

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему Совершенствование процесса разложения 4,4 — диметил-1,3 — диоксана с получением изопрена

Студент

Е.Г. Бабич

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., П.П. Капустин

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

## Аннотация

Бакалаврскую работу выполнил: Бабич Е.Г.

Тема работы: Совершенствование процесса разложения 4,4-диметил-1,3- диоксана с получением изопрена.

Научный руководитель: Капустин П.П

Бакалаврская работа изложена на 48 листах, включает 6 таблиц, 8 рисунков и 37 источников литературы.

Цель бакалаврской работы - найти способ снижения энергозатрат и выбросов СО в атмосферу при производстве изопрена разложением 4,4 — диметил 1,3 — диоксаном.

Актуальность выбранной работы - выявить метод экономии энергоресурсов, при производстве изопрена на ООО «Тольяттикаучук».

Краткие выводы по бакалаврской работе: в работе рассмотрена принципиальная - технологическая схема установки, общие сведения об изопрене, рассчитаны материальные и тепловые балансы регенерации катализатора и дожига газов регенерации на установке по производству изопрена в ООО «Тольяттикаучук».

Бакалаврская работа состоит из введения, двух разделов, заключения и списка используемой литературы.

Во введении показана актуальность проводимого исследования, описывается цель, объект и предмет исследования.

В первом разделе приведён литературный обзор производства изопрена.

Во втором разделе представлена принципиально технологическая схема разложения ДМД в цехе ООО «Тольяттикаучук» с подробным описанием процесса, произведены расчёты, благодаря которым предложены способы снижения себестоимости изопрена, вредных выбросов в атмосферу и потребление воздуха в ООО «Тольяттикаучук». В заключении приведены выводы о проделанной работе.

## Содержание

Введение.....	5
1 Общие сведения об изопрене.....	6
1.1 Физические свойства изопрена.....	6
1.2 Области применения изопрена.....	9
1.3 Промышленные способы получения изопрена.....	9
1.3.1 Синтетические методы получения.....	9
1.3.2 Дегидрирование изопентана.....	10
1.3.3 Получение из пиролизной C <sub>5</sub> фракции.....	11
1.4 Физико-химические основы получения изопрена из изобутилена формальдегида на стадии разложения ДМД.....	11
1.5 Технология получения изопрена из изобутилена и формальдегида	12
1.6 Катализатор процесса на стадии разложения ДМД при получении изопрена.....	14
2 Совершенствование процесса разложения 4,4 — диметил 1,3 — ди- оксана с получением изопрена.....	17
2.1 Технологическая схема и описание технологического процесса разложения диметилдиоксана.....	17
2.1.1 Цикл контактирования.....	20
2.1.2 Цикл регенерации.....	20
2.1.3 Дожиг газов регенерации.....	21
2.2 Материальный баланс стадии регенерации катализатора и дожига газов регенерации.....	23
2.2.1 Материальный баланс стадии регенерации катализатора.....	23
2.2.2 Материальный баланс дожига газов регенерации.....	27
2.3. Тепловой баланс регенерации катализатора в реакторе разложе- ния и дожига.....	29
2.3.1 Тепловой баланс регенерации катализатора в реакторе раз- ложения ДМД.....	29

2.3.2 Тепловой баланс реактора дожига.....	33
2.4. Расчёт испарителя ДМД.....	36
2.5 Расчёт перегревателя ДМД.....	40
Заключение.....	44
Список используемой литературы и используемых источников.....	45

## Введение

Нефтехимическая промышленность является лидирующей в мире по объемам выпускаемой продукции, частью которой является синтетический каучук – сырьё, применяемое для изготовления резиновых изделий (различных шин, изоляций проводов, производства медицинских приборов). Каучук был разработан во второй половине 19 века, но технология производства и требуемое оборудование появилось только в 20 веке. Способ изготовления синтетического каучука был представлен российским ученым Лебедевым С.В.

Россия является крупнейшим производителем изопренового каучука, с долей не менее 50% в мире. В Самарской области производится пятая часть российского объема синтетического каучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук», в число которых входят различные виды: изопреновые, бутилкаучуки, сополимерные. Производство изопренового каучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук» началось в 1963 году и с тех пор процесс совершенствуется и оптимизируется. «Изопреновый каучук самый востребованный среди искусственных каучуков и занимает господствующее положение в общем объеме производства каучуков. Химическая структура изопрена практически идентична натуральному каучуку, поэтому их свойства схожи» [6].

Цель работы: проанализировать установку по разложению диметилдиоксана и найти пути снижения себестоимости продукции за счет внедрения вторичных энергоресурсов и совершенствования технологического процесса при производстве изопрена.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить технологическую схему с описанием технологического процесса разложения диметилдиоксана
- провести расчёты материальных потоков и теплового баланса

## 1 Общие сведения об изопрене

### 1.1 Физические свойства изопрена

«Изопрен (2-метилбутадиен-1,3) - ненасыщенный углеводород, принадлежащий к диеновому ряду, представляющий собой бесцветную летучую жидкость с характерным запахом.

Изопрен - это мономер натурального каучука, часть молекулы которого содержится в составе других природных соединений: терпенов, терпеноидов, изопреноидов» [3].

«Эмпирическая формула Изопрена –  $C_5H_8$ .

Структурная формула Изопрена –  $CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$  [23].

Изопрен легко воспламеняем, в сочетании с воздухом вызывает взрывоопасные смеси, при температуре  $400^\circ C$  самовоспламеняется, практически не растворим в воде, но при этом легко смешивается с диэтиловым эфиром, этанолом, бензолом и ацетоном» [10].

«Изопрен был открыт учёным Уильямсом в 1860 году в результате пиролиза природного каучука. Преимущественно популярным методом получения изопрена в лабораториях было термическое разложение скипидарного масла в изопреновой лампе — прибор с нагревом электрического тока спиралью» [33]. В США во время Второй мировой войны изопрен получили пиролизом лимонена (димер изопрена) в промышленных масштабах. «В середине 40-ых годов 20 века метилбутадиен имел высокую стоимость для изготовления синтетических каучуков, но появился метод получения его из нефти» [29].

Натуральный каучук - это полимер изопрена с молекулярной массой от 100000 до 1000000, содержит в примесях небольшой процент других соединений, белков, жирных кислот, смол и неорганических веществ. Основным источником природного каучука является млечный сок бразильской гевеи, который содержит каучука 40—50%. Каучук, получаемый из бразиль-

ской гевеи это 92% мирового производства природного каучука [11]. В природе есть еще один высокомолекулярный углеводород, схожий по хим. составу натурального каучука, но с меньшей эластичностью – гуттаперча, геометрический изомер изопрена.

Метилбатудиен вырабатывается и выделяется в атмосферу некоторыми деревьями, главный из которых – дуб [21]. С высокой реакционной способностью изопрена, особенно высококонцентрированного и имеющего полимеризационную чистоту, связаны определенные трудности его длительного хранения. При нормальных условиях способен поглощать кислород из газовой фазы, образуя с ним различные окси- и перокси соединения. Образующиеся при этом активные радикалы способны инициировать реакцию радикальной полимеризации, что может привести его в непригодность для дальнейшей переработки.

«Солнечный свет и присутствие ионов металлов переменной валентности так же может стать причиной начала процесса самопроизвольной полимеризации. Поэтому хранение изопрена без ингибиторов полимеризации длительное время, особенно при повышенной температуре недопустимо. Но даже при полном отсутствии кислорода в газовой фазе и наличии в изопрене ингибиторов (ТБК самый распространенный из них) происходит самопроизвольная реакция образования димеров и тримеров. Причем скорость этой реакции зависит в основном, только от температуры хранения. Поэтому, чем дольше хранится изопрен и чем выше температура его хранения, тем больше в результате накапливается нежелательных примесей» [21].

Опасные особенности поведения изопрена:

Первая – это уже упомянутая выше склонность к образованию с кислородом перекиси изопрена. Уже незначительных количеств кислорода в газовой фазе достаточно для образования этого соединения даже в низкоконцентрированных технологических потоках и растворах, где присутствует изопрен. Это типичная реакция присоединения по двойной связи. Перекись изопрена, как и большинство органических перекисей, характерна тем,

что практически не растворима ни в воде, ни в самом изопрене и является при нормальных условиях жидкостью с плотностью более единицы. Выделяясь из изопрена, эта жидкость способна накапливаться в застойных зонах технологического оборудования и трубопроводов. А резкие изменения температуры, либо ударные нагрузки способны привести это нестойкое соединение к разложению со взрывом.

Вторая особенность, о которой важно помнить – склонность изопрена к термополимеризации. В отличие от линейного, хорошо растворимого в углеводородах и самом изопрене, полимера, термополимер имеет пространственную, сшитую структуру. И по этой причине не растворяется ни в одном растворителе. А вот его образование из изопрена происходит с увеличением объема.

«Любимые» места его образования – это так же застойные зоны и тупиковые участки трубопроводов. Закрепляясь в таких местах и по мере своего роста, термополимер способен не только полностью перекрыть сечение трубопровода, но и создать давление, которое может привести к разрыву стенок и последующей аварии. Вот по этим двум причинам при работе с изопреном очень важно в целях профилактики проводить регулярную промывку застойных зон и прокрутку редко действующей арматуры.

«К сожалению, в отличие от тяжелой и жидкой перекиси изопрена, образование термополимера происходит не только в жидкой, но и в газовой фазе. И инициатором этого процесса, как правило, служит все тот же кислород. Следы старого термополимера так же могут стать центрами роста новых его объемов со всеми вытекающими последствиями. Контролировать такие места без полной остановки оборудования практически невозможно. Поэтому при чистке оборудования нужно добиваться полного удаления остатков термополимера, если он был обнаружен» [7].

Изопрен хранят в присутствии ингибиторов, таких как 4-трет-бутилпинокатехина (ТБК), гидрохинон, древесно-смоляной антиоксидант (ДСИ). Транспортируют его в стальных цистернах [35].



## 1.2 Области применения изопрена

«Применяется метилбутадиен для синтеза бутилкаучука, изопреновых каучуков, транс-полиизопрена, изопрен-стирольных термоэластопластов, в производстве лекарственных и душистых средств.

Основная масса производимого изопрена применяется в синтезе цис-1,4-поли изопрена - изопренового каучука, который по строению и свойствам похожий на натуральный каучук и массово используется в изготовлении автомобильных шин» [12].

