



Teil 2

Zusammensetzung und Dichte der Harnstoffschmelze und der koexistierenden Gasphase

Von W. Durisch *
und A. Buck **

W. Durisch

Summary

An experimental method for the determination of the composition and density of the coexisting phases in the vapour-liquid carbon dioxide/ammonia/water equilibrium system at high pressure and temperature is presented. Apart from the elemental analysis of the vapour phase, which required a specially developed sampling procedure, the chemical analyses were carried out by ordinary analytical methods. For the measurement of the vapour phase density, a high pressure high temperature gas pycnometer from a high alloy stainless steel was used. Results, including the concentration of urea in the vapour phase and of ammonium carbamate in the liquid phase are given for a charge density of 0.53 g/cm^3 , at a temperature of 170°C , and initial $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ and $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$ molar ratios of 2 and 0, resp.

* Dipl. Masch.-Ing. W. Durisch, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich

** Professor A. Buck, a.o. Professor am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich

1. Einleitung

Seit Bosaroffs Entdeckung der Harnstoffsynthese aus Kohlendioxid und Ammoniak gemäß Gleichung (1)



Kohlen- Ammoniak Ammonium- Harnstoff Wasser
dioxid carbaminat

im Jahre 1868¹ sind über 500 Arbeiten und seit 1965 bis heute schätzungsweise 600 Patentanmeldungen im Zusammenhang mit der genannten Synthese und der großtechnischen Herstellung des Harnstoffes veröffentlicht worden. Die anhaltende Flut von Publikationen beweist, daß Harnstoff (engl.: urea) ein sehr begehrtes Produkt ist. Sie zeigt aber auch, daß die Forschung auf diesem Gebiet noch keineswegs als abgeschlossen betrachtet werden kann. Es fehlen unter anderem immer noch wesentliche Angaben über die Zusammensetzung der Harnstoffschmelze und der koexistierenden Gasphase, obwohl diese zur Durchrechnung der Stoff- und Energiebilanzen und damit zur wirtschaftlichen Auslegung von Harnstoffanlagen unentbehrlich sind. Insbesondere sind bis heute keine Methoden zur quantitativen Ermittlung des Ammoniumcarbaminat-Gehaltes in der Harnstoffschmelze (im folgenden auch als flüssige Phase bezeichnet) und des Harnstoffgehaltes in der Gasphase bekanntgeworden. Kawasumi², der als erster umfassendere Angaben über die Zusammensetzung der beiden Phasen machte, nahm an, daß die Gasphase nur die Komponenten CO₂, NH₃ und H₂O enthalte; und über die Bestimmung des Ammoniumcarbaminat-Gehaltes in der Harnstoffschmelze schrieb er 1952: "It is impossible to measure the amount of ammonium carbamate distinguished from unconverted ammonia or carbon dioxide, although much of ammonium carbamate must exist in the liquid phase." Über die Existenz von Harnstoff in der mit der Harnstoffschmelze koexistierenden Gasphase sind in der Literatur nur Vermutungen geäußert^{3,4}, aber keine experimentellen Untersuchungen beschrieben worden. Am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik ist es nun gelungen, den Harnstoff in der Gasphase qualitativ einwandfrei nachzuweisen. Ferner wird ein Weg zur quantitativen Ermittlung des Ammoniumcarbaminat-Gehaltes in der Harnstoffschmelze und des Harnstoffgehaltes in der Gasphase gefunden. In der vorliegenden Arbeit soll nun dieser Weg beschrieben werden.

2. Problembeschreibung

Die Abb.1 zeigt schematisch das zu untersuchende Gleichgewichtssystem. In einem Hochdruckbehälter vom Volumen *V*, in dem sich der Gleichgewichtsdruck *p* ($80 < [p]/\text{bar} < 200$) und die Gleichgewichtstemperatur ϑ ($150 < [\vartheta]/\text{C} < 200$) eingestellt haben, befinden sich die Harnstoffschmelze und die Gasphase. Das Volumen der Gasphase sei mit *V''*, ihre Dichte mit ρ'' und die Molzahlen der in ihr enthaltenen Stoffe mit *n*₁^{''} für CO₂, *n*₂^{''} für NH₃, *n*₃^{''} für H₂O und *n*₄^{''} für CO(NH₂)₂ bezeichnet.

