

단 신

## $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ - $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ - $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ - $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 계의 등온 기액평형에 관한 연구(2)

김철웅 · 김범식 · 고재천 · 이정민

한국화학연구소 화학공학실  
(1993년 5월 12일 접수, 1993년 7월 12일 채택)

### Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ - $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ - $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ - $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ Systems(2)

Chulung Kim, Beomsik Kim, Jaechon Koh and Jungmin Lee

Department of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology  
(Received 12 May 1993; accepted 12 July 1993)

#### 요 약

50°C 의 등온하에서  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2(1)$ - $\text{Me}_3\text{SiCl}(2)$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2(1)$ - $\text{MeSiCl}_3(2)$ ,  $\text{MeSiCl}_3(1)$ - $\text{Me}_3\text{SiCl}(2)$  계의 기액평형 실험을 headspace 가스크로마토그래피에 의해 수행하였다. 얻어진 결과는 Wilson, Van Larr, Margules, NRTL식에 상호 연관시켰다. 이러한 2성분계 메틸염화실란에 대한 실험적인 기액평형데이터를 분리조작의 기초데이터로 제시한다.

**Abstract**—Isothermal vapor-liquid equilibria have been measured for  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2(1)$ - $\text{Me}_3\text{SiCl}(2)$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2(1)$ - $\text{MeSiCl}_3(2)$  and  $\text{MeSiCl}_3(1)$ - $\text{Me}_3\text{SiCl}(2)$  at 50°C using headspace gas chromatography. The obtained results were correlated to the Wilson, Van Larr, Margules, NRTL equations. These experimental vapor-liquid equilibrium data for binary systems of methylchlorosilanes are presented as the basic data of separation process.

#### 1. 서 론

메틸염화실란은 유기실리콘고분자인 실리콘오일, 고무, 레진 등의 다양한 용도로 일상생활에 사용되는 중간모노머이다[1-3]. 합성조건에 의해 여러 생성물이 얻어지는데  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ 를 비롯해  $\text{MeSiCl}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{MeSiHCl}_2$  등이 주생성물이고 기타 미량물질들이 생성된다. 이러한 생성물들은 중간모노머로 사용하기 위해선 이를 각각 고순도로 분리정제를 실시해야 하는데 보통 상압, 100°C 미만의 온도하에서 증류, 흡수에 의한 방법을 사용하고 있다[3]. 그러나 이러한 메틸염화실란의 분리정제에 필요한 기액평형데이터는 일부 특정물질에

국한하여 제시되어 있을 뿐이다[4, 5]. 특히 시료인 메틸염화실란은 휘발성이 강하고 대기중 수분 접촉에 의해 부반응을 쉽게 일으키기 때문에 본 연구에서는 적은 시료량으로 탈가스와 휘발성 불순물의 제거과정을 생략하고, 연속적인 자동분석의 장점을 가지고 있는 headspace 가스크로마토그래피(이하 GC)에 의해 기액평형데이터를 측정하였다[6, 7]. 이러한 방법을 적용한 2성분계 메틸염화실란에 관한 기액평형 측정과 그의 해석에 관한 연구는  $\text{SiCl}_4$ 를 포함한 계에 대해서 제 1보를 기 발표하였다[8]. 따라서 본 논문은 제 2보로서  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2(1)$ - $\text{Me}_3\text{SiCl}(2)$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2(1)$ - $\text{MeSiCl}_3(2)$ ,  $\text{MeSiCl}_3(1)$ - $\text{Me}_3\text{SiCl}(2)$  계에 대해 50°C 등온하에서 기액평형데이터를 측정

하여 메틸염화실란계에 관한 데이터베이스를 구축하고, 이를 Wilson, Van-Larr, Margules, NRTL식과 연관시켜 상관계수를 구해 분리조작을 위한 기초데이터로 제시하고자 한다.

