

쿠멘 생산 공정의 경제성 최적화를 위한 샘플링 및 추정법의 비교

백종배 · 이기백^{*,†}

한국교통대학교 안전공학과
380-702 충북 충주시 대학로 50
*한국교통대학교 화공생명공학과
380-702 충북 충주시 대학로 50

(2014년 2월 24일 접수, 2014년 3월 31일 수정본 접수, 2014년 4월 2일 채택)

Comparison of Sampling and Estimation Methods for Economic Optimization of Cumene Production Process

Jong-bae Baek and Gibaek Lee^{*,†}

Department of Safety Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation,
50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

(Received 24 February 2014; Received in revised form 31 March 2014; accepted 2 April 2014)

요 약

이 연구는 벤젠과 프로필렌의 기상반응을 통해 쿠멘을 생산하는 쿠멘 생산 공정의 경제성 최적화에 대한 것이다. 최적화의 목적함수는 제품 판매 이득에서 자본비용, 유틸리티 비용, 원료 비용을 뺀 연간 조업이득이고, 설계변수는 6개이다. 설계변수의 변화에 따른 조업이득의 계산을 위해 Unisim Design과 Matlab을 연동하였다. 최적화는 3단계로 수행되었다. 설계변수를 샘플링한 후 조업이득 데이터를 얻고, 이 데이터로부터 설계변수와 조업이득의 관계를 추정 모델로 표현하고, 이 모델을 이용하여 최적화하였다. 추정모델로는 반응표면법에서 사용되는 2차 회귀 다항식과 비선형 모델인 support vector regression을 비교하였다. 설계변수의 샘플링 방법으로는 중심합성계획과 Hammersley 순차 추출법을 비교하였다. 각각 얻어진 모델을 이용한 최적화 결과, 추정방법으로는 SVR이, 샘플링 방법은 Hammersley 순차 추출법이 더 정확하였다. 최적화된 조업이득은 연간 17.96 MM\$로, 기준 조건에서의 연간 16.04 MM\$에 비해 12% 증가하였다.

Abstract – Economic optimization of cumene manufacturing process to produce cumene from benzene and propylene was studied. The chosen objective function was the operational profit per year that subtracted capital cost, utility cost, and reactants cost from product revenue and other benefit. The number of design variables of the optimization are 6. Matlab connected to and controlled Unisim Design to calculate operational profit with the given design variables. As the first step of the optimization, design variable points was sampled and operational profit was calculated by using Unisim Design. By using the sampled data, the estimation model to calculate the operational profit was constructed, and the optimization was performed on the estimation model. This study compared second order polynomial and support vector regression as the estimation method. As the sampling method, central composite design was compared with Hammersley sequence sampling. The optimization results showed that support vector regression and Hammersley sequence sampling were superior than second order polynomial and central composite design, respectively. The optimized operational profit was 17.96 MM\$ per year, which was 12% higher than 16.04 MM\$ of base case.

Key words: Optimization, Response Surface Method, Central Composite Design, Hammersley Sequence Sampling, Support Vector Regression

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: glee@ut.ac.kr

‡이 논문은 서울대학교 윤인섭 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

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.

1. 서 론

화학공정을 설계하는 설계자들은 신뢰할 수 있고 안전하면서도 에너지 소모량이 적고 부산물이 적어 경제적인 방법으로 원하는 제품을 생산할 수 있는 최적화된 공정을 얻고자 한다[1]. 화학공정 최적화에서는 열교환망 합성과 같이 장치의 배열을 최적화하거나 온도, 압력 등의 공정변수를 최적화하게 된다[2].

대부분의 최적화 연구는 공정변수 최적화를 다루고 있으며, 이 공정변수를 설계변수(design variable, decision variable)라 한다[2]. 최적화 대상이 되는 설계변수로는 반응기의 조업 조건(온도, 압력, 반응물의 농도 등), 반응기의 전환율, 미반응물의 회수율, 재순환 흐름의 퍼지(purge) 비율, 제품의 순도, 증류탑의 환류비, 분리장치의 압력 등을 예로 들 수 있다. 최적화의 목적함수로는 대개 경제성이 사용되는데, 이익 또는 비용이 될 수 있다. 경제성 최적화의 목적함수를 계산하기 위해서는 장치 크기 등을 고려한 자본 비용(capital cost), 유틸리티 비용 등의 제조비용(manufacturing cost) 등이 고려되어야 한다.

공정변수 최적화를 위해 사용되는 방법은 크게 3가지로 구분된다[2,3]. 첫째, 목적함수의 기울기가 0이 되는 설계변수의 값을 찾는 해석적 기법이다. 이 방법은 목적함수가 연속적이고 미분가능한 함수이고 극값(local extrema)의 수가 적은 경우에 효과적이며 반드시 최적해를 찾을 수 있게 해주지만, 공정 전체를 최적화하는 복잡한 문제에는 적합하지 않다. 둘째, 설계변수에 따른 목적함수의 변화 데이터를 얻고 이 데이터로부터 설계변수와 목적함수의 관계를 함수로 표현하고 이 함수를 이용하여 최적화하는 반응표면법(response surface method)이다[4]. 이 방법은 설계변수와 제약조건의 수가 많은 경우 특히 효과적이다. 셋째, 설계변수를 어떤 방향으로 변화시켜 목적함수가 바람직한 방향으로 변화하였을 때 그 방향으로의 변화를 계속하는 경험적 기법으로 유전자 알고리즘(generic algorithm), simulated annealing, particle swarm optimization 등이 있다. 이 방법은 정확한 최적해를 찾기 못할 수 있으나 최적해에 대한 훌륭한 근사해를 찾을 수 있는 접근 방식으로, 매개 변수가 많은 문제에도 적용할 수 있고 초기값에 민감하지 않으며 목적함수의 미분값을 구하지 않아도 되지만 많은 목적함수 계산을 필요로 한다.

화학공정 최적화에서 설계변수의 변화에 따라 목적함수를 계산하기 위해서는 많은 공정변수의 값이 필요하기 때문에 목적함수의 계산을 위해 공정모사기를 이용할 수 있다. 다만, 공정 전체의 최적화에서는 그 규모가 커 계산시간이 오래 걸리고, 특히 초기값에 따라서는 공정모사기가 수렴하지 않는 경우도 자주 발생한다. 이런 이유로 최적화기와 공정모사기를 직접 연동시키는 최적화법을 이용하기 어려운 경우가 있다.

이 연구에서는 설계변수와 목적함수의 관계를 함수로 표현하는 두 번째 최적화 방법을 사용하여 쿠멘(cumene) 생산 공정을 최적화하였다. 쿠멘은 bisphenol A, 페놀수지 등의 원료이며, 여러 연구에서 이 공정을 대상으로 최적화 연구를 진행한 바 있다[1,2,5,6]. 설계변수에서 목적함수를 계산하는 추정모델로는 반응표면법에서 사용되는 2차 회귀 다항식과 비선형 모델인 SVR(support vector regression)을, 추정모델 구성을 위한 훈련용 데이터를 얻기 위한 샘플링 방법으로는 반응표면법에서 많이 사용되는 중심합성계획과 Hammersley 순차 추출법을 비교하였다.

2. 쿠멘 생산 공정

2-1. 공정 소개

쿠멘(Cumene, isopropylbenzene)은 다음 반응1과 같은 벤젠(B)과 프로필렌(P)의 고온, 고압 기상 반응에 의해 생산된다[1,2,5,6]. 이때 반응2에 의해 부산물, p-diisopropylbenzene(PDIB)이 만들어지게 된다.



