Journal of Radiation Industry 5 (4) : 317~323 (2011)

방사성동위원소를 이용한 정유설비 내 촉매유동 특성 및 수직밀도 분포 측정

문진호 · 김종범 · 박장근 · 정성희*

한국원자력연구원 동위원소이용기술개발부

Measurement of the Flow Characteristics and Vertical Density Profile of Catalyst in RFCCU by Radioisotope

Jinho Moon, Jong Bum Kim, Jang Guen Park and Sung-Hee Jung*

Radioisotope Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

Abstract - Radioisotopes have been widely used throughout industry to optimize processes, solve problems and improve product quality. A gamma scanning technique using radiation via sealed source (Co-60) was carried out in order to investigate vertical density profile of catalyst regenerator of RFCCU. Also through the radiotracer experiments, the flow characteristics of catalyst was measured. The catalyst samples were irradiated with neutron in HANARO reactor to produce lanthanum-140 to be used as radiotracer for tracing the catalyst itself in catalyst regenerator of RFCCU. The radiotracer was monitored around the catalyst regenerator using collimated NaI scintillation detectors. The results of the experiments were used to diagnose the performance of the RFCCU.

Key words : Radiotracer, RFCCU, HANARO Reactor, Lanthanum-140

서 론

방사성동위원소는 유전 및 자원 탐사, 정유 및 석유화학 산업 시설의 진단에 널리 사용되고 있다 (Hjertaker *et al*. 2001). 국내의 경우 비록 유전을 보유하고 있지 않으나 국가 경제력 대비 거대한 정유 및 석유화학산업을 보유하고 있다. 국내 석유화학산업은 2007년도 기준 세계 5위 (에틸렌 생산규모)에 이르고 있으며, 관련 석유화학 제품은 수출 200억 달러를 넘어서면서 국내 수출상품 5위에 기록되고 있으며 산업규모 또한 빠른 성장세에 있다 (정성희 등 2008). 정유 및 석유화학산업의 성장에 따라 이들 설비에 대한 가동 효율 향상 및 유지 보수가 주요 문제로 대두되고 있으며 가동 효율 극대화 및 문제점 해결을 위한 동위원소 적용기술에 대한 관심도 커지고 있다. 특히 방사성추적자는 정유산업에서 공정의 가동효율 극대화와 산업안전성 확보를 위하여 거대 시설의 가동 중 발생하는 문제점의 해결과 공정의 설계변경 영향에 대한 정량적 평가 등의 분야에서 활용된다.

본 연구에서는 정유설비 중 벙커C 등의 상압 분별증류 잔사유 (Residue)를 유동상 촉매분해를 통해 납사 등 고부가 유제품으로 변환시키는 중질유 유동상 촉매 분해공정 (RFCCU, Residue Fluid Catalytic Cracking Unit)에

* Corresponding author: Sung-Hee Jung, Tel. +82-42-868-8057, Fax. +82-42-862-6980, E-mail. shjung3@kaeri.re.kr

