

**ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ
СОФИЯ**

**ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ
КАТЕДРА: ОРГАНИЧЕН СИНТЕЗ И ГОРИВА**

ДИПЛОМНА РАБОТА

**ТЕМА: “Модел на реактор за термично хлориране на
пропилен“**

ОБРАЗОВАТЕЛНО КВАЛИФИКАЦИОННА СТЕПЕН: БАКАЛАВЪР

Ръководител на катедра: проф. В. Божинов

/...../

Рецензент: гл. ас. Д. Мутафчиева

/...../

Научен ръководител: доц. С. Чаушев

/...../

**Дипломант: Кирил Николов Ангелов
Факултетен №: ОС0251**

София

Септември, 2017 год.

Съдържание

1. Въведение	1
2. Методи за получаване на алилхлорид	3
2.1. Хлориране на пропилен в хомогенна среда.....	3
2.2. Каталитично хлориране на пропилен в хетерогенна среда.....	5
2.3. Дехидрохлориране на 1,2-дихлоропропан.....	6
3. Технологични особености на производството на алилхлорид.....	6
3.1. Сравнение между различните технологии.....	6
3.2. Технологична схема	7
3.3. Процеси, протичащи в реактора	8
3.4. Характеристики на реактора	10
3.5. Влияние на работните параметри върху добива на алилхлорид	11
4. Изводи от литературния обзор и цели на дипломната работа.....	12
5. Създаване на модела.....	12
5.1. Практическа основа на модела.....	12
5.2. Съображения при избора на софтуер	14
5.3. Диференциални уравнения, описващи процеса	14
5.4. Геометричен модел и елементна мрежа.....	15
5.5. Дефиниране на реакциите и веществата, участващи в тях	16
5.6. Гранични условия и входни параметри	19
5.7. Изходни параметри	21
6. Обсъждане на получените резултати	22
6.1. Влияние на температурата на пропилен	22
6.2. Влияние на времепрестоя	25
6.3. Влияние на молното отношение хлор:пропилен.....	27
6.4. Изводи	28
7. Заключение	28
8. Благодарности	29
9. Източници.....	29
Приложение 1 – Свойства на веществата	32
Приложение 2 – Числени резултати от симулациите	33

Използвани означения

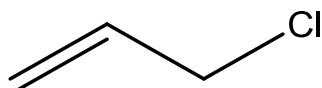
α_i – коефициент на температурна зависимост на скоростната константа, -	ΔH_{298}^0 – енталпия на реакцията при стандартни условия, J mol ⁻¹
γ_i – степен на превръщане, -	k – скоростна константа на реакция, s ⁻¹
λ – коефициент на топлопроводност, W m ⁻¹ K ⁻¹	$\dot{m}$ – масов дебит, kg s ⁻¹
μ – динамичен вискозитет, Pa s	M – моларна маса, kg kmol ⁻¹
ρ – плътност, kg m ⁻³	$\dot{n}$ – моларен дебит, mol s ⁻¹
τ – тензор на напрежението	p – налягане, Pa
φ – молно отношение хлор:пропилен, -	Q – топлинен поток, W
a_i, b_i, e_i – регресионни коефициенти, K ⁻⁽ⁱ⁻¹⁾	r – скорост на реакция, mol m ⁻³
A – предекспоненциален множител, s ⁻¹ / s ⁻¹ K ^{-α}	R – универсална газова константа, J mol ⁻¹ K ⁻¹
c_p – специфичен топлинен капацитет, J kg ⁻¹ K ⁻¹	S – площ, m ²
D – коефициент на дифузия, m ² s ⁻¹	t – време, s
E_a – активизираща енергия на реакция, J	t_r – времепрестой, s
h – енталпия, J	T – температура, K
	U – линейна скорост, m s ⁻¹

Списък на използваните фигури

Фиг. 1. Синтетични приложения на алилхлорид.....	1
Фиг. 2 Схема на инсталация за термично хлориране на пропилен.	7
Фиг. 3 Реактори за синтез на алилхлорид.	10
Фиг. 4 Схема на лабораторен реактор за високотемпературно хлориране на пропилен.....	13
Фиг. 5. Геометричен профил на реактора.	15
Фиг. 6. Елементна мрежа при входа на реактора и качествена оценка на мрежата.	16
Фиг. 7 Граници на модела.	19
Фиг. 8. Зависимост на γ от температурата на пропилен, без корекция на скоростните константи.	22
Фиг. 9. Зависимост на γ от температурата на пропилен, с корекция на скоростните константи.	23
Фиг. 10. Степен на превръщане на хлор в зависимост от температурата на пропилен.	24
Фиг. 11. Зависимост на параметрите на горещата точка от температурата на пропилен.	24
Фиг. 12. Скоростно поле и температурен профил по оста на реактора при температура на входа 420°C.	25
Фиг. 13. Изменение на времепрестоя в зависимост от началната скорост.	25
Фиг. 14. Зависимост на степените на превръщане от началната скорост на пропилен.	26
Фиг. 15. Характеристики на горещата точка в зависимост от скоростта на пропилен.	26
Фиг. 16. Изменение на степените на превръщане в зависимост от молното отношение.	27
Фиг. 17. Зависимост на характеристиките на горещата точка от молното отношение.	27

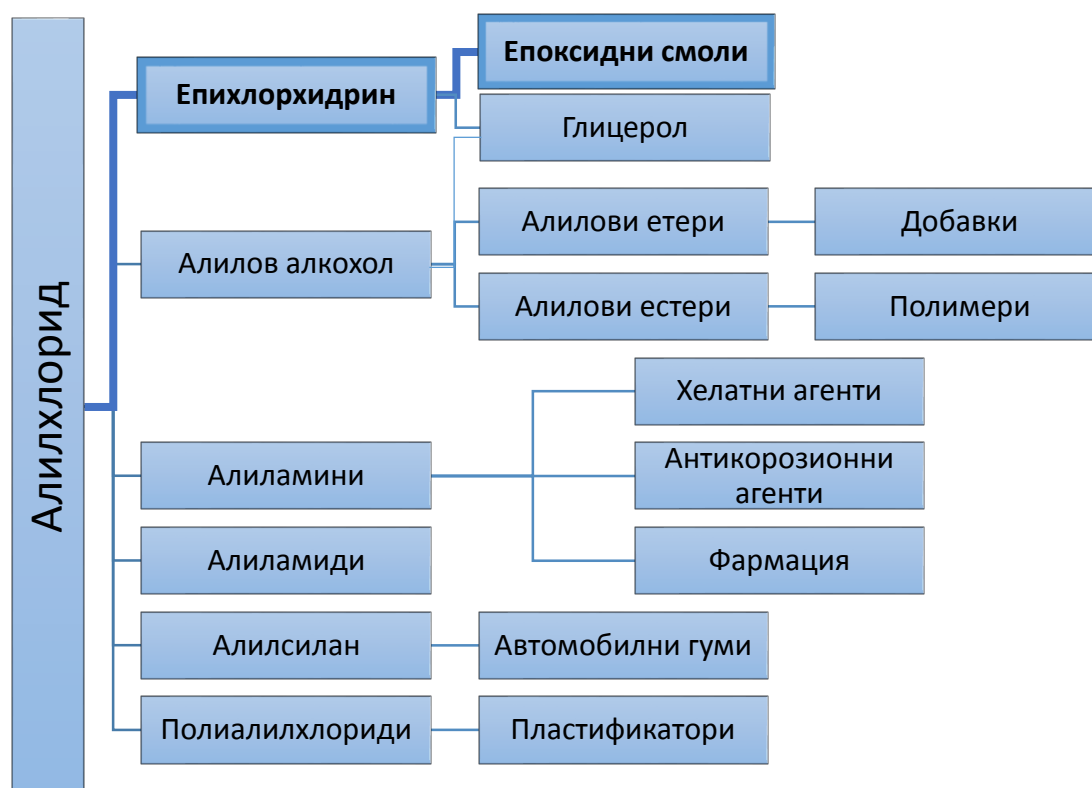
1. Въведение

Хлорорганичните продукти представляват голяма част от съвременния промишлен синтез. Много от тях притежават физични и химични свойства, осигуряващи им приложение в различни области. Хлорометаните, например, се ползват като хладилни агенти, упойващи вещества, екстрахиращи агенти, прекурсори в производството на тефлонови покрития и др. Винилхлоридът е изходна суровина за производството на поливинилхлорид (PVC), който от своя страна е предпочитан материал в множество съвременни индустрии. Поради своята висока реакционна способност, хлорорганичните продукти откриват пътя за синтез на множество съединения с приложение в промишлеността и бита. [1]



3-хлоро-1-пропен (алилхлорид)

Едно от най-ценните хлоропроизводни е 3-хлор-1-пропен, известен също и с тривиалното наименование *алилхлорид* (от гр. *allium* – чесън), тъй като вдишването му води до поява на чеснов дъх. Като представител на олефините, алилхлоридът притежава много висока реакционна способност, дължаща се на ненаситения му характер. Освен това, хлорният атом в структурата му е лабилен и лесно може да бъде заместен с други групи. Комбинираната реакционна способност прави алилхлорида ценно изходно съединение за множество синтези (Фиг. 1).



