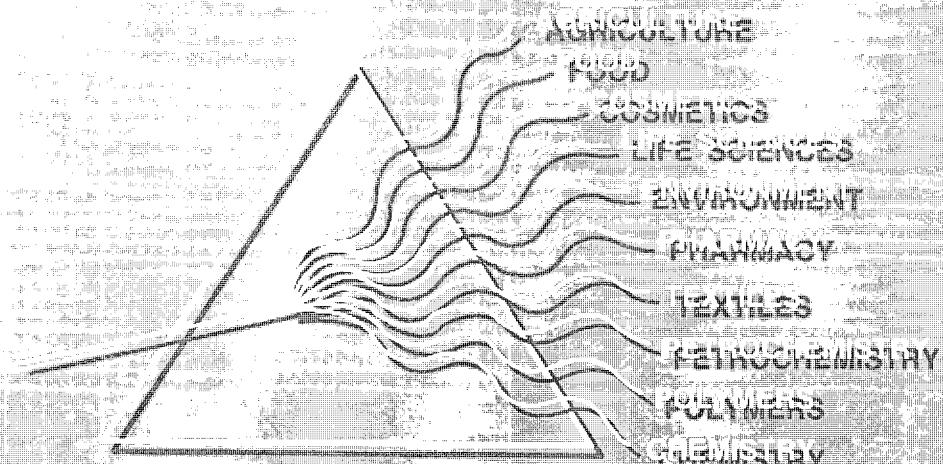


# Application of NIR technology for refinery and petrochemical process in SK

이준식 (SK(주) 생산기술센터)





# **Application of Near-Infrared Spectroscopy for refinery and petrochemical plant in SK corp.**

SK 주식회사, 생산기술팀  
이준식

## **1. 서론**

근적외선 분광법(Near-infrared Spectroscopy)은 현재 국내외 농업, 제약, 산업체, 등 실용적인 분야에의 사용이 증가되고있으며 특히 정유 및 석유화학업계에서의 응용이 매우 많은 분야에서 이루어지고 있다. 최근의 환경관련 규제의 강화는 정유/석유화학업체의 공정 제어 및 제품 규격의 관리수준을 더욱 높이는 것을 필요로 하며 기존의 **Process** 용 분석기 수요의 증대 및 새로운 실시간 분석에 대한 관심과 투자를 요구하고 있다. 근적외선 분광법은 실시간으로 진행되는 분석을 가능하게 하므로 공정/제품의 화학/물리적인 상태를 빠르게 파악하여 이에 대처함으로써 정확한 공정/제품 제어를 통한 원가절감 및 생산량 증대를 가능하게 한다. 또한 부가적으로 실험업무의 감소를 기대할 수 있다. SK 주식회사에서는 1992년부터 10여년간 NIR 기술을 정유 및 석유화학공정에 도입 및 적용하기 위한 연구 및 현장 설치를 수행하였으며 또한 새로운 분야에 대한 NIR 기술의 활용을 위한 연구개발을 진행 중이며 여기서 몇 가지 사례를 제시하고자 한다.

## **2. 정유공장에서의 NIR 적용사례**

### **1) NIR을 활용한 휘발유 배합 최적화**

휘발유 배합공정은 정유/석유화학 분야의 가장 일반적인 NIR 적용사례이다. 휘발유는 현대 생활과 매우 밀접한 연료로 정유/석유화학공정에 생산되는 여러 반제품을 배합하여 생산하며 휘발유의 품질의 자동차 성능, 환경 규제등에 따라 제품의 품질이 엄격하게 제어되어야 한다. 휘발유의 많은 제품 규격들 중에서 가장 중요한 것은 옥탄가 (RON), 증기압 (RVP), 방향족 함량, 벤젠함량 등이다.

기존의 휘발유 배합과정은, 배합 전에 배합비율을 계획자가 계산하여 Target을 설정한 후 일정하게 유량조절 없이 배합한다. 배합 후 제품탱크에 직접 실험원

이 올라가 시료를 체취 한 후 실험실에서 규격 실험 후 합격/불합격을 판정하여 불합격일 경우는 재배합을 하게 된다. 이 경우 제품 규격실험동안 출하 대기를 해야 하기 때문에 제한된 수의 제품 탱크를 가지고 있는 정유회사들은 제품탱크의 운영 효율이 매우 중요한 관리과제로서 부각되었다. 따라서 휘발유 제품 규격의 엄격한 관리와 원가절감을 위해서는, 실시간으로 품질규격 항목을 측정하여 배합 중 연속적으로 제어 및 최적화가 가능한 배합 시스템인 **In-line Blending Concept** 이 필요하다.

