

9. Gleichgewicht des Systems $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Harnstoff im Gebiet kleiner Wassergehalte¹⁾

von **Alfred Buck**

Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH, Sonneggstr. 3, CH-8006 Zürich

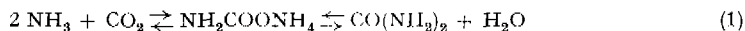
und **Karl Rathgeb**

Inventa AG, CH-7013 Domat-Ems

(22. VIII. 74)

Zusammenfassung. Das trivariante System $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Harnstoff wird im Gebiete kleiner Wassergehalte, im übrigen aber im Synthesebereich untersucht, wobei die Flüssigkeits- und Gasphasezusammensetzungen sowie der Füllgrad und der Kohlendioxidumsatz in Funktion des Anfangswassergehaltes bei den Temperaturen 160, 170 und 180° bei konstanter Beladungsdichte zur Darstellung gelangen. Es wird gezeigt, dass durch Einstellung geeigneter Synthesebedingungen wasserarme Harnstoffschmelzen mit hohem Harnstoffgehalt und gleichzeitig tiefem Biuretgehalt erzeugt werden können.

Einleitung. – Die Herstellung von Harnstoff in grosstechnischem Maßstab erfolgt heute ausschliesslich aus den Edukten NH_3 und CO_2 :



Entsprechend (1) findet die Erzeugung von Harnstoff über die Zwischenstufe Ammoniumcarbamat statt, das bei Synthesebedingungen zum Teil in Harnstoff und Wasser zerfällt. Die unvermeidliche Anwesenheit des Reaktionswassers in der Harnstoffschmelze, sowie der unvollständige Umsatz von Ammoniumcarbamat sind Ursache für die Kompliziertheit der Harnstoffsynthesen und deren grossen Energiebedarf. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist bei geringerem Wassergehalt eine erhöhte Ausbeute an Harnstoff zu erwarten. Es besteht deshalb ein Interesse, Harnstoffschmelzen bei niedrigem Wassergehalt zu untersuchen.

Definitionen. – Die Verschiedenheit der in diesem Fachgebiet gebräuchlichen Definitionen macht eine Klärung notwendig. Die Beladungsdichte q_{Be} ist eine in der Literatur [1] [2] oft verwendete Grösse. Der Name «Beladung» deutet auf Einfüllen der Ausgangsstoffe in den Reaktor bei Chargenbetrieb. Wenn m_{tot} die total in den Autoklaven eingefüllte Masse in g und V_{tot} das totale Reaktorvolumen in cm^3 bedeutet, dann ist definitionsgemäss $q_{\text{Be}} = m_{\text{tot}}/V_{\text{tot}}$. Während der Reaktion sind 2 Phasen koexistent. Unter der Bedingung, dass der Autoklav dicht sei, gilt: $m_{\text{tot}} = m' + m''$, wobei m' sich auf die Flüssigkeitsphase, m'' auf die Dampfphase bezieht. Die *Beladungsdichte* $q_{\text{Be}} = (m' + m'')/V_{\text{tot}}$ ist somit eine mittlere Dichte, welche sich über zwei Phasen erstreckt. Sie ist deshalb im Sinne der *Gibbschen* Phasenregel nicht als Freiheitsgrad aufzufassen. Für die analytische Bestimmung der Flüssigkeits- und Gasphasenzusammensetzung ist das Volumen der Flüssigkeitsphase und dasjenige der Gasphase möglichst genau zu bestimmen [3]. Mit Hilfe einer auf Radioaktivität beruhenden Messeinrichtung der Firma *Landis & Gyr*, Zug konnte die Lage der Flüssigkeitsoberfläche auf weniger als $\pm 0,2\%$ festgestellt werden. In diesem Zusammenhang ist der *Füllgrad* F wichtig. Er ist definiert als $F = V'/V_{\text{tot}}$, wobei V' das Flüssigkeitsvolumen und V_{tot} den totalen Reaktorinhalt bedeuten. Der *Totaldruck* P_{tot} entspricht dem Gleichgewichtsdruck des Systems, da bei den Versuchen kein inertes Gas vorhanden ist. Die im

¹⁾ Modifizierte Kurzfassung aus der Dissertation ETH Zürich, Nr. 4971.

