

Der Gleichgewichtsdruck des Systems $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ bei Harnstoffsynthese-Bedingungen

W. Durisch *, A. Buck **, J. Luder *, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich



W. Durisch



A. Buck



J. Luder

Abstract

From thermodynamic considerations it is concluded that the vapour pressure of the ternary $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ system in a closed system depends only on the temperature, charge density and the initial mol ratios L and W . For the measurement of the vapour pressure a new method is presented. Pressure measurements are given in the range of 160 to 200°C, 0.2 to 0.7 g/cm³, $W = 0$ to -0.6 at $L = 2$.

* Dipl. Masch.-Ing. W. Durisch, Dipl. Masch.-Ing. J. Luder, beides wissenschaftliche Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH, CH-8092 Zürich

** Professor A. Buck, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

1. Einleitung

Die wirtschaftliche Verbesserung und Neuentwicklung von Verfahren zur grosstechnischen Herstellung von Harnstoff aus Kohlendioxid und Ammoniak erfordert unter anderem die Kenntnis des Gleichgewichtsdruckes des ternären Systems $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Da es sich dabei um eine Hochdrucksynthese handelt, geht der erwähnte Gleichgewichtsdruck über die Auslegung des Synthese-Reaktors, der Verdichter, Pumpen usw. als einflussreicher Faktor in die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ein. Über den Gleichgewichtsdruck im wasserreichen Gebiet dieses Systems sind bereits mehrere Arbeiten [1, ..., 9] veröffentlicht worden. Sie be-

richten über experimentelle Ergebnisse, die zum Teil durch empirische Formeln wiedergegeben werden. Im wasserarmen (harnstoffreichen) Gebiet des Systems haben nur *Kucheryavvi* [10], *Rathgeb* [11] und *Lemkowitz* [7] Gleichgewichtsdruckmessungen durchgeführt und veröffentlicht. Die in der Literatur zu findenden Messergebnisse weichen oft erheblich voneinander ab. In der vorliegenden Arbeit wird als erstes eine thermodynamische Betrachtung über den Gleichgewichtsdruck präsentiert. Ferner berichten die Verfasser über eine neue Methode zur Messung des Gleichgewichtsdruckes sowie der damit erhaltenen Messergebnisse im harnstoffreichen Gebiet des Systems.

2. Thermodynamische Betrachtung

Das zu untersuchende thermodynamische System ist in der Abb.1 schematisch dargestellt. Es handelt sich um ein isothermes, materiell und arbeitsmässig geschlossenes System. Das ternäre System CO₂/NH₃/H₂O ist chemisch reaktionsfähig, d.h. es lassen sich aus den drei genannten Stoffen eine grosse Anzahl chemischer Verbindungen herstellen. Für die hier durchgeführte Betrachtung wird angenommen, dass neben den drei Stoffen CO₂, NH₃ und H₂O zusätzlich nur die daraus synthetisierbaren Stoffe CO(NH₂)₂ (Harnstoff), NH₄CO₂NH₂ (Ammoniumcarbaminat) NH(CONH₂)₂ (Biuret) und HNCO (Isocyansäure) im System auf-

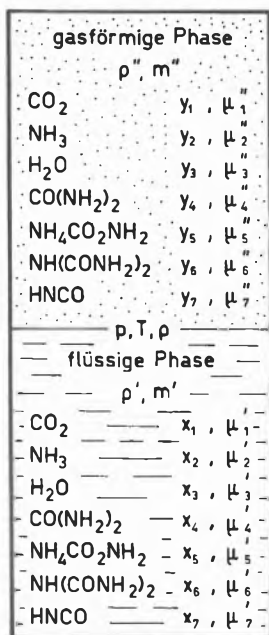


Abb. 1:
Das thermodynamische System.

treten. Mit x_i und μ'_i bzw. y_i und μ''_i werden die Molanteile und die chemischen Potentiale in den betreffenden Phasen bezeichnet. ρ' und m' bzw. ρ'' und m'' sind die Dichte und die Masse der koexistierenden Phasen, p, T und ρ, der Druck, die Temperatur und die Dichte des Zweiphasensystems. Für die chemischen Potentiale gilt:

$$\mu'_i = \mu'_i(p, T, x_1, \dots, x_7) \quad i = 1, \dots, 7 \quad (1), \dots, (7)$$

$$\mu''_i = \mu''_i(p, T, y_1, \dots, y_7) \quad i = 1, \dots, 7 \quad (8), \dots, (14)$$

