



새로 선보이는 고체상 라만 분석기를 사용해 정제된 연료의 특성을 더욱 빠르게 분석하는 방법

소개

정유 공장에 있는 연구실에서는 하루에도 수백 개에 달하는 샘플을 분석해야 합니다. 일반적으로 중간 규모의 정유 공장은 매일 250 개, 규모가 큰 대형 정유 공장은 매일 500개의 샘플을 분석해야 하는 경우가 많습니다. 현재 샘플 분석을 위해 정유 공장에서 가장 널리 사용되는 분석 기법에는 가스 크로마토그래프, 모의 증류, 인화점 및 동결점 시험기, 농도계, 증기압계, RON 및 MON 검사용 엔진 등이 있습니다.

고체상 라만 분광법은 휘발유를 비롯해 항공유, 경유의 다양한 특성을 단 몇 초 만에 정확하고 신속하게 측정할 수 있는 기술입니다. 이번 보고서에서는 양질의 라만 분광학 스펙트럼 데이터를 수집하는 방법과 스펙트럼 관련 데이터를 실제 활용 가능한 정보로 변환함으로써 중대한 의사 결정 프로세스를 지원하는 전략이 소개되어 있습니다.

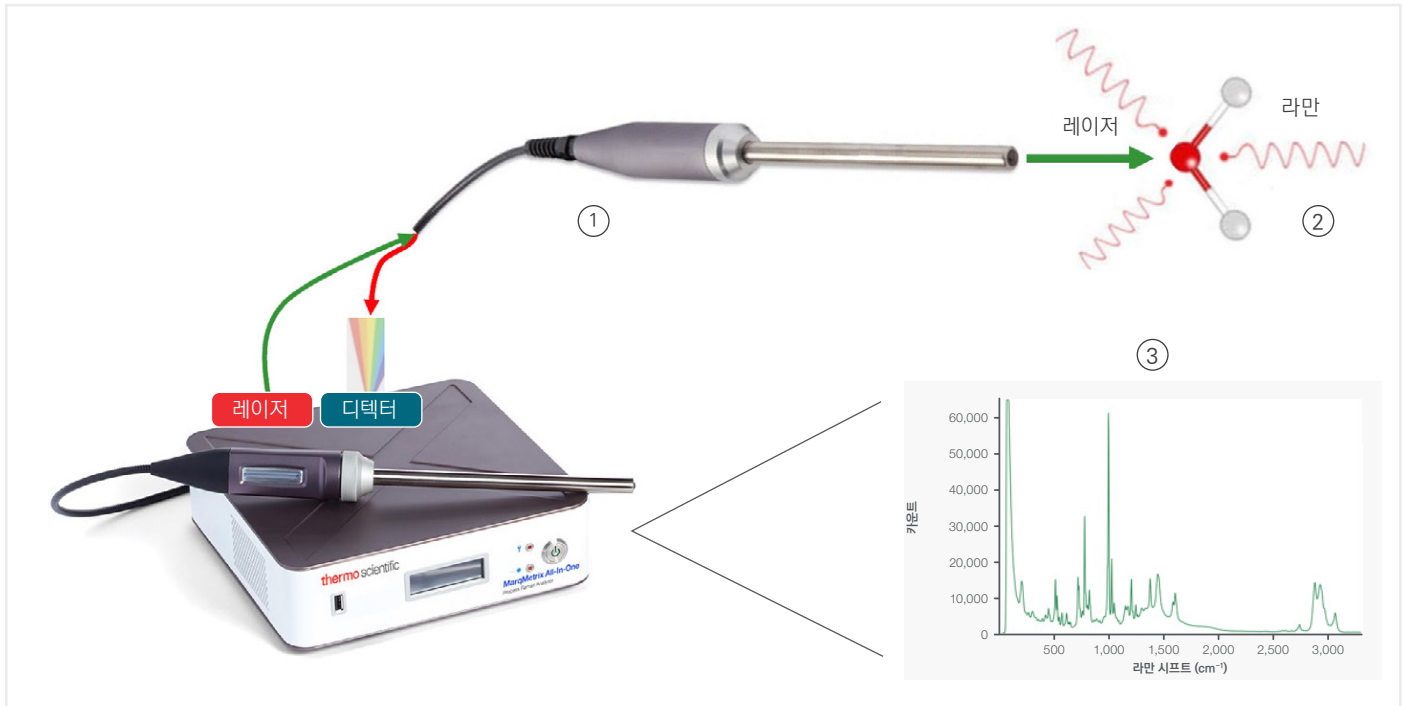
휘발유, 항공유, 경유를 포함한 다양한 연료 유형 뿐만 아니라, 개질산염, 이성질산염, 알킬산염과 같은 물질의 흐름에 대한 분석, 기술자와 작업자를 위한 연구실 워크 플로우를 간소화 할 수 있는 방식을 보장하기 위한 모델링 전략까지 본문에 포함되어 있습니다.

