

УДК 661.97:544.34+661.53

І.О. Слабун, канд. техн. наук, проф.,
Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф.,
В.А. Маршала, магістр,
Нац. техн. ун-т "ХПІ"

АНАЛІЗ ДАНИХ І РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ КОНВЕРСІЇ СО ВОДЯНОЮ ПАРОЮ І ВИТРАТНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ ВИРОБНИЦТВА АМІАКУ

І.О. Слабун, Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, В.А. Маршала. Аналіз даних і рекомендації щодо визначення константи рівноваги конверсії СО водяною парою і витратних коефіцієнтів виробництва аміаку. Проведений аналіз значень константи рівноваги конверсії СО водяною парою K_{p1} , визначеною за різними джерелами. Для розрахунку K_{p1} обґрунтовано використання рівняння Тьомкіна М.І. Витратні коефіцієнти виробництва аміаку по РПГ та ТПГ, розраховані з використанням значень K_{p1} , визначеної за рівняннями Тьомкіна М.І. і Кґер J., рівняннями апроксимації табличних даних Семенова В.П. та даних Wagman D., відрізняються не більше як на 0,1 %.

Ключові слова: константа рівноваги конверсії СО, виробництво аміаку, витратні коефіцієнти.

И.А. Слабун, Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, В.А. Маршала. Анализ данных и рекомендации по определению константы равновесия конверсии СО водяным паром и расходных коэффициентов производства аммиака. Проведен анализ значений константы равновесия конверсии СО водяным паром K_{p1} , определенной из различных источников. Для расчета K_{p1} обосновано использование уравнения Темкина М.И. Расходные коэффициенты производства аммиака по РПГ и ТПГ, рассчитанные с использованием значений K_{p1} , определенной по уравнениям Темкина М.И. и Кґер J., уравнениями аппроксимации табличных данных Семенова В.П. и данных Wagman D., отличаются не более чем на 0,1 %.

Ключевые слова: константа равновесия конверсии СО, производство аммиака, расходные коэффициенты.

I.A. Slabun, L.L. Tovazhnyansky, V.A. Marshala. Data analysis and recommendations for the determination of the equilibrium constant for CO steam conversion and of consumption ratios of ammonia production. Analysis of the equilibrium constant for CO steam conversion, K_{p1} from various sources was conducted. To calculate K_{p1} it is reasonable to use the equation of Temkin M.I. Equilibrium constants K_{p1} for the water-gas shift of carbon monoxide is recommended to determine by the Temkin M.I. equation. Expense ratios of ammonia by an RNG and FNG, calculated using the K_{p1} values, defined by the equations of Temkin M.I.; Kґer J., by the approximation equations of tabular data of Semenov V.P. and data of Wagman D., — differ by no more than 0,1 %.

Keywords: equilibrium constant for CO conversion, analysis of published data, production of ammonia, consumption ratios.

Суть проблеми. Реакція конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою



широко використовується (перебігає) у промисловості, наприклад, у виробництві аміаку та технічного водню на стадіях конверсій CH_4 та СО, якщо сировиною слугує природний газ або інші вуглеводні, або на стадії тільки конверсії СО (сировина — гази газифікації вугілля), при хімічній переробці відхідних газів металургії, при каталітичній очистці вихлопних газів від СО та ін.

При технологічних розрахунках необхідні відомості щодо значення константи рівноваги реакції (1) K_{p1} . Особливо це важливо для тих процесів, де реакція (1) перебігає до рівноваги,

наприклад, на стадіях конверсії вуглеводнів та конверсії оксиду вуглецю (II) виробництва аміаку і технічного водню [1, 2].

Відомо декілька аналітичних залежностей (рівнянь) для розрахунку K_{p1} , як функції температури [2...5], а також табличних значень K_{p1} за заданих дискретних температур [6, 7].

Проте, у технологічних регламентах виробництва аміаку і у вихідних даних на проектування цих виробництв не наводяться значення констант рівноваги і не приводяться відомості, як їх визначали [8]. У той же час зміна будь-якого технологічного параметра на цих стадіях у діючому виробництві потребує технологічних розрахунків, у т.ч. розрахунків рівноваги реакційної системи за участю реакції (1), і співставлення результатів розрахунків з даними технологічних регламентів. Виникає потреба у технологічних розрахунках і при проектуванні нових виробництв.

Завдання досліджень. Проаналізувати значення K_{p1} за різними джерелами і вплив цих значень на результати розрахунків матеріальних і теплових балансів і на витратні коефіцієнти (на 1 т NH_3) по реакційному і топковому природному газу (РПГ і ТПГ, відповідно) у виробництві аміаку; рекомендувати рівняння $K_{p1} = f(T)$ для використання у технологічних розрахунках.

