

석유화학공정에서의 NIR 기술과 공정자동화

김광은 부장

SK 주식회사, NIR Project Team

Near-Infrared Spectroscopy for Process Control and Optimization (Refinery and Petrochemical Areas)

KwangEun Kim (General Manager)

NIR Project Team, SK Corporation, Ulsan, Korea

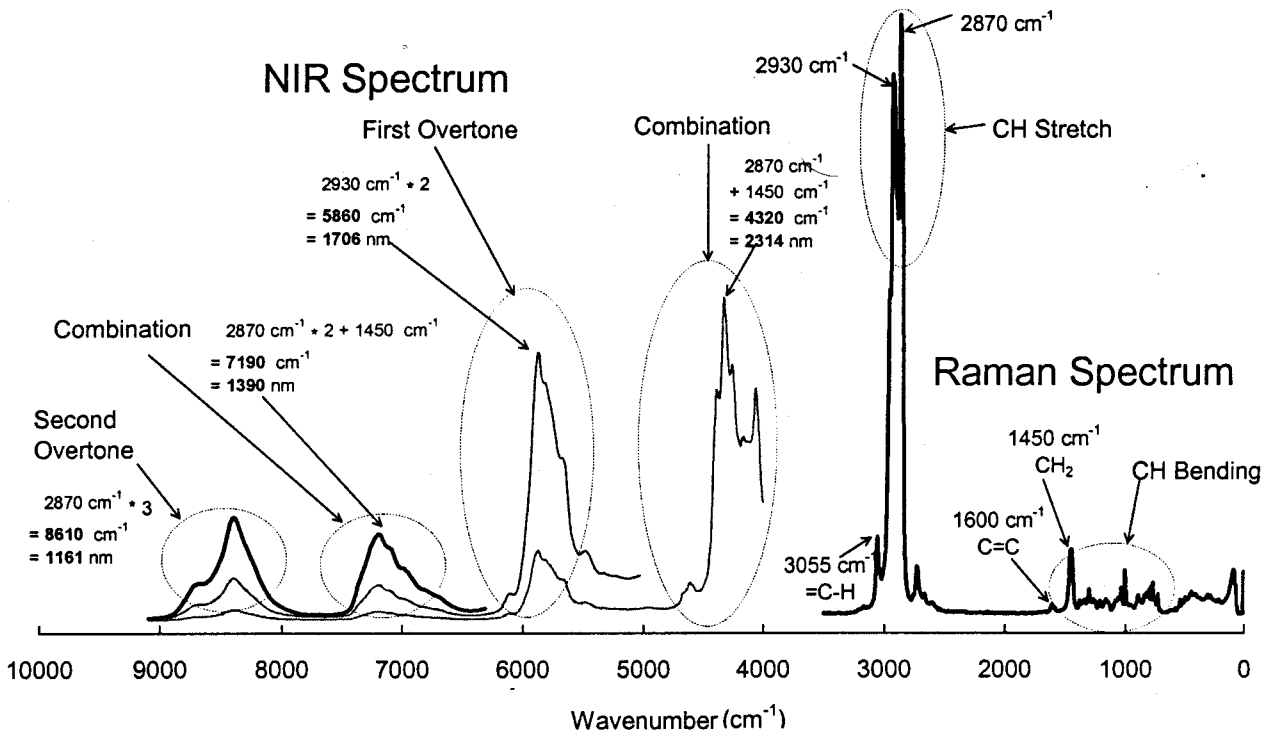
1. 개요

근적외선분광법은 현재 국내외 산업체에서 실용적인 분야에의 사용이 증가되고 있으나, 전반적으로보면 국내에서는 널리 알려지지 않은것 같다. 그 이유로는 국내에서는 주로 근적외선분광법을 포함한 유기분광분야가 구조분석등 정성적인분야에 많이 사용되고 있지만, 정량분석에 사용되어 실용적인 응용 및 기존분석 방법의 대체를 위한 연구가 미흡하였기 때문으로 추측된다. 또한 새로운 분석법개발 그리고 완벽한 현장적용/응용으로 원만하게 이루어질수 있는 산학 협동체계가 미약했던것으로 판단된다. 실제적으로 요즘같이 경쟁이 치열해지는 환경에서 빠르고 간단하며 또한 정확한 분석법 개발 및 적용은 경쟁력을 갖출수 있는 필요 조건중의 하나이다. 