라만 분광법이란?

라만 분광법은 분자의 진동 특성을 통해 구성을 측정하는 데 사용되는 레이저 기반의 광학 분석 기술입니다. 각 샘플은 785nm 여기 레이저와 탄화수소의 화학적 구성과 분자 구조를 식별하는 고유한 스펙트럼 지문을 생성하는 접촉 프로브를 사용하여 수집됩니다. 이때, 스펙트럼 피크의 분포는 분자의 구성을 설명하는 반면, 신호 강도는 농도와 선형적으로 연계됩니다.

지난 1920년대에 발견된 이후, 라만 분광법은 비파괴적 작업 방식과 샘플 구성을 측정하는 기능 덕분에 프로세스 분석에 혁명을 불러 일으켰습니다. 그러나 이 기술이 본격적으로 보급된 것은 라만 분광 기술을 더 빠르고 손쉽게 접근할 수 있게 만든 레이저, 렌즈 및 디텍터 기술이 개발됨으로써 고체상 라만 분광 시스템의 안정성과 휴대성이 개선된 이후로 평가되고 있습니다.

라만 분광법 개요



¹ 레이저 광선이 샘플을 향하도록 조정합니다. ² 산란된 빛의 작은 부분인 라만 효과가 포집 섬유를 통해 디텍터로 되돌아옵니다
³ 시스템은 모든 분자(분자 지문)에 대해 고유한 샘플의 라만 스펙트럼을 표시합니다.

방법론 설명

측정 값 수집

라만 분광 기기는 20mL 신틸레이션 바이알(scintillation vial)의 샘플을 분석하는 바이알 홀더를 사용하여 값을 측정합니다. 스펙트럼 정보는 통합 시간 250ms를 거쳐 집적됩니다.

스펙트럼 집적 후 화학계량학 소프트웨어는 자동으로 전처리 작업을 수행하고 판별 분석을 통해 샘플 유형을 식별한 다음, 해당 샘플 유형에 대해 PLS 회귀 모델을 적용합니다.



연구실 측정용 바이알 홀더 액세서리

분석

그런 다음, 분석 결과는 읽을 수 있는 형식으로 연구실 정보 관리 시스템(LIMS)으로 전송됩니다. 이때, 작업자가 따라야 할 워크 플로우 자체는 매우 간소하기 때문에 병목 현상을 줄일 수 있습니다. 작업자는 샘플을 바이알 홀더에 넣고 고유 ID를 입력한 뒤, 소프트웨어의 인식(acquisition) 버튼을 누릅니다. 전체 과정은 약 15초가 소요됩니다.

이 접근 방식을 사용하면 라만 분광기는 8시간 교대 시스템을 기준으로 약 500개의 샘플을 분석하거나, 24시간 동안 총 1,500개 샘플을 분석할 수 있습니다. 또한, 일반적으로 사용되는 쿼트(quart) 크기 용기에 비해 샘플 용량(20mL)을 크게 줄일 수 있기 때문에 샘플을 위해 필요한 공간이 줄어들고 보관 역시 더욱 용이해 집니다. 비접촉식 프로브를 사용하면 바이알을 통해 유체를 분석함으로써 샘플 취급도 최소화 할 수 있습니다.

실험 조건

Thermo Scientific™ MarqMetrix™ All-In-One Process Raman Analyzer를 사용하여 총 127개의 정제된 연료 샘플이 처리되었습니다. 샘플로는 휘발유 87개, 경유 20개, 항공유 20개가 준비되었습니다.

취득 매개변수는 신호 강도 및 신호 대 잡음비에 맞게 최적화되었습니다. 모든 샘플은 Thermo Fisher Scientific 바이알 홀더를 이용해 측정되었습니다.

