

라만분석기를 이용한 LNG 품질 분석 실증 연구

이강진^{*†} · 주우성^{**} · 고유진^{**} · 모용기^{***} · 이승호^{**} · 김용철^{**}

*한국가스공사 가스연구원 유량측정연구팀
 **한국가스공사 가스연구원 초저온기술연구소
 ***한국가스공사 가스연구원 신사업기술연구소
 21993, 인천광역시 연수구 인천신항대로 950

(2023년 9월 12일 접수, 2023년 11월 10일 수정본 접수, 2023년 12월 6일 채택)

A Study on LNG Quality Analysis using a Raman Analyzer

Kang-Jin Lee^{*†}, Woo-Sung Ju^{**}, Yoo-Jin Go^{**}, Yong-Gi Mo^{***}, Seung-Ho Lee^{**} and Yoeung-Chul Kim^{**}

*Calibration & Measurement Research Team, Research Institute, Korea Gas Corporation,
 **Cryogenic Technology Research Division, Research Institute, Korea Gas Corporation,
 ***New Business Technology Research Division, Research Institute, Korea Gas Corporation,
 950 Incheonsinhang-Daero, Yeonsu-Gu, Incheon, 21993, Korea

(Received 12 September 2023; Received in revised from 10 November 2023; Accepted 6 December 2023)

요 약

라만분석기는 분자가 가지는 고유 진동에 빛을 조사하여 발생하는 빛의 산란이 생기는 “라만효과”를 이용하여 분자 구분과 성분 분석을 할 수 있는 분석기로, 천연가스 산업에서도 LNG(액화천연가스) 수출 및 수입 기지 외에 병커링 및 탱크로리 분야에서도 폭 넓게 사용 중이다. 본 연구에서는 실제 현장 조건하에서, LNG 성분 분석 및 주요 물성(발열량, 기준밀도 등)을 산출하기 위해 LNG 수입기지에 라만분석기를 설치, 운영하였으며, 측정된 LNG 성분 및 발열량을 기존 검증되어 운영 중인 가스분석기에 의해 분석된 성분 및 발열량과 비교하였다. 시험 결과 라만분석기는 매우 빠르고 안정되게 LNG 성분 및 발열량을 측정하였으며, LNG 거래의 기준이 되는 발열량을 기존 가스분석기 결과값과 비교시에도 적정 오차 기준 내에 있는 것을 확인하였다. 추가적으로 본 연구를 통해 얻은 측정 결과는 관련 표준(ASTM D7940-14)의 정확도 기준을 만족하였고, 국외 대규모 실증 사례와의 비교 시에도 유사한 결과를 산출하였다.

Abstract – Raman analyzer is an analytical technique that utilizes the “Raman effect”, which occurs when light is scattered by the inherent vibrations of molecules. It is used for molecular identification and composition analysis. In the natural gas industry, it is widely used in bunkering and tank lorry fields in addition to LNG export and import terminals. In this study, a LNG-specific Raman analyzer was installed and operated under actual field conditions to analyze the composition and principal properties (calorific value, reference density, etc.) of LNG. The measured LNG composition and calorific value were compared with those obtained by conventional gas chromatograph that are currently in operation and validated. The test results showed that the Raman analyzer provided rapid and stable measurements of LNG composition and calorific value. When comparing the calorific value, which serves as the basis for LNG transactions, with the results from conventional gas chromatograph, the Raman analyzer met the acceptable error criteria. Furthermore, the measurement results obtained in this study satisfied the accuracy criteria of relevant international standards (ASTM D7940-14) and demonstrated similar outcomes compared to large-scale international demonstration cases.

Key words: Raman analyzer (Raman Spectroscopy), LNG (Liquefied Natural Gas) quality, Gas chromatograph, Calorific value

1. 서 론

천연가스는 다른 화석 연료에 비해 상대적으로 매우 낮은 이산화탄소를 배출하기 때문에 LNG 수요는 최근에 드라마틱하게 증가하는 중이다. 이러한 성장 뒤의 주요한 추진 동력은 전 세계적인 에너지 수요와 이산화탄소 배출 최소화를 위한 청정에너지에 대한 요구

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kjlee@kogas.or.kr

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.

때문이다. 글로벌 에너지 기업인 Shell이 최근 발표한 연간 “LNG 전망(LNG Outlook) 2023” 보고서에 따르면, 2022년 LNG 수요가 전년 대비 2,470만 톤 증가한 3억 9,700만 톤을 기록한 것으로 나타났다. 지난 수십 년간 글로벌 에너지 시스템에서 LNG의 비중은 갈수록 높아지고 있는데 2000년 이후 LNG 수입국의 수가 4배 가량 증가했으며 생산국의 수는 2배 가량 늘었고 LNG 거래량은 2000년 1억 톤 규모에서 2022년 3억 9천 7백만톤 규모로 증가했다. 이러한 증가는 기존 아시아 및 유럽 지역 수입국에서 꾸준한 수요가 있으며, 이외 다른 국가에서도 유연하고 안정적이며 청정한 에너지로써 LNG가 확대, 공급되고 있기 때문이다. 특히 러시아-우크라이나 전쟁 이후 러시아가 유럽으로의 천연가스 공급 축소를 확대함에 따라 유럽 국가들은 미국 및 카타르 등으로부터 LNG 형태로 수입을 크게 늘리고 있다[1-4].

전 세계적으로 2050년까지 탈탄소 경제로의 목표가 제시되어 있지만 재생에너지의 경제성 및 간헐성을 보완할 필요 등으로 천연가스의 역할은 여전히 중요하며, 청정에너지 시대로의 가교 에너지원으로 LNG의 수요는 꾸준히 증가할 것으로 보인다.

또한 Fig. 1처럼 국제적으로도 LNG 거래는 기존의 LNG 수출 및 수입 시스템뿐만 아니라, LNG 상태로 직공급 거래하는 병커링 및 탱크로리와 같은 형태도 증가되고 있어 LNG의 신속하고 정확한 열량 분석은 필수적이다.

현재 천연가스 거래대금은 가스분석기에서 분석한 조성과 LNG 부피를 바탕으로 산출한 총 열량을 근거로 하여 지불함으로, 정확하고 신속한 화학적 조성의 분석은 매우 중요하다. LNG 물량의 송장, 세금, 대금을 결정하기 위한 총 에너지는 여기서 구한 열량 값에 선적 또는 하역된 LNG 부피 및 밀도와 곱해져서 결정된다[5].

$$E = (V_{LNG} \times D_{LNG} \times GCV_{LNG})$$

E = 육상탱크에서 LNG 선박, LNG선박에서 육상탱크 또는 LNG 선박에서 LNG 선박으로 이송된 에너지(단위 : MMBtu)

V_{LNG} = 선적 또는 하역 LNG의 부피(단위 : m^3)

D_{LNG} = 선적 또는 하역 LNG의 밀도(단위 : kg/m^3)

GCV_{LNG} = 선적 또는 하역 LNG의 총발열량(Gross Calorific Value), (단위 : MMBtu/kg)

LNG 성분 분석 방법과 관련하여 현재 관련 표준인 ISO 8943 (2007년) “Refrigerated light hydrocarbons fluids – Sampling of liquefied natural gas – Continuous and intermittent methods”에서

제시하는 방법은 크게 2가지로, 첫 번째는 LNG 하역 또는 선적 과정 동안 가스 홀더를 이용한 연속포집 형태의 대표 샘플 채취방법이고, 두 번째는 온라인(On-line) 가스분석기(Gas Chromatograph)를 이용하는 방법이다[6]. 두 가지 방법 모두 기본적으로 샘플 가스 기화기를 통해 일정 LNG를 기화시켜야 하는데 이 과정에서 일부 LNG가 부분 기화 등을 통해 대표성 있는 샘플가스를 얻지 못하면 LNG 열량의 변동 폭이 넓어질 가능성이 있으며, 최종적으로 LNG 물량 산정 시 큰 오차가 발생하기 때문에 적정 기화기 선택 및 운영 상태를 확인해야 한다. 첫 번째 및 두 번째 방법 모두 가스분석기를 사용하기 때문에 초기 투자비 외에도 지속적인 유지 관리비용(표준 가스 및 컬럼 등)이 소요되고 경험 많은 전문적인 인력이 뒷받침되어야 한다. 그러나 라만분석기(Raman Analyzer 또는 Raman Spectroscopy)를 도입할 경우 LNG 배관에 측정 센서를 직접 삽입하여 LNG 성분을 분석하기 때문에 샘플링 및 기화기가 필요 없고, 표준가스, 컬럼 등 별도의 유지관리 비용이 필요 없고 기존의 가스 조성 분석 보다 빠르게 분석할 수 있다. 또한 병커링용 LNG 선박과 같이 한정된 공간 내에서 LNG 이송 과정 중 총 열량 계산에 필요한 샘플링, 기화, 분석 3가지 공정을 라만분석기 1개의 시스템으로 단일화 할 수 있는 장점이 있다.