두 반응의 반응속도식은 다음과 같다. 여기서 반응속도, 활성화에너지, 농도의 단위는 각각 $\text{kmol/s}\cdot\text{m}^3$, kJ/kmol , kmol/m^3 이다.

$$r_{\text{Cumene}} = k_1 C_B C_P, \quad k_1 = 2.8 \times 10^7 \exp\left(\frac{-104174}{RT}\right) \quad (3)$$

$$r_{\text{PDIB}} = k_2 C_{\text{Cumene}} C_P, \quad k_2 = 2.32 \times 10^9 \exp\left(\frac{-146742}{RT}\right) \quad (4)$$

반응1의 활성화에너지가 반응2보다 작기 때문에 반응기의 온도를 낮게 하는 것이 PDIB에 대한 쿠멘의 선택도를 높게 된다. 그러나 온도가 낮으면 단통과 전환율(single pass conversion)이 낮아지게 된다. 또한, 쿠멘과 프로필렌의 농도를 낮게 하는 것이 선택도를 높게 되므로, 벤젠을 과량으로 공급하고 재순환시키게 된다.

공정흐름도는 Fig. 1과 같다. 그림에 포함된 각 공정변수의 값은 이 연구에서 기준으로 사용한 값으로 Luyben의 연구에서 제시된 것 중 하나이다[5]. 25 bar로 가압시킨 혼합 C3(프로필렌 95%, 프로판 5%)와 벤젠을 혼합시켜 기화기에서 가열시켜 포화기체로 만든다. 이것을 두 개의 열교환기를 거쳐 반응기 온도, 374°C까지 온도를 올린다. 두 열교환기 중 FEHE(feed-effluent heat exchanger)는 반응기 유출 흐름에서 열을 회수한다.

반응기는 고정상 촉매 반응기이며, 지름 0.0763 m, 길이 6 m인 342개 관으로 구성된다. 촉매는 공극률 0.5, 밀도 2000 kg/m^3 이다. 두 반응이 모두 발열반응이기 때문에 반응열을 제거하기 위해 반응기에서 고압의 과열 증기를 만든다. 열교환계수는 0.065 $\text{kW/m}^2\cdot\text{K}$ 이고, 반응기 입구 온도와 반응기 내 증기의 온도가 같다고 가정한다.

반응기 유출물은 419 °C이며 FEHE에서 열을 회수한 후 응축기에서 90 °C로 냉각된다. 응축기를 나온 기액 혼합물은 홀래쉬 탱크에서 기체(gas)와 액체(F1)로 분리되는데, 액체는 첫 번째 증류탑 C1으로 보내진다. 기체는 퍼지되어 연료로 사용되는데, 이것은 불활성인 프로판이 계 내에 축적되는 것을 막기 위한 것이다.

C1은 쿠멘과 PDIB를 탑저(B1)로, 벤젠 및 벤젠보다 가벼운 성분인 C3(프로판, 프로필렌)를 탑상으로 분리하는 증류탑이다. 주로 벤젠인 탑상 제품은 재순환되고, 탑저 제품은 C2로 보낸다. C1의 단수는 15단이고 8단이 공급단이다. C2에서 쿠멘은 탑상으로 분리되는데, 탑상 흐름(D2)에서 쿠멘의 물분율은 0.995여야 한다. C2의 탑저 제품(B2)은 주로 PDIB인데 판매할 수 없으므로 연료로 사용된다. C2의 단수는 20단이고, 공급단은 12단이다. C1과 C2의 단수와 공급단의 위치는 Luyben의 연구에서 최적화된 값이다[5].

증류탑 2개의 단수와 공급단의 위치가 따로 최적화된다면, 이 공정에서 남은 설계변수는 모두 6개로 Table 1과 같다. 벤젠의 재순환량(X_1)과 벤젠 공급량(X_2)은 반응기에서 프로필렌에 대한 벤젠의 비를 결정하는데, 이 비가 증가하면 PDIB의 생성량이 감소하게 된다. 반면에 벤젠의 재순환량이 증가하면 단통과 전환율이 감소하고 모든

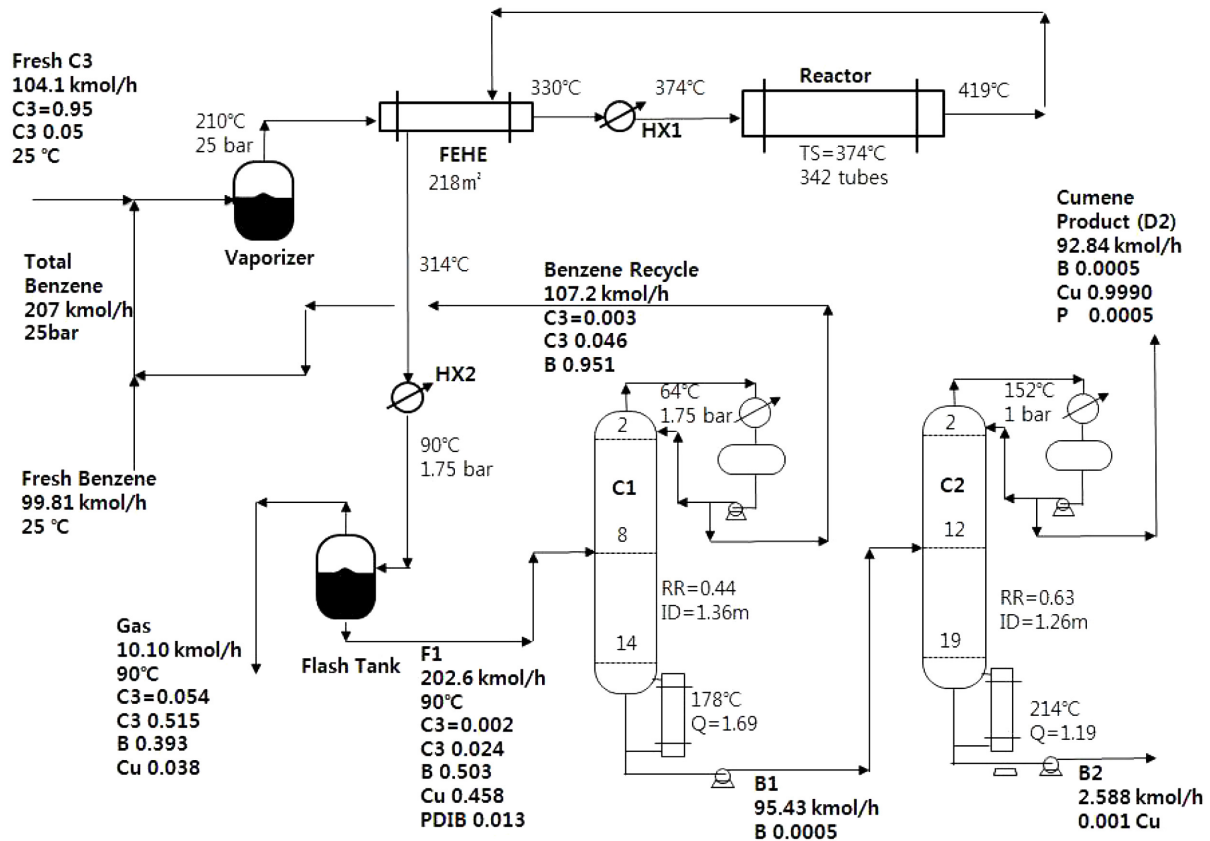


Fig. 1. Process flowsheet of cumene production at the base condition[5].