«Другим продуктом полимеризации метилбутадиена является транс — 1,4 - полиизопрен - имеющий свойства гуттаперчи, но не имеющий широкого применения в индустрии, за исключением стоматологии, изготовления шаров для гольфа, изоляции проводов. Метилбутадиен так же применим в синтезе бутилового каучука - продукта сополимеризаций изопрена с изобутиленом, где мольная доля изопрена составляет от 0,5 до 3,0 %» [7]. «Особая область использования метилбутадиена - синтез блок-сополимеров типа стирол-изопрен-стирол (SIS). Полученные продукты применяются как адгезивы и термопластические полимеры» [11].

## 1.3 Промышленные способы получения изопрена

До промышленного производства получения изопрена доведены следующие методы:

- Синтетические методы получения
- Дегидрирование изопентана
- Получение из пиролизной C<sub>5</sub> фракции.

### 1.3.1 Синтетические методы получения

Промышленные синтетические методы получения изопрена делятся на группы, которые зависят от исходных реагентов для сборки скелета молекулы из пяти атомов углерода:

- Из формальдегида и изобутилена ( $C_1 + C_4 = C_5$ );
- Из ацетилен и ацетона ( $C_2 + C_3 = C_5$ );
- Димеризацией пропилена ( $C_3 + C_3 = C_6 = C_5 + C_1$ ).

«Изобутилен для синтеза изопрена является углеродом  $C_4$ , к которому в кислой среде присоединяется формальдегид с образованием 4,4 - диметил 1,3 -диоксана, который разлагается при нагревании в присутствии ортофосфорной кислоты. Метод был открыт сотрудниками Французского института нефти в 1938 году и стал известен. При данном методе выделяется формальдегид при разложении 1,3 – диоксана» [12], [13].

«Фирмой «Снампроджетти» был предложен синтез изопрена из блоков  $C_2$  и  $C_3$ , выдавая 30 000 тонн изопрена в год. При первой стадии процесса происходит реакция между ацетоном и ацетиленом в присутствии КОН в жидком аммиаке с температурой 10 - 40°C и давлении 20 бар. Продукт присоединения селективно гидрируется до алкена, после чего дегидратируется при температуре 250 - 300 °C на оксиде алюминия, давая изопрен» [14].

«Общая селективность в расчёте на ацетон и ацетилен составляет 85 %. Метод позволяет получать качественный чистый изопрен, но является относительно затратным.

На заводе в Техасе в городе Бомонт впервые был получен изопрен путём димеризации пропилена с изомеризацией получаемого 2 - метил пентена -1 в 2 — метил пентен - 2 и крекинга, последнего в присутствии HBr с образованием метана и изопрена. Метод не нашёл применения вследствие высокой цены на пропилен» [11].

### **1.3.2 Дегидрирование изопрена**

«Реакции дегидрирования изопентана и амиленов с образованием изопрена широко исследованы и аналогичны реакции получения бутадиена» [11].

Первая стадия - дегидрирование изопентана в кипящем слое алюмо - хромового катализатора при температуре 520 - 600°C образуя изоамилены.

Вторая стадия - разбавление изоамиленов перегретым водяным паром, дегидрируя в стационарном слое хром кальций никельфосфатного катализатора при температуре 550 - 650°C [14]. После первой стадии изопрен и изо амилены выделяют экстрактивной ректификацией с ДМФА или другими экстрагентами.

### **1.3.3 Получение из пиролизной C<sub>5</sub> фракции**

«Фракция C<sub>5</sub> - побочный продукт пиролиза углеводородов в процессе получения этилена, содержащая малое количество изопрена около 12-20% и других углеводородов с пятью атомами углерода в молекуле (амилены нормального и изостроения, н-пентан, изопентан, циклопентадиен, пиперилен).

В пересчёте на этилен в продуктах пиролиза содержание изопрена составляет примерно 2 — 5%, но его выход можно увеличить, если в качестве исходного сырья крекинга будет использована более тяжёлая фракция» [15].

«При проведении пиролиза в жёстких условиях, таких как повышенная температура в течении долгого времени, то выход фракции C<sub>5</sub> снижается, но ужесточение условий приводит к увеличению концентрации изопрена во фракции C<sub>5</sub>, что является выгодным уменьшая затраты на транспортировку и получение чистого изопрена» [29].

## **1.4 Физико-химические основы получения изопрена из изобутилена и формальдегида на стадии разложения ДМД**

Процесс проходит в присутствии разбавителя и теплоносителя - водяного пара на кальций-фосфатном катализаторе КБФ -76У.

«Возможна работа реакторов на катализаторе КФ-83, представляющим собой смешанный гидроксилпатит. При разложении диметилдиоксана с изопреном образуются побочные продукты: изобутилен,

амилены, метилдигидропиран, метилентетрагидропиран, циклопентадиен, окись углерода, карбонильные соединения и непредельные спирты.

Процесс разложения диметилдиоксана чередующийся, состоящий из циклов контактирования и регенерации.

На поверхности катализатора во время процесса контактирования образуется кокс, который понижает его активность и поэтому катализатор периодически регенерируют - выжиг кокса паровоздушной смесью» [20].

### **1.5 Технология получения изопрена из изобутилена и формальдегида**

«Производство изопрена из изобутилена и формальдегида через промежуточное получение ДМД является самым доступным способом. Синтез осуществляется в две стадии.

Первая стадия проходит в присутствии кислотного катализатора происходит конденсация изобутилена с формальдегидом в диметилдиоксан.

На второй стадии ДМД расщепляется до метилбутадиена на твердом фосфатном катализаторе. Этим методом в России получают более 50 % изопрена» [16].

«Исходным сырьем является метанол и изобутан. Метанол взаимодействуя с кислородом воздуха при температуре 600 - 700

С катализатором серебра на пемзе на выходе даёт формальдегид. В реакторе проходит две реакции: эндотермическая при которой окисляется метиловый спирт, и экзотермическая при которой образуется вода» [11].

«Во время этих реакций так же проходит процесс прямого окисления метанола до  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ » [18].

«Формалин – водный раствор, содержит 35 - 40 % формальдегида и 7 - 11% метанола. Перед синтезом формалина метанол возвращают на окисление добавляя  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в количестве 1,2 - 1,5%. Сырьём является изобутилен, содержащийся во фракциях  $\text{C}_4$ , выделенных из продуктов пиролиза или

крекинга жидких углеводородов. Изобутилен с формальдегидом конденсируется на катализаторе кислотного типа (реакция присоединения Принса). Для того, чтобы фракция C<sub>4</sub> оставалась в жидком состоянии, соблюдают параметры процесса: t = 80 - 90 °С, P=1,5 - 2МПа.

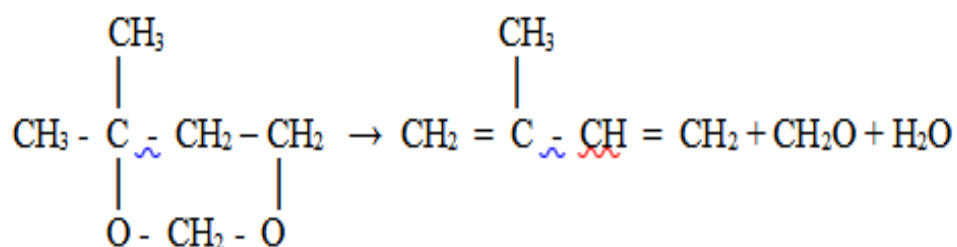
В составе реакционной массы должен быть свободный формальдегид для предотвращения полимеризации изобутилена. Соотношение изобутилена к формальдегиду 1 : 2. Селективность синтеза дмд по изобутилену 65—70% (свыше 10% изобутилена идет на образование ТМК), по формальдегиду 80%. ТМК, который содержится в ДМД, почти в полном объеме превращается в изобутилен.

Выход изопрена составляет около 85% (мол.). Синтез ДМД проходит в реакторе идеального вытеснения» [18].

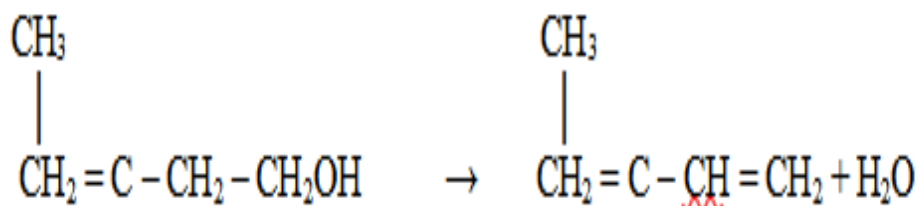
Синтез диметидиоксана проходит в реакционном узле. Разложение диметилдиоксана (реакция эндотермическая) происходит в токе водяного пара при температуре 270÷390°С и давлении в реакторе не более 3,0 кгс/см<sup>2</sup>.

Реакции процесса каталитического разложения диметидиоксана:

- разложения 4,4 – диметилдиоксана – 1,3 с образованием изопрена:

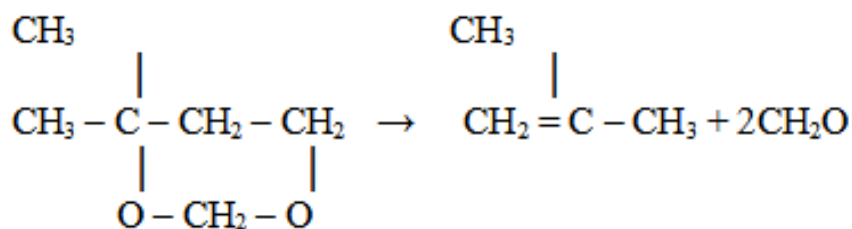


- дегидратация непредельного спирта с получением изопрена:



Побочные реакции в процессе каталитического разложения ДМД:

- разложение диметилдиоксана на исходные продукты синтеза – изобутилен и формальдегид;



- разложение диметилдиоксана с образованием метилдигидропирана (МДГП), непредельных спиртов, карбонильных соединений, изомерных пентенов (амиленов), окиси углерода, циклопентадиенов (ЦПД).

Процесс разложения ДМД состоит из следующих стадий:

- испарение ДМД
- перегрев шихты ДМД,
- разложение шихты ДМД

Преимуществом метода получения изопрена из изобутилена и формальдегида является малое содержание количества примесей, низкая стоимость сырья, простая очистка, а также применение побочных продуктов. Метод не лишён недостатков: высокий расход сырья, высокая энергоёмкость процесса и образование малоценных побочных продуктов [8].