특히 안정화 시간이 매우 짧고 공정변화에 빠르게 반응하는 것이 입증되어, 병커링 및 브레이크 벌크(Breakbulk) 등 LNG 하류 분야 사업인 중·소형 LNG 화물 측정에 활용하기 유리하다[7].

국제 LNG 수입자 그룹(GIIGNL)에서 발행하는 “LNG Custody Transfer Handbook”은 LNG 거래 관련해서 해당 분야에선 성경(Bible) 같은 가장 권위 있는 문헌으로 수 년 전부터 라만분석기 이용 방법이 소개되었고 거래용에 적용하려는 시도가 현재까지 계속 진행 중이다. 라만분석기를 이용한 분석은 LNG 거래 분야에서 분석 기술 중 연대기적으로 보면 3단계에 해당된다.

- 1단계는 한국 및 일본 등 오랫동안 LNG 수입을 진행한 국가들이 시행하는 전통적인 가스 홀더(Sampling holder)를 이용한 방식이며,
- 2단계는 온라인 프로세스(Process) 가스분석기를 이용한 분석 방법이고,
- 3단계가 라만분석기를 이용한 방법으로 최종적으로는 거래용으로까지 사용할 목적으로 연구가 진행 중이다.

현재는 유럽 및 미국이 LNG 거래에 참여하면서 국제적으로 2단계까지도 LNG 거래용으로 사용 중이다. 특히 유럽을 중심으로 그동안 LNG 거래가 중점이 아니었던 상황에서 LNG 거래가 활성화

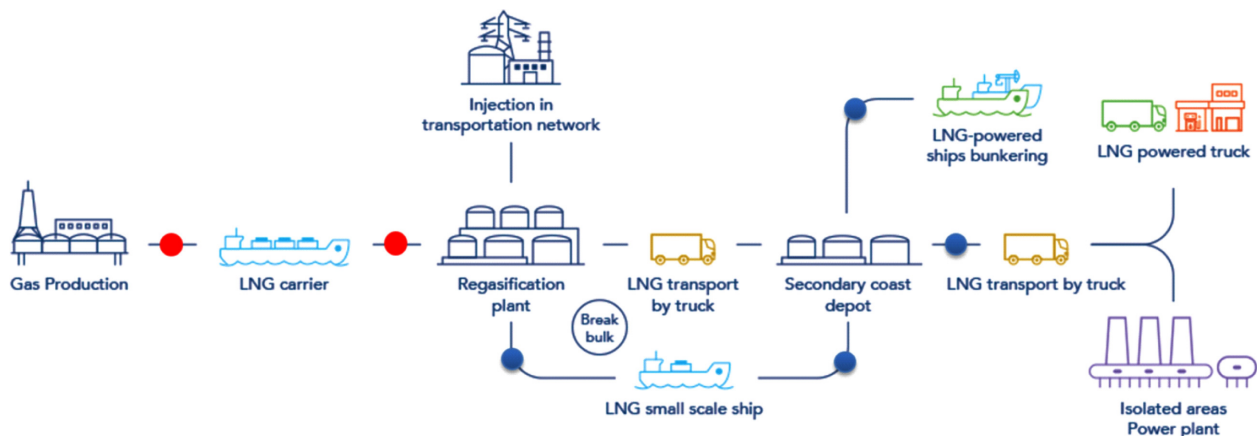


Fig. 1. Various LNG value chains from upstream to downstream.

되면서 기존의 LNG 분야 측정기술에 관심을 갖기 시작했고 구체적으로 유럽 가스연구그룹인 GERG (The European Gas Research Group)를 통해 관련 연구를 수행 중이다[7-9].

글로벌 에너지 기업인 Shell사는 전 세계적으로 많은 LNG 가스 전을 보유하고 있고 관련 측정기술을 선도하고 있으며, 그 중 하나가 라만분석기를 이용한 LNG 성분 측정기술이다. Shell사는 과거에도 2단계 방식인 온라인 프로세스 가스분석기를 이용한 LNG 거래 방식을 주도적으로 이끌어 왔으며, 관련 방법이 ISO에도 채택되었다.

한국가스공사는 단일 회사로는 세계 최대 LNG 수입회사로 LNG 측정관련 새로운 기술을 선도적으로 추진 할 필요성이 있으며, 또한 Shell사와의 국제협력의 일환으로 라만분석기 이용 LNG 성분 분석 연구를 수행하게 되었다. 한국가스공사가 수행한 본 연구는 국제적으로 연구되고 있는 관련 결과 등이 실제 한국가스공사 조건에서 맞는 지, 적용 가능한 지를 실제 현장조건에서 시험, 검증하는 것으로 향후 단순히 해외 사례가 성공적이었다고 하더라도 한국가스공사만의 자체 결과를 보유하는 것이 필수적이라 관련 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

2-1. 라만분석기에 의한 LNG 성분 분석 방법

라만 분석법은 1928년 인도 과학자 찬드라세카라 벵커타 라만 경(Sir Chandrasekhara Venkata Raman)이 파란색 빛을 투과 했을 때 초록색 빛깔을 띠는 빛이 산란되는 현상으로 발견하였으며, 물체에 단일 파장의 강한 빛을 쬔 때 입사광과 다른 파장의 스펙트럼이 관측되는 현상에서 특정 진동수의 분자 상태를 조사하는 방법이다. 기본적으로 적외선 분광법(FT-IR)과 같이 분자의 진동 스펙트럼을 측정하여 분자의 진동 구조를 연구하거나 물질의 정성 및 정량 분석을 위해 사용된다. 광원에서 발사한 빛이 시료에 주사되면 입사광의 에너지가 시료로 일부 전이되어 시료의 분자 진동 에너지를 변화시키고 이를 분광기와 검출기로 측정하는 원리이다. 라만 분석법은 적외선 분광법보다 먼저 태동하였지만, 원래 빛이 약한 라만 산란현상을 이용하였기 때문에 발전 속도가 느려 적외선 분광법만큼 많이 활용되지 못했는데 광원으로써 출력이 좋은 레이저의 출현과 함께 급속도로 발전하여 지금 여러 연구 분야에서 각광을 받고 있는 진동 분광학중의 하나이다.

라만분석기는 광학기기를 이용한 가스분석기로 가스 및 응축 상태 혼합물의 성분 정보를 제공하여 열량산출이 가능하다. 액체 상태로 LNG를 측정하기 때문에(가스분석기 샘플링 장치가 없고, 샘플 가스 이동도 없음) 전통적인 방식인 가스분석기로의 가스 이동도 없어 분석기 운영자와 서비스 기술자의 안전이 크게 향상된다. 기존 기화기/가스분석기 이용시 불확도의 대부분은 기화기의 안정적 운영에 기인한다. 라만분석기는 기화기/가스분석기 보다 열량 측정에 있어서 10~20 배 정도 낮은 불확도를 발생하는 것으로 알려져 있다. 즉 초저온 액체 상태로 LNG를 측정하는 것은 기화 과정과 관계된 불확도를 피하고, 보다 확실하게 LNG 전달 과정 중의 열량을 측정한다. 라만 신호를 전송하는 광케이블을 사용하기 때문에 샘플 지연 시간이 제거되고, 따라서 분석 결과는 측정 시점의 프로브에 의해 검출되는 샘플을 대표한다[4].