Aus dem nullten, ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik sowie dem Massenerhaltungssatz für ein materiell geschlossenes, chemisch reagierendes System, erhält man die Bedingungen für das thermodynamische Gleichgewicht des in Abb.1 dargestellten Systems:

$$\mu'_i = \mu''_i \quad i = 1, \dots, 7 \quad (15), \dots, (21)$$

$$\mu'_1 + 2 \mu'_2 = \mu'_3 + \mu'_4 \quad (22)$$

$$\mu'_1 + 2 \mu'_2 = \mu'_6 \quad (23)$$

$$2 \mu'_4 = \mu'_2 + \mu'_5 \quad (24)$$

$$\mu'_4 = \mu'_2 + \mu'_7 \quad (25)$$

Die Gleichungen (15) bis (21) stellen die Bedingungen für das stoffliche Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen dar, (22) bis (25) diejenigen für das chemische Gleichgewicht in der flüssigen Phase. Aus Gleichung (15) bis (25), d.h. durch Ersetzung von μ'_i durch μ''_i in (22) bis (25), erhält man die entsprechenden Bedingungen für das chemische Gleichgewicht in der gasförmigen Phase. Wird die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches, wie es in der «Harnstoff-Literatur» üblich ist, durch die beiden Molbeladungen L und W angegeben, kann aus dem Massenerhaltungssatz die folgende Gleichung abgeleitet werden:

$$\frac{\frac{y_2 + 2y_4 + 2y_5 + 3y_6 + y_7}{y_1 + y_2 + y_3 + 2y_4 + 3y_5 + 3y_6 + y_7} - \frac{L}{1 + L + W}}{\frac{y_1 + y_4 + y_5 + 2y_6 + y_7}{y_1 + y_2 + y_3 + 2y_4 + 3y_5 + 3y_6 + y_7} - \frac{1}{1 + L + W}} = \frac{\frac{L}{1 + L + W} - \frac{x_2 + 2x_4 + 2x_5 + 3x_6 + x_7}{x_1 + x_2 + x_3 + 2x_4 + 3x_5 + 3x_6 + x_7}}{\frac{1}{1 + L + W} - \frac{x_1 + x_4 + x_5 + 2x_6 + x_7}{x_1 + x_2 + x_3 + 2x_4 + 3x_5 + 3x_6 + x_7}} \quad (26)$$

Die Herleitung und geometrische Interpretation dieser Gleichung wird in einer späteren Veröffentlichung zu finden sein. Eine weitere, in der Fachliteratur oft zitierte Grösse ist die Beladungsdichte ρ. Sie ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$\rho = 1 / [(1 - x) / \rho' + x / \rho''] \quad (27)$$

x = m'' / (m'' + m') ist der Dampfgehalt. Obige Definition der Beladungsdichte ρ ist gleichbedeutend mit derjenigen von *Kawasumi* [1] und *Rathgeb* [11]. Für ρ' bzw. ρ'' gilt:

$$\rho' = \rho'(p, T, x_1, \dots, x_7) \quad (28)$$

$$\rho'' = \rho''(p, T, y_1, \dots, y_7) \quad (29)$$

Gleichung (28) bzw. (29) ist die thermische Zustandsgleichung für die flüssige bzw. gasförmige Phase. Gleichung (27) stellt die thermische Zustandsgleichung des Zweiphasensystems dar. Für den Dampfgehalt gilt folgende Beziehung, die man ebenfalls über den Massenerhaltungssatz findet:

$$x = 1 / \left[1 + Z \cdot \frac{1 + y_4 + 2y_5 + 2y_6}{1 + x_4 + 2x_5 + 2x_6} \cdot \left(\frac{\sum_{i=1}^7 x_i M_i}{\sum_{i=1}^7 y_i M_i} \right) \right] \quad (30)$$

mit

$$Z = \frac{1}{\frac{1 + L + W}{x_1 + x_4 + x_5 + 2x_6 + x_7} - \frac{y_1 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7}{y_1 + y_2 + y_3 + 2y_4 + 3y_5 + 3y_6 + y_7}} \quad (31)$$

