ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1975

Seria: CHEMIA z. 70 Nr kol. 442

Józef SZARAWARA
Jerzy PIOTROWSKI

Instytut Chemii i Technologii
Nieorganicznej

RÓWNOWAGA REAKCJI ROZKŁADU TERMICZNEGO KARBAMINIANU AMONOWEGO

Streszczenie. Dokonano analizy danych literaturowych dotyczących statyki reakcji dysocjacji termicznej karbaminianu amonowego. Porównano, pochodzące z różnych źródeł, wartości liczbowe ciśnienia rozkładczego, entalpii tworzenia, ciepła topnienia i temperatury topnienia karbaminianu amonowego i wyjaśniono przyczyny poważnych rozbieżności tych danych. Przebadano stan równowagi reakcji rozkładu termicznego karbaminianu amonowego. Wykazano zależność ciśnienia rozkładczego od szybkości ogrzewania układu pomiarowego. Przyjmując stan czystej substancji jako stan standardowy karbaminianu amonowego wyznaczono termodynamiczną stałą równowagi tej reakcji, w zależności od temperatury. W oparciu o tę funkcję określono standardową entalpię reakcji, ciepło topnienia i temperaturę topnienia karbaminianu amonowego. Otrzymane wyniki mają znaczenie dla termodynamicznej analizy układu mocznikowego w warunkach wysokich temperatur i ciśnień.

1. Wstęp

Przemysłowe metody otrzymywania mocznika oparte są na reakcji Bazarowa tzn. dehydratacji karbaminianu amonowego powstającego z amoniaku i dwutlenku węgla:

$$2\ NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_2COONH_4 \rightleftharpoons NH_2CONH_2 + H_2O \qquad (1)$$

Mimo stwierdzonego doświadczalnie faktu, że amoniak i dwutlenek węgla reagują z wytworzeniem karbaminianu amonowego lub węglanów amonowych (w obecności wody), stan równowagi reakcji syntezy mocznika opisywano początkowo, bez uwzględnienia karbaminianu amonowego jako składnika masy reakcyjnej, zgodnie z równaniem [1, 2, 3, 4]

$$2\ NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_2CONH_2 + H_2O \qquad (2)$$

W miarę jednak rozwoju badań nad statyką układu mocznikowego coraz częściej przyjmuje się występowanie karbaminianu amonowego jako koniecznego produktu pośredniego. Zgodnie z tym, reakcję syntezy mocznika wyraża się bezpośrednio równaniem [1, 5, 6, 7, 8, 9]

$$NH_2COONH_4 \rightleftharpoons NH_2CONH_2 + H_2O \qquad (3)$$

Zagadnienie jest rzeczywiście trudne, ponieważ na drodze analitycznej nie można rozróżnić postaci CO_2 występującego w roztworze, a jedynie jego całkowitą zawartość.

Według drugiej, bardziej przekonywującej hipotezy, obecność karbaminianu amonowego w fazie ciekłej ma decydujące znaczenie przy interpretacji równowag chemicznych i fazowych w układzie mocznikowym. Dlatego też niezbędna jest znajomość niektórych własności fizykochemicznych tego związku w stanie czystym.

Karbaminian amonowy powstaje z amoniaku i dwutlenku węgla zgodnie z równaniem:

$$2\ NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_2COONH_4 \qquad (4)$$

Czysty związek można otrzymać przez wrpowadzenie gazowego dwutlenku węgla do izolowanego naczynia z ciekłym amoniakiem. Powstaje wtedy biała, krystaliczna substancja - karbaminian amonowy. Reakcja (4) jest silnie egzotermiczna, zachodząca w normalnych warunkach praktycznie nieodwracalnie. W wyższych temperaturach ciśnienie rozkładcze karbaminianu amonowego szybko wzrasta i osiąga 1 atm w temperaturze 59°C [10].

Ważnymi fizykochemicznymi wielkościami charakteryzującymi karbaminian amonowy są:

a) ciśnienie rozkładcze p^*,
b) entalpia tworzenia z NH_3 i CO_2 - Δh,
c) ciepło topnienia L_t,
d) temperatura topnienia T_t.

Wielkości te są niezbędne przy opisie stanu równowagi układu mocznikowego oraz przy sporządzaniu bilansu cieplnego procesu syntezy mocznika.

Ciśnienie rozkładcze

Badaniem ciśnienia rozkładczego karbaminianu amonowego zajmowało się wielu autorów, co przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Autor	Zakres temperatury °C	Poz. lit.
Janecke	152	11
Fichter, Becker	130-133	11
Matignon, Frejacques	5-120	11
Briner	81-150	11
Briggs	77-197	11
Ramsay, Young	10-45	11
Naumann	15-58	11
Jefremowa	152-220	6

Podawane są również wzory empiryczne wiążące ciśnienie rozkładcze karbaminianu amonowego z temperaturą:

Tokuoka [1, 11]

$$\log p = -3787{,}609\ T^{-1} - 4{,}3651 \log T + 20{,}91644$$

Matignon, Frejacques [11]

$$\log p = -4{,}821\ t^{-1} - 15{,}4 \log t + 53{,}3586$$

Egan [5]

$$\log p = -2741{,}9\ T^{-1} + 11{,}1448$$

Bennet [5]

$$\log p = -2666{,}1\ T^{-1} + 10{,}9216$$

Kuczeriawyj [12]

$$\log p = -2704\ T^{-1} + 11{,}0332$$

Wyniki pomiarów ciśnień rozkładczych karbaminianu amonowego są w zasadzie zgodne dla temperatur poniżej 80°C, natomiast w temperaturach wyższych występują znaczne różnice spowodowane następującymi przyczynami:

a) w temperaturach ponad 115°C zaczyna zachodzić reakcja dehydratacji karbaminianu amonowego (3), zmieniająca skład fazy skondensowanej,
b) w temperaturze około 152°C karbaminian amonowy ulega stopieniu, co powoduje ustalanie się w układzie nowej równowagi,
c) pomiar ciśnienia rozkładczego karbaminianu amonowego jest utrudniony przez kondensację par w przewodach manometru.

