

## VÝPOČET THERMODYNAMICKÉ ROVNOVÁHY SYNTHESY METHYLAMINŮ\*

M. HABADA, Z. ŠEHA

Výzkumný ústav organických syntheses, katalytická laboratoř v Pardubicích-Rybitví

Při studiu reakcí pro technologické účely potřebujeme znát koncentrace látek výchozích i vznikajících, kterých tyto látky dosáhnou, dospěje-li reakce do rovnovážného stavu. Zajímá nás přitom nejen rovnováha hlavní reakce, ale právě rovnováha složitá za účasti všech látek, vyskytujících se v dané soustavě. Výpočet takové složitě rovnováhy není obvykle řešitelný žádnou analytickou metodou a musíme se proto uchýlit k metodám přibližným nebo metodám postupných aproximací, které jsou mnohdy pracné a zdlouhavé.

Takový výpočet nás informuje jak o možnostech výtěžku jednotlivých produktů, tak i o množství vedlejších, obvykle nežádoucích látek. Můžeme jím také zjistit závislost výtěžku jednotlivých látek na změně reakčních podmínek, hlavně teplotě, tlaku a poměru výchozích surovin. Podle výsledku se pak můžeme rozhodnout pro nejvýhodnější podmínky studované reakce. Ukážeme na našem příkladě, že i když nemáme zcela přesná teoretická data a výsledek výpočtu neodpovídá přesně pokusným výsledkům, přesto nám umožní získat takové informace o volbě reakčních podmínek, že se tím může podstatně zkrátit čas potřebný k experimentování. Znalost alespoň přibližného složení rovnovážné směsi uvažované reakce informuje o tom, jakým směrem se má vést technologický výzkum procesu. Jsou-li výtěžky v provedených pokusech příliš nízké proti vypočteným, je nutno hledat příčinu v kinetice reakce, nebo zvýšit dobu styku s katalysátorem, případně zvýšit rychlost reakce zvýšením teploty, anebo použít účinnějšího katalysátoru. Bez znalosti rovnovážného stavu se dostaneme k těmto poznatkům po dlouhé experimentální práci.

Pro výpočet jsme použili metody uveřejněné H. J. Kardinerem a S. R. Brinkleyem ml. [1], která umožňuje výpočet složité reakční rovnováhy bez ohledu na počet složek zúčastněných na rovnováze. Tato metoda je úplně všeobecná, použitelná na soustavy obsahující jakýkoliv počet chemických sloučenin, koexistujících v rovnováze v jakémkoliv počtu fází. Většina průmyslových rovnováh obsahuje buď jen plynnou soustavu o jedné fázi, což je i náš případ, nebo jednoduchou pevnou fází ve styku s plynnou fází. Řešení takovýchto soustav je poměrně jednoduché a práce uvedených autorů sa proto omezuje jen na tyto dva případy.

Postup výpočtu spočívá v provedení těchto úkonů:

1. výběr sloučenin přítomných v rovnováze,

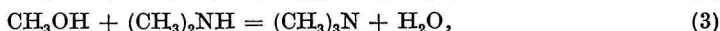
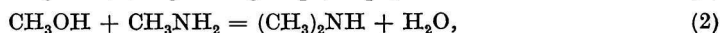
---

\* Prednesené na srazde chemikov v Banskej Štiavnici v júlí 1954.

2. určení počtu nezávislých složek,
3. výběr nezávislých a odvozených složek,
4. výběr rovnic, které vyjadřují vznik odvozených složek z nezávislých,
5. utvoření tabulky koeficientů těchto rovnic,
6. sestavení dvou sad pracovních rovnic; jednu sadu odvozenou z chemické rovnováhy a druhou ze stechiometrických vztahů,
7. řešení rovnic.