Autoklaven sich am Anfang befindende Luft wird vernachlässigt. Eine weitere Grösse ist der *Wassergehalt* W . Darunter versteht man das Molverhältnis von Wasser zu Harnstoff. Entsprechend obiger Reaktionsgleichung sind für W zwei Fälle zu unterscheiden. Geht man von Harnstoff- H_2O -Mischungen aus, dann lässt sich der Wert W von 0 bis unendlich beliebig variieren. Geht man andererseits von H_2O -Ammoniumcarbammat-Mischungen aus, ist der Wert W nach unten begrenzt. Werte von W kleiner als 1 sind in diesem Fall nach Gleichung (1) nicht möglich. Um den Einfüllzustand der Ausgangsmischung zu charakterisieren, wird der Index α eingeführt. Den Anfangswassergehalt $W_\alpha = 1$ erhält man bei Einsatz von reinem Ammoniumcarbammat. Nach diesen Überlegungen drängt es sich auf, zur Erreichung wasserarmer Harnstoffschmelzen von der Harnstoffseite auszugehen. Da die Grösse und der Energiebedarf der sogenannten Rezirkulationssysteme in erster Linie vom Wasser- und CO_2 -Gehalt in der flüssigen Phase bestimmt werden, ist der *Kohlendioxidumsatz* $X_{CO_2} = n'_H / (n'_H + n'_{CO_2})$ im Gleichgewicht wichtig. Die nicht in Harnstoff umgesetzten Komponenten NH_3 und CO_2 , die im Ammoniumcarbammat nicht gebunden sind, befinden sich in der flüssigen und in der gasförmigen Phase. Bei der Analyse der flüssigen Phase lässt sich das freie NH_3 bzw. CO_2 nicht von demjenigen NH_3 bzw. CO_2 unterscheiden, das durch das Ammoniumcarbammat gebunden ist. Für die Ermittlung der Phasenzusammensetzung wird das im Ammoniumcarbammat gebundene CO_2 und NH_3 zum freien CO_2 und NH_3 gezählt. Die Summe wird mit n'_{CO_2} und n'_{NH_3} bezeichnet.

Freiheitsgrad des Systems. – Nach *Denbigh* [3] lautet die Phasenregel für ein reaktives System $f = n - r - p + 2$. Im vorliegenden Fall stehen in der Gasphase die Komponenten H_2O , CO_2 und NH_3 mit den Komponenten Harnstoff, Carbamat, H_2O , CO_2 und NH_3 bei der Temperatur T und dem Druck P im Gleichgewicht. Die Anzahl der im System auftretenden Stoffe beträgt $n = 5$. Im weiteren bestehen die beiden unabhängigen Reaktionsgleichungen $CO_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons NH_2COONH_4$ und $NH_2COONH_4 \rightleftharpoons \text{Harnstoff} + H_2O$. Somit $r = 2$. Da bei den Reaktionsbedingungen keine Bodenkörper auftreten, ist für die Anzahl der Phasen p der Wert 2 zu setzen. Mit diesen Werten errechnet sich die Anzahl der Freiheitsgrade zu $f = 3$. Das System ist also trivariant. Zur eindeutigen Beschreibung der Gleichgewichtszustände sind drei unabhängige intensive Grössen zu wählen.

Wahl der Versuchsvariablen. – Das System wäre eindeutig festgelegt, wenn z. B. der Druck, die Temperatur und eine Konzentration oder die Temperatur und zwei Konzentrationen vorgegeben werden. Im Gegensatz zur Temperatur ist die Vorgabe zweier Konzentrationen nur durch Probieren zu ermitteln. Es hat sich als zweckmässig erwiesen bei konstanter $\rho_{B0} = 0,53$ die Temperatur und den Wassergehalt W_α vorzugeben. Der Füllgrad F ändert dann in den untersuchten Zustandsbereichen nur wenig ($0,38 < F < 0,42$). Es ist zu bemerken, dass durch Vorgabe von $W_\alpha = n'_{H_2O, \alpha} / n_H, \alpha$ das Molverhältnis von NH_3 : CO_2 nach Gleichung (1) festgelegt ist.