Методика і результати досліджень. Для аналізу використали найбільш відомі дані щодо K_{p1} , а саме:

— рівняння Тьомкіна М.І. зі співавторами (далі рівняння Тьомкіна) [3]

$$\lg K_{p1} = \frac{2167}{T} - 0,5194 \cdot \lg T + 1,037 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,331 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 1,2777; \quad (2)$$

— рівняння Кjer J. [4]

$$K_{p1} = \exp[-0,768535 \cdot \ln T + (4943,27 - 1,5062 \cdot T + 30,1018 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 9,6605 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 1,475 \cdot 10^{-10} \cdot T^4) / T]; \quad (3)$$

— рівняння, запропоноване Степановим А.В. (далі рівняння Степанова) [5]

$$\lg K_{p1} = 9,58424 - 2,55614 \cdot 10^2 \cdot T + 2,74439 \cdot 10^5 \cdot T^2 - 1,4185 \cdot 10^8 \cdot T^3 + 2,8572 \cdot 10^{12} \cdot T^4; \quad (4)$$

— табличні дані довідкового видання за ред. Семенова В.П. [6] (далі табличні дані Семенова);

— табличні дані Wagman D. [7].

Найбільш достовірними значеннями K_{p1} є значення, які розраховані за рівнянням Тьомкіна (2), де експериментально визначені K_{p1} при 250 °С на низькотемпературному мідь-цинк-алюмінієвому каталізаторі синтезу метанолу марки СНМ-1. Різниця між експериментальними і розрахованими значеннями K_{p1} не перевищує 4,3 % відн. [3]. У подальшому значення K_{p1} , які розраховані за рівнянням (2), прийняті як “еталонні”.

Порівняння значень K_{p1} , розрахованих за рівняннями (2)...(4) (з кроком у п’ять градусів) і табличних даних Семенова [6] та Wagman D. [7], показало що:

— максимальне відхилення K_{p1} , розрахованої за рівнянням Кjer J. (3), від K_{p1} , розрахованої за рівнянням Тьомкіна (2), становить 1,7 % в інтервалі 25...970 °С і 2,16 % в інтервалі 975...1027 °С;

— максимальне відхилення K_{p1} , розрахованої за рівнянням Степанова (4), від K_{p1} , розрахованої за рівнянням Тьомкіна (2), в інтервалі 25...1027 °С становить –88,63 % при 25 °С. При підвищених температурах реакції конверсії СО відносно відхилення менше, наприклад, в інтервалі температур протікання реакції конверсії СО у виробництві аміаку 180...440 °С це відхилення коливається в інтервалі 22,4...1,6 %; в інтервалі температур конверсії вуглеводнів 800...1027 °С — в межах 1,0...1,2 %;

— максимальне відхилення табличних даних Семенова [6] від K_{p1} , розрахованої за рівнянням Тьомкіна (2), становить близько 1,6 %, а табличних даних Wagman [7] — 3,0 %.

У табл. 1 наведено значення і відносні відхилення K_{p1} , розрахованої за рівняннями $\lg K_{p1} = f(T)$ або взятої із табличних даних найбільш відомих робіт, при зміні температури реакції з кроком у 100 °С.

Таблиця 1

Оцінка розбіжностей K_{p1} за даними найбільш відомих робіт порівняно з розрахованою за рівнянням Тьомкіна [1]