Table 1. Design variables of the process

Symbols	Design variables	Base case
X_1	Benzene recycle flowrate (kmol/h)	107.2
X_2	Benzene Fresh Feed flowrate (kmol/h)	99.81
X_3	Flash temperature (°C)	90
X_4	Reactor inlet temperature (°C)	374
X_5	Reactor pressure (kPa)	2500
X_6	Number of tubes	342

Table 2. Basis of economics and equipment sizing

Equipment	Sizing and capital cost
C1, C2	diameter = Unisim tray sizing length = NT trays with 2 ft spacing + 20% extra length capital cost = $17640(D)^{1.066}(L)^{0.802}$
Condenser	area in m^2 $U = 0.852 \text{ kW/K} \cdot m^2$ $\Delta T = T_{\text{condenser}} - 30$ capital cost = $7296(\text{area})^{0.65}$
Reboiler, FEHE, vaporizer, HX1	area in m^2 $U = 0.568 \text{ kW/K} \cdot m^2$ $\Delta T = 34.8 \text{ K}$ capital cost = $7296(\text{area})^{0.65}$
HX2	area in m^2 $U = 0.852 \text{ kW/K} \cdot m^2$ $\Delta T = T_{\text{in}} - 30$ capital cost = $7296(\text{area})^{0.65}$
Reactor	area in m^2 $U = 0.065 \text{ kW/K} \cdot m^2$ $\Delta T = TR(z) - TS$ capital cost = $7296(\text{area})^{0.65}$

장치의 크기가 커지게 된다.

홀래쉬의 온도(X_3)는 홀래쉬와 증류탑의 분리성능과 관계가 있다. 홀래쉬의 온도가 감소하면 퍼지되는 기체의 양이 감소하고 제품의 양이 증가하지만, HX2의 크기(자본비용)와 운전비용을 증가시킨다. 반응기의 입구 온도(X_4)가 낮아지면 PDIB의 생성량이 감소하게 되지만, 단통과 전환율이 감소하게 된다.

반응이 기상에서 일어나므로, 반응기의 압력(X_5)이 증가하면 모든 반응속도가 증가하게 되지만, 장치에 대한 자본비용이 상승하게 된다. 반응기 튜브의 수(X_6)는 반응기의 크기를 의미하며, 반응기의 크기가 커지면 더 많은 쿠멘이 생성되지만, 반응기에 대한 자본비용이 상승하게 된다.

Luyben은 프로필렌의 공정 전환율이 99%가 하도록 반응기의 온도를 조절하고, 설계변수를 2개(반응기 튜브의 수, 벤젠 재순환량)로 하는 최적화를 수행하였다[5]. Gera 등이 사용한 공정 구조는 Luyben의 것과는 약간 달라서 증류탑이 3개이고, 이 연구의 설계변수는 벤젠 공급량, 반응기 입구 온도와 탑상 및 탑저 제품의 조성 4개 등 6

개였다[6]. Norouzi와 Fatemi의 연구는 반응기 입구 온도, 벤젠 재순환량, 반응기 튜브의 수, 반응기 압력의 4개를 설계변수로 하였다[1].

2-2. 경제성 계산

공정에 포함된 각 장치의 크기와 가격은 Luyben의 연구와 같은 값을 사용하였으며, Table 2와 같다. 제조비용으로는 원료 비용과 유틸리티 비용이 포함되었다. Luyben의 연구에서는 2가지 원료의 양을 모

두 일정하게 한 후 자본비용과 에너지 비용만을 고려한 TAC를 목적 함수로 하였으나, 이 연구에서는 원료 중 혼합 C3의 유량을 설계변수로 포함시켰기 때문에 원료 비용도 제조비용에 포함시켰다. 혼합 C3의 가격은 \$34.3/kmol, 벤젠의 가격은 \$68.6/kmol이다[5,6]. 이외에 촉매의 가격은 kg당 \$10로 하였다.

Luyben의 연구와 같이 에너지 비용 중 냉각수 비용은 고려되지 않았다. 증류탑 채비기와 vaporizer는 온도가 높기 때문에 254 °C의 고압 증기(\$9.83/GJ)가 사용된다. HX1은 온도가 더 높아 더 높은 온도의 증기 또는 전기(\$16.8/GJ)를 사용하여 가열한다.

공정에서 얻을 수 있는 이득은 제품(\$132.49/kmol), 기체 흐름(gas)과 C2 탑저 제품(B2)의 연료, 반응기에서 만든 과열증기(\$6.67/

GJ)를 판매하는 이득이다. 연료 판매 가격은 각 성분에 대해 다음과 같이 계산한다[5].

- 프로필렌: \$10.4/kmol
- 프로판: \$10.9/kmol
- 벤젠: \$27.9/kmol
- 쿠멘: \$26.6/kmol
- PDIB: \$36.5/kmol

최적화의 목적함수는 연간(365일) 조업이득으로 식 5와 같이 제품 판매 이득에서 TAC(total annual cost)를 빼서 계산하였다[5]. 식 5에서 payback period는 Luyben의 연구와 같이 3년으로 하였다.