Bestimmung der Gas- und Flüssigphasenzusammensetzung. – Die bei Beginn eingefüllte Molzahl $n_{H, \alpha}$ reduziert sich durch die Reaktion bis zur Gleichgewichtsmolzahl n'_H . Diese lässt sich gravimetrisch nach *Hunn* [4] und *Schilltnecht* [5] bestimmen. Die Molzahl Ammoniak in der Flüssigkeit n'_{NH_3} wurde durch Titration nach *Jander* [6] und diejenige in der Gasphase durch eine Massenbilanz ermittelt. Um letztere durchzuführen, ist daran zu denken, dass der zusammen mit H_2O umgesetzte Harnstoff $\Delta n_H = n_{H, \alpha} - n'_H$ zwei mol NH_3 und 1 mol CO_2 je mol Harnstoff freisetzt. Das total entstandene NH_3 beträgt dann $n_{NH_3, \text{tot}} = 2 \Delta n_H$ und die in der Gasphase enthaltene Molzahl $n''_{NH_3} = n_{NH_3, \text{tot}} - n'_{NH_3}$. Zur gas-chromatographischen Bestimmung der Komponenten in der Gasphase waren die folgenden Bedingungen zu erfüllen: 2 Säulen in Parallelschaltung: Porapak Q, 80–100 mesh, Länge 3 m, Durchmesser 6×5 mm, Material rostfreier Stahl. Hersteller: *Carlo Erba*. Ofentemperatur (Säule) 80° , Injektortemperatur 140° , Detektortemperatur (HWD) 160° , He-Trägergasstrom 20 ml/min HWD-Detektorstrom

175 mA. Ofen: Typ GT-Fractovap *Carlo Erba*, Milano. Mit Kenntnis der Gaszusammensetzung ist es nun möglich, die fehlenden Komponenten in der Flüssigkeitsphase zu bestimmen bis auf das Biuret. Zur quantitativen Bestimmung des in kleinen Mengen auftretenden Biuretes, ein Pflanzengift, wurde die spektrometrische Analysenmethode von *Hunn* [4] verwendet.

Messergebnisse. – Die Messresultate sind aus den Figuren 1.2–1.7, 2.2–2.7 und 3.2–3.7 ersichtlich. Diese zeigen jeweils die Zusammensetzungen der Flüssigkeits- und der Gasphase in Molenbrüchen und in Gewichtsanteilen sowie den Füllgrad und den Kohlendioxidumsatz in Funktion des Anfangswassergehaltes in graphischer Darstellung. Die drei Gruppen beziehen sich je auf 160, 170 und 180°, während die Beladungsdichte für alle Versuchspunkte konstant gehalten wurde ($\rho_{Be} = 0,53 \text{ g/cm}^3$). Als Ausgangsstoffe dienen Harnstoff-Mischungen. Nachdem stationäre Verhältnisse vorlagen, wurde jede Probe dreimal gemessen. Die in den Bildern eingetragenen Werte sind arithmetische Mittelwerte. Der grösste relative Fehler, bezogen auf Einzelmessungen, trat bei der Bestimmung der Gaskonzentration des NH_3 auf. Die relative Abweichung betrug 6,6%. Wie die nachfolgenden Abschnitte zeigen, liefern die Messungen und deren Auswertung Werte, die als gesichert gelten können, auch schliessen sie gut an die Messwerte von *Kawasumi* [1] an.

Diskussion der Messresultate. – Wie aus den entsprechenden Figuren hervorgeht, nimmt der Harnstoffgehalt in der Schmelze mit zunehmender Temperatur und abnehmendem Anfangswassergehalt W_α bzw. Molanteil des Wassers $x_{\text{H}_2\text{O}}$ zu. Besonders gegen kleinere W_α -Werte hin nimmt der totale Wassergehalt des Systems ab, wobei sich das Wasser in der Nähe von $W_\alpha = 0,6$ etwa gleichmässig auf beide Phasen verteilt.