근적외선을 활용한 휘발유 배합 과정을 아래 그림 1에 설명하였다. 배합 중에 근적외선 분석기가 1 분 간격으로 옥탄가, 증기압, 아로마틱, 벤젠 함량을 동시에 측정하고, 측정된 값은 DCS (Distributed Control System)로 전송된다. Optimizer 는 전송된 값을 읽어 목표치와 차이를 감지하여 가장 최적의 배합비율을 계산하여 DCS 로 내려주며, DCS 는 재 계산된 배합비에 따라 각각의 반제품 비율을 연속적으로 제어하게된다. 결국 여러가지 휘발유 규격 실험을 On-line 근적외선 분석기로 대체하여 배합 중에 실시간으로 분석하여 생산 Target 에 도달하도록 제어함으로 품질손실을 감소할 수 있고, 기존 실험 없이 직출하가 가능하게 되므로 탱크 운영효율을 증대할 수 있게 되었다.

- Feed Forward/Back Control & Optimization
- Quality Monitoring of feed stock
- 1 NIR analyzer monitor 2 Blenders

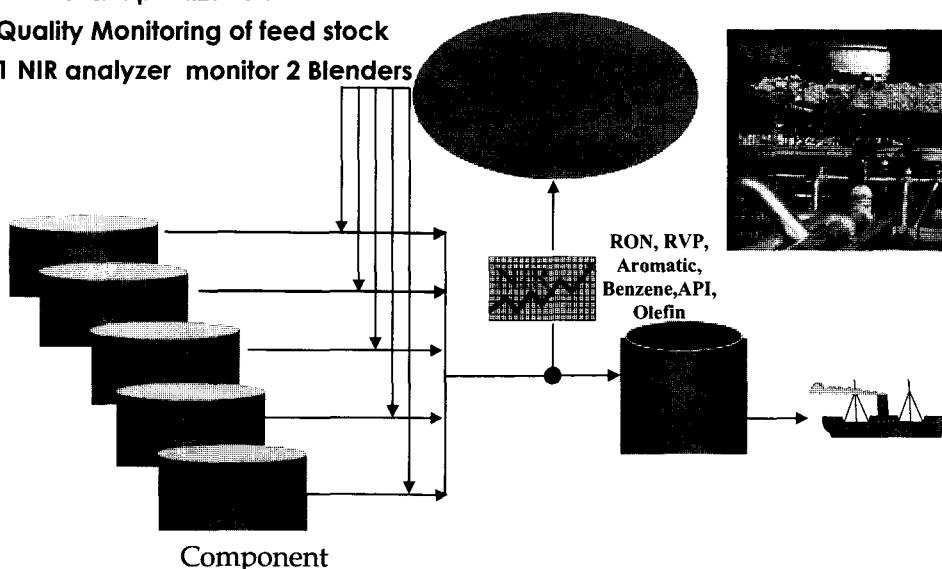


그림 1.

## 2) 근적외선을 활용한 상압증류공정의 Monitoring

원유는 Gas 에서부터 끓는 점이 매우 높은 Heavy Oil 에 이르기 까지 매우 다양한 종류의 탄화수소로 구성되어 있으며 상압증류공정은 정유공장의 핵심공정으로서 세계 각지의 유전에서 채굴된 원유를 증류하여 끓는 점의 차이에 따라 Naphtha , Kerosene, Gas Oil, Residual Oil 등의 다양한 부분으로 분리하는 공정이다. 원유의 조성변화는 이 공정의 운전에 큰 영향을 주며 공정에서 생산되는 반제품인 Naphtha 및 Kerosene, Gas Oil 의 성질은 다음 단계 공정에 중요한 변수로서 작용한다. 그러므로 이 공정의 최적화를 위해서는 여러 Process stream 의 다양한 실험값이 필수적으로 요구되며 이를 실시간으로 Monitoring 하기 위해서는 다수의 공정용 Gas Chro. 및 여러가지 종류의 Process 용 분석기를 실험항목에 따라 설치하여야 한다. 그러나 근적외선을 사용할 경우 빠른 분석 속도를 이용하여 1 대의 NIR 분석기에 의해서 여러 가지 Stream 의 시료를 분석하는 것이 가능하므로 투자비의 절감 및 분석기 유지 보수에 따른 노력과 비용을 감소시킬 수 있으며 공정최적화에 필요한 많은 실험 Data 를 한꺼번에 측정하는 것이 가능하다. 그림 2 는 상압증류공정에 대한 NIR 기술을 적용하여 활용하는 사례를 보여주고 있다.

