

ZÁVISLOSTЬ TLAKU PÁR N-METYLFORMAMIDU OD TEPLITOY ROVNOVÁHA KVAPALINA—PARA SÚSTAVY N-METYL- FORMAMID—VODA

J. HEINRICH, J. ILAVSKÝ, J. SUROVÝ

Katedra ropy, procesov a aparátov Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

V poslednom čase sa v zahraničí začalo s výskumom N-metylformamidu ako selektívneho rozpúšťadla aromátorov z uhľovodíkových zmesí [1, 2]. V súvislosti s tým sme považovali za potrebné doplniť alebo spresniť údaje o fyzikálnych vlastnostiach N-metylformamidu. V predchádzajúcej práci [3] sme stanovili tieto vlastnosti a fyzikálne konštanty: bod varu pri 760 mm Hg a 20 mm Hg, hustotu, index lomu, dynamickú a kinematickú viskozitu v rozmedzí teplôt 20—60 °C a fázový diagram ternárnej sústavy *n*-heptán—benzén—N-metylformamid pri 20 °C. V tejto práci uvádzame údaje pre

- a) závislosť tlaku párov N-metylformamidu od teploty,
- b) rovnovážne zloženie fáz kvapalina—para pre sústavu N-metylformamid—voda a závislosť teploty varu, resp. kondenzácie od zloženia fáz.

Experimentálna časť

Príprava N-metylformamidu je opísaná v [3]. Použitý N-metylformamid mal tieto vlastnosti (v zátvorkách vlastnosti podľa literatúry [5]):

$$n_{D}^{20} = 1,4321 \text{ (—)}$$

$$\rho_{20} = 1,0036 \text{ g/cm}^3 (1,011)$$

bod varu 199,4 °C/760 mm Hg (180—185 °C)

obsah vody 0,055 % váh. podľa Fischera

ebuliometrický stupeň čistoty $\Delta t = 0,19 \text{ } ^\circ\text{C}/20 \text{ mm Hg}$

Podľa údajov literatúry [4] je $\Delta t = 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}/760 \text{ mm Hg}$ znakom dobrej čistoty. S ohľadom na vzrastajúcu relatívnu prchavosť pri vákuu a stopy vlhkosti možno hodnotu $0,19 \text{ } ^\circ\text{C}/20 \text{ mm Hg}$ pokladať za vyhovujúcu.

a) Tlak párov N-metylformamidu sa stanovil Sviętosławského [6] ebuliometrom v rozmedzí tlakov 20—753 mm Hg. Tlak sa meral ortuťovým manometrom s presnosťou $\pm 0,25 \text{ mm Hg}$ a teplota Anschützovými teplomermi s presnosťou $\pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$. Výsledky meraní sú uvedené v tab. 1.

Závislosť tlaku párov N-metylformamidu od teploty sa korelovala. Ako korelačný vzťah sa použila Antoineova rovnica

$$\log P = A - \frac{A}{C + t} \quad (1)$$

Metódou najmenších štvorcov sa zistili tieto hodnoty konštánt A , B a C :

$$\begin{aligned} A &= 7,7123 \\ B &= 2010,2 \\ C &= 216,61 \end{aligned} \quad (2)$$

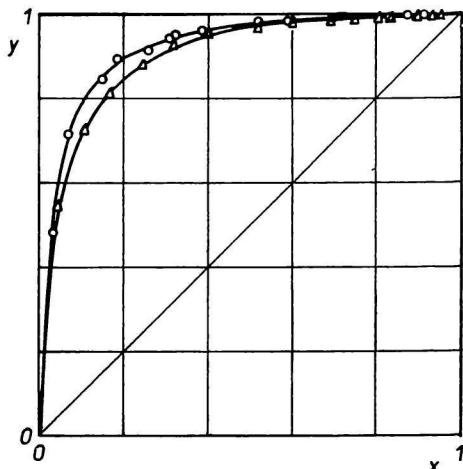
V tab. 1 sú uvádzajú aj hodnoty tlaku párov N-metylformamidu vypočítané podľa rovnice (1) a hodnoty tlaku párov N-metylformamidu vypočítané podľa rovnice (2).

ako P_{vyp} , rozdiel medzi nameranou a vypočítanou hodnotou ΔP v mm Hg a podiel $\Delta P/P_{exp}$. Ďalej sa vypočítala relatívna chyba:

$$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta P_i}{P_i} = \pm 0,50 \%$$

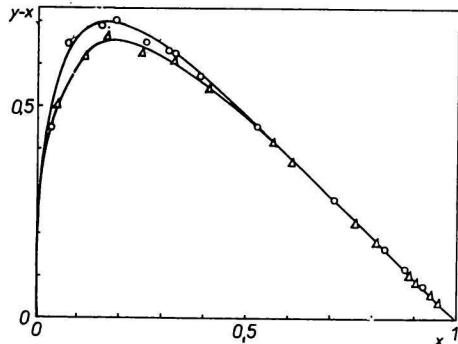
Tabuľka 1
Závislosť tlaku pár N-metylformamidu od teploty

t (°C)	P_{exp} (mm Hg)	P_{vyp} (mm Hg)	ΔP (mm Hg)	$\frac{\Delta P}{P_{exp}}$
96,4	19,9	19,5	+0,4	0,0205
112,1	39,9	39,5	+0,4	0,0105
122,0	59,8	59,7	+0,1	0,0015
129,3	79,7	79,6	+0,1	0,0012
135,4	99,6	100,0	-0,4	0,0040
140,5	119,6	121,1	-1,5	0,0125
145,9	145,5	146,9	-1,4	0,0096
151,7	180,3	179,6	+0,7	0,0033
155,0	201,2	200,8	+0,4	0,0020
161,2	247,1	246,4	+0,7	0,0028
166,8	295,9	294,7	+1,2	0,0040
172,0	348,7	346,3	+2,4	0,0069
176,5	398,5	397,0	+1,5	0,0038
184,0	496,1	494,8	+1,3	0,0026
187,6	548,9	548,4	+0,5	0,0009
190,6	597,7	596,7	+1,0	0,0017
193,5	646,5	646,7	-0,2	0,0003
196,4	696,4	700,0	-3,6	0,0052
199,2	753,1	754,7	-1,6	0,0021
199,4	—	760	—	—



Obr. 1. $y-x$ diagram pre systém N-metylformamid-voda.