Besondere Aufmerksamkeit verdient Fig. 3.4. Während für Temperaturen kleiner als 180° selbst für kleine W_α -Werte in der Schmelze beträchtliche CO_2 -Mengen auftreten, verringert sich hier der CO_2 -Gehalt auf 5 Gew.-%, wobei wohl ein grosser Teil im Ammoniumcarbamat gebunden ist. Auffällig ist weiterhin die relativ grosse Menge an freiem Ammoniak, welche neben dem Harnstoff in der Schmelze enthalten ist und damit den geringen Gehalt an unerwünschtem Biuret bewirkt [7]. Bemerkenswert ist der hohe Gehalt an CO_2 in der Gasphase. Die Fig. 2.2 und 2.3 zeigen in der Gegend von $W_\alpha \sim 0,9$ in beiden Phasen ein NH_3 - CO_2 -Molverhältnis von ca. $v_{\text{NH}_3, \text{CO}_2} = 2$. Für die drei Temperaturparameter sind in Fig. 4.1 die Molverhältnisse in der flüssigen Phase $v'_{\text{NH}_3, \text{CO}_2} = n'_{\text{NH}_3}/n'_{\text{CO}_2}$ dargestellt. In Übereinstimmung mit Fig. 2.2 nimmt $v'_{\text{NH}_3, \text{CO}_2}$ bei einer Temperatur von 170° den tiefsten Wert, nämlich 2, an, während bei 160 und 180° für sämtliche W_α -Werte Ammoniaküberschüsse gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis von 2 zu verzeichnen sind. Der jeweils gemessene Systemdruck ist, wie die Fig. 4.2 und 4.3 zeigen, vom Anfangswassergehalt und von der Temperatur abhängig ($\rho_{Be} = 0,53 \text{ g/cm}^3$, $\text{NH}_3 \text{ tot} : \text{CO}_2 \text{ tot} = 2$). Wie ersichtlich, lässt sich der Temperaturparameter in Fig. 4.2 durch den *August*'schen Ansatz $\log P/P_0 = A + B/T$ (Fig. 4.3) ermitteln. Das Molverhältnis $v'_{\text{H}_2\text{O}, \text{H}}$ nimmt, wie erwartet, mit abnehmendem Anfangs-Wassergehalt W_α stark ab (siehe Fig. 4.4). Interessant ist die Tatsache, dass das Verhältnis praktisch von der Temperatur unabhängig ist. In Fig. 4.5 sind Messwerte von *Kawasumi* [1] sowie die eigenen Messwerte eingetragen, wobei die letzteren sich gut in die Fortsetzung der von *Kawasumi* gemessenen Kurve einfügen. Der Kurvenverlauf zeigt, dass es unter Synthesebedingungen möglich ist, eine wasserarme Schmelze zu erhalten. Ebenso erwünscht ist ein

