HWAHAK KONGHAK Vol. 31, No. 2, April, 1993, pp. 154-159
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

$SiCl_4$-$(CH_3)_2SiCl_2$, $SiCl_4$-CH_3SiCl_3, $SiCl_4$-$(CH_3)_3SiCl$계의 등온 기액평형에 관한 연구(I)

김철웅 · 고재천 · 이정민

한국화학연구소 화학공학실
(1992년 7월 9일 접수, 1992년 12월 24일 채택)

Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of $SiCl_4$-$(CH_3)_2SiCl_2$, $SiCl_4$-CH_3SiCl_3 and $SiCl_4$-$(CH_3)_3SiCl$ Systems(I)

Chulung Kim, Jaecheon Koh and Jungmin Lee

Department of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology
(Received 9 July 1992; accepted 24 December 1992)

요 약

50℃의 등온하에서 $SiCl_4$-Me_2SiCl_2, $SiCl_4$-$MeSiCl_3$ 그리고 $SiCl_4$-Me_3SiCl계의 기액평형 실험을 headspace 가스크로마토그래피에 의한 정지법으로 수행하였다. 각 2성분계 혼합물중 $SiCl_4$-Me_3SiCl계는 공비혼합물을 나타내었으며, 그 외의 혼합물에서는 공비점이 발견되지 않았다. 얻어진 결과는 Wilson, Van Larr, Margules, NRTL식에 상호 연관시켰다. 이러한 2성분계 메틸염화실란에 대한 실험적인 기액평형 데이터를 분리 조작의 기초 데이터로 제시한다.

Abstract—Isothermal vapor-liquid equilibria have been determined for $SiCl_4$-Me_2SiCl_2, $SiCl_4$-$MeSiCl_3$ and $SiCl_4$-Me_3SiCl at 50℃ using headspace gas chromatography as static method. The system $SiCl_4$-Me_3SiCl forms an azeotropic mixture, while the other two systems did not have the azeotrope. The obtained results were correlated to the Wilson, Van Larr, Margules, NRTL equations. These experimental vapor-liquid equilibrium data for binary systems of methychlorosilanes are presented as the basic data of separation process.

1. 서 론

메틸염화실란은 실리콘 산업의 수요와 용도의 다양성에 의해 산업전반에 걸쳐 폭넓게 사용되고 있는 기초원료이다[1, 2]. 이 원료의 합성공정의 연구는 Me_2SiCl_2의 고수율 및 촉매의 선택성 등에 중점을 두어 다양한 연구가 진행되고 있다[3-5]. 또한 합성후 생성물은 10여가지의 다양한 메틸염화실란이 형성되는데 이를 각각 고순도 분리정제를 실시해야 한다. 그러나 이러한 메틸염화실란의 분리정제에 필요한 기액평형 데이터는 특정 물질의 일부에 국한하여 제시되어 있을 뿐이다[6-8]. 따라서 합성후 분리조작을 위한 기액평형 데이터의 실험적인 측정이 요구되고 있다. 오늘날 기액평형은 total pressure 방법으로써 주로 측정되는데 이는 기상의 분석을 필요치 않고 액상조성과 계의 온도와 전압만을 측정하면 된다는 장점 때문이다. 그러나 이 방법은 시료물질을 탈가스, 휘발성 불순물의 제거, 계의 정밀한 온도 유지 등의 단점을 갖고 있다[9, 10]. 이에 반해 정지법의 한 방법인 headspace 가스크로마토그래피(이하 HSGC)에 의한 기액평형 측정은 타방법과 비교하여

Table 1. Chemicals used in experiment

Chemical	Purity	Supplier
Me_2SiCl_2	99.5% up	Fluka
$MeSiCl_3$	99% up	Fluka
Me_3SiCl	99% up	Fluka
$SiCl_4$	99% up	Fluka