M_i ist die Molmasse des i -ten Stoffes. Aus den Definitionen der Molanteile y_i und x_i folgen noch die beiden Gleichungen:

$$\sum_{i=1}^7 x_i = 1 \quad (32)$$

$$\sum_{i=1}^7 y_i = 1 \quad (33)$$

Die Gleichungen (1) bis (33) enthalten die 37 Veränderlichen $\mu'_1, \dots, \mu'_7, \mu''_1, \dots, \mu''_7, x_1, \dots, x_7, y_1, \dots, y_7, p, T, L, W, \rho, \rho', \rho'', x$ und Z . Durch Elimination von 32 Veränderlichen gelangt man zu einer Gleichung von der Form:

$$p = p(T, \rho, L, W) \quad (34)$$

Dieses Ergebnis besagt, dass der Gleichgewichtsdruck p nur von der Temperatur T , der Beladungsdichte ρ und den beiden Molbeladungen L und W abhängt. Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn die Zahl der zusätzlich angenommenen Stoffe vergrößert oder vermindert wird.

Zusammenfassend sei hier festgestellt, dass zur Gewinnung des funktionalen Zusammenhangs (34) nur der Massenerhaltungssatz und der nullte, erste und zweite Hauptsatz der Thermodynamik herangezogen wurden. Der Zusammenhang (34) stellt deshalb eine sehr allgemeingültige Aussage über den Gleichgewichtsdruck des Systems $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ dar. Bei der experimentellen Untersuchung der Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes p von den Versuchsparametern T, ρ, L und W bietet er eine nützliche Hilfe zur Planung von Versuchsreihen. Es wird darauf hingewiesen, dass zwischen dem von Rathgeb [11] definierten anfänglichen Wassergehalt W_a und der Molbeladung W die Beziehung $W = W_a - 1$ besteht.

3. Versuchs- und Messeinrichtung

Zur Messung des Gleichgewichtsdruckes p in Abhängigkeit der Versuchsparameter T, ρ, L und W dient die in Abb. 2 schematisch dargestellte Versuchs- und Messeinrichtung.

Der Thermostat 7 besteht aus einem isolierten, zylindrischen Stahlbehälter, der mittels eines Kurbeltriebes in Schüttelbewegung – um seine Längsachse – versetzt werden kann. Er ist mit Silikonöl gefüllt und enthält, formschlüssig mit ihm verbunden, den Autoklaven 12. Die geregelte Heizung 14 und der Rührer 6 gestatten es, den Autoklaven 12, die Membranventile 3

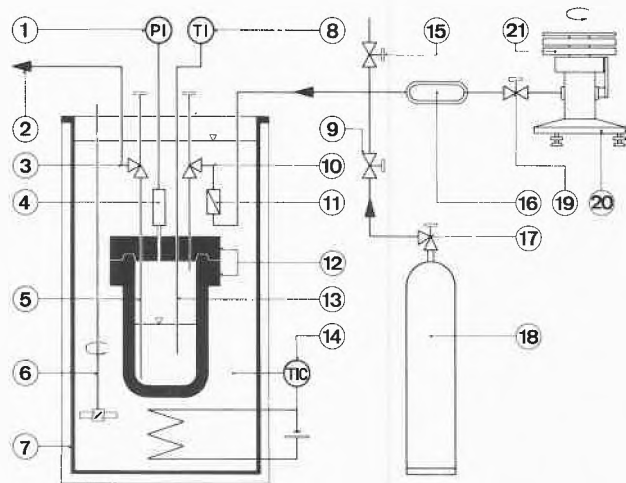
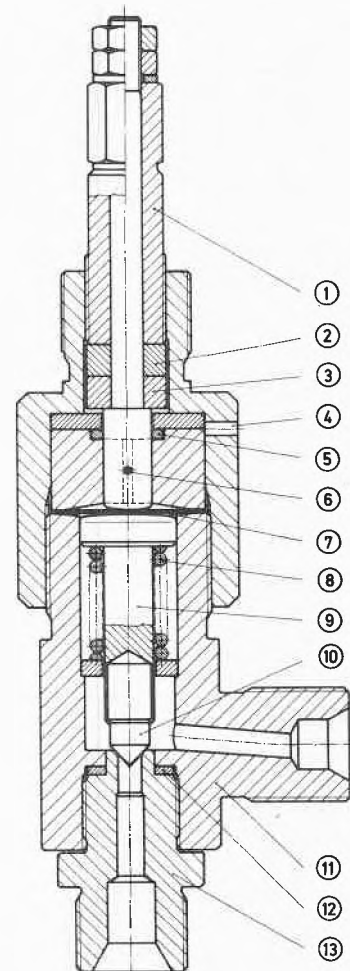


Abb. 2: Versuchs- und Messeinrichtung.