대하여 방사성동위원소를 이용하여 가동 중인 공정의 내부유동을 진단하는 기술의 적용 실험을 수행하였다. RFCCU는 riser, reactor, stripper, regenerator, standpipe, cyclone 등의 설비로 구성되어 있는 대형 공정이다(Fig. 1). 최초 riser의 하부로 유입된 중질유는 riser 내부에서 고온의 촉매와 반응을 일으키고, 수직상승하면서 기화, 분해된 후 cyclone에서 촉매와 분리되어 분별 정제하는 하부공정(fractionator)으로 진행한다. 반면 반응에 활용된 촉매는 stripper에서 고압의 스팀으로 세척된 뒤 regenerator로 유입되고 촉매의 표면에 남은 잔사유는 연소시킴으로써 촉매의 기능을 재생시켜 riser의 하부로 재유입된다. 실험 대상인 RFCCU는 regenerator 2 (R2)에서 외벽의 위치에 따라 온도의 불균일한 분포가 관측되었으며, 공정의 효율저하가 발생한 상태이다. 이에 대한 원인으로 R2 내부의 촉매 분배장치(mushroom)의 물리적 손상이 예상되었으나 이를 공정의 가동 중에 확인할 수단은 존재하지 않는다. 단지 압력변화 및 온도변화를 지속적으로 모니터링하여 이상 현상 발생 시 정유업체의 자체 프로그램으로 전산모사하여 이상 원인을 추정할 뿐이다. 촉매 분배장치의 경우 고속의 촉매흐름으로 인하여 구조적 손상이 발생하여 촉매의 편향된 흐름을 유발시킬 수 있다. 이에 대한 검증을 위하여 밀봉선원을 사용하여 R2의 내부 촉매의 수직밀도 분포를 측정하였다. 이와 별도로 방사성추적자 실험을 위해 전용 방사성추적자 투입장치를 제작하고, 방사선 검출기 및 데이터 수집 장치를 이용한 계측시스템을 구성하였다. 아울러 RFCCU에 사용되는 촉매를 방사화시켜 방사성추적자를 제조하여 투입하고, 방사선 검출기를 R2 주변으로 설치하여 방사화된 촉매의 유동 특성을 조사하였다.

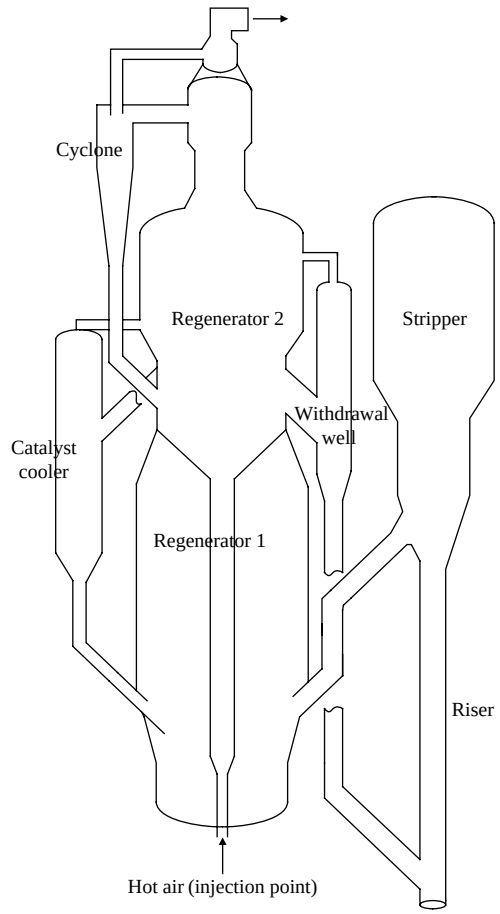

Fig. 1. Schematic of RFCCU.

재료 및 방법

1. 수직밀도 분포 측정

^{60}Co 150 mCi와 BGO 섬광계측기로 이루어진 automatic column scanner (정성희 등 2002)를 이용하여 수직밀도 분포를 측정함으로써 내부 촉매 유동층의 높이 및 R2 외벽의 불균일한 온도 분포의 원인에 대한 정보를 얻을 수 있다. 방사선원과 검출부가 R2에 연결된 cyclone 배관 사이를 통과하여 움직일 수 있도록 하여 Fig. 2와 같이 총 4개의 구간(A-B, B-C, C-D, D-A)에 대하여 매 5 cm 간격마다 10초간 투과방사선을 계측하였다. 또한 4개의 구간 모두 방사선이 투과하는 경로의 길이가 동일하도