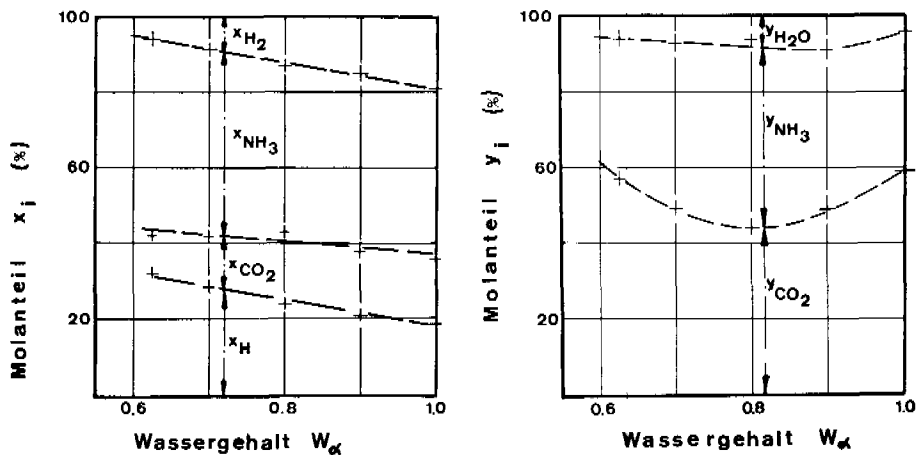


Fig. 1.2. und 1.3. Molenbrüche bei 160°

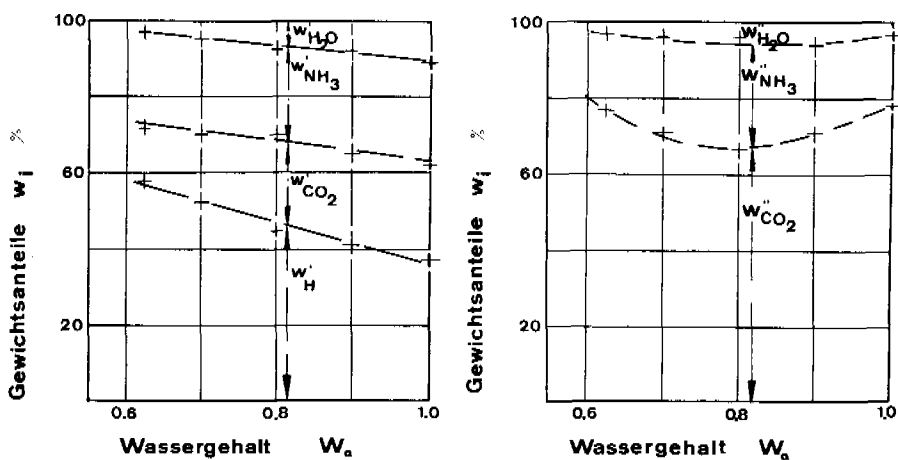


Fig. 1.4. und 1.5. Massenanteile bei 160°

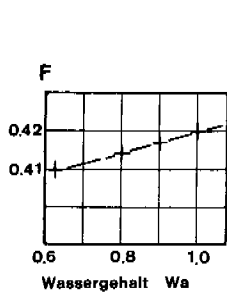


Fig. 1.6. Füllgrad bei 160°

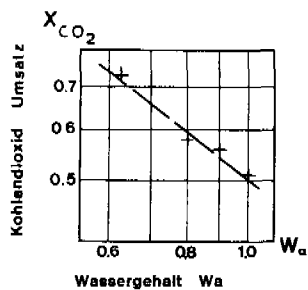


Fig. 1.7. Kohlendioxidumsatz bei 160°

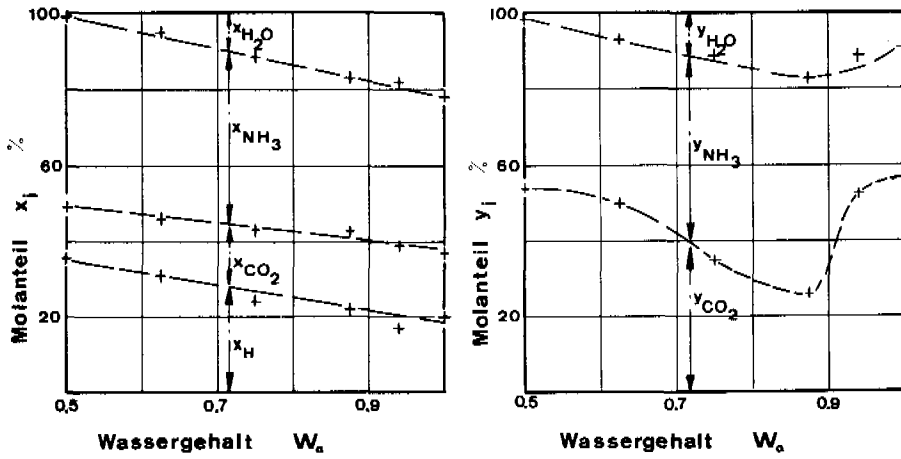


Fig. 2.2. und 2.3. Molenbrüche bei 170°

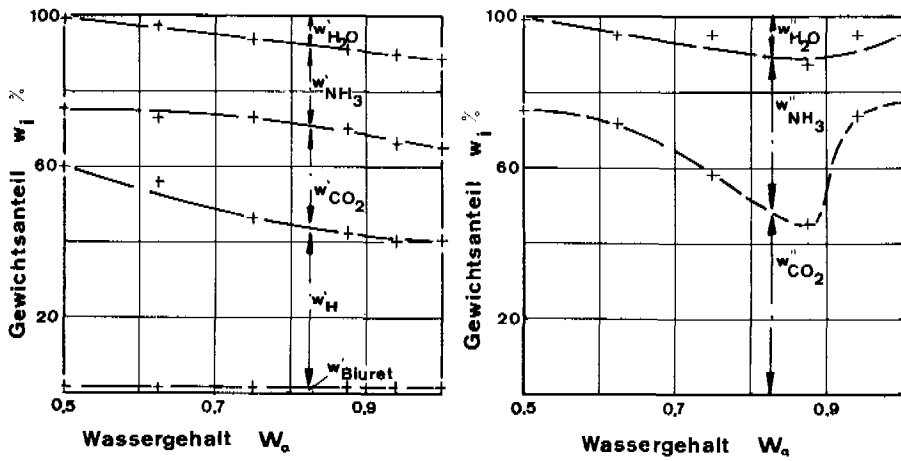


Fig. 2.4. und 2.5. Massenanteile bei 170°

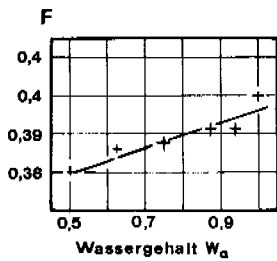


Fig. 2.6. Füllgrad bei 170°

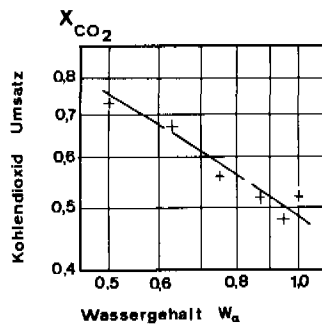