레이저 파장 선택에 의해 라만분석의 가능 여부가 판단되며 가장

널리 사용되는 것은 532 nm, 785 nm, 1064 nm이다. 분석하고자 하는 물질에 따라 입사광 파장 선택이 매우 중요하다.

라만분석기에서 사용하는 단파장의 크기가 줄어들수록 신호 강도(Intensity)가 강해서 좋을 것 같으나 라만분석 결과 각 단파장별 분석 결과가 상이하였다. 표준시료인 Cyclo hexane의 경우 785 nm 단파장을 사용하는 경우 1500 cm^{-1} 이하에서 피크가 강하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 따라서 LNG 조성 중 에탄(C_2H_6) 이상의 물질이 다수 관측되는 1500 cm^{-1} 에서 피크 강도가 센 785 nm 단파장 사용이 분석에 조금 더 수월할 것으로 판단되었다.

초기 한국가스공사는 Endress Hausen사의 532 nm를 입사광으로 사용하는 Optograf를 추천 받아 구매를 추진하였으나 유럽 가스연구그룹인 GERG의 대표적인 선도 기업이며 한국가스공사와 라만 분석기 실증 협력연구를 하고 있는 Shell사가 785 nm 입사광을 사용하는 RXN4가 LNG를 분석하는데 더욱 유리하다고 노하우를 전달하여 RXN4를 구매 추진하게 되었다. RXN4가 Optograf보다 더 유리한 점은 형광(fluorescence) 현상이 없는 것과 1500 cm^{-1} 이하에서 나타나는 조성 분석의 수월함이라고 판단되었다. 그리고 Optograf와 RXN4를 비교해 보면 열량 분석 정확도가 Optograf는 $\pm 10 \text{ BTU/scf}$ 이나 RXN4는 $\pm 3 \text{ BTU/scf}$ 로 분석 조건이나 환경을 떠나 열량분석 정확도가 RXN4가 더 높다고 알려져 있기도 하기 때문이다.

2-2. 가스분석기에 의한 LNG 성분 분석 방법

실제 현장 조건 하에서 라만분석기를 검증하기 위해 비교 대상으로, 기 검증되어 운영 중인 온라인 프로세스 가스분석기를 채택하였다. 기본적으로 라만분석기 및 온라인 프로세스 가스분석기는 측정 방식만 다를 뿐 동일한 천연가스 성분 분석기이다. 한국가스공사와 같은 천연가스 공급 회사에서는 측정된 개별 성분을 이용하여, 검증된 절차에 의해 천연가스 거래에 필요한 발열량을 포함한 주요 물성값(기준밀도, 압축계수 및 웨버지수 등)을 계산, 산출하고 있다.

검증된 절차란, 우리나라를 포함한 아시아, 유럽 등 국제표준화 기구(ISO)와 부합하는 표준을 준수하는 국가들의 경우 ISO 6976 (3rd Ed. 2016년) “Natural gas - Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe indices from composition”에서 제시하는 천연가스 개별 성분의 단위 물성값(물질량, 합성인자, 발열량 등)을 이용하여 거래에 필요한 물성값을 구하는 것을 의미한다[10].

2-3. 실험 장치

Fig. 2는 라만분석기의 대표적인 설치 방법 및 실제 현장에 설치된 라만분석기를 나타낸 것으로 취출식(Retractive interface) 방식을 통해 라만 프로브(Probe)를 삽입하였다.

비교 대상인 ABB사 온라인 가스분석기의 사양은 Table 1과 같으며, 전 세계적으로도 천연가스 분야에서 일반적으로 사용되는 온라인 가스분석기 사양으로, 전형적으로 천연가스 분석($\text{CH}_4 \sim \text{C}_6\text{H}_{14}$, N_2 및 CO_2)에 최적화된 분석기이다.

Table 2에서 보는 것과 같이 라만분석기 및 온라인 가스분석기로부터 각각 측정된 개별 성분들의 함량은 기기 특성에 따라 다소 다를 수 있지만 검증된 동일한 절차에 의해 이들 측정된 개별 성분들의 함량을 토대로 고위 체적 발열량(Vol HV or Superior CV), 웨버지수(Real Wobbe Index or Superior Wobbe) 등을 계산, 산출한다.

온라인 가스분석기의 경우, 추가로 비정규화 함(UnNormalized

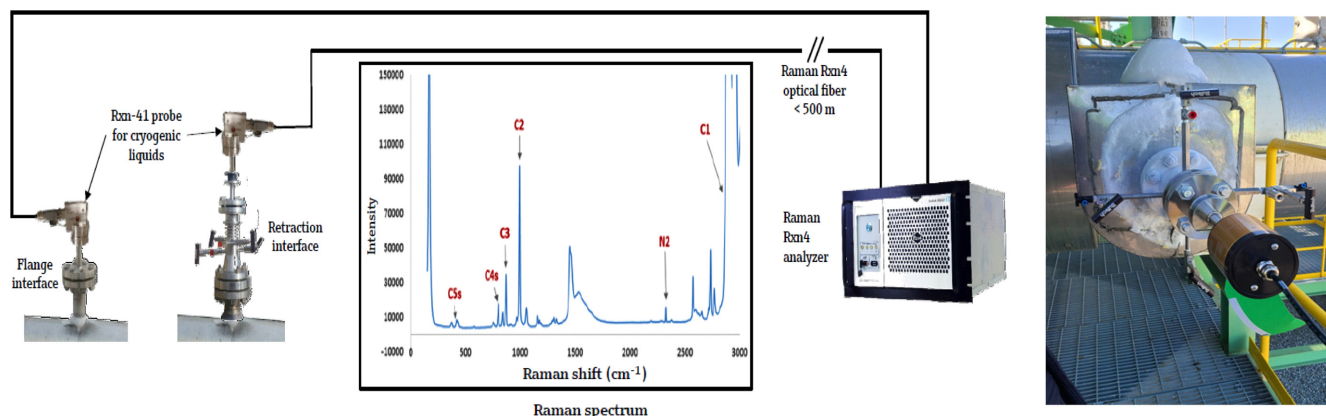


Fig. 2. Typical installation and actual field installation of Raman analyzer.

Table 1. ABB On-line gas chromatograph specification

Function	Contents
Detector	TCD (Thermal Conductivity Detector)
Columns	3 Micro Packed Columns
Composition	$\text{CH}_4 \sim \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{N}_2, \text{CO}_2$
Analysis time	5 minute analysis standard
Auto-calibration period	24 hour standard
Analysis method standard	ISO 6974
Properties calculation standard	ISO 6976
Physical properties	Components, calorific value, relative density, compressibility, etc.
Calorific value unit	$\text{MJ/Nm}^3, \text{kcal/Nm}^3$

Table 2. Examples of results analyzed from Raman analyzer and on-line gas chromatograph

(a) Analysis result from Raman analyzer											
Date/Time	Methane (mole%)	Ethane (mole%)	Propane (mole%)	Isobutane (mole%)	Butane (mole%)	Isopentane (mole%)	Pentane (mole%)	Nitrogen (mole%)	Vol HV (MJ/m ³)	Wobbe Index (MJ/m ³)	Signal Strength
21.02.27 0:11	92.8809	5.4334	1.1116	0.2043	0.2543	0.0000	0.0023	0.1132	42.5446	54.9496	55.857
21.02.27 0:21	92.8927	5.4220	1.1091	0.2012	0.2525	0.0002	0.0016	0.1208	42.5315	54.9388	55.967
21.02.27 0:32	92.8914	5.4173	1.1075	0.2018	0.2535	0.0000	0.0013	0.1272	42.5275	54.9334	56.030
21.02.27 0:42	92.8605	5.4439	1.1132	0.2016	0.2532	0.0000	0.0058	0.1218	42.5460	54.9461	56.024
21.02.27 0:53	92.9210	5.4041	1.1031	0.1997	0.2507	0.0000	0.0016	0.1197	42.5198	54.9328	56.046
21.02.27 1:03	92.8870	5.4277	1.1084	0.2037	0.2524	0.0000	0.0040	0.1167	42.5394	54.9450	56.082
21.02.27 1:13	92.8747	5.4327	1.1098	0.2025	0.2537	0.0000	0.0041	0.1224	42.5396	54.9424	56.070
21.02.27 1:23	92.8906	5.4205	1.1082	0.2034	0.2512	0.0000	0.0039	0.1223	42.5332	54.9389	56.070
21.02.27 1:34	92.8300	5.4492	1.1161	0.2072	0.2532	0.0000	0.0058	0.1385	42.5476	54.9388	56.019
21.02.27 1:45	92.8934	5.4188	1.1120	0.2035	0.2527	0.0000	0.0017	0.1180	42.5356	54.9423	55.855
Average	92.8822	5.4270	1.1099	0.2029	0.2527	0.0000	0.0032	0.1221	42.5365	54.9408	-