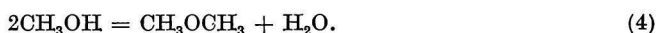
Průmyslová syntéza methylaminů se provádí reakcí methanolu se čpavkem v plynné fázi na dehydratačních katalysátorech, převážně za zvýšeného tlaku a při teplotách v mezích 300—500 °C. Reakcí vznikají všechny tři methylaminy (mono-, di- a trimethylamin), reakční voda a menší množství vodíku, kyslíčnicku uhelnatého a uhličitého a methanu, případně něco dimethyletheru a formaldehydu. Přitom zůstává část methanolu a amoniaku nezreagována. Rozdělení jednotlivých aminů v produktu se reguluje poměrem výchozích surovin; přebytek amoniaku je příznivý vzniku monomethylaminu, přebytek methanolu způsobuje vznik hlavně tri- a dimethylaminu. Jinak je možno potlačovat vznik nežádoucích produktů jejich přidáváním k výchozím surovinám. Patentová literatura obsahuje několik desítek prací o syntéze methylaminů. Nejobsírnější a nejzávažnější je práce Eglyho a Smitha [2], ve které autoři prostudovali vliv různých reakčních podmínek na vznik a rozdělení methylaminů.

Podle údajů v literatuře a na základě výsledků našich pokusů jsme vybrali tyto sloučeniny, které se vyskytují v reakčních produktech: methanol, čpavek, mono-, di- a trimethylamin, voda, dimethylether, formaldehyd a vodík. Pro tyto sloučeniny můžeme napsat rovnice:



což jsou základní rovnice pro vznik aminů.

Dále musíme uvažovat vedlejší reakce, hlavně dehydratační, které mohou též probíhat na používaném dehydratačním katalysátoru ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):



V reakčních produktech je obsaženo také malé množství formaldehydu a inertních plynů, převážně vodíku, a proto uvažujeme ještě reakci:



Jiné reakce, hlavně hydrogenační a dehydrogenační, jako na př.:



nemůžeme uvažovat, poněvadž mají příliš vysoké hodnoty rovnovážných konstant a nemohou probíhat, protože by převládly. Rovnovážná konstanta reakce (6) při 400 °C je

$K = 7,94 \cdot 10^4$ , reakce (7) je  $K = 1,355 \cdot 10^9$ , což by vedlo k tomu, že rovnovážná směs by obsahovala převážně směs methanu, vodní páry a kysličníku uhelnatého, jak potvrdil výpočetem V. Doležalík [3]. Poněvadž se však takové složení při pokusech nevyskytuje, musíme předpokládat, že se tyto reakce neuplatňují.

Z vybraných složek v rovnováze se určí počet nezávislých složek, který je obvykle roven počtu různých prvků přítomných v systému. V našem případě jsou to čtyři prvky: uhlík, kyslík, dusík a vodík. Počet nezávislých složek nemůže být větší než počet přítomných prvků, ale může být někdy menší. Určení se provede vytvořením nenulového determinantu nejvyššího stupně z tabulky, která má ve sloupcích jednotlivé prvky systému a v řádcích počet prvků jednotlivých sloučenin, přítomných v systému. Počet nezávislých složek je pak roven stupni nenulového determinantu, který se dá sestavit. Pro náš případ:

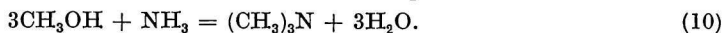
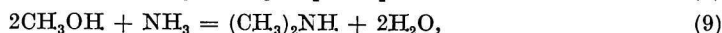
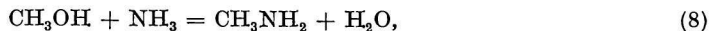
	C	H	O	N
(1) CH <sub>3</sub> OH	1	4	1	0
(2) NH <sub>3</sub>	0	3	0	1
(3) H <sub>2</sub> O	0	2	1	0
(4) H <sub>2</sub>	0	2	0	0
(5) CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	1	5	0	1
(6) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	2	7	0	1
(7) (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	3	9	0	1
(8) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	2	6	1	0
(9) HCOH	1	2	1	0

$$\begin{vmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & 5 & 0 & 1 \\ 2 & 7 & 0 & 1 \\ 1 & 4 & 1 & 0 \end{vmatrix} = -2$$

Determinant čtvrtého stupně se dá sestavit z řádek (4), (5), (6) a (1). Systém má tedy čtyři nezávislé složky; zbývající složky jsou odvozené.