Fig. 2.7. Kohlendioxidumsatz bei 170°

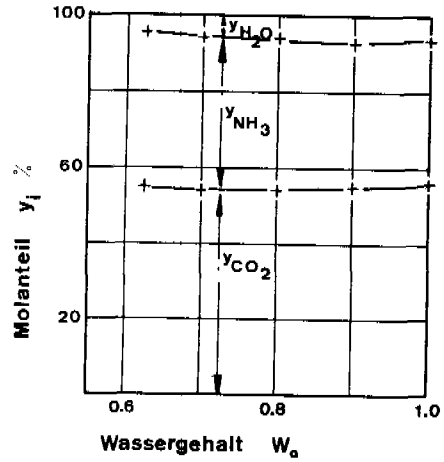
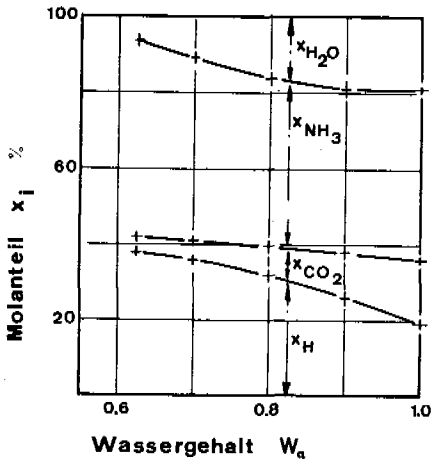


Fig. 3.2. und 3.3. Molenbrüche bei 180°

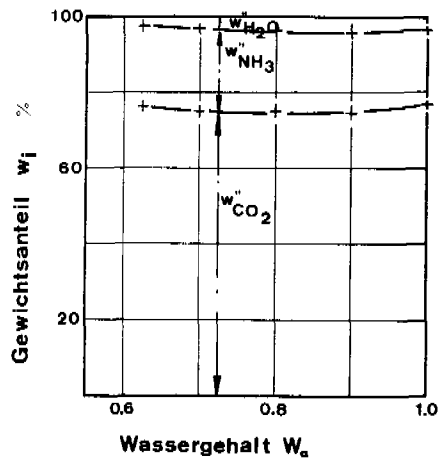
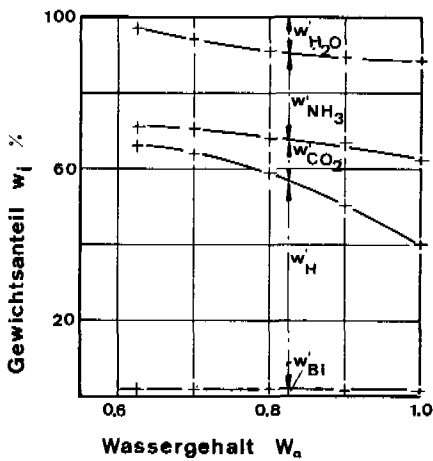


Fig. 3.4. und 3.5. Massenanteile bei 180°

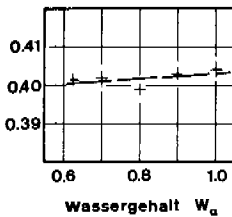


Fig. 3.6. Füllgrad bei 180°

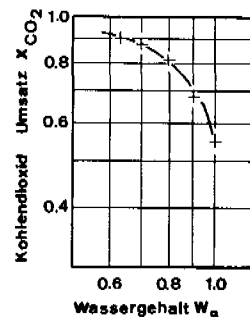


Fig. 3.7. Kohlendioxidumsatz bei 180°

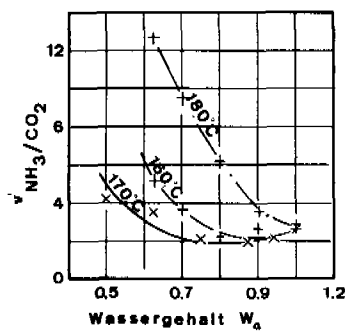


Fig. 4.1. Molverhältnis von Ammoniak zu Kohlendioxid in der flüssigen Phase bei verschiedenen Temperaturen