## 2. 실험

기액평형 실험에 사용한 실험장치 및 방법은 기 발표한 제 1보[8]와 동일하며 사용한 시약은 Fluka 제품으로 99% 이상의 순도를 가지고 있다. 각 시료의 분석은 HP 5880A GC를 사용하였으며 검출기는 TCD이다. 이에 따른 분석조건은  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2\text{-MeSiCl}_3$ 인 경우, 컬럼으로 10% tritosylphosphate/celite를 사용하였으며 기타 분석조건과 컬럼은 제 1보와 동일하다.

## 3. 결과 및 고찰

측정한 기액평형데이터는 기 발표된 문헌[7-9]과 동일한 방법인 기상평형농도에 관한 보정곡선을 작성하지 않고 시료인 각 액상농도( $X_i$ )에 따른 headspace GC에서 기상평형농도에 해당하는 기록계의 크로마토그램의 각 면적을 열역학적인 수식과 연관시켜  $\ln \gamma_i$ 와  $Y_i$ 를 직접 구하였다. 이 값들은 식 (2)에 의해  $(g^E/RT)_{exp}$  값을 계

산하고 이를 식 (1)의 목적함수(Q)와 연결하여 Wilson, Van-Larr, Margules, NRTL식에 의해 각각의 연관상수인  $A_{ij}$ 를 구하였으며 이에 따른  $(\ln \gamma_i)_{calc}$  값을 얻었다. 여기서 각 계산식인  $(g^E/RT)_{calc}$ 와  $(\ln \gamma_i)_{calc}$ 는 문헌[10]의 식을 그대로 사용하였다.

$$Q = [(g^E/RT)_{exp} - (g^E/RT)_{calc}]^2 \quad (1)$$

$$\text{여기서 } (g^E/RT)_{exp} = X_i \ln \gamma_i \quad (2)$$

또한 계산식과 실험데이터로부터  $Y_i$ 값의 계산은 낮은 압력하에서 퓨개시티계수  $\phi_i$ 와  $\phi_i^{sat}$ ( $P_i^{sat}$ 에서의  $\phi_i$ )는 서로 상쇄되고, Poynting factor인  $\Phi_i$ 도 1에 접근하므로 식 (3)과 (4)를 사용하였다.

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

$$Y_i = X_i \gamma_i P_i / \pi \quad (4)$$

여기서  $P_1, P_2$ 는 Antoine 식에 의해 계산한 각 성분의 증기압으로서 제 1보에 제시한 결과를 사용하였다. Table 1-3에는 각 2성분계에 대해 실험데이터와 각 계산식에 의한 계산값인 기상평형농도, 실험데이터와의 평균편차 및 각 연관상수값을 제시하였다. 여기서 평균편차는  $\Delta Y = |Y_{exp} - Y_{calc}|$ 의 평균치를 취하였다. 또한 Fig. 1-3은 실험데이터와 각 이론식의 계산값과의 비교를

Table 1. Comparison of the VLE data with the calculated value of the system  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2(1)\text{-MeSiCl}_3(2)$

		$A_{12}$	$A_{21}$	$\alpha_{12}$
Wilson		451.8577	-309.0270	
Van Larr		0.1121	0.0510	
Margules		0.1085	0.0273	
NRTL		256.8421	-164.5193	0.3

