

## Alcohol( $C_1$ - $C_4$ )+TEOS 혼합계의 등은 기액평형에 관한 연구

오종혁 · 박소진<sup>†</sup> · 도미선 · 노재성\*

충남대학교 공과대학 화학공학과, \*정밀공업화학과  
(1995년 1월 10일 접수, 1995년 4월 23일 채택)

## A Study on the Isothermal Vapor-liquid Equilibria of the Alcohol( $C_1$ - $C_4$ )+TEOS Mixtures

Jong-Hyeog Oh, So-Jin Park<sup>†</sup>, Mi-Seon Do and Jae-Seong Rho\*

Dept. of Chemical Engineering,

\*Dept. of Fine Chemicals Engineering and Chemistry, Chungnam National University

(Received 10 January 1995; accepted 23 April 1995)

### 요 약

Alcohol( $C_1$ - $C_4$ )+TEOS 혼합계의 60°C 등은 기액평형을 정적 측정방법의 일환인 head space gas chromatography(H.S.G.C) 방법을 이용하여 측정해 보았다. 측정된 모든 기액평형 데이터는 공비점을 갖지 않았고, Raoult의 법칙으로부터 양의 편차를 보였다. 이 때 양의 편차는 alcohol의 탄소수가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 기액평형 데이터는 일반적인  $g^E$  모델식에 합치시켜 보았고 이 때의 편차는 1% 미만이었다.

**Abstract**—Isothermal vapor-liquid equilibrium(VLE) data were measured at 60°C by means of the head space gas chromatography(H.S.G.C) method, one of the static methods, for alcohol( $C_1$ - $C_4$ )+TEOS mixtures. All the experimental vapor-liquid equilibrium(VLE) data had no azeotropes and showed positive deviation from the Raoult's law. The positive deviations decreased with the increase of the chain length of alcohols. VLE data were correlated with conventional  $g^E$  models and deviations were found less than 1%.

### 1. 서 론

혼합물의 기액평형 데이터는 직접적으로 액상 분리 공정의 설계에 사용되며, 이론적으로도 상태방정식이나  $g^E$  모델식, mixing rule 등의 전개에 필수적인 자료가 되므로 오랜 학문적 역사를 갖고 있다. 이들의 측정방법은 측정시료의 정체성 여부에 따라 분류해 볼 때 동적방법과 정적방법으로 크게 나눌 수 있는데, 본 연구에서는 일정 온도나 압력하의 폐쇄된 공간안에 공존하는 기상과 액상을 평형에 도달케 한 후 이들 기액상의 조성을 분석하는 정적방법의 하나인 헤드스페이스 가스

크로마토그래피(H.S.G.C)법을 이용하였다. 기액평형 측정에 있어 직접적으로 측정하는 전압이 추산이나 계산에 의한 값보다 정확할 수 있지만 전압의 측정에는 부대장치와 측정상의 어려운 점을 내포하고 있다. 하지만 본 방법에 있어서 전압을 계산하는 데는  $g^E$  모델식이나 상태방정식 등에 의해 실험값과 거의 오차가 없는 값을 산출할 수 있을 뿐만 아니라, 신속한 기액평형의 측정, 적은 시료량에 의한 휘발성 불순물의 제거과정 생략, 크로마토그래피에 의한 연속적인 자동분석 및 정확도의 신뢰와 같은 장점 때문에 널리 사용되고 있다[1,2]. 그러나 이 방법 역시 기상평형조성 분석을 위해 사전에

보정곡선을 필요로 하며 이에 따라 시간적인 손실과 구조적인 실험오차를 수반하게 된다[3]. 따라서 Park 등[4, 5]은 일반적인 H.S.G.C에 의한 기액평형 측정방법의 불편함을 보완하기 위해 단순히 크로마토그래피에서 적분되어 나오는 크로마토그램의 signal면적과 열역학적 관계수식만으로 기액평형 데이터를 산출해 낼 수 있는 방법을 개발하였고, 그 타당성을 검증한 바 있다.

TEOS[Tetra Ethyl Ortho Silicate;  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ]는 최근 엔지니어링 세라믹스 제조 공정에서 고강도·고내열 충격저항성의 두가지 중요한 요소를 겸비한 대표적 비산화물계 재료의 하나인  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 공급원으로 흔히 사용되고 있으며, 99.9999% 이상의 고순도일 경우 16메가 D램 이상의 전자부품에 이를 원료로한 CVD  $\text{SiO}_2$ 막 형성용으로 이용되는 등 광학재료는 물론 각종 정밀요업재료의 원료로써 그 중요성이 한층 강조되고 있다[6]. 그러나 고순도 TEOS는 그 값이 상당히 비싸고 무수 ethanol과  $\text{SiCl}_4$ 를 이용한 TEOS 합성시 그 수율은 70% 정도에 불과하므로, 고순도의 TEOS 분리공정을 위해서는 ethanol+TEOS, 2-propanol+TEOS계를 비롯한 alcohol+TEOS 혼합계의 열역학적 데이터를 필요로 하게 된다.