Dlatego też zarówno bezpośredni pomiar ciśnienia jak też ekstrapolacja wykresów oraz równań $\log p = f(1/T)$ na obszar wyższych temperatur są obarczone znacznym błędem. Ponieważ warunki przemysłowej syntezy mocznika odpowiadają temperaturze 180-195°C, uzyskanie wiarygodnych wyników dla tego zakresu jest sprawą szczególnie istotną.

Błasiak uważa, że dokładny pomiar ciśnienia rozkładczego karbaminianu amonowego można wykonać przez równoczesne mierzenie ciśnienia i stopnia przemiany dwutlenku węgla przy niewielkich stopniach napełnienia autoklawu. W każdej temperaturze należy wykonać kilka pomiarów dla różnych stopni napełnienia i na ich podstawie określić ciśnienie odpowiadające zerowej wydajności mocznika [4].

Jefremowa proponuje wyliczenie ciśnienia rozkładczego przez podstawienie odpowiednich wartości p^* do równania stałej równowagi reakcji (4), wyznaczonej uprzednio doświadczalnie [6].

Natomiast według Otsuki prawidłową wartość ciśnienia rozkładczego karbaminianu amonowego w temperaturach ponad 160°C można wyliczyć z następującej zależności [13]

$$p^* = \frac{p_c}{k},$$

gdzie:

p^* - szukane ciśnienie rozkładcze czystego karbaminianu amonowego,

p_c - ciśnienie równowagowe nad układem karbaminian - mocznik - woda,

k - współczynnik proporcjonalności.

Wartości k wylicza się z danych uzyskanych w odpowiedni sposób w temperaturze topnienia karbaminianu amonowego.

Ponieważ każda z tych metod obarczona jest błędami związanymi z przyjętymi założeniami, wydaje się, że najdokładniejsze wyniki otrzymać można jedynie na drodze bezpośredniego pomiaru.

Entalpia tworzenia

Entalpia reakcji tworzenia karbaminianu amonowego była badana przez wielu autorów - tablica 2. Niewielkie różnice wyników związane są, jak się wydaje, z warunkami pomiaru ciśnienia rozkładczego karbaminianu amonowego. Podane w tabeli 2 wartości obliczane były z równania van't Hoffa w postaci całkowej

$$\ln Kp = f\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{\Delta h^{\ominus}}{RT} + \text{const.}, \tag{5}$$

gdzie Kp jest stałą równowagi dysocjacji karbaminianu, wyliczoną z ciśnienia rozkładczego p^*

$$Kp = \frac{4}{27}\, p^{*3} \tag{6}$$

Tablica 2

Entalpia tworzenia karbaminianu amonowego z NH_3 i CO_2

A u t o r	$-\Delta h$/cal/mol	Zakres temp.	Poz. lit.
Raabe	39 300	7-11	11
Lecher	37 700	15	11
Matignon	39 000	15	11
Clark	36 300	21	11
Tokuoka	37 233	5-51	11
Clark	38 060	-	1
Clark, Gaddy	38 100	-	1
Masai	41 500	-	1
Błasiak	38 600	-	4
Egan, Pots	37 900	0-100	12
Bennet	36 910	0-100	12
Jefremowa	37 700	-	6

Zgodnie z tym dokładność obliczeń entalpii Δh reakcji (4) związana jest z dokładnością pomiaru ciśnienia rozkładczego karbaminianu amonowego w danym zakresie temperatury. Natomiast na drodze bezpośrednich pomiarów kalorymetrycznych otrzymano $\Delta h = -37\ 700$ cal/mol i $\Delta u = -36\ 300$ cal/mol (12). Zależność entalpii reakcji (4) od temperatury wyrażona jest wzorem [1]

$$\Delta h = -20\ 997 - 8{,}6\ T - 0{,}023\ T^2 \text{ cal} \qquad (7)$$

Ciepło topnienia

Wielkości tej nie mierzy się bezpośrednio, lecz oblicza z różnicy entalpii tworzenia karbaminianu stałego i ciekłego

$$L_t = \Delta h^c - \Delta h^s \qquad (8)$$

Jak już wspomniano, dokładność pomiaru ciśnienia rozkładczego decyduje o dokładności wyznaczenia ciepła tworzenia, a tym samym ciepła topnienia. Dla temperatur ponad 150°C pomiary ciśnienia rozkładczego obarczone są dużymi błędami, spowodowanymi głównie dehydratacją karbaminianu amonowego. Dlatego też nie istnieją obecnie możliwości dokładnego wyznaczenia tej

wielkości, skutkiem czego podane w literaturze wartości ciepła topnienia różnią się znacznie - tablica 3.

Tablica 3

Ciepło topnienia karbaminianu amonowego

Autor	L_t cal/mol	Poz. lit.
Masai	18 500	1
Błasiak	18 600	4
Krase	18 500	13
Otsuka	6 500	13
Bennet	12 900	12
Otsuka	4 850	12
Jefremowa	7 700	12

Wyniki bilansów przemysłowych wskazują, że ciepło topnienia karbaminianu amonowego powinno wynosić około 10 000 cal/mol [13].