신속한 기액평형의 측정, 적은 시료량에 의한 탈가스와 휘발성 불순물의 제거과정 생략, 크로마토그래피에 의한 연속적인 자동분석의 장점때문에 널리 사용하고 있다[11]. 그러나 이 방법 역시 기상 평형조성을 위해 사전에 보정곡선을 필요로 하고, 이에 따른 시간적인 손실과 구조적인 오차유발을 수반한다[12]. 이러한 문제점을 없애기 위해 단순히 크로마토그래피에서 적분되어 나오는 크로마토그램의 면적크기와 열역학적 관계 수식만으로 기액평형 데이터를 계산하는 방법이 개발되었고, 이를 기존에 널리 알려진 데이터와 비교에 의해 그 타당성이 입증되고 있다[12, 13]. 따라서 본 연구에서는 위의 방법을 적용하여 아직까지 등온조건하에서 측정예가 없는 메틸염화실란 혼합물인 $SiCl_4$(1)-Me_2SiCl_2(2), $SiCl_4$(1)-$MeSiCl_3$(2), $SiCl_4$(1)-Me_3SiCl(2)계에 대해 50℃ 등온하에서 HSGC를 사용하여 기액평형 데이터를 측정하였으며, 이를 분리조작을 위한 기초 데이터로 제시하고자 한다.

2. 실 험

본 등온 기액평형 실험에서 사용한 실험장치는 HP 19395A headspace 샘플러, HP 5880A 가스크로마토그래피와 HP 3395 series 기록계를 함께 연결하여 사용하였으며, 기록계의 적분된 면적에 의해 기액평형 데이터를 계산하였다. 또한 평형용기(glass vial) 내에 정확한 양의 혼합액을 주입시키기 위하여 Metrohm 665 Dosimat와 키보드를 사용하였다. 실험에 사용한 시약은 Table 1과 같으며 별도의 정제과정은 거치지 않고 사용하였다.

분석에 있어서 이동상가스는 He을 사용하였고 검출기는 TCD를 사용하였다. 이에 따른 분석 조건은 Table 2에 명시한 바와 같다.

실험방법은 headspace 샘플러의 항온조 온도를 50℃로 조절시킨 다음 미리 정한 용량비로 정확한 10 ml의 혼합액을 Metrohm 665 Dosimat와 키보드를 사용하여 채취하고 20 ml 용량의 평형용기에 주입하여 밀봉시킨다. 이렇게 만들어진 각 평형용기들을 회전항온조에 넣고 1시간 이상 온도를 유지시키며 각 평형용기내에서 휘발된 기상과 액상 상호간의 평형에 도달하도록 하였다.

Table 2. Analysis conditions of each binary mixture

Column	25% OV-101 on Chromosorb AW 1/8" I.D.×4 m stainless tube
Flow rate	
column	9 ml/min He
make-up	12 ml/min He
headspace system	22 ml/min He
Injection temperature	60℃
Detector temperature	160℃
Column temperature	50 to 150℃ at 5℃/min

Table 3. Antoine constants of each chemicals

(P: mmHg)

Chemical	A	B	C
$SiCl_4$	6.857260	1138.920	228.880
$MeSiCl_3$	6.943122	1247.679	240.531
Me_3SiCl	7.079248	1246.363	238.891
Me_2SiCl_2	7.102224	1290.788	235.256

시료는 1 ml의 샘플루프가 설치된 자동 시료채취기로 기상만이 채취되어 가스크로마토그래피에 의해 분석하게 된다.