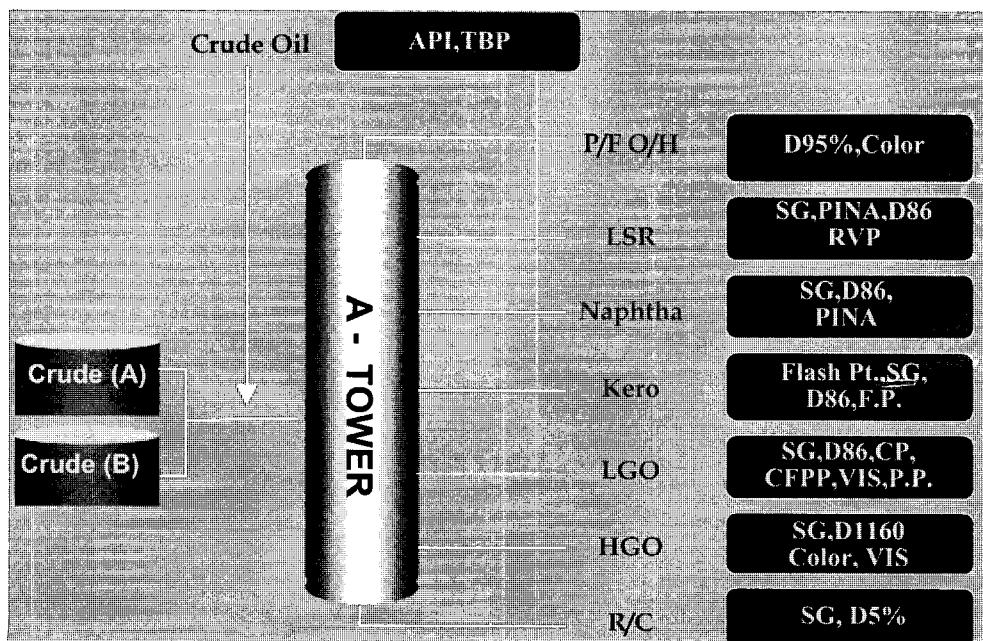


그림 2.

### 3) Heavy Oil 의 Carbon Residue 함량분석

Heavy Oil 은 원유내에서 보통 증류점이 380 도를 넘는 탄화수소를 말하며 주로 선박 및 발전용의 에너지 원으로 사용되며 또한 다양한 분해공정을 거쳐서 증류점이 낮은 고부가가치의 탄화수소로 전환된다. 이러한 Heavy Oil 분해 공정의 경우 공정원료인 Heavy Oil 의 Carbon Residue 함량은 중요한 관리항목으로서 Carbon Residue 는 공정내부에서 분해되지 않고 연소되어 공정운전에 직접적인 영향을 주게된다. 현재까지 상업화된 On-Line 분석방법이 없으므로 공정 내 Heavy Oil 의 Carbon Residue 함량분석은 전적으로 실험실에서 수행되었으며 이 경우 시료 채취와 실험에 많은 시간이 소요되어 새로운 On-Line 분석 방법을 필요로 하고 있다. 그림 3 은 PLS 를 사용하여 개발한 Carbon Residue 함량분석용 검량식으로 기존의 실험방법으로 측정한 값들과의 관계를 나타내고 있다. 개발된 검량식의 표준예측오차는 기존 분석방법의 재현성이내로서 충분한 정확도를 보여주고 있다.