$t, ^\circ\text{C}$	$K_{p1} (P_{t,\text{абс.}} = 1 \text{ фіз. атм})$				
	K_{p1} , за рівнянням Тьомкіна [3],	за рівнянням К'єр J. [4]		за рівнянням Степанова [5]	
		$K_{p1}^{[4]}$	$\left(\frac{K_{p1}^{[4]} - K_{p1}^{[3]}}{K_{p1}^{[3]}}\right) \times 100, \%$	$K_{p1}^{[5]}$	$\left(\frac{K_{p1}^{[5]} - K_{p1}^{[3]}}{K_{p1}^{[3]}}\right) \times 100, \%$
25	98558	99740	1,20	11202	-88,63
27	88216	89291	1,22	10568	-88,02
127	1458,2	1482,8	1,69	821,40	-43,67
227	129,85	132,07	1,71	117,18	-9,75
327	26,818	27,237	1,56	27,084	0,99
427	8,9402	9,0597	1,34	9,0932	1,71
527	4,0101	4,0547	1,11	4,0397	0,74
627	2,1867	2,2074	0,95	2,1975	0,50
727	1,3637	1,3761	0,90	1,3762	0,91
827	0,9355	0,9452	1,04	0,9475	1,29
927	0,6876	0,6975	1,44	0,6960	1,21
1027	0,5319	0,5434	2,16	0,5376	1,07
25	98558	—	—	99260	0,71
27	88216	—	—	89750	1,74
127	1458,2	—	—	1479,0	1,43
227	129,85	131,90	1,58	126,00	-2,96
327	26,818	27,130	1,16	27,080	0,98
427	8,9402	8,9982	0,65	9,0170	0,86
527	4,0101	4,0130	0,07	4,0380	0,70
627	2,1867	2,1758	-0,50	2,2040	0,79
727	1,3637	1,3498	-1,02	1,3740	0,75
827	0,9355	0,9233	-1,31	0,9444	0,95
927	0,6876	0,6784	-1,34	0,6966	1,30
1027	0,5319	—	—	0,5435	2,18

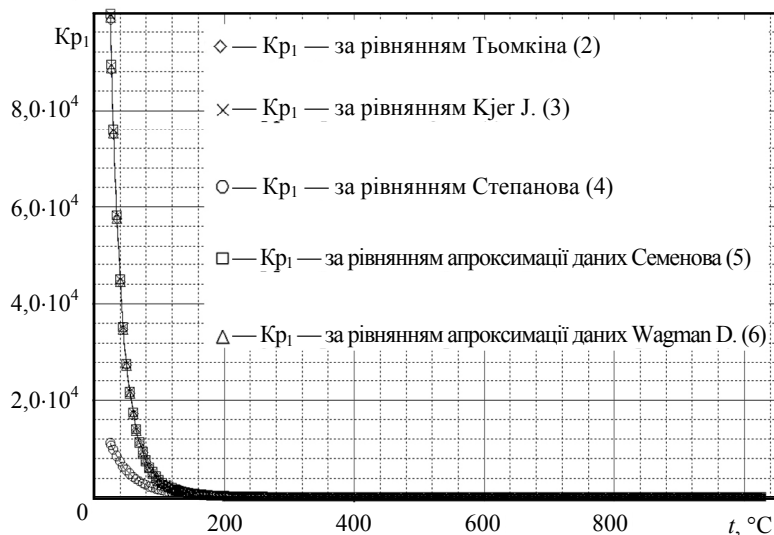
Для визначення, як впливають значення K_{p1} за даними різних авторів на результати технологічних розрахунків, у т.ч. і на визначення витратних коефіцієнтів виробництва аміаку, більш зручно табличні дані Семенова і Wagman D. апроксимувати. Табличні дані цих авторів для дискретних температур апроксимовані у вигляді залежностей $\lg K_{p1} = f(T)$, загальний вигляд яких отримують із ізотерми Вант-Гоффа з урахуванням зміни теплоємностей учасників реакції від температури [9].

Апроксимуючи табличні дані Семенова [6], одержали залежність

$$\lg K_{p1} = \frac{2240,27}{T} + 0,041158 \cdot \lg T + 0,3499 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,3299 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 3,6314, \quad (5)$$

а табличні дані Wagman D.

$$\lg K_{p1} = \frac{2277,36}{T} + 0,6620 \cdot \lg T + 0,3035 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,3654 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 4,3650. \quad (6)$$

Залежність K_{p1} від температури

Максимальне відносне відхилення K_{p1} , розрахованої за рівнянням апроксимації (5) від табличних даних Семенова [6] для всього інтервалу температур, наведеного у Семенова (200...995 °C), становить 0,45 %; за рівнянням (6) у інтервалі 25...1027 °C від табличних даних Wagman D. — 2,49 %. [7]. Таке порівняно значне відхилення від табличних даних Wagman D., скоріш за все, зумовлено малою кількістю даних [7].

На рисунку представлено залежності константи рівноваги реакції (1), визначеної за найбільш відомими роботами.

У подальшому проведено аналіз впливу значень K_{p1} , розрахованих за даними різних авторів, на результати визначення витратних коефіцієнтів по РПГ та ТПГ при зміні співвідношення об'єму водяної пари до об'єму реакційного природного газу (РПГ) $n = (V_{H_2O} : V_{РПГ})$ на вході в трубчасту піч парової конверсії метану. Для аналізу використовували K_{p1} , яку отримано за рівнянням Тьомкіна (2) (як еталонне значення) та за рівнянням апроксимації (6) табличних даних Wagman D. [7]. Останні, як такі, що мають найбільше відхилення від K_{p1} , розрахованих за рівнянням Тьомкіна (2).