Máme-li určen počet nezávislých složek, provedeme jejich výběr. Je-li volba úplně neomezena, je výhodné pro urychlení numerického počítání vybrat ty složky, které mají v rovnováze pravděpodobně nejvyšší koncentraci. Vybrané složky však musí být stechiometricky na sobě nezávislé a všechny prvky přítomné v systému musí v nich být zastoupeny. Každá sloučenina, jejíž koncentrace se nedá vyjádřit rovnovážným vztahem (na př. čistá pevná fáze), musí být vzata jako složka. Jako nezávislé složky byly vybrány: methanol, čpavek, voda a vodík, přestože rovnovážné koncentrace methanolu a vodíku nejsou nejvyšší. Tato volba je nutná, poněvadž vznik odvozených sloučenin se musí vyjádřit pomocí nezávislých složek.

Nyní napíšeme rovnice, které vyjadřují vznik každé odvozené sloučeniny z nezávislých složek. Uvedené rovnice (1), (2) a (3) přepíšeme na tvar:



Takto napsané rovnice neodpovídají skutečnému mechanismu reakce, avšak rovnovážný stav nezávisí na cestě, po které se k němu dospělo, nýbrž pouze na počátečním a konečném stavu. Rovnice (4) a (5) zůstávají v platnosti.

Dále utvoříme tabulku z koeficientů těchto rovnic, ze kterých potom sestavíme dvě sady pracovních rovnic. První sada pracovních rovnic, založených na rovnováze, je potom:

$$\begin{aligned} n_5 &= K_5 \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot n_3^{-1} && \text{pro monomethylamin,} \\ n_6 &= K_6 \cdot n_1^2 \cdot n_2 \cdot n_3^{-2} && \text{dimethylamin,} \\ n_7 &= K_7 \cdot n_1^3 \cdot n_2 \cdot n_3^{-3} && \text{trimethylamin,} \\ n_8 &= K_8 \cdot n_1^2 \cdot n_3^{-1} && \text{dimethylether,} \\ n_9 &= K_9 \left(\frac{p}{n}\right)^{-1} \cdot n_1 \cdot n_4^{-1} && \text{formaldehyd,} \end{aligned}$$

kde  $n_i$  je počet molů  $i$ -té složky a  $K$  příslušné rovnovážné konstanty.

Druhá sada pracovních rovnic, založených na stechiometrických vztazích, je:

$$\begin{aligned} n_1 &= q_1 - n_5 - 2 n_6 - 3 n_7 - 2 n_8 - n_9 && \text{pro methanol,} \\ n_2 &= q_2 - n_5 - n_6 - n_7 && \text{čpavek,} \\ n_3 &= n_5 + 2 n_6 + 3 n_7 + n_8 && \text{vodu,} \\ n_4 &= n_9 && \text{vodík,} \end{aligned}$$

kde  $q_1$  a  $q_2$  je rovno počtu molů methanolu, resp. čpavku, které vcházejí do reakce. Na př. při molárním poměru  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 = 1 : 4,5$ , je  $q_1 = 1$  a  $q_2 = 4,5$ .

Sestavení těchto rovnic je možno provést i bez utvoření tabulky koeficientů, a lze je psát podle úsudku na první pohled.