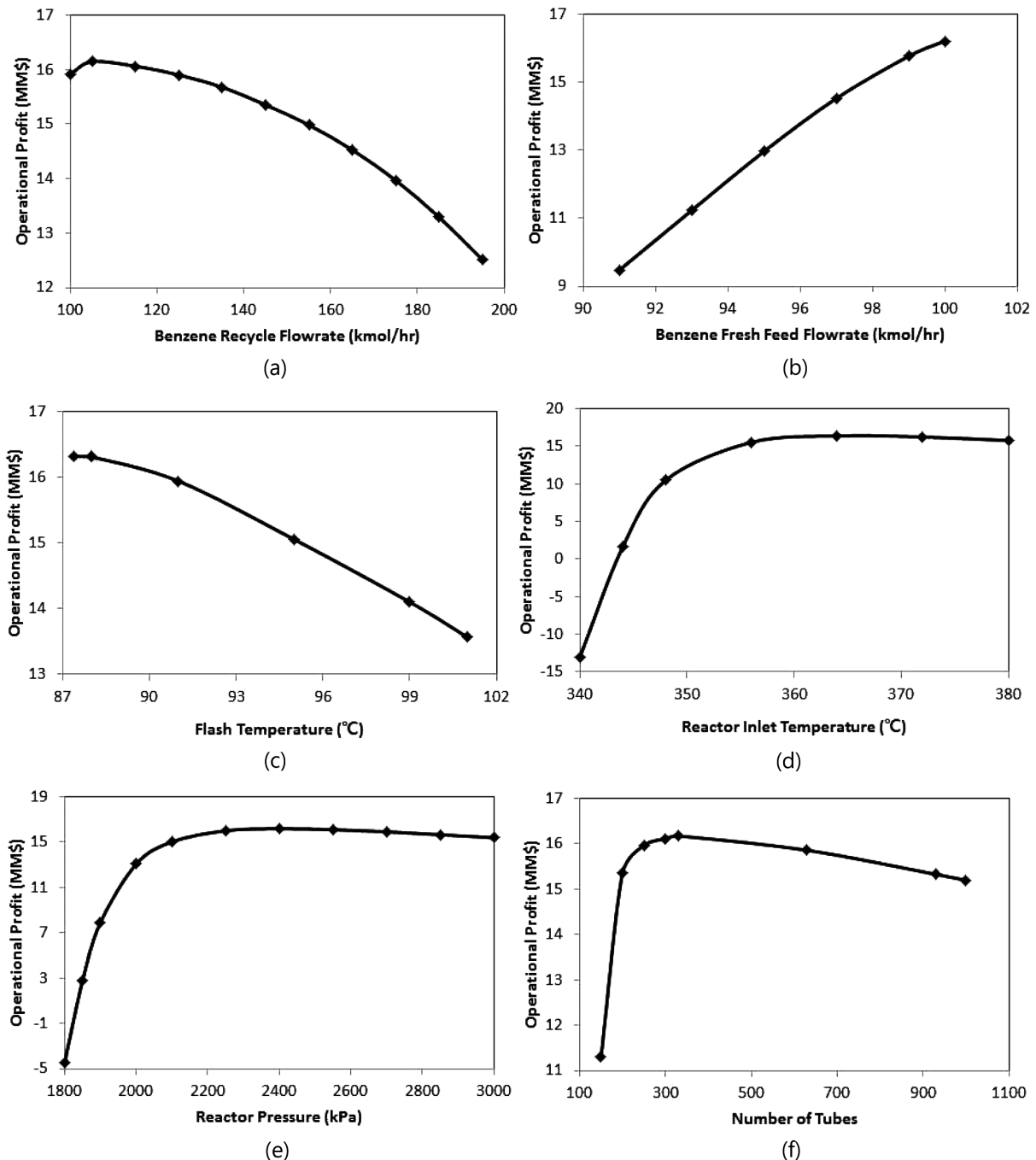


Fig. 2. Sensitivity analysis of the operational profit to 6 design variables.

$$J = \frac{\text{Product revenue} + \text{vent gas credit} + \text{PDIB credit} + \text{reactor steam credit} - \text{reactants cost} - \text{energy cost} - \text{capital cost}}{\text{payback period}} \quad (5)$$

공정모사기는 Honeywell의 Unisim Design이 사용되었으며, 열역학 계산모델로는 NRTL을 사용하였다. 설계변수의 변화에 따른 조업이득의 계산을 위해 Unisim Design과 Matlab을 연동하였다. Matlab에서 설계변수를 변화시킨 후 Unisim Design에서 모사를 진행하고, 필요한 데이터를 Matlab으로 가져와서 조업이득을 Matlab에서 계산하였다.

2-3. 민감도 분석

Fig. 2는 6개의 설계변수에 대한 조업이득의 민감도를 나타낸다. 각 설계변수의 민감도 분석에서 다른 5개 변수의 값은 Table 1과 같다.

Fig. 2(a)에서 보듯이, 105 kmol/h를 최고점으로 벤젠의 재순환량이 감소 또는 증가함에 따라 조업이득은 감소하고 있다. 재순환량의 증가는 장치비용과 에너지 비용을 증가시키지만 PDIB에 대한 쿠멘의 선택도를 증가시켜 조업이득을 증가시킨다. 그러나 재순환량의 과도한 증가는 전환율을 감소시켜 조업이득이 감소된다.

벤젠 공급량의 증가는 조업이득을 증가시킨다(Fig. 2(b)). 그러나 과도한 증가는 B1에서 벤젠의 양을 증가시켜 D2에서 쿠멘의 물분을 조건(0.995)을 맞추지 못하게 한다. 예를 들어, 벤젠 공급량이 101 kmol/h일 때 C2가 수렴하지 않았다.

Fig. 2(c)에서 보듯이, 홀래쉬의 온도가 감소하면 기체 흐름(gas)의 양이 감소하고 제품의 양이 증가하여 조업이득이 증가하게 된다. 그러나 온도가 지나치게 감소하면 C2로 보내지는 벤젠의 양이 많아져 C2가 수렴하지 않는다.

반응기 입구의 온도가 커지게 되면(Fig. 2(d)), 단통과 전환율이 상승하면서 조업이득이 증가하지만 과도한 증가는 PDIB 반응을 증가시켜 PDIB의 생산이 많아지게 된다.

Fig. 2(e)를 보면, 반응기 압력이 20 bar 보다 낮을 때 조업이득은 매우 낮으며, 반응기 압력이 증가하면 반응속도를 증가시키면서 조업이득이 증가하게 된다.

반응기의 부피가 작을 때, 즉 튜브 수가 150 이하일 때 쿠멘의 생성량이 낮아져 조업이득이 매우 낮다. 반응기가 커지면 반응속도가 증가하지만, 과도한 증가는 반응기에 대한 자본비용의 증가로 조업이득이 낮아지게 된다.

3. 방법론

3-1. 반응표면법(response surface method, RSM)

반응표면법은 여러 개의 독립변수가 복합적인 작용을 함으로써 어떤 반응변수에 영향을 주고 있을 때, 독립변수들의 조건에 따른 반응변수 데이터를 얻고 이 데이터로부터 독립변수들과 반응 간의 관계를 통계적으로 규명하는 방법이다[4]. 독립변수들은 반응에 영향을 주는 여러 가지 요인을 말한다. 예를 들어 어떤 화학반응의 전환율이 온도, 압력의 변화에 달라진다고 하면, 온도, 압력이 독립변수가 되고, 이들의 변화에 의해 영향을 받는 전환율이 반응변수가 된다.

RSM은 1951년 Box와 Wilson에 의해 시작되어[7], 광범위하게 연구되면서 화학공학분야에도 적용되어왔다. 최근 국내에서도 다양한 적용사례를 확인할 수 있는데, 알파셀룰로오스 가수분해 반응조건의

최적화[8], 새우껍질에서 astaxanthin 추출조건의 최적화[9], 이부프로펜의 분쇄공정변수의 최적화[10], 음식폐기물과 분뇨의 건식소화를 위한 혼합비와 입자크기의 최적화[11] 등에 대한 연구가 있다.

독립변수, x 와 반응변수, y 의 관계를 나타내는 모델로는 다음과 같은 2차 회귀 다항식이 보편적으로 사용되고 있다. 여기서, β 는 최소 제곱법을 이용하여 계산할 수 있다.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 \quad (6)$$

위 모델은 쉽게 얻을 수 있고, 최적화가 빠르다는 장점을 가지고 있으나, 비선형성이 큰 문제에 적용하기 어렵다는 단점을 가지고 있다[12].

2차 회귀 다항식의 회귀계수 계산을 위한 샘플링 방법 중 가장 널리 사용되는 것은 중심합성계획(CCD, central composite design)이다[13]. CCD는 각 설계변수의 수준을 2수준이 되도록 하고 각 설계변수가 가질 수 있는 수준의 모든 조합을 만드는 2^k 완전요인배치법에 축점(axial point), 중심점(center point)을 추가시킨 방법이다. 여기서, 독립변수의 수를 k 라고 할 때 필요한 실험의 최소 수는 $2^k + 2k + 1$ 이며, 두 번째 항은 축점, 세 번째 항은 중심점을 위한 것이다. 독립변수가 6개인 이 문제에서, 실험의 수는 최소 77개이다. 이 연구에서는 쿠멘 생산공정에 대한 선행연구를 검토하여[1,5], 6개 설계변수의 범위를 다음과 같이 정하였다.

$$105 \leq X_1 \leq 145, 94 \leq X_2 \leq 101, 89 \leq X_3 \leq 101, 335 \leq X_4 \leq 375, 2450 \leq X_5 \leq 2950, 450 \leq X_6 \leq 1510$$

Table 3은 CCD를 적용하여 결정된 77개 실험에서 각 설계변수의 값과 그 값에서의 연간 조업이득을 나타내고 있다. 그 중 5개 실험(No. 11, 27, 43, 51, 59)은 C2의 탐상 흐름(D2)에서 쿠멘의 물분을 규격을 만족시키지 못하였다. 이로 인해 5개 실험은 x_1, x_2, x_3 를 1씩 최대 3까지 줄이면서 조성 규격을 만족시킬 때까지 모사하여 표의 결과를 얻었다.