Фиг. 1. Синтетични приложения на алилхлорид.

До скоро, голяма част от произведеният алилхлорид се е използвал за производство на синтетичен глицерин от епихлорхидрин. По настоящем, тази схема почти не се прилага, тъй като глицеринът се получава като страничен продукт в производството на биодизел със задоволително качество. Синтезът на глицерин от епихлорхидрин се извършва в много малък мащаб, тъй като се търси единствено за приложения, които изискват много висока степен на чистота, например във фармацията. През последните години дори се наблюдава „обръщане“ на процеса – разработена е технология за хлориране на глицерин до епихлорхидрин. [2]

Съвременната химическа промишленост използва около 90% от получения алилхлорид като прекурсор на епихлорхидрин, който от своя страна се използва като изходно вещество за синтез на епоксидни смоли. [3]

Тенденцията в световен мащаб е към увеличаване на количествата произвеждан алилхлорид. В Табл. 1 са посочени най-големите производители на алилхлорид. Точни числени данни не са достъпни за момента, но годишно се произвеждат над 1 млн. тона алилхлорид. [4] [5]

Табл. 1

Компания	Местонахождение
The Dow Chemical Company	САЩ (Тексас), Германия
Shell Chemical Co.	Холандия, САЩ (Луизиана)
Solvay & Cie	Франция, Германия
Kashima Chemical	Япония
Chinese National Technical Import	Китай
Daiso	Япония

Пионери в промишления синтез на алилхлорид са Shell Chemical, които първи разработват технологията за високотемпературно хлориране на пропилен в газова фаза и през 1945 г. изграждат първата инсталация. Dow Chemical, Solvay и Kashima Chemical разработват технологията независимо и също започват производството.

Огромното търсене налага увеличаване на производствените мощности и оптимизация на съществуващите производства. Основните стремежи при проектирането и оптимизацията са получаването на максимален добив на алилхлорид, и понижаване на разходите за пречистване чрез ограничаване на количеството получени примеси.

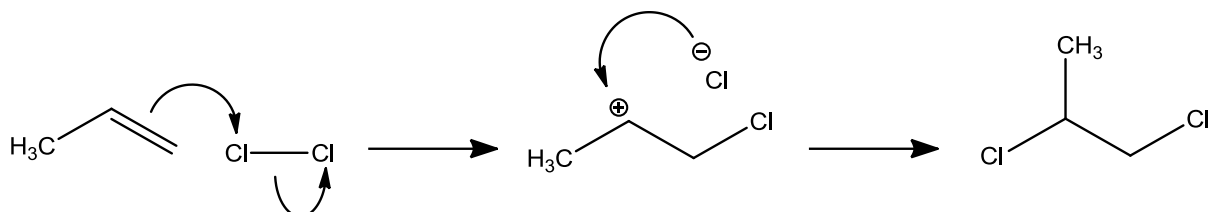
2. Методи за получаване на алилхлорид

За пръв път заместително хлориране в пропилен е наблюдавано през 1857, от химиците Cahours и Hofmann, при реакцията на алилов алкохол с фосфорен хлорид, но методът не намира промишлено приложение. [6]

2.1. Хлориране на пропилен в хомогенна среда

Най-разпространеният метод за синтез на алилхлорид в промишлени количества е чрез смесване на газообразен пропилен и хлор при високи температури (250-500°C) и атмосферно налягане. [7] Хлорирането на ненаситени въглеводороди принципно протича в две конкурентни направления – присъединяване към двойната връзка и заместване на водороден атом. Конкуренцията между двете реакции, при зададени реакционни условия, определя състава на крайния продукт.

При ниски температури (под 200 °C), преобладава присъединителната реакция, която е типична за двойната връзка, поради което този вид хлориране се нарича „нормално хлориране“ [8]. Механизмът, по който протича, е електрофилно присъединяване, и се състои от два етапа:



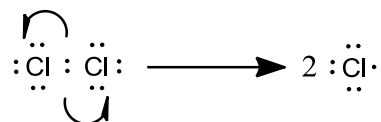
В първия етап, повишената електронна плътност при двойната връзка поляризира молекулата на хлора и индуцира частичен положителен заряд при по-близкия атом. Следва отдаване на електронната двойка от π -връзката, образуване на нова въглерод-хлор връзка и разкъсване на хлорната молекула. При това се образуват карбокатион и хлориден анион. Следва нуклеофилна атака от страна на хлоридния йон, който се присъединява към карбокатиона, образувайки 1,2-дихлорпропан. Скоростоопределящ етап е разкъсването на двойната връзка и присъединяването на първия хлорен атом. [9]

При повишаване на температурата на реакционната смес над 250°C се наблюдава значително понижаване добива на 1,2-дихлорпропан, а преобладаващият продукт става алилхлоридът, получен чрез заместване на водороден атом от метиловата група. Тъй като тази реакция не е типична за олефините, този вид хлориране се нарича „анормално“ или „термично хлориране“. Важно е да се отбележи, че при повишаване на температурата, този тип реакция се среща при всички олефини, дори етилен, при който липсва странична верига. Температурната граница, над която заместителната реакция започва да преобладава над присъединителната, е известна като „критична температура на хлориране“ и има тенденцията да намалява с увеличаване дължината на въглеводородната верига при мононенаситени въглеводороди. За пропилен, критичната температура варира в границите 200-350°C, в зависимост от останалите реакционни условия. [10]

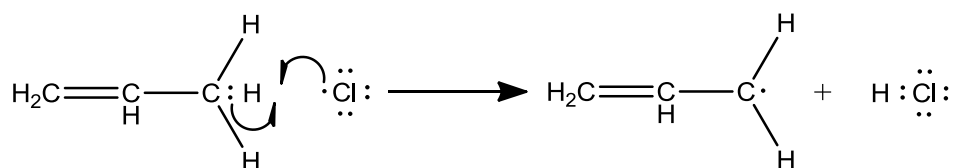
Причина за получаването на различния продукт е съвсем различният механизъм, по който протича хлорирането при високи температури. При температури над критичната, преобладаващият механизъм е радикалово заместване.

Както при всяка реакция, протичаща по верижно-радикалов механизъм, то и при заместителното халогениране на пропена, могат да се разграничат три стадия. [11]

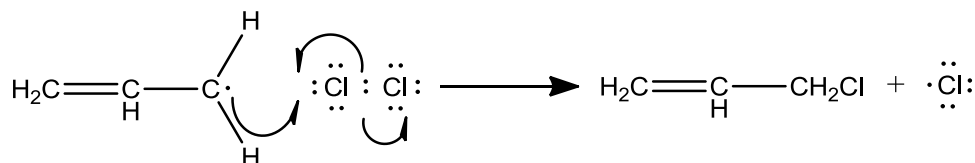
Инициране – високата температура води до хомолитично разкъсване на връзката в молекулата на хлор, при което се образуват два свободни хлорни радикала:



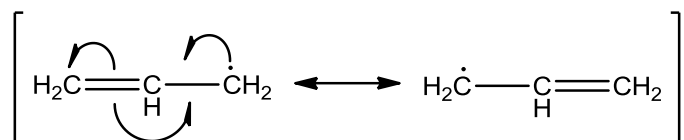
Развитие на веригата – Образувалите се в първия стадий хлорни радикали са нестабилни и много реакционоспособни. В стремежа си да запълни октета си, хлорният радикал откъсва протон от метиловата група на пропилен, което води до образуването на алилов радикал:



Алиловият радикал, от своя страна, също се стреми да запълни октета при въглеродния атом, при което откъсва хлорен атом от молекула хлор. Образуват се молекула алилхлорид и нов хлорен радикал:

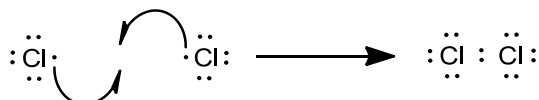


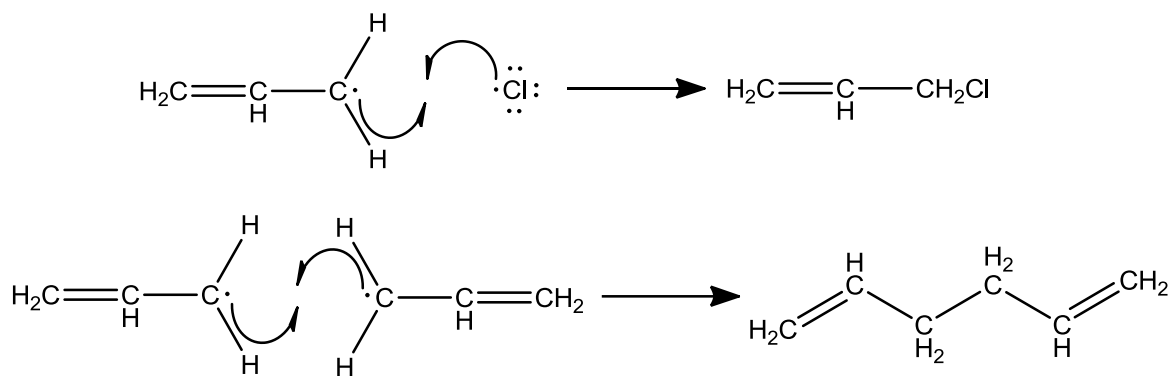
Трябва да се спомене, че е възможно откъсването на протон да се извърши и при някой от въглеродните атоми, участващи в двойната връзка, но това се случва по-рядко. Причина за това е относителната стабилност на образуваният се радикал. В случая, в който се откъсва протон от метиловата група, образуваният алилов радикал е резонансно стабилизиран чрез образуването на две симетрични структури. Тъй като двете структури са идентични, хлорирането на коя да е от тях води до образуването на алилхлорид.



Тъй като в процеса на образуване на алилхлорид, хлорният радикал се регенерира, процесът продължава, и се казва, че веригата се „развива“.

Затваряне на веригата – при срещата на два свободни радикала и свързването им, се казва, че веригата се „затваря“, тъй като не се образува нов радикал, който да продължи процеса. Възможни са следните случаи:





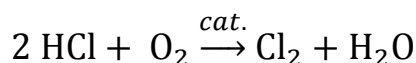
Причина за прекъсване на веригата могат да бъдат и различни примеси в реакционната смес, които могат да образуват по-стабилни радикали, например феноли, серни съединения и най-вече кислород. Основно преимущество на този механизъм е, че не се използва катализатор.

2.2. Каталитично хлориране на пропилен в хетерогенна среда

Хлорирането на пропилен с хлороводород, също известно като *оксихлориране*, протича в присъствие на кислород и катализатори Pd [12], V, Te [13], Cu, Li [14], Mn, техни хлориди или оксиди, както и различни комбинации от последните. [15] Тъй като катализаторите се внасят в системата, нанесени върху инертни носители (например силикагел), този вид хлориране се провежда в хетерогенна среда. Съществуват разновидности на процеса, при които се изхожда от пропан, но основно оксихлорирането се провежда с пропен. [3]

Предполага се, че процесът протича на два етапа:

Окисление – хлороводородът се окислява от кислород, като се отделят вода и елементарен хлор. Ролята на катализаторите е да ускорят процеса на окисление.

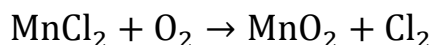


Хлориране на пропилена – Необходимата температура за процеса на хлориране е значително по-ниска – около 250°C.

Разновидност на процеса използва MnO₂ като катализатор и носител на кислород. [4] Реакцията на окисление на хлора протича по следния механизъм:



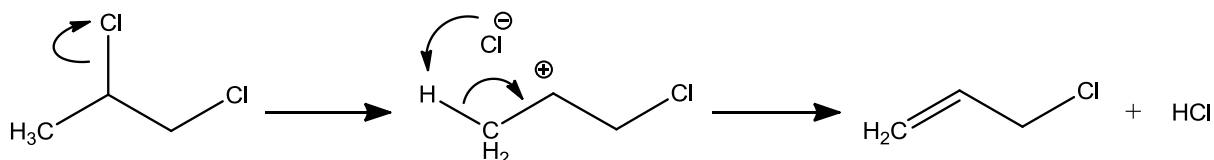
Възстановяването на катализатора се извършва чрез третиране с кислород в отделен реактор:



2.3. Дехидрохлориране на 1,2-дихлоропропан

Дехидрохлорирането на 1,2-дихлоропропан, продукт на присъединителното хлориране на пропилен, също води до получаване на алилхлорид. Процесът се провежда при високи температури (500-600°C) и е известен също като термично дехидрохлориране, или *крекинг*. [5]

Дехидрохлорирането при високи температури протича като мономолекулно елиминиране (E1), по следния механизъм [16]:



Високата температура причинява хетеролитично разкъсване на връзката въглерод-хлор на втора позиция, при което хлорният атом напуска с двата електрона от връзката – образуват се хлориден анион и вторичен карбокатион. Хлоридният анион откъсва протон от метиловата група, като електронната двойка от връзката въглерод-водород се преразпределя между двата въглеродни атома, образувайки π -връзка.

Процесът може да се провежда и в присъствието на катализатори, обикновено съдържащи алуминий. [17] [18]

3. Технологични особености на производството на алилхлорид

3.1. Сравнение между различните технологии

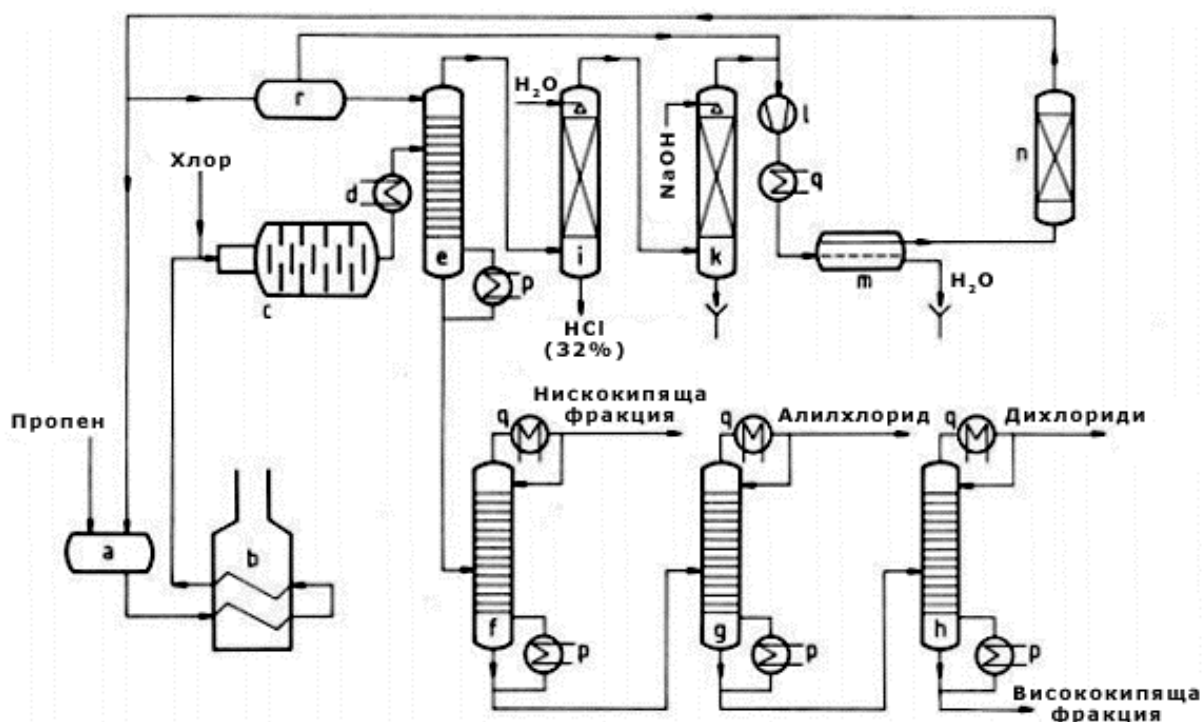
Методите за получаване на алилхлорид се различават не само по механизмите, по които протичат, но и по особеностите на процеса в промишлен мащаб. В Табл. 2 е направено сравнение между характеристиките на трите метода и относителната цена на единица продукция (оптималният параметър е в удебелен шрифт). [4] [5]

Табл. 2

Параметри	Термично хлориране (хомогенна среда)	Оксихлориране (хетерогенна среда)	Дехидрохлориране
Температура	300-550°C (оптимална - 500°C)	300-500°C	500-600°C
Изходни суровини	пропилен хлор	пропилен/пропан хлороводород кислород 2-хлоропропен	1,2-дихлорпропан
Катализатор	не се използва	задължителен	не е задължителен
Селективност (алилхлорид)	75-85%	70-80%	55%
Странични продукти	основно 1,2-дихлорпропан	2-хлоропропен	монохлоропропени
Пречистване на основния продукт	сравнително лесно	усложнено	усложнено
Цена на реагентите	сравнително ниска	ниска	ниска
Цена на продукта	ниска	висока	висока

Технологията за високотемпературно хлориране на пропилен в хомогенна среда остава предпочитана, тъй като предлага висока селективност, не е нужно използването на катализатор, а пречистването на крайния продукт се извършва сравнително лесно. Разходите за подгряване и поддържане на висока температура се компенсират от преимуществата на технологията, поради което цената на крайния продукт е ниска.