### **1.6 Катализатор процесса на стадии разложения ДМД при получении изопрена**

«Катализаторами процесса разложения ДМД являются кальцийфосфатные катализаторы КБФ-76у и КФ-83. Катализатор КФ-83 более термостойкий, его размещают на верхних секциях реактора, где более жесткие условия» [11]. Пробег катализаторов в промышленном реакторе составляет ~1200-1800 часов. Катализатор КБФ-76у представляет собой смесь фосфатов кальция.

В состав катализатора КФ-83 входят смешанные фосфаты кальция и марганца. Фосфаты марганца придают термостойкость катализатору [9]. Получают кальций-фосфатные катализаторы на предприятии методом осаждения с использованием водного раствора  $\text{CaCl}_2$ , раствора аммиака, диаммоний фосфата, фосфорной кислоты.

Кислые фосфаты при температуре эксплуатации катализатора в процессе разложения ДМД взаимодействуют друг с другом с образованием конденсированных фосфатов, которые сохраняют активность, но при высокой температуре регенерации вследствие превышения регламентной температуры регенерации ( $>550^\circ\text{C}$ ) частично переходят в неактивный  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Свежие кальций-фосфатные катализаторы обладают большим первоначальным «запасом» активности, но постепенно, за счет перехода части кислых фосфатов в  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , активность катализатора падает.

«Сотрудниками предприятия был разработан способ непрерывной активации (подпитки) кальцийфосфатного катализатора в самом процессе его эксплуатации, заключающийся в подаче непосредственно в катализаторную зону весьма малых количеств ортофосфорной кислоты в смеси с перегретым водяным паром для поддержания активности катализатора в процессе эксплуатации.

При подпитке катализатора кислотой на его поверхности образуются кислые фосфаты и активность катализатора поддерживается на постоянном уровне по всему пробегу катализатора» [30].

Установлено, что количество выделяемой кислоты и активность катализаторов в реакции разложения ДМД возрастает симбатно с увеличением дефектности образцов, т.е. с повышением содержания полифосфатов. Активность ДГАК пропорциональна количеству выделяемой фосфорной кислоты.

При пробеге катализатора 200 часов необходимо начинать подпитывать катализатор, т.е. подавать кислоту в реакционную зону из расчета 100-200г 100% кислоты на тонну катализатора в час в виде раствора кислоты с

концентрацией 1,8 -2,2%, в токе перегретого пара, подаваемого на каждую секцию реактора.

Недостаточная подача кислоты на катализатор по пробегу снижает полноту его использования и приводит к постепенному уменьшению производительности, особенно на высоких нагрузках по сырью [31].

Выводы по разделу:

В разделе рассмотрены общие сведения об изопрене приведён литературный обзор по изопрену, рассмотрены его физические свойства, показана область применения, катализаторы на которых он вырабатывается, а также методы промышленного получения.

Выбран метод получения изопрена из изобутилена и формальдегида, вторая стадия которого применяется в цеху ООО «Тольяттикаучук».



## **2 Совершенствование процесса разложения 4,4-диметил-1,3-диоксана с получением изопрена**

### **2.1 Технологическая схема и описание технологического процесса разложения диметилдиоксана**

«ДМД - ректификат и ДМД- возврат из цеха И-7 подаётся на установку И-8 по трубопроводам, которые объединяются перед входом в трубное пространство теплообменника № 69» [11].

«Подогрев теплообменника № 69, производится конденсатом из межтрубного пространства испарителя № 1 через конденсационные бачки № 1б и подается в межтрубное пространство подогревая сырьё диметидиоксана до температуры 80 - 110°C, затем конденсат уходит в емкость № 30 (либо в емкость № 211) установки И-9 или в линию низконапорного конденсата установки И-6-12» [11]. Давление в пространстве теплообменника № 69 контролируется в пределах 4-8 кгс/см<sup>2</sup> регулятором давления, что помогает не допустить образования газовой фазы и гидроударов в межтрубном пространстве теплообменника № 69, а также попадания диметилдиоксана в конденсат [17], [24].

Возможна подача конденсата на установку И-9 или на установку И-6 - 1 и сырья-ДМД в испаритель № 1 помимо теплообменника № 69.

«Диметидиоксан из теплообменника № 69 направляется в трубное пространство испарителя № 1, где испаряется в токе острого пара, подающегося в нижнюю крышку испарителя. На обогрев испарителя подаётся греющий пар в межтрубное пространство с давлением, не более 12 кгс/см<sup>2</sup> и подогревает продукт до температуры 130-170°C» [25].

«Дальнейший перегрев шихты диметидиоксана проводят в теплообменнике № 2 в котором шихта ДМД подается в трубное пространство, где перегревается до температуры 180÷250 °С, за счет утилизации тепла газов регенерации, поступающих в межтрубное пространство.

Газы регенерации, поступающие в межтрубное пространство теплообменника №2 поступают из общего коллектора газов регенерации, через реактор №9/II.

Затем перегрев шихты диметилдиоксана до температуры 300÷400°С производится в печи № 8/III., поступаая двумя потоками на левую и правую стороны» [11].

«В каждом потоке шихта ДМД распределяется в подсводовый змеевик и в два конвекционных змеевика (всего 6 вводов шихты ДМД в печь).

Шихта диметилдиоксана после радиантной части печи поступает в коллектор шихты, и затем в реактор № 3 на разложение.

Шихта, перегретая в правой стороне печи, идёт в коллектор шихты малой группы реакторов.

Шихта, перегретая в левой стороне печи, идёт в коллектор шихты большой группы реакторов.

Перед подачей в печь № 8/III шихта разбавляется острым паром.

Разложение ДМД проводится в реакторах секционного типа на кальций-фосфатном катализаторе, который грузится по секциям реакторов в количестве от 8,5 до 12 тонн, в зависимости от того полная загрузка, либо с последующим добавлением» [26].

Догрузку катализатора осуществляют после пробега 450 - 850 часов, необходимость которой указывает анализ масляного слоя контактного газа. В случае догрузки катализатора реактор останавливают на ревизию, которая включает следующие операции:

- разравнивание катализатора по секциям реактора,
- дозагрузка свежего катализатора по секциям реактора.

После загрузки катализатора перед пуском реактора в работу проводят стабилизацию в течение 4-5 часов при температуре 485 - 500°С с подпиткой раствором фосфорной кислоты.

Стабилизация – это структурированная разработка катализатора, применяемая для:

- уменьшение удельной поверхности с 80 м<sup>2</sup>/г до 20-30 м<sup>2</sup>/г, проходит при термическом спекании наиболее мелких пор, что приводит к большей коксоёмкости катализатора;

- увеличения количеств кислых солей с 1% до 7-12 %.

«По завершению пробега катализатора, в зависимости от результата анализа масляного слоя контактного газа, катализатор выгружают из реактора и загружают новый. Разложения ДМД проходит в два чередующихся цикла: контактирование и регенерации» [27].

На рисунке 1 представлена принципиальная схема потока ДМД в цехе И-8 ООО «Тольяттикаучук»:

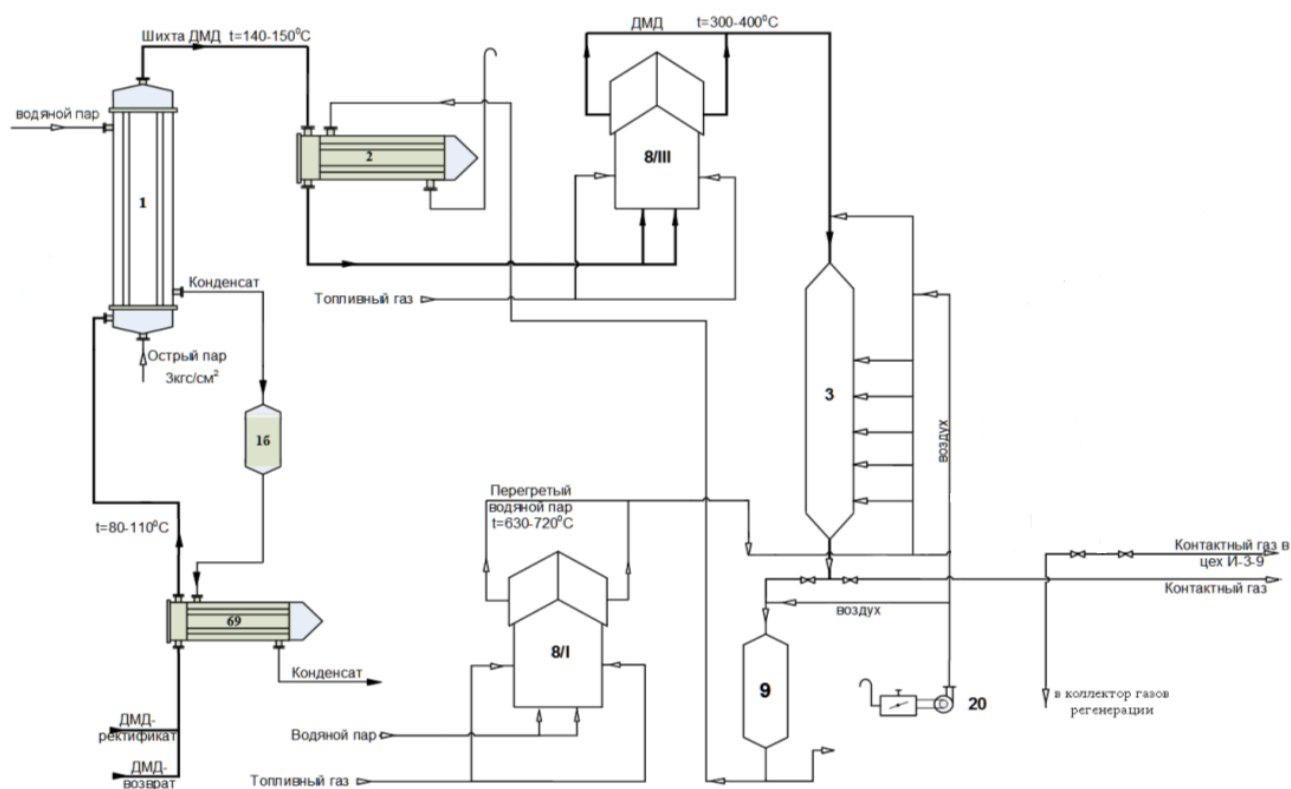


Рисунок 1 — Принципиальная схема потока ДМД в цехе И-8 ООО «Тольяттикаучук»

Обозначения аппаратов на схеме:

69 - теплообменник

1 – испаритель

- 1б – конденсационный бачок
- 2 – теплообменник
- 3 – реактор разложения ДМД
- 8/1- пароперегревательная печь
- 8/3 – печь перегрева ДМД
- 9 – аппарат дожигания газов регенерации
- 20 – воздухонагнетатель

### **2.1.1 Цикл контактирования**

«Разложение диметидиоксана проходит в токе пара при температурах 270 - 390°C и давлении в реакторе разложения не более 3 кгс/см<sup>2</sup>. Количество пара для разложения ДМД, выдерживают в соотношении равном 1,8 - 2,2 / 1 (по массе)» [28].