Рівняння (4) для визначення K_{p1} у подальшому аналізі не використовували у зв'язку зі значним відхиленням K_{p1} , розрахованої за (4), від K_{p1} , визначеної за іншими рівняннями, особливо в інтервалі температур конверсії СО на низькотемпературних каталізаторах 180...260 °C.

Матеріальні і теплові баланси двоступеневих конверсій CH_4 та СО для **регламентних даних агрегату виробництва аміаку АМ-76** (1420 т NH_3 /добу) і на їх ґрунті витратні коефіцієнти по реакційному, топковому природному газу (РПГ та ТПГ, відповідно) та водяній парі розраховували за методикою [10] з використанням виведених аналітичних залежностей середніх (в інтервалі 298...Т К) мольних теплосмкостей i -го компонента парогазової суміші як функції температури $\bar{C}_{p,m,i}^{(298-T)} = f(T)$. Результати розрахунків наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Витратні коефіцієнти по РПГ, ТПГ та водяній парі, розраховані з використанням K_{p1} різних авторів залежно від співвідношення об'єму водяної пари до об'єму РПГ на вході в трубчасту піч

Параметр	K_{p1} за рівнянням Тьомкіна [3]		K_{p1} за рівнянням апроксимації даних Wagman D. [7]	
	$n = 3,6$	$n = 3,3$	$n = 3,6$	$n = 3,3$
Співвідношення $n = (V_{H_2O} : V_{РПГ})$				
РПГ, м ³ /т NH_3	632,6	633,1	632,6	633,2
ТПГ, м ³ /т NH_3	403,7	398,5	403,5	398,4
Водяна пара, м ³ /т NH_3	2277,4	2089,2	2277,4	2089,6

Висновки

Для технологічних, у т. ч. кінетичних та ін. розрахунків константу рівноваги реакції конверсії CO (II) в інтервалі температур 25...1027 °С рекомендується визначати за рівнянням Тьомкіна (2). Ці значення K_{p1} пропонується вважати як "еталонні".

Запропоновано рівняння апроксимації (5), (6) табличних значень K_{p1} як функції температури Семенова [6], Wagman D. [7]. Максимальне відносне відхилення значень K_{p1} , розрахованих за рівняннями апроксимації, від табличних становить 0,45 і 2,5 %, відповідно.

Максимальне відносне відхилення значень константи рівноваги конверсії CO (K_{p1}) від визначених за рівнянням Тьомкіна (2) становить:

- для розрахованих за рівнянням Кжер J. — 2,2 %;
- за рівнянням апроксимації (5) табличних даних Семенова В.П. [6] — 1,4 %;
- за рівнянням апроксимації (6) табличних даних Wagman D.[7] — 3,0 %.

Інші проаналізовані рівняння для визначення K_{p1} не пропонуються для використання перед значне відносне відхилення від K_{p1} , розрахованої за рівнянням Тьомкіна (2).

Для розрахунків рівноваги реакційної системи та матеріальних балансів стадій конверсій CH₄ і CO виробництв аміаку та технічного водню, визначення константи рівноваги реакції конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою можна проводити: за рівнянням Тьомкіна (2); рівнянню Кжер J. (3); рівнянням апроксимації (5), (6) табличних даних Семенова і Wagman D., відповідно. При цьому розраховані витратні коефіцієнти (на 1 т NH₃) по РПГ і ТПГ будуть відрізнятися не більше, як на 0,1 % відносна.