Temperatura topnienia

Bezpośredni pomiar temperatury topnienia karbaminianu amonowego jest niemożliwy z powodu skomplikowanego procesu topnienia powiązanego z dehydratacją. Wynik pomiaru zależy od szybkości ogrzewania i stopnia napełnienia autoklawu [3]. Najdokładniejsze wartości można wyznaczyć jedynie z pomiaru ciśnienia rozkładczego. Na wykresie $\log p^* - T^{-1}$ otrzymuje się punkt załamania, odpowiadający przejściu układu gaz - ciało stałe w układ gaz - ciecz. Wartości temperatury topnienia podawane w literaturze są na ogół dość zbieżne - tablica 4.

Tablica 4

Temperatura topnienia karbaminianu amonowego

Autor	t_t °C	Poz. lit.
Crase, Clark	154	1
Briner	145	3
Ternes	147-150	3
Janecke	153	3
Jefremowa	152	6
Błasiak	150-152	4

Dokładność wyznaczenia temperatury topnienia związana jest więc również z dokładnością pomiaru ciśnienia rozkładczego i poprawnością wykresu $\log p^* - T^{-1}$.

2. Część doświadczalna

Cel pracy

Wykonane pomiary ciśnienia rozkładczego karbaminianu amonowego miały na celu sprawdzenie danych literaturowych, szczególnie dla zakresu temperatur ponad 100°C i obliczenia na ich podstawie wartości ciepła topnienia i entalpii tworzenia karbaminianu amonowego. Wyznaczono też termodynamiczną stałą równowagi reakcji (4), która umożliwia bardziej miarodajną charakterystykę statyki tego procesu. Posługując się stałą termodynamiczną, wyznacza się jednoznacznie określone standardowe wielkości termodynamiczne. W literaturze podane są jedynie dwie wzmianki o termodynamicznej stałej równowagi reakcji (4) [4, 6]. Dane te nie są jednak zbyt pewne i nie pozwalają na dokładne obliczenie entalpii tworzenia i ciepła topnienia karbaminianu amonowego.

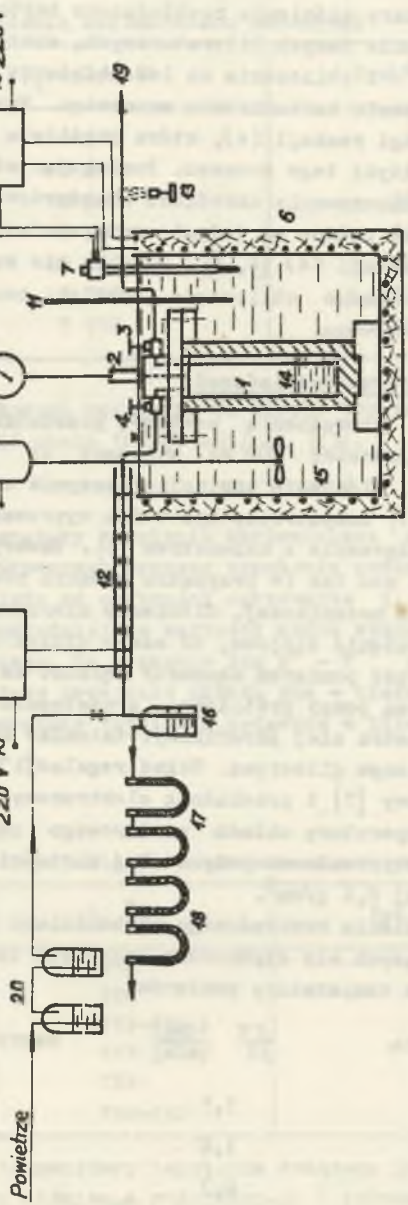
Aparatura i metodyka doświadczeń

Aparaturę do prowadzenia pomiarów przedstawiono na rys. 1. Stosowano autoklaw o pojemności 200 ml wykonany ze stali mocznikowej o symbolu OH17N12M2T. Ciśnienie nominalne naczynia ciśnieniowego wynosiło 350 atm. Autoklaw [1] zaopatrzony był w dwa wyprowadzenia: dla gazu [4] i cieczy [3] oraz połączenie z manometrem [5]. Zawory iglicowe służące do pobierania próbek obu faz (w przypadku badania równowagi fazowej) wykonano również ze stali mocznikowej. Ciśnienie mierzono manometrem sprężynowym poprzez przeniesienie olejowe, do czego służył zbiorniczek z olejem parafinowym [2]. Przed pomiarem manometr łączono ze zbiorniczkiem, całość ewakuowano za pomocą pompy próżniowej, a następnie zasysano do zbiorniczka i przewodów manometru olej parafinowy. Autoklaw umieszczony był w termostacie [6] wypełnionym gliceryną. Układ regulacji temperatury stanowił termometr kontaktowy [7] i przekaźnik elektronowy [8] włączający ogrzewanie termostatu. Temperaturę układu pomiarowego utrzymywano z dokładnością ±0,1°C. Pomiary prowadzono przy stałej wartości stopnia napełnienia autoklawu wynoszącej 0,6 g/cm^3.