○ 200 mm Hg
△ 500 mm Hg



Obr. 2. Kontrola konzistencie rovnovážnej krivky.

b) Rovnováha kvapalina—para sa merala statickou metódou v Gillespieho prístroji pri tlakoch 200 a 500 mm Hg. Analýza sa vykonala stanovením indexu lomu. Údaje o rovnováhe pri vyššom tlaku nemajú veľký praktický význam, pretože N-metylformamid podlieha pri vyšších teplotách (najmä pri súčasnom styku s vodou) chemickým premenám [3]. Výsledky meraní sú uvedené v tab. 2 a na obr. 1.

Tabuľka 2
Údaje pre rovnováhu kvapalina—para

200 mm Hg			500 mm Hg		
x	y	t (°C)	x	y	t (°C)
0	0	154,9	0	0	184,8
0,035	0,483	136,2	0,048	0,554	166,5
0,075	0,717	122,4	0,112	0,728	139,3
0,155	0,846	105,7	0,167	0,809	129,2
0,190	0,891	100,6	0,254	0,880	120,2
0,264	0,914	92,4	0,329	0,936	112,5
0,313	0,944	89,2	0,409	0,952	106,4
0,327	0,949	—	0,525	0,975	101,4
0,391	0,960	86,2	0,564	0,980	100,1
0,526	0,979	79,3	0,610	0,982	98,8
0,710	0,989	73,6	0,761	0,988	94,5
0,828	0,993	70,6	0,810	0,993	93,4
0,876	0,9965	69,2	0,889	0,994	91,2
0,920	0,9972	68,2	0,908	0,995	90,6
1	1	66,5	0,940	0,997	90,1
			0,958	0,998	89,3
			1	1	88,7

Konzistencia nameraných údajov sa overila grafom $(y-x) = f(x)$ a je vyhovujúca (tab. 3 a obr. 2).

Tabuľka 3
Konzistencia údajov pre rovnováhu kvapalina—para

200 mm Hg		500 mm Hg	
x	y-x	x	y-x
0,035	0,448	0,048	0,506
0,075	0,642	0,112	0,616
0,155	0,691	0,167	0,642
0,190	0,701	0,254	0,626
0,264	0,650	0,329	0,607
0,313	0,631	0,409	0,543
0,327	0,622	0,525	0,450
0,391	0,569	0,564	0,416
0,526	0,453	0,610	0,372
0,710	0,279	0,761	0,227
0,828	0,165	0,810	0,183
0,876	0,1205	0,889	0,105
0,920	0,0772	0,908	0,087
		0,940	0,057
		0,958	0,040

Symbole

A, B, C	konštanty korelačnej rovnice
n_{D}^{20}	index lomu pri 20 °C
ϱ_{20}	hustota
t	teplota °C
t_v	normálny bod varu
P	tlak párov v mm Hg
x, y	molárny zlomok vody v kvapalnej a parnej fáze

Súhrn

Namerala sa závislosť tlaku párov N-metylformamidu od teploty a rovnovážne zloženie fáz kvapalina—para pre sústavu N-metylformamid—voda.

ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ ПАРА Н-МЕТИЛФОРМАМИДА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР СИСТЕМЫ Н-МЕТИЛФОРМАМИД—ВОДА

Ю. ГЕЙНРИХ, Я. ИЛАВСКИ, Ю. СУРОВИ

Кафедра нефти, процессов и аппаратов Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

Измерилась зависимость давления пара Н-метилформамида от температуры и равновесный состав фаз жидкость—пар для системы Н-метилформамид—вода.

Поступило в редакцию 8. 4. 1960 г.

ABHÄNGIGKEIT DES DAMPFDRUCKS DES N-METHYL- FORMAMIDS VON DER TEMPERATUR FLÜSSIGKEIT—DAMPF-GLEICHGEWICHT DES SYSTEMS N-METHYLFORMAMID—WASSER

J. HEINRICH, J. ILAVSKÝ, J. SUROVÝ

Lehrstuhl für Erdöl, Prozesse und Apparate an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde die Abhängigkeit des Dampfdrucks des N-Methylformamids von der Temperatur und die Gleichgewichtszusammensetzung der Phasen Flüssigkeit—Dampf für das System N-Methylformamid—Wasser gemessen.

In die Redaktion eingelangt den 8. 4. 1960

LITERATÚRA

1. DWP 13661. — 2. Kauftmann H., Sahr E., Chem. Ing. Tech. 11, 403 (1959). —
3. Heinrich J., Ilavský J., Surový J., Ropa a uhlí 6, 9 (1960). — 4. Hála E., Pick J., Fried V., Vilím O., *Rovnováha kvapalina—para*, Praha 1955. — 5. Heilborn I., *Dictionary of Organic Compounds*, Vol. 2, London 1946. — 6. Świętosławski W., *Azeotropia i poliazeotropia*, Warszawa 1957.

Do redakcie došlo 8. 4. 1960

Adresa autorov:

Inž. Július Heinrich, inž. Július Surový, inž. Ján Ilavský, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.