(b) Analysis result from On-line gas chromatograph (ABB)											
Date/Time	C1 (mole%)	C2 (mole%)	C3 (mole%)	IC4 (mole%)	NC4 (mole%)	IC5 (mole%)	NC5 (mole%)	N2 (mole%)	Superior CV (MJ/m ³)	Superior Wobbe (MJ/m ³)	UnNormalized Total (mole%)
21.2.28 21:00:17	94.3989	4.0539	1.0213	0.1714	0.2386	0.0078	0.0032	0.1049	42.0481	54.6747	99.9552
21.2.28 21:05:34	94.4020	4.0517	1.0207	0.1713	0.2389	0.0077	0.0031	0.1047	42.0469	54.6742	100.0042
21.2.28 21:10:51	94.4017	4.0526	1.0207	0.1712	0.2385	0.0076	0.0030	0.1047	42.0466	54.6740	99.9863
21.2.28 21:16:08	94.4002	4.0530	1.0211	0.1715	0.2387	0.0076	0.0031	0.1048	42.0475	54.6745	99.9561
21.2.28 21:21:25	94.4014	4.0522	1.0210	0.1711	0.2385	0.0076	0.0033	0.1049	42.0468	54.6740	99.9739
21.2.28 21:26:42	94.3999	4.0535	1.0211	0.1714	0.2383	0.0077	0.0032	0.1048	42.0475	54.6745	99.9695
21.2.28 21:31:59	94.3995	4.0537	1.0211	0.1714	0.2387	0.0077	0.0030	0.1049	42.0476	54.6744	99.9695
21.2.28 21:37:16	94.4025	4.0517	1.0207	0.1714	0.2385	0.0077	0.0031	0.1044	42.0468	54.6743	100.0131
21.2.28 21:42:33	94.4017	4.0525	1.0208	0.1712	0.2386	0.0077	0.0033	0.1043	42.0474	54.6746	99.9899
21.2.28 21:47:50	94.4019	4.0519	1.0207	0.1713	0.2386	0.0077	0.0031	0.1046	42.0470	54.6742	99.9948
Average	94.4010	4.0527	1.0209	0.1713	0.2386	0.0077	0.0031	0.1047	42.0472	54.6743	-

Total)이라는 별도의 출력값을 통해 실시간으로 가스분석기의 정상 유무를 확인할 수 있는데, 일반적으로 비정규화 합이(99~101) mole% 이내면 기본적으로 가스분석기 자체는 문제가 없는 것으로 판단한다. 라만분석기의 측정결과 검증 시 온라인 가스분석기가 비정규화 합 기준을 만족하는 데이터만을 사용하였다.

라만분석기와 온라인 가스분석기의 측정시간이 달라, 직접적인 비교는 가능하지 않지만, 각각의 기기로부터 측정된 개별 성분들의 함량, 이들로부터 최종적으로 산출된 고위 체적 발열량 및 웨버지수는 해당 시간동안 매우 안정적인 값들을 보이는 것을 알 수 있다.

온라인 가스분석기 뿐만 아니라 라만분석기도 프로그램 내부적으로 사용자 설정을 통해 발열량 및 웨버지수 외에도 이상가스 발열량(Ideal CV), 상대밀도(Relative Density), 압축계수(Compressibility), 기준밀도(Reference Density) 등 추가 물성값을 산출할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 라만분석기 기본 성능 평가

현장 조건하에서 실증 수행 전, 입고 과정에서부터 현장 설치 과정까지 라만분석기의 기본 성능 평가가 수행되었다. 기본적인 시각적 치수 검사 후, 기계적/전기적인 하드웨어 연결 확인, 분석 소프트웨어의 성능 확인 등이 수행되었다.

실제 운영 중인 LNG 배관에, 취출식 장치(Retractable kit)를 통

해 배관 내의 LNG를 외부로 방출하지 않고도 단순히 배관 전, 후단의 밸브만 잠근 상태에서 라만 프로브를 삽입, 설치할 수 있다. 프로브 설치 후 교정 장치(Calibration kit)를 통해 Spectrograph Wavelength, Intensity, Laser Wavelength, Verification을 통해 모두 문제없음을 확인하였다.

테스트 스펙트럼은 Cyclohexane의 피크로 확인하였는데 Cyclohexane으로 확인하는 이유는 Cyclohexane의 해당 스펙트럼 범위는 (100~3400) cm^{-1} 인데 Cyclohexane의 methylene의 진동수가 384 cm^{-1} 로 매우 낮아 이것을 검출할 수 있는 장치라면 성능이 우수하다고 판단 가능하기 때문이다[11].

이후, LNG 배관에 삽입된 라만분석기를 통하여 LNG 성분 분석 결과를 얻었다. 그 결과 2900 cm^{-1} 부근에서 천연가스 주 성분인 CH_4 피크를 확인하였다.

별도로 국내 전문기관인 라만연구소를 통해 한국가스공사에서 분석한 LNG 라만분석 결과를 재확인 하였다[12]. 저장된 데이터를 기반으로 라만연구소에서 사용하는 프로그램으로 확인한 결과 한국가스공사에서 얻은 라만분석 그래프와 동일한 그래프(2906 cm^{-1} 메탄 피크)를 확인하였다.

Fig. 3의 성분별로 좀 더 자세히 표시한 그래프에서 각 성분의 결과를 확인해보면 메탄의 경우에는 94.61 mole%~94.72 mole%, 0.1% 범위에서 함량 변동을 보였다. 에탄의 경우, 3.85 mole%~3.95 mole%, 0.1% 이내에서 함량 변동을 보였고, 프로판 성분의 함량