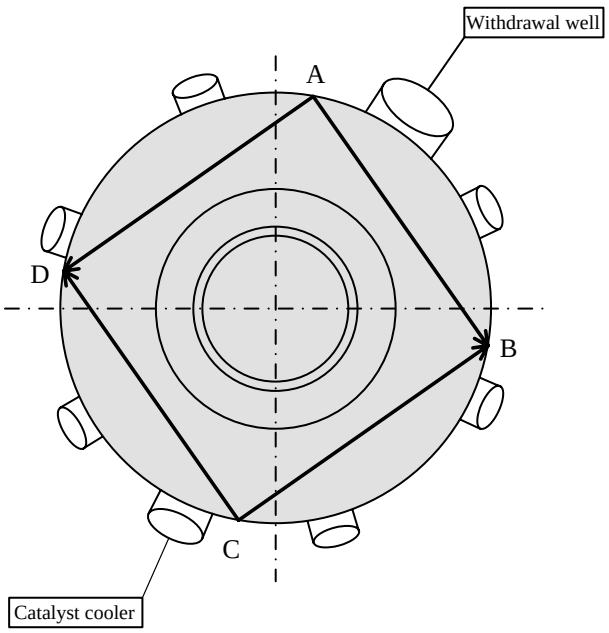

Fig. 2. Detection geometry for the vertical density profile measurements.

록 계측조건을 설정하여 실험을 수행하였다.

2. 방사성추적자의 제조 및 분석

잔사유 분해공정에 주로 사용되는 촉매는 실리카-알루미나 기반의 제올라이트로 다공성 미세구형 입자이다 (밀도: 1,400 kg m^{-3}, 평균직경: 70 μm). 촉매의 거동탐지를 위한 추적자로의 제조에는 방사성동위원소를 촉매 표면에 흡착시키는 방법과 촉매 자체를 방사화시키는 방법이 있다 (IAEA 2008). 이 중 촉매를 방사화시키는 방법이 고온의 공정유체 유동 환경에서 추적자로서의 신뢰도를 확보하는데 보다 우월하다. 중성자를 촉매 입자에 직접 조사시켜 생성되는 방사성 핵종의 조성을 분석하기 위하여 한국원자력연구원에서 보유하고 있는 연구용 원자로인 하나로 (HANARO)에서 중성자 방사화분석

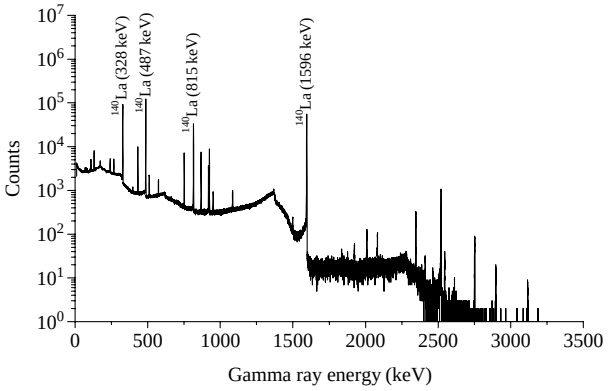

Fig. 3. Gamma-ray spectrum of RFCCU catalyst after neutron activation.

(Neutron flux: 7.8670×10^{13} n cm^{-2} · sec, Irradiation time: 0.03min, Sample weight: 9.980×10^{-1} mg, Measurement time: 2,023 sec)을 수행하였다. 원자로에서 중성자 조사 후 HPGe 감마스펙트럼 측정장치 (EG&G Ortec, 25% relative efficiency, FWHM 1.85 keV ^{60}Co)를 이용하여 얻은 계측결과를 Fig. 3에 나타내었다. 촉매는 종류에 따라 주요 구성성분의 차이가 있으나, 대부분 Al, Ti, V, Mg, K, Na, Mn, La, Ce, Sm, Eu, Fe, Sc 등으로 구성되어 있다 (Pant *et al*. 2009). 본 실험에서 사용된 촉매의 경우에는 ^{140}La과 이에 비해 미량으로 존재하는 ^{24}Na이 주요 방사성핵종으로 생성되었음을 확인하였다.