본 연구는 이러한 필요성에 따라 alcohol( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )+TEOS 혼합계의 등온 기액평형 데이터를 측정하였다. 실험을 통해 얻어진 기액평형 데이터는 Margules[7], van Laar[8], Wilson[9], NRTL[10] 등의 일반적으로 사용되어지는  $g^E$  모델식에 의해 상관관계를 조사하였고, Redlich-Kister의 적분법[11]에 의한 열역학적 일치성 시험도 병행하여 수행하였다.

## 2. 이 론

기액평형에서 용매의 플레시티는 기액상의 온도나 화학포텐셜과 함께 기상과 액상에서 서로 같으므로

$$f_i^r = f_i^l \quad (1)$$

일정온도에서 기액상의 플레시티는 성분과 조성 그리고 압력의 함수로써 식 (1)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$y_i \psi_i P = x_i \gamma_i f_i^o \quad (2)$$

(2)식으로부터 기액상간의 일반적인 상평형식을 나타내면 식 (3)과 같이 쓸 수 있다.

$$y_i \psi_i P = x_i \gamma_i \psi_i^s P_i^s \exp \left[ \frac{V_i(P - P_i^s)}{RT} \right] \quad (3)$$

낮은 압력이라면 (3)식의 exponential 항인 poynting

correction은 1에 접근하고, 양변의 플레시티 계수는 서로 상쇄되므로 식 (4)와 같은 간단한 기액 상평형식으로 나타낼 수 있다.

$$\gamma_i P = x_i \gamma_i^o P_i^o \quad (4)$$

Kolb의 실험을 통해 G.C의 크로마토그램 피크 면적은 증기압과 비례한다는 사실[12]을 열역학적 관계수식을 이용하여 나타내면 식 (5)와 같고, 이를 크로마토그램의 피크면적에 연결하여 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$A_i = C_1 P_i \quad (5)$$

$$\gamma_i = \frac{A_i}{x_i A_i^o} \quad (6)$$

여기서  $C_1$ 은 calibration constant이고  $A_i$ ,  $A_i^o$ 는 각각 혼합물 내의  $i$ 성분의 피크면적과  $i$  순수성분의 피크면적을 나타낸다. 헤드스페이스 분석법에 사용되는 평형 용기인 glass vial의 낮은 압력에서는 활동도 계수의 비를 다음과 같이 간단하게 나타낼 수 있다.

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{x_2 A_1 A_2^o}{x_1 A_2 A_1^o} \quad (7)$$

Gibbs-Duhem식으로부터 Redlich-Kister는 열역학적 일치성 시험을 위해 식 (8)의 적분식을 유도하였다.

$$\int_0^1 \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx_1 = 0 \quad (8)$$

기액평형 데이터가 (8)식을 만족시키면 정확도의 필요조건을 갖추었다고 말할 수 있으므로 식 (7)을 식 (8)에 대입시키면 식 (9)와 같다.

$$\int_0^1 \ln \left( \frac{x_2 A_1}{x_1 A_2} \right) dx_1 = \ln \left( \frac{A_1^o}{A_2^o} \right) \quad (9)$$

(9)식에서 순수성분의 signal을 reference signal이라 할 때, 두 성분의 reference signal의 비인  $A_1^o/A_2^o$ 는 처음 glass vial에 주입하였던 혼합물의 액상조성  $x_i$ 와 적분 기로부터 적분되어 나온 크로마토그램의 봉우리면적  $A_i$ 로부터 계산해 낼 수 있다. 이렇게 계산된  $\ln(A_1^o/A_2^o)$  값은 식 (7)에 대입되어 활동도계수의 비인  $\gamma_1/\gamma_2$ 의 값을 구할 수 있으며 식 (10)과 (11)을 이용하여 각각의 활동도계수를 구할 수 있다.

$$\ln \gamma_1 = \int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 + x_2 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (10)$$

$$\ln \gamma_2 = \int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 - x_1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (11)$$