В световен мащаб, предпочитаната технология за синтез на алилхлорид е чрез високотемпературно хлориране на пропилен в хомогенна фаза, поради изброените по-горе преимущества. На Фиг. 2 е показана принципна схема на производствена линия за синтез на алилхлорид чрез термично хлориране. [4]



а) Резервоар за съхранение на течен пропилен; б) Изпарител и подгревател за пропилен; в) Реактор; г) Охладител; д) Префракционатор; е) Колона за нискокипяща фракция; ж) Колона за пречистване на алилхлорид; з) Колона за дихлоропропен; и) Абсорбер за HCl; к) Скрубер-неутрализатор; л) Компресор; м) Декантер за отделяне на водата; н) Сушител на пропилен; о) Изпарители; п) Кондензатори; р) Съд за съхранение на охладения пропилен

Пропиленът се изтегля от резервоар (а) и се подава към преднагревателя (b), където се изпарява и подгрява до 350-400°C, след което се смесва заедно с потока хлор на вход на реактора (с) в определена пропорция. Тъй като реакцията е екзотермична, при пълното превръщане на хлора, температурата в реактора се повишава до оптималната (500-510°C). Изходящите газове се охлаждат в (d) и се подават към префракционер (е) за предварително разделяне. На върха на (е) се поддържат -40°C чрез подаване на течен пропилен, като при тези условия хлорираните продукти кондензират напълно и се отделят от долната част на колоната, а газовете продължават за очистка от HCl.

Потокът, напускащ дъното на префракционера, представлява смес от хлорираните продукти на реакцията – около 80% алилхлорид ($T_k = 44,8^\circ\text{C}$), 16% дихлориди (основно 1,2-дихлоропропан ($T_k = 96,6^\circ\text{C}$)), 3% 2-хлоропропен ($T_k = 22,5^\circ\text{C}$) и 1% 1,2,3-трихлоропропан ($T_k = 156,15^\circ\text{C}$). Тази смес се разделя чрез дестилация в колоните (f, g, h) - от върха на (f) се отделя нискокипящият 2-хлоропропен, от върха на (g) се отделя алилхлоридът, а от (h) – 1,2-дихлоропропан. Долният продукт на колоната (h) представлява смес от висококипящи висши хлориди. Огромно преимущество на технологията е, че получените продукти на изход от реактора имат сравнително големи разлики в температурата на кипене спрямо алилхлорид, което значително улеснява разделянето. За сравнение, получените при дехидрохлориране на 1,2-дихлоропропан примеси от пропилхлорид и i-пропилхлорид, са с температури на кипене 46,0°C и 35,5°C, съответно. Чистотата на алилхлорид с търговско качество, обикновено е около 99,5%.

Очистката на газовете, отделени от върха на префракционера, се извършва чрез първоначална абсорбция на хлороводорода с вода в абсорбционна колона (i), като отделената от дъното солна киселина е с търговско качество. Останалите следи от HCl се неутрализират с разтвор на NaOH в скрубера (h), след което газовата смес, съдържаща пропилен и водна пара, се сгъстява в компресор (l), кондензира в топлообменника (q) и се подава в декантер за отделяне на водата. Горният слой пропилен се прекарва през сушител (n) за пълно отделяне на водата и се подава към междинен резервоар (r) за повторно използване в цъкъла.

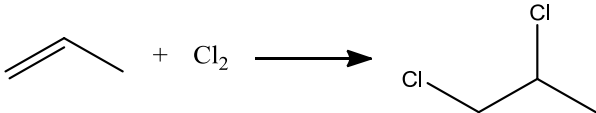
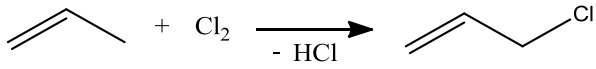
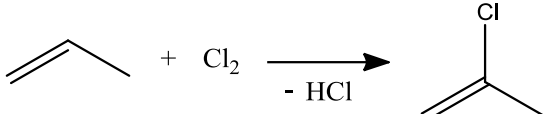
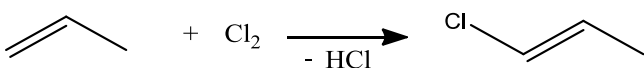
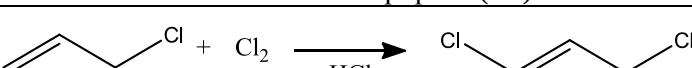
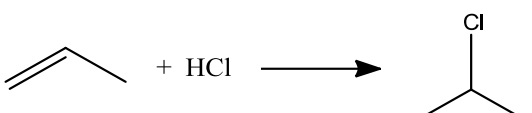
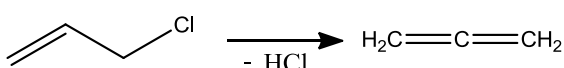
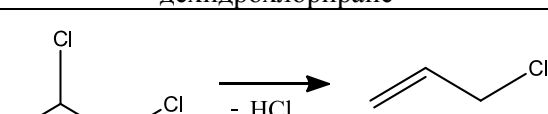
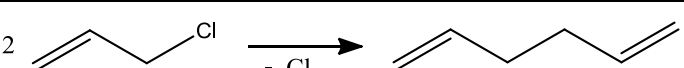
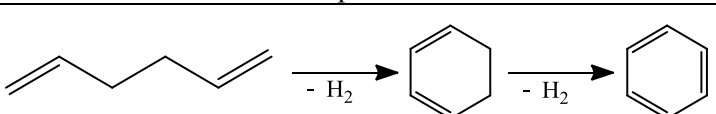
3.3. Процеси, протичащи в реактора

Синтезът на алилхлорид се извършва по разгледания в т. 2.1, верижно-радикалов механизъм, но паралелно с него протичат и странични реакции, в резултат на което се получават останалите продукти. [5]

Основната конкурентна реакция е присъединителното хлориране на пропена до получаване на 1,2-дихлоропропан, но при повишаване на температурата, конкуренцията се измества в полза на заместителното хлориране. Също така, при по-високи температури (500-600°C), 1,2-дихлоропропан подлежи на дехидрохалогениране (виж т. 2.3) до алилхлорид. [19] Както бе отбелязано в т. 2.1, затварянето на веригата може да бъде и в резултат на комбинирането на два алилови радикала, известно като *димеризация*, при което се образува 1,5-хексадиен, който при температури над 500°C циклизира и се дехидрогенира до бензен. [20] [21] Освен това, полученият алилхлорид може да подлежи на последващо хлориране до образуване на различни наситени и ненаситени хлориди в минимални количества. [22] При по-високи температури протичат процеси на пиролиза и термична деструкция на продуктите, до образуване на висококипящи катрани и сажди. [23]

В Табл. 3 са посочени най-характерните реакции, температурните интервали, в които протичат, както и топлинните ефекти на някои от тях. [24] [25]

Таблица 3

Температура	Реакция	ΔH_{298}^0 [kJ/mol]
до 250°C е главна реакция	 присъединително хлориране	-184,78
250 - 500°C	 заместително хлориране (C3)	-112,29
	 заместително хлориране (C2)	-121,51
	 заместително хлориране (C1)	-
	 последователно заместително хлориране	-213,69
	 хидрохлориране	-69,14
над 500°C	 дехидрохлориране	-
	 дехидрохлориране	-
	 димеризация	-
	 циклизация и дехидрогениране	-

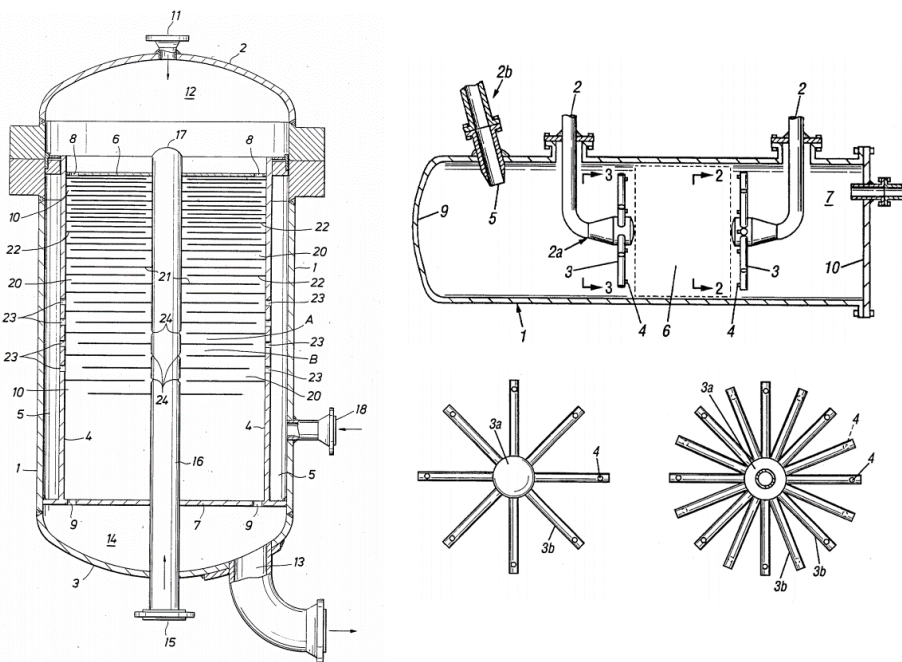
3.4. Характеристики на реактора

Протичането на голям брой странични реакции, изисква поддържането на строг технологичен режим в реактора, за да се осигури преференциалното получаване на алилхлорид.