Dále potřebujeme k řešení ještě jednu rovnici, která vyjadřuje úhrnný počet molů v rovnováze:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7 + n_8 + n_9.$$

K vyhodnocení rovnovážných konstant musíme znát slučovací volné enthalpie všech látek, zúčastněných na rovnováze. V literatuře jsme našli hodnoty pro vodu [4], methanol [5], čpavek [6] a formaldehyd [7]. Hodnoty pro dimethylether byly vypočteny ze spektroskopických a molekulových dat, uveřejněných v dostupné literatuře [8]. Zbývalo tedy získat hodnoty pro methylaminy. Bylo nutno vypočíst příslušné hodnoty z molekulových a spektroskopických dat pro monomethylamin [9], dimethylamin [10] a trimethylamin [11].

Kritické hodnoty slučovacího tepla a slučovací volné enthalpie pro monomethylamin a dimethylamin jsou obsaženy v literatuře [12]. Pro trimethylamin byla v literatuře uvedena pouze řada spalných tepel, dosti od sebe odlišných. Pro výpočet naší rovnováhy nejlépe vyhovovala hodnota uvedená v Hougén-Watsonově tabulce pro přibližný výpočet termodynamických dat různých látek [13], která poskytovala výsledky velmi blízké hodnotám experimentálním. Takto získané hodnoty pro slučovací volnou enthalpii a příslušné logaritmy rovnovážných konstant při různých teplotách jsou uvedeny v tab. 1—3.

Tab. 1. Monomethylamin

°K	298,16	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\Delta G_f^\circ$	6600	6680	11256	16076	21052	26118	31549	36419	41618
$\log K_f$	-4,837	-4,866	-6,150	-7,027	-7,668	-8,154	-8,619	-8,844	-9,095

Tab. 2. Dimethylamin

°K	298,16	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\Delta G_f^\circ$	14150	14280	21120	28520	36020	43600	51220	58850	66480
$\log K_f$	-10,371	-10,402	-11,539	-12,466	-13,120	-13,612	-13,992	-14,290	-14,529

Tab. 3. Trimethylamin

°K	298,16	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\Delta G_f^\circ$	18425	18604	28592	39074	49596	60318	71152	82103	93106
$\log K_f$	-13,506	-13,553	-15,623	-17,079	-18,068	-18,831	-19,439	-19,935	-20,353

V tab. 4—6 jsou uvedeny slučovací volné enthalpie jednotlivých složek, volné enthalpie příslušných reakcí vyjádřených rovnicemi (8), (9), (10), (4) a (5) a rovnovážné konstanty pro jednotlivé reakce, kterých bylo použito k výpočtu při různých teplotách. Všechny hodnoty platí pro ideální plynný stav a tlak 1 atm. Rozměr pro slučovací volnou enthalpii je cal mol<sup>-1</sup>.

Tab. 4. Slučovací volné enthalpie  $\Delta G_f^\circ$  pro jednotlivé složky

složka	350 °C	400 °C	450 °C
CH <sub>3</sub> OH	-27541	-25705	-23849
NH <sub>3</sub>	4475	5833	7200
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	22217	24750	27367
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	37763	41533	45353
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	52062	57426	62810
H <sub>2</sub> O	-50907	-50255	-49628
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	-7309	-3951	-700
HCOH	-25087	-24714	-24297

Tab. 5. Volné enthalpie jednotlivých reakcí

číslo rovnice	350 °C	400 °C	450 °C
8	-5624	-5633	-5612
9	-13444	-13400	-13505
10	-22511	-22057	-21727
4	-3134	-2796	-2630
5	-2626	-1133	-317

Tab. 6. Rovnovážné konstanty pro jednotlivé reakce

číslo rovnice	350 °C		400 °C		450 °C	
	logK	K	logK	K	logK	K
8	1,9722	95,8	1,8287	67,4	1,6959	49,7
9	4,7145	5,18.10 <sup>4</sup>	4,3501	2,24.10 <sup>4</sup>	4,0812	1,21.10 <sup>4</sup>
10	7,8967	7,88.10 <sup>7</sup>	7,1628	1,45.10 <sup>7</sup>	6,5676	3,70.10 <sup>6</sup>
4	1,0990	1,26.10 <sup>1</sup>	0,9077	8,08	0,7948	6,23
5	-0,9211	1,20.10 <sup>-1</sup>	-0,3679	4,29.10 <sup>-1</sup>	+0,0958	1,247