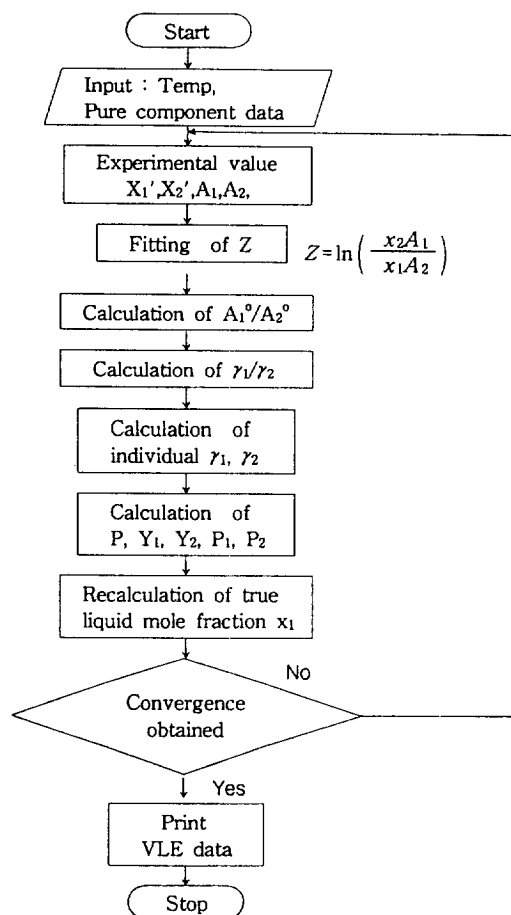


Fig. 1. Flow diagram for the calculation of vapor & liquid phase mole fraction.

각각의 활동도계수를 일반적인 기액평형식인 식 (4)에 대입하여 전압력  $P$ 를 구할 수 있고 이어서 기상물분율 및 분압을 계산할 수 있다. 그리고 glass vial 내에서 처음에 주입한 액상은 기상으로 휘발하여 상호간에 평형에 도달하게 되므로 기상으로 휘발된 만큼 빼주어 식 (12)와 같이 재계산해야 한다.

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad n_i = \frac{V_i d_i}{M_i} - \frac{P_i V}{RT} \quad (12)$$

Fig. 1에 이 방법의 흐름도를 나타내었다.

### 3. 실험

#### 3-1. 실험장치

등온하의 기액평형 측정실험은 Hewlett-Packard사 HP 19395A head space sampler와 같은 회사의 gas chro-

Table 1. Measured densities of the pure component with the lit. value

Component	Supplier	$\rho(\text{g/cm}^3)$	
		present study	lit. value
TEOS	Korea Yamanaka	0.92852	0.9290 <sup>a</sup>
methanol	Merck	0.78645	0.78637 <sup>b</sup>
ethanol	Aldrich	0.78503	0.78500 <sup>c</sup>
1-propanol	Aldrich	0.79948	0.79957 <sup>c</sup>
2-propanol	Aldrich	0.78101	0.78082 <sup>c</sup>
			0.78126 <sup>b</sup>
1-butanol	Merck	0.80599	0.8060 <sup>d</sup>
2-butanol	Merck	0.80256	0.8026 <sup>d</sup>

a: reference 13, b: reference 14, c: reference 15, d: reference 16.

matography(5890 ser. II), 3394 integrator를 연결하여 사용하였다. Headspace sampler는  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 정확도를 보이는 항온조를 포함하고 있으며 24개의 glass vial을 수용할 수 있다. 평형에 도달한 기상조성은 electro-pneumatic sampling system에 의해 포집되고 transfer line을 통해 G.C로 주입된다. Fig. 1에 나타난 흐름도에 따른 기액평형 데이터의 계산과  $g^E$ 모델식에 의한 합치는 IBM PC를 이용하였다. 평형용기로 사용되는 glass vial 내에 정확한 양의 혼합액을 주입하기 위해 역시 Satorius사의 A200S microbalance( $\pm 1 \times 10^{-4} \text{g}$ )를 이용하였다.

#### 3-2. 시약

각 이성분계 기액평형 실험에 사용한 시약은 Aldrich, Merck사의 시판시약으로 모두 사용전에 molecular sieve  $3 \text{\AA}$ 를 사용하여 drying 하였고 TEOS는 한국 산 중소재(주)로부터 99.9%의 시약을 공급받아 사용하였다. 실험에 사용된 시약의 처리후 순도는 G.C분석을 통해 모두 99.8-99.9 wt% 정도를 보였다. Digital densimeter를 사용하여 밀도비교를 통해 순도를 평가해 본 결과는 문헌치[13-16]와 약  $1 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$  정도의 작은 오차를 보였으며 이 결과는 Table 1에 나타내었다.

#### 3-3. 분석조건

헤드스페이스 가스크로마토그래피방법에 의한 기상평형시료 분석에 사용한 G.C의 carrier gas는 99.9995% 이상의 헬륨가스를 사용하였고, 검출기는 TCD를 사용하였다. 각 이성분계의 기액평형 측정에 따른 분석조건 및 측정온도는 Table 2에 나타내었다.