2차 회귀모델의 각 항이 반응변수에 의미있는 영향을 주는지를 분석하기 위해 분산분석(ANOVA)표의 F값과 p값 등이 사용된다[1]. 일반적으로 p값이 0.05보다 작은 경우 통계적으로 반응변수에 의미있는 변화를 주는 중요한 인자로 본다. 2차 회귀모델의 27개 항(12개는 설계변수와 그것의 제곱, 15개는 2변수 상호작용을 나타내는 항)에 대한 분산분석을 통해 12개 항을 제외하였고, 다음 2차식이 얻어졌다.

$$\begin{aligned} \text{Profit} = & -966.80 + 0.619x_1 - 17.061x_2 - 2.541x_3 + 6.334x_4 + 0.445x_5 \\ & + 0.247x_6 - 7.094 \times 10^{-4}x_4x_5 - 4.333 \times 10^{-4}x_4x_6 - 2.633 \times 10^{-5}x_5x_6 \\ & - 2.782 \times 10^{-3}x_1^2 + 0.0904x_2^2 + 0.011x_3^2 - 5.41 \times 10^{-3}x_4^2 \\ & - 2.871 \times 10^{-5}x_5^2 - 7.426 \times 10^{-6}x_6^2 \\ R^2 = & 0.755 \end{aligned} \quad (7)$$

결정계수, R^2 의 값이 크지 않은 것은 2차 다항식인 식 7의 모델이 공정의 비선형성을 충분히 나타내지 못하기 때문으로 보인다. 이에 SVR(support vector regression)을 적용하여 2차 회귀 다항식과 비교하였다.

3-2. SVR

SVM(support vector machine)은 최근 분류 및 예측 분야에서 널리 사용되고 있는 방법이다[14]. SVM은 원래 분류문제를 위해 개발

Table 3. Central composite design table of variables and operational profit for each point

No.	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆	Profit	No.	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆	Profit
1	105	94	89	335	2450	450	1.05	40	145	101	101	335	2450	1510	14.89
2	145	94	89	335	2450	450	-15.32	41	105	94	89	375	2450	1510	11.28
3	105	101	89	335	2450	450	7.39	42	145	94	89	375	2450	1510	11.19
4	145	101	89	335	2450	450	-14.19	43*	107	99	91	375	2450	1510	14.11
5	105	94	101	335	2450	450	-20.70	44	145	101	89	375	2450	1510	15.69
6	145	94	101	335	2450	450	-33.36	45	105	94	101	375	2450	1510	9.48
7	105	101	101	335	2450	450	-20.40	46	145	94	101	375	2450	1510	9.60
8	145	101	101	335	2450	450	-34.47	47	105	101	101	375	2450	1510	12.19
9	105	94	89	375	2450	450	12.16	48	145	101	101	375	2450	1510	12.67
10	145	94	89	375	2450	450	11.66	49	105	94	89	335	2950	1510	13.39
11*	106	100	90	375	2450	450	15.82	50	145	94	89	335	2950	1510	13.14
12	145	101	89	375	2450	450	16.40	51*	106	100	90	335	2950	1510	17.01
13	105	94	101	375	2450	450	10.58	52	145	101	89	335	2950	1510	17.56
14	145	94	101	375	2450	450	9.64	53	105	94	101	335	2950	1510	12.45
15	105	101	101	375	2450	450	13.79	54	145	94	101	335	2950	1510	12.09
16	145	101	101	375	2450	450	13.35	55	105	101	101	335	2950	1510	15.36
17	105	94	89	335	2950	450	13.55	56	145	101	101	335	2950	1510	15.51
18	145	94	89	335	2950	450	10.63	57	105	94	89	375	2950	1510	10.45
19	105	101	89	335	2950	450	17.87	58	145	94	89	375	2950	1510	10.71
20	145	101	89	335	2950	450	15.73	59*	108	98	92	375	2950	1510	12.51
21	105	94	101	335	2950	450	9.92	60	145	101	89	375	2950	1510	14.89
22	145	94	101	335	2950	450	0.82	61	105	94	101	375	2950	1510	8.30
23	105	101	101	335	2950	450	14.56	62	145	94	101	375	2950	1510	8.85
24	145	101	101	335	2950	450	5.45	63	105	101	101	375	2950	1510	10.86
25	105	94	89	375	2950	450	11.66	64	145	101	101	375	2950	1510	11.78
26	145	94	89	375	2950	450	11.34	65	105	97.5	95	355	2700	980	14.55
27*	107	99	91	375	2950	450	14.81	66	145	97.5	95	355	2700	980	14.44
28	145	101	89	375	2950	450	16.05	67	125	94	95	355	2700	980	12.05
29	105	94	101	375	2950	450	9.93	68	125	101	95	355	2700	980	15.83
30	145	94	101	375	2950	450	9.74	69	125	97.5	89	355	2700	980	15.43
31	105	101	101	375	2950	450	12.96	70	125	97.5	101	355	2700	980	13.60
32	145	101	101	375	2950	450	13.04	71	125	97.5	95	335	2700	980	15.32
33	105	94	89	335	2450	1510	14.28	72	125	97.5	95	375	2700	980	12.98
34	145	94	89	335	2450	1510	13.56	73	125	97.5	95	355	2450	980	14.82
35	105	101	89	335	2450	1510	18.12	74	125	97.5	95	355	2950	980	14.21
36	145	101	89	335	2450	1510	17.72	75	125	97.5	95	355	2700	450	14.35
37	105	94	101	335	2450	1510	12.77	76	125	97.5	95	355	2700	1510	14.10
38	145	94	101	335	2450	1510	11.17	77	125	97.5	95	355	2700	980	14.57
39	105	101	101	335	2450	1510	16.17								

된 방법으로, 하나의 집단과 다른 집단을 분류하는 최적의 분리경계면을 찾는다. 최적의 경계면은 분류할 두 집단으로부터 가장 멀리 떨어진 초평면(hyper-plane)으로 정의되며, 경계면에 가장 가까이 있는 데이터를 support vector라 한다[15]. 손실함수(loss function)를 이용하면 SVM을 회귀에 적용할 수 있게 되는데 이를 SVR(support vector regression)이라고 부른다. SVR의 목적은 모든 데이터에서의 거리를 최소로 하는 초평면을 찾는 것이다. n 개의 데이터(x_i, y_i)가 주어진 선형 SVR 문제는 y 를 예측하는 최적의 초평면, $f(x)=\omega \cdot x+b$ 를 찾는 문제가 된다. 여기서 초평면에서 각 데이터 사이의 거리를 ε 보다 작아지게 하는 ε -insensitive loss function을 사용하면, 이 문제는 $y_i\omega x-b \leq \varepsilon$ 와 $\omega x+b-y_i \leq \varepsilon$ 의 제약조건에서 $\frac{1}{2}\|\omega\|^2$ 을 최소화시키는 문제와 같다.

