

아세틸렌 흡착공정용 MOF-235 합성 최적화를 위한 실험 계획법 적용

조형민 · 유계상[†]

서울과학기술대학교 화공생명공학과
(2020년 6월 3일 접수, 2020년 6월 19일 수정, 2020년 6월 22일 채택)

An Application of Design of Experiments for Optimization of MOF-235 Synthesis for Acetylene Adsorption Process

Hyungmin Cho and Kye Sang Yoo[†]

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 01811, Korea
(Received June 3, 2020; Revised June 19, 2020; Accepted June 22, 2020)

초 록

아세틸렌 흡착 공정을 위한 MOF-235 합성의 최적화를 위해 순차적인 실험 계획법을 사용하였다. 이를 위하여 두 가지 실험 계획법이 적용되었는데, screening을 위한 2단계 요인 설계와 반응표면 분석법 중에 하나인 중심합성 계획이다. 본 연구에서는 2³ 요인 설계법을 이용하여 MOF-235의 결정도에 대한 합성 온도, 합성 시간 및 혼합 속도의 영향을 평가하였다. MINITAB 19 소프트웨어에 따라 설계된 16번의 MOF-235 합성 실험을 수행하였다. XRD 분석을 바탕으로 Half-Normal, Pareto, Residual, Main 및 Interaction 효과를 구하였다. 시험 결과의 분산 분석(ANOVA)을 통해 합성 온도 및 시간이 MOF-235의 결정도에 중요한 영향을 미친다는 것을 분석하였다. 이후, 중심합성 계획법을 이용하여 아세틸렌 흡착능력 최적화를 MOF-235의 선정된 합성 조건을 바탕으로 수행하였다. 설계된 9번의 흡착실험을 통해 도출된 결과를 2차 모델 방정식을 이용하여 계산하였다. 아세틸렌의 최대 흡착 용량(18.7 mmol/g)은 86.3 °C 및 28.7 h의 최적의 조건에서 합성된 MOF-235에서 얻을 수 있다고 예측하였다.

Abstract

A sequential design of experiments was employed to optimize MOF-235 synthesis for acetylene adsorption process. Two experimental designs were applied: a two-level factorial design for screening and a central composite design, one of response surface methodologies (RSM). In this study, 2³ factorial design of experiment was used to evaluate the effect of parameters of synthesis temperature and time, and also mixing speed on crystallinity of MOF-235. Experiments were conducted 16 times following MINITAB 19 design software for MOF-235 synthesis. Half-normal, pareto, residual, main and interaction effects were drawn based on the XRD results. The analysis of variance (ANOVA) of test results depicts that the synthesis temperature and time have significant effects on the crystallinity of MOF-235 (response variable). After screening, a central composite design was performed to optimize the acetylene adsorption capacity of MOF-235 based on synthesis conditions. From nine runs designed by MINITAB 19, the result was calculated using the second order model equation. It was estimated that the maximum adsorption capacity (18.7 mmol/g) was observed for MOF-235 synthesized at optimum conditions of 86.3 °C and 28.7 h.

Keywords: Sequential design of experiments, MOF-235, Acetylene adsorption

1. 서 론

실험계획법(design of experiment: DOE)이란 실험 목적에 적합한 실험 내용을 제안하고, 도출한 데이터의 처리방법과 통계적 데이터해석을 통해 최소한의 실험 횟수 안에서 최대의 정보를 얻을 수 있게 사전에 실험을 계획하는 것을 말한다. 실험계획법은 1920년대에서 1930대

사이에 유전학자인 R. A. Fisher에 의해 주로 농업 분야에서 처음 시작되었다. 1세대 실험계획법으로서 Fisher는 요인 설계 개념 및 분산 분석을 포함하여 실험적 설계 연구에 통계적 사고와 원리를 체계적으로 도입했다[1,2]. 이후 2세대 실험계획법이 다양한 산업분야에 적용되었는데 Box and Wilson의 반응표면분석법(response surface methodology: RSM)의 개발에 의해 촉진되었다[3]. 특히 반응표면분석법은 화학 및 공정 분야의 연구 개발에 지속적으로 활용되었다. 반응표면 분석법은 주로 생산공정에서 인자들의 최적의 공정조건을 결정하는데 효과적인 방법으로서 공정최적화에 사용되고 있다. 1970년대 후반에 시작된 서구 산업에서 품질 개선에 대한 관심 증가는 실험 계획법의 세 번째 시대를 열었다. 특히 Genichi Taguchi의 방법은 실험 설계

[†] Corresponding Author: Seoul National University of Science & Technology, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul 01811, Korea
Tel: +82-2-970-6602 e-mail: kyoo@seoultech.ac.kr

에 대한 관심과 사용을 늘리는 데 큰 영향을 미쳤다[4-6].