신속한 분석을 통하여 공정/제품의 화학/물리적인 상태를 실시간으로 파악할수있게됨에 따라 정확한 공정/제품제어를 통한 원감절감이 가능하며, 또한 실험업무의 감소를 기대할수있게된다. 근적외선분광법은 실용적인 장점을 많이 가지고 있으므로 이에 대한 원리와 다양한 응용분야를 제시하고자한다.

2. 근적외선 분광법

근적외선은 가시광선과 중적외선 (Mid-Infrared)사이 존재하는 빛으로 800 에서 2500 nm (12,000 - 4,000 cm^{-1}) 사이에 존재한다. 결국 가시광선보다는 에너지가 낮고 중적외선보다는 에너지가 높다. 근적외선에서의 흡수는 주로 중적외선에서 유래되는 -

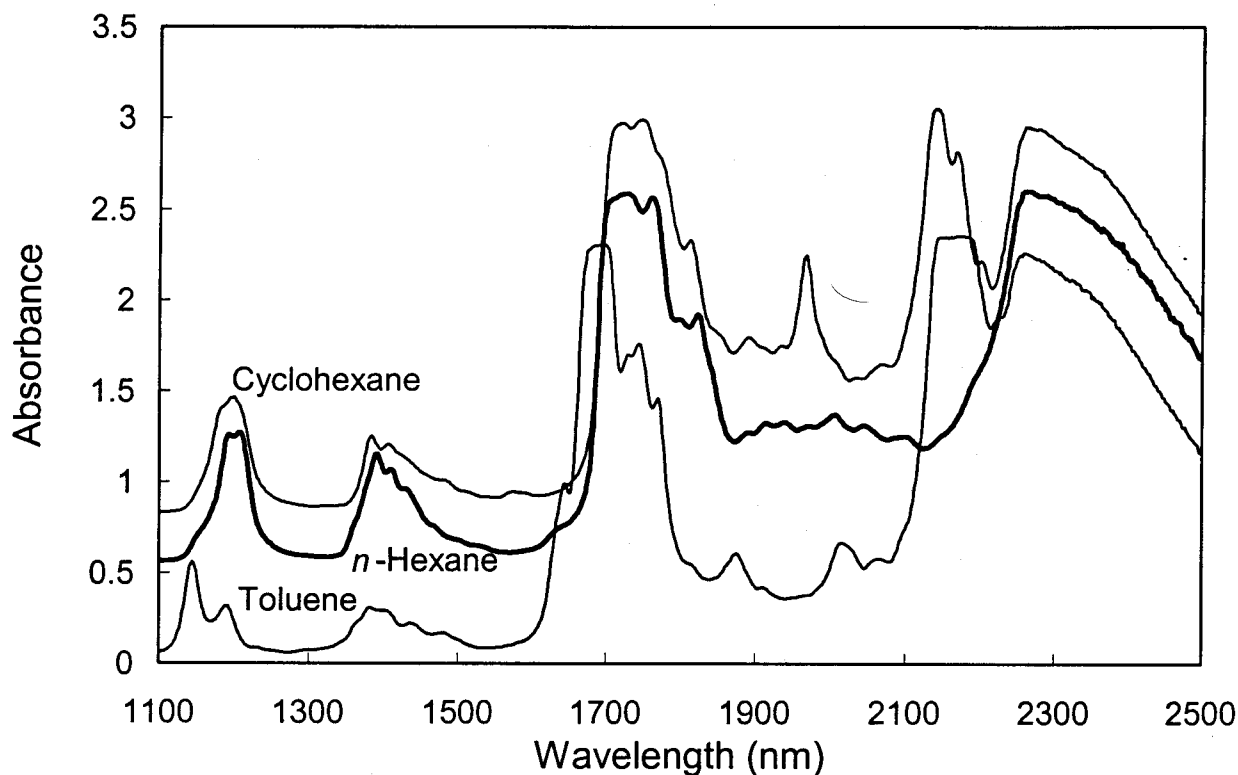
CH, -OH, -NH 작용기의 분자진동에너지의 결합대(Combination Band)와 배음대(Overtone Band)로 나타난다. 결합대와 배음대로 나타나는 근적외선에서의 흡수는 흡광도가 많이 약해지기 때문에 중적외선에 흡수가 강한 -CH, -OH, -NH 작용기의 정보가 주로 나타나게 된다. 아래 그림에 여러가지 탄화수소의 복합체인 나프타 (석유화학의 기본 원료)의 라만 스펙트럼과 근적외선을 비교하였다.