슬랙 변수(slack variable) ξ 와 ξ^* 를 포함시켜 예측오차를 고려하면

풀어야 할 최적화문제는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned}
 \min J(\omega, \xi_i, \xi_i^*) &= \frac{1}{2}\|\omega\|^2 + C \sum_{i=1}^n (\xi_i + \xi_i^*) \\
 \text{subject to } y_i - \omega x - b &\leq \varepsilon + \xi_i \\
 \omega x + b - y_i &\leq \varepsilon + \xi_i^* \\
 \xi_i, \xi_i^* &\geq 0
 \end{aligned} \quad (8)$$

여기서 C 는 오분류와 성능 간의 균형(trade-off)을 조절하는 비용 변수로 C 가 커지게 되면 훈련데이터를 과적합하게 되고, C 의 값이 적다면 풀이가 복잡해진다.

식 8에서 얻어지는 최적 회귀함수는 다음 식과 같으며, 이 식에서

$\alpha_i \geq 0, \alpha_i^* \leq C$ 이다.

$$f(x) = (\omega x) + b = \sum_{i=1}^n (\alpha_i - \alpha_i^*) (xx_i) + b \quad (9)$$

비선형 SVR은 커널 함수(kernel function), $K(x, x_i)$ 를 이용하여 x 를 고차공간으로 사상시켜 선형 SVR처럼 다루게 되는데 이때 식 (9)는 다음과 같이 바뀐다.

$$f(x) = [\omega x] + b = \sum_{i=1}^n (\alpha_i - \alpha_i^*) K(x, x_i) + b \quad (10)$$

이 연구에서는 $K(x, x_i) = \exp(-\gamma \|x - x_i\|^2)$ 의 RBF(radial basis function)를 커널 함수로 사용하였다. SVR에서 사용자가 결정해야 할 매개변수는 비용변수 C , ϵ -insensitive loss function의 값 ϵ , RBF의 γ 이다. 3개 매개변수의 최적값을 PSO를 이용한 최적화를 통해 계산하였으

며[14], 최적화의 목적함수는 데이터를 10개의 그룹으로 나누는 교차검증을 사용하였다. 이 연구에서 사용된 SVR 모델은 Chang과 Lin이 Matlab 라이브러리로 개발한 LibSVM 버전 2.91로 계산되었다[16].

Table 3의 77개 데이터에 대해 얻어진 SVR 모델의 매개변수는 $C=41.83$, $\epsilon=1.807 \times 10^{-4}$, $\gamma=0.0603$ 이고, 모델의 결정계수는 거의 1이다(0.999998).

3-3. Hammersley 순차 추출

Simpson 등은 컴퓨터 실험을 위한 샘플링 방법에 대한 연구에서 라틴 초입방 추출(Latin hypercube sampling), Hammersley 순차 추출(Hammersley sequence sampling, HSS), 직교 배열(orthogonal arrays), 균등 설계(uniform design)의 4가지 샘플링 방법을 비교하였다[12]. 그들은 토목공학의 구조해석 문제, 자동차의 전도(roll-over) 해석 문제에 이 방법들을 적용하여, HSS와 균등설계가 전반적으로 더 정확

Table 4. Hammersley sequence sampling table of variables and operational profit for each point

No.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	Profit	No.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	Profit
1	125	96	91	341	2495	456	5.69	40	108	97	91	368	2781	993	14.10
2	115	99	94	346	2541	470	14.07	41	128	100	93	373	2826	1007	14.34
3	135	95	96	352	2586	484	10.84	42	118	96	95	340	2871	1021	14.42
4	110	97	99	358	2632	498	13.86	43	138	98	98	346	2917	1035	14.86
5	130	99	89	364	2677	511	16.17	44	113	101	100	351	2467	1048	15.33
6	120	96	92	369	2723	525	13.02	45	133	95	91	357	2512	1062	12.93
7	140	98	94	336	2768	539	10.91	46	123	97	93	363	2557	1076	13.99
8	108	100	97	342	2814	553	16.26	47	143	99	96	368	2603	1090	14.14
9	128	94	99	347	2859	567	11.82	48	107	95	98	374	2648	1103	11.01
10	118	97	90	353	2905	580	14.84	49	127	98	101	335	2694	1117	14.53
11	138	99	92	359	2454	594	15.41	50	117	100	89	341	2739	1131	17.44
12	113	95	95	364	2500	608	12.80	51	137	96	92	347	2785	1145	14.43
13	133	97	97	370	2545	622	13.40	52	112	98	94	352	2830	1158	15.01
14	123	100	100	337	2590	635	10.12	53	132	101	96	358	2876	1172	14.87
15	143	96	90	342	2636	649	13.38	54	122	94	99	364	2921	1186	10.57
16	106	98	93	348	2681	663	15.98	55	142	97	90	369	2471	1200	13.76
17	126	100	95	354	2727	677	15.96	56	109	99	92	336	2516	1214	16.95
18	116	95	98	359	2772	690	12.03	57	129	95	94	342	2562	1227	13.64
19	136	97	100	365	2818	704	12.59	58	119	97	97	347	2607	1241	14.72
20	111	99	91	371	2863	718	14.90	59	139	100	99	353	2652	1255	14.67
21	131	95	93	337	2909	732	13.87	60	114	96	90	359	2698	1269	13.55
22	121	98	96	343	2458	745	13.80	61	134	98	93	365	2743	1282	14.17
23	141	100	98	349	2504	759	14.53	62	124	100	95	370	2789	1296	13.99
24	109	96	101	355	2549	773	13.24	63	144	94	97	337	2834	1310	12.85
25	129	98	89	360	2595	787	15.85	64	105	97	100	342	2880	1324	13.95
26	119	101	91	366	2640	801	15.96	65	125	99	91	348	2925	1337	15.89
27	139	94	94	372	2686	814	11.07	66	115	95	93	354	2475	1351	13.47
28	114	96	96	338	2731	828	14.62	67	135	98	95	360	2520	1365	14.07
29	134	99	99	344	2776	842	15.07	68	110	100	98	365	2566	1379	13.77
30	124	95	90	350	2822	856	13.59	69	130	96	100	371	2611	1392	11.20
31	144	97	92	355	2867	869	14.54	70	120	98	91	338	2657	1406	16.59
32	106	100	94	361	2913	883	14.75	71	140	101	94	343	2702	1420	16.53
33	126	96	97	367	2462	897	12.63	72	108	95	96	349	2748	1434	12.59
34	116	98	99	373	2508	911	12.95	73	128	97	98	355	2793	1448	13.26
35	136	100	90	339	2553	924	17.06	74	118	99	101	360	2838	1461	12.91
36	111	94	92	345	2599	938	13.53	75	138	95	89	366	2884	1475	12.53
37	131	97	95	351	2644	952	14.37	76	113	98	92	372	2929	1489	12.90
38	121	99	97	356	2690	966	14.81	77	133	100	94	338	2479	1503	16.75
39	141	95	100	362	2735	980	11.72								

하다는 것을 보였다. 이 연구에서는 이 중에서 프로그래밍이 간단하고 계산시간이 짧은 HSS를 선택하였다.

Hammersley sequence는 원래 준 임의의 수(quasi-random number) 생성기로 제안되었다가, 초입방체(hypercube)에 균일하게 분포되는 다차원 실험점을 얻을 수 있다는 것이 알려지면서, Diwekar 등이 Hammersley sequence를 이용한 HSS를 샘플링 방법으로 제안하였다[17]. Diwekar 등은 HSS가 Monte Carlo 추출법이나 라틴 초입방 추출법 등 전통적인 방법에 비해 더 균일한 실험점을 생성함으로써 통계적 최적화에서 필요한 계산량을 줄인다는 것을 보였다. HSS의 알고리즘은 Diwekar 등의 논문에서 찾을 수 있다[17].