Exp. data		Wilson		Van Larr		Margules		NRTL		
$X_2$	$Y_2$	$Y_2$	$\Delta Y$	$Y_2$	$\Delta Y$	$Y_2$	$\Delta Y$	$Y_2$	$\Delta Y$	
0.9478	0.9629	0.9624	0.0006	0.9624	0.0005	0.9624	0.0006	0.9626	0.0004	
0.8958	0.9250	0.9251	0.0001	0.9252	0.0002	0.9250	0.0000	0.9251	0.0001	
0.8441	0.8866	0.8878	0.0012	0.8878	0.0012	0.8875	0.0010	0.8875	0.0009	
0.7413	0.8083	0.8115	0.0031	0.8114	0.0030	0.8113	0.0030	0.8107	0.0023	
0.6903	0.7728	0.7719	0.0009	0.7717	0.0011	0.7720	0.0008	0.7712	0.0017	
0.6395	0.7277	0.7311	0.0035	0.7308	0.0032	0.7315	0.0038	0.7306	0.0029	
0.5890	0.6926	0.6889	0.0037	0.6885	0.0040	0.6896	0.0030	0.6887	0.0038	
0.5386	0.6430	0.6450	0.0021	0.6446	0.0017	0.6461	0.0031	0.6454	0.0024	
0.4886	0.6054	0.5994	0.0061	0.5989	0.0065	0.6007	0.0047	0.6002	0.0052	
0.4387	0.5497	0.5517	0.0020	0.5513	0.0016	0.5532	0.0035	0.5530	0.0033	
0.3891	0.5108	0.5018	0.0089	0.5015	0.0093	0.5034	0.0074	0.5035	0.0072	
0.3397	0.4519	0.4496	0.0023	0.4494	0.0025	0.4510	0.0009	0.4515	0.0004	
0.2415	0.3388	0.3373	0.0015	0.3374	0.0014	0.3378	0.0010	0.3387	0.0002	
0.1443	0.2115	0.2131	0.0016	0.2134	0.0019	0.2124	0.0010	0.2130	0.0015	
Mean deviation			0.0025	0.0026			0.0023			0.0022
Max. deviation			0.0085	0.0084			0.0045			0.0084

Table 2. Comparison of the VLE data with the calculated value of the system  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2(1)\text{-MeSiCl}_3(2)$ 

		$A_{12}$		$A_{21}$		$\alpha_{12}$				
		Wilson		Van Larr		Margules		NRTL		
		-264.0580		262.3928		0.3				
		-0.0661		-0.0855						
		-0.0656		-0.0837						
		-148.5426		117.5908		0.3				
Exp. data		Wilson		Van Larr		Margules		NRTL		
$X_2$	$Y_2$	$Y_2$	$\Delta Y$	$Y_2$	$\Delta Y$	$Y_2$	$\Delta Y$	$Y_2$	$\Delta Y$	
0.9514	0.9563	0.9608	0.0430	0.9608	0.0430	0.9608	0.0430	0.9608	0.0430	
0.9026	0.9178	0.9204	0.0379	0.9204	0.0379	0.9204	0.0379	0.9204	0.0379	
0.8537	0.8824	0.8786	0.0409	0.8786	0.0409	0.8786	0.0409	0.8786	0.0409	
0.8047	0.8377	0.8355	0.0361	0.8355	0.0362	0.8355	0.0362	0.8356	0.0362	
0.7555	0.7994	0.7911	0.0357	0.7911	0.0357	0.7911	0.0358	0.7912	0.0358	
0.7062	0.7554	0.7454	0.0360	0.7454	0.0360	0.7454	0.0361	0.7455	0.0361	
0.6567	0.7094	0.6984	0.0302	0.6984	0.0302	0.6984	0.0303	0.6984	0.0303	
0.6071	0.6681	0.6501	0.0754	0.6501	0.0754	0.6501	0.0754	0.6501	0.0754	
0.5074	0.5747	0.5498	0.0230	0.5498	0.0230	0.5498	0.0230	0.5497	0.0229	
0.4573	0.5268	0.4980	0.0263	0.4980	0.0263	0.4979	0.0262	0.4978	0.0261	
0.4071	0.4717	0.4451	0.0247	0.4450	0.0247	0.4449	0.0246	0.4448	0.0244	
0.3568	0.4204	0.3912	0.0286	0.3912	0.0286	0.3911	0.0285	0.3909	0.0283	
0.3063	0.3626	0.3365	0.0305	0.3365	0.0305	0.3363	0.0304	0.3362	0.0303	
0.2556	0.3059	0.2811	0.1000	0.2810	0.1000	0.2810	0.0999	0.2809	0.0998	
0.1538	0.1811	0.1688	0.0647	0.1688	0.0647	0.1688	0.0647	0.1688	0.0647	
0.1027	0.1042	0.1124	0.0761	0.1124	0.0761	0.1124	0.0761	0.1125	0.0762	
0.0514	0.0363	0.0560	0.0560	0.0560	0.0560	0.0561	0.0561	0.0561	0.0561	
Mean deviation			0.0450	0.0450			0.0450		0.0450	
Max. deviation			0.1000	0.0761			0.0999		0.0998	