CCR 예측결과

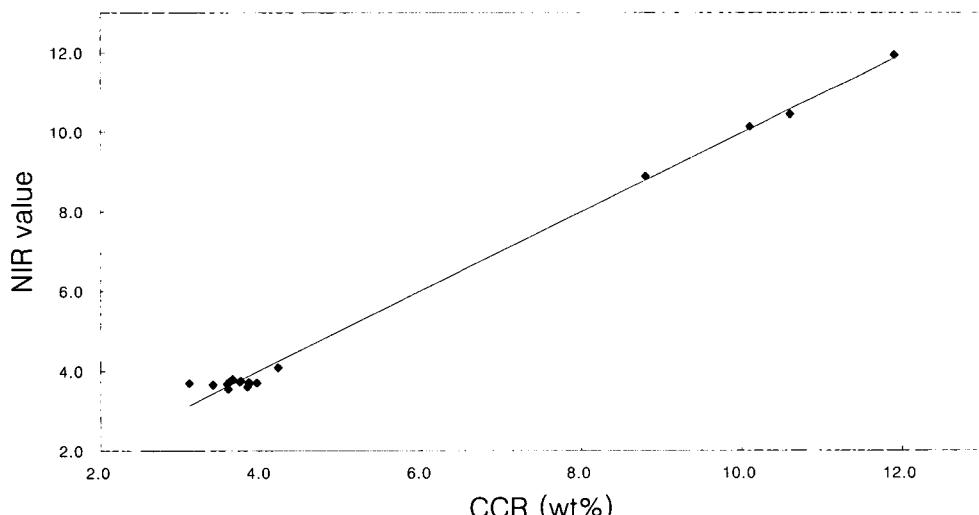


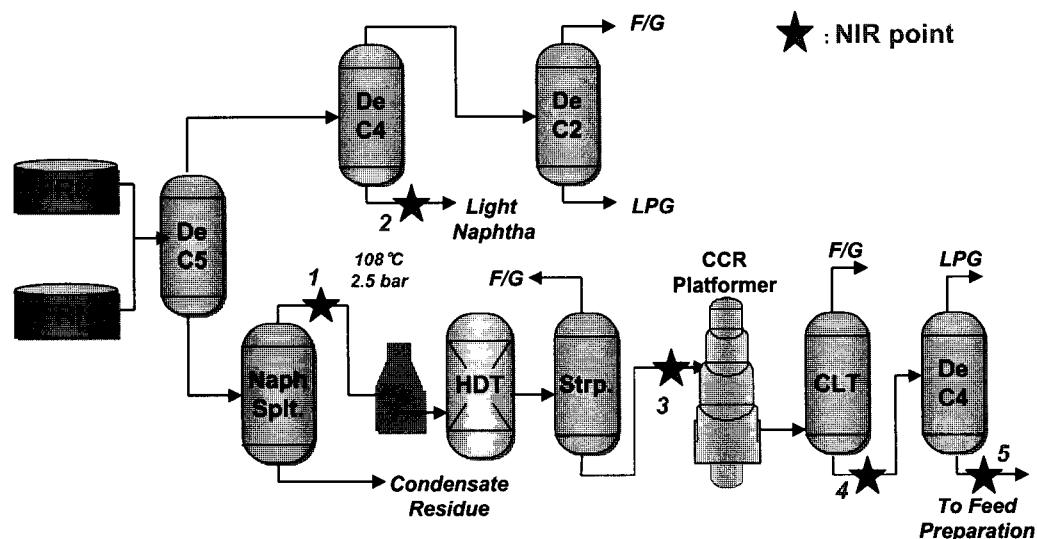
그림 3.

### 3. 석유화학분야의 NIR 적용사례

#### 1) 방향족 (Aromatic Hydrocarbon)제조 공정 Monitoring

석유화학분야의 가장 일반적인 NIR 적용사례는 방향족제조공정이다. 원료인

Naphtha 와 공정 내부의 Hydrocarbon Stream 의 조성에 따라서 공정의 운전조건 및 수율이 결정되며 실시간 On-line 제어 및 최적화를 위해서는 여러 공정 stream 의 조성을 실시간으로 Monitoring 하여야 한다. Naphtha 및 Aromatic 공정의 Hydrocarbon Stream 의 조성은 매우 복잡하므로 기존의 기체 크로마토그래피를 (GC) 사용할 경우 분리에 많은 시간이(70~100 분) 소요되어 실시간 Monitoring 이 불가능하다. 그러나 근적외선을 사용할 경우 탄소수별(C5~C9) PIONA (Paraffin, Isoparaffin, Olefin, Naphthene, Aromatic)분석이 1 분정도 내에서 측정이 가능하다. 그림 4 는 aromatic 공정 내의 측정 Point 와 분석항목을 보여주는 예로서 각 Aromatic 공정의 조건에 따라 다양하게 활용될 수 있다. 그림 5 는 NIR 분석기가 실시간으로 공정사료를 측정하고 있는 결과를 보여주고 있다.



- 1 : IBP, 90%, PAR, NAP, ARO, C5-Par, C5-Nap, C6-Par, C9+
- 2 : Par, C6-Nap, C6-Aro, RVP
- 3 : PAR, NAP, ARO
- 4 : RON, OLE, ARO, C7-Par, C8-Par
- 5 : RON, OLE, ARO, C7-Par, C8-Par

그림 4.