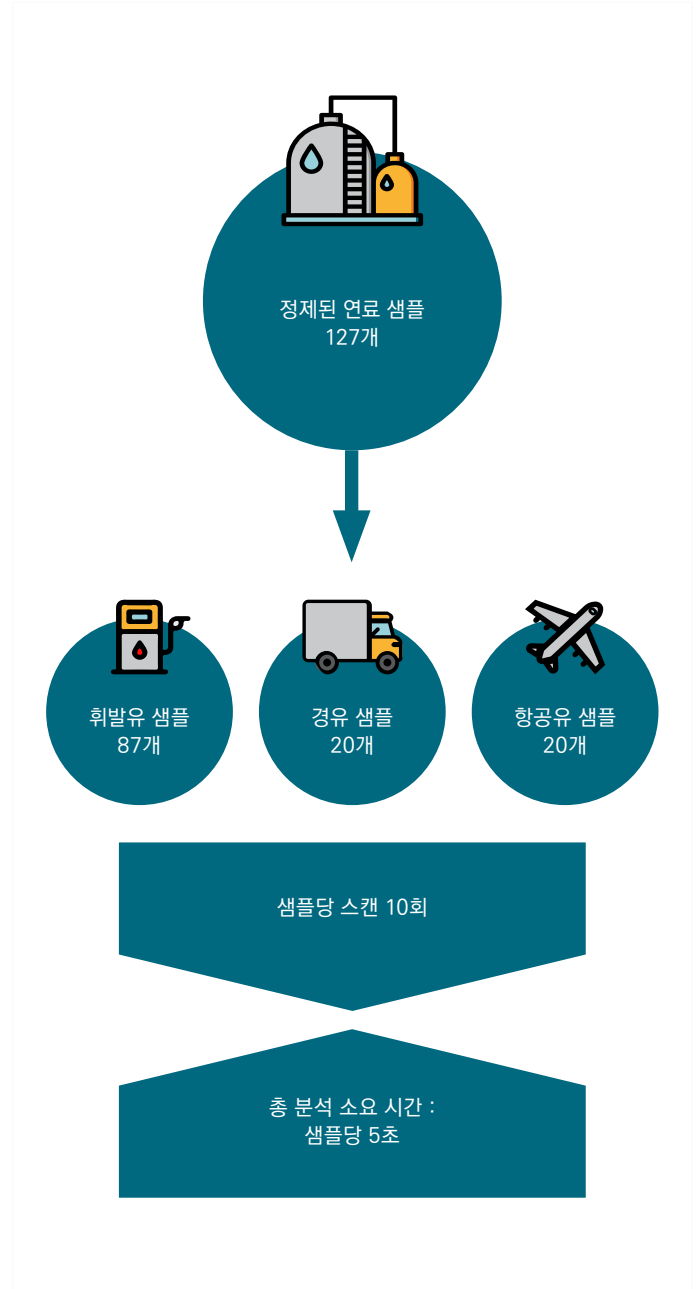
포집된 스펙트럼은 10회 스캔한 값의 평균이며, 각 스캔은 450mW 에서 250ms 동안 실시되었습니다. 모든 스펙트럼은 어두운 부분이 보정 처리되었습니다. 샘플당 총 분석 시간은 5초였습니다.

생성된 스펙트럼은 SOLO(EigenVector)를 사용하여 처리되었습니다. 모델은 부분 최소 제곱(PLS) 또는 부분 최소 제곱 판별 분석(PLSDA)을 사용하여 개발되었습니다. 모델 보정을 최적화하기 위해서는 교차 검증이 실시되었습니다.

휘발유 모델의 경우, 모델의 정확도를 결정하기 위해 홀드아웃 세트가 보관되었습니다. 경유 및 항공유 모델의 정확도는 교차 검증 결과를 사용하여 결정되었습니다. 모델 개발에 사용된 참조 데이터는 관련 ASTM 방법을 사용하여 수집되었습니다.

제품	ASTM method	산출물
휘발유	D2699	RON
휘발유	D2700	MON
휘발유	D5191	증기압
휘발유	D5188	V/L 비율
경유	D0093	인화점
경유	D0976	세탄가
경유	D2500	구름점
항공유	D2386	동결점
항공유	D0093	인화점
전체	D0086	증류점
전체	D4052	API 중력

실험 개요



결과 및 분석

조사 방법으로는 연료 유형을 분류하고 다양한 연료 특성을 정량화 하는 두 가지 방법이 활용되었습니다.

연료 유형 분류

PLSDA는 모든 연료 스펙트럼의 데이터 세트에 적용되었습니다. 스펙트럼은 EMS와 중심점을 사용하여 전처리되었습니다. 그림 1A를 보면 각 연료 유형의 평균 EMSC 스펙트럼을 확인할 수 있는데, 다양한 연료 유형 간에 명확한 차이가 관찰됩니다. 개발된 PLSDA 모델은 연료 유형을 쉽게 구별할 수 있었습니다. 그림 1B를 보면 PLSDA 모델의 PLS 점수 플롯을 확인할 수 있습니다.