Table 3. Comparison of the VLE data with the calculated value of the system  $\text{MeSiCl}_3(1)\text{-Me}_3\text{SiCl}_2(2)$ 

		$A_{12}$		$A_{21}$		$\alpha_{12}$				
		Wilson		Van Larr		Margules		NRTL		
		-99.4234		245.6490		0.3				
		0.1373		0.1993						
		0.1349		0.1907						
		667.7113		-400.6122		0.3				
Exp. data		Wilson		Van Larr		Margules		NRTL		
$X_2$	$Y_2$	$Y_2$	$\Delta Y$	$Y_2$	$\Delta Y$	$Y_2$	$\Delta Y$	$Y_2$	$\Delta Y$	
0.9463	0.9529	0.9530	0.0001	0.9530	0.0001	0.9531	0.0002	0.9530	0.0001	
0.8930	0.9066	0.9067	0.0001	0.9067	0.0001	0.9067	0.0001	0.9067	0.0001	
0.8401	0.8603	0.8609	0.0005	0.8609	0.0005	0.8608	0.0005	0.8608	0.0005	
0.7877	0.8164	0.8155	0.0010	0.8155	0.0009	0.8153	0.0011	0.8155	0.0010	
0.7356	0.7691	0.7704	0.0014	0.7704	0.0014	0.7702	0.0012	0.7704	0.0014	
0.6839	0.7276	0.7256	0.0020	0.7256	0.0020	0.7254	0.0021	0.7256	0.0020	
0.6327	0.6783	0.6808	0.0026	0.6809	0.0026	0.6808	0.0025	0.6808	0.0026	
0.5818	0.6385	0.6361	0.0024	0.6361	0.0024	0.6361	0.0024	0.6361	0.0024	
0.5313	0.5887	0.5911	0.0024	0.5911	0.0024	0.5912	0.0025	0.5911	0.0024	
0.4812	0.5470	0.5457	0.0012	0.5457	0.0012	0.5460	0.0009	0.5457	0.0012	
0.4314	0.4953	0.4998	0.0045	0.4998	0.0045	0.5002	0.0049	0.4998	0.0045	
0.3820	0.4515	0.4530	0.0015	0.4530	0.0015	0.4536	0.0021	0.4531	0.0016	
0.3330	0.4138	0.4052	0.0086	0.4052	0.0086	0.4058	0.0081	0.4052	0.0086	
0.2844	0.3499	0.3559	0.0060	0.3559	0.0060	0.3564	0.0065	0.3559	0.0060	
0.2361	0.3112	0.3048	0.0064	0.3048	0.0064	0.3052	0.0060	0.3049	0.0064	
0.1406	0.1970	0.1951	0.0019	0.1951	0.0019	0.1951	0.0020	0.1951	0.0019	
0.0465	0.0695	0.0705	0.0010	0.0705	0.0010	0.0702	0.0007	0.0705	0.0010	
Mean deviation			0.0026	0.0026			0.0026		0.0026	
Max. deviation			0.0086	0.0086			0.0081		0.0086	

