

복잡반응에 대한 복극성 고정층 전극반응기 해석

김 학 준[†]

경남대학교 공과대학 화학공학과

(1998년 10월 10일 접수 : 1998년 11월 27일 채택)

A study on the analysis of bipolar packed-bed electrode reactor for complex reactions

Hark-Joon Kim[†]

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received October 10, 1998 : Accepted November 27, 1998)

초 록

복극성 전극반응기에서 복잡반응이 일어날 때 반응기 모델링하여 농도경시변화로 부터 전류값을 계산하였다. 이를 실험한 전류와 비교한 결과 잘 일치하였다. 본 논문에서 제안된 모델링이 파이롯트 장치 설계에 유용하게 운용될 것이다.

Abstract - A mathematical analysis of bipolar electrode reactor model for complex electrochemical reactions could estimate total current from time-concentration data, which coincided well with experimental total current data. Thus behaviour of bipolar electrode reactor could be described by a proposed simulation model. This paper demonstrates how such a model can be used a useful tool in the design for pilot plant experimentation.

Key words : Reactor modeling, Electrochemical bipolar reactor, Complexes reaction

1. 서 론

판상전극의 표면적을 획기적으로 증대시키기 위해 전기전도성 입자를 전류 공급 주전극판 사이에 고정상^{1,12)}으로 충전한 복극성 입자 전극반응기와 유동상¹³⁾으로 하여 전극반응을 일으키는 유동층 전극반응기에 대한 많은 연구와 이 시스템의 응용이 이루어지고 있다.

입자전극사이에 비전도성 입자²⁾를 낮은 밀도로 혼합충전하거나 부전도성 망으로 분리하여 충전하고 큰 전압을 주 전극판에 걸어 주면 개개의 입자전극 한면과 그 반대면이 각각 산화환원 반응이 일어나게되어 복극성을 띄게 된다. 이 전극반응기들은 낮은 전도도의 희박한 수용액과 비전해질인 유기물의 전해산화환원반응에 적용시킬 수 있고 입자전극이므로 비표면적이 커서 낮은 전류밀도와 작은 용적으로 다량을 전해처리할 수 있는 이점이 있다. 이들에 대한 응용범위로는 폐수처리 및 환경보존^{1,4,5,10-12)}과 유기전해합성^{2,3,6,7,13)} 등이 있다.

복극성 입자전극반응기의 특성에 관한 연구는 전류 흐름에 대한 분석으로 등가 저항 모델^{4,6,14)}에 근거하여 Kusakabe^{4,6)} 등이 Cu(II) 이온의 환원에서 입자 크기, 욱전압, 충전방법과 전해액 조성의 영향에 관한 결과들이 있다. 전 전류의 크기에 비해 Faradaic 전류가 증가할수록 또한 전해액의 전도도가 낮아질수록 전 전류 효율이 양호하게 나타난다고 보고하였다.

Fleischmann²⁾ 등은 고정층 플러그 흐름 전극반응기에서 전해

반응이 되어 출구로 나가는 농도를 분석하여 반응기 해석을 하였고 Ehadaie¹⁰⁾ 등은 입자 전극의 복극성에 대해 연구하였다.

복극성 고정상 전극반응기로 전해산화환원반응을 수행할 때 전해액을 순환시킬 경우 반응물의 농도, 전도도와 pH 값은 시간에 따라 계속 변하기 때문에 페러데이 전류와 전류효율도 따라서 변화하므로 복극성 전극반응기는 비정상상태가 되며, 또한 반응물의 전극반응과정이 다단계일 경우에는 반응기 해석에 그 복잡성이 더욱 커진다.