U reakcí vyjádřených rovnicemi (8), (9), (10) a (4) nemá tlak, podle principu van't Hoff—Le Chatelier—Braunova, vliv na polohu rovnováhy. Pouze reakce (5) je potlačována vyšším tlakem. To je jeden z důvodů, proč se v praxi volí pro syntesu methylaminů vyšší tlak. Druhý důvod pro volbu vyššího tlaku je v tom, že reakce probíhá rychleji na stejném objemu katalysátoru.

Pro numerické řešení pracovních rovnic uvádějí autoři [1] několik způsobů, a to: jednoduchou metodu iterací, modifikovanou iterační metodu a Newton—Raphsonovu metodu. Nejlépe se v našem případě osvědčila metoda iterační, přizpůsobená přímo našemu úkolu.

Rovnováha byla vypočtena pro ideální plynný stav pro pět různých reakčních podmínek:

1. teplotu 350 °C, mol. poměr CH<sub>3</sub>OH : NH<sub>3</sub> = 1 : 4,5, tlak 40 atm,
2. teplotu 400 °C, mol. poměr CH<sub>3</sub>OH : NH<sub>3</sub> = 1 : 4,5, tlak 40 atm,
3. teplotu 450 °C, mol. poměr CH<sub>3</sub>OH : NH<sub>3</sub> = 1 : 4,5, tlak 40 atm,
4. teplotu 400 °C, mol. poměr CH<sub>3</sub>OH : NH<sub>3</sub> = 1 : 4,5, tlak atmosférický,
5. teplotu 400 °C, mol. poměr CH<sub>3</sub>OH : NH<sub>3</sub> = 2 : 1, tlak 40 atm.

Rovnovážné složení pro jednotlivé podmínky je udáno v tab. 7 (vyjádřeno počtem molů).

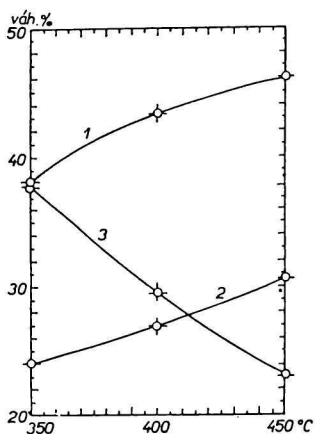
Tabulka 7

složka	1 : 4,5; 40 atm 350 °C	1 : 4,5; 40 atm 400 °C	1 : 4,5; 40 atm 450 °C	1 : 4,5; atm. tlak 400 °C	2 : 1; 40 atm 400 °C
	CH <sub>3</sub> OH	0,00078	0,00127	0,00184	0,00119
NH <sub>3</sub>	3,93256	3,89627	3,87640	3,91761	0,23581
H <sub>2</sub> O	0,99562	0,99004	0,98033	0,94561	1,97048
H <sub>2</sub>	0,00360	0,00868	0,01781	0,05319	0,01849
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	0,29029	0,33823	0,36235	0,33153	0,08526
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	0,12615	0,14478	0,16588	0,13837	0,15189
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	0,15102	0,12071	0,09538	0,11249	0,52704
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	0,00001	0,00001	0,00002	0,00001	0,00046
HCOH	0,00360	0,00868	0,01781	0,05319	0,01849

Závislost rovnovážného složení zásaditých látek a rozdělení aminů na teplotě je uvedeno v tab. 8 a grafické znázornění této závislosti na obr. 1.

