

라디칼농도조종방법에 의한 파라핀의 주기적연속산화의 수학적모형화

장경성, 리해수

인조밀랍에는 수지가공공업에서 가소제, 안정제, 윤활제, 광택제, 분산제로 리용할수 있는 여러가지 기능단들을 가진 물질들이 들어있으므로 나프탈린을 쓰지 않는 수지가공 첨가제로서의 리용전망이 매우 크다.

론문에서는 선행연구[1]에서 제기된 화학반응에 대한 운동학 및 수학적관찰방법을 파라핀산화반응계에 적용하여 반응계의 라디칼농도를 조종하는 방법으로 파라핀을 연속산화하기 위한 수학적모형을 제기하고 그 실현방도와 리론적가능성을 확증하였다.

1. 파라핀산화과정의 운동학적모형

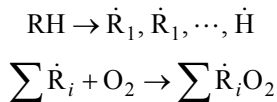
공업용파라핀의 산화과정은 개시제들이 관여하는 다성분불균일반응이므로 운동학적 고찰이 매우 어렵다. 문제를 간단히 하기 위하여 촉매, 방사선, 열에 의하여 생긴 자유라디칼들을 1세대라디칼, 1세대라디칼에 의하여 생성된 라디칼을 2세대라디칼이라고 하고 그것들의 비를 라디칼증식결수(ξ)로 정의한다.

$$\xi = \frac{\text{1세대라디칼}}{\text{2세대라디칼}}$$

요소과정에서 $\xi \leq 2$ 인 경우에 라디칼반응은 활성화되지 못하며 시간이 경과하면서 반응은 멎게 되며 $\xi > 2$ 인 경우에는 반응속도가 증가한다.

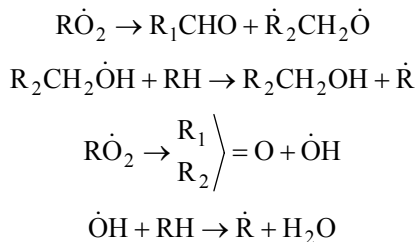
파라핀산화반응에서 $\xi > 2$ 인 과정 즉 반응속도가 증가하는 과정이 실현될 가능성을 보기로 보자.

1세대라디칼은 촉매, 방사선, 열 등에 의하여 다음과 같이 형성된다.[1, 2]

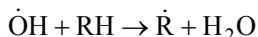
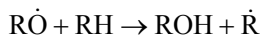
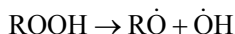


2세대라디칼은 1세대과산화라디칼의 분해와 히드로과산화물의 형성과 분해과정에 생긴다.

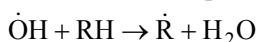
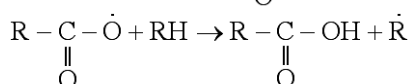
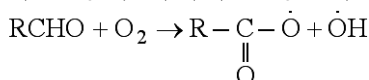
우선 과산화라디칼의 분해과정에 알데히드와 케톤이 생기면서 새로운 라디칼들을 발생시킨다.



다음으로 히드로과산화물의 형성과 분해과정에 알콜과 함께 자유라디칼들이 생긴다.

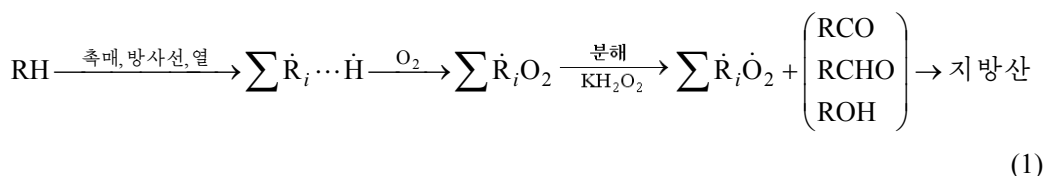


또한 자유라디칼들은 다음의 반응에 의해서도 생긴다.



위의 반응들에 의하여 생긴 알데히드, 알콜, 케톤들은 지방산으로 더 산화된다.

파라핀의 지방산으로까지의 산화과정을 라디칼견지에서 보면 다음과 같이 표시할수 있다.



식 (1)의 방향성을 룬곽적으로 고찰하기 위하여 다음의 과정을 받아들인다.

반응계는 총체적으로 파라핀과 산화라디칼, 지방산, 과산화물로 구성되어있고 평균화된 량으로 정의되는 성분들의 몰농도개념을 받아들여 파라핀은 W , 과산화라디칼은 U , 지방산은 V , 과산화물은 P 로 대응하는 몰농도를 표시한다.

과산화라디칼은 주어진 과정이 지속되는 기간에만 존재하는 중간생성물로, 다음세대 라디칼은 전세대과산화라디칼이 파라핀계탄화수소와의 작용에 의해서만 생기며 이때 중간단계를 무시하고 지방산도 함께 생긴다고 가정한다.

라디칼의 소멸은 라디칼사이의 충돌과 라디칼이 파라핀이외의 산화물과 작용할 때 진행된다며 기타 루실에 의한 소멸은 무시한다.

이상의 근사를 받아들여 초기조건이 $\tau = 0, U = 0, W = W_0, V = 0, P = 0$ 인 경우 식 (1)을 다음의 방정식으로 표시할수 있다.

$$\frac{dU}{d\tau} = AW + BUW - CU^2 - DUQ \quad (2)$$

$$\frac{dW}{d\tau} = -BUW \quad (3)$$

$$\frac{dV}{d\tau} = BUW - \lambda W \quad (4)$$

$$\frac{dP}{d\tau} = \lambda P \quad (5)$$

식 (2)의 오른변 첫항은 촉매, 방사선, 열에 의한 라디칼의 생성항이고 둘째 항은 2세대라디칼의 생성항, 셋째, 넷째 항은 라디칼의 소멸을 특징짓는 항이다. 결수 A, B, C, D

는 대응하는 과정의 세기를 특징짓는 상수, λ 는 지방산이 옥시산, 케톤산 등으로 산화되는 과정을 특징짓는 상수이며 Q 는 파라핀이외의 산화물의 농도이다.