그림의 근적외선 스펙트럼은 전체의 모양을 나타내기 위하여 경로길이를 (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 그림에 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.

아래 그림에서는 n-Hexane, Cyclopentane, Toluene 의 근적외선 스펙트럼이 나타나 있다.



적외선이나 라만 스펙트럼과같이 그 차이가 분명하지는 않지만, 서로간의 스펙트럼의 정성적인 차이가 확실하며 분별이 가능하다. 위에서 본바와 같이 근적외선에서 중적외선에 나타나는 물질의 정보가 나타나지만, 이 흡수는 결합대와 배음대이기 때문에 띠나비가 증가되며, 이 증가된 띠나비는 흡수대끼리 심한 중첩을 초래한다. 이로 인하여 정성적인 스펙트럼분석이 어려웠고 또한 흡광도의 크기가 중적외선과 비교해보면 10-1000 배까지 낮다. 이런 낮은 흡광도로 정량적인 분석이 어려웠다. 그리하여 1980년대 이전에는 근적외선분광법에 대한 연구가 활발히 진행되지 않았으며, 제한된 분야에서 미국과 캐나다를 중심으로 대두동의 수분, 소맥의 수분 단백질 함량분석등 주로 농업 분야에 한정적으로 사용되고 있었다.

그러나 80년대 이후 Chemometrics 라고 불리는 검량기법의 개발 및 근적외선과 접목되면서 근적외선분광법은 새로운 분광법으로 떠오르게 되었다. Chemometrics

는 통계적 다변수회귀분석법 (Multivariate Regression Method)으로, 띠나비가 넓고 중첩이 심한 근적외선 스펙트럼에서도 원하는 조성 및 물성과 상호관계 및 검량이 가능하게 되었다. 다변수회귀분석법은 화학분야에서는 많이 알려져 있지않지만, 화학공학이나 통계학등에서 많이 사용되는 방법이다. 다변수회귀분석법은 어떤 Input 자체의 변수의 수가 너무 많거나 이론적인 해석이 쉽지 않아 기존의 회귀분석으로는 상관관계를 찾기 어려울때 알고있는 Output 을 이용하여 Input 과 통계적인 상관관계를 만드는 방법이다. 분광분석에서는 Input 은 스펙트럼에 해당되며 Output 는 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 Chemometrics 를 연계함으로써 여러분야에 응용/활용이 가능하게되었다. 근적외선분광법의 가장 중요한 핵심은 Chemometrics 로 이에 대한 정확한 이해 및 활용이 매우 중요하다.