3. 결과 및 고찰

본 등온 기액평형 데이터는 HSGC에 의해 검출된 각 성분의 크로마토그램으로부터 보정곡선없이 계산하는 방법[12, 13]을 사용하여 결과를 정리하였다. 2성분계에서 이 방법은 크로마토그램의 면적크기는 각 성분의 부분증기압에 비례한다는 가정으로부터 유도되며, 최종적으로 각각의 액상 활동도계수는 식 (1), (2)로 표시된다.

$$\ln \gamma_1 = \int_0^{X_1} \ln(\gamma_1/\gamma_2)\,dX_1 + X_2 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (1)$$

$$\ln \gamma_2 = \int_0^{X_1} \ln(\gamma_1/\gamma_2)\,dX_1 - X_1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (2)$$

또한 위의 식에 의해 계산된 각각의 액상 활동도계수에 의한 기상 평형농도계산은 다음과 같다. 즉 기액평형 일반식인 식 (3)으로부터 낮은 압력하에서 퓨개시티계수 ϕ_i와 ϕ_i^{sat}(P_i에서의 ϕ_i)는 서로 상쇄되고 poynting factor

$$Y_i \phi_i \pi = X_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i \Phi_i \quad (3)$$

인 Φ_i는 1에 접근할 때, 식 (3)은 식 (4), (5)로 나타내어지며, 각각의 기상 평형농도를 계산한다.

$$\pi = X_1\gamma_1 P_1 + X_2\gamma_2 P_2 \quad (4)$$

Table 4. Comparison of the VLE data with the calculated value of the system $SiCl_4$(1)-Me_3SiCl(2)

	A_{12}	A_{21}	α_{12}
Wilson	1.2524	132.7531	
Van Larr	0.4721	1.0593	
Margules	0.4537	0.8550	
NRTL	1731.1298	712.0129	0.3

Exp. data		Wilson		Van Larr		Margules		NRTL	
X_1	Y_1	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY
0.0549	0.0865	0.0850	0.0016	0.0848	0.0017	0.0845	0.0020	0.0870	0.0005
0.1092	0.1616	0.1602	0.0015	0.1600	0.0016	0.1609	0.0008	0.1613	0.0004
0.1630	0.2302	0.2272	0.0030	0.2272	0.0030	0.2293	0.0009	0.2263	0.0039
0.2162	0.2856	0.2874	0.0019	0.2876	0.0020	0.2903	0.0047	0.2844	0.0012
0.2689	0.3368	0.3419	0.0051	0.3422	0.0054	0.3447	0.0079	0.3371	0.0004
0.3210	0.3840	0.3914	0.0074	0.3918	0.0078	0.3932	0.0093	0.3857	0.0018
0.3727	0.4302	0.4367	0.0065	0.4371	0.0070	0.4368	0.0067	0.4311	0.0010
0.4238	0.4729	0.4785	0.0056	0.4788	0.0059	0.4763	0.0034	0.4739	0.0010
0.4744	0.5127	0.5172	0.0045	0.5174	0.0048	0.5125	0.0002	0.5146	0.0019
0.5245	0.5529	0.5535	0.0006	0.5534	0.0006	0.5461	0.0067	0.5536	0.0007
0.5742	0.5948	0.5877	0.0071	0.5874	0.0074	0.5781	0.0167	0.5912	0.0036
0.6233	0.6304	0.6205	0.0099	0.6198	0.0106	0.6091	0.0213	0.6276	0.0028
0.6720	0.6660	0.6523	0.0137	0.6512	0.0148	0.6402	0.0258	0.6630	0.0030
0.7202	0.7065	0.6838	0.0227	0.6824	0.0241	0.6723	0.0342	0.6975	0.0090
0.8621	0.7887	0.7887	0.0001	0.7878	0.0009	0.7893	0.0006	0.7993	0.0106
0.9085	0.8340	0.8355	0.0015	0.8356	0.0017	0.8428	0.0089	0.8364	0.0024
0.9545	0.8837	0.8990	0.0153	0.9005	0.0167	0.9104	0.0267	0.8857	0.0020
Mean deviation			0.0068		0.0068		0.0104		0.0027
Max. deviation			0.0137		0.0241		0.0267		0.0106

$$Y_1 = X_1\gamma_1 P_1/\pi \quad (5)$$

여기서 P_1, P_2는 각 성분의 증기압으로서 Antoine식인 식 (6)을 적용하였다. 각 Antoine 상수값은 문헌[14, 15]의 온도에 따른 압력데이터를 Design II[17]을 사용하여 계산하였으며 Table 3에 명시하였다.