Die entsprechenden Molanteile seien sinngemäß mit *y*₁, *y*₂, *y*₃ bzw. *y*₄ bezeichnet. Die Konzentration des Ammoniumcarbaminates in der Gasphase wird in dieser Arbeit als vernachlässigbar klein angenommen. Der Salzartige Charakter dieses vergleichsweise großen Moleküls und der – wie sich in Abschnitt 7 noch zeigen wird – relativ kleine Molanteil des Ammoniumcarbaminates in der flüssigen Phase rechtfertigen diese Annahme. Für das chemische Gleichgewicht in der Gasphase vereinfacht sich damit Gleichung (1) zu $\text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. In der flüssigen Phase haben sich die beiden chemischen Gleichgewichte gemäß Gleichung (1) eingestellt. Allfällige Nebenreaktionen werden im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt. Die Bezeichnung der Molzahlen und der Molanteile der in der flüssigen Phase enthaltenen Stoffe und der Flüssigkeitsdichte ist in Abb.1 ersichtlich. Das Problem besteht nun darin, die *y*_{*i*} *i* = 1 bis 4 und die *x*_{*j*} *j* = 1 bis 5 durch Experimente quantitativ zu ermitteln. Diese Experimente sind für vorgegebene Einfüllmengen an Ausgangsstoffen unter dem bei vorgegebenen Temperaturen eingetretenen Gleichgewichtsdruck durchzuführen.

3. Zusammensetzung der Gasphase

Sei in einer Gasprobe das Verhältnis von Kohlenstoff- zu Stickstoffatomen mit *c*, das von Wasserstoff- zu Stickstoffatomen mit *h* und das von Kohlendioxid- zu Ammoniakmolekülen mit *v* bezeichnet, so läßt sich zeigen, daß die Molanteile *y*_{*i*} aus diesen Verhältniszahlen wie folgt berechnet werden können:

$$y_1 = v(2c - 1)/N, \quad (2)$$

$$y_2 = (2c - 1)/N, \quad (3)$$

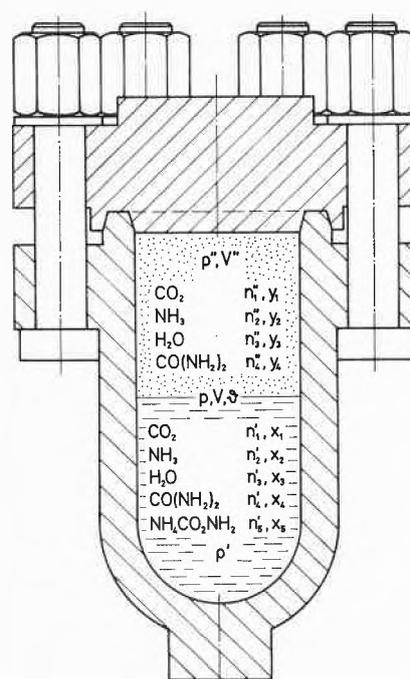


Abb.1 Gleichgewichtssystem

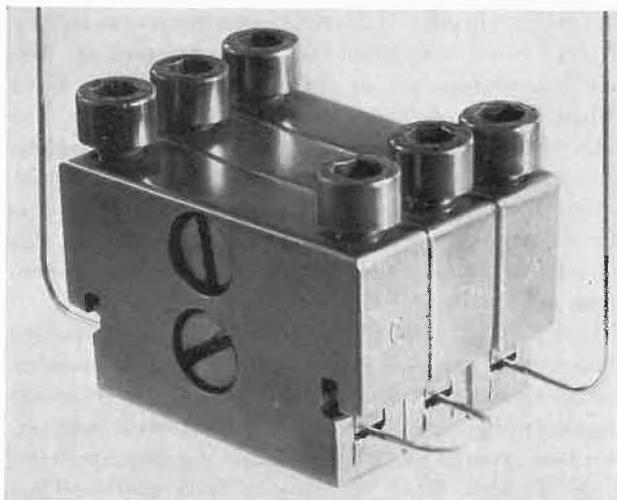


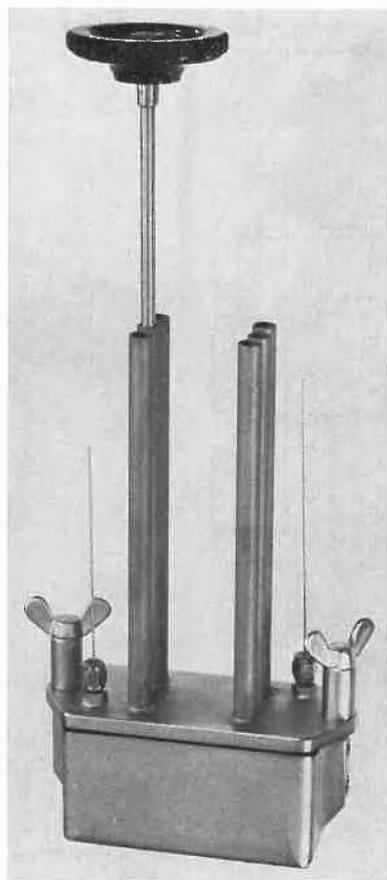
Abb. 2. Quetschvorrichtung

$$y_3 = [(h-3)(v-1/2) + v - c] / N, \quad (4)$$

$$y_4 = (v - c) / N, \quad (5)$$

$$\text{wobei } N = (h-1)(v-c) + (h+2v-1)(c-1/2).$$

Die Verhältniszahlen c und h wurden elementaranalytisch mittels eines CHN-Analyzers von Carlo Erba (Mod. 1104) bestimmt. Die Vorteile dieser Analysenmethode sind:

Abb. 3
Gasprobennehmer

- kein Einwiegen der Probe notwendig,
- geringe Probenmasse (0,5 bis 2 mg) und damit vernachlässigbar kleine Störung des Gleichgewichtsystems bei der Probennahme,
- chemische Veränderungen innerhalb der Probe beeinflussen das Analyseergebnis nicht,
- große Genauigkeit der Analyseergebnisse.

Zur isothermen Entnahme von Gasproben aus dem Hochdruckautoklaven wurde eine dem CHN-Analyzer angepaßte Probennahmetechnik mittels Silber-Kapillarrohren entwickelt. Abb. 2 zeigt die dazu konstruierte Quetschvorrichtung, Abb. 3 das Gehäuse, in das sie zur Probennahme eingebaut wird. Eine ausführlichere Beschreibung dieses neuartigen Gasprobennehmers, der sich bereits sehr gut bewährt hat, wird in der in Bearbeitung befindlichen Dissertation zu finden sein. Die Bestimmung der Verhältniszahl v erfolgte unter Zuhilfenahme maßanalytischer und gravimetrischer Analysemethoden, ähnlich wie dies von Kawasumi² durchgeführt und beschrieben wurde.

4. Die Gasdichte ρ'' und das Gasvolumen V''

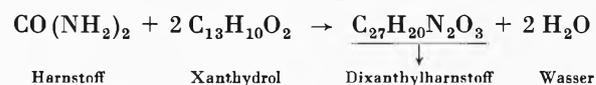
Um die in Abschnitt 6 aufgestellten Bilanzgleichungen zur Berechnung chemisch-analytisch nur sehr schwierig erfassbarer Flüssigkeitskonzentrationen, wie z. B. die des Ammoniumcarbaminates (5 S. 23, 7 S. 20), heranziehen zu können, ist die Kenntnis der Molzahlen n_i'' notwendig. Sind ρ'' und V'' bekannt, so ergibt sich mittels der aus den Gleichungen (2) bis (5) berechneten Molanteile y_i :

$$n_i'' = y_i \rho'' V'' / \sum_{n=1}^4 y_n M_n \quad i = 1 \text{ bis } 4. \quad (6)$$

Dabei bedeutet M_n die Molmasse des n -ten Stoffes in der Gasphase. Die experimentelle Bestimmung der Gasdichte ρ'' wird durch eine vom Verfasser entwickelte, auf dem Pyknometer-Prinzip beruhende, thermostatisierbare Hochdruck-Dichtemeßeinrichtung ermöglicht (Abb. 4). Die zur Überprüfung dieser Meßeinrichtung benötigten sehr genauen Dichten von komprimiertem Stickstoff wurden in⁶ berechnet. Die Messung des Gasvolumens V'' kann mit einer radioaktiven Niveaumeßanlage^{7,8} oder, wie es für diese Arbeit der Fall war, nach dem von Kawasumi² beschriebenen Verfahren – in etwas abgeänderter Form – durchgeführt werden.