최근 실험계획법은 기존의 방법들을 조합하거나 개선하여 보다 복잡한 산업공정에 대한 해석에 적용하고 있다. 요인 설계법과 반응표면분석법을 조합하거나[7] 반응표면분석법과 Taguchi 법을 조합하는 시도들이 수행되고 있다[8]. 다양한 인자들과 특성 변수의 응답특성 사이의 상관관계를 이끌어 낼 수 있는 실험적 다변량 모델식을 도출한다. 이와 같은, 순차적 실험법(sequential experiments)은 주요 인자를 찾는 실험과 최적화 실험에 모두 활용하는 실험방법으로서 고유기술에 대한 정보가 충분하지 않거나 탐색적 연구를 해야 하는 경우에 적합하다. 또한 최근 공정분석기술(process analytical technology: PAT)에서 필수적인 핵심기술요소로서 다양한 분야의 공정 개발자들이 관심을 가지고 있는 기술이다[9,10]. 특히 4차 산업화 시대를 맞이하여 통계적 기반의 실험 계획 및 공정 해석에 대한 수요는 증가할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 흡착제 합성의 최적화를 위해 순차적 실험계획법을 이용하였다. 먼저 흡착제로 금속이온 또는 금속 클러스터와 유기 리간드(ligand) 사이의 공유결합으로 1~3차원의 결정 구조를 형성하여 높은 결정성과 다양한 기공크기 및 넓은 비표면적 가진 MOF를 사용하였다. 특히, 육방정계 단결정 구조를 가지며 선형 테레프탈산 연결을 통해 연결된 코너 공유 8면체 철 삼량체로 구성된 MOF-235를 선택하였다. 이와 같은 결정구조로 인하여 넓은 공극 부피와 다수의 열린 금속 site를 형성하게 되어 흡착제에 적용이 가능하다[11-14]. MOF-235의 합성 조건에 물성에 미치는 영향을 분석하기 위해서 실험 계획법 중에 요인 배치법을 사용하였다. 이후 합성된 흡착제의 성능을 평가하기 위해서 아세틸렌을 이용하여 흡착실험을 수행하였다. 아세틸렌은 여러 가지 고분자 중합반응에서 불순물로서 흡착에 의한 선택적 제거에 관심을 보이고 있다. 이를 위해서 반응표면 분석법을 이용하여 실험 조건을 수립하였고 도출된 결과를 분석하여 최적의 공정조건을 제시하였다.

2. 실험

실험에 사용된 전구체인 iron (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%)와 terephthalic acid (TPA, 98%)는 Sigma Aldrich에서 N,N-dimethylformamide (DMF)과 ethanol은 대정화금에서 구매하였다. 먼저 1 : 500 몰 비율의 TPA와 DMF를 비커에 넣고 10 min간 교반한 후, 1 : 500 몰 비의 염화철과 에탄올을 첨가한 후 10 min간 교반하였다. 이후 실험 조건에 따라 혼합물을 homogenizer를 이용하여 30 s 동안 교반하였다. 이렇게 준비된 혼합물을 autoclave에 옮긴 후 다양한 온도와 합성시간의 조건 하에서 합성반응을 수행하였다. 반응 후 생성된 물질을 원심분리기를 이용하여 분리한 후에 에탄올을 이용하여 세척하였다. 이후 80도에서 24 h 동안 건조한 후 MOF-235 입자를 얻었다. 제조된 MOF-235의 결정구조를 알아보기 위해 X선 회절 분석을 수행하였으며, 측정장비로는 CuK α 회절(wavelength 1.5406 Å)을 이용하는 Rigaku Denki사의 powder X-선 회절분석기(D/max=IIIC)를 사용하였다.