본 연구에서는 중간 생성물이 있는 경우 연속 전극반응과정이 일어나는 전해산화에서 순환형 복극성 전극반응기의 비정상 상태의 반응기 해석을 하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

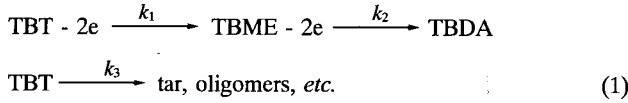
본 연구에 관한 실험장치와 실험방법은 전보^{15,16)}와 동일하다. 높이 10 cm와 용적 350 mL의 파이렉스 실린더의 양끝에 흑연 다공판의 2개 주전극판을 설치하고, 그 사이에 $\phi 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 흑연 펠렛들을 부전도체 망으로써 수평으로 분리하여 차례로 충전하여 복극성 고정상 충전층 전극반응기로 하였다. 전해액은 전해산화 대상물질인 p-t-butyltoluene(TBT)를 메틸알콜에 용해하고 비수용액의 전도성은 NaBF₄로 조절하였다. 순환속도 조절은 연동펌프로 하였다. 반응물과 생성물의 농도는 PEG-HT의 분리 칼럼을 사용하여 가스크로마토법으로 분석하였으며, 성분확인은 GC-MS와 IR로 하였다.

[†]E-mail: hjkim@kyungnam.ac.kr

3. 복잡반응과 순환형 복극성 전극반응기 모델링

3.1. 복잡 전극반응

TBT를 전해할 경우 전해중의 전해액을 분석하면 전극반응들은 다음과 같이 음극에서는 수소 기체 발생과 양극에서는 TBT가 1차 전해산화되어 p-t-butylbenzyl methyl ether(TBME)의 중간생성물이 되고 이는 더욱 전해산화되어 순차적으로 p-t-butylbenzaldehyde dimethyl acetal(TBDA)의 최종 생성물이 얻어짐을 전보¹⁸⁾에서 다음과 같이 밝힌바 있다.



3.2. 복극성 전극반응기의 특성

전해반응속도는 반응기의 특성에 따라 고려되어야 한다. 복극성 고정상 전극반응기의 입자전극과 전해액사이의 등가 저항 모델은 Fig. 1과 같으며 이러한 층이 전류 공급 흑연판사이에 n층으로 쌓여 있다.

전 전류 I_t 는 펠렛으로 흐르는 전극반응에 필요한 I_p 의 페러데이 전류와 펠렛사이의 전해액으로 흐르는 전극반응에 무익한 I_b 의 바이패스 전류로 나뉘어 진다. 펠렛들 사이의 전해액과 망들에 대한 등가저항을 각각 r_b 와 r_s 라 하면 전해액의 전도도 κ 에 역비례하게 된다. 펠렛 n층의 반응기 전체에 대한 등가저항 R_b 는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} I_t &= I_p + I_b \\ r_b &= A_b / \kappa \\ r_s &= A_s / \kappa \\ R_b &= (n + 1)A_b / \kappa \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 A_b 와 A_s 는 입자전극과 분리망의 충전상태와 기하학적 형태에 따르는 저항계수이다.

개개의 펠렛에 수직으로 걸리는 전위차 e 는 바이패스 영역의 저항에 따르는 전압강하와 같게 된다.

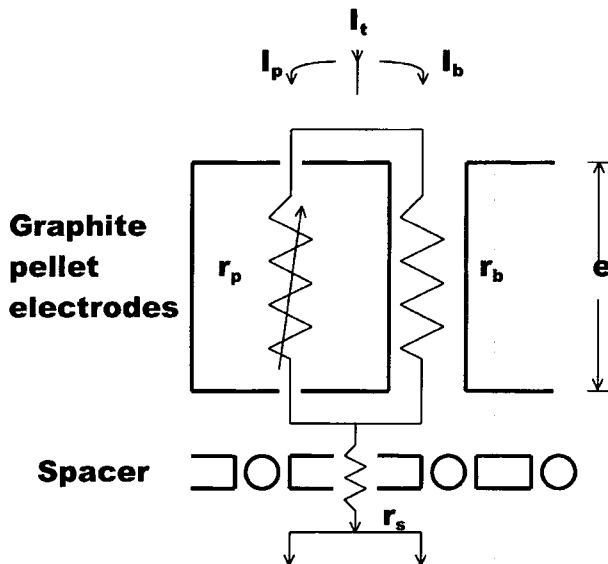


Fig. 1. Equivalent circuit established in bipolar packed-bed electrode cell. r_p : Faradaic resistance, r_b : Bypass resistance, r_s : Sandwich resistance.