5. Analyse des Harnstoffes und des Ammoniaks in der flüssigen Phase

Die quantitative chemische Analyse des sich in der flüssigen Phase befindenden Harnstoffes erfolgte gravimetrisch durch Ausfällen des Harnstoffes als Dixanthylharnstoff nach der Reaktionsgleichung



Diese relativ einfache und zuverlässige Methode wird erstmals von Fosse⁹ ausführlich beschrieben, dem diese

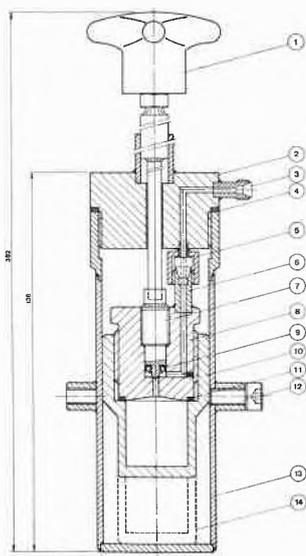


Abb. 4. Thermostatisierbares Hochdruck-Gaspyknometer

- 1: Sechskantschlüssel mit Kunststoffgriff
- 2: Abschluß des Pyknometergehäuses
- 3: Verschraubungskörper
- 4: Vitondichtung
- 5, 6: Druckringverschraubung
- 7: Ventilspindel des Pyknometerventils
- 8: Pyknometerabschluß
- 9: Teflondichtung
- 10: Pyknometergefäß 10 cm³
- 11: Aluminiumdichtung
- 12: Innensechskant-Schraube
- 13: Pyknometergehäuse
- 14: Pyknometergefäß 20 cm³

Ausfällungsreaktion schon 1907 bekannt war. Als Ergebnis liefert diese Analyse die Molzahl n'_4 . Die chemische Analyse des freien und als Ammoniumion im Ammoniumcarbaminat gebundenen Ammoniaks wurde mittels des Neßlerschen Reagenzes durchgeführt. Sie liefert die Molzahl A in der Gleichung

$$n'_2 + n'_5 = A \tag{7}$$

Zur Entnahme der für die beiden Analysen erforderlichen Proben diente eine speziell für diesen Zweck konstruierte Probenahmeeinrichtung, im wesentlichen bestehend aus einem flexiblen Hochdruck-Doppelrohr-Wärmeaustauscher, einem beheizten Hochdruckventil und einem Gummiballon.

6. Die Elementbilanzen

Der Massenerhaltungssatz für ein materiell geschlossenes, chemisch reagierendes System formuliert man zweckmäßigerweise in Form von Elementbilanzen. Es läßt sich zeigen, daß von den vier für das betrachtete Gleichgewichtssystem möglichen Elementbilanzen nur drei linear unabhängig sind. Diese drei Bilanzen und Gleichung (7) ermöglichen es nun, die vier noch unbekannt Molzahlen n'_1 , n'_2 , n'_3 , und n'_5 zu berechnen. Sei mit N_1 , N_2 bzw. N_3 die Molzahl Kohlenstoff, Wasserstoff bzw. Stickstoff, die anfänglich in Form von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, H_2O und NH_3 in den Hochdruckbehälter eingefüllt wurde, bezeichnet, so lautet die C-, H- bzw. N-Bilanz:

$$n'_1 + n'_5 = N_1 - n'_4 - n''_1 - n''_4 \tag{8}$$

$$3n'_2 + 2n'_3 + 6n'_5 = N_2 - 4n'_4 - 3n''_2 - 2n''_3 - 4n''_4 \tag{9}$$

$$n'_2 + 2n'_5 = N_3 - 2n'_4 - n''_2 - 2n''_4 \tag{10}$$

Mit der Abkürzung C , H bzw. N für die rechte Seite der Gleichungen (8), (9) bzw. (10) ergibt sich als Lösung des Gleichungssystems (7) bis (10) für die Unbekannten n'_1 , n'_2 , n'_3 und n'_5 :

$$n'_1 = C + A - N \tag{11}$$

$$n'_2 = 2A - N \tag{12}$$

$$n'_3 = (H - 3N)/2 \tag{13}$$

$$n'_5 = N - A \tag{14}$$

Mit der in Abschnitt 5 chemisch-analytisch bestimmten Molzahl n'_4 können nun die Molanteile x_j in der flüssigen Phase berechnet werden:

$$x_j = n'_j / \sum_{n=1}^5 n'_n \quad j = 1 \text{ bis } 5 \tag{15}$$

7. Numerisches Beispiel

In den Hochdruckbehälter vom Volumen $V = 1223,6 \text{ cm}^3$ wurde in Form von Harnstoff und Wasser $N_1 = 8,307 \text{ mol}$ Kohlenstoff, $N_2 = 49,84 \text{ mol}$ Wasserstoff und $N_3 = 16,61 \text{ mol}$ Stickstoff eingefüllt. Für eine vorgegebene Temperatur von 170°C stellte sich ein Gleichgewichtsdruck von $P = 111,2 \text{ bar}$ ein, und die chemischen Analysen der Gasphase ergaben: $c = 1,5022$, $h = 3,010$ und $v = 1,550$. Die Gleichungen (2) bis (5) liefern die in Tabelle 1 angegebene, in Mol- und Gewichtsprozenten ausgedrückte Zusammensetzung der Gasphase.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Gasphase bei einer Temperatur von 170°C , einer Beladungsdichte (Definition siehe ^{7,8}) von $0,53 \text{ g/cm}^3$ und den Anfangsmolverhältnissen $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ bzw. $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ von 2 bzw. 0