#### 3-4. 실험방법

Head space sampler 내의 항온조의 온도를 실험온-

**Table 2. Experimental conditions of gas chromatography and headspace sampler**

G.C	Column	Ultra 2(Hewlett Packard) cross-linked 5% phenyl methyl siloxane (25 m×0.32 mm×0.52 μm)
	Detector	TCD
	Carrier gas	He
	Injector temp.	200℃
	Detector temp.	250℃
Headspace sampler	Bath temp.	60℃
	Carrier gas	He
	Equilibration time	2 hours or more

**Table 3. Antoine constants of the pure component(mmHg)**

Component	A	B	C
TEOS*	7.30981	1774.343	236.032
methanol	8.08097	1582.271	239.726
ethanol	8.11220	1592.864	226.184
1-propanol	8.37895	1778.020	227.438
2-propanol	8.87829	2010.330	252.636
1-butanol	7.83800	1558.190	196.881
2-butanol	7.47429	1314.188	186.500

\*: reference 13

**Table 4. Experimental VLE data of the system methanol+TEOS at 60℃**

CONSTANT :		A <sub>12</sub>		A <sub>21</sub>		α		MEAN DEV. ΔY	
MARGULES		1.0676		1.9466				0.0063	
VAN LAAR		1.1366		2.1377				0.0037	
WILSON		1343.8804		300.8496				0.0019	
NRTL		1307.2566		447.8738		0.6049		0.0026	
P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>	P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>
42.87	.0094	.5211	3.534	1.001	552.72	.5501	.9759	1.464	1.432
60.55	.0194	.6639	3.093	1.003	581.29	.5991	.9787	1.418	1.494
68.60	.0219	.7045	3.299	1.001	602.63	.6510	.9807	1.355	1.614
78.76	.0279	.7438	3.136	1.003	601.63	.7017	.9806	1.255	1.893
92.05	.0343	.7823	3.136	1.003	620.97	.7484	.9828	1.217	2.053
100.83	.0383	.8021	3.156	1.002	621.88	.7999	.9829	1.141	2.564
114.34	.0452	.8266	3.121	1.003	630.84	.8504	.9842	1.090	3.215
136.90	.0567	.8569	3.091	1.003	620.57	.8993	.9824	1.012	5.245
210.67	.0983	.9106	2.914	1.008	660.13	.9500	.9925	1.030	4.788
282.21	.1478	.9362	2.670	1.021	657.26	.9569	.9916	1.017	6.182
343.11	.1981	.9497	2.457	1.039	658.76	.9637	.9922	1.013	6.814
383.84	.2529	.9566	2.168	1.077	663.34	.9711	.9940	1.014	6.617
428.23	.2998	.9628	2.053	1.100	664.15	.9780	.9944	1.008	8.130
464.12	.3515	.9670	1.906	1.140	668.20	.9853	.9963	1.009	8.041
490.50	.3997	.9699	1.777	1.189	667.15	.9920	.9956	1.000	17.668
522.31	.4508	.9731	1.683	1.238	669.63	.9990	.9996	1.000	13.224
552.98	.5039	.9759	1.599	1.298					

도로 조절시킨 후 미리 계산한 조성비에 맞게 정확한 중량을 평량하여 약 3 cm<sup>3</sup> 혼합액을 만든다. 이 때 휘발성이 낮은 성분을 먼저 glass vial에 주입하고 밀봉한 후, 다시 다른 성분을 주입하여 시료휘발에 의한 오차의 발생을 최소화하도록 노력했다. 이런 방법으로 만들어진 이성분계 혼합물은 항온조에 넣어 평형이 되도록 방치한다. 평형용기로 사용되는 glass vial의 부피는 약 12 cm<sup>3</sup> 정도이고 액상 혼합물이 약 3 cm<sup>3</sup>의 작은 양이므로 비교적 짧은 시간 내에 평형에 도달할 수 있겠지만 2시간 이상의 충분한 시간을 두어 평형에 도달하였다고 생각될 때 분석을 시작하였다. 분석을 시작하면 head space sampler의 electropneumatic sampling system에 의해 헤드스페이스 내의 기상은 sample loop로 포집되고 이는 곧바로 G.C에 주입되어 분석한 후 적분기로 적분되어 나온 면적은 Fig. 1에 보인 것과 같은 알고리즘에 따라 기액평형 데이터를 계산하게 된다.

#### 4. 결과 및 고찰

각 측정온도에 따른 증기압 데이터 계산에 사용된 Antoine 상수는 문헌치[13, 17]를 사용하였으며 각각에 사용된 Antoine 상수는 Table 6과 같다.