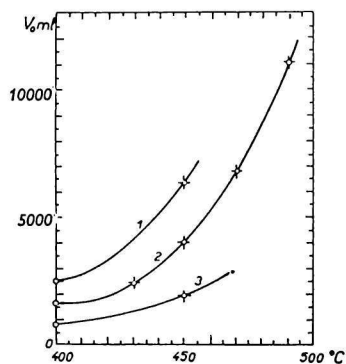
Tabulka 8

složka	váh. %			rozdělení aminů, váh. %		
	350 °C	400 °C	450 °C	350 °C	400 °C	450 °C
NH <sub>3</sub>	73,9	73,3	73,0	—	—	—
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	9,9	11,6	12,5	38,2	43,5	46,2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	6,3	7,2	8,3	24,1	27,0	30,7
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	9,9	7,9	6,2	37,8	29,5	23,1



Obr. 1. Závislost rozdělení methylaminů na teplotě (molární poměr CH<sub>3</sub>OH: NH<sub>3</sub> = 1 : 4,5, tlak 40 atm).

1. monomethylamin, 2. dimethylamin, 3. trimethylamin.



Obr. 2. Závislost vzniku inertních plynů na teplotě a tlaku (množství ml směsi plynů na 100 g směsi methylaminů a ěpavku); molární poměr CH<sub>3</sub>OH: NH<sub>3</sub> = 1 : 4,5.

1. pokusné hodnoty pro 20 atm, 2. pokusné hodnoty pro 40 atm, 3. výpočet pro 40 atm (jen H<sub>2</sub>).

Srovnání rovnovážného složení při teplotě 400 °C, molárním poměru CH<sub>3</sub>OH : NH<sub>3</sub> = 1 : 4,5, při tlaku 40 atm a tlaku atmosférickém je uvedeno v tab. 9.

Tabulka 9

složka	váh. %		rozdělení aminů, váh. %	
	40 atm	atm. tlak	40 atm	atm. tlak
NH <sub>3</sub>	73,3	74,2	—	—
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	11,6	11,4	43,5	40,4
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	7,2	6,9	27,0	26,9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	7,9	7,4	29,5	28,7

Závislost rozdělení aminů v rovnovážné směsi na složení výchozí směsi při tlaku 40 atm a teplotě 400 °C udává tab. 10.

Tabulka 10

složka	rozdělení aminů, váh. %	
	CH <sub>3</sub> OH : NH <sub>3</sub> 1 4,5	CH <sub>3</sub> OH : NH <sub>3</sub> 2 1
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	43,5	6,5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	27,0	16,8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	29,5	76,6

Při průmyslovém provedení syntesy nedospíváme k rovnovážnému stavu a methanolu zůstane nezreagováno více, než jak udává výpočet. Podle údajů v literatuře a pokusných výsledků je konverze methanolu 80—95 %, převážně na aminy, a jen malá část, ca 1 %, se spotřebuje na vedlejší reakce, kterými vznikají hlavně inertní plyny. Závislost pokusných a vypočtených hodnot vzniku inertních plynů na teplotě je uvedena v obr. 2, ze kterého je zřejmý vliv tlaku na potlačení vedlejších reakcí.

Vypočtená data souhlasí velmi dobře s pokusnými výsledky. Tak na př. rozdělení methylaminů v produktu při 400 °C, tlaku 40 atm a molárním poměru CH<sub>3</sub>OH : NH<sub>3</sub> = 1 : 4,5 je podle výpočtu a pokusných výsledků:

	výpočet	průměrné experimentální hodnoty
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	43,5	44
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	27,0	25
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	29,5	31

Uvedená metoda pro výpočet složité reakční rovnováhy je poměrně jednoduchá a po získání určité zručnosti v numerickém řešení soustavy pracovních rovnic lze celý úkol zvládnout v krátkém čase (asi několika dnů). Této metody bylo použito pro řešení ještě jiných složitéch rovnováh (v jednom případě pro systém o 15 složkách) a i v těchto případech se velmi dobře osvědčila. Dosud však nemáme dostatek přesných termodynamických dat, která by takové výpočty umožňovala v širším měřítku.