Stoff	Molanteile in %	Gewichtsanteile in %
CO_2	$y_1 = 59,6$	$w''_1 = 78,3$
NH_3	$y_2 = 38,4$	$w''_2 = 19,5$
H_2O	$y_3 = 1,1$	$w''_3 = 0,6$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$y_4 = 0,9$	$w''_4 = 1,6$

Die Messung der Gasdichte und des Gasvolumens ergab $\rho'' = 0,125 \text{ g/cm}^3$ und $V'' = 703 \text{ cm}^3$. Die chemische Analyse des Harnstoffes und die des freien und als Ammoniumion im Ammoniumcarbaminat gebundenen Ammoniaks lieferten die Molzahlen $n'_4 = 3,673 \text{ mol}$ und $A = 6,761 \text{ mol}$ in der flüssigen Phase. Die Gleichungen (6) bis (10) und (15) und die in Tabelle 1 enthaltenen Molanteile y_i ergeben nun die Zusammensetzung der Harnstoffschmelze, wie sie in Tabelle 2 in Mol- und Gewichtsprozenten angegeben ist.

Tabelle 2. Zusammensetzung der Harnstoffschmelze (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 1)

Stoff	Molanteile in %	Gewichtsanteile in %
CO_2	$x_1 = 10,2$	$w'_1 = 12,6$
NH_3	$x_2 = 33,8$	$w'_2 = 16,1$
H_2O	$x_3 = 23,4$	$w'_3 = 11,8$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$x_4 = 23,4$	$w'_4 = 39,4$
$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$	$x_5 = 9,2$	$w'_5 = 20,1$

Die Dichte ρ' der Harnstoffschmelze, bei den unter Tabelle 1 angegebenen Versuchsbedingungen, berechnet sich nach der folgenden Gleichung (16) zu $\rho' = 1,077 \text{ g/cm}^3$.

$$\rho' = \left(\sum_{m=1}^5 n'_m M_m \right) / (V - V'') \quad (16)$$

Dabei bedeutet M_m die Molmasse des m -ten Stoffes in der Harnstoffschmelze.

8. Schlußbemerkungen

Der in dieser Arbeit dargelegte Weg zur Ermittlung der Zusammensetzung und Dichte der Harnstoffschmelze und der koexistierenden Gasphase erscheint recht einfach. Die dazu notwendigen Experimente bereiten jedoch beachtliche Schwierigkeiten. Diese Schwierigkeiten werden vor allem durch die hohe Temperatur und den hohen Druck, bei dem das in Abb. 1 dargestellte Gleichgewichtssystem untersucht wird, und die bekannte, starke Korrosivität der Harnstoffschmelze verursacht. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind: die Erkenntnis, daß Harnstoff auch in der Gasphase gebildet werden kann; sodann die – meines Wissens erstmalige – quantitative Angabe des Ammoniumcarbaminat-Gehaltes in der Harnstoffschmelze und des Harnstoffgehaltes in der mit ihr koexistierenden Gasphase. Beachtenswert ist ferner der im Vergleich zu Kawasumi² und Rathgeb^{7,8} wesentlich kleinere Wassergehalt in der Gasphase und der molanteilmäßig relativ geringe Ammoniumcarbaminat-Gehalt in der Harnstoffschmelze.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Methoden zur Ermittlung der Dichte ρ'' und der Zusammensetzung der Gasphase können auch bei kontinuierlich arbeitenden Versuchs- oder Großanlagen zur Herstellung von Harnstoff angewendet werden. Enthält die Gasphase keinen Harnstoff, so folgt aus Gleichung (5) mit $y_4 = 0$, daß $v = c$ ist. Für diesen Fall ist also die Zusammensetzung der Gasphase allein durch die Elementaranalyse bestimmbar. Auch die Zusammensetzung der in kontinuierlich arbeitenden Harnstoffreaktoren anfallenden Harnstoffschmelzen kann nach der hier angegebenen Methode ermittelt werden. In den Gleichungen (8) bis (10) sind dann die n''_i $i = 1$ bis 4 Null zu setzen und die Molzahlen N_1 , N_2 bzw. N_3 in der zur Bestimmung der Molzahlen A und n'_4 genommenen Flüssigkeitsprobe durch quantitative CHN-Elementaranalyse zu ermitteln.