아세틸렌 흡착성능을 측정하기 위하여 스테인리스스틸로 제작된 fixed-bed에서 수행하였다. 제조된 흡착제 0.04g을 흡착탑에 넣은 후 He 기체로 30 mL의 유량으로 흘려주면서 200 °C에서 2 h 동안 전처리를 한다. 전처리가 끝난 반응기내부의 온도가 상온으로 식을 때까지 기다린다. 흡착탑 내부의 온도가 상온으로 떨어지면 아세틸렌을 흘려보내 흡착실험을 수행하였다. 배출된 기체는 기체크로마토그래피(영

Table 1. Factor and Level for General Factorial Design

Factor	Level	
	low (-1)	High (+1)
Temperature (°C)	80	150
Time (h)	12	24
Speed (rpm)	0	1,000

린 6500GC)를 통해 분석하였다. 실험조건 계획 및 결과 분석은 Minitab 19을 이용하여 통계적 실험계획법을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 완전요인 실험법(Full factorial design)

아세틸렌 흡착제로의 MOF-235의 합성공정 최적화를 위해 먼저 합성공정에서 흡착제의 물성을 결정하는 주요 조건을 결정해야 한다. 이전의 연구에서 MOF-235에 사용되는 전구체인 iron (III) chloride hexahydrate, terephthalic acid (TPA)는 N,N-dimethylformamide (DMF)과 ethanol 사이에 최적의 조성을 도출하였다[15]. 최적화된 전구체의 조성 이외에 실제 합성공정에서는 합성온도, 합성시간 그리고 전구체 물질의 혼합속도가 중요한 합성공정 변수로 작용한다. 이 3가지 합성 변수가 MOF-235의 물성이 미치는 영향을 조사하기 위해 실험계획법 중 하나인 완전 요인 실험법을 사용하였다. 완전 요인 실험법에서 반응은 실험 요인 수준의 모든 조합에서 측정되며, 요인 수준의 조합은 반응이 측정되는 조건을 나타낸다[16]. 본 연구에서는 2번 반복되는 2³ (2수준, 3인자) 완전 요인 설계법을 도입하였다[17]. 이로 인해 각각 두 번의 반복으로 8개의 고유한 실험 조건이 발생하여 총 16회의 실행이 발생하였다. 본 연구에 사용된 제어 가능한 인자(factor) 및 각 수준(level)을 Table 1에 제시하였다.

실험 순서를 설계하기 위해서 MINITAB 19 소프트웨어를 사용하여 테스트 순서를 생성하였고 이후 실험 데이터 처리를 지원하는 데 사용하였다. 입력 변수의 중요성과 출력 응답에 대한 이들의 상호 작용을 조사하기 위해 통계 분석을 수행하였다. 분산 분석(ANOVA)은 주요 효과와 반응에 대한 상호 작용의 중요성을 테스트하기 위해 사용되었다. Table 2에서 2³ 계승 설계의 설계 레이아웃과 실험 결과(response variable)를 도시하였다. 실험 결과에서 표시한 숫자는 XRD 분석을 이용한 결정화도를 의미하며 클수록 높은 결정화도를 의미한다. 따라서 MOF-235의 결정구조가 높을수록 구조적으로 안정되고 흡착제로서 우수한 성능을 나타낼 수 있다.

먼저 각 효과의 중요성을 비교하기 위해 표준화된 효과의 half-정규도표 및 파레토 차트를 구하여 Figure 1에 도시하였다[18]. Figure 1(a)인 정규 확률도에 따르면 중요 효과는 중요하지 않은 효과보다 적합선에서 보다 멀리 떨어져 표시된다. 적합선은 효과가 0인 경우 점이 떨어지는 위치를 나타내며, 중요한 효과에는 레이블이 있고 선의 오른쪽으로 떨어진다. 선에서 멀리 떨어진 지점으로 “실제” 사실 또는 효과를 나타낼 수 있다[19]. 데이터 범위를 그룹으로 분할하여 Figure 1(b)와 같이 파레토 차트를 구성할 수 있다. 주요 효과와 그 상호 작용의 상대적인 크기와 통계적 유의성을 비교하기 위한 효과의 상대적 중요성도 파레토 차트에서 관찰된다. 차트 중 2.31에서 표시된 기준선을 넘어 확장되는 효과는 잠재적으로 중요한 인자임을 나타낸다. 따라서 차트 용어로 A, B 및 AB (A와 B의 상호작용)가 MOF-235의 결정도를 결정하는 데 중요한 조건이다. 즉, 합성 온도(A), 합성시간(B)

Table 2. Design Layout and Experimental Results of Full Factorial Design

Standard order	Run order	Factorial input variable			Response variable
		A	B	C	
1	2	80	12	0	485
2	8	150	12	0	128
3	11	80	24	0	1097
4	16	150	24	0	156
5	1	80	12	1,000	601
6	3	150	12	1,000	256
7	9	80	24	1,000	967
8	7	150	24	1,000	229
9	10	80	12	0	370
10	6	150	12	0	169
11	15	80	24	0	935
12	4	150	24	0	104
13	5	80	12	1,000	744
14	12	150	12	1,000	280
15	13	80	24	1,000	918
16	14	150	24	1,000	201