- | | |
|-------------------------------|--|
| 1: Druck-Anzeigegerät | 12: Autoklav (ca. 1200 cm ³) |
| 2: Flüssigkeitsleitung | 13: Pt-100-Widerstandsfühler |
| 3: Hochdruck-Membranventil | 14: Geregelte Ölbadheizung |
| 4: DMS-Druckfühler | 15: Hochdruckventil |
| 5: Tauchrohr | 16: Übertragungselement |
| 6: Rührer | 17: Flaschenventil |
| 7: Thermostat | 18: N ₂ -Druckflasche (200 bar) |
| 8: Temperatur-Anzeigegerät | 19: Hochdruckventil |
| 9: Hochdruck-Feindosierventil | 20: Gewichtsmannometer |
| 10: Hochdruck-Membranventil | 21: Gewichte |
| 11: Rückschlagventil | |

Abb. 3: Modifiziertes Membranventil der DruVa Sonderventile GmbH.

- | |
|----------------------|
| 1 Spindelschieber |
| 2 Bronzelager |
| 3 Stützring |
| 4 Lecksuchbohrung |
| 5 Sicherheits-O-Ring |
| 6 Verdrehsicherung |
| 7 Metallmembranen |
| 8 Rückholfeder |
| 9 Spindel |
| 10 Keramik-Spitze |
| 11 Ventilkörper |
| 12 Aluminiumdichtung |
| 13 Tantalstift |



und 10, den Druckfühler 4 und das Rückschlagventil 11 während der Versuchszeit auf einer festgelegten Temperatur zu halten. Einen Längsschnitt der Membranventile 3 und 10 zeigt die Abb. 3. Diese im Handel erhältlichen Ventile wurden mehrfach modifiziert, um den extremen Betriebsbedingungen (stark korrodierendes Medium, hoher Druck und hohe Temperatur) und Anforderungen (hohe Dichtigkeit, gute Dosierbarkeit) gewachsen zu sein. Insbesondere sind sie mit Keramikspitzen und Tantal-Sitzen ausgerüstet. Zur Druckmess-einrichtung gehören der Druckfühler 4, das Druck-Anzeigergerät 1, eine Druckflasche 18 mit komprimiertem Stickstoff und das Haenni-Gewichtsmanometer 20.

Der in ein öldichtes Gehäuse eingebaute, nach dem Dehnmessstreifenprinzip arbeitende Druckfühler ist in Abb. 4 dargestellt. Eine durch die Firma *W. Flühmann AG*, Zürich, galvanisch aufgetragene Goldschicht schützt die 0,7 mm dicke Membrane 6 vor Korrosion.

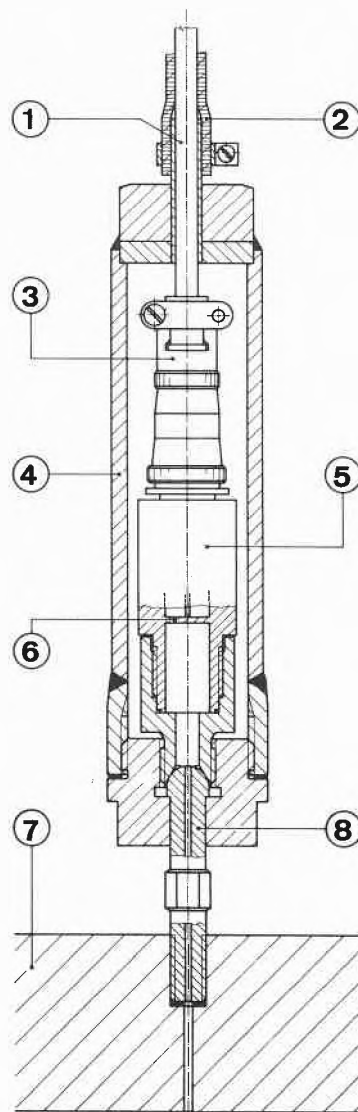


Abb. 4: DMS-Druckfühler mit Gehäuse.