3. 방사성추적자 계측방법

R2로 투입된 촉매의 유동에 관한 정보를 구하고자, 공정에서 사용 중인 촉매 10 g을 한국원자력연구원의 연구용 원자로에서 중성자 조사하여 150 mCi의 방사능을 갖는 ^{140}La (반감기: 1.67 day, 방출감마선에너지: 487, 815, 1,596 keV)으로 표지하여 방사성추적자로 활용하였다. 방사선 계측을 위해 2×2 inch NaI 검출기를 Fig. 4에 보이는 바와 같이 R2 주변에 60도 간격으로 A~F 지점에 대하여 3곳의 다른 높이 (top/middle/bottom)에 총 18개를 설치하였다. 방사선 검출기는 각각 SCA (single channel analyzer)에 연결하고, 멀티채널 데이터 수집 장치를 통하여 노트북으로 신호를 계측하였다. 방사선 검출기는 납으로 제작된 고밀도 조준경 (collimator) 내부에 장착하여 주변 자연방사선에 의한 영향을 최소화시켜 미량의 방사성추적자 농도변화를 정확히 계측할 수 있도록 하였다. 방사성추적자 투입을 위하여 Fig. 5에 보이는 전용투

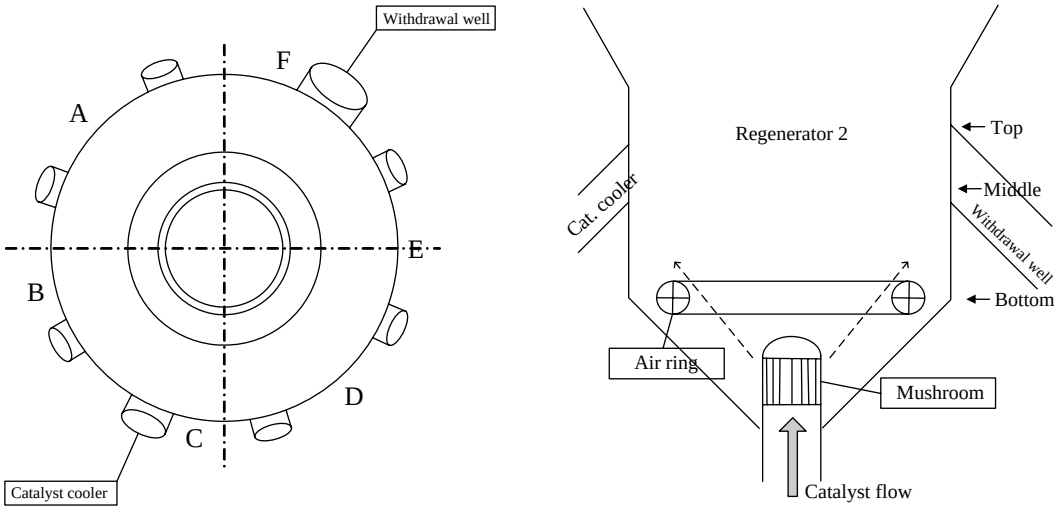

Fig. 4. Locations of radiotracer detectors.