Trend Value of NIR Analyzer in Aromatic process

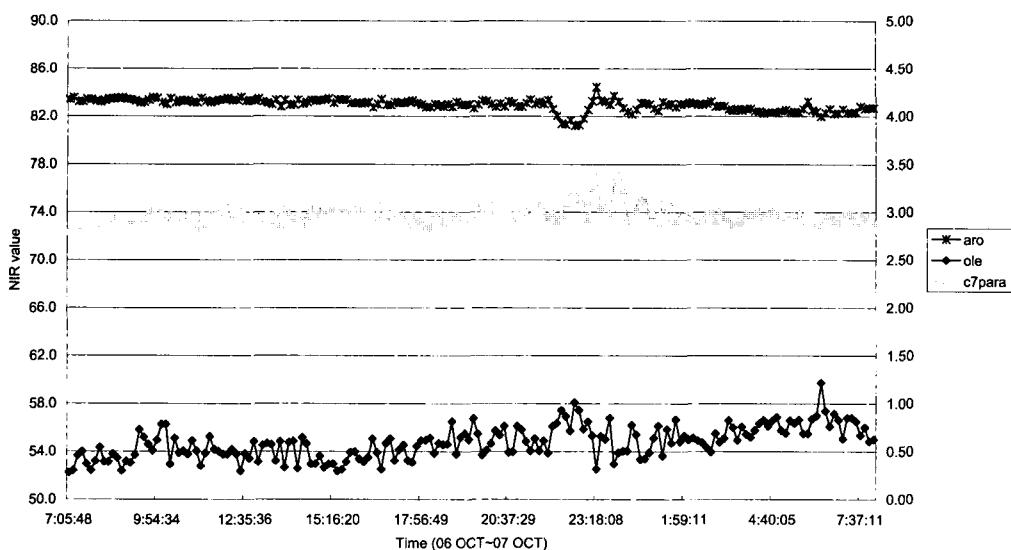


그림 5.

## 2) 용제(Solvent) 제조 공정 Monitoring

용제 제조 공장은 하나의 공정에서 매우 다양한 규격의 제품을 생산하는 곳으로 주기적인 원료 및 운전 조건의 변화가 발생한다. 이 경우 운전조건이 변화하는 시간과 그 동안 생산 되는 불합격 제품은 공정 효율을 저해하는 가장 큰 요소이다. SK 주식회사의 경우 NIR 기술을 이용하여 이러한 문제점을 최소화하고 있다. 그림 6은 NIR 기술의 적용 필요성 및 개념을 보여주고 있다.

## Solvent Production Process

- Many different Products (35 kinds)
- All Batch Process (Distillation & Hydrogenation)
  - Tight & Busy Schedule in Production
- Requires to reach on-spec ASAP
  - Takes long-time to reach target using lab analysis
  - Tank Contamination by off-spec product
  - Quality Loss

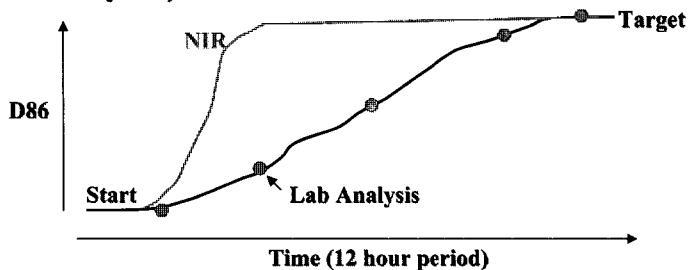


그림 6.

### 3) 카프로락탐 제조 공정 Monitoring

카프로락탐 제조 공장에서 Hydroxylamine 공정은 제품의 수율과 품질을 결정하는 가장 중요한 공정이다. 현재까지 사용되어온 공정 제어는 실험실의 습식 분석 Data에 의존하여 왔으며 효율적인 공정 제어를 위해서는 많은 실험이 요구되어지므로 실험인력 및 비용의 증가가 필수적이었다. 그리고 공정시료의 불안정성으로 인한 실험값의 신뢰도 확보가 중요한 관리항목이다. 근적외선을 이용한 Process 분석기는 이러한 문제점을 한꺼번에 해결하여 실험업무 감소, Data의 신뢰도 향상 및 업무 효율을 높일 수 있었다.