$$\log P_i = A - B/(T+C) \quad (6)$$

본 실험결과는 위의 절차에 의해 메틸염화실란 혼합물의 증류시 분리온도로 알려진[3] 20-100℃ 범위 중 50℃ 등온하에서 Me_3SiCl(1)-$MeSiCl_3$(2), $SiCl_4$(1)-Me_2SiCl_2(2), $SiCl_4$(1)-Me_3SiCl(2)계에 대해 기액평형 실험데이터를 정리하였다. 또한 각 실험결과는 Margules, Van Laar, Wilson, NRTL식 등의 이론식[16]에 대한 그 적용성 여부를 알아보기 위해 Design II와 SigmaPlot의 Math program[18]을 사용하여 적합한 변수값을 구하였다. Table 4-6에는 각 혼합물의 경우에 대해 실험결과와 이론식에 의해 계산한 기상의 평형농도, 실험치와의 편차 및 각 변수값을 제시하였다. 여기서 평균편차는 $\Delta Y = |Y_{exp} - Y_{calc}|$의 평균치를 취하였다. 또한 Wilson, NRTL식에서의 변수값 A_{ij}는 식 (6), (7)에 의해 계산하였다.

$$\text{Wilson} : A_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) \quad (6)$$

$$\text{NRTL} : A_{ij} = (g_{ij} - g_{jj}) \quad (7)$$

Fig. 1-3은 실험데이터와 각 이론식의 계산치와의 비교를 위해 대표적인 몇 가지 예를 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때 각각의 이론식들은 실험데이터와 잘 일치함을 알 수 있었다. 특히 $SiCl_4$(1)-Me_3SiCl(2)계는 이미 문헌에 언급된[3] 바와 같이 공비혼합물을 형성하였다. 또한 실험데이터의 신뢰성을 확인하기 위해 Gibbs-Duhem식으로부터 등온하에서 유도된 Redlich-Kister식[16]인 식 (8)에 의해 열역학적 신뢰도검사를 실시하였다. 이에 따라 액상 평형조성에 따른 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$을 도식화한 것으로 0축을 중심으로 상하 면적의 무게로써 비교하여 식 (9)를 만족하면 열역학적으로 일치한다고 할 수 있다. Fig. 4에는 $SiCl_4$(1)-Me_3SiCl(2)계에 대해 식 (8)에 의한 도식화를 나타내었는데 이 도식화에 의한 식 (9)에 의해 계산한 D값은 0.008이었다.

$$\int_0^1 \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\, dX_1 = 0 \quad (8)$$

Table 5. Comparison of the VLE data with the calculated value of the system $SiCl_4$(1)-$MeSiCl_3$(2)

	A_{12}	A_{21}	α_{12}
Wilson	1.2524	132.7531	
Van Larr	0.4721	1.0593	
Margules	0.4537	0.8550	
NRTL	193.9477	4301.7250	0.3