An dieser Stelle möchte ich es nicht unterlassen, Herrn Professor A. Buck für die vielen wertvollen Ratschläge und Hinweise, der Inventa AG für Forschung und Patentverwertung (CH-7013 Domat/Ems) für die großzügige finanzielle Unterstützung, dem Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich für den

Arbeitsplatz, Versuchseinrichtungen, Meßgeräte und die Mitfinanzierung, dem Institutsmechaniker, Herrn W. Hafn, für die Hilfe beim Aufbau der völlig neu konzipierten, statischen Hochdruck-Phasengleichgewichtsapparatur sowie allen übrigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Symbolverzeichnis

ϑ	Gleichgewichtstemperatur	[°C]
p	Gleichgewichtsdruck	[bar]
V	Volumen des Hochdruckbehälters	[cm ³]
V''	Volumen der Gasphase	[cm ³]
ρ''	Dichte der Gasphase	[g/cm ³]
ρ''	Dichte der flüssigen Phase	[g/cm ³]
n''_i	Molzahl des i -ten Stoffes in der Gasphase	[mol]
y_i	Molanteil des i -ten Stoffes in der Gasphase	[-]
w''_i	Gewichtsanteil des i -ten Stoffes in der Gasphase	[-]
n'_j	Molzahl des j -ten Stoffes in der flüssigen Phase	[mol]
x_j	Molanteil des j -ten Stoffes in der flüssigen Phase	[-]
w'_j	Gewichtsanteil des j -ten Stoffes in der flüssigen Phase	[-]
c	Kohlenstoffzahl in der Gasphase	[-]
h	Wasserstoffzahl in der Gasphase	[-]
v	Verhältniszahl von Kohlendioxid zu Ammoniak in der Gasphase	[-]
M_n, M_m	Molmassen des n -ten bzw. m -ten Stoffes in der gasförmigen bzw. flüssigen Phase	[g/mol]
A	Molzahl des freien und gebundenen Ammoniaks in der flüssigen Phase	[mol]
N_1, N_2, N_3	Molzahlen des eingefüllten Kohlenstoffes, Wasserstoffes bzw. Stickstoffes	[mol]

Literaturverzeichnis

1. A. Basaroff, *Direkte Darstellung des Harnstoffs aus Kohlensäure und Ammoniak*, Diss. Germ. 5511, Universität Leipzig, 1868, 15 S.
2. S. Kawasumi, *Equilibrium of the CO₂-NH₃-Urea-H₂O System under High Temperature and Pressure. II. Liquid-Vapor Equilibrium in the Loading Mole Ratio of 2 NH₃ to CO₂*, *Bull. Chem. Soc. Japan* 25 (1952) 4, 227-38.
3. R. Kiyama und S. Minomura, *Reaction between ammonia and carbon dioxide under high pressure*, *Rev. Phys. Chem. Japan* 21 (1951) 1-8.
4. S. M. Lemkowitz, J. Zuidam und P. J. Van den Berg, *Phase Behaviour in the Ammonia-Carbon Dioxide System at and above Urea Synthesis Conditions*, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 22 (1972) 727-37.
5. U. R. Wenger, *Reaktions- und verfahrenstechnische Studie über die Harnstoffsynthese*, Diss. ETH Nr. 3958, Zürich 1968, 128 S.
6. W. Durisch, *Berechnung der Dichte von Stickstoff*, *Computer-Anwendungen 1974*, herausgegeben vom Rechenzentrum der ETH Zürich, S. 44-5.
7. K. Rathgeb, *Untersuchung des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes CO₂-NH₃-H₂O-Urea*, Diss. ETH Nr. 4971, Zürich 1973, 188 S.
8. A. Buck und K. Rathgeb, *Gleichgewicht des Systems CO₂-NH₃-H₂O-Harnstoff im Gebiet kleiner Wassergehalte*, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1, 81-9.
9. R. Fosse, *Origine et distribution de l'urée dans la nature. Application de nouvelles méthodes d'analyse de l'urée basées sur l'emploi du xanthidrol*, *Ann. Inst. Pasteur* 30 (1916) 525-92.