Table 4는 HSS를 이용하여 얻은 77개 실험에 대해 각 설계변수의 값과 그 값에서의 연간 조업이득을 나타내고 있다. 비교를 위해 실험의 수를 CCD와 동일하게 하였다.

4. 결 과

C1의 응축기 온도는 최적화의 제약조건이 된다. 냉각수의 온도를 32 °C로 보고, 응축기의 온도는 52 °C 이상이어야 한다[18]. 따라서 조업이득에 대한 모델 이외에 C1의 응축기 온도에 대한 모델이 필요하다. 2차 회귀 다항식과 SVR을 이용하여 C1의 응축기 온도에 대한 추정모델을 얻었다. 응축기 온도의 2차 회귀 다항식에서 항의 수는 분산분석에 의해 17개로 결정되었다.

$$\begin{aligned} \text{Temp} = & 845.15 + 1.125x_1 - 6.566x_2 - 11.139x_3 + 0.301x_4 - 0.0698x_5 \\ & - 0.0849x_6 - 2.371 \times 10^{-3}x_1x_4 + 0.0863x_2x_3 + 2.657 \times 10^{-4}x_4x_5 + \\ & 1.747 \times 10^{-4}x_4x_6 + 8.338 \times 10^{-6}x_5x_6 - 3.311 \times 10^{-4}x_1^2 - 6.663 \times 10^{-3}x_2^2 \\ & + 0.0203x_3^2 - 1.27 \times 10^{-3}x_4^2 - 6.654 \times 10^{-6}x_5^2 - 1.145 \times 10^{-6}x_6^2 \end{aligned} \quad (11)$$

식 (11)의 결정계수는 0.889이고, SVR에 의한 응축기 온도 모델의 결정계수는 0.988이다.

경제성 최적화 문제는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \max. \text{ Profit}(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6) \\ \text{s.t. C1 top temp} \geq 52 \end{aligned} \quad (12)$$

2차 회귀 모델인 식 (7)와 식 (11)를 이용하여 식 (12)의 최적화 문제를 풀면, 조업이득 21.67 MM\$가 얻어진다(Table 5). 그러나 이 값으로 모사를 하면 조업이득이 16.63 MM\$, C1의 응축기 온도가 47.87 °C가 되어 오차가 너무 크고 제한조건도 만족시키지 못한다.

SVR을 이용하여 식 (12)의 최적화 문제를 풀면, 조업이득 19.23 MM\$가 얻어진다(Table 5). 그러나 이 값으로 모사를 하면 조업이득이 14.59 MM\$, C1의 응축기 온도가 61.5 °C가 되어 오차가 너무 크고, 얻어진 조업이득이 훈련 데이터에 비해서도 적다. 훈련 데이터에 대한 SVR 모델의 결정계수가 각각 1과 0.988로 거의 1이었음에도 이 모델이 최적화에 사용되었을 때는 오차가 매우 컸다.

샘플링 방법으로 HSS를 사용하여 77개 훈련 데이터를 생성하였다. 이에 따라 2차 회귀 다항식과 SVR로 조업이득과 C1 응축기 온도를 추정하는 모델을 만들었다. 2차 회귀 다항식에 의한 두 모델의 결정계수는 각각 0.807, 0.96이고, SVR에 의한 두 모델의 결정계수는 각각 0.814, 0.995이었다(Table 5). 2차 회귀 모델을 이용한 최적화에서 얻어진 조업이득은 17.95 MM\$였고, 모사에 의한 조업이득은 16.94 MM\$로 오차는 6%였다. 다만, C1 응축기 온도가 제약조건을 만족시키지 못했다.

SVR 모델을 이용하여 최적화 문제를 풀면, Table 5에 보이는 것과 같이 조업이득 17.89 MM\$가 얻어진다. 이 값으로 모사를 하면 조업이득이 17.96 MM\$, 응축기 온도가 53.69 °C가 된다. 즉, 오차는 0.4%였고 제약조건을 만족시키고 있다. Table 6는 설계변수의 기준 값(Fig. 1)과 최적화된 값에 대해 각각 주요 흐름의 유량, 자본비용, 제조비용을 비교하고 있다.

Table 5의 최적화 결과를 통해, 추정방법은 2차 회귀모델에 비해 SVR 모델의 정확성이, 샘플링 방법은 CCD에 비해 HSS가 우수하다고 할 수 있다. 그러나 CCD와 SVR을 적용한 모델의 R²가 거의 1이었음에도 최적화의 오차가 매우 크고, HSS와 SVR을 적용한 모델은 R²

Table 6. Comparison of base case and optimized case

	Unit	Base case	Optimized case
D2	kmol/h	92.47	95.21
Flowrate	Gas	9.78	9.80
	B2	2.80	1.35
	kmol/h		
Product revenue	\$10 ⁶ /year	107.33	110.50
Vent gas credit	\$10 ⁶ /year	1.61	1.59
PDIB credit	\$10 ⁶ /year	0.89	0.43
Reactor steam credit	\$10 ⁶ /year	0.44	0.57
Reactants costs	\$10 ⁶ /year	89.26	91.97
Energy cost	\$10 ⁶ /year	2.42	2.41
Capital cost	\$10 ⁶ /year	1.65	2.20
Operational profit	\$10 ⁶ /year	16.04	17.96

Table 5. Optimization results

Sampling method		CCD		HSS	
Estimation method		RSM	SVR	RSM	SVR
x ₁ (kmol/h)		129.95	128.66	116.85	128.68
x ₂ (kmol/h)		101	99.1	101	101
x ₃ (°C)		89.29	94.21	89	89
x ₄ (°C)		358.42	375	352.45	336.01
x ₅ (bar)		27	25.66	27.01	26.67
x ₆		980	450	982	1249
R ²		0.755	≅1	0.807	0.814
Operational profit	Optimization	21.67	19.23	17.95	17.89
	Simulation	16.63	14.59	16.94	17.96
	R ²	0.889	0.988	0.96	0.995
C1 Top Temp	Simulation	47.87	61.5	46.16	53.69
	Constraint	Not satisfied	Satisfied	Not satisfied	Satisfied

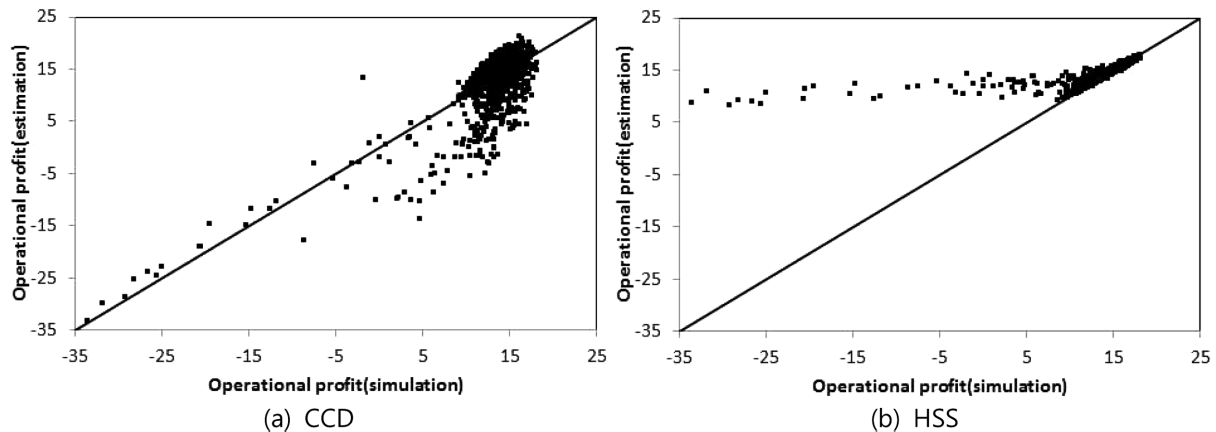


Fig. 3. Comparison between the simulated and estimated values by using CCD and HSS.

