
공정 제어 및 최적화를 위한 근적외선 분광법의 응용 (정유 및 석유화학 분야)

정 회 일

SK 주식회사, NIR Project Team

I. 개요

근적외선(Near-Infrared, NIR) 분광법은 현재 국내의 산업체 및 연구소에서 특히 실용적인 분야에서 활용이 증가되고있는 추세이나, 전반적으로 보면 국내에서는 널리 알려지지 않은 것 같다. 그 이유로는 국내에서는 주로 근적외선 분광법을 포함한 유기분광분야가 구조분석등 정성적인 분야 및 주로 순수 연구에 많이 활용되고 있지만, 정량분석에 사용되어 실용적인 응용 및 기존분석 방법의 대체를 위한 연구가 미흡하였기 때문으로 추측된다. 또한 새로운 분석법개발, 그리고 완벽한 현장적용/응용으로 원만하게 이루어질 수 있는 산학 협동체계가 미약했던 것으로 판단된다. 실제적으로 요즘같이 기술경쟁이 치열해지는 환경속에서 빠르고 간단하며 또한 정확한 분석법 개발 및 적용은 경쟁력을 갖출 수 있는 필요 조건중의 하나로 부각되고 있다. 신속한 분석을 통하여 공정/제품의 화학/물리적인 상태를 실시간으로 파악할 수 있게됨에 따라 정확한 공정/제품제어를 통한 원감절감이 가능하며, 또한 실험업무의 감소를 기대할 수 있게 된다. 근적외선분광법은 실용적인 장점을 많이 가지고 있으므로 이에 대한 간단한 원리/개요와 더불어 당사에서 적용한 사례들을 제시하고자한다.

II. 근적외선 분광법

근적외선은 가시광선과 중적외선 (Mid-Infrared)사이에 존재하는 빛으로 800에서 2500 nm ($12,000 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$) 사이에 존재한다. 결국 가시광선보다는 에너지가 낮고 중적외선 보다는 에너지가 높다. 근적외선에서의 흡수는 주로 중적외선에서 유래되는 -CH, -OH, -NH 작용기의 분자진동에너지의 결합대(Combination Band)와 배음대(Overtone Band)로 나타난다. 결합대와 배음대로 나타나는 근적외선에서의 흡수는 흡광도가 상당히 약해지며 중적외선에서 흡수가 강한 -CH, -OH, -NH 작용기의 정보가 주로 나타나게 된다. 그림1에 여러가지 탄화수소의 복합체인 나프타 (석유화학의 기본 원료)의 라만과 근적외선 스펙트럼을 비교하였다.