Pomiary ciśnienia rozkładczego karbaminianu amonowego wykonano w trzech seriach, różniących się szybkością przyrostu temperatury układu pomiarowego i zakresem temperatury pomiarów:

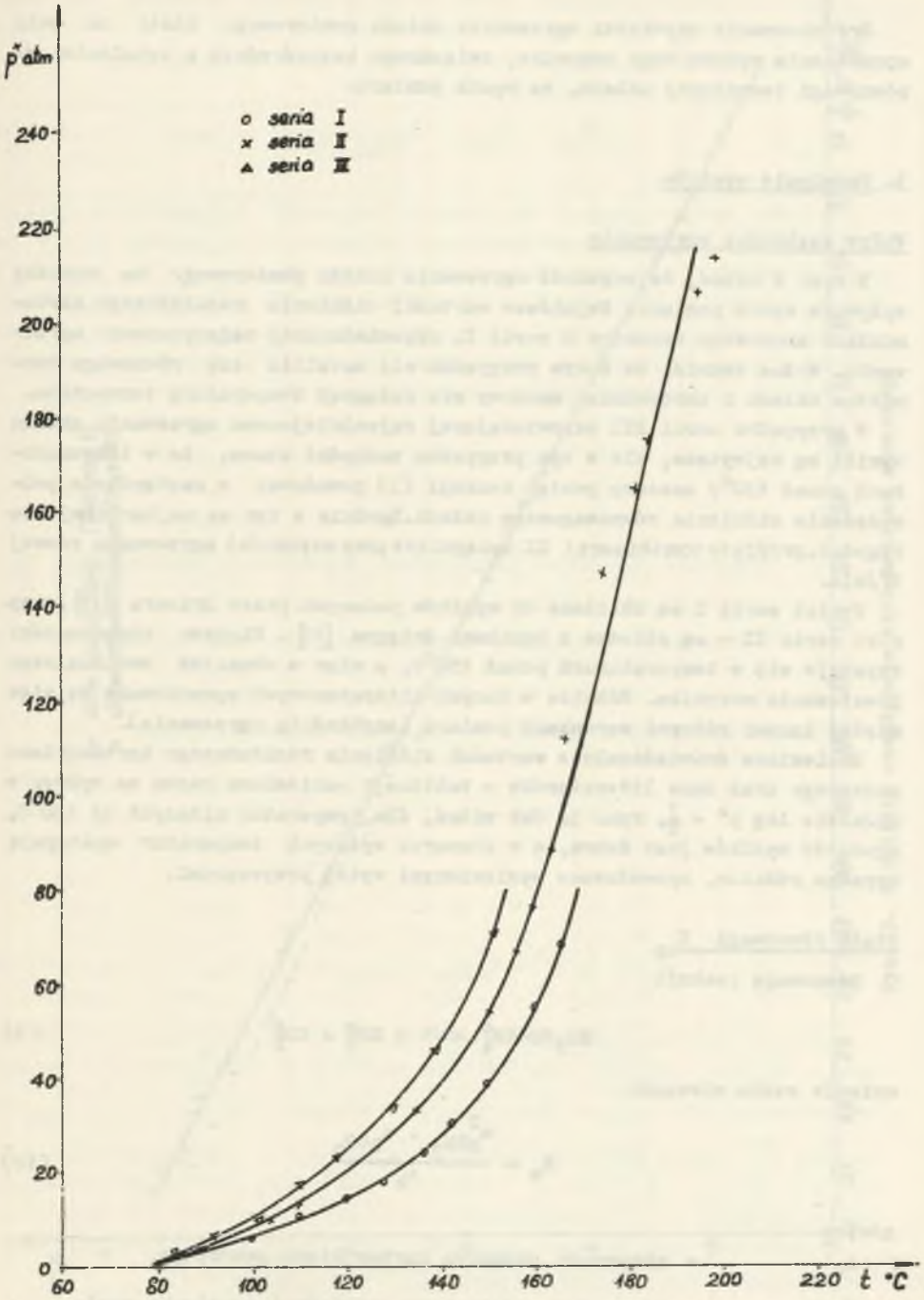
seria	$\frac{\Delta T}{\Delta \tau}$ $\left[\frac{deg}{min}\right]$	zakres temperatury °C
I	1,5	80-168
II	1,0	103-197,7
III	0,7	73,5-151,4

Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 2.



Rys. 1. Aparatura doświadczalna

1 – autoklaw, 2 – przeniesienie olejowe, 3 – zawór do cieczy, 4 – zawór do gazu, 5 – manometr, 6 – termostat, 7 – termometr kontaktowy, 8 – przekaźnik elektronowy, 9 – mieszadło, 10 – autotransformator, 11 – termometr kontrolny, 12 – przegrzewacz, 13 – palnik, 14 – badana ciecz, 15 – gliceryna, 16 – płuczka z H_2SO_4, 17 – absorbery z $CaCl_2$, 18 – absorbery z askarytem, 19 – próbka fazy ciekłej, 20 – układ oczyszczający powietrze



Rys. 2. Ciśnienie rozkładcze karbaminianu amonu

Zróżnicowanie szybkości ogrzewania układu pomiarowego miało na celu sprawdzenie wpływu tego czynnika, związanego bezpośrednio z ustalaniem się równowagi termicznej układu, na wynik pomiaru.

3. Omówienie wyników

Wpływ szybkości ogrzewania

Z rys. 2 widać, że szybkość ogrzewania układu pomiarowego ma wyraźny wpływ na wynik pomiaru. Najniższe wartości ciśnienia rozkładczego karbaminianu amonowego uzyskano w serii I, odpowiadającej najszybszemu ogrzewaniu. Można sądzić, że w tym przypadku nie ustaliła się równowaga termiczna układu i karbaminian amonowy nie osiągnął temperatury termostatu.