Шихта диметидиоксана из печи 8/III подаётся с температурой 300 - 400 °С в верхнюю секцию реактора №3.

Перегретый пар из пароперегревательных печей №8 обеспечивает тепло для реакции разложения ДМД в изопрен при цикле контактирования. Катализатор постоянно поддерживается в активности для этого в общий поток перегретого пара на реактор через парожидкостную форсунку постоянно подается раствор фосфорной кислоты с концентрацией 2 — 2.2%, с помощью дозирующего насоса № 31/I, II из емкости №30/I, II.

«В результате разложения ДМД, образуется контактный газ и впоследствии из реакторов № 3 поступает в общецеховой коллектор контактного газа, затем двумя потоками поступает на установку И-9 для конденсации и выделения изопрена. На контактировании работают два реактора чередуясь с двумя реакторами на регенерации» [32].

### **2.1.2 Цикл регенерации**

В процессе контактного разложения диметилдиоксана при протекании вторичных реакций, катализатор обрастает коксом, что приводит к понижению активности поверхности катализатора.

Кокс является продуктом полимеризации, конденсации и крекинга углеводородов, состоящий из углерода и водорода.

Для восстановления активности катализатора с периодичностью раз в 2.5 часа проводится цикл регенерации, вслед за контактированием.

«Регенерация катализатора проходит при температурах 450 - 550 °С с давлением не более 1,5 кгс/см<sup>2</sup> и заключается в выжиге отложившегося кокса в токе смеси пара и воздуха. За счёт кислорода воздух окисляет отложившийся на поверхности катализатора кокс- до окиси, двуокиси углерода и воды, что вновь останавливает начальную активность. При температурах выше регламента происходят необратимые структурные изменения в катализаторе вызывающие потерю его активности. Для процесса регенерации подаётся воздух из воздухонагнетателя 20/ I, II, но перед подачей в реактор продувается паром 10 - 15 минут» [2].

Для понижения температур перегретого пара до 430 - 480 °С, в линию перегретого пара, подается острый пар с температурой 180 -250 °С.

«Окислительная регенерация катализатора выделяет большое количество тепла. Для избежания роста температур в слое выше допустимого регламентом, регенерацию следует начинать с малым количеством воздуха. Для полного выжига кокса по мере выгорания расход воздуха увеличивает-ся, и температура паровоздушной смеси поднимается до 400 - 480°С.

По окончании процесса горения кокса, определяемое по снижению скачков температур по слоям катализатора и содержанию двуокиси углерода в газах регенерации, реактор ставится на продувку острым паром для понижения температур» [22].

### **2.1.3 Дожиг газов регенерации**

«В реакторах дожига № 9/I, II происходит обезвреживание газов регенерации глубоким окислением примесей из диметилдиоксана, формальдегида, смол, оксида углерода до диоксида углерода и воды на катализаторе ИКТ-12-8 при температуре не менее 400°С» [33].

«Полученные при регенерации катализатора газы из реакторов направляются в общий коллектор газов регенерации, откуда попадают в верхнюю секцию реактора дожига № 9/І, ІІ на слой форконтакта, то есть оксида алюминия» [24], который поглощает фосфорную кислоту и тяжелые углеводороды содержащиеся в газах регенерации в начале выжига в течении 5-10 минут. «Далее газы попадают на слой медно-хромового катализатора (ИКТ-12-8) для полного обезвреживания. В реактор № 9/І подается - 20% от общего количества газов регенерации, а в реактор № 9/ІІ — 80%» [24].

Распределение потока газов регенерации по установке разложения диметилдиоксана представлена на рисунке 2.

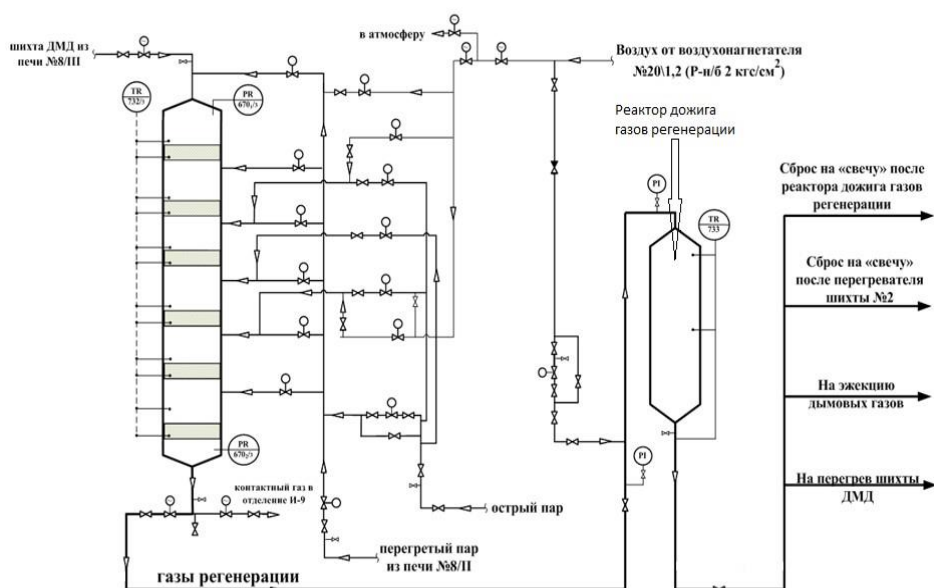


Рисунок 2 — Принципиальная схема реактора разложения ДМД и дожига газов регенерации [34]

Из реактора дожига № 9 газы регенерации направляются:

- в теплообменники № 2 для подогрева шихты ДМД;
- на эжекцию дымовых газов печи № 8 для создания разрежения в топочной камере печей;
- через шиберную заслонку, на воздушку.

## 2.2 Материальный баланс стадии регенерации катализатора и дожига газов регенерации

Процесс производства изопрена из изобутилена и формальдегида происходит с образованием промежуточного продукта ДМД, который разлагается гетерогенно - каталитическим методом в присутствии кальций фосфатного катализатора КБФ-76У. «Процесс разложения ДМД сопровождается закоксовыванием катализатора и потерей его активности, поэтому после проведения цикла контактирования продолжительностью 2.5 часа, катализатор проходит цикл регенерации т. е выжиг образовавшегося кокса паровоздушной смесью при максимальной температуре 480-550°C. Под действием кислорода воздуха происходит окисление отложившегося на поверхности катализатора кокса с образованием окиси и двуокиси углерода, благодаря чему катализатор вновь восстанавливает активность» [19], [35].

### 2.2.1 Материальный баланс стадии регенерации катализатора

Схема материальных потоков регенерации катализатора в реакторе разложения ДМД представлена на рисунке 3:

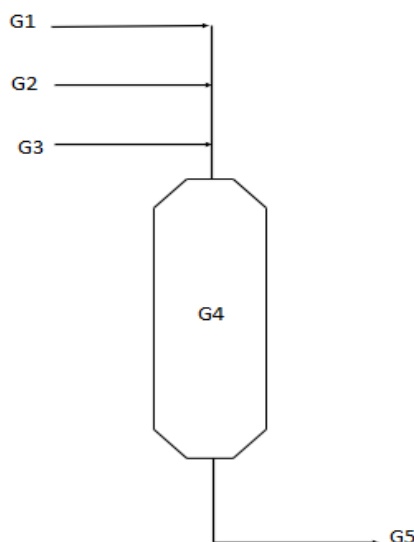


Рисунок 3 — Схема материальных потоков регенерации катализатора

Исходные данные к рисунку 3:

$G_1$  - кол-во воздуха подаваемое в реактор — 3650кг/ч

$G_2$  – кол-во перегретого пара подаваемое в реактор - 3300кг/ч

$G_3$  – кол-во острога пара подаваемое в реактор - 9800кг/ч

$G_4$  - кол-во окисленного кокса на катализаторе

$G_5$  – кол-во газов регенерации, выходящих из реактора разложения

ДМД

Для расчёта потока газов регенерации выходящих из реактора найдём количество образовавшегося кокса и полученных в результате его выжигания окиси и двуокиси углерода [1], [35].

Опыт промышленной эксплуатации кальций-фосфатных катализаторов показывает, что содержание кокса составляет 2-4 % от массы катализатора в зависимости от его пробега, режимов эксплуатации и состава сырья [31].

Количество отложившегося кокса на катализаторе для наших расчётов возьмём равным 3% масс.

Для расчёта возьмём среднюю загрузку катализатора, которая составляет 10100кг и вычислим количество образовавшегося кокса

10100кг — 97%

x — 3%

$x = 10100\text{кг} \times 3\% / 97\%$

$x = 310 \text{ кг}$

Следовательно, количество кокса, отложившегося на катализаторе 310 кг.

Определим количество кокса, сжигаемого за один час регенерации:

$G_4 = 310\text{кг/час} / 2.5\text{ч} = 124 \text{ кг/ч}$  - количество сжигаемого кокса за один час регенерации.

Согласно исходным данным количество воздуха, подаваемого в реактор за час, составляет 3650кг/ч, содержание кислорода в котором



принимаям 20% от массовых воздуха или 730кг/ч, а количество азота составляет — 2920кг/ч.

Определим поток газов, подаваемых на регенерацию с учётом состава воздуха 20% масс кислорода и 80% масс азота, следовательно,

$$G_{\text{возд}} = G_{O_2} + G_{N_2} \quad (1)$$

$$\sum G = G_{O_2} + G_{N_2} + G_2 + G_3 \quad (2)$$

$$\sum G = 730 \text{ кг/час} + 2920 \text{ кг/час} + 3300 \text{ кг/час} + 9800 \text{ кг/час} = 16750 \text{ кг/час};$$

$\sum G$  — 16750 кг/час - количество подаваемых в реактор газов регенерации.