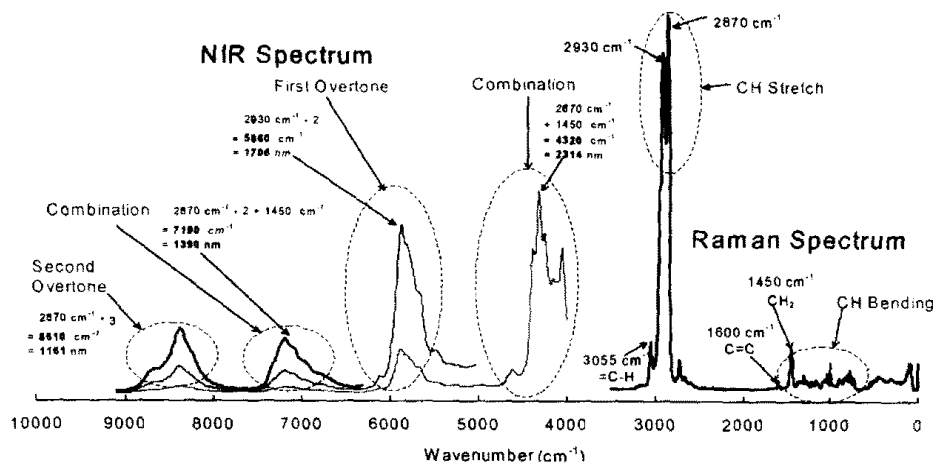


그림 1. 나프타의 근적외선 및 라만 스펙트럼 비교

그림의 근적외선 스펙트럼은 전체 모양을 나타내기 위하여 시료 측정 길이를 (Pathlength) 2, 4, 8, 10 mm로 각각 측정하였다. 나프타의 라만 스펙트럼은 다양한 탄화수소의 -CH, -CH₂, -CH₃ 흡수대가 나타나며, 이에 따라 근적외선 스펙트럼에서 나타나는 결합대 및 배음대를 라만 스펙트럼으로부터 계산하였고 그림 1에 나타내었다. 근적외선에서는 탄화수소의 경우 1차, 2차 배음대와 2개의 결합대가 나타나며 파장이 짧은쪽으로 갈수록 감도는 약해지면서 흡수대는 넓어진다. 2차 배음대의 흡수위치의 계산은 이론적으로 약간 다르게 나타나게 되며, 이는 배음대로 갈수록 분자운동의 비대칭성이 (anharmonicity) 증가되기 때문이다. 그림2에서는 *n*-Hexane, Cyclopentane, Toluene의 근적외선 스펙트럼이 나타내었다.

중적외선이나 라만 스펙트럼과 같이 그 스펙트럼 변화가 분명하지는 않지만, 각각 Component간의 스펙트럼의 정성적인 차이가 확실하며 분별이 가능하다. 위에서 본바와 같이 근적외선에서 중적외선에 나타나는 물질의 정보가 나타나지만, 이 흡수는 결합대와

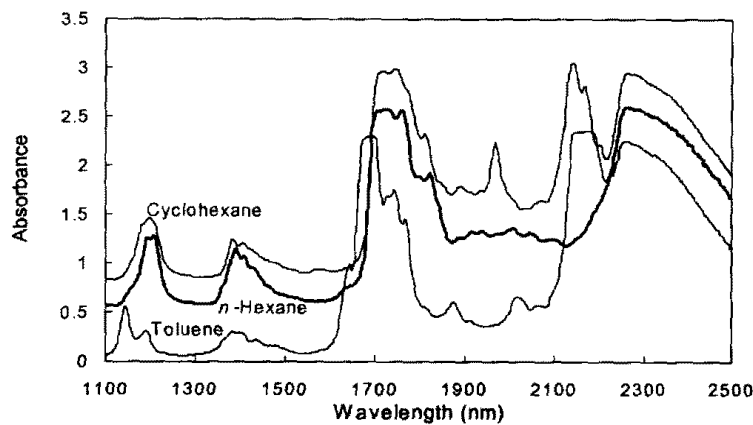


그림2. *n*-Hexane, Cyclopentane, Toluene의 근적외선 스펙트럼

배음대이기 때문에 띠나비가 증가되며, 이 증가된 띠나비는 흡수대 끼리 심한 중첩을 초래한다. 이로 인하여 정성적인 스펙트럼분석이 어려웠고 또한 흡광도의 크기가 중적외선과 비교해보면 10-1000배까지 낮다. 이런 낮은 흡광도로 정량적인 분석이 어려웠다. 그리하여 1980년대 이전에는 근적외선분광법에 대한 연구가 활발히 진행되지 않았으며, 제한된 분야에서 미국과 캐나다를 중심으로 대두중의 수분, 소맥의 수분 단백질 함량분석등 주로 농업 분야에 한정적으로 사용되고 있었다.

그러나 80년대 이후 Chemometrics라고 불리는 검량기법의 개발 및 근적외선과 접목되면서 근적외선분광법은 새로운 분광법으로 떠오르게 되었다. Chemometrics는 통계적 다변수 회귀분석법 (Multivariate Regression Method)으로, 띠나비가 넓고 중첩이 심한 근적외선 스펙트럼에서도 원하는 조성 및 물성과 상호관계 및 검량이 가능하게 되었다. 다변수 회귀분석법은 어떤 Input자체의 변수의 수가 너무 많거나 이론적인 해석이 쉽지 않아 기존의 회귀분석으로는 상관관계를 찾기 어려울 때 알고있는 Output을 이용하여 Input과 통계적인 상관관계를 만드는 방법이다. 분광분석에서 Input은 스펙트럼에 해당되며 Output은 조성 또는 물성에 해당된다. 전형적인 방법은 MLR (Multiple Linear Regression), PCR (Principle Component Regression), PLS (Partial Least Squares), ANN (Artificial Neural Network)등이 있다. 이와같이 기존에 일반적인 회귀분석을 이용해서는 검량이 불가능하였던 분야에서도, 근적외선과 Chemometrics를 연계함으로써 여러 분야에 응용/활용이 가능하게 되었다. 근적외선분광법의 가장 중요한 핵심은 Chemometrics로 이에 대한 정확한 이해 및 활용이 매우 중요하다.