W przypadku serii III odpowiadającej najwolniejszemu ogrzewaniu układu wyniki są najwyższe, ale w tym przypadku zachodzi obawa, że w temperaturach ponad 130°C znaczny postęp reakcji (3) powodował w następstwie podwyższenie ciśnienia równowagowego układu. Zgodnie z tym za najbardziej wiarygodne, przyjęto wyniki serii II osiągnięte przy szybkości ogrzewania równej 1°/min.

Wyniki serii I są zbliżone do wyników podanych przez Brinera [11], a wyniki serii II - są zbieżne z wynikami Briggsa [11]. Większe rozbieżności uzyskuje się w temperaturach ponad 150°C, a więc w obszarze ewentualnego powstawania mocznika. Różnice w danych literaturowych spowodowane są więc między innymi różnymi warunkami pomiaru (szybkością ogrzewania).

Znalezione doświadczalnie wartości ciśnienia rozkładczego karbaminianu amonowego oraz dane literaturowe - tablica 1 naniesiono razem na wykres w układzie $\log p^* - \frac{1}{T}$, rys. 3. Jak widać, dla temperatur niższych od 130°C, zgodność wyników jest dobra, a w obszarze wyższych temperatur występują wyraźne różnice, spowodowane wymienionymi wyżej przyczynami.

Stała równowagi K_{ap}

Równowagę reakcji

$$NH_2COONH_4^c \rightleftharpoons 2\,NH_3^g + CO_2^g \tag{9}$$

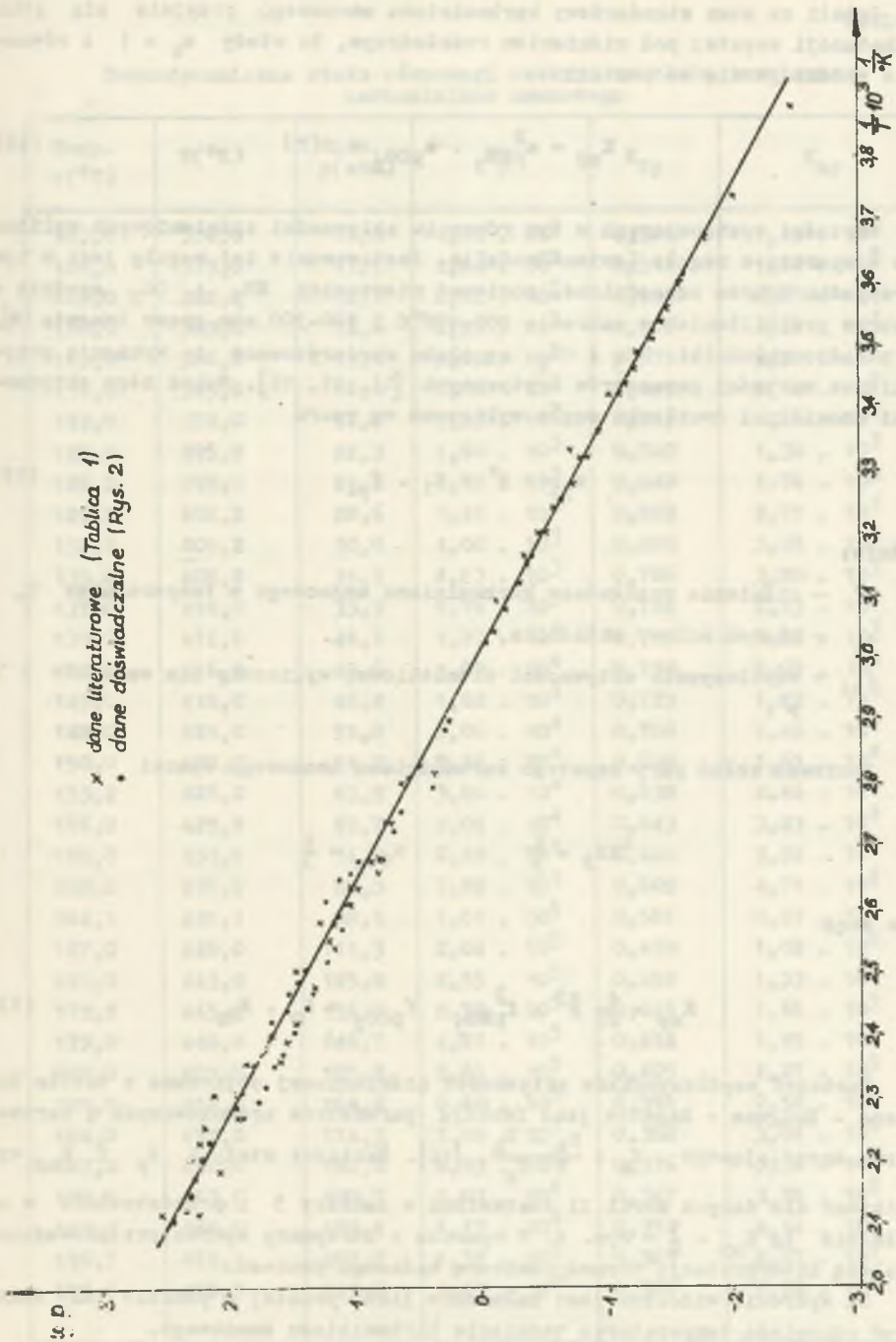
opisuje stała mieszana

$$K_a = \frac{a^2_{pNH_3} \cdot a_{pCO_2}}{a_k}, \tag{10}$$

gdzie:

a_k - aktywność ułamkowa karbaminianu amonowego,

a_{pNH_3}, a_{pCO_2} - aktywności ciśnieniowe amoniaku i dwutlenku węgla.