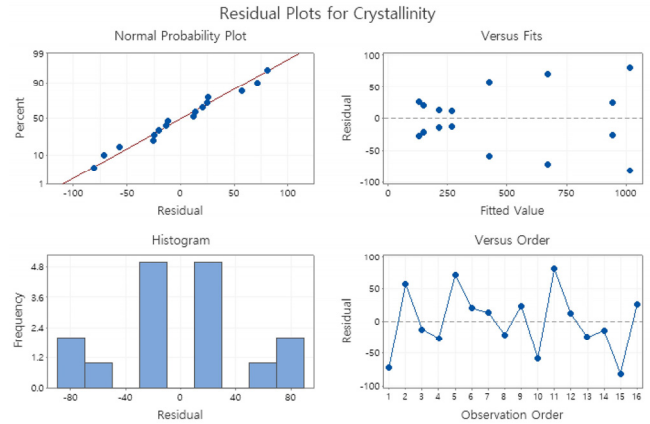


Figure 2. The residual plots for crystallinity of MOF-235.

및 AB는 중요하지만 혼합속도는 중요하지 않은 것으로 판단되었다.

MOF-235의 결정도에 대한 잔차 plot을 Figure 2에 도시하였다. 데이터의 정규성이 나타났으며 실험의 다른 가정도 충족되고 있음을 보여준다. 정규 확률도는 잔차가 정규적이고 독립적인 분포를 따르는지 보여주며 잔차 plot에서 점은 직선에 따라야 한다. Figure 2에서 나타낸 바와 같이 결정도의 응답 변수와 관련된 오차 값이 직선과 거의 일치하고 오차 분포가 정상임을 알 수 있다. MOF-235의 결정도에 대한 분산 분석(ANOVA)을 사용하여 모델의 중요성을 확인하였다[20]. Table 3에서는 ANOVA를 사용하여 full factorial design에의 한 통계 처리 결과를 보여준다. R² 값이 1에 가까우면 좋은 데이터를 기반으로 한 적합한 모델을 나타낸다[21]. 본 연구에서 R²이 0.98로 이는 도출된 모델이 반응의 변동성을 0.98 이상 설명할 수 있다는 것을 의미한다. 조정된 R²도 매우 높았으며(0.96), 이는 모델이 매우 의미 있다는 것을 확인시켜주었다[22]. 또한 R² 값과 조정된 R² 값이 유사하게 도출되었는데 이는 본 모델에 중요하지 않은 변수가 포함되지 않았다는 것을 나타낸다. 이 밖에도 분산 분석표는 주요 효과 및 교호 작용에 대한 정보를 제공한다. 순차 제곱합(Seq SS)과 조정된 제곱합(Adj SS)을 Table 3에 제공하였다. 주요 효과 도표는 여러 요인에서 효과의 상대 강도를 비교하는 데 사용된다. Figure 3에서 MOF-235의 결정도에 대한 합성온도, 합성시간 및 혼합속도의 주요 효과와 상호 작용을 도시하였다. 주요 효과 분석에서 합성온도가 가장 영향이 큰 것으로, 그리고 합성온도와 합성시간의 상호 작용이 가장 큰 것으로 도출되었다.