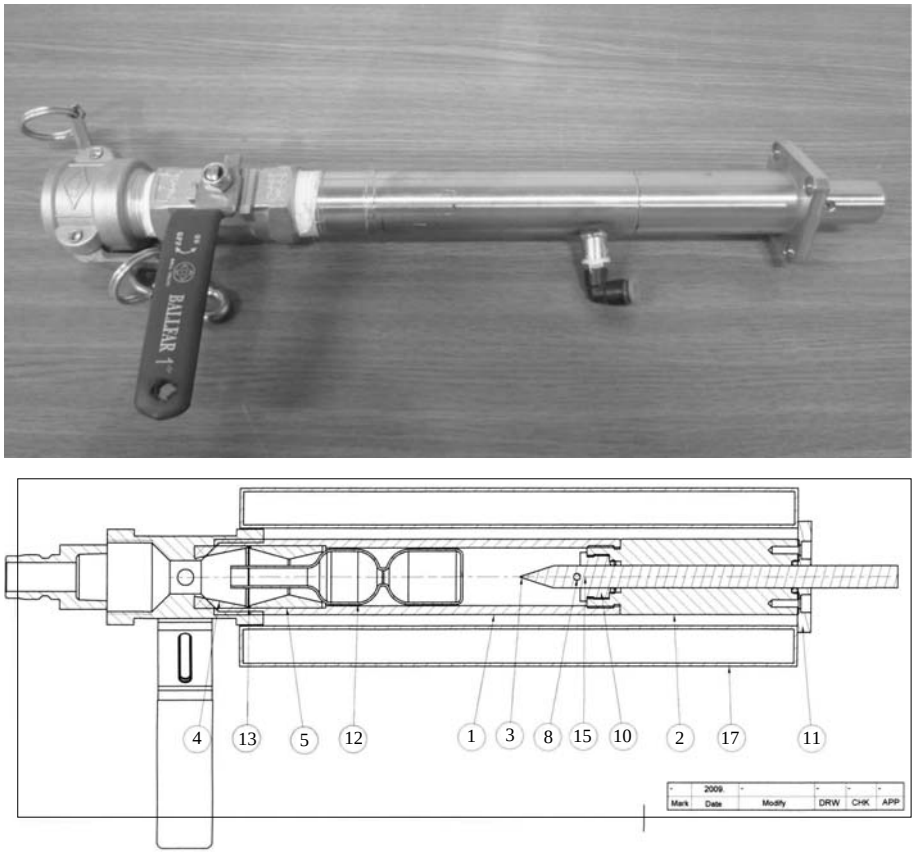

Fig. 5. Pneumatic radiotracer (^{140}La labelled catalyst) injection system.

입장치를 제작하였다. 아울러 압축공기를 사용하여 regenerator 1 하부의 plug valve upstream으로 방사성 추적자를 순간 투입하여 (Fig. 1), 0.1초 간격으로 계측하였다.

결과 및 논의

1. 수직밀도분포 평가

밀봉선원을 이용한 수직밀도분포 계측 (Fig. 6)으로부터 배향에 관계없이 10,000～10,500, 12,500～13,000 mm 구간에서의 밀도 감소 및 13,700～13,900 mm 구간에서 밀도 상승 현상이 관측되었으며, B～C, A～D 구간에서 상대적으로 큰 밀도 변화가 감지되었다. 10,300 mm 주변은 R2 내부의 Air ring 설치위치에 해당하는 곳으로 이에 의한 영향으로 사료된다. 이 구간 이후 점차 밀도가 높아지다가 12,600 mm 영역에서 다시 밀도가 낮아지고 있으며, 이는 withdrawal well과 Cat. cooler로의 outlet nozzle이 위치한 구간으로써 촉매의 급격한 유동 변화로 인한 것으로 해석된다. 13,650 mm 부근에서 주변보다 상대적으로

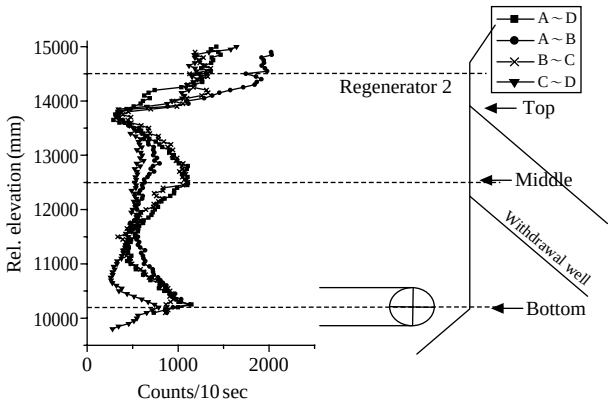

Fig. 6. Vertical density profile of the regenerator 2.