Rys. 3. Ciśnienie rozkładcze karbaminianu amonowego

Jeżeli za stan standardowy karbaminianu amonowego przyjmie się stan substancji czystej pod ciśnieniem rozkładczym, to wtedy $a_k = 1$ i równanie zredukuje się do postaci

$$K_{ap} = a^2_{pNH_3} \cdot a_{pCO_2} = f(T) \tag{11}$$

Wartości występujących w tym równaniu aktywności ciśnieniowych wyliczono w oparciu o regułę Lewisa-Randalla. Zastosowanie tej reguły jest w tym przypadku dobrze uzasadnione, ponieważ mieszanina NH_3 i CO_2 spełnia z dobrym przybliżeniem w zakresie 200-400°C i 100-300 atm prawo Amagata [6], a ponadto składniki NH_3 i CO_2 są słabo spolaryzowane i wykazują przybliżone wartości parametrów krytycznych [14, 15, 16]. Wobec tego aktywności amoniaku i dwutlenku węgla wyliczono wg wzoru

$$a_{pi} = p^* \cdot x_i \cdot f_{pi}, \tag{12}$$

gdzie:

p^* - ciśnienie rozkładcze karbaminianu amonowego w temperaturze T,

x_i - ułamek molowy składnika,

f_{pi} - współczynnik aktywności ciśnieniowej wyliczony dla warunków T i p^*.

Ponieważ skład pary czystego karbaminianu amonowego wynosi

$$x_{NH_3} = \frac{2}{3} \qquad x_{CO_2} = \frac{1}{3}$$

to stąd

$$K_{ap} = \frac{4}{27} p^{*3} \cdot f^2_{pNH_3} \cdot f_{pCO_2} = K_p \cdot K_{fp} \tag{13}$$

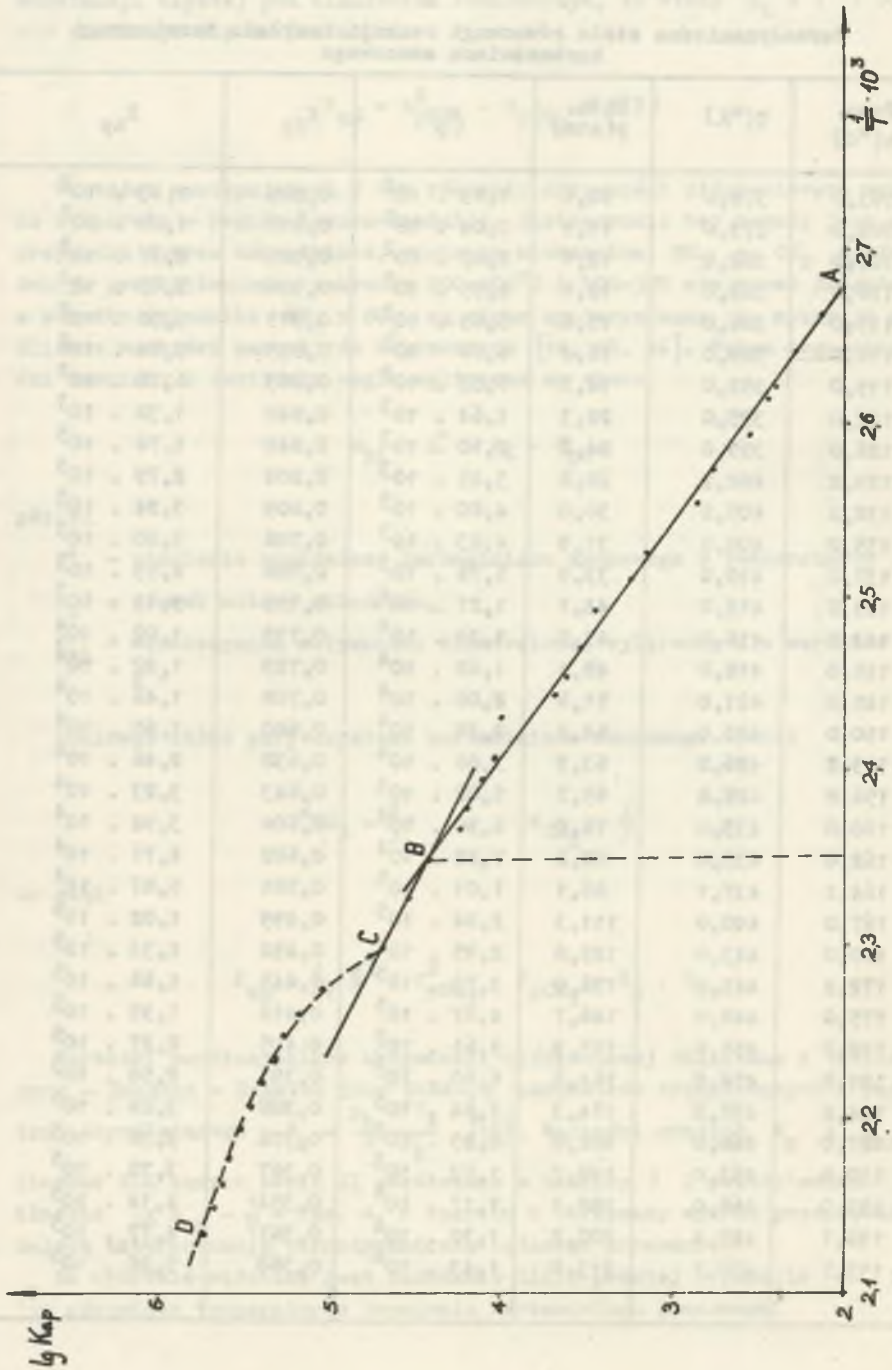
Wartości współczynników aktywności ciśnieniowej obliczano z tablic Watsona - Hougena - Ragatza jako funkcję parametrów zredukowanych i parametru określającego $Z_k = \frac{p_k \cdot V_k}{R \cdot T_k}$ [16]. Wartości stałych K_p i K_{ap} wyliczone dla danych serii II zestawiono w tablicy 5 i przedstawiono w układzie $\lg K_{ap} - \frac{1}{T}$ - rys. 4. W oparciu o otrzymany wykres przeprowadzono dalszą interpretację termodynamiczną badanego procesu.