Fig. 1에 보인 것과 같은 알고리즘에 의하여 60℃에서

Table 5. Experimental VLE data of the system ethanol+TEOS at 60°C

CONSTANT :		$A_{12}$	$A_{21}$	$\alpha$		MEAN DEV. $\Delta Y$			
MARGULES		1.0202	1.5313			0.0060			
VAN LAAR		1.0385	1.6211			0.0054			
WILSON		1287.2208	92.1289			0.0055			
NRTL		1023.9459	48.2739	0.3000		0.0053			
P(mmHg)	$X_1$	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	P(mmHg)	$X_1$	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
32.11	.0082	.3596	4.015	1.001	275.14	.5001	.9532	1.490	1.244
38.16	.0175	.4640	2.875	1.006	274.39	.5509	.9529	1.349	1.390
42.45	.0227	.5203	2.769	1.006	286.27	.5997	.9577	1.300	1.461
48.51	.0298	.5830	2.696	1.007	293.52	.6601	.9607	1.214	1.641
54.09	.0358	.6284	2.697	1.007	303.22	.7000	.9648	1.188	1.718
59.69	.0418	.6653	2.700	1.007	316.21	.7504	.9702	1.162	1.822
67.61	.0509	.7072	2.668	1.007	325.66	.8004	.9743	1.127	2.026
79.06	.0571	.7527	2.963	1.001	334.45	.8508	.9782	1.093	2.360
104.55	.1000	.8176	2.430	1.024	331.18	.9001	.9763	1.021	3.793
136.22	.1531	.8667	2.192	1.035	343.73	.9501	.9881	1.016	3.961
173.02	.2007	.9011	2.208	1.034	345.07	.9570	.9893	1.014	4.142
195.34	.2506	.9158	2.029	1.061	345.71	.9644	.9900	1.009	4.686
210.50	.3007	.9243	1.839	1.101	348.03	.9708	.9924	1.011	4.355
223.12	.3499	.9308	1.687	1.148	348.77	.9777	.9933	1.007	5.100
237.20	.4039	.9375	1.565	1.201	351.24	.9853	.9961	1.009	4.519
247.85	.4496	.9424	1.477	1.253	352.26	.9913	.9972	1.007	5.568

Table 6. Experimental VLE data of the system 1-propanol+TEOS at 60°C

CONSTANT :		$A_{12}$	$A_{21}$	$\alpha$		MEAN DEV. $\Delta Y$			
MARGULES		0.8947	1.3695			0.0083			
VAN LAAR		0.9172	1.4479			0.0073			
WILSON		858.5207	163.8923			0.0058			
NRTL		970.3157	-16.3995	0.3000		0.0072			
P(mmHg)	$X_1$	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	P(mmHg)	$X_1$	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
23.03	.0065	.1071	2.624	1.000	116.79	.5495	.8951	1.321	1.313
26.80	.0163	.2405	2.752	.999	121.16	.6000	.9053	1.269	1.386
28.21	.0209	.2812	2.638	1.000	125.91	.6505	.9162	1.231	1.459
31.84	.0323	.3700	2.534	1.001	128.60	.7077	.9226	1.164	1.645
33.05	.0362	.3953	2.505	1.002	131.41	.7500	.9303	1.132	1.770
37.88	.0486	.4798	2.598	1.000	137.90	.8001	.9466	1.133	1.779
38.07	.0499	.4828	2.557	1.001	135.55	.8519	.9403	1.039	2.639
39.21	.0555	.4997	2.453	1.003	143.41	.9001	.9678	1.071	2.236
54.84	.1101	.6613	2.288	1.008	140.59	.9493	.9678	.995	4.311
66.15	.1511	.7309	2.222	1.013	142.23	.9569	.9806	1.012	3.095
74.15	.2012	.7681	1.965	1.040	141.85	.9639	.9777	.999	4.238
83.94	.2499	.8050	1.878	1.054	142.42	.9710	.9834	1.002	3.939
89.14	.3003	.8219	1.694	1.096	142.36	.9775	.9830	.994	5.182
94.83	.3502	.8391	1.578	1.134	143.33	.9850	.9931	1.003	3.194
101.76	.4091	.8585	1.483	1.177	143.48	.9920	.9944	.999	4.875
108.30	.4510	.8749	1.459	1.192	143.93	.9990	.9995	1.000	3.244
111.65	.5000	.8829	1.369	1.263					

Table 7. Experimental VLE data of the system 2-propanol + TEOS at 60°C

CONSTANT :		$A_{12}$	$A_{21}$	$\alpha$	MEAN DEV. $\Delta Y$				
MARGULES		0.9443	1.3948		0.0052				
VAN LAAR		0.9666	1.4558		0.0045				
WILSON		886.2321	149.5714		0.0038				
NRTL		819.4165	388.4414	0.7726	0.0045				
P(mmHg)	$X_1$	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	P(mmHg)	$X_1$	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
25.58	.0062	.1954	2.883	1.000	219.49	.5519	.9440	1.338	1.326
31.52	.0150	.3522	2.635	1.001	226.34	.5000	.9482	1.275	1.416
35.80	.0211	.4332	2.622	1.001	232.93	.6495	.9524	1.217	1.530
40.40	.0288	.5011	2.506	1.002	239.48	.7000	.9567	1.167	1.671
43.82	.0338	.5423	2.506	1.002	245.85	.7498	.9611	1.123	1.847
49.79	.0415	.6009	2.570	1.001	253.38	.7999	.9668	1.091	2.032
56.11	.0488	.6491	2.662	1.000	266.60	.8499	.9762	1.091	2.044
61.98	.0573	.6850	2.640	1.000	266.99	.8997	.9764	1.033	3.029
86.92	.1002	.7841	2.423	1.008	270.78	.9494	.9820	.998	4.654
107.50	.1491	.8319	2.137	1.026	270.82	.9571	.9820	.990	5.474
128.95	.2002	.8663	1.989	1.041	270.15	.9640	.9798	.979	7.320
155.40	.2584	.8960	1.921	1.052	271.28	.9708	.9851	.981	6.698
165.75	.2997	.9053	1.784	1.083	276.64	.9778	.9953	1.004	2.840
178.66	.3504	.9157	1.664	1.120	278.50	.9851	.9969	1.004	2.785
186.76	.3999	.9218	1.535	1.176	279.07	.9916	.9976	1.001	3.866
197.34	.4525	.9294	1.445	1.229	280.36	.9989	.9997	1.000	4.278
206.42	.4994	.9356	1.378	1.283					