Количественный состав кокса согласно лабораторным данным, «ТПО ТК» от 12.04.1997г. по теме «Усовершенствование технологических процессов производства диеновых углеводородов, как мономеров для получения синтетических каучуков» [36] показывает, что кокс составляет 94% масс углерод и 6% масс водород. Для упрощения расчётов применим состав кокса за 100% углерод.

Анализы заводской лаборатории от 05.06.21, показали в выходящих из реактора газах регенерации содержание CO -2.2% об, а CO<sub>2</sub> -9.6 % об. Поскольку объёмные % равны мольным, в газовом потоке равном 100кМоль, содержание CO составит 2.2кМоль, а CO<sub>2</sub> — 9,6кМоль. Мольное соотношение CO<sub>2</sub> к CO = 9.6 кМоль / 2.2кМоль = 4.4кМоль

Молярная масса CO = 28.011кг/моль, CO<sub>2</sub> = 44.011кг/моль, C = 12.011кг/моль

Вычислим количество углерода при выжиге 124кг C

$$C / C_{\text{мол. мас}} \quad (3)$$

Количество углерода при выжиге 124 кг С = 124кг / 12.011кг/моль = 10.92 кМоль. Содержание СО при выжиге 124 кг С

$$(C_{\text{выж}} \times CO) / (CO + CO_2) \quad (4)$$

Содержание СО при выжиге 124кг С = 10,92кМоль х 2.2кМоль / (9.6кМоль + 2.2кМоль) = 1.91 кМоль

Содержание СО<sub>2</sub> при выжиге 124 кг С:

$$(C_{\text{выж}} \times CO_2) / (CO + CO_2) \quad (5)$$

Содержание СО<sub>2</sub> при выжиге 124кг С = 10.92кМоль х 9.6кМоль / (9.6кМоль + 2.2кМоль) = 9.01кМоль

1.91 кМоль х 28.011 = 53.5 кг

9.01кМоль х 44.011 = 396.54 кг

СО + СО<sub>2</sub> = 450.04кг

Получаем массу О<sub>2</sub> = 450.04кг - 124кг = 326.04 кг

Выходящие из реактора газы регенерации:

$$G_5 = G_2 + G_3 + G_{N_2} + G_{O_2} + G_{CO} + G_{CO_2} \quad (6)$$

$G_5 = 403,96 + 9800 + 3300 + 2920 + 53,5 + 396,54 = 16874 \text{кг/час.}$

Материальный баланс регенерации катализатора в реакторе разложения диметилдиоксиана представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Материальный баланс регенерации катализатора

Приход		Расход	
компоненты	кг/час	компоненты	кг/час
кислород	730	кислород	403.96
острый пар	9800	острый пар	9800
перегретый пар	3300	перегретый пар	3300
азот	2920	азот	2920
кокс	124	СО	53.5
-	-	СО <sub>2</sub>	396.54
всего	16874	всего	16874

### 2.2.2 Материальный баланс дожига газов регенерации

Схема материалов потоков дожига газов регенерации представлена на рисунке 4.

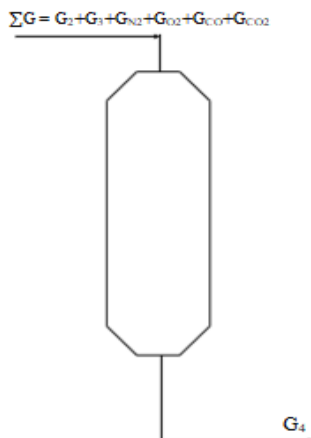


Рисунок 4 - Схема материальных потоков дожига газов регенерации

Пояснительные данные к рисунку 4:

$G_{O_2}$  - кол-во кислорода подаваемое в реактор - 720кг/час

$G_{N_2}$  - кол-во азота подаваемое в реактор — 2920кг/час

$G_2$  – кол-во перегретого пара подаваемое в реактор - 3300кг/час

$G_3$  – кол-во острого пара подаваемое в реактор — 9800кг/час

$G_{CO}$  – кол-во окиси углерода подаваемой в реактор — 53.5кг/час

$G_{CO_2}$  – кол-во двуокиси углерода подаваемой — 396.54кг/час

$G_4$ - количество уходящих газов из реактора дожига

Расчёт количества кислорода на окисление CO до CO<sub>2</sub>

Уравнение реакции окисления CO:



По уравнению реакции на окисление 1кМоли/час CO необходимо 0,5кМоль/час O<sub>2</sub>, что составит: 1.91кМоль/час x 0,5 = 0,955кМоль/час O<sub>2</sub>. Следовательно, мы получим дополнительно CO<sub>2</sub> в количестве равном 1,91кМоль/час x 44,011кг/моль = 84,06кг/час CO<sub>2</sub>.

Общее количество CO<sub>2</sub> составит — 84,06кг/час + 396,54кг/час = 480,6кг/час.

Масса O<sub>2</sub> на окислении CO — 0,955кМоль x 31,998кг/кМоль = 30,55кг. Общее количество O<sub>2</sub> на выходе из реактора дожига составит — 403,96кг — 30,55кг = 373,41кг

Материальный баланс процесса дожига газов регенерации в реакторе № 9 представлен в таблице 2.

Таблица 2 - Материальный баланс дожига газов регенерации

Приход		Расход	
компоненты	кг/час	компоненты	кг/час
кислород	403.96	кислород	373,41
пар	13100	пар	13100
азот	2920	азот	2920
CO	53.5	CO	0
CO <sub>2</sub>	396.54	CO <sub>2</sub>	480,6
всего	16874	всего	16874

Как видно из приведённых расчётов газы регенерации содержат достаточное количество кислорода для окисления окиси углерода в двуокись углерода. В связи с этим предлагаю исключить подачу дополнительного количества воздуха в реактор дожигания, который подаётся в настоящее время в количестве 1600кг/час при  $t = 100^{\circ}\text{C}$ . Тем самым мы исключаем потери тепла на нагрев данного количества воздуха [37].

## 2.3. Тепловой баланс регенерации катализатора в реакторе разложения и дожигания

### 2.3.1 Тепловой баланс регенерации катализатора в реакторе разложения ДМД

Схема тепловых потоков регенерации катализатора в реакторе разложения представлена на рисунке 5.

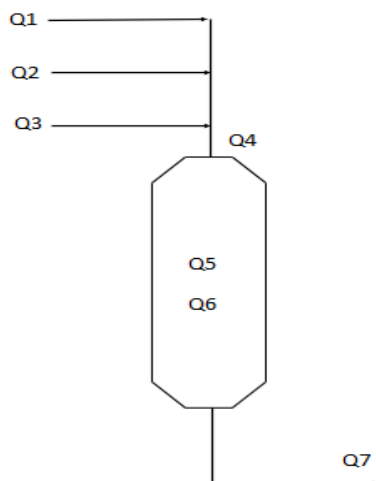


Рисунок 5 - Схема тепловых потоков регенерации катализатора

Исходные данные к рисунку 5:

$Q_1$  - количество тепла, поступившее с воздухом;

$Q_2$  - количество тепла, поступившее с острым паром;

$Q_3$  – количество тепла поступившее с перегретым паром;

$Q_4$  – общий поток тепла, поступающий в реактор

$Q_5$  – количество тепла, поступившее с  $CO$ ;

$Q_6$  – количество тепла, поступившее с  $CO_2$ ;

$Q_7$  – количество тепла, выходящее с газами регенерации

$$Q_4 = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad (8)$$

Исходные данные о компонентах:

Температура воздуха -  $100^\circ C$ ;

Температура острого пара -  $250^\circ C$ ;

Температура перегретого пара -  $650^\circ C$ ;

Количество загруженного катализатора - 10100 кг;

Количество тепла, поступившее с воздухом:

$$Q = G \cdot C_p \cdot t \quad (9)$$

где  $Q$  – количества тепла, кДж/час

$G$  – масса компонента, кг/час;  $G_{O_2} = 730$  кг/час;  $G_{N_2} = 2920$  кг/час;

$G_{\text{ост.пара}} = 9800$  кг/час;

$G_{\text{пер.пара}} = 3300$  кг/час

$C_p$  — теплоёмкость, кДж/кг;

$C_{p_{O_2}} = 0.935$  кДж/кг;

$C_{p_{N_2}} = 1.043$  кДж/кг ;

$C_{p_{\text{ост.пара}}} = 1,985$  кДж/кг;

$C_{p_{\text{пер.пара}}} = 2.255$  кДж/кг

$t$  – температура,  $^\circ C$ ;  $t_{O_2} = 100^\circ C$ ;

$t_{N_2} = 100^\circ C$ ;

$t_{\text{ост.пара}} = 250^\circ C$ ;

$$t_{\text{пер.пара}} = 650^{\circ}\text{C} [5]$$

$$Q_1 = G_{O_2} \cdot C_{pO_2} \cdot t_{O_2} + G_{N_2} \cdot C_{pN_2} \cdot t_{N_2} = 730 \text{ кг/час} \times 0.935 \text{ кДж/кг} \times 100^{\circ}\text{C} + 2920 \text{ кг/час} \cdot 1.043 \text{ кДж/кг} \cdot 100^{\circ}\text{C} = 68255 \text{ кДж/час} + 304556 \text{ кДж/час} = 372811 \text{ кДж/час} - \text{количество тепла, поступившее с воздухом};$$

$$Q_2 = G_{\text{ост.пара}} \cdot C_{p \text{ ост.пара}} \cdot t_{\text{ост.пара}} = 9800 \text{ кг/час} \times 1,985 \text{ кДж/кг} \times 250^{\circ}\text{C} = 4\,863\,250 \text{ кДж/час} - \text{количество тепла поступившее с острым паром};$$

$$Q_3 = G_{\text{пер.пара}} \cdot C_{p \text{ пер.пара}} \cdot t_{\text{пер.пара}} = 3300 \text{ кг/час} \cdot 2.255 \text{ кДж/кг} \cdot 650^{\circ}\text{C} = 4\,836\,975 \text{ кДж/час} - \text{количество тепла поступившее с перегретым паром};$$

$$Q_4 = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 372811 \text{ кДж/час} + 4\,863\,250 \text{ кДж/час} + 4\,836\,975 \text{ кДж/час} = 10\,073\,036 \text{ кДж/час} - \text{общий поток тепла, поступающий в реактор.}$$