근적외선분광법의 장점은 근적외선은 흡광도가 낮고 에너지가 중적외선보다 높기 때문에 투과도(Transmission)가 높아 시료의 두께에 큰 영향없이 스펙트럼 측정이 가능하며, 또한 과거 중적외선에서 사용된 시료들을 전처리 없이 분석이 가능하다. 액상 시료일 경우 투과도를 이용해 근적외선 전대역에서 사용가능하며 경로길이(Pathlength)는 보통 1-20 mm 정도로 사용한다. 중적외선에서 액체를 측정할 경우 시료를 박막으로 만들어야 할뿐만아니라 경로길이의 조절을 위해서 매우신중해야한다. 그러나 근적외선에는 경로길이를 훨씬 두껍게 사용가능하므로 시료 처리 및 On-line 화 하기가 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 분석할수있다. 또다른 장점은 근적외선 분광법의 장점은 반복 및 재현성이 매우 우수하다는 점이다. 근적외선분광기 내부의 구성요소 (Monochromator, Detector)는 광섬유 통신의 발달에 의하여 그 성능이 매우 안정적이다. 광섬유 통신은 근적외선을 사용하기때문에 이와 관계된 구성요소 기술의 발달이 반복 재현성이 우수한 근적외선분광기를 만들수 있도록 큰 역할을 하였다. 따라서 반복 재현성이 우수하고 기기가 매우 안정적이므로 일당 검량식만 완벽하게 만들면 오랜기간 사용이 가능하며, 기기의 유지보수 노력이 크게 필요치 않다. 또한 광섬유 (Optical fiber)를 사용해 분광기로부터 근적외선을 원하는 장소까지 인도하여 시료를

분석할수있다. 즉 광섬유를 사용함으로써 분석기는 안전한 실험실 또는 제어실에 놓고, 동시에 광섬유 Probe 는 유독하거나, 방사능 물질, 폭발성있는 장소에 설치함으로써 원거리 분석 (Remote Analysis)가 가능하다. 이런 원거리 분석은 산업체에서 공정 제어 및 최적화를 위한 On-line 또는 In-line 분석기로 훌륭한 장점을 가지고 있다.

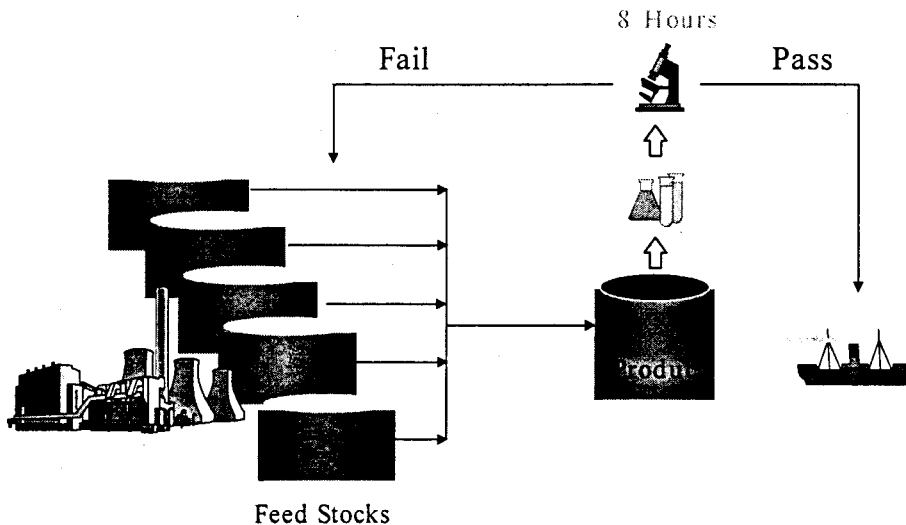
4. 적용 사례

1) NIR 을 활용한 휘발유 배합 최적화

휘발유는 현대 생활과 매우 밀접한 Fuel 로 정유/석유화학공정에 생산되는 여러 제품을 Blending 하여 생산한다. 휘발유의 품질의 자동차 성능, 환경 규제등에 따라 제품의 품질이 엄격하게 제어되어야 한다. 상당히 많은 제품 규격들이 있지만 가장 중요한 것은 옥탄가 (Research Octane Number, RON), 리드 증기압 (Reid Vapour Pressure, RVP), 방향족 함량, 벤젠함량이 매우 중요하다. 옥탄가 및 리드 증기압은 자동차 성능과 직접관계가 있고, 방향족 및 벤젠함량은 환경규제와 연관이 있다. 따라서 상기의 제품규격들은 정확하고 엄격하게 제어되어야 한다.

