



Doctoral Thesis

Reaktions- und verfahrenstechnische Studie über die Harnstoffsynthese

Author(s):

Wenger, Urs Rudolf

Publication Date:

1968

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000087833> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 3958

Reaktions- und verfahrenstechnische Studie über die Harnstoffsynthese

Abhandlung
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften

der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Urs Rudolf Wenger
dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 2. August 1939
von Blumenstein, Kanton Bern

Angenommen auf Antrag von
Herrn Prof. Dr. A. Guyer, Referent
Herrn PD Dr. W. Richarz, Korreferent

1968 Zürich
Offsetdruck P. Schmidberger

4. ZUSAMMENFASSUNG

1. Eine umfassende Literaturstudie über die Synthese von Harnstoff, ausgehend von Ammoniak und Kohlendioxid, zeigte, dass neben einer ausserordentlich umfangreichen Patentliteratur und Veröffentlichungen über Gleichgewichtsmessungen im System Ammoniak - Kohlendioxid - Harnstoff - Wasser nur spärliche Angaben über die reaktionstechnischen Grundlagen der Harnstoffbildung vorliegen.
2. Die thermodynamischen Daten für den heute üblichen Bereich der Reaktionsbedingungen der Harnstoffsynthese wurden für verschiedene Aggregatzustände der Edukte und Produkte berechnet und damit die bisher publizierten Werte ergänzt.
3. Es wurde eine laboratoriumsmässige, kontinuierliche Hochdruckanlage gebaut, welche in ihren wesentlichsten Teilen aus einem Fördersystem für die Edukte, einem Röhrenreaktor und einer auf dem Prinzip der zweistufigen Entspannung beruhenden Auffangeinrichtung für die Produkte bestand. Die Anlage gestattete nicht nur in einem weiten Arbeitsbereich die Einhaltung exakter und reproduzierbarer Temperatur-, Druck- und Förderbedingungen, sondern auch die totale Aufarbeitung der Endprodukte, womit die Möglichkeit gegeben war, auch entsprechende Materialbilanzen aufzustellen.
4. Um die Einflüsse der Versuchsvariablen, wie Druck, Temperatur und Eduktzusammensetzung auf den Umsatz an Kohlendioxid, beziehungsweise auf die Harnstoffausbeute feststellen zu können, wurde ein erster Teil der Versuche bei kleinen, konstantgehaltenen Durchsätzen ausgeführt. Dabei zeigte sich, dass mit steigender Temperatur entsprechend dem Gleichgewicht die Ausbeute an Harnstoff zunimmt. Von ausschlaggebender Bedeutung ist dabei der angewandte Druck, welcher den der gewählten Temperatur entsprechende Dissoziationsdruck überschreiten muss, damit die Reaktionskomponenten jederzeit als flüssige Phase vorliegen.
5. Der quantitative Einfluss von Temperatur und Druck auf den Kohlendioxidumsatz wurde in graphischen Darstellungen der Versuchsergebnisse aufgezeigt, aus denen auch deutlich die Wichtigkeit der Einhaltung möglichst konstanter Temperaturbedingungen und damit die Vermeidung der lokalen Ausbildung von Gasphasen hervorgeht.

6. Es konnten frühere Feststellungen bestätigt werden, wonach ein Ammoniaküberschuss die Umsetzung von Kohlendioxid zu Harnstoff verbessert, während die Zugabe von Wasser zu den Edukten diese herabsetzt. Es gelang, bei den systematisch durchgeführten dynamischen Versuchen mit kleinen Durchsatzleistungen bis zu einem Eduktmolverhältnis E von zirka 4:1, das bis anhin nur in statischen Messungen ermittelte theoretische Gleichgewicht zu erreichen. Versuche mit grösserem Ammoniaküberschuss ergaben wohl eine Steigerung des Kohlendioxidumsatzes, doch entspricht diese nicht den theoretischen Erwartungen, was vermutlich auf den mit zunehmendem Ammoniaküberschuss stark ansteigenden Dissoziationsdruck zurückzuführen ist.
7. Messungen zur Bestimmung des Durchsatzeinflusses auf den Umsatz bei verschiedenen Eduktmolverhältnissen, Drucken und Temperaturen ergaben, dass in einem Bereich von 1 bis 12 kg Edukt pro Liter Reaktorvolumen und pro Stunde nur eine Abnahme von wenigen Prozenten erfolgt. Als günstigste Reaktionszeit konnte in einem Temperaturbereich von 190°C bis 200°C , in einem Druckbereich von 350 bis 400 atm. und bei einem Eduktmolverhältnis E von 3,5:1 ein Wert von zirka 10 Minuten ermittelt werden. Mit Hilfe eines Reaktionsschemas gelang es, Gleichgewichtskonstanten und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Harnstoffbildung aus Ammoniak und Kohlendioxid zu berechnen.
8. Verweilzeitmessungen und genaue Analysen der Temperaturverteilung im Zusammenhang mit der Verwendung verschiedener Reaktoren zeigten den grossen Einfluss der hydrodynamischen Bedingungen auf den Reaktionsverlauf.
9. Untersuchungen über den unerwünschten Biuretgehalt des Endproduktes erlaubten, den massgeblichen Einfluss des Ammoniaküberschusses, des Wassergehaltes und der Reaktionstemperatur auf die Biuretbildung aufzuzeigen. Anhand von thermodynamischen Berechnungen und theoretischen Ueberlegungen wurden die möglichen Reaktionsmechanismen diskutiert.