PLSDA 모델을 성공적으로 개발한 덕분에 더욱 다양한 분야에 활용할 수 있는 가능성이 열렸고 워크 플로우를 개선하는 것 또한 가능해졌습니다. 분류 모델의 실시간 적용은 제품 간의 상전환을 모니터링하기 위한 트랜스믹스(transmix) 용도로 사용될 수 있어, 상전환 낭비를 줄이면서 안전성과 수익성을 높일 수 있습니다. 분류 모델은 또한 분석 연구실에서 처리량을 늘리는 데 사용될 수도 있습니다.

해당 모델은 사용 중인 모델을 자동으로 전환하고 분석 중인 연료 유형에 따라 결과를 보고하는 모델링 파이프라인의 첫 번째 단계입니다.



연구실 측정을 위한 프록시멀 볼프로브(Proximal BallProbe)® 및 바이알 홀더 액세서리가 포함된 Thermo Scientific™ MarqMetrix™ All-In-One Process Raman Analyzer

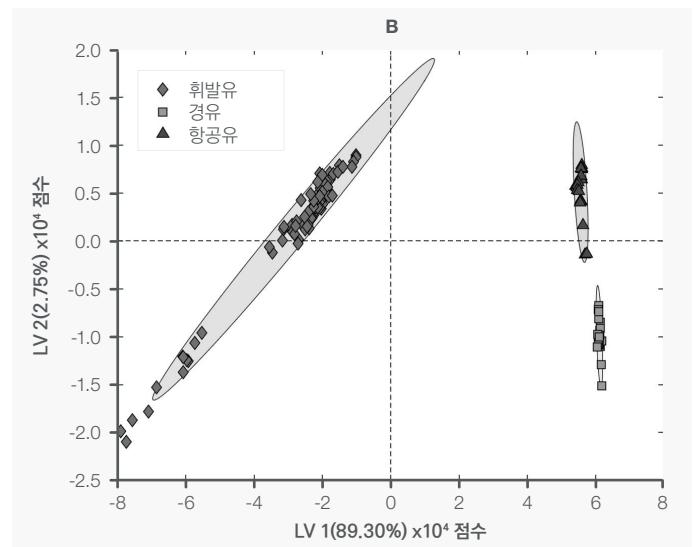
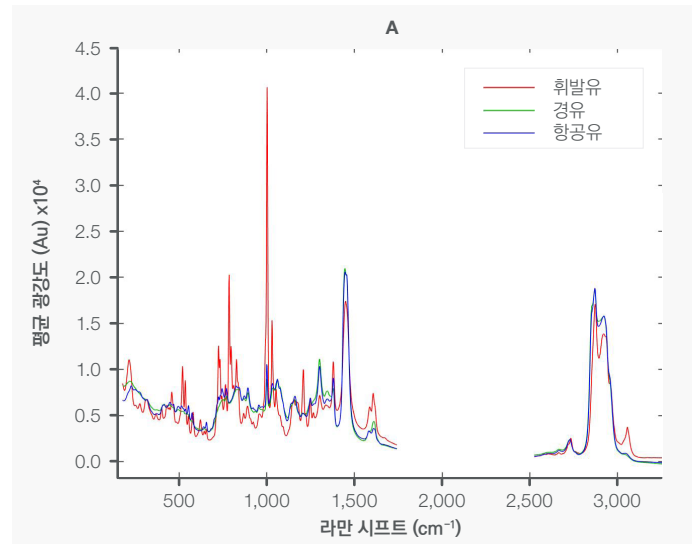


그림 1. 각 연료 유형(A) 및 PLSDA 분류 모델(B)의 평균 전처리 된 라만 스펙트럼

분류 모델의 실시간 적용은 제품 간의 상전환을 모니터링하기 위한 트랜스믹스(transmix) 용도로 사용될 수 있어, 상전환 낭비를 줄이면서 안전성과 수익성을 높일 수 있습니다.

결과 및 분석

휘발유의 연료적 특성

휘발유의 6가지 연료적 특성을 예측하는 모델을 개발하는 데 총 87개의 샘플이 사용되었습니다. 표 1에는 모델링 된 특성과 그에 따른 모델 정확도가 정리되어 있습니다.