기존의 휘발유 배합과정이 아래 그림에 설명되어 있다. 그림에서 설명된

Conventional Gasoline Blending

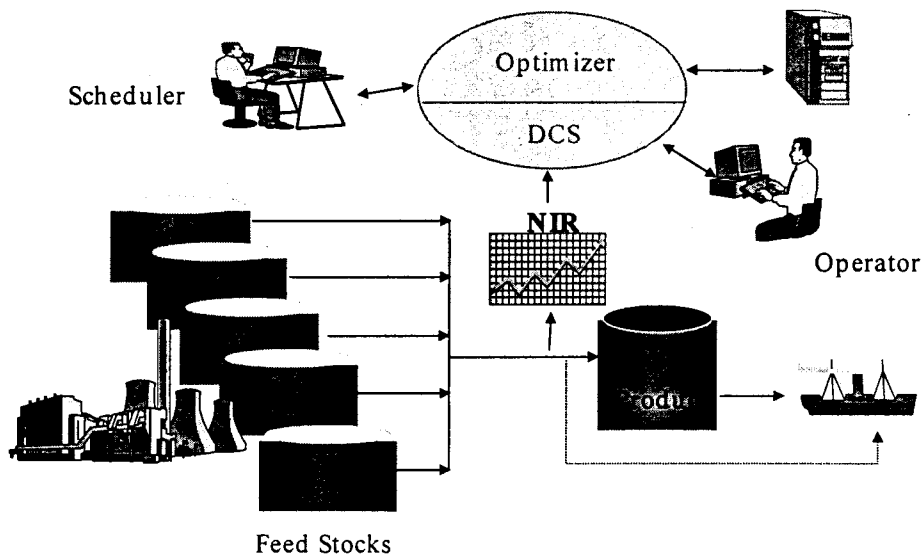


바와 같이, 배합전에 배합비율을 계획자가 계산하여 Target 을 설정한 후 일정하게 유량 조절 없이 배합한다. 배합후 제품탱크에 직접 실험원이 올라가 시료를 채취한후 실험실에서 규격 실험후 합격/불합격을 판정하여 불합격일 경우는 재배합을 하게된다. 실

제적으로 불합격이 나면 재배합 비용도 상당히 요구되며, 또한 합격일지라도 출하되기까지는 평균적으로 약 8시간을 대기해야한다. 따라서 제품탱크의 수가 부족한 한국의 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 Concept 를 구상하게 되었다.

NIR 을 활용한 휘발유 배합/제어/최적화 과정을 아래 그림에 설명하였다.