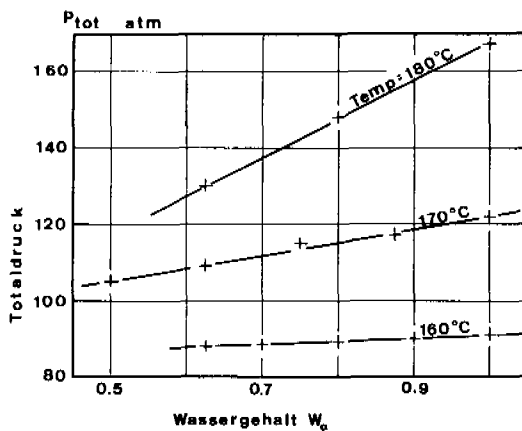


Fig. 4.2. Totaldruck bei konstanter Temperatur

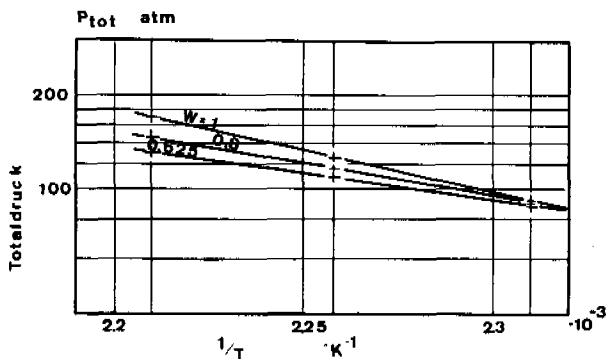


Fig. 4.3. Totaldruck bei konstantem Wassergehalt W_α

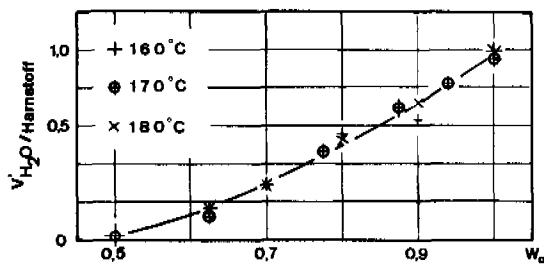


Fig. 4.4. Molverhältnis v'_{H_2O} , Harnstoff in der flüssigen Phase

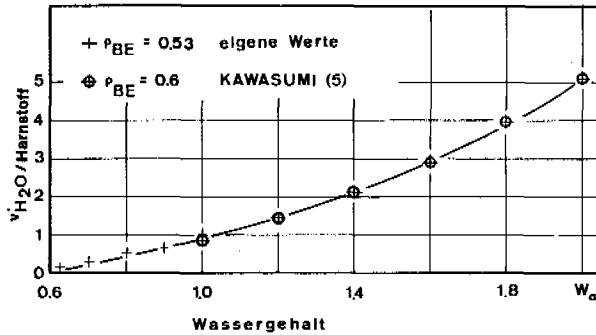


Fig. 4.5. Molverhältnis $v'_{H_2O}/Harnstoff$ in der flüssigen Phase bei einer Temperatur von 160°