가 0.814로 낮았음에도 최적화의 오차가 낮은 것은 의외의 결과이다.

그 원인을 찾기 위해 테스트 데이터를 만들었다. 먼저, 6개 설계변수를 각각 5개의 수준으로 나누고, 각 수준의 모든 조합 $5^6=15,625$ 개의 데이터 셋을 만든 후 이 중 1,000개를 임의로 선택하였다. 이 데이터에 대해 CCD-SVR 모델과 HSS-SVR 모델을 적용하여 추정값을 계산하고 모사값과 비교하였다. Fig. 3은 그 결과를 비교하고 있다.

HSS를 사용하였을 때는 CCD를 사용했을 때에 비해 조업이득이 클수록 추정값의 정확도가 매우 높다는 것을 확인할 수 있다. 다만 HSS는 조업이득이 10 이하일 때 조업이득이 작아질수록 오차가 커진다. Table 3과 Table 4의 훈련데이터에서 조업이득의 범위를 비교하면, CCD에서는 최저 -34.47, 최대 18.12, 10 이하의 값이 18개이고, HSS에서는 최저 5.69, 최대 17.44, 10 이하의 값이 1개였다. 즉, 조업이득이 큰 구간에서의 훈련데이터가 많기 때문에 조업이득이 큰 값을 찾아야 하는 최적화에서 좋은 결과를 얻었다고 볼 수도 있다.

5. 결 론

이 연구에서는 설계변수에서 연간 조업이득을 추정하는 모델을 만들고 이 모델을 이용하여 쿠멘 생산 공정을 최적화하였다. 모델 구축을 위한 훈련데이터의 샘플링 방법으로 중심합성계획과 Hammersley 순차 추출법을 비교하였고, 훈련데이터를 이용한 추정모델로는 2차 회귀 다항식과 SVR을 비교하였다. 각각 얻어진 모델을 이용하여 대상 공정의 경제성 최적화를 수행하였다.

2개의 샘플링 방법과 2개의 추정 모델에 의한 최적화 결과를 비교하여 다음 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 훈련데이터의 샘플링 방법으로 중심합성계획에 비해 Hammersley 순차 추출법이 더 우수하였고, 추정모델로는 2차 회귀 다항식에 비해 SVR이 더 정확하였다. 특히, 공정 전체의 최적화에서 비선형 추정법인 SVR이 설계변수와 경제성 사이의 비선형성을 더 잘 나타낸다는 것을 확인하고, 이를 다른 화학공정의 최적화에도 활용할 수 있을 것으로 기대한다. 다만 이 연구에서 얻어진 결과를 일반화하기 위해서는 더 많은 적용 결과를 확인하여야 한다.

(2) Hammersley 순차 추출법과 SVR 모델을 이용한 최적화에서 얻어진 설계변수의 값은 벤젠의 재순환량, 128.68 kmol/h, 벤젠 공급량 101 kmol/h, 홀래쉬의 온도, 89 °C, 반응기의 입구 온도 336.01 °C, 반

응기의 압력, 26.67 bar, 반응기 튜브의 수, 1249이었고, 조업이득은 연간 17.96 MMS\$이었다. 이 조업이득은 기준 조건에서의 연간 16.04 MMS\$에 비해 12% 높았다. 또한, 최적화기와 Unisim Design을 연동하여 최적화하여 얻을 수 있는 최대 조업이득인 18.06 MMS\$에 비해 0.5% 낮은 수준이다. 이때 설계변수의 값은 벤젠의 재순환량, 122.51 kmol/h, 벤젠 공급량 100.94 kmol/h, 홀래쉬의 온도, 89.1 °C, 반응기의 입구 온도 335.26 °C, 반응기의 압력, 24.89 bar, 반응기 튜브의 수, 1434이다.

References

- Norouzi, H. R. and Fatemi, S., "Economic Optimization of the Cumene Production Process Using Response Surface Methodology," *Chem. Eng. Comm.*, **199**, 1375-1393(2012).
- Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B. and Shaeiwitz, J. A., *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*, 3rd Ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ(2009).
- Choi, S. H. and Manousiouthakis, V., "Global Optimization Methods for Chemical Process Design: Deterministic and Stochastic Approaches," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(2), 227-232(2002).
- Park, S. H., "A Process Optimization Technique by Statistical Multivariate Response Surface Analysis and Its Computerization," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **18**(6), 503-512(1980).
- Luyben, W. L., "Design and Control of the Cumene Process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**(2), 719-734(2010).
- Gera, V., Kaistha, N., Panahi M. and Skogestad, S., "Plantwide Control of a Cumene Manufacture Process," 21st European Symposium on Computer Aided Process Engineering, May, Greece (2011).
- Box, G. E. P. and Wilson, K. B., "On the Experimental Attainment of Optimum conditions," *J. Royal Stat. Soc., Series B.*, **13**(1), 1-45(1951).
- Oh, K.-K., Kim, S.-W., Jeong, Y.-S. and Hong, S.-I., "Optimization of Operation Conditions for the Hydrolysis of Cellulose by Response Surface Methodology," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **34**(4), 418-423(1996).
- Yoon, C. H., Bok, H. S., Choi, D. K. and Row, K. H., "Optimization Condition of Astaxanthin Extract from Shrimp Waste Using Response

- Surface Methodology," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(3), 545-550 (2012).
10. Sim, C.-H., "Optimization of Process Variables for Grinding of Ibuprofen using Response Surface Methodology," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(6), 685-691(2013).
11. Cho, S. K., Kim, D. H., Yun, Y. M., Jung, K. W., Shin, H. S. and Oh, S. E., "Statistical Optimization of Mixture Ratio and Particle Size for Dry co-digestion of Food Waste and Manure by Response Surface Methodology," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(7), 1493-1496 (2013).
12. Simpson, T. W., Lin, D. K. J. and Chen, W., "Sampling Strategies for Computer Experiments: Design and Analysis," *Int. J. Reliab. Appl.*, **2**(3), 209-240(2001).
13. Vining, G. and Kowalski, S. M., *Statistical Methods for Engineers*, 3rd Ed., Cengage Learning, Boston, MA(2011).
14. Lee, C. J., Ko, J. W. and Lee, G., "Comparison of Partial Least Squares and Support Vector Machine for the Flash Point Prediction of Organic Compounds," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(6), 717-724(2010).
15. Vapnik, V. N., *The Nature of Statistical Learning Theory*, Springer-Verlag, New York, NY(1995).
16. <http://www.csie.ntu.edu.tw/~cjlin/libsvm/>.
17. Diwekar, U. M. and Kalagnanam, J. R., "Efficient Sampling Technique for Optimization under Uncertainty," *AIChE J.*, **43**(2), 440-447(1997).
18. Luyben, W. L., *Distillation Design and Control Using Aspen Simulation*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ(2006).