높은 밀도분포를 나타내다 상부로 갈수록 급격히 밀도가 낮아지는 것으로 보아 촉매 유동층 (fluidized bed)의 최상단임을 알 수 있다. 그리고 R2의 중심에서 북쪽을 기준으로 3사분면 (남서) 영역은 계측구간에서 상대적으로 높은 밀도의 분포와 함께 가장 적은 변화를 보이고 있으며, 2사분면 (북서)과 3사분면 (남동) 영역에서 가장

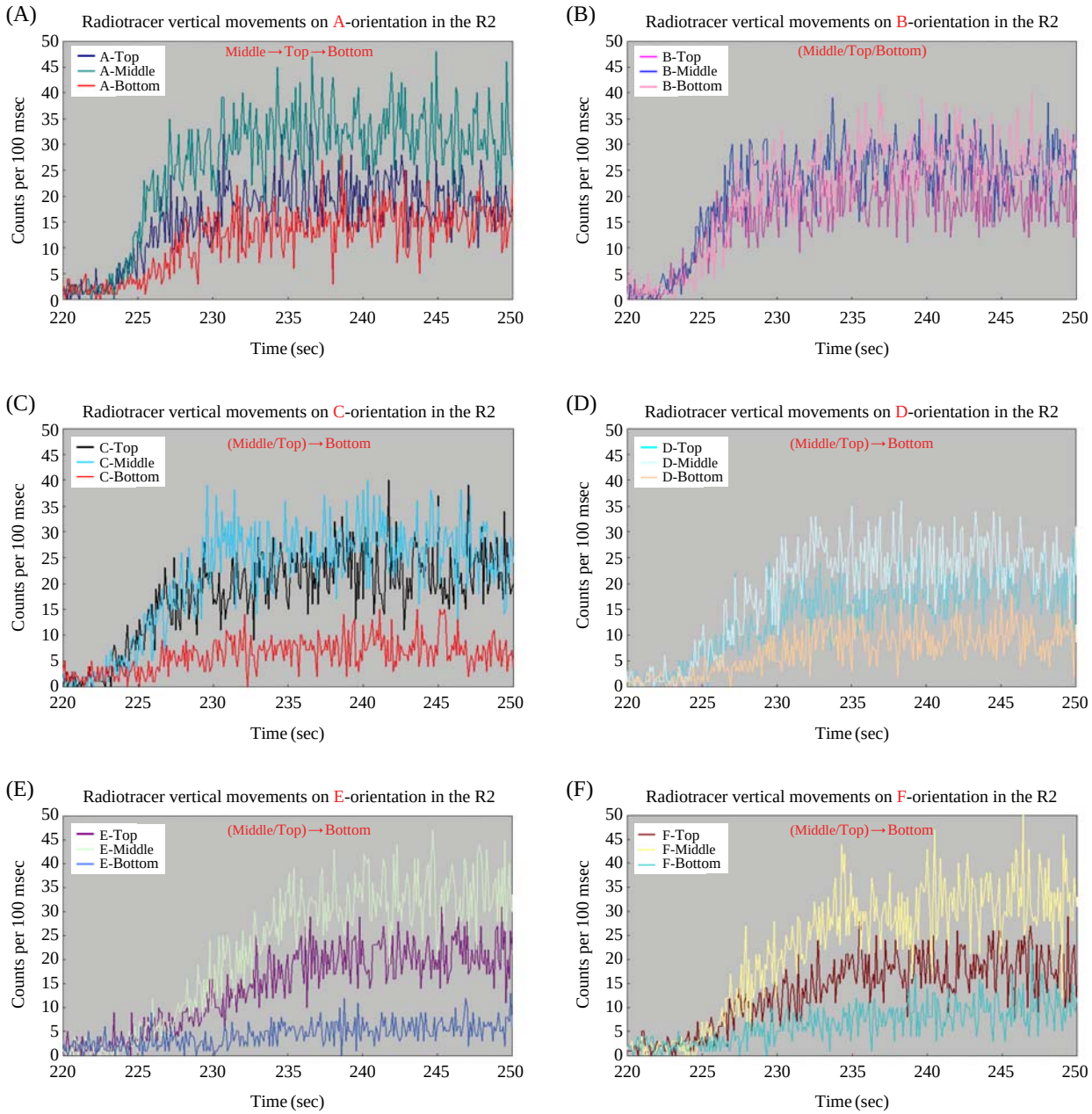

Fig. 7. Initial movement of the labeled catalyst on the (A)~(F) directions since injected into the reactor.