Table 8. Experimental VLE data of the system 1-butanol + TEOS at 60°C

CONSTANT :		$A_{12}$	$A_{21}$	$\alpha$	MEAN DEV. $\Delta Y$				
MARGULES		0.8697	0.9293		0.0030				
VAN LAAR		0.8705	0.9309		0.0030				
WILSON		877.0833	-194.6327		0.0029				
NRTL		398.6062	249.0197	0.3000	0.0030				
P(mmHg)	$X_1$	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	P(mmHg)	$X_1$	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
21.45	.0058	.0404	2.518	1.000	51.16	.5512	.7595	1.191	1.324
22.68	.0156	.1010	2.485	1.000	53.17	.6053	.7933	1.177	1.345
23.25	.0217	.1273	2.306	1.002	53.91	.6508	.8060	1.128	1.446
24.31	.0316	.1736	2.257	1.002	54.82	.7006	.8244	1.090	1.553
24.72	.0344	.1901	2.308	1.001	55.99	.7502	.8500	1.072	1.624
25.69	.0425	.2275	2.326	1.001	56.60	.8003	.8661	1.035	1.833
26.78	.0567	.2668	2.128	1.005	57.37	.8454	.8921	1.023	1.933
27.24	.0590	.2826	2.206	1.003	58.18	.9001	.9249	1.010	2.114
30.76	.0984	.3846	2.032	1.014	58.70	.9501	.9579	1.000	2.394
34.64	.1509	.4804	1.863	1.024	58.76	.9570	.9631	.999	2.435
38.41	.2008	.5548	1.794	1.033	58.82	.9638	.9689	.999	2.436
39.86	.2509	.5815	1.561	1.076	58.89	.9706	.9755	1.000	2.371
43.14	.2996	.6376	1.551	1.078	58.95	.9781	.9814	1.000	2.416
45.09	.3499	.6681	1.455	1.112	59.04	.9849	.9879	1.001	2.271
47.16	.3923	.6990	1.420	1.128	59.11	.9921	.9933	1.000	2.439
48.73	.4505	.7222	1.320	1.190	59.17	.9989	.9991	1.000	2.362
50.81	.5184	.7537	1.248	1.255					

Table 9. Experimental VLE data of the system 2-butanol+TEOS at 60°C

CONSTANT :		$A_{12}$	$A_{21}$			$\alpha$	MEAN DEV. $\Delta Y$		
MARGULES		0.7649	1.2658				0.0073		
VAN LAAR		0.8028	1.3440				0.0057		
WILSON		646.5832	283.2303				0.0048		
NRTL		759.1769	242.9772			0.7547	0.0042		
P(mmHg)	$X_1$	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	P(mmHg)	$X_1$	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
22.36	.0053	.0788	2.383	1.000	109.69	.5501	.8907	1.278	1.287
24.95	.0145	.1817	2.257	1.001	117.19	.5996	.9090	1.278	1.287
27.23	.0220	.2562	2.285	1.000	119.81	.6504	.9151	1.213	1.406
29.01	.0284	.3061	2.254	1.001	124.64	.6997	.9269	1.188	1.465
31.11	.0360	.3577	2.226	1.001	127.60	.7497	.9336	1.143	1.634
33.28	.0438	.4042	2.210	1.001	122.86	.8000	.9179	1.014	2.435
34.49	.0492	.4277	2.159	1.003	135.89	.8498	.9630	1.108	1.618
36.57	.0564	.4645	2.169	1.002	132.53	.9001	.9503	1.007	3.188
47.57	.1041	.6059	1.993	1.011	135.43	.9500	.9706	.996	3.850
58.31	.1502	.6940	1.938	1.014	135.46	.9569	.9712	.989	4.376
69.81	.1994	.7584	1.911	1.018	135.96	.9640	.9776	.992	4.086
76.30	.2499	.7867	1.729	1.048	136.12	.9710	.9798	.988	4.573
82.08	.3012	.8093	1.587	1.082	136.93	.9782	.9892	.996	3.291
90.84	.3502	.8387	1.565	1.089	138.58	.9853	.9960	1.008	1.841
96.64	.4015	.8556	1.482	1.126	138.18	.9916	.9939	.997	4.900
102.66	.4508	.8718	1.429	1.157	138.86	.9990	.9997	1.000	1.767
104.46	.5006	.8766	1.316	1.247					