SK Gasoline Blending

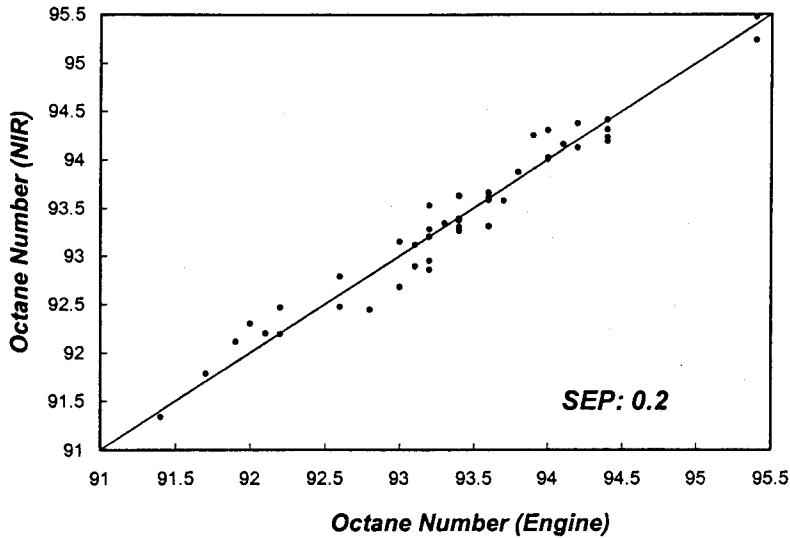


배합중에 NIR 분석기가 30 초 간격으로 옥탄가, 리드 증기압, 아로마틱, 벤젠 함량을 동시에 측정하고, 측정된 값은 DCS (Distributed Control System)으로 전송된다. Optimizer 는 전송된 값을 읽어 목표치와 차이를 감지하여 경제적으로 가장 최적의 배합비율을 계산하여 DCS 로 내려주며, DCS 는 재 계산된 배합비에 따라 각각의 반제품 비율을 연속적으로 제어하게된다. 결국 여러가지 휘발유 규격 실험을 On-line NIR 로 대체하여 배합중에 실시간으로 분석하여 생산 Target 에 도달하도록 제어함으로 배합 종료시 즉 각 Pipeline 으로부터 직출하가 가능하게 되었다. 기존의 옥탄엔진 (옥탄가 측정 장비) 보다 더욱 정밀한 NIR 을 이용하여 정확한 제어가 가능하게됨으로 품질손실을 감소할 수 있고, 기존 실험없이 직출하가 가능하게 됨으로써 탱크 운영효율을 증대할 수 있게

되었다.

아래 그림은 기존의 옥탄 엔진대비 NIR로 측정한 값들의 관계를 나타내고 있다.

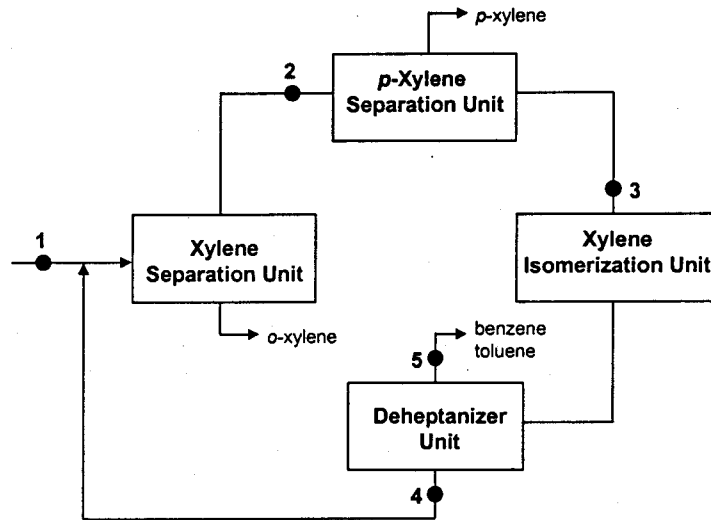
Correlation Plot for Octane Number



SEP (Standard Error of Prediction)은 NIR 의 표준예측오차로서 NIR 이 예측한 오차를 나타내는 지수이다. 기존 옥탄엔진의 재현성은 0.3 이지만 NIR 예측오차는 0.2 로 더욱 정밀한 결과를 얻었다.