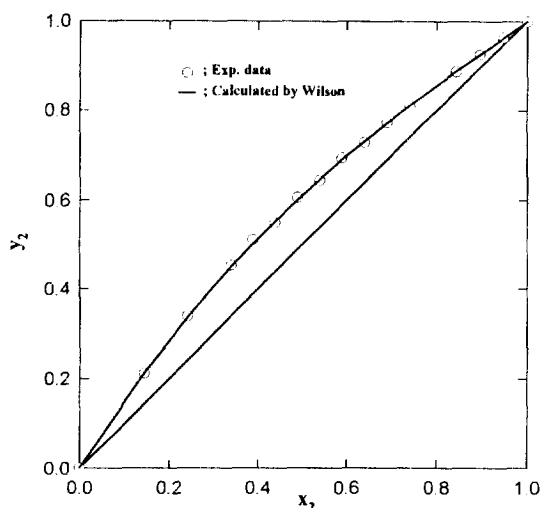


Fig. 1. Vapor-liquid equilibrium composition in the system of  $\text{Me}_2\text{SiCl}(1)\text{-Me}_3\text{SiCl}(2)$  at  $50^\circ\text{C}$ .

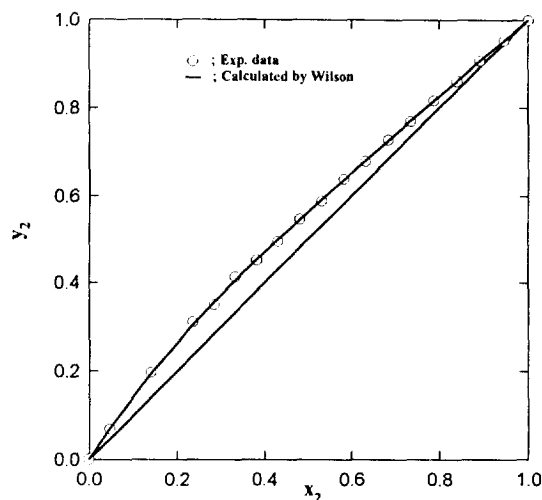


Fig. 3. Vapor-liquid equilibrium composition in the system of  $\text{MeSiCl}_3(1)\text{-Me}_3\text{SiCl}(2)$  at  $50^\circ\text{C}$ .

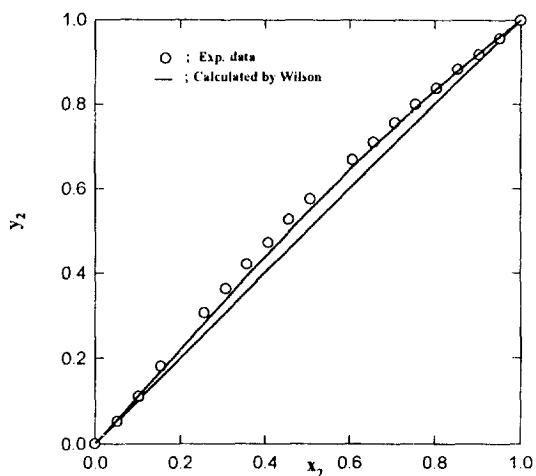


Fig. 2. Vapor-liquid equilibrium composition in the system of  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2(1)\text{-MeSiCl}_3(2)$  at  $50^\circ\text{C}$ .

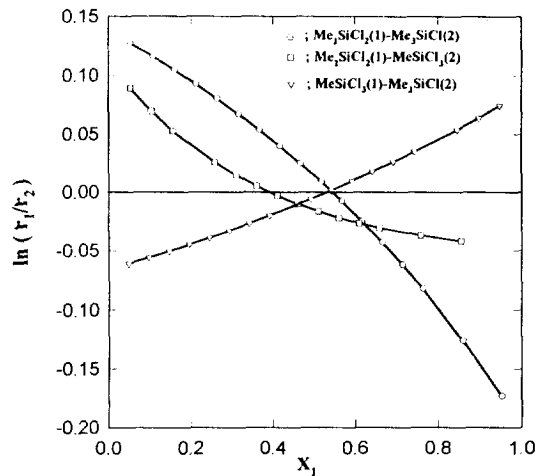


Fig. 4. Integral thermodynamic consistency test.