$$e = I_b r_b = (I_t - I_p) A_b / \kappa \quad (3)$$

전류공급의 주전극판사이에 충전된 여러층 n의 펠렛에 걸리는 전 전압(E)은 다음과 같이 된다.

$$E = (n + 1)(e + I_t r_s) = I_t R_b \quad (4)$$

한편 페러데이 전류의 흐름은

$$I_p = zFkS_p C_A \quad (5)$$

이며, 여기서 z는 전극반응 관여 전자수, F는 파라데이상수, k는 반응속도상수, S_p 는 양극반응에 관여한 펠렛 표면적, C_A 는 TBT의 농도이다. 펠렛 양극의 전체의 표면적은 펠렛의 전 표면적에 대한 양극 표면적의 비율은 Kusakabe⁵⁾ 등이 0.40라고 연구보고한 바가 있다.

$$S_p = (\text{No. of packed-bed layers}) \times (\text{anode surface area of layer}) \quad (6)$$

식 (4), (5)과 (6)식으로부터 바이패스 전류값은 다음과 같은 식으로 된다.

$$I_b = E / [(A_b + A_s)(n + 1)] - [A_s / (A_b + A_s)] zFkS_p C_i \quad (7)$$

3.3. 순환형 복극성 전극반응기 모델링

복극성 고정층 전극반응기의 특성과 연속 복합반응의 반응속도와 관계식을 유도하기 위한 순환식 플러그 흐름 전극반응기 모델을 Fig. 2에 나타냈다.

복합반응이 일어나는 본 순환식 전극반응기 모델에 대하여 다음과 같은 가정을 하였다. ① 모든 반응은 유사 1차 농도 의존성

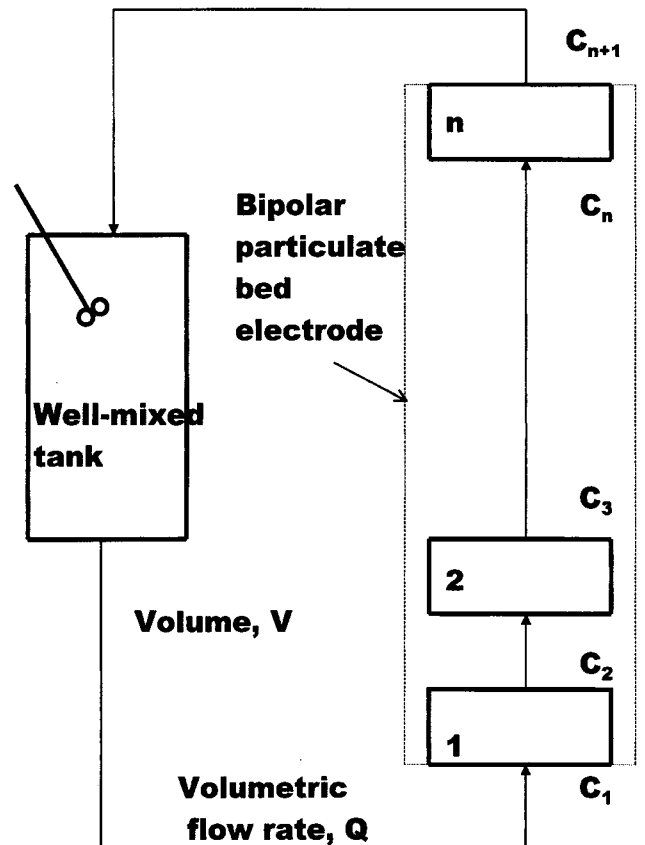


Fig. 2. Packed-bed electrode reactor model with recirculating feed.

이다. ② 전극반응속도는 Tafel 형으로 한다. ③ 전 연속반응계를
 을속단계로 한다. ④ 물질전달 특성의 물질전달계수는 무시한다.
 ⑤ 반응기외에서는 완전혼합이 이루어 진다.