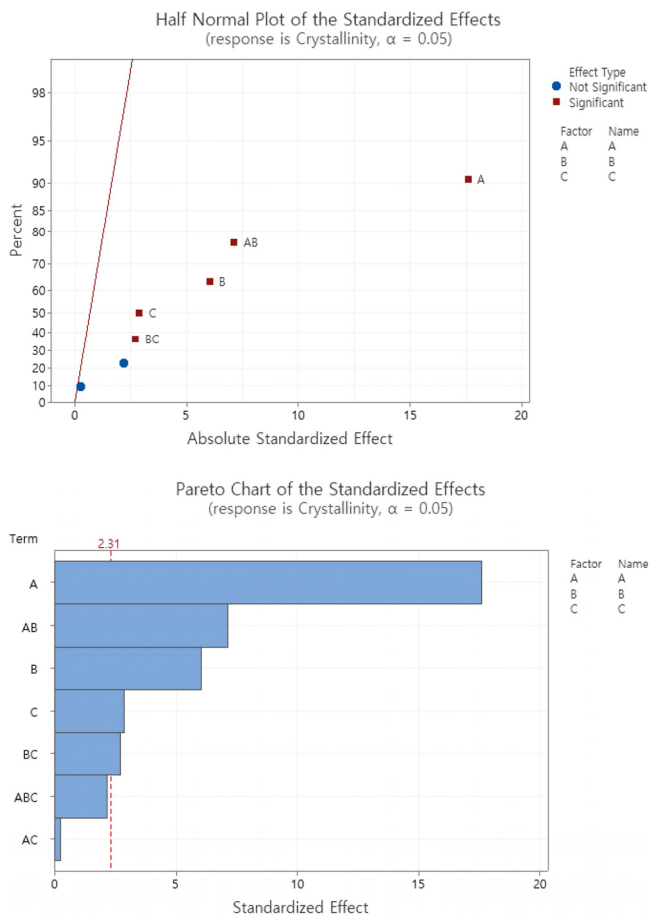


Figure 1. (a) Standardized effects for crystallinity of MOF-235 (b) standardized effects for crystallinity of MOF-235 using Pareto chart.

3.2. 중심 합성 계획법(central composition design)

흡착제의 합성조건의 흡착능에 미치는 영향을 조사하기 위하여 상기 2³ 완전 요인 설계법에서 도출한 2가지 주요 인자인 합성온도와 합성시간을 이용하여 연구를 진행하였다. 이를 위해서 반응 표면 분석법을 사용하였다. 일반적으로 반응표면분석을 통하여 독립변수들(인자)과 종속변수(특성 변수) 간의 함수 관계를 측정 자료로부터 추정하여 독립변수들의 값의 변화에 따라서 특성 변수가 어떻게 달라지는가를 예측한다. 또한, 특성 변수의 최적화 조건을 찾아내고, 가장 적은 수의 실험으로 가장 좋은 정밀도를 주는 실험계획법을 고려하고, 자료해석을 통하여 추정되는 적합한 반응표면의 통계적인 성질을 규명한다. 반응표면분석법(RSM)은 특히 생산공정에서 인자들의 최적공정 조건을 결정하는데 효과적인 방법으로서 공정품질관리를 위해 활용되고 있다. 반응 표면 분석에서 중요한 점은 최소의 실험으로 최적의 실험결과를 얻기 위한 실험점과 실험점의 수이다. 주로 사용되는 방

Table 3. Analysis of Variance (ANOVA) for Selected Factorial Model

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	1,777,052	253,865	59.68	0.000
Linear	3	1,509,239	503,080	118.26	0.000
A	1	1,319,052	1,319,052	310.07	0.000
B	1	154,842	154,842	36.40	0.000
C	1	35,344	35,344	8.31	0.020
2-Way interactions	3	247,649	82,550	19.41	0.000
A × B	1	216,225	216,225	50.83	0.000
A × C	1	272	272	0.06	0.807
B × C	1	31,152	31,152	7.32	0.027
3-Way interactions	1	20,164	20,164	4.74	0.061
A × B × C	1	20,164	20,164	4.74	0.061
Error	8	34,032	4,254		
Total	15	1,811,084			
R-sq (R ²)	0.98				
R-sq (adj)	0.96				

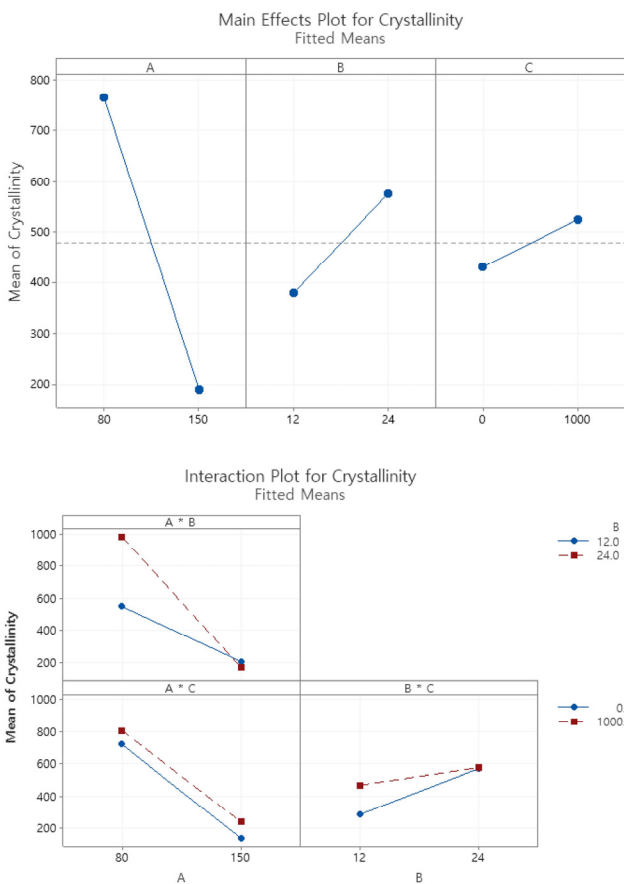


Figure 3. (a) Main effects plot for crystallinity of MOF-235 (b) interaction plot for crystallinity of MOF-235.