특성	정확도
API(°API)	0.26
벤젠(부피 %)	0.026
RON(O.N.)	0.27
MON(O.N.)	0.30
V/ L 비율	1.82
RVP(psi)	0.22

표 1. 휘발유의 연료적 특성 및 모델 정확도

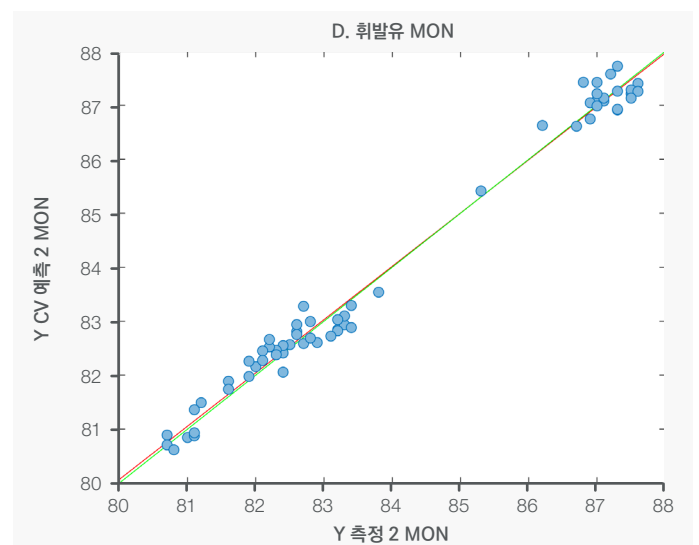
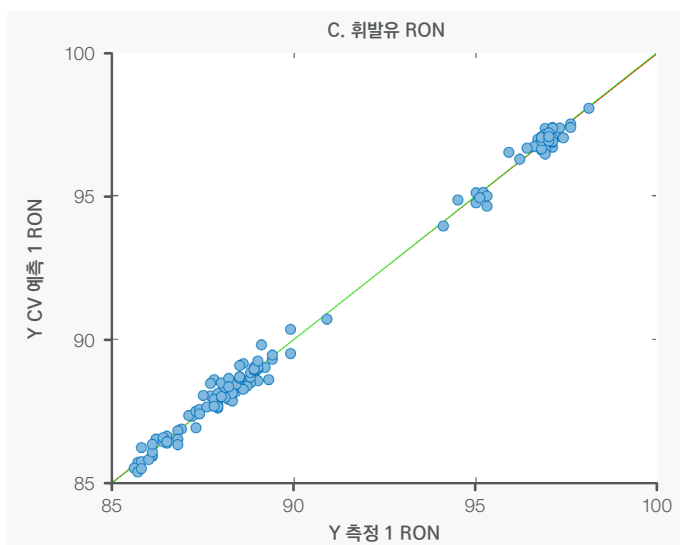
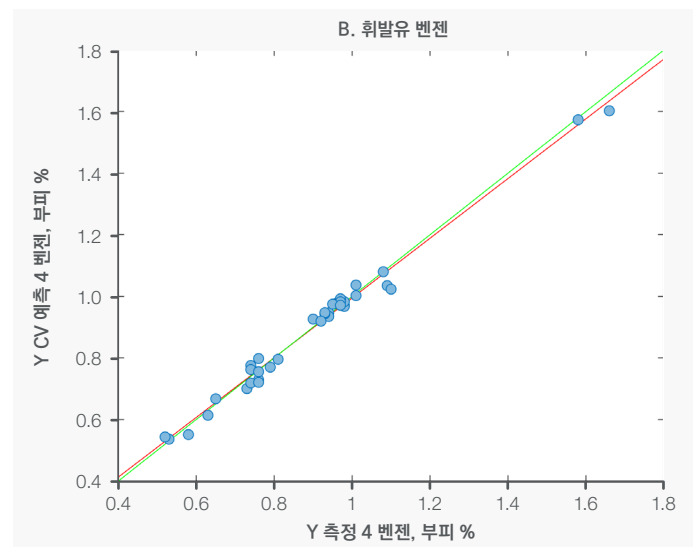
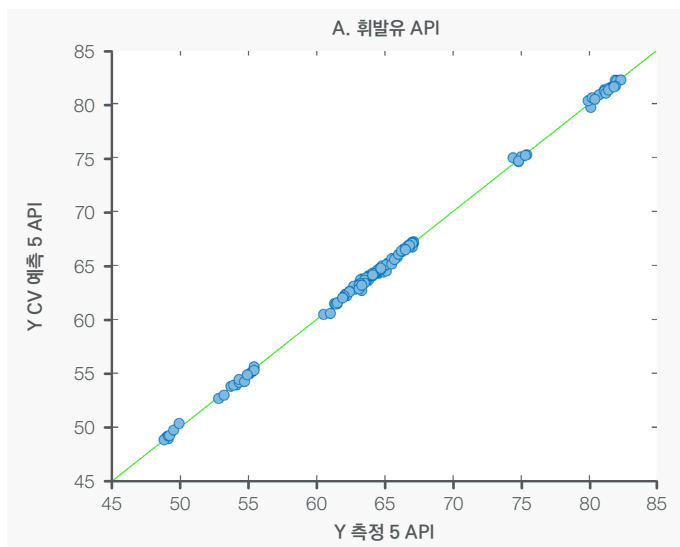


그림 2. API(A), 벤젠(B), RON(C) 및 MON(D) 관련 휘발유 모델.