Na wykresie widoczne jest załamanie linii prostej w punkcie B. Punkt ten odpowiada temperaturze topnienia karbaminianu amonowego.

Tablica 5

Termodynamiczna stała równowagi reakcji rozkładu termicznego karbaminianu amonowego

Temp. t(°C)	T(°K)	Ciśn. p(atm)	K_p	K_{fp}	K_{ap}
103,0	376,0	10,6	$1,79 \cdot 10^2$	0,909	$1,63 \cdot 10^2$
106,0	379,0	11,1	$2,04 \cdot 10^2$	0,912	$1,86 \cdot 10^2$
109,0	382,0	12,1	$2,62 \cdot 10^2$	0,906	$2,37 \cdot 10^2$
110,0	383,0	12,6	$2,95 \cdot 10^2$	0,906	$2,67 \cdot 10^2$
113,0	386,0	13,6	$3,69 \cdot 10^2$	0,915	$3,38 \cdot 10^2$
116,0	389,0	16,4	$6,60 \cdot 10^2$	0,855	$5,64 \cdot 10^2$
119,0	392,0	14,7	$7,83 \cdot 10^2$	0,863	$6,76 \cdot 10^2$
122,0	395,0	22,3	$1,64 \cdot 10^3$	0,840	$1,38 \cdot 10^3$
126,0	399,0	24,2	$2,10 \cdot 10^3$	0,840	$1.76 \cdot 10^3$
129,2	402,2	28,6	$3,45 \cdot 10^3$	0,809	$2,79 \cdot 10^3$
132,2	405,2	30,0	$4,00 \cdot 10^3$	0,809	$3,24 \cdot 10^3$
135,0	408,0	31,9	$4,83 \cdot 10^3$	0,786	$3,80 \cdot 10^3$
137,0	410,0	33,9	$5,76 \cdot 10^3$	0,786	$4,53 \cdot 10^3$
139,0	412,0	44,1	$1,27 \cdot 10^4$	0,719	$9,13 \cdot 10^3$
143,0	416,0	45,5	$1,39 \cdot 10^4$	0,733	$1,02 \cdot 10^4$
145,0	418,0	48,4	$1,68 \cdot 10^4$	0,729	$1,22 \cdot 10^4$
148,0	421,0	51,8	$2,06 \cdot 10^4$	0,708	$1,46 \cdot 10^4$
150,0	423,0	54,2	$2,36 \cdot 10^4$	0,680	$1,61 \cdot 10^4$
153,2	426,2	63,9	$3,86 \cdot 10^4$	0,638	$2,46 \cdot 10^4$
156,8	429,8	69,7	$5,02 \cdot 10^4$	0,643	$3,23 \cdot 10^4$
160,0	433,0	76,0	$6,50 \cdot 10^4$	0,604	$3,92 \cdot 10^4$
162,0	435,0	80,8	$7,82 \cdot 10^4$	0,602	$4,71 \cdot 10^4$
164,1	437,1	88,1	$1,01 \cdot 10^5$	0,581	$5,87 \cdot 10^4$
167,0	440,0	111,3	$2,04 \cdot 10^5$	0,499	$1,02 \cdot 10^5$
170,0	443,0	125,8	$2,95 \cdot 10^5$	0,452	$1,33 \cdot 10^5$
172,2	445,2	136,0	$3,73 \cdot 10^5$	0,445	$1,66 \cdot 10^5$
175,0	448,0	146,7	$4,67 \cdot 10^5$	0,418	$1,95 \cdot 10^5$
178,0	451,0	155,9	$5,61 \cdot 10^5$	0,405	$2,27 \cdot 10^5$
181,0	454,0	164,6	$6,60 \cdot 10^5$	0,391	$2,58 \cdot 10^5$
184,0	457,0	174,3	$7,84 \cdot 10^5$	0,388	$3,04 \cdot 10^5$
187,0	460,0	182,0	$8,93 \cdot 10^5$	0,376	$3,36 \cdot 10^5$
190,0	463,0	190,7	$1,03 \cdot 10^6$	0,367	$3,78 \cdot 10^5$
193,0	466,0	199,4	$1,17 \cdot 10^6$	0,354	$4,14 \cdot 10^5$
196,7	469,4	207,2	$1,32 \cdot 10^6$	0,361	$4,77 \cdot 10^5$
197,7	470,7	213,0	$1,43 \cdot 10^6$	0,368	$5,26 \cdot 10^5$



Rys. 4. Zależność stałej równowagi reakcji rozkładu termicznego karbaminianu amonowego od temperatury

Z wykresu odczytano

$$t_t = 151,5^oC$$

Wartość ta pokrywa się z wynikami Błasiaka i Jefremowej [tablica 4]. Dla wyższych temperatur punkty początkowo odkładają się na linii prostej odcinek BC, a następnie tworzą krzywą CD dla temperatur powyżej 180°C. Można przyjąć, że prostoliniowy odcinek BC odpowiada równowadze ciecz - para, która nie została jeszcze wyraźnie zakłócona przez obecność tworzącego się w tych warunkach w układzie mocznika. Za słusznością takiego założenia przemawia bardzo wyraźnie załamanie wykresu w punktach B i C i prostoliniowość odcinka BC. Odcinek BC można więc ekstrapolować na zakres wyższych temperatur, otrzymując prostą wyznaczającą stan hipotetyczny tzn. nie występującej w rzeczywistości równowagi między czystym, ciekłym karbaminianem a jego parą.