근적외선분광법의 장점은 흡광도가 낮고 에너지가 중적외선 보다 높기 때문에 투과도 (Transmission)가 높아 시료의 두께에 큰 영향없이 스펙트럼 측정이 가능하며, 또한 과거 중적외선에서 사용된 시료들을 전처리 없이 분석이 가능하다. 액상시료일 경우 투과도를 이용해 근적외선 전대역에서 사용가능하며 경로길이(Pathlength)는 보통 1-20 mm 정도로 사용한다. 중적외선에서 액체를 측정 할 경우 시료를 박막으로 만들어야 할뿐만 아니라 경로길이의 조절을 위해서 매우 신중해야 한다. 그러나 근적외선에는 경로길이를 훨씬 두 겹게 사용가능 하므로 시료 처리 및 On-line화하기가 매우 용이하다. 고체일 경우 주로 반사도 (Reflectance)로 측정한다. 위와같이 중적외선에서의 분자진동에너지 정보를 얻을수 있는 동시에 시료를 비파괴로 (Non-destructive), 전처리 없이 다성분(Multi-omponent)을 동시에 신속하게 분석 할 수 있다. 또 다른 근적외선분광법의 장점은 반복 및 재현성이 매우 우수하다는 점이다. 근적외선분광기 내부의 구성요소 (Monochromator, Detector)는 광섬유 통신의 발달에 의하여 그 성능이 매우 안정적이다. 광섬유 통신은 근적외선을 사용하기 때문에 이와 관계된 구성요소 기술의 발달이 반복/재현성이 우수한 근적외선분광기를 만들 수 있도록 큰 역할을 하였다. 따라서 반복 재현성이 우수하고 기기가 매우 안정적이므로 일단 검량식만 완벽하게 만들면 장시간 사용이 가능하며, 기기의 유지보수 노력이 크게 필요치 않다. 또한 광섬유 (Optical fiber) 를 사용해 분광기로부터 근적외선을 원하는 장소까지 인도하여 시료를 분석할 수 있다. 즉 광섬유를 사용함으로써 분석기는 안전한 실험실 또는 제어실에 놓고, 동시에 광섬유 Probe는 유독하거나, 방사능 물질, 폭발성 있는 장소에 설치함으로써 원거리 분석 (Remote Analysis)가 가능하다. 이런 원거리 분석

은 산업체에서 공정제어 및 최적화를 위한 On-line 또는 In-line분석기로 훌륭한 장점을 가지고 있다.

근적외선 분광법의 장점 및 효과를 도식화하여 그림 3에 나타내었다.