그림 2에서는 API(A), 벤젠(B), RON(C) 및 MON(D)에 대한 결과 모델을 확인할 수 있습니다.

특히, RON 및 MON 예측에 대한 모델의 탁월한 정확도를 고려했을 때, 라만과 화학계량적 기술은 비용 부담이 상당한 노크 엔진이나 연구실에서 사용되는 다른 까다로운 기법을 보완하거나 실용적인 대안으로서 충분한 잠재력을 지니고 있습니다. 아울러, 빠른 스펙트럼 수집과 결과 산출 속도 덕분에 라만은 화물 트럭이나 유조선, 바지선 등의 적재 및 하역을 모니터링하고 제품 품질을 지속적으로 평가함으로써 적재 과정에서 발생할 수 있는 문제를 방지하는 데 매우 효과적일 수 있습니다.

결과 및 분석

경유의 연료적 특성

경유의 7가지 연료적 특성에 대한 PLS 모델을 개발하는 데에는 총 20개의 샘플이 사용되었습니다. 표 2에는 예측된 특성과 그에 따른 모델 정확도가 정리되어 있습니다.

특성	정확도
API (°API)	0.06
세탄가	0.40
인화점(°F)	1.1
IBP	9.2
T10	2.9
T50	1.7
T90	2.2

표 2. 경유의 연료적 특성 및 모델 정확도.

그림 3에는 경유 스펙트럼을 사용하여 개발된 모델의 예시가 담겨 있습니다. 휘발유 모델과 달리, 모델을 구축하는 데 사용할 수 있는 샘플의 수가 훨씬 적었습니다. 더 많은 데이터를 확보할 수만 있다면, 모델을 계속해서 유지 관리하고 개선할 수 있을 전망입니다. 그러나 초기 모델도 퍼포먼스는 좋습니다.

휘발유 모델과 마찬가지로 경유 모델의 강력한 성능을 고려했을 때, 라만 분광법의 빠른 선별 속도는 현재 연구실에서 사용되는 분석 기법을 보완하거나 비용과 시간 부담이 상당한 증류 방식을 실제 대체할 잠재력을 지니고 있습니다.

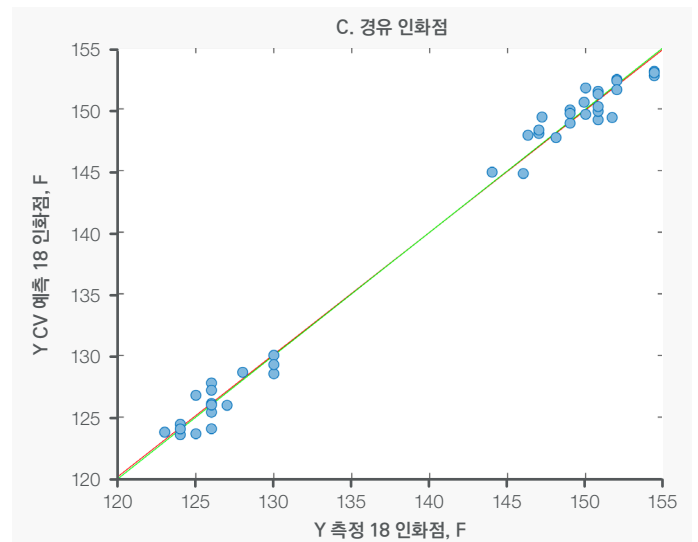
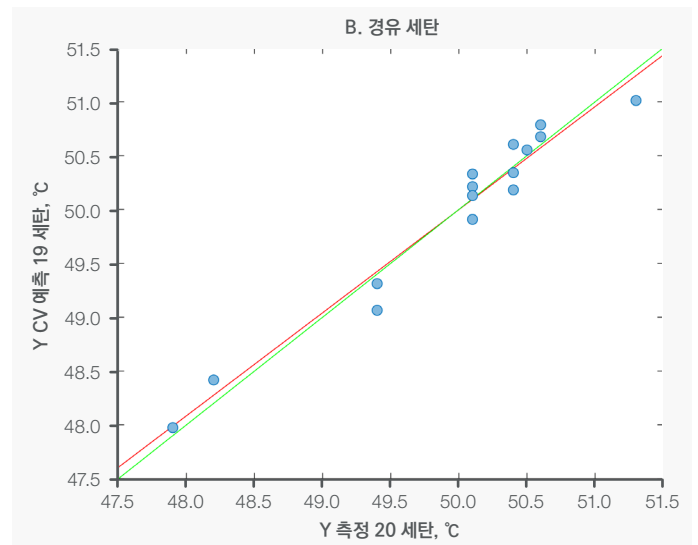
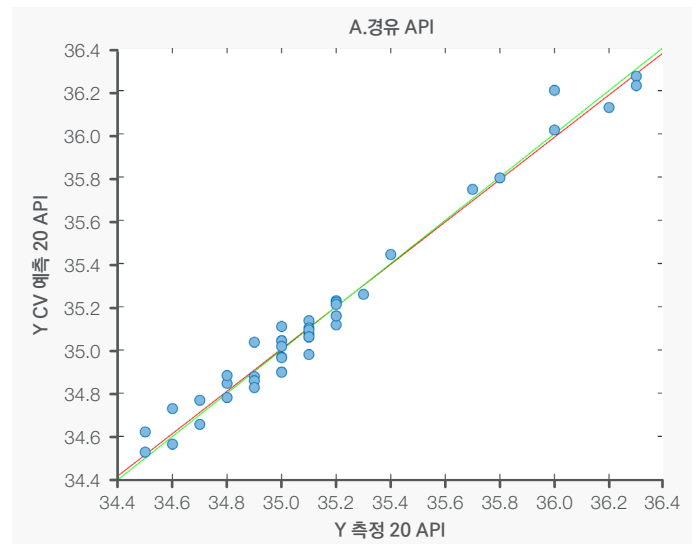