전극반응기를 의가사연속체로 보고 관형반응기로 하여 시간 t
 와 반응기 길이 x 에 대한 각 반응단계의 반응속도 관계식은

$$dC_A(t, x)/dx = -(\sigma/Q)k_1C_A(t, x) \quad (8)$$

$$dC_B(t, x)/dx = (\sigma/Q)k_1C_A(t, x) - (\sigma/Q)k_2C_B(t, x) \quad (9)$$

여기서 σ 는 반응기 길이당 전극 표면적(A/L), Q 는 전해액 순환
 속도, k_1, k_2 는 (1)식의 양극반응에 대한 속도상수, C_A 와 C_B 는 각
 각 TBT와 TBME의 농도이다. 전해반응기에서는 전류와 반응속
 도의 관계를

$$i_1/z_1F = k_1C_A(t, x), \quad i_2/z_2F = k_2C_B(t, x) \quad (10)$$

로 나타낸다. (9)식에서 모든 상수를 묶어서 다음과 같이 총괄반
 응속도상수로 한다.

$$\sigma/Qk_1 = K_1, \quad \sigma/Qk_2 = K_2 \quad (11)$$

(10)과 (11)식을 (8)식에 대입하여 적분하면

$$C_A(t, x) = C_A(t, 0) \text{EXP}(-K_1x) \quad (12)$$

(12)식을 (9)식에 대입하고 $C_B(t, x)$ 에 대해 풀면

$$C_B(t, x) = C_A(t, 0)[K_1/(K_1 - K_2)][\text{EXP}(-K_2x) - \text{EXP}(-K_1x)] \\ + C_B(t, 0)\text{EXP}(-K_2x) \quad (13)$$

반응기 이외의 순환 유도 부분을 완전혼합이라 보고 물질수지를

취하면

$$(V_r/Q)dC_A(t, 0)/dt = C_A(t, L) - C_A(t, 0) \quad (14)$$

$$(V_r/Q)dC_B(t, 0)/dt = C_B(t, L) - C_B(t, 0) \quad (15)$$

여기서 V_r 은 반응기 용적이다. (14), (15)에 (12), (13)식을 대입하
 고, $\tau = V_r/Q$ 로 두면

$$\tau dC_A(t, 0)/dt = -C_A(t, 0)(1 - \text{EXP}(-K_1L)) \quad (16)$$

$$\tau dC_B(t, 0)/dt = C_A(t, 0)[K_1/(K_1 - K_2)][\text{EXP}(-K_2L) \\ - \text{EXP}(-K_1L)] - C_B(t, 0)[1 - \text{EXP}(-K_2L)] \quad (17)$$

$t=0$ 에서, $C_A(0, 0) = C_B(0, 0) = 0$ 으로 하여 (16), (17)을 풀면

$$C_A(t, 0) = C_A(0, 0)\text{EXP}\{-[1 - \text{EXP}(-K_1L)](t/\tau)\} \quad (18)$$

$$C_B(t, 0) = [K_1/(K_1 - K_2)]C_A(0, 0)\{\text{EXP}[-(1 - \text{EXP}(-K_1L)](t/\tau) \\ - \text{EXP}[-(1 - \text{EXP}(-K_2L)](t/\tau)]\} \quad (19)$$

$C_C(t, 0) + C_D(t, 0) = C_A(0, 0) - C_A(t, 0) - C_B(t, 0)$ 이므로

$$\frac{C_C(t, 0)}{C_C(t, 0) + C_D(t, 0)} = \frac{K_2}{K_2 + K_3} \quad (20)$$

$$C_C(t, 0) = \frac{K_2}{K_2 + K_3} [C_A(0, 0) - C_A(t, 0) - C_B(t, 0)] \quad (21)$$

(21)식에 (18), (19)식을 대입하여 정리하면

$$C_C(t, 0) = \frac{K_2}{K_2 + K_3} C_A(0, 0) \{1 + \frac{K_2}{K_1 - K_2} \text{EXP}[-(1 - \text{EXP}(K_1L)](t/\tau)] \\ - \frac{K_1}{K_1 - K_2} \text{EXP}[-(1 - \text{EXP}(K_2L)](t/\tau)]\} \quad (22)$$

4. 모델식의 검증

반응기 모델에 따른 유도된 식은 TBT의 전해산화에 따른 결
 과 데이터와 비교하여 검증이 되어야 한다. 정전류 전해실험을
 하여 얻어진 농도 경시변화의 예를 Fig. 3에 나타내었다. 반응물
 과 생성물 들의 농도 경시변화 데이터를 모델 식들에 대입하여
 반응속도상수들을 구하고 이로부터 계산된 전류와 실험 전류를
 비교하였다. 즉, 총괄반응속도상수 K_1, K_2, K_3 들을 반응물질과 각
 생성물질들의 농도경시변화의 실험데이터로 부터 (18), (19),
 (22)식에 의해 비선형 최소자승법을 사용하여 순서대로 결정하
 였다.

