

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  $\text{CH}_4$  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  $\text{NH}_3$ ) 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   |

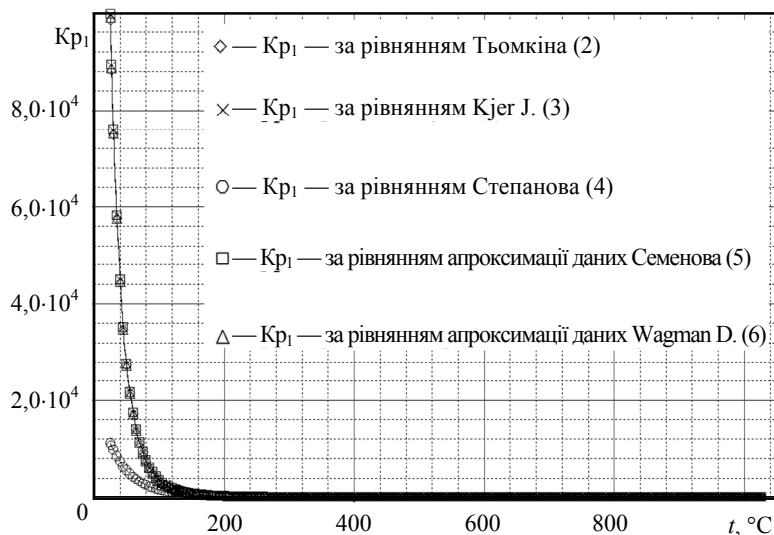
Для визначення, як впливають значення  $K_{p1}$  за даними різних авторів на результати технологічних розрахунків, у т.ч. і на визначення витратних коефіцієнтів виробництва аміаку, більш зручно табличні дані Семенова і Wagman D. апроксимувати. Табличні дані цих авторів для дискретних температур апроксимовані 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

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 °С.

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 <sup>3</sup> /т $NH_3$             | 632,6                              | 633,1     | 632,6  | 633,2     |
| ТПГ, м <sup>3</sup> /т $NH_3$             | 403,7                              | 398,5     | 403,5  | 398,4     |
| Водяна пара, м <sup>3</sup> /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 CH<sub>4</sub> 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 NH<sub>3</sub>) 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 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C, CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> / 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] / [Tovazhnianskiyi 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 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C, CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> / 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. Tovazhnianskiyi. — 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.