그림 3. API(A), 세탄(B) 및 인화점(C) 관련 경유의 특성 모델. and Flash Point (C).

결과 및 분석

항공유의 연료적 특성

경유 모델과 마찬가지로 20개의 샘플만 모델링에 사용할 수 있었습니다. 표 3에서는 개발된 모델과 모델의 정확도를 확인할 수 있습니다. 경유 모델과 마찬가지로 항공유 모델도 제한된 수의 샘플이 사용되었음에도 불구하고 매우 좋은 퍼포먼스를 보여 주었습니다.

그림 4에는 항공유 샘플용으로 제작된 모델의 하위 모델이 정리되어 있습니다.

더 많은 샘플을 수집하면 모델을 확장할 수 있을 것으로 예상되며, 모델이 확장되면 작업 범위도 넓히고 정확도를 높여 모델의 견고성을 향상시킬 수 있을 전망입니다.

특성	정확도
API(°API)	0.09
세탄가	0.26
인화점(°F)	1.2
동결점(°F)	1.0
IBP	3.5
T10	2.6
T50	1.3
T90	1.5

표 3. 항공유의 연료적 특성 및 모델 정확도.

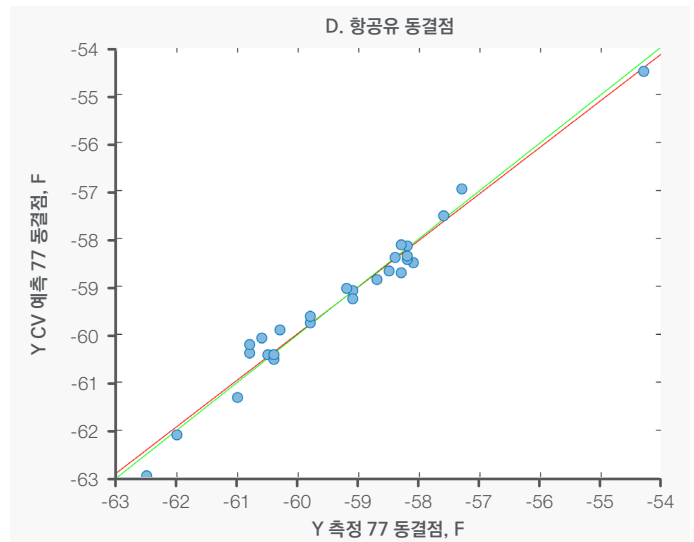
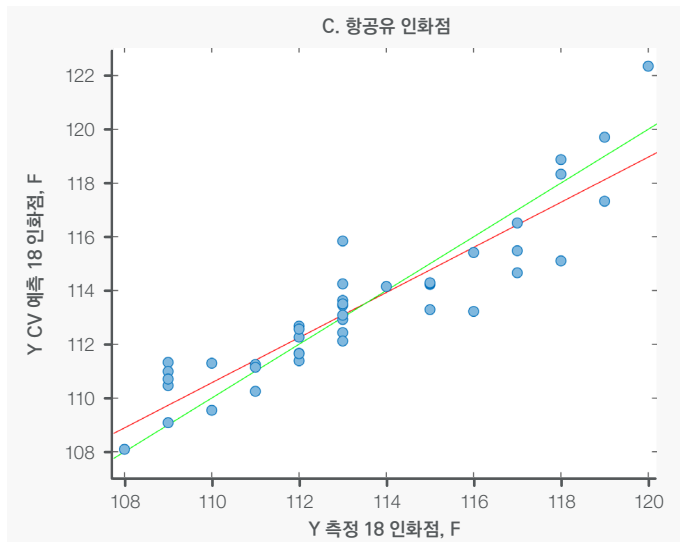
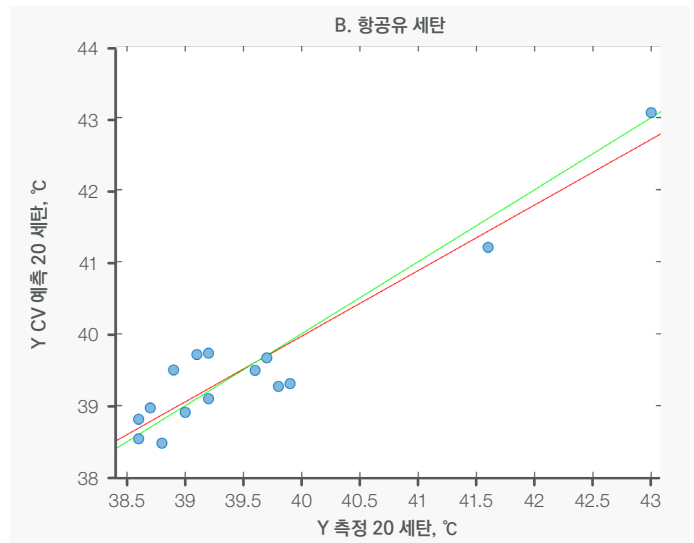