Література

1. Вакк, Э.Г. Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводов : учеб. пособие / Э.Г. Вакк, Г.В. Шуклин, И.Л. Лейтес. — М.: ООО "Галлея-принт", 2011. — 480 с.
2. Технологія зв'язаного азоту : підруч. / Товажнянський Л.Л., Лобойко О.Я., Гринь Г.І. та ін.; за ред. О.Я. Лобойка. — Харків, 2007. — 536 с.
3. Равновесие синтеза метанола / В.Д. Кузнецов, Ф.С. Шуб, Т.В. Балышева, М.И. Темкин // ТОХТ. — 1977. — Т. 11, № 6. — С. 866 — 871.
4. Справочник азотчика : Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов... — 2-е изд. перераб. — М.: Химия, 1986. — 512 с.
5. Степанов, А.В. Получение водорода и водородсодержащих газов / А.В. Степанов. — К.: Наук. думка, 1982. — 312 с.
6. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода; [пер. с англ. под ред. В.П. Семенова]. Гос. ин-т азот. пром-ти (ГИАП). — Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1973. — 248 с.
7. Heats, free energies, and equilibrium constants of some reactions involving O₂, H₂, H₂O, C, CO, CO₂ and CH₄ / Wagman D.D., Kilpatrick J.E., Taylor W.J., and other // J. Research NBS. — 1945. — V. 34, № 2. — P. 143 — 161.
8. Производство аммиака мощностью 475 тыс. т/год (АМ-80). Технология производства : Проект : Пояснительная записка и чертежи. — Раздел 2. — Т. 2, кн. 1. — М. : ГИАП, 1986. — 230 с.
9. Еремин, Е.Н. Основы химической термодинамики : учеб. пособие для вузов / Е.Н. Еремин. — М.: Высш. шк., 1974. — 341 с.
10. Слабун, І.О. Каталітична конверсія вуглеводнів з метою одержання водню і водневовмісних газів // Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв : підруч. / За ред. О.Я. Лобойка, Л.Л. Товажнянського. — Харків: НТУ "ХП", 2001. — Гл. 1. — С. 5 — 82.

References

1. Vakk E.G. Poluchenie tekhnologicheskogo gaza dlya proizvodstva ammiaka, metanola, vodoroda i vysshikh uglevodorodov: uchebnoe posobie [Obtaining the process gas for the production of ammonia,

- methanol, hydrogen and higher hydrocarbons: a training manual] / E.G. Vakk, G.V. Shuklin, I.L. Leytes. — Moscow, 2011. — 480 p.
2. Tekhnolohiia zviazanoho azotu : pidruch. [Technology of fixed nitrogen: textbook] / [Tovazhnianskyi L.L., Loboiko O.Ya., Hryn H.I. et al]; edited by O.Ya. Loboiko — 2007. — 536 p.
 3. Ravnovesie sinteza metanola [The equilibrium of the methanol synthesis] / V.D. Kuznetsov, F.S. Shub, T.V. Balysheva, M.I. Temkin // TOKhT. — 1977. — Vol. XI, # 6. — pp. 866 — 871.
 4. Spravochnik azotchika: Fiziko-khimicheskie svoystva gazov i zhidkostey. Proizvodstvo tekhnologicheskikh gazov... [Physical and chemical properties of gases and liquids. Production process gases]. — 2nd ed. rev. — Moscow, 1986. — 512 p.
 5. Stepanov A.V. Poluchenie vodovoda i vodorodsoderzhashchikh gazov [Obtaining hydrogen and hydrogenous gases] / A.V. Stepanov. — Kiev, 1982. — 312 p.
 6. Spravochnoe rukovodstvo po katalizatoram dlya proizvodstva ammiaka i vodoroda [Reference Guide on catalysts for the production of ammonia and hydrogen]; [trans. from English. ed. by Ph.D. V.P. Semenov]. State Institute of Nitrogen Industry. — Leningrad, 1973. — 248 p.
 7. Wagman, D.D. Heats, free energies, and equilibrium constants of some reactions involving O₂, H₂, H₂O, C, CO, CO₂ and CH₄ / Wagman DD, Kilpatrick JE, Taylor WJ, et al // J. Research NBS. — 1945. — V. 34, # 2. — pp. 143 — 161.
 8. Proizvodstvo ammiaka moshchnost'yu 475 tys. t/god (AM-80) [Ammonia production of 475 thousand tons/year (AM-80)]. Manufacturing Technology: Project. Executive Summary and drawings. — Section 2. — Volume 2. — Book. 1. — Moscow, 1986. — 230 p.
 9. Yeremin E.N. Osnovy khimicheskoy termodinamiki: uchebnoe posobie dlya vuzov [Fundamentals of chemical thermodynamics: a textbook for high schools] / E.N. Yeremin. — Moscow, 1974. — 341 p.
 10. Slabun, I.O. Katalitychna konversiiia vuhlevodniv z metoiu oderzhannia vodniu i vodnevovmisnykh haziv // Metody rozrakhunkiv u tekhnolohii neorhanichnykh vyrobnytstv : pidruch. [The catalytic conversion of hydrocarbons to produce hydrogen and hydrogenous gases] // Calculation methods in inorganic technology industries : a textbook] / Edited by O.J. Loboiko, L.L. Tovazhnianskyi. — Kharkiv, 2001. — Pt. 1. — pp. 5 — 82.

Рецензент д-р хім. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-ту Кожухар В.Я.

Надійшла до редакції 9 жовтня 2013 р.