측정한 alcohol+TEOS계의 기액평형 데이터는 각각의  $g^E$  모델식으로 그 상관관계를 알아보았고, 이 때의 parameter와 측정한 기액상 평형조성은 Table 4-9에 명시하였다. 이 때 사용된  $g^E$  모델 parameter는 다음과 같다.

$$\text{Wilson : } A_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) \text{ cal/mol}$$

$$\text{NRTL : } A_{ij} = (g_{ij} - g_{ji}) \text{ cal/mol}$$

실험을 통해 얻은 기상 평형조성과  $g^E$  모델식을 이용하여 합치하였을 때의 parameter로 계산한 기상 평형 조성간의 편차는 표에서  $\Delta Y(|Y_{exp} - Y_{calc}|)$ 로 나타내었는데, 전 혼합물계에서 1% 이내의 오차로 좋은 상관관계를 보임을 알 수 있다.

Fig. 2는 용이한 내삽을 위해 각 이성분계에 대한 기액상 평형조성을 도시해 본 X-Y조성도표로서 60°C 등온하의 측정한 alcohol+TEOS 혼합계는 모두 공비점이 없고 기액 평형조성이 Raoult의 법칙으로부터 모두 양의 편차를 보이는 제임을 알 수 있다. Fig. 3은 역시 alcohol+TEOS계의 P-X-Y 도표로서, 1-butanol+TEOS계를 제외하고는 모두 비교적 큰 기액상조성의 편차에 따라 bubble point curve와 dew point curve 사이에 넓은 기액상의 혼합영역을 보인다. Fig. 4는 본 연구에서 실험한 alcohol+TEOS 혼합계의 비교를 용이하게 하기 위해 기액상 평형조성을 한꺼번에 도시한 것으로서,

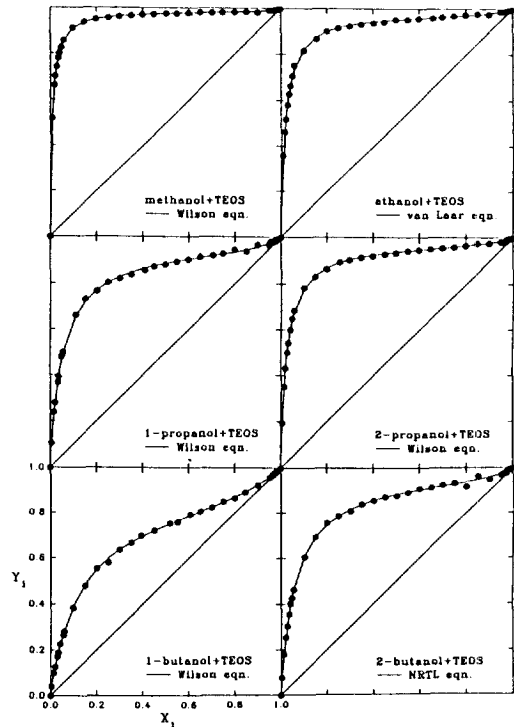


Fig. 2. Vapor liquid equilibrium compositions for the systems of alcohol-TEOS at 60°C (●: Exptl. data and ---: calc. data).

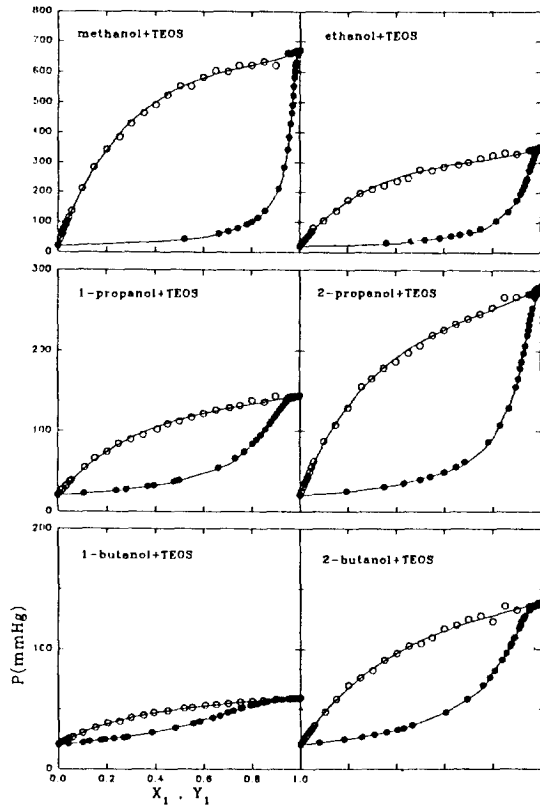


Fig. 3. Total pressure of the system alcohol-TEOS at 60°C (○: liq. phase; ●: vap. phase).