그림 7은 NIR의 적용 stream 및 분석 항목을 그림 8은 PLS model의 실험실 분석값과의 상관관계를 보여주고 있다.

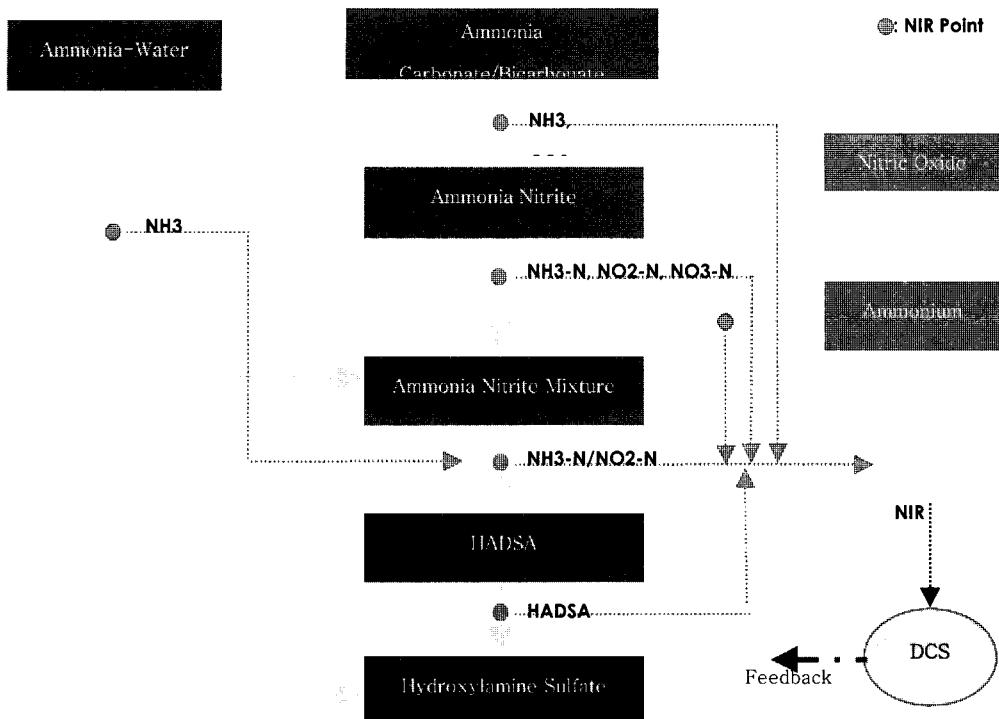


그림 7.

Correlation Plot for Ammonium Carbonate (NH<sub>3</sub>)

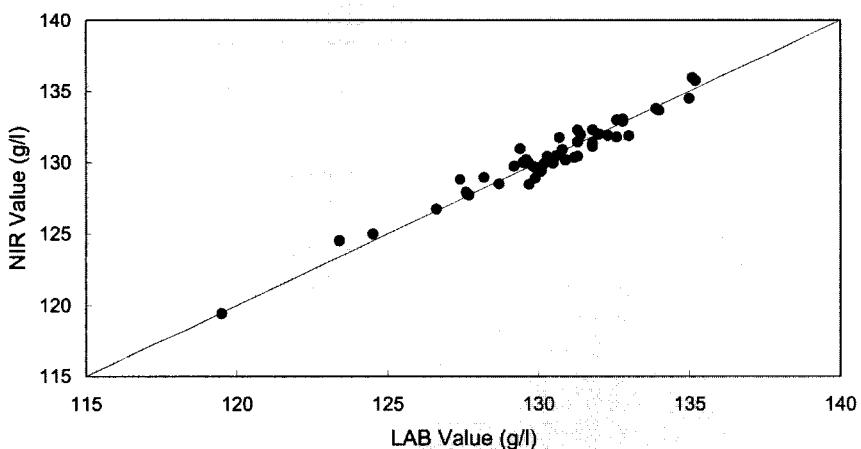


그림 8.

#### 4. 결론

이상에서 SK 주식회사에서 수행 및 활용하고 있는 정유 및 석유화학 분야의 근적외선 분광법(Near-infrared Spectroscopy)의 몇 가지 활용 사례를 소개하였다. 향후에도 빠르고, 비파괴적이며, 그리고 여러 개 실험항목의 동시분석이 가

능한 근적외선분광법은 실험실의 기존 분석방법 대체 및 특히 여러공정의 On-line 분석기로 많이 활용될 것이다.

[끝]