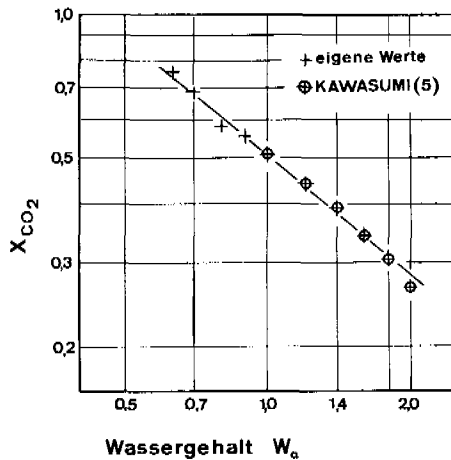


Fig. 4.6. Kohlendioxidumsatz bei 160°

grosser Harnstoffgehalt. Die entsprechenden Auskünfte liefern die Fig. 4.6 und 3.7. Fig. 4.6 zeigt die Zunahme des Kohlendioxidumsatzes bei einer Temperatur von 160° und bei abnehmendem Anfangswassergehalt W_α in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz. Interessant ist der besonders hohe Kohlendioxidumsatz bei $W_\alpha = 0,63$ und einer Temperatur von 180° . Er beträgt $90,5 \text{ mol.-%}$ und *ca.* 93 Gew.-% . Damit wäre es möglich, durch Einstellung geeigneter Synthesbedingungen wasserarme Harnstoffschmelzen mit hohem Harnstoffgehalt zu erzeugen, der Biuretgehalt nimmt dabei erfreulich tiefe Werte an.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Kawasumi: Equilibrium of the CO_2-NH_3 -Urea- H_2O -System under High Temperature and Pressure, Bull. Chem. Soc. Jap. 24, 148 (1951); 25, 227 (1952); 26, 218; 222 (1953); 27, 254 (1954).
- [2] U. R. Wenger: Reaktions- und verfahrenstechnische Studie über die Harnstoffsynthese, Dissertation ETH Zürich, No. 3958 A (1968).
- [3] K. Denbigh: The Principles of Chemical Equilibrium, Cambridge, University Press (1966).
- [4] A. F. Humm: Über die Pyrolyse von Urea in Gegenwart von NH_3 , Dissertation ETH Zürich, No. 2838 (1959).

- [5] *F. J. Schiltknecht*: Über den Reaktionsmechanismus der Pyrolyse von Harnstoff zu Cyansäure, Dissertation ETH Zürich, No. 3403 (1963).
 [6] *G. Jander, F. K. Jahr, H. Knoll*: Massanalyse Sammlung Göschen, Walter de Gruyter, Berlin (1969).
 [7] *J. C. Kaasenbrood, J. Van den Berg, J. Revallier*, Biuret Formation in the Manufacture of Urea, *J. of Agric. Food Chemistry* **11**, 39 (1963).

10. Reaktionen an Allencarotinoiden 2¹⁾

von **Richard Buchecker** und **Synnøve Liaaen-Jensen**

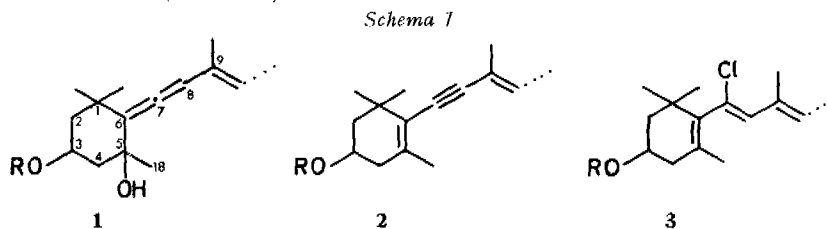
Organic Chemistry Laboratories, The Norwegian Institute of Technology
 University of Trondheim, N-7034 Trondheim-NTH, Norway

(11. XI. 74)

Summary. The conversion of the allenic end group **1** on HCl/CHCl₃ treatment to the acetylenic **2** resp. to the chlorinated end group **3** previously reported has been confirmed using neoxanthin (**4a**) and its diacetate (**4b**). Analogous IIBr treatment provided the corresponding brominated end group. Chemical and spectroscopical evidence for the position of the halogen atom at C(7) is given.

Transformation to allenic anhydro products and acetylenic products on treatment of neoxanthin diacetate (**4b**) with phosphorous oxychloride in pyridine, as well as dehydration and chlorine substitution of neoxanthin (**4a**) are reported. These results are consistent with previous observations on related carotenoids.

Kürzlich wurden in unseren Laboratorien bei der Reaktion von Allencarotinoiden (**1**) mit HCl/CHCl₃ und POCl₃ neuartige Produkte gefunden [1]. So wurde festgestellt, dass Peridinin, Peridininacetat und Dinoxrom, welche alle die Endgruppe **1** enthalten, bei der Dehydratisierung an C(5) mit HCl in CHCl₃ neben der acetylenischen **2** auch eine chlorierte Endgruppe liefern, wobei als Substitutionsort die 7-Stellung (**3**) vermutet wurde (*Schema 1*).



Bei der Reaktion von Peridinin, Peridininacetat und Fucoxanthinacetat mit POCl₃ in Pyridin wurde zusätzlich zur bekannten 4,5- und 18,5-Eliminierung [2] die Acetylenbildung zu **2** und etwas überraschend Chloridsubstitution der unacetylierten OH(3)-Gruppe von Peridinin beobachtet.

Wir berichten im folgenden von den Ergebnissen dieser Reaktionen an Neoxanthin (**4a**) und Neoxanthindiacetat (**4b**) und bringen Beweise für die postulierte Endgruppe **3**.

¹⁾ No. 1. Acta chem. scand., im Druck.