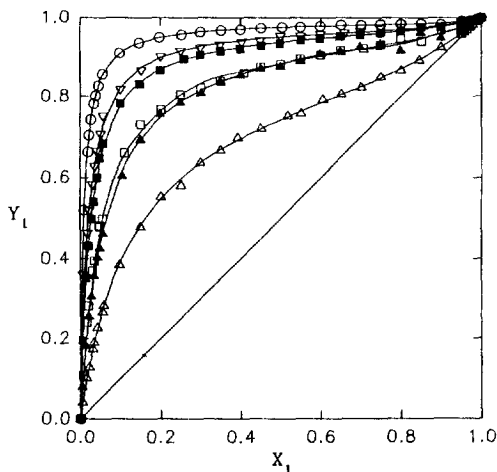


Fig. 4. Vapor-liquid equilibrium composition for the binary systems of alcohols( $X_1$ , ○: methanol, ▽: ethanol, □: 1-propanol, ■: 2-propanol, △: 1-butanol, ▲: 2-butanol) with TEOS at 60°C.

TEOS와 혼합되는 alcohol의 탄소수가 증가할수록 이상성으로부터의 양의 편차가 감소함을 알 수 있으며 methanol+TEOS 혼합계가 가장 큰 비이상적 혼합을 하고 있음을 알 수 있다.

측정한 기액평형 데이터는 Redlich-Kister의 적분방법에 따라 열역학적 일치성 시험을 수행하였으며 실험한 모든 이성분계에 대해 1% 내외의 오차를 보이며 일치하였으므로, 측정된 기액평형 데이터의 신빙성과 계산의 정확성을 확인할 수 있었다.

## 5. 결 론

비산화물계 재료의 하나인  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 공급원으로 사용되고, 전자부품 제조시 필수적으로 사용되는 TEOS의 등온 기액평형에 대한 측정연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. Alcohol( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )+TEOS 혼합계의 60°C 등온 기액평형 데이터에서 공비점은 없었으며, 모든 혼합계에서 기액평형조성은 이상성으로부터 양의 편차를 보였고, alcohol을 구성하는 탄소수가 증가할수록 양의 편차는 감소함을 알 수 있었다. 실험을 통해 얻은 기액평형 데이터는 각각의  $g^E$  모델식으로 그 상관관계를 알아보았으며 열역학적 일치성 시험적인 Redlich-Kister의 적분법을 시행한 결과 1% 내외의 오차로 일치함으로 기액평형 데이터의 신빙성을 입증하는 필요조건을 갖추었다고 할 수 있다.

## 감 사

이 논문은 1991년도 한국과학재단 목적기초(특정)지원(KOSEF 91-0400-01)에 의해 연구되었으며 지원에 감사드립니다.

## 사용기호

- A, B, C : constants of Antoine equation
- $A_i$  : peak area of chromatogram for component i in solution
- $A_i^0$  : peak area of chromatogram for pure component i
- $A_{12}$ ,  $A_{21}$  : parameter used in Margules, van Laar, Wilson, NRTL equations
- $C_1$  : calibration constant
- $d_i$  : density for the component i
- $g_{ij}$  : interaction parameter in NRTL equation
- M : molecular weight [g/mol]
- $n_i$  : number of mole for the component i
- P : pressure [mmHg]



$P_i$  : vapor pressure of component i  
 $P_i^o$  : vapor pressure of pure component i  
 $R$  : gas constant  
 $T$  : absolute temperature  
 $V'$  : volume of head space  
 $x_i$  : liquid phase mole fraction of the component i  
 $y_i$  : vapor phase mole fraction of component i

#### 그리이스 문자

$\alpha$  : nonrandomness parameter in NRTL equation  
 $\gamma_i$  : activity coefficient of component i  
 $\lambda_{ij}$  : interaction parameter in Wilson equation  
 $\psi_i$  : fugacity coefficient of component i

#### 참고문헌

- Schmidt, A. P.: *Ind. Eng. Chem.*, **50**(1978).
- Hussam, A. and Carr, P. W.: *Anal. Chem.*, **57**(1985).
- Park, S. J., Choi, B. H. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **25**, 5(1987).
- Park, S. J. and Choi, B. H.: *Energy R&D*, **9**, 3 (1987).
- Park, S. J. and Rhee B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 4(1990).
- Mackenzie, J. D.: *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 162 (1988).
- Margules, M. S.: *S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl. II*, 104, 1234(1895).
- Van Laar, J. J.: *Z. Phys. Chem.*, **72**, 723(1910).
- Wilson, G. M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).
- Renon, H. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 135 (1968).
- Redlich, O. and Kister, A. T.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345 (1948).
- Kolb, B.: *J. Chromatography*, 122(1976).
- Kato, M. and Tanaka, H.: *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 2(1989).
- Riddick, J. A. and Bunger, E. B.: "Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification", Wiley-Interscience, New York, 4th edn. (1986).
- Pettenati, C., Alessi, P., Fermeglia, M. and Kikic, I.: *Thermochimica Acta*, **162**, 203(1990).
- Dean, J. A.: "Handbook of Organic Chemistry", Donnelly & Sons Co., (1987).
- Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA(1981).