- 1: PTFE-isoliertes Mehrfachkabel
- 2: Viton-Schlauch
- 3: Steckverbindung
- 4: Druckfühlergehäuse
- 5: DMS-Druckfühler
- 6: Druckfühler-Membran
- 7: Autoklaven-Deckel
- 8: Anschluss-Verschraubung

4. Durchführung der Versuche und Druckmessung

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurden – der experimentellen Einfachheit halber – Harnstoff und Wasser als Ausgangsstoffe verwendet. d.h. dass die Molbeladung L bei allen Versuchen zwei betrug. Den mit den vorgesehenen Eduktmengen gefüllten Autoklaven stellte man in den vorgeheizten Thermostaten hinein, wo sich sein Inhalt unter Schütteln in ca. 30 Min. auf die am Regler eingestellte Temperatur erhitzte. Nach dreistündigem Schütteln war ca. 97% des Gleichgewichtsdruckes erreicht. Ohne weiteres Schütteln überliess man darauf das Zweiphasensystem während weiteren sieben bis fünfzehn Stunden sich selbst. Langzeitversuche (ca. 40 Stunden) zeigten, dass der Gleichgewichtsdruck bereits nach sieben Stunden genügend genau erreicht ist. An der geeichten Temperaturmess-einrichtung (max. Messunsicherheit $\pm 0,2^\circ\text{C}$) konnte die Temperatur der flüssigen Phase abgelesen werden und, falls notwendig, gesteuert werden über eine manuelle Sollwertkorrektur am Proportionalregler. Die Druckmessung erfolgte nach dem Kompensationsprinzip. Der Druckfühler und das dazugehörige Anzeigergerät hatten die Funktion eines Nullinstrumentes inne, der komprimierte Stickstoff und das Gewichtsmannometer dienten der Erzeugung und genauen Messung des Gegendruckes. Die Empfindlichkeit des «Nullinstrumentes» (Mikrovoltmeter) betrug $0,2\text{ mV/bar}$, die maximale Messunsicherheit des Gewichtsmannometers $0,04\text{ bar}$.

5. Messergebnisse und Diskussion

Die mit der dargestellten Versuchs- und Messeinrichtung (Abb. 2) erhaltenen Messergebnisse sind in der Tabelle 1 und den Abb. 5, 6 und 7 zahlenmässig und graphisch wiedergegeben. Die Tabelle 1 zeigt, dass die Versuche ausgezeichnet reproduzierbar sind. Der stetige Verlauf des Gleichgewichtsdruckes p (Abb. 5, 6 und 7) in Abhängigkeit von den Versuchsparametern ϑ , ρ , W_a bestätigt die Richtigkeit des Zusammenhanges (34). Ein direkter Vergleich der hier mitgeteilten Messergebnisse ist bisher nur mit den Messungen von *Rathgeb* [11] möglich. Seine Messungen sind in Abb. 5 eingezeichnet. Bei 160 und 170°C sind sie systematisch 4 bis 7 bar höher als die in dieser Arbeit präsentierten.

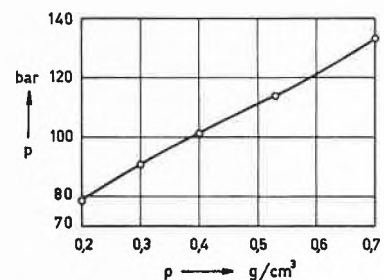


Abb. 5: Der Gleichgewichtsdruck p in Abhängigkeit des anfänglichen Wassergehaltes W_a bei verschiedenen Temperaturen ϑ und einer Beladungsdichte von $\rho = 0,53\text{ g/cm}^3$.

Bei 180°C weisen sie einen wesentlich steileren Anstieg auf.

Tabelle 1: Der Gleichgewichtsdruck p in Abhängigkeit der Temperatur ϑ , der Beladungsdichte ρ und der Molbeladung W ($W = W_a - 1$) bei $L = 2$