Exp. data		Wilson		Van Larr		Margules		NRTL	
X_1	Y_1	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY
0.0511	0.0783	0.0808	0.0024	0.0808	0.0024	0.0804	0.0020	0.0807	0.0024
0.1021	0.1557	0.1544	0.0012	0.1544	0.0012	0.1542	0.0015	0.1544	0.0013
0.1529	0.2272	0.2220	0.0052	0.2220	0.0052	0.2222	0.0050	0.2221	0.0051
0.2037	0.2867	0.2844	0.0023	0.2844	0.0023	0.2850	0.0018	0.2845	0.0022
0.2543	0.3442	0.3423	0.0019	0.3423	0.0019	0.3431	0.0010	0.3425	0.0017
0.3048	0.3971	0.3962	0.0008	0.3962	0.0008	0.3973	0.0002	0.3965	0.0005
0.3552	0.4467	0.4469	0.0001	0.4469	0.0001	0.4479	0.0011	0.4472	0.0004
0.4055	0.4926	0.4946	0.0021	0.4946	0.0020	0.4954	0.0028	0.4949	0.0023
0.4556	0.5384	0.5400	0.0016	0.5400	0.0015	0.5405	0.0020	0.5401	0.0017
0.5057	0.5827	0.5833	0.0006	0.5833	0.0005	0.5834	0.0007	0.5833	0.0006
0.5556	0.6222	0.6250	0.0028	0.6250	0.0027	0.6248	0.0025	0.6248	0.0025
0.6552	0.7023	0.7050	0.0027	0.7050	0.0026	0.7042	0.0019	0.7041	0.0018
0.7048	0.7447	0.7441	0.0005	0.7441	0.0006	0.7433	0.0014	0.7429	0.0018
0.7542	0.7822	0.7832	0.0010	0.7832	0.0010	0.7824	0.0002	0.7816	0.0006
0.9020	0.9070	0.9058	0.0012	0.9058	0.0012	0.9059	0.0011	0.9036	0.0033
Mean deviation			0.0018		0.0017		0.0017		0.0019
Max. deviation			0.0052		0.0052		0.0050		0.0051

Table 6. Comparison of the VLE data with the calculated value of the system $SiCl_4$(1)-Me_2SiCl_2(2)

	A_{12}	A_{21}	α_{12}
Wilson	1.2524	132.7531	
Van Larr	0.4721	1.0593	
Margules	0.4537	0.8550	
NRTL	935.1252	4301.7250	0.3

Exp. data		Wilson		Van Larr		Margules		NRTL	
X_1	Y_1	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY
0.0526	0.1356	0.1370	0.0014	0.1370	0.0014	0.1369	0.0013	0.1370	0.0014
0.1048	0.2449	0.2431	0.0018	0.2432	0.0017	0.2431	0.0018	0.2431	0.0018
0.1568	0.3330	0.3284	0.0046	0.3284	0.0045	0.3285	0.0045	0.3284	0.0045
0.2085	0.3987	0.3989	0.0002	0.3990	0.0003	0.3991	0.0003	0.3990	0.0003
0.2600	0.4601	0.4588	0.0013	0.4589	0.0012	0.4589	0.0012	0.4589	0.0012
0.3111	0.5110	0.5107	0.0003	0.5108	0.0002	0.5109	0.0001	0.5108	0.0002
0.3620	0.5573	0.5566	0.0007	0.5567	0.0006	0.5568	0.0005	0.5567	0.0006
0.4126	0.5973	0.5980	0.0008	0.5980	0.0008	0.5981	0.0008	0.5980	0.0008
0.4630	0.6364	0.6360	0.0004	0.6359	0.0004	0.6360	0.0004	0.6359	0.0004
0.5131	0.6628	0.6713	0.0085	0.6712	0.0084	0.6712	0.0084	0.6712	0.0084
0.5629	0.7050	0.7048	0.0003	0.7046	0.0004	0.7046	0.0004	0.7046	0.0004
0.6125	0.7358	0.7369	0.0011	0.7367	0.0009	0.7367	0.0009	0.7367	0.0009
0.6618	0.7676	0.7681	0.0005	0.7679	0.0004	0.7679	0.0003	0.7679	0.0004
0.8566	0.8926	0.8934	0.0008	0.8934	0.0008	0.8934	0.0008	0.8934	0.0008
0.9524	0.9633	0.9623	0.0010	0.9623	0.0010	0.9623	0.0010	0.9623	0.0010
Mean deviation			0.0016		0.0015		0.0015		0.0015
Max. deviation			0.0085		0.0084		0.0045		0.0084