Основната цел при дизайна на реактор за синтез на алилхлорид е постигането на максимална степен на смесване на двата потока реагенти – пропилен и хлор, при това възможно най-бързо. Причина за това е, че при непълното смесване, част от хлора остава непрореагирала и се наблюдава повторно хлориране на получения алилхлорид до 1,3-дихлоропропен. От голямо значение е и конструкцията да е предвидена по такъв начин, че да се предотврати образуването на застойни зони.

Друго съображение, при подбора на конструкция за бъдещия реактор е поддържането на температурния режим, като се има предвид значителното количество топлина, отделено при реакциите на хлориране. Оптимални добиви могат да се очакват, когато реакцията се води при изотермичен режим, но поради споменатия екзотермичен ефект на реакциите, реализирането на този режим е усложнено и икономически неизгодно. Вместо това се практикува провеждането на реакцията в адиабатичен режим, чрез използване на подходяща изолация за реактора. При достигане на стационарен режим, отделяната топлина поддържа необходимата температура в реактора. [5]

Най-често използваният тип реактор за синтез на алилхлорид е тръбен, поради големите стойности на отношението на повърхността към обема, което улеснява поддържането на температурния режим, а също така и поради възможността лесно да се конструират реактори с големи размери от такъв тип. За подобряване на смесването, на входа на реактора се използва подходящ смесител, а в обема му могат да се вградят решетки или разпределителни тарелки. [4] Експерименти също така са извършвани и с различни други конструкции на реактори, например сферичен [26], многостепенен (Фиг. 3, ляво) [27], или от циклонов тип (Фиг. 3, дясно) [28].



Фиг. 3 Реактори за синтез на алилхлорид.

3.5. Влияние на работните параметри върху добива на алилхлорид

От технологична гледна точка, най-голям ефект върху селективността на процеса имат температурата в реактора и молното съотношение пропилен/хлор. [5]

Температура – Оптимални добиви на алилхлорид могат да се получат при температури **450-510°C**, но при по-високи температури, започват да протичат процеси на пиролиза и термична деструкция, поради което добивът намалява, а образуването на катрани и сажди води до коксуване на реактора.

На практика, температурата на смесване при входа на реактора се поддържа над **300°C**, чрез предварително подгриване на пропилен. Входният поток на хлор не се нагрява до повече от **50°C**, тъй като при по-високи температури се изисква използването на специални материали, което оскъпява апаратурата. Съотношението на молните разходи пропилен/хлор и температурата на подгриване се подбират по такъв начин, че температурата в реактора да е в оптималните граници.

Молно отношение пропилен/хлор – На практика се работи с излишък на пропилен, тъй като с повишаване на разхода му, селективността на процеса към алилхлорид нараства. Обикновено стойността на отношението пропилен/хлор е в границите от **2:1 до 5:1**, като стремежът е да се намери оптималният баланс, така че да се намалят разходите за рециркулация на пропилен, а добивът на алилхлорид да е максимален.

Излишъкът на пропилен има и друга роля – благодарение на високия си топлинен капацитет, той поема отделената реакционна топлина и спомага за поддържането на температурата в оптималните граници. [29]

Времепрестой – Установено е, че времепрестоят на реакционната смес в реактора не оказва влияние върху селективността на процеса. Минималният необходим времепрестой е такъв, че на изход на реактора да няма наличие на непрореагирал хлор. От друга страна, поради екзотермичния характер на реакциите, е добре реакционната смес да напуска реактора възможно най-бързо, за да се избегне акумулирането на големи количества топлина (образуване на т.нар. „гореща зона“), което благоприятства пиролизата и разпадането на продуктите. Оптималният времепрестой варира в границите **1 – 4 s**. [4] [5]

Налягане – Не е установено значително влияние на налягането върху процеса. Тъй като повечето реакции, и най-вече главната, протичат без промяна на броя молекули, промяната в налягането вътре в реактора е незначителна и може да се каже, че процесът се води в изобарен режим. Типичните стойности на налягането в промишлени реактори варират в границите **0,7 – 2,4 bar**. [5]

Чистота на изходните вещества – От особено значение е реагентите да бъдат максимално чисти. Органичните примеси в пропилен (особено пропан), водят до загуби на хлор, поради образуване на нежелани странични продукти, поради което се използва пропилен за полимеризация, с чистота **над 99,5%**. При ниски температури, наличието на кислород инхибира хлорирането на пропилен. Съдържанието на вода също трябва да е възможно най-ниско, за да се избегне корозията на апаратурата (образуване на солна киселина с отделения HCl). [4]

4. Изводи от литературния обзор и цели на дипломната работа

От направеният анализ на литературните източници се забелязва, че повечето научни трудове, изследващи химичните реакции, протичащи при хлорирането на пропилен, датират в интервала 1940-1960. Почти всички такива изследвания са извършени от сътрудници на промишлените гиганти в производството на алилхлорд, през периода на развитие на технологията (виж. т.1.).

Тъй като кинетиката и механизмите на основните реакции са установени и добре изучени (виж т. 2.), съвременните насоки са към оптимизация на технологията. Повечето трудности в областта са главно от инженерно естество и са свързани с конструкцията на реактора, управлението на процеса, минимизиране на загубите и понижаване себестойността на продукцията.

Типът промишлен реактор, както и специфичната му конструкция, се явяват ключови за целия технологичен режим, тъй като именно те определят добива на алилхлорид и съдържанието на примеси в него. Това от своя страна определя натоварването на останалите звена нататък в инсталацията – дестилационните колони, рециркулационната система за пропилен, скрубери и топлообменниците. Очевидно, всяка една оптимизация на технологичната схема, следва да започне чрез оптимизация на реактора.

С оглед на това, са поставени следните цели на дипломната работа:

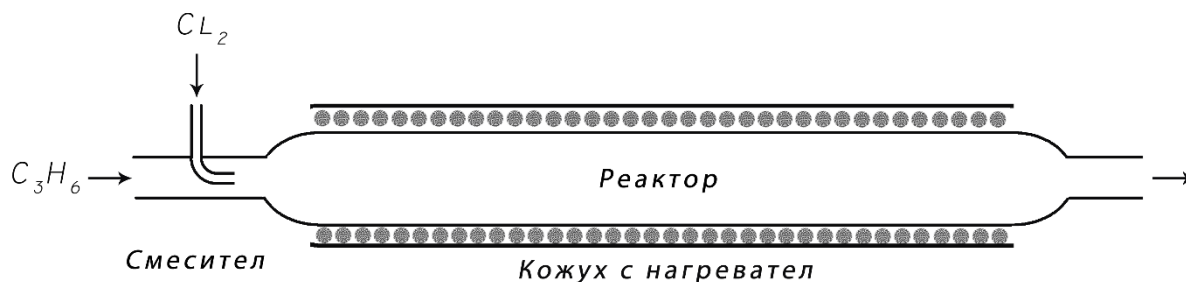
1. Създаване на модел, който позволява симулирането на флуидната динамика, топлообмена и кинетиката на реакциите при хлорирането на пропилен в хомогенна среда.
2. Валидация на модела, чрез сравняване на получените резултати с известни експериментални данни.
3. Установяване на частното влияние на отделните параметри върху процеса.

5. Създаване на модела

5.1. Практическа основа на модела

За отправна точка на модела са използвани изследванията върху кинетиката на термичното хлориране на пропилен в хомогенна среда, проведени от Чаушев [30]. Изследванията са извършени при фиксирано молно съотношение на хлор към пропилен 1:5 и времепрестой в границите 1-5 s. Установена е зависимостта на добива на алилхлорид от температурата на смесване в границите 280-440°C и са идентифицирани кинетичните параметри на процеса.

Експериментите са проведени в лабораторен реактор от тръбен тип, изработен от кварцово стъкло (Фиг. 4).