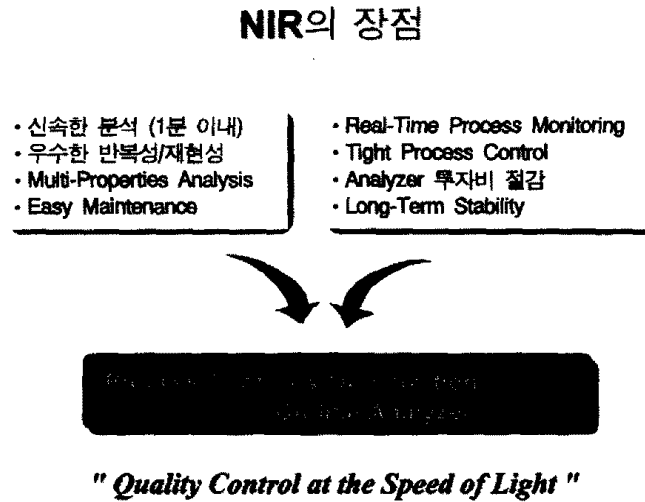


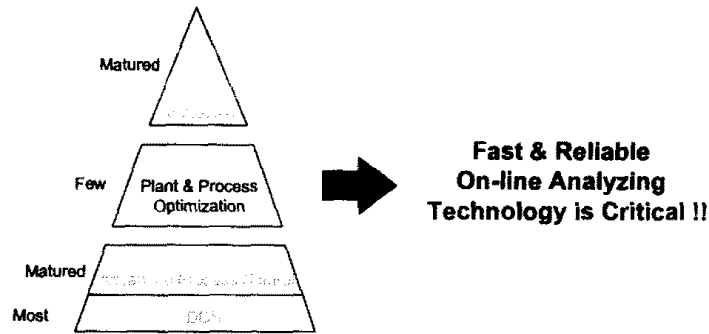
그림 3. 근적외선 분광법의 장점 및 효과

III. 정유/석유화학분야에서의 근적외선 분광법의 의의

정유/석유화학 산업은 일찍부터 발달되어 자동화 및 Performance 향상을 위한 연구 및 투자들이 지속적으로 수행되어져 왔으며, 그 결과 Hardware 및 Software 측면에서 많은 발전이 있었다. 그림4는 정유/석유화학 사업이 가장 효과적으로 수행되어 질 수 있을 것으로 예상되는 구조를 나타내고 있다. 장기간의 원유도입을 결정하는 Planning 부분, 공장 가동을 직접적으로 제어하는 DCS 부분은 기술적으로 성숙된 경지에 도달해 있거나, 중단기 생산계획을 위한 Scheduling 부분, 안정적/경제적 운전을 위한 APC 부분 및 APC에 최적의 Set-point를 제공하는 Process Optimization 분야는 상당한 제약을 받고 있다. Scheduling의 경우 방대한 계산량으로 인하여 제약을 받고 있으나 Computing 능력의 발전 및 Software 기술의 발전에 의해 개선되어 지고 있으며, APC 및 Optimization 분야는 수학적 기술의 발전에도 불구하고 분석기술의 미숙으로 인하여 활용에 제약을 받고 있다.

처리 대상 유분이 Light한 석유화학 공정의 경우 APC 및 Optimization을 위한 온라인 분석기술이 어느 정도 제공되고 있는데 반하여, Heavy Black Oil을 처리하는 정유공장의 경우 최근까지 활용 가능한 On-line 분석기술이 제공되지 못하여 Soft sensor 를 통한 예측치를 활용할 수밖에 없고, 이러한 기술은 APC 분야에 상당한 발전을 가져왔으나 개선의 여지를 많이 남기고 있으며, 보다 상세한 Input data가 필요한 공정최적화에 있어서는 On-line적용이 거의 불가능한 상태이다.

Why NIR ?



" Revolution of Advanced Process Control & Optimization in Refining & Petrochemical Plants "

그림 4. 정유 및 석유화학공정의 Intelligent Hierarchy

정유/석유화학 공장에서 필요한 Stream의 On-line 분석이 가능하게 되면, 기 개발된 Modeling 및 Optimization 기술과 결합되어 Plant-wide Optimization, Unit Optimization, APC 의 Hierarchy가 완성될 수 있으며, Scheduling 에도 빠른 Feed-back이 가능하게 되므로 전체 사업구조의 최적성 향상에 혁신적인 기여를 할 수 있을 것으로 예상된다.

근적외선 분광분석기술은, 기존의 정유/석유화학 공정의 On-line Analyzer 들과는 달리, 실시간에 정확한 Data를 제공하고 투자 및 Maintenance 비용도 적게 소요되므로 위와 같은 목적의 활용에 매우 적합한 분석기술이라고 할 수 있다. SK 주식회사에서는 석유제품 Blending 및 화학공정들에 이미 근적외선 분광분석기술을 적용하여 좋은 성과를 확인하였으며, CDU 공정을 포함하는 정유 및 석유화학 공정에 근적외선 분광분석기술 및 이를 활용한 APC/Optimization 기술 적용 연구를 활발히 추진 중이며 실용화를 눈앞에 두고 있다.

IV. 근적외선 검량방법(Calibration Techniques)

1. 스펙트럼 전처리(pre-processing)

근적외선 흡수스펙트럼의 특징은 앞에서 언급한 바와같이 흡수봉우리들이 넓고 중첩되어 있으며 또한 시료의 밀도, 온도, 입자크기 등의 차이로 인한 산란차에 의해 바탕선(baseline)의 변화가 발생하게 된다. 이런 변화는 분석시 많은 오차를 유발하기 때문에 전처리방법을 통해 위와 같은 변화를 보정해주고, 회귀분석시 변화를 줄이고, 검량선을 안정하게 하고, 또한 잡음(noise)을 줄이는 필수적인 도구로 사용되고 있다. 주로 사용되는 방법은 미분법(derivatives)을 사용하며 여기에는 1차, 2차, 3차, 4차미분법을 사용하며 그중 2차 미분법(second derivative)이 바탕선의 변화 및 흡광도의 오차를 줄이는 방법으로 많이

사용되고 있다. 이외에 n -point smoothing, Kubelka-Munk, FF(Fourier Filtering), 비선형 (non-linear) fitting 등 여러 방법도 사용되고 있다.