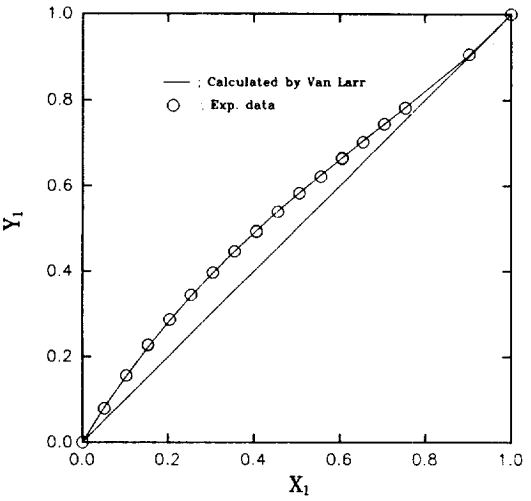

Fig. 1. Vapor-liquid equilibrium compositions in the system of $SiCl_4$(1)-$MeSiCl_3$(2) at 50°C.

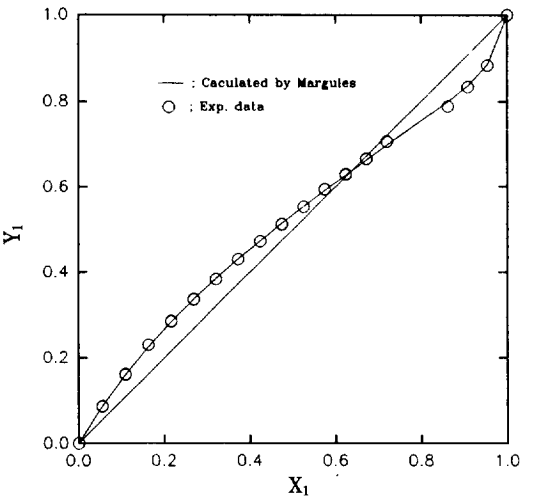

Fig. 3. Vapor-liquid equilibrium compositions in the system of $SiCl_4$(1)-Me_3SiCl(2) at 50°C.

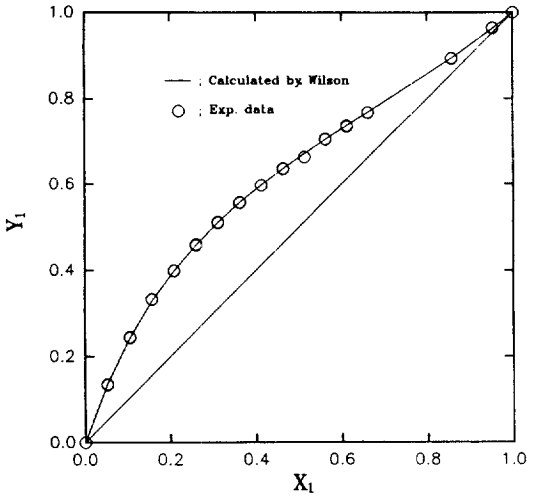

Fig. 2. Vapor-liquid equilibrium compositions in the system of $SiCl_4$(1)-Me_2SiCl_2(2) at 50°C.

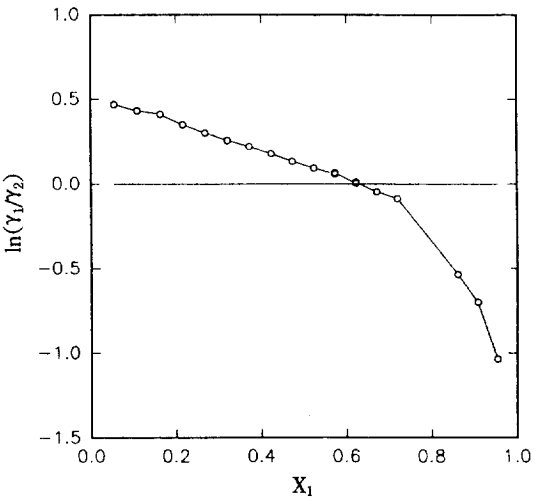

Fig. 4. Integral thermodynamic consistancy test for the system of $SiCl_4$(1)-Me_3SiCl(2) at 50°C.