반응물과 생성물들의 농도 경시변화에 사용된 전류와 유도된
 식들로부터 계산된 전류값을 비교하여 반응기 해석의 모델식을
 검증하기 위해 모든 계산은 컴퓨터를 이용하였다. 이 결과를
 Table 1에 나타내었다.

계산을 위한 데이터는 반응기 용적 $V_r = 350$ mL, 반응체류시간

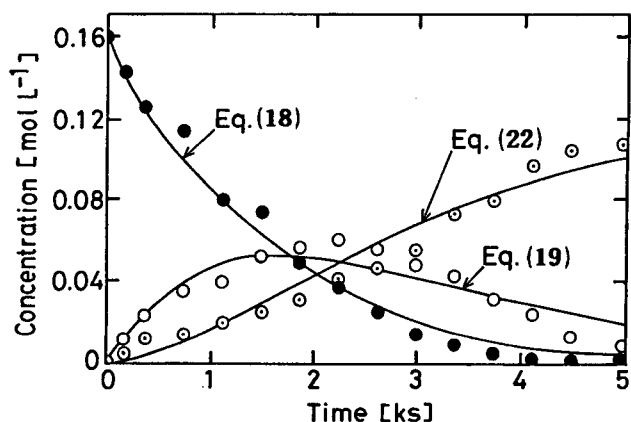


Fig. 3. Time-dependent changes in concentrations of TBT, TBME
 and TBDA. Electrolyte; methanol-acetic acid (9 : 1) mixture con-
 taining 0.01 mol L⁻¹, NaBF₄ and 0.16 mol L⁻¹ TBT. $I_t = 0.8A$, flow
 rate = 14 mL s⁻¹.

Table 1. Experiment and calculated total current with different electrolysis conditions*

Run No.	Q [mL/mim]	κ [S·m ⁻¹]	I_t [A]	E [V]	$K_1 \times 10^2$	$K_2 \times 10^2$	$K_3 \times 10^2$	$I_{t(cal)}$ [A]	$I_{f(cal)}$ [A]	$I_{h(cal)}$ [A]
13	130	1.3	0.8	77	2.59	4.56	2.13	0.808	0.759	0.049
17	840	0.8	0.8	110	4.07	3.95	0.81	0.781	0.660	0.121
19**	840	1.18	0.9	90	7.69	9.14	1.01	0.89	0.79	0.10
22	840	1.14	0.8	90	3.5	4.3	1.5	0.81	0.71	0.09
28	1560	1.44	0.8	82	3.5	4.3	1.2	0.83	0.69	0.16
29	130	1.43	0.8	82	3.67	4.96	0.4	0.808	0.675	0.133
30	840	1.43	1.1	100	3.74	5.33	1.06	1.121	0.986	0.134

* $C_{TBT}(0)$: 0.16 mol/l, Methanol-AcOH = 9 : 1 (vol), electrolysis temperature : 30-35°C.