2) 검량방법

근적외선에서는 흡광도의 변화가 화학적, 물리적 성질의 변화에 비해 작기 때문에 다양한 다변수(multi-variate)회귀분석법이 사용되고 있다. 주로 사용되는 방법은 다중선형법 (Multiple Linear Regression, MLR), 주인자분석법(Principal Component Analysis, PCA) 부분최소제곱법(Partial LeastSquares, PLS)이 사용된다. 다중선형법은 보통 시료의 구성이 단순할 때 유용하며 측정성분이 독특한 흡수봉우리가 있을 때 장점이 있다. 이때 여러 파장의 흡광도의 변화가 원하는 측정성분의 변화에 비례하도록 검량선을 만든다. 주 인자분석법이나 부분최소제곱법은 흡수대들의 중점으로 스펙트럼이 복잡하고 분석이 어려운 경우 많이 사용된다. 이 방법은 스펙트럼으로부터 측정성분과 가장 관련이 있는 인자(factor)들을 도출하여, 그 인자들을 근본으로 성분/물성 변화에 비례하도록 검량하는 방법으로 눈에 보이지 않고 작은 스펙트럼의 변화로부터도 측정성분의 변화를 찾아 낼 수 있다. 이외에 인공 신경조직(Artificial Neural Network, ANN)을 이용한 방법도 많이 사용되고 있다. 스펙트럼전처리, 검량방법의 자세한 수학적/통계적 설명은 아래 저서를 참조하기 바란다.

- (a) Malinowaki, E.R., Factor Analysis in Chemistry, 2nd Edition, Wiley-Interscience, New York, 191.
- (b) Wartens, H.; Naes, T. M., Multivariate Calibration, John Wiley and Sons, New York, 1989

V. 적용 사례

1. 근적외선분광법(이하 NIR)을 활용한 휘발유 배합 최적화

휘발유는 현대 생활과 매우 밀접한 연료로 정유/석유화학공정에 생산되는 여러 제품을 Blending하여 생산한다. 휘발유의 품질은 자동차 성능, 환경 규제등에 따라 엄격하게 관리되어야 한다. 상당히 많은 제품 규격들이 있지만 가장 중요한 것은 옥탄가(Research Octane Number, RON), 리드 증기압 (Reid Vapor Pressure, RVP), 방향족 함량, 벤젠함량이 매우 중요하다. 옥탄가 및 리드 증기압은 자동차 성능과 직접관계가 있고, 방향족 및 벤젠함량은 환경규제와 연관이 있다. 따라서 상기의 제품 규격들은 정확하고 엄격하게 제어되어야 한다.

기존의 휘발유 배합과정을 그림 5에 설명하였다. 그림에서 설명된 바와 같이, 배합 전에 배합비율을 계획자가 계산하여 Target을 설정한 후 일정하게 유량조절 없이 배합한다. 배합 후 제품탱크에 직접 실험원이 올라가 시료를 채취한 후 실험실에서 규격 실험 후 합격/

Conventional Gasoline Blending

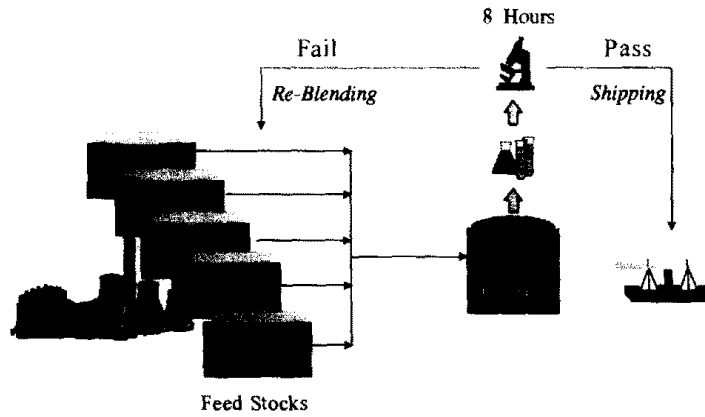


그림 5. 기존의 휘발유 배합과정

불합격을 판정하여 불합격일 경우는 재배합을 하게된다. 실제로 불합격이 나면 재배합 비용도 상당히 요구되며, 또한 합격일지라도 출하되기까지는 평균적으로 약 8시간을 대기해야 한다. 따라서 제품탱크의 수가 부족한 현실에서 제품 규격실험동안 출하 대기를 해야 하기 때문에 제품 탱크 운영 효율 증대 및 생산량 증대에 큰 장애요인으로 부각되었다. 따라서 휘발유의 제품 규격의 엄격한 관리와 원가절감을 위해서는, 실시간 및 On-line 으로 품질규격 항목을 측정하여 배합중 연속적으로 제어 및 최적화 가능한 배합 시스템인 In-line Blending Concept를 구상하게 되었다.