### Souhrn

Ze spektroskopických a molekulových dat byly vypočteny termodynamické funkce methylaminů. Na základě takto vypočtených hodnot slučovacíh volných enthalpií a hodnot pro ostatní složky, které se vyskytují v produktech reakce methanolu se čpavkem, byla vypočtena složité rovnováha syntesy methylaminů. Výpočet byl proveden metodou vypracovanou H. J. Kardinerem a S. R. Brinkleyem ml., která byla shledána pro tento účel rychlou a vyhovující.



ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ  
СИНТЕЗА МЕТИЛАМИНА

М. ХАБАДА, З. ШЕХА

Исследовательский институт органического синтеза, Каталитическая лаборатория  
в Пардубицах-Рыбнице

## Выводы

Из спектроскопических и молекулярных дат были вычислены термодинамические функции метиламина. На основании таким образом высчитанных значений совмещенных свободных энтальпий и значения для остальных составных частей, которые встречаются в продуктах реакций метанола с аммиаком, было высчитано сложное равновесие синтеза метиламина. Вычисление было проведено по методе проработанной Х. И. Кардинером и С. Р. Бринклеем мл., которая для этой цели является быстрой и удовлетворяющей.

BERECHNUNG DES THERMODYNAMISCHEN GLEICHGEWICHTS  
DER SYNTHESE VON METHYLAMINEN

M. HABADA, Z. ŠEHA

Forschungsinstitut für organische Synthesen, Katalytisches Laboratorium in Pardubice-  
Rybitví

## Zusammenfassung

Aus spektroskopischen und molekularen Daten wurden die thermodynamischen Funktionen der Methylamine berechnet. Unter Zugrundelegung der auf diese Weise berechneten Werte für die freien Bildungsenthalpien und der Werte für die übrigen Bestandteile, welche sich in den Produkten der Reaktion von Methanol mit Ammoniak vorfinden, wurde das komplizierte Gleichgewicht der Synthese der Methylamine berechnet. Diese Berechnung wurde mittels der von H. J. Kardiner und S. R. Brinkley jun. ausgearbeiteten Methode durchgeführt, welche für diesen Zweck als rasch durchführbar und entsprechend angesehen wurde.

## LITERATURA

1. Kardiner H. J., Brinkley S. R. Jr., *Ind. Eng. Chem.* **42**, 850 (1950).
2. Egly R. S., Smith E. F., *Chem. Eng. Progr.* **44**, 387 (1948).
3. Doležalík V., *soukromé sdělení* (1952).
4. Rossini F. D. a j., *Selected Values of Properties of Hydrocarbons*, Nat. Bur. Standards, Circ. 461, Washington 1947.
5. Smith J. M., *Chem. Eng. Progr.* **44**, 521 (1948).
6. Thompson H. W., *Trans. Faraday Soc.* **37**, 344 (1941).
7. Thompson H. W., *Trans. Faraday Soc.* **37**, 251 (1941).
8. Šeha Z., *Chem. Listy* **49**, 1569 (1955).
9. Aston J. G., Siller C. W., Messerly G. H., *J. am. chem. Soc.* **59**, 1743 (1937).
10. Aston J. G., Eidinoff M. L., Forster W. S., *J. am. chem. Soc.* **61**, 1539 (1939).
11. Aston J. G. a j., *J. am. chem. Soc.* **66**, 1171 (1944).
12. Rossini F. D. a j., *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, Nat. Bur. Standards, Circ. 500, Washington 1952.
13. Hougen O. A., Watson K. M., *Chemical Process Principles*, New York 1948, 759; Karapetjanc M. Ch., *Chemická termodynamika*, Praha 1953, 471.