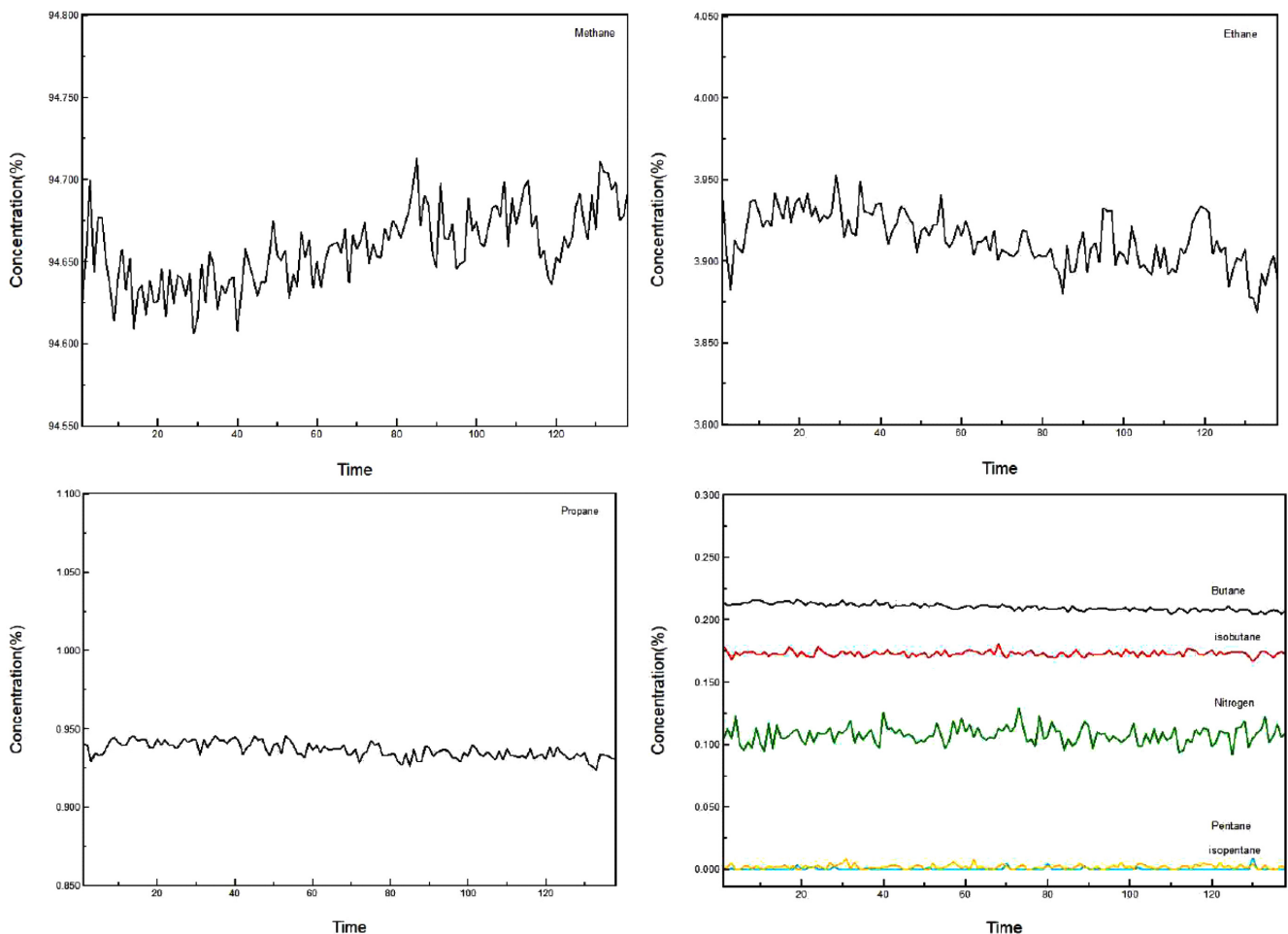


Fig. 3. Changes in LNG components confirmed through a separate program.

변화는 0.025% 이내에서 보였으며 미량의 LNG 조성인 부탄, 펜탄 및 질소는 변동이 미비하거나 0.05% 이내의 변동을 보였다. 이로써, 라만분석기로 LNG 성분 분석 결과, 값이 안정적이라는 것을 확인하였고 라만분석기가 안정적인 상태로 LNG를 분석함을 입증하였다.

3-2. 라만분석기 측정 결과

라만분석기 분석 결과의 정확도 확인을 위해 비교 대상으로 선정된 것은 동일 지역에 기 설치되어 운영 중인 ABB社(NGC 8206) 온라인 가스분석기이다. 공급 계통상으로 라만분석기가 설치된 LNG 배관 이후에 기화기를 거쳐 기화된 가스 상태의 천연가스 배관에 설치된 가스분석기로, 라만분석기와 가스분석기 사이에 별도의 인입 및 인출 배관이 없기 때문에 단지 액상(Liquid Phase) 및 기상(Gas Phase) 차이만 있을 뿐 동일한 천연가스이다. 따라서 시간상의 차이만 있을 뿐 라만분석기가 정확하다면 온라인 가스분석기인 ABB社 가스분석기 분석 결과값과 동일한 값을 보일 것이다.

별도로 ABB社 가스분석기는 한국가스공사의 사내 절차(계량설비 운영지침서)에 의거, 가스분석기의 정확도 유지 관리를 위해, 년 1회 국가공인 KOLAS 시험기관과의 비교시험을 통해 적정성을 확인하고 있다[13].

정확도 확인을 위해서 분석을 통해 최종 산출된 발열량 값을 비교하였다. 한국가스공사와 같이 천연가스를 공급하는 회사의 경우, 수요처와의 최종 거래 단위가 발열량이기 때문에 천연가스 개별 성분도 중요하지만 최종적으로 산출되는 발열량 값이 더욱 더 중요하다. 전 세계적으로도 최종 산출된 발열량 비교를 통해 가스분석기(라만분석기 포함)의 정확도를 검증하고 있다.

Fig. 4에 보듯이 라만분석기 분석 결과는 기 검증된 온라인 가스분석기 결과와 동일한 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 라만분석기가

설치된 이후 안정된 상태로 데이터 확보 기간이 약 한달(‘21.12.7~12.31 기간) 정도로, 해당 기간 중 급격한 가스 변동의 경향을 확인할 수 있었으며, 라만분석기도 이러한 급격한 가스 변동에 잘 반응하여 정확한 발열량 값을 산출하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 5는 구체적으로 해당 기간 라만분석기와 온라인 가스분석기와의 발열량 차이를 상대 오차로 도시한 것이다. 발열량 차이는 약 $\pm 0.1 \text{ MJ/m}^3$ ($\approx 24 \text{ kcal/m}^3$) 전, 후였으며 상대 오차로는 $\pm 0.2\%$ 이내 차이를 나타내는 것을 볼 수 있다. 발열량 차이는 제작사에서 제시하는 정확도 기준($\pm 3 \text{ BTU/SCF} = \pm 0.118 \text{ MJ/m}^3$)을 만족하고 있다.

또한 상대 오차의 경우, 관련 표준 및 문헌에서 가스분석기의 신뢰성을 확인할 수 있는 수치로 0.2% 이내를 제시하고 있으며, 한국가스공사의 사내 기준(국가공인 KOLAS 시험기관의 측정 발열량 값 대비 시험 대상 가스분석기의 열량 측정값 차이가 $\pm 0.2\%$ 이하여 함)에서 관리하고 있는 수치이기도 하다[7,14]. 일부 $\pm 0.2\%$ 를 초과하는 기간도 볼 수 있는데 이 경우 데이터를 상세히 분석해 보면 공급가스 조성 변동에 따라 라만분석기는 즉시 발열량 변동을 감지하여 산출하는 반면, 온라인 가스분석기는 상대적으로 시간이 지연된 발열량을 산출함에 따라 오차가 커지는 것을 알 수 있었다.

즉 공급가스 조성이 변동이 없는 경우 발열량 오차는 $\pm 0.2\%$ 이내였지만, 공급가스의 발열량이 급격하게 커지거나 작아지는 경우, 기기 특성에 따라 발열량 오차는 $\pm 0.2\%$ 를 초과하는 것을 알 수 있었다.

3-3. 라만분석기 측정 결과 검증

라만분석기로부터 측정된 천연가스 분석 데이터 및 이로부터 계산된 주요 물성(발열량, 기준밀도 등)의 정확도 검증을 위해 몇 가지 방법이 제안된다.