큰 밀도분포의 변화가 관찰되었다.

2. 방사성추적자 실험 결과

방사선 검출기로 측정한 신호에서 주변 자연방사선에 의한 신호를 제거하고, 각각의 검출기의 효율 및 방사성추적자의 반감기를 보정한 후 A부터 F까지 각 배향(orientation) 별로 정리하여 Fig. 7에 나타내었고, Fig. 8에 top/middle/bottom layer 별로 정리하였다. 전반적으로 방사화된 촉매가 middle→top→bottom 순으로 검출되었음을 알 수 있다. Mushroom에서 방출된 방사성추적자(Fig. 4)는 촉매재생기 벽 부근에서 middle 높이에 최초 도달한 후, top으로 상승하고 2번 반응기 중심을 따라 bottom으로 이동하면서 혼합이 이루어진 것으로 예상된다. 특이할 점은 B-orientation의 결과에서는 top/middle/bottom 간 도달시점의 차이가 뚜렷하지 않을 뿐만 아니라, 계측신호의 세기도 서로 유사한 것으로 보아 B 방향으로의 촉매 방출이 타 방향에 비하여 강하게 이루어지고 있음

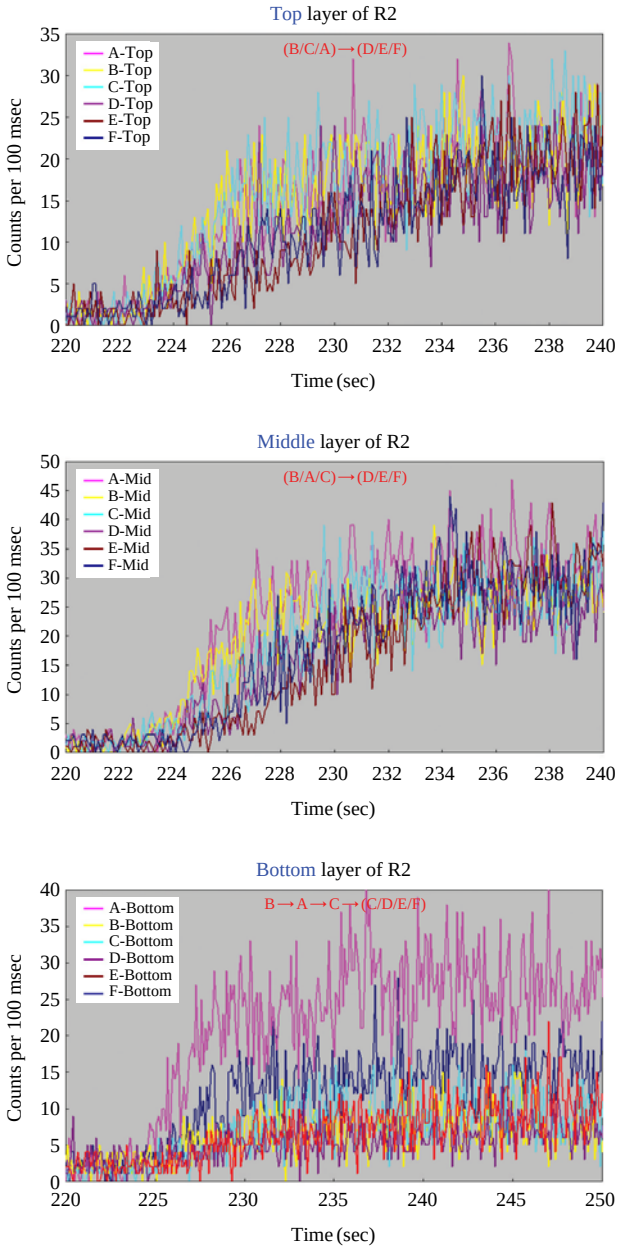

Fig. 8. Radiotracer responses of the detectors mounted on the Top/ Middle/Bottom Layers.