위해 대표적인 몇가지 예를 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때 각 계는 라울의 법칙에서 벗어난 비 이상계를 나타내었으며 계산값과 실험데이터와의 차이가 0.01 보다 작은 값을 나타내어 각 식들에 의해 계산한 값과 실험 값이 좋은 상관관계를 보였다. 또한 실험데이터의 신뢰성을 확인하기 위해 등온하에서 유도된 식 (8)과 (9)의 Redlich-Kister식[9]을 적용하였다. 즉  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ 의 적분 값을 0축을 중심으로  $S_1, S_2$ 로 하여 비교하였을 때 그 값의 편차인 D값은 식 (9)에 의해 0.01정도였다. 이 결과는 각 계에 대해 Fig. 4에 나타내었다.

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

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

이상의 결과에 의해 기존에 미발표된 메틸염화실란 계에 대해 headspace GC에 의한 정지법으로 등온 기액평형데이터를 측정할 수 있었으며, 열역학적 신뢰도 검사 결과 상당히 신뢰성있는 결과로 판정되었다. 따라서 이를 메틸염화실란의 분리정제를 위한 기초데이터로 제시한다.

#### 4. 결 론

본 연구는 메틸염화실란 화합물의 분리정제를 위한 기초데이터로서 주요생성물인  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2(1)$ - $\text{Me}_3\text{SiCl}(2)$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2(1)$ - $\text{MeSiCl}_3(2)$ ,  $\text{MeSiCl}_3(1)$ - $\text{Me}_3\text{SiCl}(2)$  계에 관해 기액평형데이터를 측정하였다. 실험데이터는 Margules, Van Laar, Wilson, NRTL식에 의해 검토한 결과, 이들 식에 잘 적용되었으며 그에 따른 각각의 연관상수값을 구하였다. 또한 Redlich-Kister의 열역학적 신뢰도검사 결과, 면적비교로써 1% 내외의 편차를 보여 상당히 신뢰성있는 결과로 판정되었다. 따라서 이 결과는 기 발표한  $\text{SiCl}_4$  계를 중심으로 한 기액평형데이터와 함께 메틸염화실란계의 분리정제에 관한 데이터베이스로 사용할 수 있다.

#### 사용기호

$A_{ij}$  : parameter used in Margules, Van Laar, NRTL, Wilson equation [cal/mole]  
 D : area test constant  
 $g^E$  : excess Gibbs free energy [cal/mole K]  
 $P_i$  : vapor pressure of pure component [mmHg]  
 $S_i$  : area in the thermodynamic consistency test diagram  
 $X_1$  : mole fraction of component 1 in the liquid phase  
 $Y_1$  : mole fraction of component 2 in the vapor phase

#### 그리스 문자

$\alpha_{ij}$  : nonrandomness parameter in the NRTL equation  
 $\gamma_i$  : activity coefficient of component i  
 $\Phi_i$  : poynting factor of component i  
 $\pi$  : total pressure [mmHg]  
 $\phi_i$  : fugacity coefficient of component i

#### 참고문헌

1. 九山 英夫 et al.: “シリコンとその應用”, 東芝シリコン(株), (1989).
2. Lee, J. et al.: “Developments of Manufacturing Processes of Trichlorosilane and Silicons”, KRICT Report(1991).
3. SRI Report : “Process Economic Program Report”, No. 160, SRI International(1983).
4. Rugina, T., Sacarescu, L. and Gaspar, M.: *Revista de Chimie*, **39**, 869(1988).
5. Rugina, T. and Sacarescu, L.: *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 143(1992).
6. Park, S. J., Choi, B. H. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **25**, 5(1987).
7. Park, S. J. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 386(1990).
8. Kim, C. U., Koh, J. C. and Lee, J. M.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 154(1993).
9. Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W.: “Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection”, (1977).