법으로 2차 회귀모형을 이용한다. 이 중 적은 실험 횟수로 2차 다항모형의 회귀계수를 추정할 수 있는 가장 효율적인 방법 중에 하나인 중심합성계획법(central composite design: CCD)을 사용하여 실험을 설

Table 4. Independent Variables and Their Levels in Central Composition Design

Variables	Level		
	low (-1)	Central (0)	High (+1)
Temperature (°C)	50	80	150
Time (h)	12	24	36

Table 5. Design Layout and Experimental Results of Central Composition Design

Standard order	Run order	Factorial input variable		Response variable
		A	B	
1	9	50	12	9.5
2	7	150	12	7.2
3	1	50	36	14.7
4	3	150	36	10.4
5	2	50	24	17.2
6	5	150	24	8.8
7	8	80	12	13.6
8	4	80	36	17.5
9	6	80	24	18.3

계하였다.

먼저 주요 요인으로 선정된 합성온도 및 합성시간을 3개의 수준으로 조건을 선정하여 Table 4에 도시하였다. 합성온도는 50, 80 및 150 °C, 합성시간은 12, 24, 및 36 h 로 정하였다. 이후, 반응표면분석법 중에서 2요인-3수준의 중심합성계획법을 이용하여 9 개의 실험조건을 설계하여 Table 5에 제시하였다. 설계된 조건으로 합성한 MOF-235를 갖고 아세틸렌 흡착실험을 수행하였고 그 결과를 response variable로 도시하였다. 동일한 조건하에서 수행한 흡착실험에서 각각의 흡착제가 흡수한 아세틸렌의 흡착량이며 단위는 mmol/g이다. 중심합성계획

Table 6. Analysis of Variance (ANOVA) for Central Composition Design

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	130.673	26.1345	8.87	0.051
Linear	2	60.656	30.3281	10.29	0.045
A	1	37.500	37.5000	12.72	0.038
B	1	23.156	23.1562	7.86	0.068
Square	2	46.658	23.3290	7.91	0.064
A × A	1	32.964	32.9641	11.18	0.044
B × B	1	13.694	13.6939	4.65	0.120
2-Way interaction	1	0.875	0.8749	0.30	0.624
A × B	1	0.875	0.8749	0.30	0.624
Error	3	8.843	2.9476		
Total	8	139.516			
R-sq (R ²)	0.94				
R-sq (adj)	0.83				

법을 이용하여 흡착량과 독립변수 사이의 상관관계를 2차 다항식으로 도출하였다.

$$Y = -13.10 + 0.365 A + 1.114 B - 0.001984 A^2 - 0.01817 B^2 - 0.00076 AB$$

이 식에서 Y는 흡착량(mmol/g)이고 A는 합성온도(°C)와 B는 합성 시간(h)을 의미한다. 상기 2차 회귀 모델에 대한 분산 분석(ANOVA)을 수행하였고 이를 Table 6에 도시하였다. F 값을 고려해 볼 때 MOF-235 제조 시 합성온도가 합성시간에 비해 흡착제의 성능을 결정하는데 보다 중요한 요소임을 알 수 있다. 또한 A와 B의 교호작용은 각각의 반응변수에 비해 영향이 미비하다는 것도 알 수 있었다. 본 모델의 R² 값은 0.94로 상당히 높은 값을 보여주었다. 그러나 조정된 R² 값은 0.83으로 차이가 다소 있었다. 이는 모델항의 AB의 값의 영향으로 이러한 결과가 발생했다고 사료된다. 하지만 중심합성계획법을 이용하여 도출된 모델식을 신뢰하기에는 충분한 값이다.