전 세계적으로도 라만분석기가 아직까지 거래용에 직접적으로

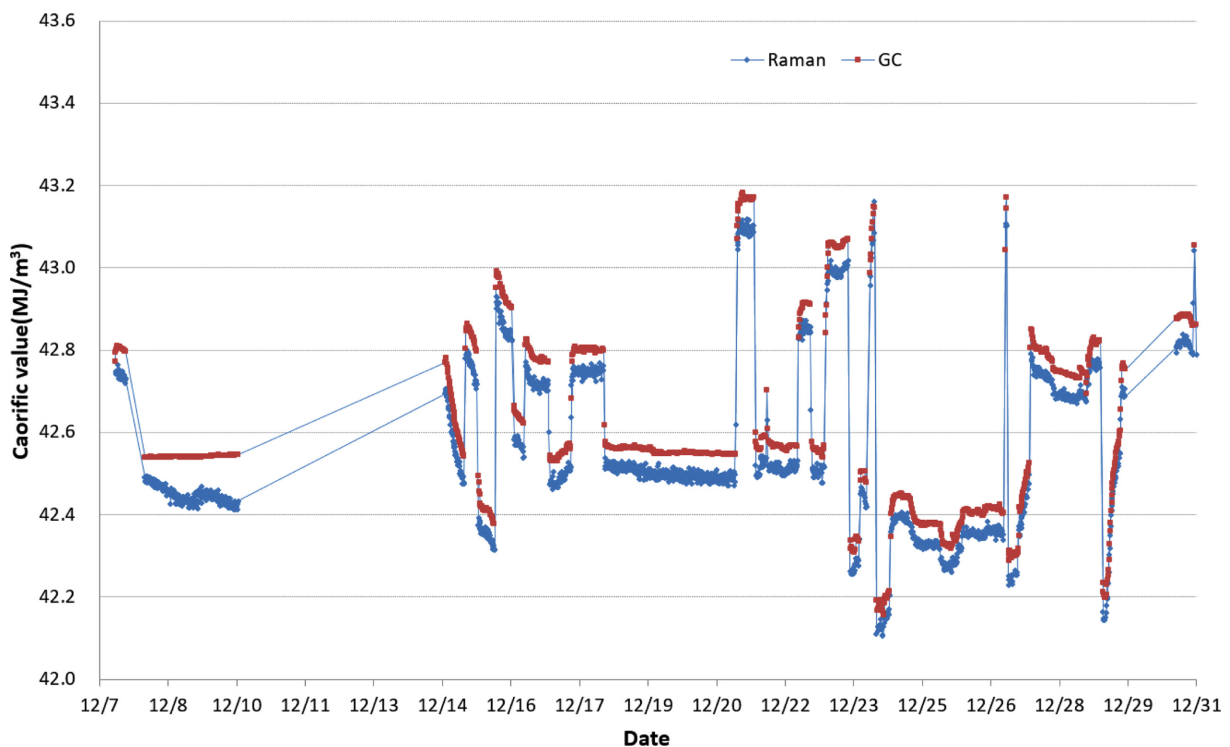


Fig. 4. Calorific value comparison (Raman vs GC).

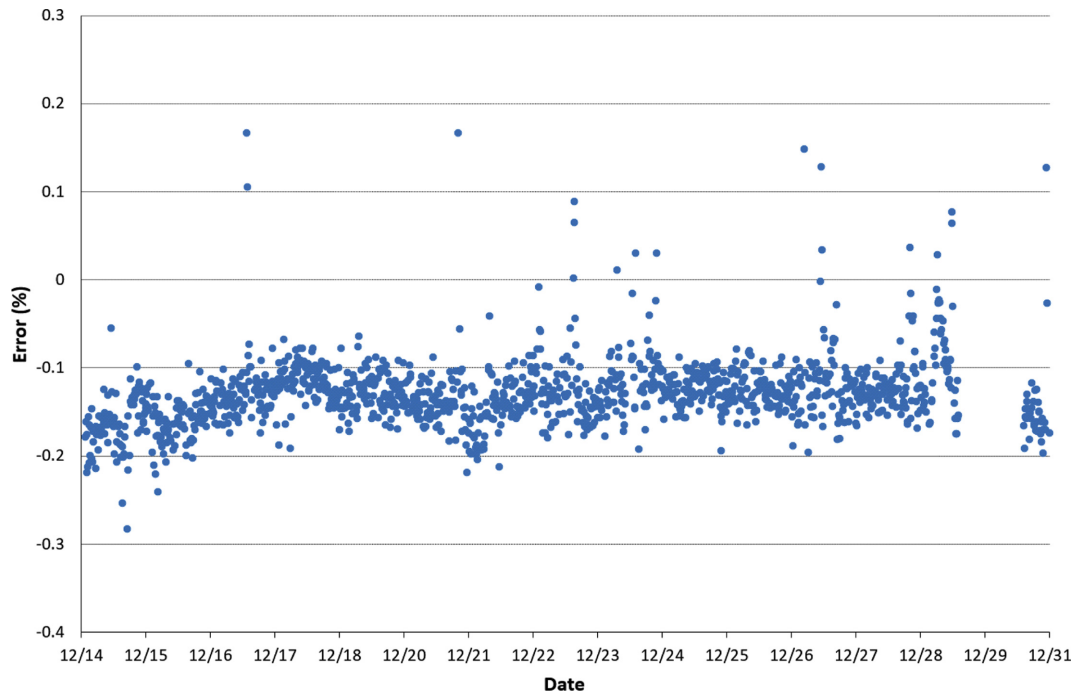


Fig. 5. Calorific value error comparison (Raman vs GC).

사용되지 않기 때문에 명확하게 구체적인 검증 방안이 없지만 관련 된 국제 표준 및 Shell社 기준을 적용하였다.

1) ASTM D7940-14 표준의 기준 적용[15]

2) 라만분석기 비교 시험 중인 Shell社의 판단 기준 적용

위에서 언급한 2가지의 검증 방안에는 개별 성분의 함량 비교 또는 최종적으로 발열량 비교 등으로 제시되어 있다. 한국가스공사와 같은 천연가스 공급 회사 입장에서 최종적으로 거래의 기준이 되는 발열량으로 비교하는 것이 전 세계적으로도 가장 일반적인 방법이다.

3-3-1. ASTM D7940-14 표준의 기준 적용

라만분석기에 의한 LNG 분석에 관해 구체적인 표준으로 ASTM D7940이 2014년에 제정되었다. 표준 명칭은 “Standard Practice for Analysis of Liquid Natural Gas (LNG) by Fiber-Coupled Raman Spectroscopy”로 현재까지는 LNG 분야에 적용할 수 있는 유일한 표준이다.

이 표준의 적용범위는 성분으로 보면 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $\text{neo-C}_5\text{H}_{12}$, N_2 및 CO_2 까지이며, 또한 라만분석기로부터 분석된 데이터의 정밀도(Precision)와 정확도(Accuracy)에 대해 언급하고 있다.

정밀도의 경우 반복성(Repeatability) 및 재현성(Reproducibility)으로 분리하여, 반복성의 경우 구체적으로 해당 표준에 언급된 것처럼 개별 성분에 대한 반복성 만족 기준을 제시하고 있다.

발열량의 반복성은 0.05%(상대표준편차 = RSD, 95% 신뢰도, $k=2$)로 규정하고 있으며, 이 수치를 초과하면 데이터의 신뢰성을 의심할 필요가 있다고 언급하고 있다.

정확도의 경우, 비교 대상으로 LNG 표준물질 또는 가스분석기(On-line Process GC 또는 Off-line Laboratory GC)와의 비교 분석을 제안하고 있으며, 구체적으로 기준 수치는 제시하지 않았다.

이 표준에서 제시하는 정밀도 기준에 맞추어 라만분석기 분석 결

과가 만족하는지를 확인하기 위해 Table 3에 제시된 것처럼 2021년 2월~3월 데이터(21/2/11~21/3/23)를 이용하였다.

Table 3에서 Mean*으로 나타난 것은 총 측정일의 물성(천연가스 성분 및 체적 발열량) 평균을 의미한다. Repeatability Mean**으로 나타난 것은 일별로 나타난 각 물성값의 표준편차를 평균한 값들로 이 값들과 ASTM D7940에서 제시하는 각 성분별 기준 값과 비교하면 모두 기준 이하로 만족하는 것을 볼 수 있다.

발열량도 앞에서 언급한 것처럼 상대표준편차(%)로 평가하고 있어 계산된 값($0.024\% = (0.010/42.460) \times 100$)도 ASTM D7940에서 제시하는 발열량 기준(0.05%) 이하로 만족하는 것을 볼 수 있다. 따라서 라만분석기에 의한 최종 분석값의 신뢰성은 확보된 것을 알 수 있다.

별도로 비교 대상으로 삼은 온라인 가스분석기의 분석 결과가 만족하는지를 확인하기 위해 Table 4에 제시된 것처럼 비슷한 시기의 2021년 2월~3월 데이터(21/2/13~21/3/28)를 이용하였다. 국제 LNG 수입자 그룹의 LNG Custody Transfer Handbook에서 제시하는 가스분석기의 발열량 반복도에 관한 기준값(0.04%)과 비교 시, 온라인 가스분석기의 발열량 반복도(0.0061%)가 만족하는 것을 볼 수 있어 온라인 가스분석기에 의한 최종 분석값의 신뢰성도 확보된 것을 알 수 있다[5].