Korzystając więc z otrzymanego wykresu znaleziono równanie stałej równowagi

a) dla rozkładu karbaminianu stałego (odcinek AB)

$$\lg K_{ap} = -\frac{7\,476}{T} + 21,89 \qquad (14)$$

b) dla rozkładu ciekłego karbaminianu (odcinek BC)

$$\lg K_{ap} = -\frac{5\,102}{T} + 15,50 \qquad (15)$$

Z tych zależności wyliczono następnie standardowe entalpie rozkładu karbaminianu amonowego

$$\Delta h^{\ominus} = -2,3\ A.R., \qquad (16)$$

gdzie:

A - współczynnik kierunkowy prostej,

R - stała gazowa.

W ten sposób znaleziono

a) dla karbaminianu stałego

$$\Delta h^{\ominus s} = 34\ 210\ cal/mol$$

b) dla karbaminianu ciekłego

$$\Delta h^{\ominus c} = 23\ 350\ cal/mol$$

Stąd wreszcie otrzymano standardową entalpię topnienia karbaminianu amonowego

$$L_t^{\ominus} = \Delta h^{\ominus s} - \Delta h^{\ominus c} = 10\ 860 \text{ cal/mol}$$

Znaleziona entalpia rozkładu $\Delta h^{\ominus s}$ jest zbliżona do wartości podanej przez Benneta [tablica 2], a entalpia topnienia $L_t^{\ominus}$ pokrywa się dobrze z wynikiem Jefremowej [tablica 3].

Otrzymane wartości liczbowe stałej równowagi reakcji rozkładu termicznego karbaminianu amonowego, entalpii tej reakcji oraz ciepła topnienia i temperatury topnienia karbaminianu, są pełnowartościowymi danymi termodynamicznymi przydatnymi w analizie układów mocznikowych w zakresie wysokich temperatur i ciśnień odpowiadającym przemysłowym warunkom procesu syntezy mocznika.

LITERATURA

[1] Masai S.: The process of urea manufacture. Booklet Published in Tokyo in 1948.
[2] Prejacques M.: Chim. et Ind. 60. 22. [1948].
[3] Kawasumi S.: Koatsu Gasu Kyokaishi 19. [2] 86. [1955]
[4] Błasiak E.: Badania nad syntezą mocznika. Chorzów 1950.
[5] Kawasumi S.: Koatsu Gasu Kyokaishi 20. [2] 48. [1956].
[6] Jefremowa C., Leontiewa G.: Chim. Prom. 10. 246 [1962].
[7] Kuczeriawyj W.: Chim. Prom. 5. 354. [1969].
[8] Inoue S.: Bull. Soc. Jap. 45. 1339. [1972]
[9] Inoue S.: Bull. Chem. Soc. Jap. 45. 1616. [1972]
[10] Maciaszek S.: Mocznik. WNT Warszawa 1967.
[11] Gmelins Handbuch - Ammonium. 1936.
[12] Kuczeriawyj W.: Sintiez i primienienie karbamida. Leningrad 1970.
[13] Otsuka E.: New Urea Process. 158-th American Chemical Society Meeting. New York 1969.
[14] Szarawara J.: Termodynamika chemiczna. WNT Warszawa 1969.
[15] Bretsznajder S.: Własności gazów i cieczy. WNT Warszawa 1962.
[16] Reid R., Sherwood T.: The properties of gases and liquids. New York 1969.

РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КАРБАМАТА АММОНИЯ

Р е з ю м е

Совершен анализ литературных данных касающихся статики реакции термической дисоциации карбамата аммония. Сравнили происходящие из разных источников численные значения давления разложения, энтальпии образования, теплоты плавления и температуры плавления карбомата аммония, и объяснения причины серьёзного расхождения этих данных. Изучили состояние равновесия реакции термического разложения карбамата аммония. Доказана зависимость давления разложения от скорости нагрева измерительной системы. Приннмая состояние чистого вещества как стандартное состояние карбамата аммония,определили термодинамическую константу равновесия этой реакции в зависимости от температуры. На основе этой функции определили стандартную энтальпию реакции, теплоту и температуру плавления карбамата аммония. Полученные результаты важны для термодинамического анализа системы мочевины в условиях высоких температур и давлений.

EQUILIBRIUM OF THERMAL DECOMPOSITION OF AMMONIUM CARBAMATE

S u m m a r y

The analysis of literature data concerning the statics of the thermal dissociation of ammonium carbamate has been carried out. The numerical values of decomposition pressure, enthalpy of formation, heat of melting and melting temperature of ammonium carbamate have been compared and the reasons of serious discrepancies of these data have been explained. The equilibrium state of thermal decomposition has been investigated. The dependence of the decomposition pressure on the rate of heating of the experimental system has been shown. Under assumption of the state of the pure substance as the standard state of ammonium carbamate, the thermodynamic equilibrium constant of this reaction as a function of temperature has been determined. Basing on this function, the standard enthalpy of reaction, heat of melting and melting temperature of ammonium carbamate have been determined. The obtained results are of importance for the thermodynamic analysis of the urea system under high - temperature and high- pressure conditions.