2가지 인자들 사이에 결합된 효과를 등고선도와 표면도를 이용하여 Figure 4에 도시하였다. 합성온도와 합성시간에 따른 MOF-235의 흡착량을 예측할 수 있었다. 특히, 흡착제의 성능의 최적의 조건이 합성 온도 및 합성시간에 각각 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 합성온도는 75~100 °C 구간에서 그리고 합성시간은 23~34 h 사이에서 가장 높은 구간의 흡착량을 제시하였다. 반응 표면 분석법의 주요 목적은 매개 변수의 최적 조건을 결정하는 것이다. MOF-235의 최대 흡착량을 달성하기 위한 합성온도와 합성시간의 최적의 값을 RSM을 통해 결정하여 Figure 5에 도시하였다. 합성온도 86.4 °C 그리고 합성시간 28.7 h의 조건에서 최대 흡착량 18.7 mmol/g을 예측하였다. 모델의 적합도 지수가 1로 나타났으며, 이는 RSM 예측의 정확성을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서 최적의 흡착제를 예측하기 위해 먼저 MOF-235의 결정성을 MINITAB 19 소프트웨어를 사용하여 2³ 요인 설계로 조사하였다. MOF-235의 결정도에 미치는 효과를 찾기 위해, 합성 온도, 합성 시간 및 혼합 속도에 대해 각각 80 및 150 °C, 12 및 24 h, 0 및

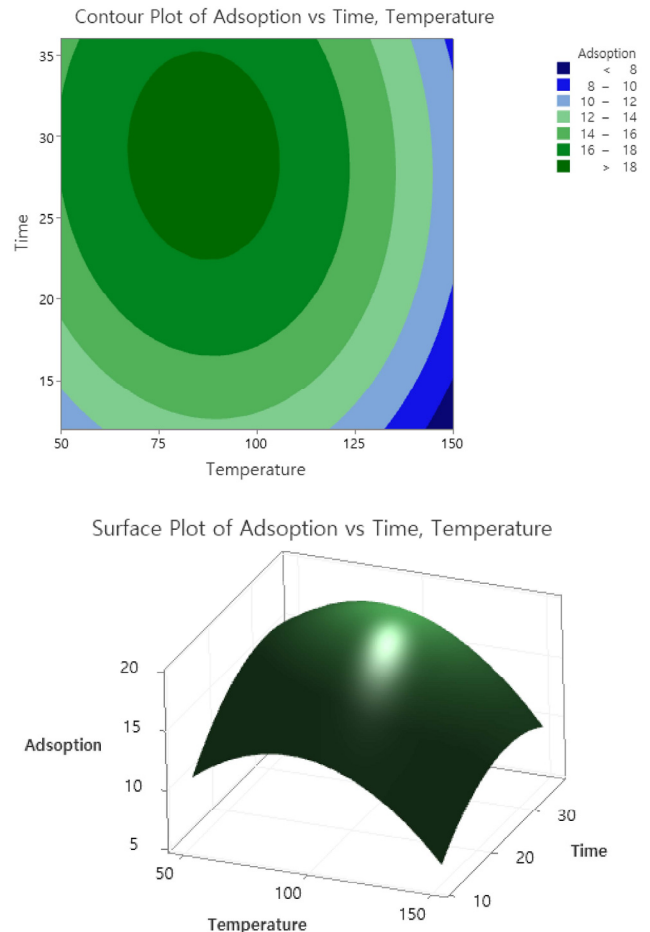


Figure 4. Contour and surface plot for adsorption capacity of MOF-235 based on interaction of main synthesis conditions.

1000 rpm의 2가지 수준을 갖는 3가지 요인을 고려하였다. 요인 설계를 사용하여 테스트 조건에서 가장 중요한 요인을 구별할 수 있었다. 분산 분석을 통해 합성 온도 및 시간이 MOF-235의 결정도에 중요한

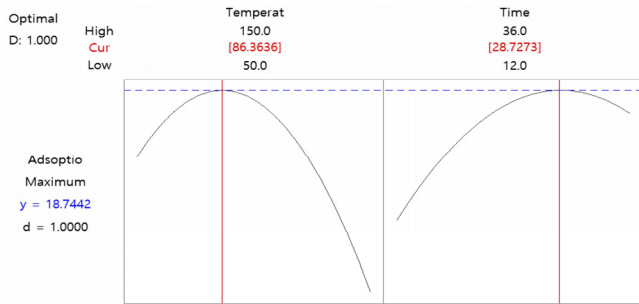


Figure 5. Response optimization plot for the maximum adsorption of MOF-235 based on main synthesis conditions

영향을 미친다는 것을 밝혀냈다. 선택된 두 가지 합성 조건이 실제 아세틸렌 흡착에 미치는 영향을 예측하기 위하여 반응표면분석법(response surface method: RSM)중 하나인 중심합성 계획법을 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 분산분석으로 평가하였으며, 사용된 모델이 응답변수를 유의미하게 잘 부합되며, 응답과 독립 변수 간의 관계를 적합하게 잘 설명해 주었다. 주어진 모델을 통한 최적의 합성조건에서 제조된 흡착제는 18.7 mmol/g이 흡착되는 것으로 예측되었다.