Фиг. 4 Схема на лабораторен реактор за високотемпературно хлориране на пропилен

Реакторът е снабден с кожух, в който е поставен регулируем електрически нагревател, с цел да се намалят максимално топлинните загуби през стената на реактора, за да се провежда процесът в адиабатичен режим. На вход на реактора има смесител тип „тръба в тръба“, в който се смесват потоците от хлор и пропилен, и термодвойка за следене на температурата на смесване. По оста на реактора също така са разположени 5 броя термодвойки на равни разстояния, за отчитане на повишението на температурата, вследствие на топлинния ефект на реакциите. Диаметърът на реактора е 0,02 m, а дължината му е 0,5 m. Диаметърът на външната тръба на смесителя е 0,01 m, а на вътрешната 0,002 m.

Газовете се съхраняват в бутилки под налягане и дебитът им се регулира чрез вентили и реометри. Пропиленът се подгръва чрез пропускане през преднагревател, а хлорът се подава при стайна температура. Реакционната смес, след напускане на реактора, преминава през два хладника за разделяне, а остатъчният газ барботира през съд с разтвор на основа, за неутрализиране на HCl.

Експериментите са извършени по следния начин: Реакторът предварително се темперира до работна температура, чрез пропускане на предварително подгрят пропилен. При установяване на температурен профил в реактора, започва подаването на хлор и чрез показанията на термодвойките се следи за установяването на стационарния режим на процеса (отнема около 5 min). При този режим започва събирането на течна фаза от хладниците, която представлява смес от алилхлорид и продукти на страничните реакции.

Анализът на състава на фракцията е извършен чрез газохроматограф Perkin Elmer, като се следи за концентрациите на 3-хлоропропен (алилхлорид), 1,2-дихлоропропан, 2-хлоропропен, 1,3-дихлоропропан и cis-/trans- 1,3-дихлоропропен.

Получените данни са използвани за създаването на модел на процеса, в който реакторът е опростен до линеен и са отчетени само две реакции – заместителното и присъединителното хлориране. Това е направено с цел да се опрости изчислителният алгоритъм, тъй като наличната по времето на изследването изчислителна техника е била с доста по-ограничени възможности от съвременната. Въпреки опростяванията, изчисленията чрез модела добиви са близки до реално получените.

В настоящата дипломна работа е построен нов виртуален модел на реактора, с примерна геометрия, включваща смесителя, и с отчитане на реакциите на пиролиза и деструкция на алилхлорида.

5.2. Съображения при избора на софтуер

Съществуват различни софтуерни пакети, които позволяват симулирането на цели технологични линии, и по този начин премахват нуждата от провеждането на тежки, скъпоструващи и времеотнемащи експерименти. Такива софтуери са *Aspen* [31] и *ChemCAD* [32], но недостатък при тях е невъзможността да се наблюдава картината вътре в самият апарат, което ги прави неподходящи за конструктивни анализи. За тази цел е нужен по-задълбочен анализ, отчитащ флуидната динамика и преносните процеси във вътрешността на апарата.

Напредъкът в областта на флуидните, или т.нар. *CFD (Computational Fluid Dynamics)* симулации, позволява провеждането именно на такива анализи, като по този начин отваря множество перспективи в областта на аеродинамиката, проектирането на климатични системи за отопление и вентилация, и в химическата промишленост. Налични са различни софтуери, които могат да извършват такива симулации, като най-често използваните са *ANSYS* [33] и *COMSOL* [34]. За създаването на модела в дипломната работа е използвана системата *CFX* на *ANSYS 16.0*.

5.3. Диференциални уравнения, описващи процеса

Първата стъпка при изграждането на един модел е да се анализират процесите, които протичат и да се опишат математически. Процесите в химичните реактори са често сложни, но могат да бъдат представени като комбинация от елементарни преносни процеси – пренос на импулс, енергия и маса. Всеки от тези процеси се описва чрез математични зависимости, съвместно с известните физични принципи за запазване на масата и енергията. Математическите зависимости, описващи процесите, образуват система частни диференциални уравнения, известна като *уравнения на Navier-Stokes*:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{U}) &= 0 \\ \frac{\partial(\rho \vec{U})}{\partial x} + \nabla(\rho \vec{U} \times \vec{U}) &= -\nabla p + \nabla \tau + S_M \\ \frac{\partial(\rho h)}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{U} h) &= \nabla(\lambda \nabla(T)) + \nabla(\vec{U} \tau) + S_E\end{aligned}$$

Първото уравнение е уравнението на непрекъснатостта, гласящо, че във всяка от разглежданите точки, потокът е непрекъснат. Второто и третото уравнение описват, съответно, преноса на импулс и енергия. Членовете S_M и S_E отчитат промяната на импулса и енергията, дължаща се на външно влияние или вследствие на химична реакция в обема. Енталпията се изчислява чрез топлинния капацитет при постоянно налягане:

$$dh = c_p dT$$

Съставът на флуидния поток и концентрационните полета в него се описват чрез уравнението за масопреноса:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{U}) = \nabla(\rho D \nabla(\vec{U})) + S_m$$

S_m в случая отчита източниците на маса, вследствие на химични реакции. За скоростните константи на реакциите се счита, че се подчиняват на закона на Arrhenius:

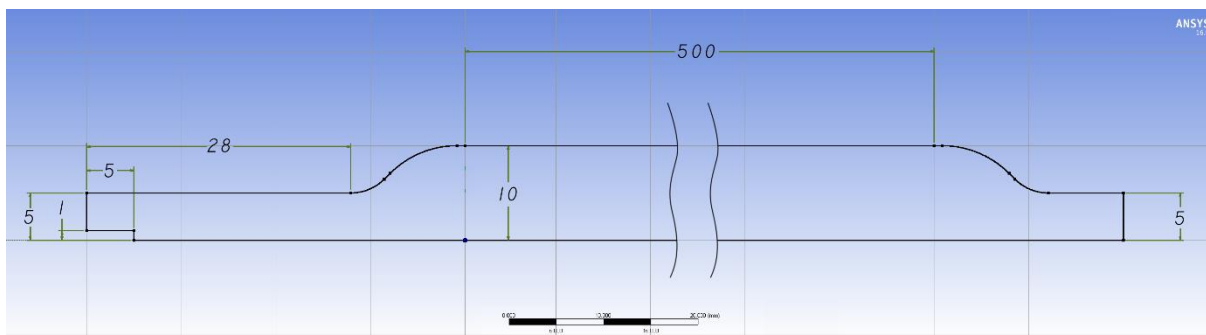
$$k_i = A_i e^{-\frac{E_{a_i}}{RT}}$$

Получената система уравнения няма общо аналитично решение. В някои по-прости случаи, могат да бъдат изведени аналитични решения, но в повечето случаи това или е невъзможно или твърде сложно, за да представлява интерес. Решения на уравненията се получават по изчислителен път. В ANSYS CFX, решението се извършва по метода на крайните обеми – изследваният обем се разделя на мрежа от елементарни обеми с краен размер и стойностите на величините се установяват по итеративен път. [35]

5.4. Геометричен модел и елементна мрежа

Първата стъпка при изграждането на модела на реактора е дефинирането на геометрията му. От интерес са процесите, протичащи в реактора и смесителя, затова изследваната област включва само обема, ограничен от вътрешните стени на корпусите им. Самите корпуси не са включени в геометричния модел.

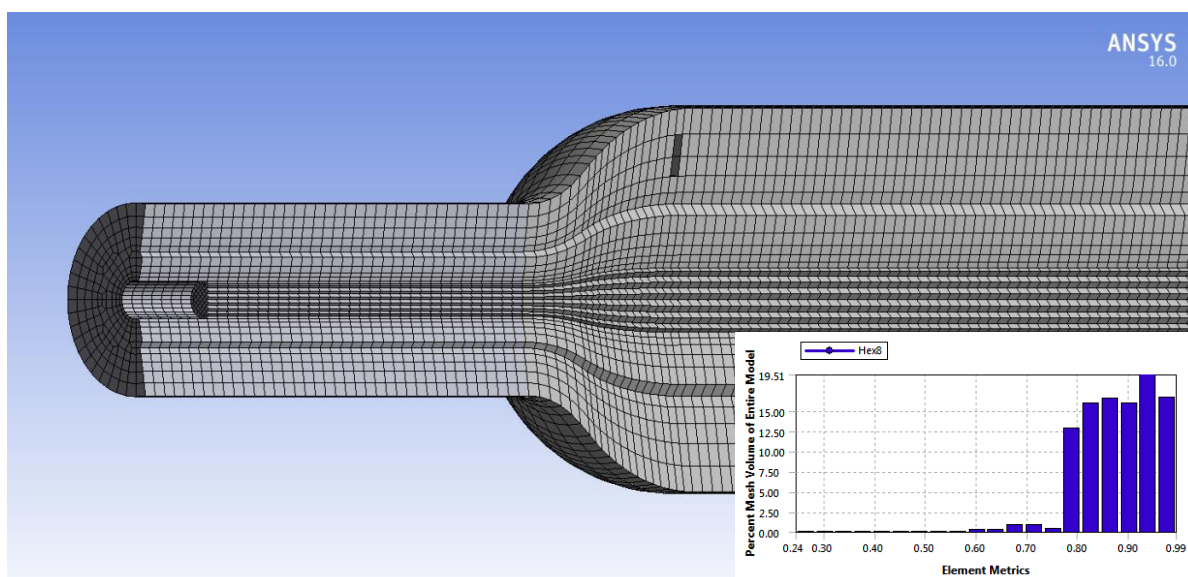
Построяването на геометрията започва с изчертаване на профила на реактора (Фиг. 5) в модул *Design Modeler*. От смесителя е изчертана само частта около входа на потока хлор. Използвани са размерите от изследването на Чаушев (виж. т. 5.1.). При завъртане на получения профил около централната ос (операция *Revolve*), се получава вътрешният обем на реактора.