NIR을 활용한 휘발유 배합/제어/최적화 과정을 그림6 에 설명하였다. 배합중에 NIR분석기가 30초 간격으로 옥탄가, 리드 증기압, 아로마틱, 벤젠 함량을 동시에 측정하고, 측정된 값은 아날로그 시그널로 DCS (Distributed Control System)으로 전송된다.

SK Gasoline Blending

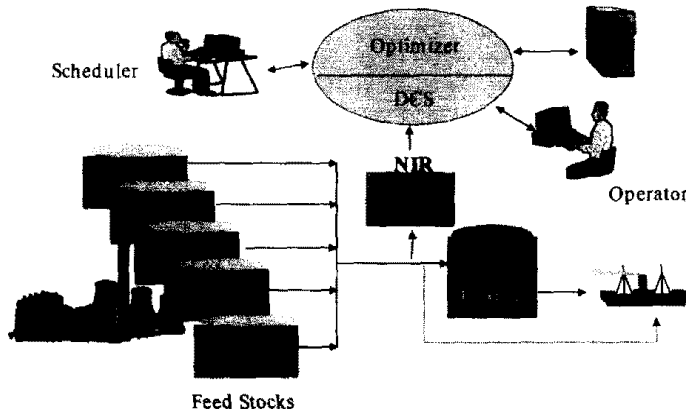


그림 6. NIR을 활용한 휘발유 배합/제어/최적화 과정

Correlation Plot for Octane Number

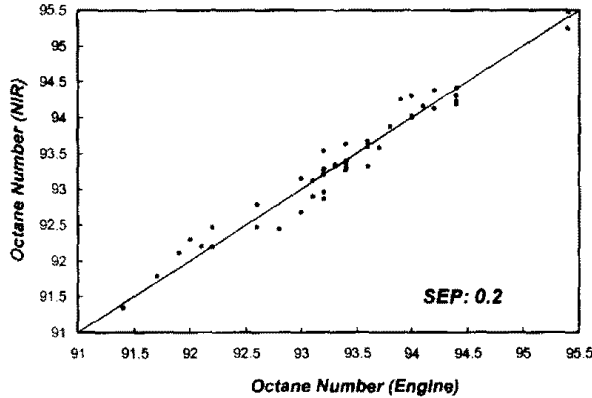


그림 7. 기존의 옥탄 엔진대비 NIR로 측정된 값들의 상관관계

Optimizer는 전송된 값을 읽어 목표치와 차이를 감지하여 경제적으로 가장 최적의 배합 비율을 계산하여 DCS로 내려주며, DCS는 재 계산된 배합비에 따라 각각의 반제품 비율을 연속적으로 제어하게 된다. 결국 여러가지 휘발유 규격 실험을 On-line NIR로 대체하여 배합중에 실시간으로 분석하여 생산 Target에 도달하도록 제어함으로 배합 종료시 즉각 Pipeline으로부터 직출하기 가능하게 되었다. 기존의 옥탄엔진 (옥탄가 측정 장비)보다 더욱 정밀한 NIR을 이용하여 정확한 제어가 가능하게 됨으로 품질손실을 감소할 수 있고, 기존 실험없이 직출하기 가능하게 됨으로써 탱크 운영효율을 증대할 수 있게 되었다.

그림 7은 기존의 옥탄 엔진대비 NIR로 측정된 값들의 관계를 나타내고 있다. SEP (Standard Error of Prediction)는 NIR의 표준예측오차로서 NIR이 예측한 오차를 나타내는 지수이다. 기존 옥탄엔진의 재현성은 0.3이지만 NIR 예측오차는 0.2로 더욱 정밀한 결과를 얻었다