감 사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

- R. A. Fisher, *The Design of Experiments*, 8-58, 8th ed., Hafner Publishing Company, New York, USA (1966).
- R. A. Fisher and F. Yates, *Statistical Tables for Biological, Agricultural, and Medical Research*, 10-30, 4th ed., Oliver and Boyd, Edinburgh, UK (1953).
- G. E. P. Box and K. G. Wilson, On the Experimental Attainment of Optimum Conditions, *J. R. Stat. Soc.*, **13**, 1-45 (1951).
- G. Taguchi and Y. Wu, *Introduction to Off-Line Quality Control*, 5-50, Central Japan Quality Control Association, Nagoya, Japan (1985).
- R. N. Kacker, Off-Line Quality Control, Parameter Design, and the Taguchi Method, *J. Quality Tech.*, **17**, 176-188 (1985).
- G. Taguchi, *System of Experimental Design: Engineering Methods to Optimize Quality and Minimize Cost*, 5-50, 1st ed., UNIPUB, White Plains, New York, USA (1987).
- K. Papadopoulou, V. Dimitropoulos, and F. Rigas, Assessment of *Pleurotus ostreatus* mediated degradation of agro-residues by using design of experiments methodologies, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, **34**, 1705-1713 (2015).
- S. Ranganathan, J. Tebbe, L. O. Wiemann, and V. Sieber, Optimization of the lipase mediated epoxidation of monoterpenes using the design of experiments-Taguchi method, *Process Biochem.*, **51**, 1479-1485 (2016).
- D. Fissore, R. Pisano, and A. A. Barresi, Process analytical technology for monitoring pharmaceuticals freeze-drying-A comprehensive review, *Drying Technol.*, **36**, 1839-1865 (2008).
- L. L. Simon, E. Simone, and K. A. Oucherif, Crystallization process monitoring and control using process analytical technology, *Comput. Aided Chem. Eng.*, **41**, 215-242 (2018).
- M. Anbia, V. Hoseini, and S. Sheykhi, Sorption of methane, hydrogen and carbon dioxide on metal-organic framework, iron terephthalate (MOF-235), *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1149-1152 (2012).
- E. Haque, J. W. Jun, and S. H. Jung, Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235), *J. Hazard. Mater.*, **185**, 507-511 (2011).
- N. T. Tran, D. Kim, K. S. Yoo, and J. Kim, Synthesis of Cu-doped MOF-235 for the degradation of methylene blue under visible light irradiation, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **40**, 112-117 (2019).
- X. Tao, C. Sun, Y. Han, L. Huang, and D. Xu, The plasma assisted preparation of Fe-MOFs with high adsorption capacity, *Cryst. Eng. Comm.*, **21**, 2541-2550 (2019).
- M. Chung and K. S. Yoo, Optimization of MOF-235 synthesis by analysis of statistical design of experiment, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 615-619 (2019).
- V. N. Nair and D. Pregibon, Analyzing dispersion effects from replicated factorial experiments, *Technometrics*, **30**, 247-257 (1988).
- R. V. Lenth, Quick and easy analysis of unreplicated factorials, *Technometrics*, **31**, 469-473 (1989).
- G. Pan, The impact of unidentified location effects on dispersion - Effects identification from un replicated factorial designs, *Technometrics*, **41**, 313-326 (1999).
- R. L. Plackett and J. P. Burman, The design of optimum multi factorial experiments, *Biometrika*, **34**, 255-272 (1946).
- M. Khajeh, Response surface modeling of lead pre-concentration from food samples by miniaturized homogeneous liquid-liquid solvent extraction: Box-Behnken design, *Food Chem.*, **129**, 1832-1838 (2011).
- H. Rostamian and M. N. Lotfollahi, New functionality for energy parameter of Redlich-Kwong equation of state for density calculation of pure carbon dioxide and ethane in liquid, vapor and supercritical phases, *Period. Polytech. Chem.*, **60**, 93-97 (2016).
- B. LotfzadehDehkordi, A. Ghadimi, and H. S. C. Metselaar, Box-Behnken experimental design for investigation of stability and thermal conductivity of TiO₂ nanofluids, *J. Nanopart. Res.*, **15**, 1-9 (2013).

Authors

Hyungmin Cho; B.S., Researcher, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 01811, Korea; jhm1994god@gmail.com
 Kye Sang Yoo; Ph.D., Professor, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 01811, Korea; kyoo@seoultech.ac.kr