3-3-2. 라만분석기 비교 시험 중인 Shell社의 판단 기준 적용

오래 전부터 라만분석기를 실제 LNG 거래용으로 적용하기 위해, 세계적인 에너지 기업인 Shell社는 주요 LNG 생산기지 및 수출기지에 라만분석기를 설치하여 검증 중이며, 검증 데이터를 토대로 기존의 라만분석기를 업그레이드하는데 제작사에 많은 도움을 주고 있다. 비교 시험 중 대표적인 것이 벨기에 Fluxys社 LNG 기지(Zeebrugge)에서 수행되는 것으로 이 비교 시험은 유럽 가스연구그룹인 GERG 주관의 LNG 관련 신기술 개발 프로젝트의 일환이다[7].

Table 3. Repeatability data for the Raman analyzer against ASTM D7940-14 performance limits

Test Date	CH ₄ (mole%)	C ₂ H ₆ (mole%)	C ₃ H ₈ (mole%)	i-C ₄ H ₁₀ (mole%)	n-C ₄ H ₁₀ (mole%)	i-C ₅ H ₁₂ (mole%)	n-C ₅ H ₁₂ (mole%)	N ₂ (mole%)	GHV_v (MJ/Nm ³)	GHV_v mv(%)
2021/02/11	0.031	0.024	0.005	0.003	0.002	0.005	0.002	0.012	0.012	0.029
2021/02/12	0.027	0.023	0.005	0.003	0.002	0.006	0.003	0.011	0.012	0.028
2021/02/14	0.030	0.025	0.005	0.003	0.003	0.005	0.003	0.012	0.012	0.029
2021/02/20	0.025	0.020	0.004	0.003	0.002	0.005	0.002	0.009	0.010	0.025
2021/02/27	0.021	0.016	0.005	0.002	0.002	0.000	0.002	0.007	0.010	0.024
2021/02/28	0.030	0.021	0.006	0.002	0.002	0.001	0.002	0.006	0.013	0.030
2021/03/01	0.023	0.016	0.005	0.002	0.003	0.001	0.002	0.007	0.010	0.024
2021/03/07	0.022	0.017	0.003	0.001	0.002	0.000	0.001	0.004	0.009	0.020
2021/03/08	0.027	0.020	0.005	0.002	0.002	0.001	0.001	0.006	0.011	0.025
2021/03/09	0.016	0.014	0.004	0.002	0.001	0.000	0.001	0.008	0.007	0.018
2021/03/10	0.022	0.015	0.005	0.003	0.002	0.002	0.002	0.009	0.010	0.023
2021/03/11	0.027	0.020	0.006	0.003	0.002	0.002	0.002	0.010	0.011	0.026
2021/03/13	0.024	0.016	0.005	0.003	0.002	0.003	0.002	0.012	0.010	0.022
2021/03/18	0.030	0.018	0.008	0.003	0.003	0.002	0.002	0.007	0.015	0.035
2021/03/19	0.021	0.014	0.005	0.002	0.002	0.001	0.002	0.005	0.010	0.022
2021/03/20	0.024	0.016	0.006	0.002	0.002	0.001	0.002	0.006	0.011	0.025
2021/03/21	0.016	0.015	0.003	0.002	0.002	0.000	0.001	0.005	0.006	0.015
2021/03/23	0.018	0.011	0.005	0.001	0.002	0.000	0.001	0.005	0.008	0.018
Mean*	93.106	5.202	1.102	0.229	0.227	0.001	0.002	0.132	42.460	-
Repeatability Mean**	0.024	0.018	0.005	0.002	0.002	0.002	0.002	0.008	0.010	0.024****
Repeatability Standard***	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01	0.006	0.006	0.01	-	0.05

*The mean properties (composition of natural gas and volumetric heating value) of all measurement dates

**The mean repeatability (standard deviation) of all measurement dates

***The repeatability criteria specified by ASTM D7940-14

****The relative standard deviation (RSD, %) = The repeatability (standard deviation) of volumetric heating value (GHV_v) divided by the mean volumetric heating value

Table 4. Repeatability data for the GC against GIIGNL performance limits

Test Date	CH ₄ (mole%)	C ₂ H ₆ (mole%)	C ₃ H ₈ (mole%)	i-C ₄ H ₁₀ (mole%)	n-C ₄ H ₁₀ (mole%)	i-C ₅ H ₁₂ (mole%)	n-C ₅ H ₁₂ (mole%)	N ₂ (mole%)	GHV_v (MJ/Nm ³)	GHV_v mv(%)	GHV_m (MJ/kg)	GHV_m mv(%)
2021/02/13	0.0076	0.0036	0.0032	0.0010	0.0011	0.0001	0.0001	0.0004	0.0046	0.0110	0.0007	0.0012
2021/02/14	0.0113	0.0037	0.0053	0.0016	0.0015	0.0001	0.0001	0.0002	0.0069	0.0163	0.0014	0.0025
2021/02/15	0.0049	0.0040	0.0023	0.0009	0.0009	0.0004	0.0008	0.0008	0.0030	0.0071	0.0008	0.0015
2021/02/16	0.0088	0.0057	0.0028	0.0008	0.0012	0.0006	0.0008	0.0020	0.0032	0.0077	0.0025	0.0045
2021/02/24	0.1318	0.0558	0.0524	0.0086	0.0139	0.0011	0.0004	0.0038	0.0671	0.1570	0.0163	0.0297
2021/02/25	0.1515	0.0340	0.0884	0.0155	0.0218	0.0006	0.0002	0.0029	0.0954	0.2229	0.0181	0.0330
2021/02/26	0.0716	0.0290	0.0292	0.0050	0.0075	0.0002	0.0001	0.0012	0.0375	0.0876	0.0082	0.0149
2021/03/13	0.0016	0.0031	0.0007	0.0006	0.0004	0.0001	0.0001	0.0007	0.0006	0.0014	0.0008	0.0014
2021/03/14	0.0115	0.0044	0.0029	0.0016	0.0012	0.0003	0.0001	0.0015	0.0052	0.0121	0.0025	0.0046
2021/03/15	0.0124	0.0045	0.0044	0.0015	0.0016	0.0003	0.0001	0.0013	0.0062	0.0147	0.0025	0.0045
2021/03/16	0.0126	0.0070	0.0031	0.0009	0.0011	0.0003	0.0002	0.0009	0.0055	0.0129	0.0019	0.0034
2021/03/17	0.0099	0.0041	0.0041	0.0006	0.0012	0.0002	0.0001	0.0008	0.0049	0.0114	0.0018	0.0032
2021/03/18	0.0128	0.0074	0.0043	0.0004	0.0012	0.0002	0.0001	0.0003	0.0060	0.0140	0.0014	0.0026
2021/03/19	0.0064	0.0043	0.0016	0.0002	0.0005	0.0001	0.0001	0.0002	0.0027	0.0063	0.0007	0.0012
2021/03/21	0.0110	0.0061	0.0038	0.0005	0.0011	0.0004	0.0005	0.0007	0.0052	0.0123	0.0014	0.0026
2021/03/22	0.0081	0.0057	0.0017	0.0003	0.0007	0.0002	0.0002	0.0005	0.0029	0.0069	0.0011	0.0020
2021/03/23	0.0103	0.0118	0.0023	0.0009	0.0004	0.0001	0.0001	0.0016	0.0014	0.0032	0.0016	0.0030
2021/03/24	0.0118	0.0124	0.0017	0.0006	0.0003	0.0001	0.0001	0.0014	0.0021	0.0049	0.0017	0.0031
2021/03/25	0.0036	0.0039	0.0014	0.0004	0.0004	0.0001	0.0001	0.0006	0.0014	0.0032	0.0006	0.0010
2021/03/28	0.0092	0.0056	0.0014	0.0013	0.0008	0.0002	0.0002	0.0005	0.0040	0.0094	0.0013	0.0023
Mean*	92.7733	5.4525	1.1281	0.2059	0.2492	0.0110	0.0035	0.1765	42.5507	-	54.8278	-
Repeatability Mean**	0.0254	0.0108	0.0109	0.0022	0.0029	0.0003	0.0002	0.0011	0.0133	0.0311	0.0034	0.0061****
Uncertainty Standard***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04