2) NIR 을 활용한 파라자일렌 (para-Xylene) 생산 공정 Monitoring

파라자일렌은 석유화학 기초 원료중의 하나로 TPA, Polyester 의 기초원료이다. 파라자일렌은 자이렌 이성질체 및 방향족, 파라핀 탄화수소등의 혼합 스트림에서 파라자일렌만 흡탈착으로 분리 및 자이렌 이성화 Unit 를 포함하는 공정이다. 공정 전체의 Schematic Diagram 을 그림에 (다음쪽) 나타 내었다. 이 공정 전체의 Performance 및 제어를 위해서는 공정내 여러스트림의 조성을 실시간으로 분석하여야한다. 통상적으로는 기체 크로마토그래피(GC)가 많이 사용되었으나, 분석시간이 느려 (30- 60 분) 실시간 분석이 불가능하며 또한 여러 스트림 측정을 위해서는 여러대의 GC 가 필요하므로 투자비가 많이 소요된다. 그러나 NIR 을 사용하면 하나의 Analyzer 로 여러 스트림을 실시간으로측정이 가능하다. 그림내 검은 점으로 표시된 부분이 NIR 이 측정하는 스트림 (총 5 개)이며, 각 스트림마다 파라자이렌, 올소자이렌, 메타자이렌, 에틸벤젠등 총 7 개 항목을 동시에 분석한다. 5 스트림 총 분석 시간은 총 14 분 소요된다. 이렇게 NIR 로 측정된 값을 이용하여 흡탈착 베드 변수 조절, 이성화공정 조건 조절등에 사용하여 생산량 및 효율증대를 할수있게 되었다.



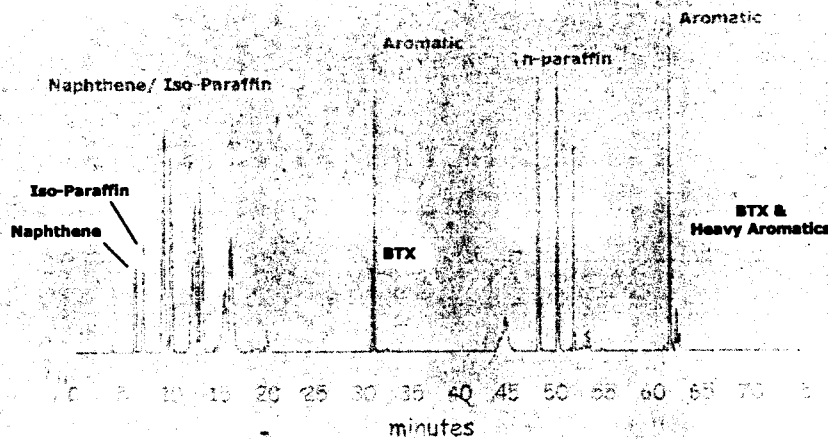
3) NIR 을 활용한 신속한 나프타(Naphtha)의 조성 분석

나프타는 석유화학의 기초원료로 가장 중요한 석유화가 제품이다. 일반적으로 나프타의 질은 나프타 조성에 따라 좌우되며 나프타를 사용하는 공정(Cracker, Reformer 등)에