$$0.02 > D = \frac{(S_1 - S_2)}{(S_1 + S_2)} \qquad (9)$$

나머지 계에 있어서도 D값은 0.01 정도의 값으로서 본 실험데이터는 상당히 신뢰성있는 결과로 판정되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 메틸염화실란 화합물의 분리정제를 위한 기초 데이터로서 $SiCl_4$(1)-Me_3SiCl(2), $SiCl_4$(1)-Me_2SiCl_2(2), $SiCl_4$(1)-$MeSiCl_3$(2)계에 대해 기액평형 데이터를 측정하였다. 각 2성분계의 기액평형 데이터는 Redlich-Kister의 열역학적 신뢰도검사 결과, 면적비교로써 1% 내외의 편차를 보여 상당히 신뢰성 있는 결과로 판정되었다. 또한 실험데이터는 Margules, Van Laar, Wilson, NRTL식에 의해 검토한 결과, 이들 식에 잘 적용되었으며 그에 따른 각각의 변수값을 구하였다. 특히 $SiCl_4$(1)-Me_3SiCl(2)계는 이미 알려진 바와 같이 공비혼합물을 형성하였다. 따라서 이들 기액평형 데이터를 분리조작을 위한 기초 데이터로 제시한다.

사용기호

A, B, C : constants of the Antoine equation
A_{ij} : parameter used in Margules, Van Larr, NRTL, Wilson equation [cal/mole]
D : area test constant
g_{ij} : interaction parameter in the NRTL equation
P_i : vapor pressure of pure component [mm Hg]
S_i : area in the thermodynamic consistancy test diagram
T : temperature [℃]
X_1 : mole fraction of component 1 in the liquid phase
Y_1 : mole fraction of component 2 in the vapor phase

그리이스 문자

α_{ij} : nonrandomness parameter in the NRTL equation
γ_i : activity coefficient of component i
Φ_i : poynting factor of component i
λ_{ij} : interaction parameter in the Wilson equation
π : total pressure [mmHg]
ϕ_i : fugacity coefficient of component i

참고문헌

1. 九山 英夫 et al.: "シリユ-ソとその應用", 東芝シリユ-ソ(株), (1989).
2. Lee, J. M. et al.: "Developments of Manufacturing Processes of Trichlorosilane and Silicone", KRICT Report(1991).
3. SRI Report: "Process Economic Program Report", No. 160, SRI International(1983).
4. Hurd, D. T. and Rochow, E. G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1057(1945).
5. Rochow, E. G. and Schenectady, N. Y.: U. S. Patent 2, 380, 995(1945).
6. Petrov, P. and Genkova, P.: *Vysokochist. Veshchestva*, **4**, 74(1990).
7. Trandafir, R., Liviu, S. and Mariana, G.: *Revista de Chimie*, **39**, 869(1988).
8. Trandafir, R. and Liviu, S.: *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 143(1992).
9. Nagata, I. and Ohta, T.: *J. Chem. Eng. of Japan*, **5**, 3(1972).
10. Walas and Stanley, M.: "Phase Equilibria in Chemical Engineering", Butterworth Publishers(1985).
11. Loffe, B. V. and Vitenberg, A. G.: "Headspace Analysis & Related Methods in Gas Chromatography", John Wiley & Sons(1984).
12. Park, S. J., Choi, B. H. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **25**, 5(1987),
13. Park, S. J. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 386(1990).
14. Weast, R. C., Astle, M. J. and Beyer, W. H.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 65, CRC Press(1984).
15. Dean, J. A. and Lange, N. A.: "Lange's Handbook of Chemistry", 13, McGraw-Hill, New York(1985).
16. Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", (1977).
17. The Chemshare Corporation: "Design II Users' Guide", (1985).
18. John, K.: "SigmaPlot 4.1 Beginner's Guide", 18 (1989).