  12. S. L. C. Ferreira, R. E. Bruns, H. S. Ferreira, G. D. Matos, J. M. David, G. C. Brandão, E. G. P. da Silva, L. A. Portugal, P. S. dos Reis, A. S. Souza, and W. N. L. dos Santos, Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods, *Anal. Chim. Acta*, **597**, 179-186 (2007).
  13. A. Kumar, B. Prasad, and I. M. Mishra, Optimization of process parameters for acrylonitrile removal by a low-cost adsorbent using Box-Behnken design, *J. Hazard. Mater.*, **150**, 174-182 (2008).
  14. D. G. Samsonenko, H. Kim, Y. Sun, G.-H. Kim, H. S. Lee, and K. Kim, Microporous magnesium and manganese formates for acetylene storage and separation, *Chem. Asian J.*, **2**, 484-488 (2007).