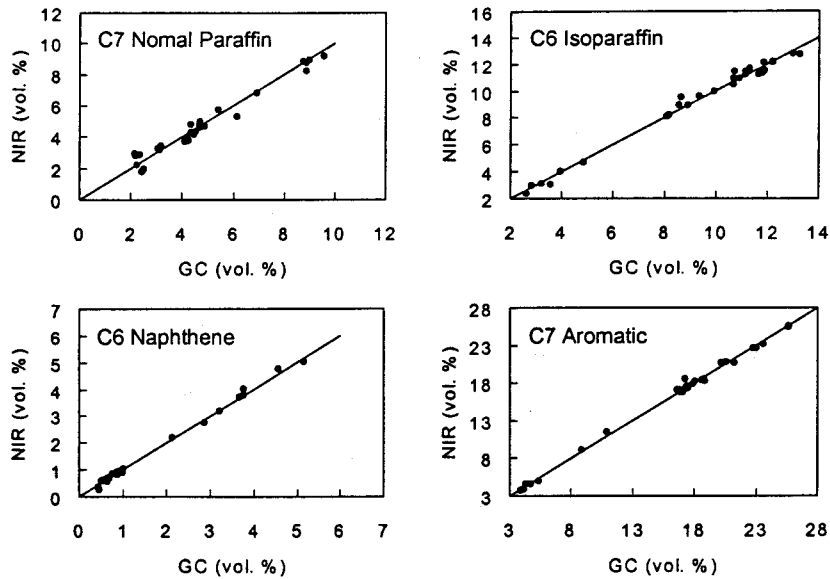
따라 원하는 조성이 다르다. 따라서 Cracker 및 Reformer 공정의 운전 효율 및 Performance는 나프타 조성에 따라 크게 영향을 받기 때문에 나프타 조성의 실시간 Monitoring이 필요하다. 기존에는 GC를 사용하여 분석하였으나, 나프타는 매우 복잡한 조성을 가지고 있기 때문에 GC Column에서 분리하는 시간이 오래 소요되어 (70~100분) 실시간 Monitoring 및 On-line 제어에는 사용될수 없다. 아래 그림은 실제 나프타의 Chromatogram을 나타냈으며, 보는바와 같이 분리시간이 오래 소요된다.

Gas Chromatography

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



그러나 NIR을 사용하면 탄소수별(C5~C9) PIONA(Paraffin, Isoparaffin, Olefin, Naphthene) 분석이 동시에 측정될수 있어 실시간 및 On-line Control을 위해서는 NIR을 사용하여야만 한다. 실제적인 GC 분석 결과와 NIR 결과를 그림에 (다음쪽) 비교하였다. 그림에서 보는 바와같이 GC와 상관관계가 우수하며, 실제적으로 반복성도 우수하다.



3. 근적외선분광법의 미래

근적외선분광법은 검량법 개발 및 응용분야가 꾸준히 증가되어왔다. 최근 수년사이에 Pittsburgh Conference (Pittcon), Eastern Analytical Symposium & Exhibition 등에서 발표되는 논문의 수가 급증하고 있는것으로 보면, 이는 근적외선분광법의 다양한 활용도뿐만아니라 분석법으로서의 우수성을 반증하고있다. 또한 AOTF (Accusto Optic Tunable Filter)를 이용한 단색화 장치나 근적외선 Image Detector 등의 발전으로 근적외선 분광법 더욱더 빠르고 정확하게 되었다.

그리고 현재 다양한 근적외선분석기가 국내에 많이 보급되기 시작하였다. 앞으로 빠르고, 비파괴적이며, 그리고 전처리가 필요하지않은 근적외선분광법은 실험실의 기존 분석방법을 성공적으로 대체 해나갈것이며, 또한 광섬유를 이용해 산업체에서 원거리분석이 가능한 여러공정의 On-line 분석기로 많이 활용되어져 나갈것이다.

무한경쟁시대, 정보화시대를 맞이하며 경쟁이 심화되고있는 상황속에서 새로운 기술의 개발, 적용은 성패를 결정하는 중요한 요소로 떠오르고있다. 신속하고 정확한 분석은 업무의 능률을 배가할뿐만아니라 비용절감, 생산량증대에도 크게 기여할것이다. 이런 관점에서 근적외선 분광법은 기존의 많은 분석법의 문제를 해결해 줄수있을 것이며 그 이용도는 더욱더 첨단화되고 다양해질것이다. 또한 Raman, NMR, IR, UV/VIS 등의 분광법도 Chemometrics 와 연계하여 활용되면 각자의 분광법 특징에 따라 여러분야에 활용될수있을것이며, 실질적으로 선진국을 주축으로 이런 연구가 많이 진행되고 있

다. 근적외선분광법 포함하여 다른 분광분석분야에서도, 다양한 분석법개발 및 응용 현황정보를 지속적으로 상호 교환하여 국가적인 Synergy 를 높일수 있도록 노력할것이다.