을 알 수 있다.

각 Layer (middle/top/bottom) 별로 검출기 설치배향의 계측결과를 비교한 Fig. 8의 결과에서 정도의 차이는 있지만, (B/A) 배향의 검출위치의 신호가 다른 지점보다 근소하게 빠르고 우세한 계측결과를 보이고 있다. Fig. 6의 middle layer 계측결과에서 초기의 반응기에 유입된 방사성추적자 (표지촉매)의 검출시점이 A/B/C 영역이 D/ E/F 영역보다 앞서고 있으며, 227초 시점에서 계수율이 약 2배 높았다. 또한 top으로 갈수록 하부에서 보다 혼합에 의한 균일한 분포가 관찰되었다. 이러한 결과로부터 mushroom에서 방출된 촉매가 B 방향으로 우세하게 투입되고 있음을 예측할 수 있다.

결 론

본 연구에서는 방사성추적자 기술을 적용하여 가동 중인 RFCCU 촉매재생기를 대상으로 이상 현상 원인규명을 위한 실증연구를 수행하였다. 밀봉선원을 이용한 밀도분포 측정 실험을 통하여 촉매의 불균일한 분포를 확인하였고, 방사성추적자 실험을 통해서 촉매재생기 내부 촉매의 유동 특성을 조사함으로써 촉매를 원주방향으로 균등하게 촉매를 분산시켜야할 mushroom이 한쪽으로 편향되게 방출함을 알 수 있었다. 방사성추적자 기술은 예상되는 문제의 원인에 대한 증거를 제시함으로써 공정의 가동 중지기간을 단축시킬 수 있는 방안으로 유용하게 사용될 수 있다. 본 연구는 석유화학 공정의 가동 중 진단의 대안 기술이 없는 상태에서 방사성추적자를 이용한 진단기술을 실질적으로 현장에 적용한 좋은 사례라 할 수 있다.

이와 같이 방사성 추적자 이용기술은 거대 시설에 대한 운전 정보를 가시적 결과를 보여 줄 수 있다. 그러나 일회성의 방사성추적자 실험결과가 반드시 문제해결에 대한 정보를 제공할 수 있는 것은 아니다. 때때로 문제해결을 위해 방사성추적자를 변경하여 반복실험을 하거나 감마스캔 등의 실험결과와 상호 검증, 비교를 하는 것이 정확한 데이터 분석을 위하여 필요하다. 이와 같이 방사성추적자 실험 데이터의 신뢰도를 높이기 위해서는 다양한 추적자 종류의 개발, 감마선 스캔기술의 병행하는 것이 중요하며, 내부 추적자의 단면분포를 가시화할 수 있는 산업용 SPECT (Single Photon Emission Computed Tomography)와 같은 신기술의 개발 및 적용 또한 필요할 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국과학재단의 방사선기술개발사업으로 수행되었습니다 (연구과제 관리코드: 2011-0005240).

참 고 문 헌

정성희, 김종범, 진준하. 2002. 감마선을 이용한 가동 중 증류

탑 진단실험. 공업화학 **13**:19-24.

정성희, 김종범, 이나영, 권택용. 2008. 방사성동위원소의 산업적 응용기술개발을 위한 국내 정유 및 석유화학 산업의 기술현황분석 보고서, KAERI/AR-808/2008.

Hjertaker B, Johansen G and Jackson P. 2001. Level measurement and control strategies for subsea separators. *J. Electron. Imaging* **10**:679-689.

IAEA. 2008. Radiotracer residence time distribution method for industrial and environmental application. *Training Course Series* **31**:14-15.

Pant H, Sharma V, Nair A, Nathaniel T, Reddy A and Singh G. 2009. Application of ^{140}La and ^{24}Na as intrinsic radiotracers for investigating catalyst dynamics in FCCUs. *Appl. Radiat. Isot*. **67**:1591-1599.

Manuscript Received: October 29, 2011
Revised: November 18, 2011
Revision Accepted: December 2, 2011