Произведём расчёт температуры смеси газов, подаваемых на регенерацию:

$$T_{\text{смеси вх}} = (G_{O_2} \cdot C_{pO_2} \cdot t_{O_2} + G_{N_2} \cdot C_{pN_2} \cdot t_{N_2} + G_{\text{ост.пара}} \cdot C_{p \text{ ост.пара}} \cdot t_{\text{ост.пара}} + G_{\text{пер.пара}} \cdot C_{p \text{ пер.пара}} \cdot t_{\text{пер.пара}}) / (G_{O_2} \cdot C_{pO_2} + G_{N_2} \cdot C_{pN_2} + G_{\text{ост.пара}} \cdot C_{p \text{ ост.пара}} + G_{\text{пер.пара}} \cdot C_{p \text{ пер.пара}}) \quad (10)$$

$$T_{\text{смеси вх}} = ((730 \text{ кг/час} \cdot 0.935 \text{ кДж/кг} \cdot 100^{\circ}\text{C} + 2920 \text{ кг/час} \cdot 1.043 \text{ кДж/кг} \cdot 100^{\circ}\text{C} + 9800 \text{ кг/час} \cdot 1,985 \text{ кДж/кг} \cdot 250^{\circ}\text{C} + 3300 \text{ кг/ч} \cdot 2.255 \text{ кДж/кг} \cdot 650^{\circ}\text{C}) / ((730 \text{ кг/час} \cdot 0.935 \text{ кДж/кг} + 2920 \text{ кг/час} \cdot 1.043 \text{ кДж/кг} + 9800 \text{ кг/час} \cdot 1.985 \text{ кДж/кг} + 3300 \text{ кг/час} \cdot 2.255 \text{ кДж/кг}))$$

$$t_{\text{смеси вх}} = 329^{\circ}\text{C}$$

Расчёт тепла выделяемого при регенерации катализатора.

Регенерация в среднем идёт при температуре 500 °С, для этой температуры берём теплоты образования СО и СО<sub>2</sub> [5].

С + О<sub>2</sub> выделяется СО — 111кДж/моль и СО<sub>2</sub> — 394.5 кДж/моль

$Q_5 = Q_{CO} = F_{CO} \times H^{500} = 111\text{кДж/моль} \times 1,91\text{кМоль} \times 1000 = 212\ 000$   
кДж/час - количество тепла, поступившее с СО;

$Q_6 = Q_{CO_2} = F_{CO_2} \times H^{500} = 394,5\text{кДж/моль} \times 9,01\text{кМоль} \times 1000 = 3\ 554$   
445 кДж/час - количество тепла, поступившее с СО<sub>2</sub>;

Найдём температуру выходящего потока газов регенерации:

$$t_{\text{смеси вых}} = ((G_{O_2} \cdot C_{pO_2} \cdot t_{O_2} + G_{N_2} \cdot C_{pN_2} \cdot t_{N_2} + G_{\text{ост.пара}} \cdot C_{p\text{ост.пара}} \cdot t_{\text{ост.пара}} + G_{\text{пер.пара}} \cdot C_{p\text{пер.пара}} \cdot t_{\text{пер.пара}}) + Q_5 + Q_6) / (G_{O_2} \cdot C_{pO_2} + G_{N_2} \cdot C_{pN_2} + G_{\text{пара}} \cdot C_{p\text{пара}} + G_{CO} \cdot C_{pCO} + G_{CO_2} \cdot C_{pCO_2}) \quad (11)$$

$$t_{\text{смеси вых}} = ((403,96\text{кг/час} \cdot 0,935\text{кДж/кг} \cdot 100^\circ\text{C} + 2920\text{кг/час} \cdot 1,043\text{кДж/кг} \cdot 100^\circ\text{C} + 9800\text{кг/час} \cdot 1,985\text{кДж/кг} \cdot 250^\circ\text{C} + 3300\text{кг/час} \cdot 2,255\text{кДж/кг} \cdot 650^\circ\text{C}) + 212000\text{кДж/час} + 3554445\text{кДж/час}) / ((403,96\text{кг/ч} \cdot 0,935\text{кДж/кг} + 2920\text{кг/час} \cdot 1,043\text{кДж/кг} + 13300\text{кг/час} \cdot 1,985\text{кДж/кг} + 53,5\text{кг/час} \cdot 1,14\text{кДж/кг} + 396,54\text{кг/час} \cdot 1,17\text{кДж/кг})) \times t_{\text{смеси вых}}$$

$$t_{\text{смеси вых}} = 455^\circ\text{C}$$

Количество тепла, выходящее с газами регенерации, рассчитаем по формуле:

$$Q_7 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 \quad (12)$$



$$Q_7 = 37770 \text{кДж/час} + 304556 \text{кДж/час} + 4\,863\,250 \text{кДж/час} + 4\,836\,975 \text{кДж/час} + 212000 \text{кДж/час} + 3\,554\,445 \text{кДж/час} = 13\,808\,996 \text{кДж/час}$$

Таблица 3 — Расчёт температуры газов регенерации на входе и выходе реактора разложения ДМД

Температура на входе в реактор разложения	Температура, °С	Температура на выходе из реактора разложения	Температура, °С
$t_{\text{смеси вх}}$	329	$t_{\text{смеси вых}}$	455

Таблица 4 — Тепловой баланс регенерации катализатора в реакторе

Приход		Расход	
тепловые потоки	кДж/час	тепловые потоки	кДж/час
кислород	37770	кислород	37770
острый пар	4863250	пар	9700225
перегретый пар	4836975	азот	304556
азот	304556	СО	212000
СО	212000	СО <sub>2</sub>	3554445
СО <sub>2</sub>	3554445	–	–
всего	13808996	Всего	13808996

### 2.3.2 Тепловой баланс реактора дожигания

Схема тепловых потоков дожигания газов регенерации представлена на рисунке 6.

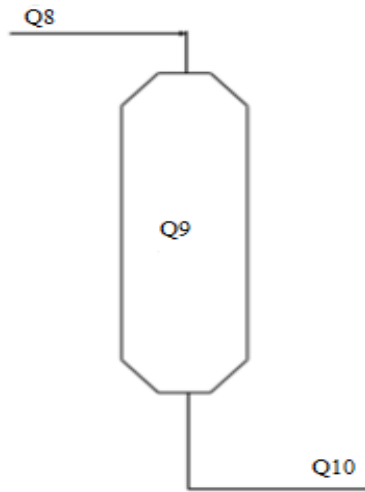


Рисунок 6 - Схема тепловых потоков дожига газов регенерации

Исходные данные к рисунку 6:

$Q_8$  - количество тепла газов регенерации;

$Q_9$  – количество тепла, выделяемое при дожиге CO;

$Q_{10}$  – количество тепла выходящих газов регенерации из реактора дожига;

Рассчитаем количество тепла газов регенерации поступающих в реактор дожига:  $Q_8 = Q_7 = 13\,808\,996 \text{ кДж/кг}$

Рассчитаем количество тепла, выделившееся при окислении CO в реакторе дожига:

$$Q_9 = F_{CO} \cdot (\Delta H_{CO_2} - \Delta H_{CO}) \quad (13)$$

$$Q_9 = 1,91 \text{ кмоль} \cdot (394,5 \text{ кДж/час} - 111 \text{ кДж/час}) \cdot 1000 = 541\,485 \text{ кДж/час.}$$

Рассчитаем количество тепла выходящих газов регенерации из реактора дожига:

$$Q_{10} = Q_7 + Q_8 \quad (14)$$

$$Q_{10} = Q_7 + Q_8 = 13\,808\,996 \text{ кДж/час} + 541\,485 \text{ кДж/час} = 14\,350\,481 \text{ кДж/час}$$

Расчёт температуры на выходе из реактора дожига:

$$t_{\text{вых}} = Q_{10} / (G_{O_2} \cdot C_{pO_2} + G_{N_2} \cdot C_{pN_2} + G_{\text{пара}} \cdot C_{p\text{пара}} + G_{CO} \cdot C_{pCO} + G_{CO_2} \cdot C_{pCO_2}) \quad (15)$$

$$t_{\text{вых}} = 14\,350\,481 \text{ кДж/час} / (373.31 \text{ кг/ч} \cdot 0.935 \text{ кДж/кг} + 2920 \text{ кг/час} \cdot 1.043 \text{ кДж/кг} + 13300 \cdot 1.985 \text{ кДж/час} + 53.5 \text{ кг/час} \cdot 1.14 \text{ кДж/кг} + 396.54 \text{ кг/час} \cdot 1.17 \text{ кДж/кг}).$$

$$t_{\text{вых}} = 473^\circ\text{C}$$

В таблице 5 представлен тепловой баланс дожига газов регенерации в реакторе № 9.

Таблица 5 - Тепловой баланс дожига газов регенерации

Приход		Расход	
Тепловые потоки	кДж/час	Тепловые потоки	кДж/час
Кислород	37770	Кислород	37770
Пар	9700225	Пар	9700225
Азот	304556	Азот	304556
СО	212000	СО	0
СО <sub>2</sub>	3554445	СО <sub>2</sub>	4 317 930
Всего	14350481	Всего	14350481

После реактора дожига газов регенерации № 9 предлагаем использовать обезвреженные газы регенерации на перегрев паров шихты диметилдиоксана.

## 2.4 Расчёт испарителя ДМД

В поток ДМД перед подачей в испаритель №1 подают острый пар с давлением 1,3МПа и температурой 190°С в массовом соотношении 0,4 : 1 [22].

Количество пара составит:

$$m_{\text{ост. пар}} = m_{\text{дмд}} \cdot 0,4 \quad (16)$$

$m_{\text{дмд рект.}} = 24440,7$  кг/час — общее количество сырья, из которых:

$m_{\text{ТМК}} = 615,9$ кг/час — масса ТМК

$m_{\text{дмд}} = 23824,8$ кг/час — масса ДМД

$m_{\text{ост. Пар}} = 24470,7$ кг/час  $\times 0,4 = 9776,3$ кг/час

Найдём температуру смеси ДМД и острого пара. Для этого запишем следующее уравнение

$$T_{\text{ср}} = (m_{\text{ост. Пар}} \cdot C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot t_{\text{ост. Пар}} + (m_{\text{ТМК}} \cdot C_{p_{\text{ТМК}}} + m_{\text{ДМД}} \cdot C_{p_{\text{ДМД}}})) \cdot t_{\text{H}} / (m_{\text{ост. Пар}} \cdot C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot t_{\text{ост. Пар}} + m_{\text{ТМК}} \cdot C_{p_{\text{ТМК}}} + m_{\text{ДМД}} \cdot C_{p_{\text{ДМД}}}) \quad (17)$$

где  $C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 2,613$ кДж/кг·град.