$\rho = 0.53 \text{ g/cm}^3$											
$\vartheta = 160^\circ\text{C}$						170°C					
$W_a = 0.40$		0.55		0.70		0.85		1.00		0.40	
Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar
139	72.6	143	79.0	147	83.0	151	85.0	157	86.0	107	91.5
141	72.5	144	78.3	148	83.1	152	85.2	158	86.6	108	91.3
142	72.2	145	78.9	149	83.0	153	85.3	159	85.9	109	91.5
162	72.5	146	79.1	150	83.3	154	85.2	160	86.0	110	91.7
$\bar{p} = 72.5$		78.8		83.1		85.2		86.1		91.5	
$\rho = 0.53 \text{ g/cm}^3$											
$\vartheta = 170^\circ\text{C}$						180°C					
$W_a = 0.55$		0.625		0.70		0.85		1.00		0.40	
Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar
111	100.7	23	103.6	115	106.2	130	111.1	21	112.0	60	113.4
112	100.5	200	103.9	116	106.4	131	109.6	134	111.7	61	113.6
113	100.6	202	103.8	117	106.8	132	109.1	135	111.6	62	113.9
114	100.8	204	104.0	118	106.1	133	109.9	137	111.8	66	113.7
$\bar{p} = 100.7$		103.8		106.4		109.9		111.8		113.7	
$\rho = 0.53 \text{ g/cm}^3$											
$\vartheta = 180^\circ\text{C}$						180°C					
$W_a = 0.50$		0.625		0.70		0.80		0.90		1.00	
Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar
68	122.8	28	131.4	69	136.1	71	138.8	82	141.4	75	143.3
73	123.3	37	131.1	94	134.7	74	138.9	83	141.3	76	143.0
100	122.6	38	131.3	96	135.1	88	138.9	84	141.5	79	142.7
102	123.1	39	131.4	97	134.6	91	138.4	86	141.4	81	143.3
$\bar{p} = 123.0$		131.3		135.1		138.8		141.4		143.1	
$W_a = 0.40$											
$\rho = 0.53 \text{ g/cm}^3$						$\vartheta = 180^\circ\text{C}$					
$\vartheta = 190^\circ\text{C}$		200°C		$\rho = 0.2 \text{ g/cm}^3$		0.3		0.4		0.7	
Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar	Vers. Nr.	p bar
172	138.6	103	166.7	124	78.4	163	90.4	119	101.2	168	133.8
174	138.6	104	166.7	125	78.6	164	90.5	120	101.0	169	133.4
175	139.0	178	166.4	126	78.6	165	91.3	121	101.2	170	133.2
177	139.0	179	166.5	127	77.5	167	91.2	122	101.2	171	133.2
$\bar{p} = 138.8$		166.6		78.3		90.9		101.2		133.4	

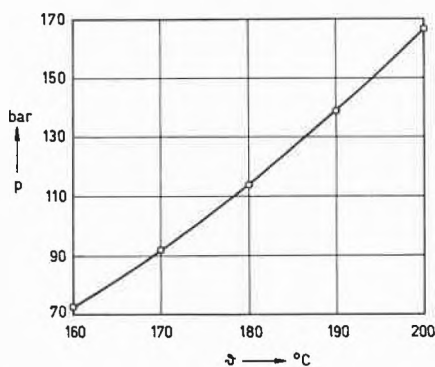


Abb. 6: Der Gleichgewichtsdruck p in Abhängigkeit der Temperatur ϑ bei $W_a = 0,4$ und $\rho = 0,53 \text{ g/cm}^3$.

Da die Durchführung der hier beschriebenen Versuche sehr zeitraubend und arbeitsintensiv ist, mussten wir uns auf die wenigen hier berichteten Messungen be-

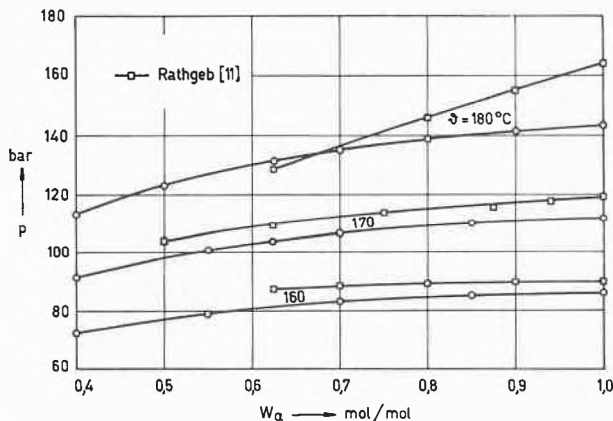


Abb. 7: Der Gleichgewichtsdruck p in Abhängigkeit der Beladungsdichte ρ bei $\vartheta = 180^\circ\text{C}$ und $W_a = 0,4$.

schränken. Zur Aufklärung des mathematischen Aufbaus des Zusammenhanges (34) über den Weg der Regressionsanalyse wären jedoch weit mehr Messungen erforderlich.