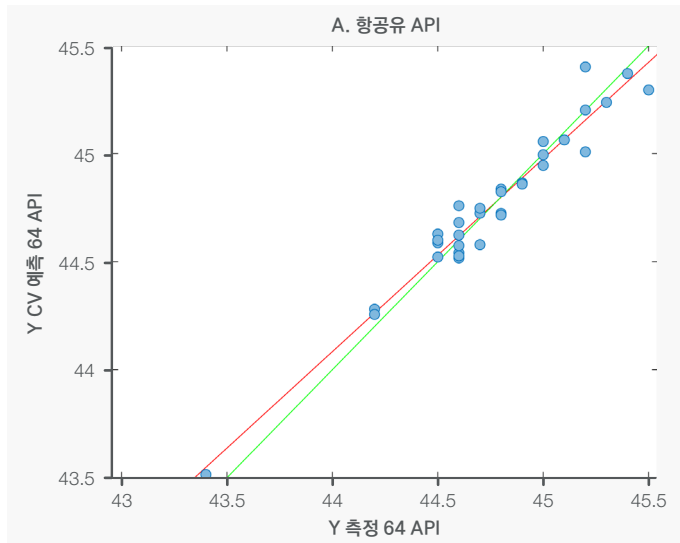


그림 4. API(A), 세탄(B), 인화점(C) 및 동결점(D) 관련 항공유 모델

결론

실험 결과를 보면, 라만 분광법을 사용하여 휘발유, 항공유 및 경유 연료의 다양한 정제 연료적 특성의 정확한 측정이 가능하다는 사실을 확인할 수 있습니다.

정유 공장에서 라만 분광기를 사용하면 처리량을 크게 늘리고 간접비를 줄이는 동시에, 연구실의 안전까지 대폭 개선할 수 있습니다.

또한, 라만 방법은 유연하기 때문에 연구실에서 모델을 구축하거나 현장에 있는 공정 설비에 적용할 수 있어, 프로세스 분석 기술을 사용했을 때 기대되는 투자 수익을 높일 수 있습니다.



더 자세히 알아보기 thermofisher.com/marqmetrixAIO

Thermo Fisher Scientific 써모피셔사이언티픽코리아 주식회사
서울시 강남구 광평로 281 수서 오피스빌딩 10층, 06349 | 대표번호 : 1661-9555

© 2024 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified **RMN-APP-RPF-0823**

thermo scientific