2. NIR을 활용한 파라자일렌 (para-Xylene) 생산 공정 Monitoring

파라자일렌은 석유화학 기초 원료중의 하나로 TPA, Polyester의 기초원료이다. 파라자일렌은 자이렌 이성질체 및 방향족, 파라핀 탄화수소 등의 혼합 스트림에서 파라자일렌만 흡탈착으로 분리 및 자이렌 이성화 Unit를 포함하는 공정이다. 공정 전체의 Schematic Diagram을 그림8에 나타내었다. 이 공정 전체의 Performance Monitoring 및 제어를 위해서는 공정내 여러 스트림의 조성을 실시간으로 분석하여야한다. 통상적으로는 기체 크로마토그래피(GC)가 많이 사용되었으나, 분석시간이 느려 (30~60분) 실시간 분석이 불가능하며, 또한 여러 스트림 측정을 위해서는 다수의 GC가 필요하므로 투자비가 많이 필요하게 된다. 그러나 NIR을 사용하면 하나의 Analyzer로 여러 스트림을 실시간으로 측정이 가능하다. 그림 8내 검은 원으로 표시된 부분이 NIR이 측정하는 스트림 (총 5개)이며, 각 스트림 마다 파라자일렌, 울소자일렌, 메타자일렌, 에틸벤젠등 총 7개 항목을 동시에 분석한다. 5 스트림 총 분석 시간은 총 14분 소요된다. 이렇게 NIR로 측정된 값을 이용하여 흡탈착 베드 변수 조절, 이성화공정 조건 조절 등에 사용하여 생산량 및 효율증대를 할 수 있게 되었다.

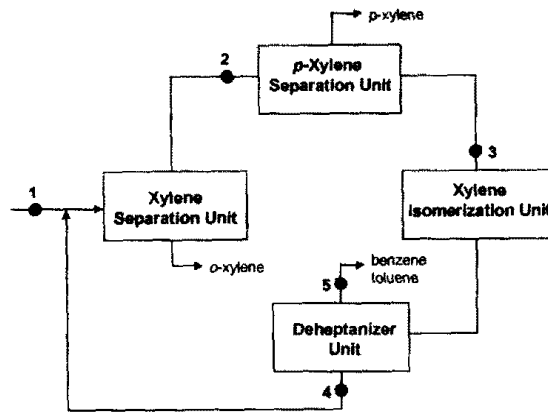


그림 8. 파라자이렌공정 Schematic Diagram

그림9는 NIR Analyzer 및 Sampling System의 사진이다. Sampling System은 NIR 측정을 안정적으로 유지하기 위한 장치로 측정하는 스트림들이 고온, 고압이므로 시료의 온도, 유량, 및 이물질 제거를 위하여 사용한다.

3. NIR을 활용한 나프타 조성 Monitoring 및 Stream Cracker Optimization

나프타는 석유화학 기초원료로 여러가지 석유화학 제품의 기본이 된다. 나프타의 질은 그 조성에 따라 정해지며, 나프타를 사용하는 공정 (Steam Cracker, Reformer등)에 따라 요구되는 최적의 조성이 달라진다. 상기의 공정들은 나프타의 조성 변화에 영향을 받으므로 실시간 On-line 제어 및 최적화를 위해서는 나프타 조성을 실시간으로 Monitoring하여야 한다. 나프타의 조성은 매우 복잡하므로 기존의 GC를 사용할 경우 분리에 많은 시간이 (70~100분) 소요되어 실시간 Monitoring이 불가능하다. 실제 나프타를 분석한 Chromatogram을 그림 9에 나타내었다.

Gas Chromatography

- Slow (60 - 70 minutes) Analysis due to Separation of Complex Mixture
- Accuracy depends on Separation Efficiency

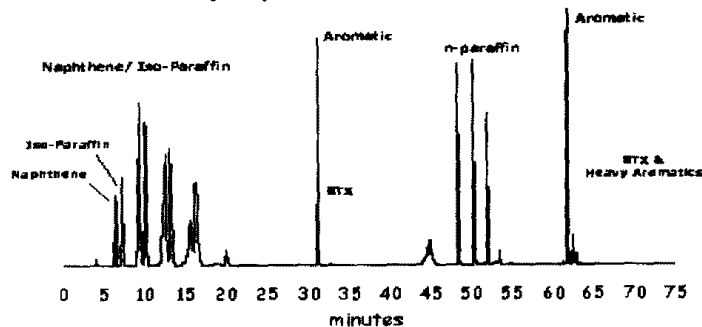


그림 9. 나프타를 분석한 실제Chromatogram

그러나 NIR을 사용할 경우 탄소수별(C5~C9) PIONA (Paraffin, Isoparaffin, Olefin, Naphthene, Aromatic)분석이 동시에 1분 이하로 측정이 가능하다. 그림 10은 실제적인 GC 분석 결과와 NIR 측정 결과간의 상관관계를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 NIR 측정 결과가 GC분석 결과와 우수한 상관관계를 보였다.