식 (3)–(5)로부터 다음과 같은 결과를 얻게 된다.

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\tau}(W+P+V) &= 0 \\ W+P+V &= \text{일정} = W_0 \\ Q &= V+P = W_0 - W\end{aligned}\tag{6}$$

즉 반응계에서 임의의 순간에 파라핀과 지방산, 과산화물의 농도의 합은 언제나 일정하며 그것은 초기파라핀의 농도와 같다.

또한 파라핀이외의 산화물의 농도는 지방산과 과산화물농도의 합과 같으며 그것은 초기파라핀의 농도에서 그 시각에 계에 있는 파라핀의 농도의 차와 같다.

2. 반응계의 라디칼농도조종에 의한 주기적연속산화의 수학적모형화

우선 연속산화의 모형화에 앞서 초기조건을 만족시키는 식 (2)–(5)의 특성을 보기로 하자.[2] 식 (6)을 고려하면 식 (2)–(5)는 다음과 같이 쓸수 있다.

$$\begin{aligned}\frac{dU}{d\tau} &= AW + BUW - CU^2 - DU(W_0 - W) \\ \frac{dW}{d\tau} &= -BUW \\ \frac{dQ}{d\tau} &= BUW\end{aligned}\tag{7}$$

련립방정식 (7)에서 첫 2개 방정식만이 독립이라는것을 강조한다.

량 Q 는 지방산도 포함한 산화생성물들의 농도이므로 계에서 파라핀의 감소속도는 산화물의 농도 Q 의 증가속도와 절대값에서 일치한다.

새로운 무차원변수 $x = \frac{W}{W_0}$, $y = \frac{U}{W_0}$, $z = \frac{Q}{W_0}$, $\theta = BW_0\tau$ 를 방정식 (7)에 받아들이면 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\theta} &= -xy \\ \frac{dy}{d\theta} &= \beta x + xy - \alpha y^2 - \gamma y(1-x) \\ \frac{dz}{d\theta} &= xy\end{aligned}\tag{8}$$

여기서 $\beta = \frac{A}{BW_0}$, $\alpha = \frac{C}{B}$, $\gamma = \frac{D}{BW_0}$ 이며 초기조건은 $\theta=0$ 일 때 $x=1$, $y=0$, $z=0$ 이다.

조건 $\frac{dy}{d\theta} = \beta x + xy - \alpha y^2 - \gamma y(1-x) > 0$ 이 만족되면 반응계의 라디칼농도는 증가한다. 초기순간 평근사에서 라디칼농도는 시간에 따라 선형적으로 증가하며 $dy/d\theta=0$ 인 경우 라디칼의 농도는 최대값을 가진다.

파라핀의 산화과정에서 유도기가 끝나면 촉매나 방사선, 열의 작용을 제거하여도 반응은 연쇄적으로 진행되며 이 경우 βx 항의 기여는 무시되므로 식 (8)은 다음과 같이 쓸수 있다.

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\theta} &= -xy \\ \frac{dy}{d\theta} &= xy - \alpha y^2 - \gamma y(1-x) \\ \frac{dz}{d\theta} &= xy\end{aligned}\tag{9}$$

이 경우 초기조건 $\theta=0$ 일 때 $x=1$, $y_0=U_0/W_0$, $z=0$ 으로서 연쇄반응초기에 외부작용에 의한 반응생성물의 농도변화를 무시하였다. 이때 조건

$$xy - \alpha y^2 - \gamma y(1-x) > 0\tag{10}$$

이 만족되면 라디칼의 증식과정은 계속된다.

식 (10)을 만족시키기 위하여서는 반응계에서 미반응파라핀의 몫이 상대적으로 많아야 한다. 이러한 조건을 보장하는 방도는 반응계의 라디칼농도를 일정한 수준에서 유지하면서 파라핀의 상대몫이 크도록 반응매질을 주기적으로 새것으로 갱신하여야 한다.

이러한 과정은 실천적으로 라디칼농도를 일정한 수준에서 유지하는 활성화탑과 여러개의 산화탑으로 구성된 산화공정을 세우고 활성화탑에서 라디칼농도의 증식속도가 최대로 되는 시간을 주기로 활성화탑에 있는 일정한 량의 반응매질을 산화탑에 옮기며 대응하는 량을 새로운 활성화탑에 넣어주는 방법으로 과정을 지속시킬수 있다.

맺 는 말

파라핀산화과정의 운동학적모형을 제기하고 반응계의 라디칼농도를 조종하는 방법으로 주기적연속산화를 수학적모형화방법으로 고찰한데 기초하여 그것을 실현할수 있는 방법을 제기하였다.

참 고 문 헌

- [1] 时维振 等; 辽宁化工, 5, 9, 38, 2009.
- [2] 张玲 等; 辽宁石油化工大学学报, 142, 24, 2006.

주체106(2017)년 9월 5일 원고접수

Mathematical Modeling of Paraffine Periodic-Frequent Oxidation by Radical Concentration Control Method

Jang Kyong Song, Ri Hae Su

We proposed the kinectic model of paraffine oxidation process and studied about mathematical modeling of paraffine periodic-frequent oxidation by radical concentration control method.

Key words: radical reaction, paraffine oxidation