$C_{p_{\text{ТМК}}} = 1,930$ кДж/кг·град.

$C_{p_{\text{ДМД}}} = 1,729$ кДж/кг·град [5].

$$t_{cp} = (9776,3 \text{ кг/час} \cdot 2,613 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} \cdot 90^\circ\text{C} + (615,9 \text{ кг/час} \cdot 1,930 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} + 23824,8 \text{ кг/час} \cdot 1,729 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}) \cdot 190^\circ\text{C}) / (9763,3 \text{ кг/час} \cdot 2,613 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} + 615,9 \text{ кг/час} \cdot 1,930 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} + 23824,8 \text{ кг/час} \cdot 1,729 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}).$$

$$t_{cp} = 127^\circ\text{C}$$

В межтрубное пространство испарителя №1 подают пар с давлением 1,3МПа и температурой 190°С для испарения всех компонентов потока ДМД и нагрева полученных паров до температуры 150°С.

Схема тепловых потоков испарителя представлена на рисунке 7:

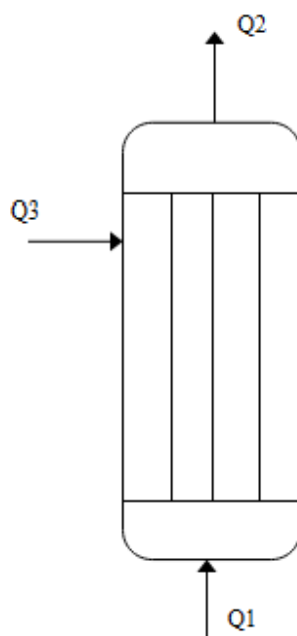


Рисунок 7 — Принципиальная схема тепловых потоков испарителя

$Q_1$  – тепло потока ДМД и острого пара на входе в испаритель

$Q_2$  – тепло потока ДМД и острого пара на выходе из испарителя

$Q_3$  – тепло подводимое паром

$Q_1$  - рассчитаем по уравнению (8) -  $Q = G \cdot Cp \cdot t$

$$Q_1 = (G_{h2o} \cdot C_{p_{h2o}} + m_{ТМК} \cdot C_{p_{ТМК}} + m_{ДМД} \cdot C_{p_{ДМД}}) \cdot t_{cp} =$$

$$9776,3 \text{ кг/час} \cdot 2,613 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} + 615,9 \text{ кг/час} \cdot 1,930 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} +$$

$$23824,8 \text{ кг/час} \cdot 1,729 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}) \cdot 127 \text{ }^\circ\text{C} = 8544991,8 \text{ кДж/час.}$$

$$Q_2 = (m_{ТМК} \cdot \Delta H_{исп.ТМК} + m_{дмд} \cdot \Delta H_{исп.дмд}) + (m_{ост. Пар} \cdot C_{p_{h2o}} + m_{ТМК} \cdot C_{p_{ТМК}} + m_{ДМД} \cdot C_{p_{ДМД}}) \cdot t_k \quad (18)$$

где  $\Delta H_{исп.ТМК} = 629,3 \text{ кДж/кг}$

$\Delta H_{исп.дмд} = 367,6 \text{ кДж/кг}$

$$Q_2 = (615,9 \text{ кг/час} \cdot 629,3 \text{ кДж/кг} + 23824,8 \text{ кг/час} \cdot 367,6 \text{ кДж/кг}) +$$

$$(9529,9 \text{ кг/час} \cdot 2,613 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} + 615,9 \text{ кг/час} \cdot 1,930 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} +$$

$$23824,8 \text{ кг/час} \cdot 1,729 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}) \cdot 150^\circ\text{C} = 19238092,4 \text{ кДж/час}$$

Уравнение теплового баланса запишем следующим образом:

$$Q_3 = Q_2 - Q_1 \quad (19)$$

$$Q_3 = 19238092,4 \text{ кДж/час} - 8544991,8 \text{ кДж/час} = 10693100,6 \text{ кДж/час}$$

Найдём количество подаваемого пара:

$$Q_3 = m_{пар} \cdot \Delta H_{исп} = Q_2 - Q_1 \quad (20)$$

Из уравнения 19 следует, что:

$$m_{пар} = (Q_2 - Q_1) / \Delta H_{исп} \quad (21)$$

где  $\Delta H_{исп} = 1977,4 \text{ кДж/кг}$

$$m_{пар} = (19238092,4 \text{ кДж/час} - 8544991,8 \text{ кДж/час}) / 1977,4 \text{ кДж/кг} =$$

$$5407,07 \text{ кг/час.}$$

В таблице 6 сформированы данные теплового баланса испарителя.

Таблица 6 - Таблица теплового баланса испарителя [2]

Приход	кДж/час	Расход	кДж/час
Q1 – тепло потока ДМД и острого пара на входе в испаритель	8544991,8	Q2 – тепло потока ДМД и острого пара на выходе из испарителя	19238092,4
Q3 – тепло потока водного конденсата на охлаждение	10693100,6	-	-
Итого	19238092,4	Итого	19238092,4

Расчёт поверхности испарителя.

Запишем уравнение теплопередачи через стенки аппарата [2]:

$$Q = Kq \cdot S \cdot \Delta t_{cp} \quad (22)$$

Отсюда выразим поверхность теплообмена:

$$S = Q / Kq \cdot \Delta t_{cp} \quad (23)$$

Для испарителя №1  $Q = Q_3$

Рассчитаем среднюю температуру между потоком теплоносителя и испаряемой жидкости [4]:

$$190^{\circ}\text{C} \rightarrow 190^{\circ}\text{C}$$

$$150^{\circ}\text{C} \rightarrow 127^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t \ 40^{\circ}\text{C} \rightarrow \Delta t \ 63^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_{cp} = (\Delta t_6 + \Delta t_m) / 2 \quad (24)$$

$$\Delta t_{cp} = (63^\circ\text{C} + 40^\circ\text{C}) / 2 = 51.5^\circ\text{C}$$

Величина поверхности теплообмена равна:

$$S = Q_3 / Kq \cdot \Delta t_{cp} \quad (25)$$

Коэффициент теплопередачи принимаем равным  $350 \text{Вт/м}^2 \cdot \text{град}$  [17], [32].

$$S = 10693100,6 \text{ кДж/час} / 350 \text{Дж/сек} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{град} \cdot 3600 \text{ сек/час} \cdot 10^{-3} \text{ кДж/дЖ} \cdot 51.5 = 165,3 \text{ м}^2$$

## 2.5 Расчёт перегревателя ДМД

Исходные данные к рисунку 7:

$Q_1$  - тепловой поток паров шихты диметилдиоксана поступающей в теплообменник № 2 (23824,8кг/час диметилдиоксана + 9776,3кг, час водяного пара + 615,9кг/час ТМК)

$Q_2$  - тепловой поток газов регенерации поступающих в теплообменник № 2;

$Q_3$  - тепловой поток шихты паров диметилдиоксана выходящей из теплообменника № 2

$Q_4$  - тепловой поток газов регенерации выходящих из теплообменника № 2.

Температура шихты ДМД на входе в аппарат -  $150^\circ\text{C}$ ;

Температура шихты ДМД на выходе из аппарата -  $250^\circ\text{C}$ ;

Температура газов регенерации на входе -  $455^\circ\text{C}$



На рисунке 8 представлена схема материальных потоков теплообменника № 2:

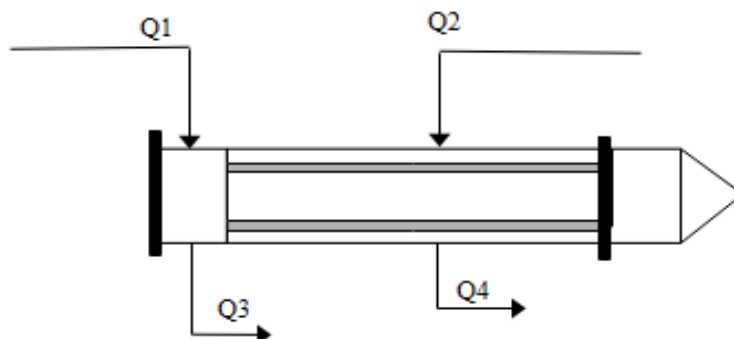


Рисунок 8 - Схема материальных потоков теплообменника № 2

$$Q_1 = (m_{\text{h}_2\text{O}} \cdot C_{p_{\text{h}_2\text{O}}} + m_{\text{ТМК}} \cdot C_{p_{\text{ТМК}}} + m_{\text{ДМД}} \cdot C_{p_{\text{ДМД}}}) \cdot t_{1_{\text{вх}}} = 9776,3 \text{ кг/час} \cdot 2,613 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} + 615,9 \text{ кг/час} \cdot 1,930 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} + 23824,8 \text{ кг/час} \cdot 1,729 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} \cdot 150 \text{ }^\circ\text{C} = 10\,188\,750 \text{ кДж/час}.$$

$$Q_2 = Q_{10} = 14\,350\,481 \text{ кДж/час}.$$

$$Q_3 = (m_{\text{h}_2\text{O}} \cdot C_{p_{\text{h}_2\text{O}}} + m_{\text{ТМК}} \cdot C_{p_{\text{ТМК}}} + m_{\text{ДМД}} \cdot C_{p_{\text{ДМД}}}) \cdot t_{1_{\text{вых}}} = 9776,3 \text{ кг/час} \cdot 2,613 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} + 615,9 \text{ кг/час} \cdot 1,930 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} + 23824,8 \text{ кг/час} \cdot 1,729 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} \cdot 250 \text{ }^\circ\text{C} = 16\,981\,400 \text{ кДж/час}.$$

Согласно основному закону тепловой энергии:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 \tag{26}$$