Der Inventa AG für Forschung und Patentverwertung (CH-7013 Domat/Ems) sei für die grosszügige finanzielle Unterstützung, dem Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich für den Arbeitsplatz, die Versuchseinrichtungen und Messgeräte herzlich gedankt.

Symbolverzeichnis

- L Molbeladung (anfängliches $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ -Verhältnis) [mol/mol]
- M_i Molmasse des i -ten Stoffes [g/mol]
- m' Masse der flüssigen Phase [g]
- m'' Masse der Gasphase [g]
- p Gleichgewichtsdruck (\bar{p} arithmetischer Mittelwert) [bar]
- T Gleichgewichtstemperatur [K]
- W Molbeladung (anfängliches $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$ -Verhältnis) [mol/mol]
- W_a Anfänglicher Wassergehalt nach Rathgeb [11] [mol/mol]
- x Dampfgehalt [g/g]
- x_i Molanteil des i -ten Stoffes in der flüssigen Phase [-]
- y_i Molanteil des i -ten Stoffes in der Gasphase [-]
- μ_i' Chemisches Potential des i -ten Stoffes in der flüssigen Phase [J/mol]
- μ_i'' Chemisches Potential des i -ten Stoffes in der Gasphase [J/mol]
- ρ Beladungsdichte, Gleichung (27) [g/cm³]
- ρ' Dichte der flüssigen Phase [g/cm³]
- ρ'' Dichte der Gasphase [g/cm³]
- ϑ Gleichgewichtstemperatur [°C]

Literaturverzeichnis

- 1 S.Kawasumi: Equilibrium of the $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-Urea-H}_2\text{O}$ System under High Temperature and Pressure. I. Equilibrium Pressure of Reaction in Urea-Synthesis from Ammonia and Carbon Dioxide, Bull. Chem. Soc., Japan 24 (1951) 3, 148-51.
- 2 V.I.Kucheryavii, D.M.Gorlovskii und E.V.Polyakov: Dependence of Equilibrium Pressure in the System $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ (Gas-Liquid) on the Temperature, Auto-

- clave Charge Density and $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ Ratio in the Original Component Mixture, I, *J. Appl. Chem. USSR* **42** (1969) 3, 591–94.
- 3 *D.M. Gorlovskii, N.N. Koshcherenkov und V.I. Kucheryavii*: Equilibrium Pressure in the System $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$, II, *J. Appl. Chem. USSR* **44** (1971) 11, 2478–81.
 - 4 *D.M. Gorlovskii, N.N. Koshcherenkov und V.I. Kucheryavii*: Equilibrium Pressure in the System $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$, III, *J. Appl. Chem. USSR* **46** (1973) 11, 2618–20.
 - 5 *D.M. Gorlovskii, N.N. Koshcherenkov und V.I. Kucheryavii*: Equilibrium Pressure in the System $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$, IV, *J. Appl. Chem. USSR* **46** (1973) 11, 2625–27.
 - 6 *E. Otsuka, E. Hirose und M. Mitsunaga*: Equilibrium pressure in the system of urea synthesis, *Koatsu Gasu Kyokaishi* **23** (1959) 534–39.
 - 7 *S.M. Lemkowitz*: Phase and Corrosion Studies of the Ammonia-Carbon Dioxide-Water System at the Conditions of the Hot Gas Recirculation Process for the Synthesis of Urea, *Diss. TH Delft*, 1975.
 - 8 *R. Kiyama und H. Kinoshita*: Equilibrium of Urea-Water System, I. The relation between equilibrium pressure and temperature, *Rev. Phys. Chem. Japan* **21** (1951) 9–15.
 - 9 *H. Kinoshita*: Equilibrium of Urea-Water System, II. The relation between equilibrium pressure and packing ratio, analysis of gas phase and corrosion of nickel-chrome steel, *Rev. Phys. Chem. Japan* **21** (1951) 16–22.
 - 10 *V.I. Kucheryavii und D.M. Gorlovskii*: Influence of Excess Urea on Equilibrium in the Bazarov Reaction, *J. Appl. Chem.* **45** (1972) 1, 70–74.
 - 11 *K. Rathgeb*: Untersuchung des Gas-Flüssigkeitsgleichgewichtes $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-Urea}$, *Diss. ETH Nr.4971*, Zürich 1973.