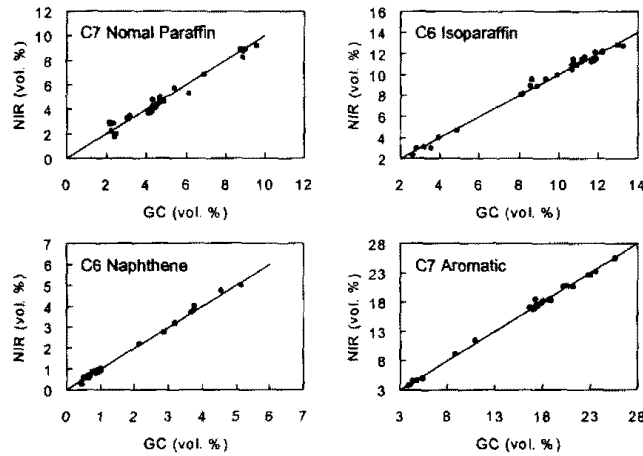


그림 10. GC 분석 결과와 NIR 측정 결과간의 상관관계

예로써, Steam Cracker 공정에 NIR을 활용한 공정운전을 그림 11에 나타내었다.

그림에서 설명된바와 같이 나프타 Feed변화의 신속 정확한 Monitoring이 가능하게 되어 최적Furnace Severity 제어가 가능하며, 더불어 나프타/제품의 가격구조를 반영한 공정운전이 (예: Ethylene/Propylene Ratio조절) 가능하게 되었다.

Naphtha Cracker Optimization by NIR

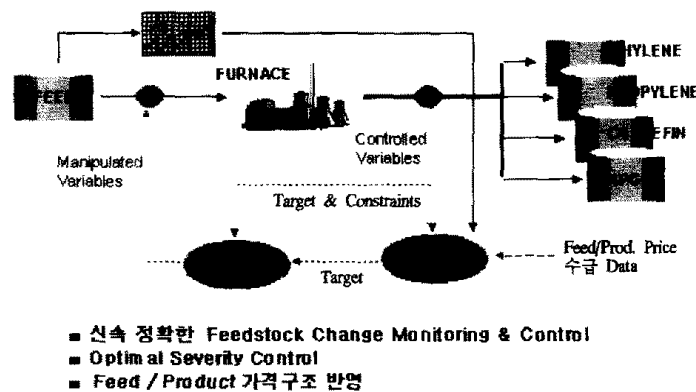


그림 11. NIR을 활용한 Steam Cracker 공정운전

VI. 근적외선분광법의 미래

근적외선분광법은 검량법 개발 및 응용분야가 꾸준히 증가되어왔다. 최근 수년사이에 Pittsburgh Conference (Pittcon), Eastern Analytical Symposium & Exhibition, NPRA 등에서 발표되는 논문의 수가 급증하고 있는 것으로 보면, 이는 근적외선분광법의 다양한 활용도뿐만 아니라 분석법으로서의 우수성을 반증하고있다. 또한 AOTF (Accusto Optic Tunable Filter)를 이용한 단색화 장치나 근적외선 Image Detector 등의 발전으로 근적외선분광법 더욱더 빠르고 정확하게 되었다. 그리고 현재 다양한 근적외선분석기가 국내에 많이 보급되기 시작하였다. 앞으로 빠르고, 비파괴적이며, 그리고 전처리가 필요하지 않은 근적외선분광법은 실험실의 기존 분석방법을 성공적으로 대체 해나갈 것이며, 또한 광섬유를 이용해 산업체에서 원거리분석이 가능한 여러 공정의 On-line분석기로 많이 활용되어져 나갈 것이다.

무한경쟁시대, 정보화시대를 맞이하며 경쟁이 심화되고있는 상황속에서 새로운 기술의 개발, 적용은 성패를 결정하는 중요한 요소로 떠오르고있다. 신속하고 정확한 분석은 업무의 능률을 배가할 뿐만 아니라 비용절감, 생산량증대에도 크게 기여할 것이다. 이런 관점에서 근적외선 분광법은 기존의 많은 분석법의 문제를 해결해 줄 수 있을 것이며 그 이용도는 더욱더 첨단화되고 다양해질 것이다.