Найдём  $Q_4$ :

$$Q_4 = Q_1 + Q_2 - Q_3 \quad (27)$$

$$Q_4 = 10\,188\,750 \text{ кДж/час} + 14\,350\,481 \text{ кДж/час} - 16\,981\,400 \text{ кДж/час}$$

$$Q_4 = 7\,557\,831 \text{ кДж/час}$$

$$t_k = Q_4 / (G_{O_2} \cdot C_{pO_2} + G_{N_2} \cdot C_{pN_2} + G_{пара} \cdot C_{pпара} + G_{CO} \cdot C_{pCO} + G_{CO_2} \cdot C_{pCO_2}) \quad (28)$$

$$t_k = 7\,557\,831 \text{ кДж/кг} \cdot (373.31 \text{ кг/ч} \cdot 0.935 \text{ кДж/кг} + 2920 \text{ кг/час} \cdot 1.043 \text{ кДж/кг} + 13300 \cdot 1.985 \text{ кДж/час} + 53.5 \text{ кг/час} \cdot 1.14 \text{ кДж/кг} + 396.54 \text{ кг/час} \cdot 1.17 \text{ кДж/кг}) = 249^\circ\text{C}$$

Для перегревателя № 2:

$$Q = Q_3 - Q_1 \quad (29)$$

$$Q = 16\,981\,400 \text{ кДж/час} - 10\,188\,750 \text{ кДж/час} = 6\,792\,650 \text{ кДж/час.}$$

Рассчитаем среднюю температуру между потоком газов регенерации и шихты ДМД:

$$150^\circ\text{C} \rightarrow 250^\circ\text{C}$$

$$249^\circ\text{C} \rightarrow 455^\circ\text{C}$$

$$\Delta t \ 99^\circ\text{C} \rightarrow \Delta t \ 205^\circ\text{C}$$

Среднюю температуру между потоком теплоносителя и испаряемой жидкости найдём из уравнения:

$$\Delta t_{cp} = (\Delta t_6 - \Delta t_m) / \log (\Delta t_6 - \Delta t_m) \quad (30)$$

$$\Delta t_{cp} = (205^\circ\text{C} - 99^\circ\text{C}) / \log(205^\circ\text{C} - 99^\circ\text{C}) = 138^\circ\text{C}$$

Величина поверхности теплообмена найдём из уравнения (22)

Коэффициент теплопередачи принимаем равным  $60 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{град}$

$$S = 6\,792\,650 \text{ кДж/час} / (60 \text{ кДж/сек} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{град} \cdot 3600 \text{ сек/час} \cdot 10^3 \text{ кДж/дЖ} \times 138^\circ\text{C}) = 227,9 \text{ м}^2.$$

Выводы по разделу

Во втором разделе совершенствование процесса разложения 4,4 — диметил-1,3 — диоксана с получением изопрена изучена технологическая схема с описанием технологического процесса разложения диметидиоксана.

Проанализированы и изучены стадии разложения и восстановления катализатора, проведены расчёты материального и теплового баланса аппаратов, которые показали, что газы регенерации содержат достаточное количество кислорода для окисления окиси углерода в двуокись углерода, что позволяет исключить подачу дополнительного количества воздуха в реактор дожига, который подаётся в настоящее время в количестве 1600 кг/час при  $t = 100^\circ\text{C}$  и исключить потери тепла на нагрев данного количества воздуха.

Предложено использовать обезвреженные газы регенерации после реактора дожига газов регенерации № 9 на перегрев паров шихты диметилдиоксана.

## Заключение

В бакалаврской работе проведен анализ способов получения изопрена на основе научно - технической и патентной литературе. В настоящее время в химической промышленности РФ используется процесс получения изопрена из изобутилена и формальдегида через диметидиоксан. На первой стадии получают диметилдиоксан в жидкофазном процессе взаимодействуя с изобутиленом и формальдегидом в присутствии кислот катализатора. На второй стадии проводят разложение диметидиоксана в паровой фазе в присутствии водяного пара на кальций - фосфатном катализаторе.

Данная работа направлена на совершенствование процесса разложения 4,4-диметил-1,3- диоксана с получением изопрена., который является энергозатратным и характеризуется значительными газовыми выбросами в атмосферу. В работе представлена принципиальная технологическая схема с описанием технологического процесса разложения 4,4 — диметил — 1,3 диоксана, рассчитаны материальный расчёт и тепловой баланс стадии газов регенерации катализатора и реактора дожига. В связи с этим предлагается исключить подачу дополнительного количества воздуха в реактор дожига, который подаётся в настоящее время в количестве 1600кг/час при  $t=100^{\circ}\text{C}$  и исключить потери тепла на нагрев воздуха.

Предложено использовать газы регенерации после реактора дожига для нагрева газообразной шихты диметилдиоксана перегревателя №2 и тем самым снизить потребление газа в паровых печах №8. Проведение окисления окиси углерода до двуокиси углерода без дополнительного количества воздуха позволяет исключить выбросы CO в атмосферу и увеличит эффективность использования вторичного тепла.

Предложенные решения позволят снизить себестоимость изопрена, вредные выбросы в атмосферу и потребление воздуха в ООО«Тольяттикаучук».

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Алказов Т.Г. Глубокое каталитическое окисление органических веществ:/Л. Я. Марголис. - М.: Химия,1985. – 186 с.
2. Бажан П.И. Справочник по теплообменным аппаратам / П.И. Бажан, Г.Е. Каневец, В.М. Селиверстов. – М.: Машиностроение, 1989. – 366 с.
3. Бесков С.Д. Технохимические расчеты:/ С.Д. Бесков. – М.:
4. Быстров П. И. Гидродинамика коллекторных теплообменных аппаратов / П. И. Быстров, В. С. Михайлов. - Москва : Энергоиздат, 1982. - 224 с. : ил. Высшая школа, 1965. – 519 с.
5. Варгафтик В.Д. Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов/ В.Д. Варгафтик. – М.: Наука, 1972. – 720 с
6. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии:/ Н.И. Гельперин. – М.: Химия,1981. – 812 с.
7. Дыкман А.С. Разработка технологии обезвреживания газов регенерации катализаторов расщипления 4,4-диметил-1,3-диоксана и высококипящих побочных продуктов синтеза изопрена на ООО«Тольяттикаучук»: Отчет № 65-88 О научно-исследовательской работе - Санкт-Петербург: ВНИИНЕФТЕЧИМ, 1988. - 42 с.
8. Журавлева К. А., Назаров А. А., Поникаров С. И. Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида. / К. А. Журавлева, А. А. Назаров, С. И. Поникаров // Вестник Казанского технологического университета. №23, 2012. – с. 36–38.
9. Иоффе И.И., Письмен Л.М., Инженерная химия гетерогенного катализа, Изд. «Химия», 1965 г.;
10. Кирпичников П. А., Аверек-Антонович Л.А., Аверек- Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. – Л.: «Химия», 1998. 424 с.

11. Кудинова И.Н. Синтетические каучуки, тенденции и перспективы внутреннего рынка / И.Н. Кудинова // Вестник химической промышленности. - 2010. - №2. – с. 27
12. Крючков А.П. Общая технология синтетических каучуков. Изд «Химия», 1965г.;
13. Кузнецов А.А. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности:/ А.А. Кузнецов, С.М.
14. Кагерманов Е.Н. Судаков. – Л.: Химия, 1974. - 344 с.
15. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии:/ З.И. Яковлева. - М.: Химия, 1971. - 784 с.
16. Литвин О. Б. «Современный промышленный синтез изопрена», ЦНИИТЭНефтехим, 1968.
17. Лащинский А.А. Основы конструирования и расчеты химической аппаратуры: / А.А. Лащинский, А.Р. Толчинский. – Л.: Машиностроение, 1970. – 752 с.
18. Марголис Л.Я., Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов, Гостоптехиздат, 1962 г.;
19. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена, Ленинград, «Химия», 1973г.
20. Огородников С.К., Физико-химические свойства продуктов производства изопрена, ЦНИИТЭНефтехим, М., 1984г.
21. Павлов С.Ю., Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука, Л., Химия, 1987г.
22. Постоянный технологический регламент производства диметилдиоксана из изобутилена и формальдегида ТР-И-6-40-11, 2016г
23. Постоянный технологический регламент производства изопрена термическим разложением ДМД и ВПП ТР-И-8-22-14,2016г.
24. Постоянный технологический регламент производства изопрена-ректификата ТР-И-9-26-12, 2016г.

25. Поникаров, Машины и аппараты химических производств, М. Химия, 1989 г.
26. Романков П.Г. и др. Массообменные процессы в химической технологии. Системы с твёрдой фазой. Изд. «Химия» 1975 г.
27. Сире Е.М. Интенсификация процесса регенерации кальцийфосфатного катализатора в процессе разложения 4,4-диметилдиоксан-1,3 Отчет № 423 Усовершенствование технологических процессов производства диеновых углеводородов как мономеров для получения синтетических каучуков - Тольятти: ТПО "СК", 1982. - 36 с.
28. Тарасова И.Е., Цветкова И.В., Голованов А.А. Исследование процесса разложения высококипящих побочных продуктов синтеза изопрена на цеолитных катализаторах. / И. Е. Тарасова, И.В. Цветкова, Голованов А.А. // Материалы конференции «Интенсификация тепло-массообменных процессов, промышленная безопасность и экология» г. Казань. 2015. – с. 138–140.
29. Тюрязев И.Я., Ярофеева А.В., «Промышленность синтетического каучука и нефтехимических процессов», Изд. «Химия», 1964 г.
30. Толстопятова А. А., «Кинетика и катализ, научные основы подбора катализаторов», том № 3, Наука, 1966, стр. 36.
31. Фридштейн И. А., «Кинетика и катализ, научные основы подбора и производства катализаторов», том № 2, Новосибирск, 1964,-267с.
32. David W. Hall. New Synthesis of Isoprene Based on Formaldehyde and Isobutylene/ David W. Hall et al. // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. – ACS Publications, 1970. – Vol. 9, No. 2, pp. 234–236.
33. Williams CG (1860). «On isoprene and caoutchine». Proceedings of the Royal Society of London. 10: 516–519.
34. Johnson AW (1998). Invitation To Organic Chemistry. Jones & Bartlett Learning. p. 261. ISBN 978-0-7637-0432-2. blue mountains chemical terpene.
35. Isoprene, Chemical Economics Handbook, SRI International, Menlo Park, Calif. 1988

36. M. L. Senyck in H. Mark et al. (eds.): Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, J. Wiley & Sons, New York 1987, p. 494.

37. Poschl, U.; R. von Kuhlmann, N. Poisson, and P. J. Crutzen (2012). «Development and intercomparison of condensed isoprene oxidation mechanisms for global atmospheric modeling». *Journal of Atmospheric Chemistry* 37 (1): 29–52.