** electrolysis temperature : 16-17°C.

$t = 350 \times 60 / Q$ [s], 전극반응기 길이 $L = 6$ cm, 반응기 길이당 전극 면적 $\sigma = A/L = \{10 \text{층} \times 175 \text{개} \times [2\pi(0.225)^2 + 0.4 \times 0.45]\} \times 0.4 / 6 = 103$ [m], 입자전극배열에 따른 등가저항들 r_s, r_b, r_f [6]: 5.5 Ω , 41.7 Ω , 1.1 Ω , 입자전극배열에 따른 저항계수들 A_s, A_b [6]: 0.638, 4.8 m^{-1} 이다. 즉 K 값들이 결정되면 (11)식에서 k 값들이 계산된다. 이 값을 (5)식과 (7)식에 대입하면 농도경시변화에 대한 $I_{p(cath)}$ 와 $I_{b(cath)}$ 값들이 최종적으로 얻어져 실험에 사용된 전류 I 와 비교하여 검증하였다. Table 1에서와 같이 실제전류 I 와 계산전류 $I_{b(cath)}$ 과 비교적 잘 일치하였으며, Fig. 3과 같이 전해실험의 농도 경시 변화에 반응기 해석의 이론이 잘 적용되어 복잡반응에 대한 순환형 복극성 전극반응기의 해석이 잘 되었음을 알았다.

전극반응에 관여한 파라데이전류와 전극반응과 무관한 바이패스전류와의 관계도 알 수 있으며, 또한 전류효율에 관한 예측도 할 수 있을 것이다.

5. 결 론

순차 전극반응과정(중간 생성물이 있는 경우)이 일어나는 p-t-butyltoluene(TBT)의 전해산화에서 순환형 복극성 전극반응기의 비정상 상태의 반응기 해석 모델식을 유도하고 이를 실험 데이터와 비교 검토하여 양호한 결과를 얻었다.

Nomenclature

A_b : resistance coefficient for bypass current [m^{-1}]
 A_s : resistance coefficient for total current passing sandwich electrolyte [m^{-1}]
 C : concentration [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
 E : cell voltage [V]
 e : potential difference between each side of pellet [V]
 e_d : decomposition voltage [V]
 I_b : bypass current [A]
 I_p : Faradaic current [A]
 I_t : total current [A]
 k : reaction rate constant [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
 L : distance between feeder plates [m]
 n : number of bipolar pellet layers [-]
 r_b : equivalent bypass resistance [Ω]

r_f : equivalent Faradaic resistance [Ω]
 r_s : equivalent sandwiched solution resistance between two bipolar pellet layer [Ω]
 R_b : total bypass resistance [Ω]
 R_s : total sandwiched solution resistance [Ω]
 R_t : total reactor resistance [Ω]
 S : cross-sectional area of cell [m^2]
 V_r : reaction volume [ml]
 x : distance from bed inlet [m]
 Q : circulation rate [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
 κ : electrolyte conductivity [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$]

References

1. A. B. Smith and M. J. Hayes, Ger. Offen. 1949129, 9 April (1970).
2. M. Fleischman, J. Ghoroughchian and R. E. W. Jansson, J. Appl. Electrochem., 11, 55 (1981).
3. F. Goodridge, C. J. H. King and A. R. Wright, Electrochim Acta, 22, 347 (1977).
4. K. Kusakabe and S. Morooka, J. Chem. Eng. Japan, 15, 45 (1982).
5. K. Kusakabe and S. Morooka, J. Chem. Eng. Japan, 17, 293 (1984).
6. K. Kusakabe and S. Morooka, J. Chem. Eng. Japan, 19, 43 (1986).
7. A. V. Boussolengas, S. Ehadiaie and R. E. W. Jansson, Chem. and Ind. Oct., 670 (1979).
8. M. Fleischman, J. Appl. Electrochem., 10, 151 (1980).
9. K. G. Ellis and R. E. W. Jansson, J. Appl. Electrochem., 11, 531 (1981).
10. S. Ehadiaie and M. Fleischman, J. Appl. Electrochem., 12, 59 (1982).
11. E. A. El-ghaoui and R. E. W. Jansson, J. Appl. Electrochem., 12, 69 (1982).
12. E. A. El-ghaoui and R. E. W. Jansson, *ibid.*, 12, 75 (1982).
13. F. Goodridge, C. J. H. King and A. R. Wright, Electrochim Acta, 22, 1087 (1977).
14. C. H. King and R. E. Plimley, Trans. Instn Chem. Eng. 53, 20 (1977).
15. H. J. Kim, K. Kusakabe and S. Morooka, J. Appl. Electrochem., 17, 1213 (1987).
16. H. J. Kim, J. Kor. Ind. & Eng. Chem., 3, 657 (1992).