*The mean properties (composition of natural gas and volumetric/mass heating value) of all measurement dates

**The mean repeatability (standard deviation) of all measurement dates

***The standard uncertainty criteria (k=1) specified by GIIGNL Custody Transfer Handbook

****The relative standard uncertainty (%) = The repeatability (standard deviation) of mass heating value (GHV_m) divided by the mean mass heating value

Table 5. Verification result of Raman analyzer (KOGAS & Shell)

Date/Time	KOGAS (2021.2.27)			SHELL (2020.6.5)			ASTM D7940-14	
	AVG	StDev	RSD	AVG	StDev	RSD	StDev limit	k=2
Signal Strength	55.8669			50.7740				
Methane(mole%)	93.0609	0.0212	0.0228	93.3684	0.0181	0.0194	0.03	0.06
Ethane(mole%)	5.2723	0.0162	0.3071	6.2592	0.0187	0.2987	0.03	0.06
Propane(mole%)	1.0978	0.0050	0.4544	0.0489	0.0010	2.1265	0.03	0.06
Isobutane(mole%)	0.2009	0.0016	0.8017	0.0024	0.0008	33.607	0.01	0.02
Butane(mole%)	0.2505	0.0016	0.6369	0.0000	0.0000	0.0000	0.01	0.02
Isopentane(mole%)	0.0001	0.0004	519.433	0.0000	0.0000	0.0000	0.006	0.012
Pentane(mole%)	0.0031	0.0019	59.816	0.0002	0.0003	148.959	0.006	0.012
Nitrogen(mole%)	0.1145	0.0068	5.9124	0.3140	0.0045	1.4241	0.01	0.02
Wobbe Index(MJ/m ³)	54.9143	0.0078	0.0142	50.5485	0.0053	0.0104	RSD	
Vol GHV(MJ/m ³)	42.4816	0.0103	0.0243	38.7815	0.0062	0.0159	0.025%	0.05%

GERG 홈페이지에도 소개된 이 프로젝트는 1단계 시험을 통해 라만분석기 성능에 대한 긍정적인 결과를 확인하였고, 기존 기화기/가스분석기 시스템과 비교 시 라만분석기 분석 결과가 보다 안정적이고 반복성이 좋은 데이터를 산출하는 것을 입증하였다고 언급하고 있다. 이 프로젝트는 2021년 12월에 종료되는 2단계 시험을 통해 최종 평가 결과가 발표되었다.

한국가스공사에서 수행한 라만분석기 검증 연구 관련하여 Shell社와는 기존의 기술적 협력관계를 통해, Shell社로부터 비교 시험 데이터와 검증 결과를 제공 받았는데 Shell社의 경우도 ASTM D7940-14 표준 기준을 적용하여 결과 데이터 검증을 수행하였다.

Table 5에 한국가스공사 및 Shell社 데이터 검증 결과와, ASTM D7940-14 표준 기준을 정리하였다.

결과를 보면 해당 규격의 반복성 기준을 개별 성분(StDev) 뿐만 아니라 발열량(RSD ; Relative Standard Deviation)도 모두 만족하는 것을 볼 수 있었다.

참고로 Shell社에서 비교 시험 중인 라만분석기도 한국가스공사와 동일하게 Endress Hauser社가 제작한 LNG용 라만분석기이다.

4. 결 론

본 연구는 한국가스공사의 LNG 인수기지에 라만분석기를 설치하여 측정된 LNG 성분 및 발열량을, 기존 검증되어 운영 중인 가스분석기에 의해 측정된 성분 및 발열량과 비교 분석한 것으로 시험결과에 대한 결론은 다음과 같다.

현장 시험 전 사전에 라만분석기의 기본 성능을 자체 및 외부와의 비교 평가 결과, 안정적으로 LNG 성분 분석이 이루어짐을 확인하였다.

현장 시험 과정에는 실시간으로 가스분석기 분석 결과와 라만분석기 결과를 비교 분석하여 LNG 흐름상 오차 발생 가능성, 기기 성능 자체가 가지는 한계를 파악해 보았다.

시험 결과 라만분석기는 매우 빠르고 안정되게 LNG 성분 및 발열량을 측정하였으며, LNG 거래의 기준이 되는 발열량을 기존 가스분석기 결과값과 비교시에도 적정 오차 기준 내에 있는 것을 확인하였다. 추가적으로 본 연구를 통해 얻은 측정 결과는 관련 표준 (ASTM D7940-14)의 정확도 기준을 만족하였고, 국외 대규모 실증 사례와의 비교 시에도 유사한 결과를 산출하였다.

감 사

본 연구를 수행함에 있어, 천연가스의 안전하고 안정적인 공급 업무 수행 중에도 별도로 라만분석기 현장 실증 연구에 많은 도움을 주신, 한국가스공사의 윤상현 부장님, 그리고 황인범, 김병구, 최원일, 방상훈 차장님들에게 감사의 인사를 드립니다.

References

1. Shell LNG Outlook 2023(2023).
2. Gas Insight, International LNG Market Assessment in 2022, KOGAS Research Institute of Economics & Management(2023).
3. GIIGNL, Annual Report 2023 Ed, GIIGNL(2023).
4. Prasanth S., Scott S., and Dandee B., Measurement of Success, LNG Industry(2020).
5. GIIGNL, LNG Custody transfer handbook 6th Ed, GIIGNL(2021).
6. ISO 8943, Refrigerated light hydrocarbons fluids – Sampling of liquefied natural gas – Continuous and intermittent methods, International Organization for Standardization(2007).
7. Martin, V., GERG performance evaluation on a Raman application against LNG custody transfer limits, GERG(2021).
8. GERG(The European Gas Research Group) Home Page, Projects/LNG/Raman method for determination and measurement of LNG composition(2022).
9. Scott, S. and Martin, V., Raman method for custody transfer measurement of LNG, Endress Hauser(2022).
10. ISO 6976, Natural gas - Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe indices from composition, 3rd Ed, International Organization for Standardization(2016).
11. Foil, A. M. and Helen, R. G., The infrared and Raman spectra of cyclohexane and cyclohexane-d12, Mellon Institute, vol. 20, issue 10, 1517-1530(1964).
12. Choi, M. K., Understanding Raman spectroscopy in LNG analysis, Raman Research Institute(2021).
13. Ju, W. S., Lee, K. J., Go, Y. J., Mo, Y. G., Lee, S. H. and Kim, Y. C., Demonstration for LNG Quality Analysis using Raman Spectroscopy, KOGAS Report(2022).
14. ISO/TR 147496, Natural gas – Online gas chromatograph for upstream area, 1st Ed, International Organization for Standard-

ization(2016).

15. ASTM D7940-14, Standard Practice for Analysis of Liquid Natural Gas (LNG) by Fiber-Coupled Raman Spectroscopy, American Society for Testing Materials(2014).

Authors

Kang-Jin Lee: Chief Researcher, Research Institute, Korea Gas Corporation, 950 Incheonsinhang-Daero, Yeonsu-Gu, Incheon, 21993, Korea; kjlee@kogas.or.kr

Woo-Sung Ju: Principal Researcher, Research Institute, Korea Gas Corporation, 950 Incheonsinhang-Daero, Yeonsu-Gu, Incheon, 21993, Korea; wsju@kogas.or.kr

Yoo-Jin Go: Senior Researcher, Research Institute, Korea Gas Corporation, 950 Incheonsinhang-Daero, Yeonsu-Gu, Incheon, 21993, Korea; ujingo@kogas.or.kr

Yong-Gi Mo: Principal Researcher, Research Institute, Korea Gas Corporation, 950 Incheonsinhang-Daero, Yeonsu-Gu, Incheon, 21993, Korea; ygmo@kogas.or.kr

Seung-Ho Lee: Principal Researcher, Research Institute, Korea Gas Corporation, 950 Incheonsinhang-Daero, Yeonsu-Gu, Incheon, 21993, Korea; seungho.lee@kogas.or.kr

Yoeung-Chul Kim: ex Chief Researcher, Research Institute, Korea Gas Corporation, 950 Incheonsinhang-Daero, Yeonsu-Gu, Incheon, 21993, Korea; yckim@kogas.or.kr