Фиг. 5. Геометричен профил на реактора.

Следва омрежване на получения обем в модул *Meshing*. Принципно, решението се улеснява, ако елементната мрежа следва посоката на течението. В случая, движението се извършва само в едно направление и използването на елементи с призматична форма е за предпочитане пред класическите елементи с тетраедрична форма, тъй като се получава структурирана мрежа с по-малък брой елементи.

Максималният размер на ръб в елемента е зададен до 2 mm, което предотвратява наличието на несъразмерни елементи. Омрежването е зададено с висока точност около кривините и тесните участъци. Тъй като входа за хлор (в ляво на Фиг. 6) е значително по-тесен от останалите участъци, за него е зададена допълнителна степен на точност, за да се обхване правилно от елементите. Като резултат, може да се види, че размерът на обемите по оста на реактора е по-малък от останалите, което повишава точността в областта. От графиката, показваща относителното качество на елементите (липса на разкривявания, отношение на дължините), може да се види, че почти всички са с оценка над 0,8, което е повече от задоволително.



Фиг. 6. Елементна мрежа при входа на реактора и качествена оценка на мрежата.

5.5. Дефиниране на реакциите и веществата, участващи в тях

В модела различните съединения, участващи в реакциите, са въведени като прости вещества. Моделирани са само реакциите, чиито продукти се получават в значителни количества, и реакциите на пиролиза и разпадане. В Табл. 4 са изброени веществата, имената, с които са въведени в модела, структурните им формули и молекулната им маса:

Таблица 4

Име	Име в модела	Структурна формула	Молекулна маса, kg kmol^{-1}
Пропилен (1-пропен)	C3H6		42,08
Хлор	Cl2	Cl—Cl	70,90
Хлороводород	HCl	H—Cl	36,45
Алилхлорид (3-хлоропропен)	P1 3-Cl-Propene		76,53
1,2-дихлоропропан	P2 1,2-diCl-Propane		112,98
2-хлоропропен	P3 2-Cl-Propene		76,53
Пропадиен (1,2-пропа-диен)	Pp Propadiene	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	40,08
Молекулни фрагменти	Pd Fragments	-	76,53

Поведението на материалите се отчита в модела, като се въвеждат специфичните им свойства. За целите на изследването са нужни плътността, топлинният капацитет, динамичният вискозитет и топлопроводността. Техните стойности се използват при симулацията за решаване на уравненията на Navier-Stokes.

Тъй като в реактора има големи температурни градиенти, за постигане на висока степен на точност, в модела се отчита температурната зависимост на свойствата на веществата. В модул *CFX-Pre* са създадени потребителски функции, които се въвеждат в съответните полета за свойствата, и позволяват изчисляването на стойността при различна температура.

За плътността, зависимостта от температурата и налягането е изведена от уравнението за състоянието на идеалния газ:

$$\rho = \frac{p M}{R T}$$

Топлинният капацитет (c_p), динамичният вискозитет (μ) и коефициентът на топлопроводност (λ) са зададени като полиноми, чиито коефициенти са изведени по регресионен път [36]:

$$c_p = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

$$\mu = b_1 + b_2 T + b_3 T^2$$

$$\lambda = e_1 + e_2 T + e_3 T^2$$

Коефициентите a_i , b_i и e_i са различни за всяко съединение. Стойностите им, както и изразите, чрез които полиномите са въведени в модела, са дадени в Приложение 1.

Преобладаващите продукти са алилхлорид, 1,2-дихлоропропан и 2-хлоропропен, затова само техните реакции са взети предвид. Включени са и две допълнителни реакции, протичащи при висока температура – пиролиза и разпадане на алилхлорид. Пиролизата води до получаване на пропadiен, а деструкцията – до получаване на различни молекулни фрагменти и радикали, които по-нататък могат да образуват най-разнообразни продукти. В Табл. 5 са изброени реакциите, участващите вещества, предекспоненциалните множители (**A**) и активиращите енергии (**E_a**) на основните реакции [30], и на пиролизата и термичното разлагане [37].

Таблица 5

Име	Изходни вещества	Продукти	A, s ⁻¹	E _a , J/mol
Reaction 1 Main	C3H6 Cl2	P1 3-Cl-Propene HCl	3,95 x 10 ⁴	62 658
Reaction 2	C3H6 Cl2	P2 1,2-diClPropene	6,14 x 10 ²	49 014
Reaction 3	C3H6 Cl2	P3 2-Cl-Propene HCl	1,92 x 10 ²	51 154
Reaction 4 Pyrolysis	3-Cl-Propene	Pp Propadiene HCl	4,07 x 10 ¹⁰	206 400
Reaction 5 Destruction	3-Cl-Propene	Pd Fragments	5,75 x 10 ⁸	175 000

Тъй като процесът се провежда при излишък на пропилен, може да се приеме, че концентрацията му не се изменя значително в хода на реакциите и не участва в уравнението за скоростта. Дефиницията за скоростта на реакциите на хлориране има следния вид:

$$v_i = k_i [C_{Cl_2}]$$

При първото изследване в модела, целящо установяване на зависимостта на добива от температурата на смесване в интервала 250-500°C, се забелязва, че в първата половина на интервала има значително разминаване между изчислените и измерените стойности, което е коментирано при обсъждането на резултатите (виж. т. 6.1). За повишаване на точността е нужно да се отчете температурната зависимост на предекспоненциалния множител на скоростната константа, като за целта се използва разширеното уравнение на Arrhenius :

$$k_i = A(T) e^{-\frac{E_{a_i}}{RT}} = A_{o_i} T^{\alpha_i} e^{-\frac{E_{a_i}}{RT}}$$

, където A_o и α са независими от температурата константи за всяка реакция. [38] Положителна стойност на α , означава, че при повишаване на температурата, предекспоненциалният множител нараства и скоростта се увеличава значително, а отрицателна стойност – че скоростта намалява. От уравнението за скоростната константа е изведена следната зависимост, чрез която се намира стойността на A_o :

$$A(T) = A_{o_i} T^{\alpha_i}$$

$$A_{o_i} = \frac{A(T)}{T^{\alpha_i}}$$

Тъй като при температура на смесване 420°C, съвпадението между експерименталните резултати и изчисленията в модела е най-добро (Фиг. 8), може да считаме, че стойността на A е най-близка до реалната. При тези условия, експериментално установената температура в горещата зона на реактора, където протичат реакциите, е около 580°C. Стойностите на α са установени итеративно, като се има предвид, че скоростта на реакция 2 намалява с повишаване на температурата ($\alpha < 0$), а останалите реакции се ускоряват ($\alpha > 0$). Преизчислените стойности на A са посочени долу:

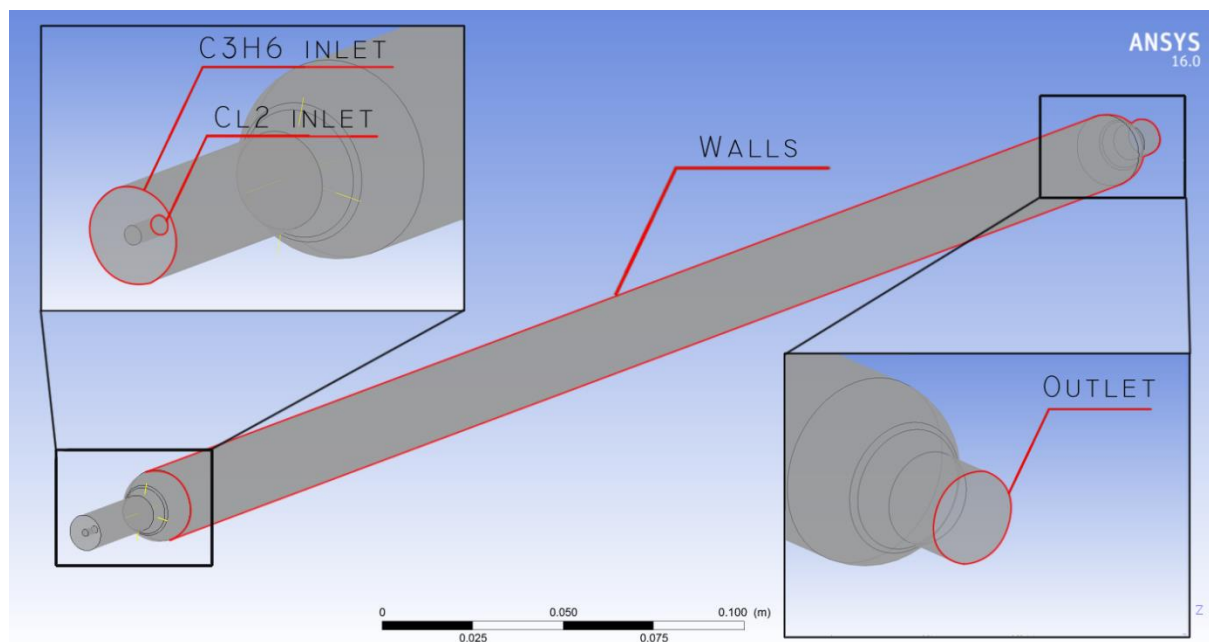
Таблица 6

Реакция	α	A (580°C), s ⁻¹	A_o , s ⁻¹ K ^{-α}
Reaction 1 Main	2,5	3,95 x 10 ⁴	1,86 x 10 ⁻³
Reaction 2	-0,9	6,14 x 10 ²	2,67 x 10 ⁵
Reaction 3	1	1,92 x 10 ²	2,25 x 10 ⁻¹
Reaction 4 Pyrolysis	2	4,07 x 10 ¹⁰	5,60 x 10 ⁴
Reaction 5 Destruction	2	5,75 x 10 ⁸	7,91 x 10 ²

Създаден е общ материал, представляващ реакционна смес с променлив състав. В дефиницията се избират въведените вече реакции, от които автоматично се извличат реагентите и продуктите, и се включват в състава на реакционната смес.

5.6. Гранични условия и входни параметри

За провеждане на изчислителната процедура е нужно да бъдат зададени подходящи гранични условия в изследвания обем. Ролята на адекватно зададените гранични условия е ключова за получаването на правилни и точни резултати от модела, затова е обърнато специално внимание, те да са максимално близки до реалните условия, при които са проведени изследванията.



Фиг. 7 Граници на модела.

Стойностите на почти всички гранични параметри са зададени чрез потребителски функции, тъй като това позволява въвеждането на различни стойности при провеждането на параметричен анализ. Местоположението на границите е показано на Фиг. 7, а в Табл. 6 са посочени стойностите на параметрите, или съответните изрази, чрез които са зададени.

Таблица 7

Граница	Име	Дебит	Температура/ Топлинен поток
Вход за пропилен	C3H6 inlet	<i>C3H6 mass flow</i>	<i>Initial Temperature</i>
Вход за хлор	Cl2 inlet	<i>Cl2 mass flow</i>	20°C
Изход на реактора	Outlet	свободно изтичане	изчислява се при решението
Стена на реактора	Walls	-	<i>Heat loss walls</i>

Масовият дебит на пропилен се изчислява при зададена скорост на потока чрез израза:

$$\dot{m}_{C3H6} = \rho_{C3H6 \text{ in}} S_{in} U$$

Скоростта (U) се задава като израз, който е изведен като променлив входен параметър, което позволява провеждането на параметричен анализ за установяване влиянието на времепрестоя.

Масовият дебит на хлор се изчислява така, че да отговаря на избраното молно съотношение (φ), което също се задава като променлив параметър.

$$\frac{\dot{n}_{Cl_2}}{\dot{n}_{C_3H_6}} = \varphi$$

Откъдето следва, че:

$$\dot{m}_{Cl_2} = \varphi \dot{m}_{C_3H_6} \frac{M_{Cl_2}}{M_{C_3H_6}}$$

Въпреки че реакторът е снабден с нагревател, при експериментите е установено, че част от топлината се губи през стените. Експериментално установеният температурен профил показва, че в горещата зона на реактора, температурата на реакционната смес е с 40% по-висока от температурата на смесване. При придвижването си през реактора, вследствие на загубите, температурата се понижава и на изхода е с 20% по-висока от температурата на смесване. За отчитане на тази промяна в температурата е създаден израз за изчисляване на топлинния поток през стената на реактора, въз основа на следната зависимост:

$$Q_{\text{заг}} = -0,05 \frac{\dot{h}_{C_3H_6}}{S_{\text{wall}}} = -0,05 \frac{\dot{m}_{C_3H_6} c_{p, C_3H_6} T_{C_3H_6 \text{ in}}}{S_{\text{wall}}}$$

Прието е, че поради големият излишък на пропилен, топлинният капацитет и масовият разход на реакционната смес са идентични с неговите. Приетите загуби на топлина са 5% от топлинния поток на вход на реактора. При тази стойност е наблюдавано съвпадение с експериментално установената температура на горещата точка. Зависимостта е приложена на границата *Walls* чрез израза *Heat loss Walls*, като по този начин с увеличаване на температурата, загубите нарастват пропорционално.

По този начин на задаване на граничните условия се контролират едновременно температурата на вход на реактора, времепрестоят на реакционната смес (чрез U), и молното съотношение. Извън модул CFX Pre, автоматично е създадено меню *Parameters set*, съдържащо входните и изходни параметри, където в табличен вид се дефинират желаните брой симулационни точки и се въвеждат стойностите на входните параметри. След завършване на изчислителната процедура за всяка точка, избраните изходни параметри се извеждат в таблицата. По желание, числените данни от избрано решение могат да бъдат запазени като отделен проект, за подробен анализ на резултатите.

Симулациите се провеждат в стационарен режим (Steady State), тъй като от интерес е състоянието на процеса в установен режим. Тъй като избраните входни параметри са три, изследването на съвместното им влияние изисква провеждането на голям брой симулации. Вместо това са проведени три групи симулации, целящи да установят частното влияние на всеки параметър върху процеса. По този начин могат да бъдат ограничени интервалите на вариране на входните параметри при анализиране на съвместното им влияние.

5.7. Изходни параметри

Получените числени резултати се подават към модул CFX Post, където чрез тях могат да се дефинират графики и интегрални изходни параметри. За оценка на условията в реактора са дефинирани следните обекти:

- **Контурна равнина (Contour)** – геометрично представлява x-y равнина, която разделя реактора по дължина на две симетрични части. Върху нея могат да се изобразяват графично стойностите на почти всички величини и позволява извършването на качествена оценка на разпределението им.

- **Централна ос (Central Axis)** – линия, съвпадаща с централната ос на реактора. Аналогично на равнината, позволява да се проследи разпределението на величините, но само в едно направление. Използвана е за генериране на графики за температурата и концентрациите по оста на реактора (виж т. 6.1).

- **Токова линия (Streamline)** – представлява линия, започваща от входа за хлор, и следваща потока на реакционната смес до изхода. Позволява да се отчете времето, което флуидната частица прекарва в реактора (времепрестой).

- **Точка за следене на максималната температура (Hot Spot)** – дефинирана е като точка върху централната ос, с променлива координата. След получаване на данните от решението, точката автоматично се позиционира в областта, където стойността на температурата е максимална.

За установяване на зависимостта на поведението на процеса от входните параметри, са дефинирани следните изходни параметри:

- **Температура на горещата точка (T_{max} , °C)** - извежда стойността на максималната температура в реактора.

- **Координата на горещата точка ($x(T_{max})$, m)** – извежда координатата на точката с максимална температура по оста x.

- **Времепрестой (t_r , s)** – извежда времето, за което флуидната частица преминава от входа до изхода на реактора по токовата линия *Streamline*.

- **Степен на превръщане на хлор (γ_{Cl_2} , -)** – показва каква част от хлора е изразходена при протичане на химичните реакции. Дефинирана е чрез моларните дебити на хлор на вход и изход на реактора.

$$\gamma_{Cl_2} = \frac{\dot{n}_{Cl_2 in} - \dot{n}_{Cl_2 out}}{\dot{n}_{Cl_2 in}} = 1 - \frac{\dot{n}_{Cl_2 out}}{\dot{n}_{Cl_2 in}}$$

- **Степен на превръщане в продукт (γ_i , -)** – показва каква част от количеството продукти, напускащи реактора, се заема от конкретно съединение. Дефинирана е като отношението на моларния дебит на дадения продукт към общия моларен дебит на продуктите на изхода на реактора.

$$\gamma_i = \frac{\dot{n}_i}{\sum \dot{n}_i}$$

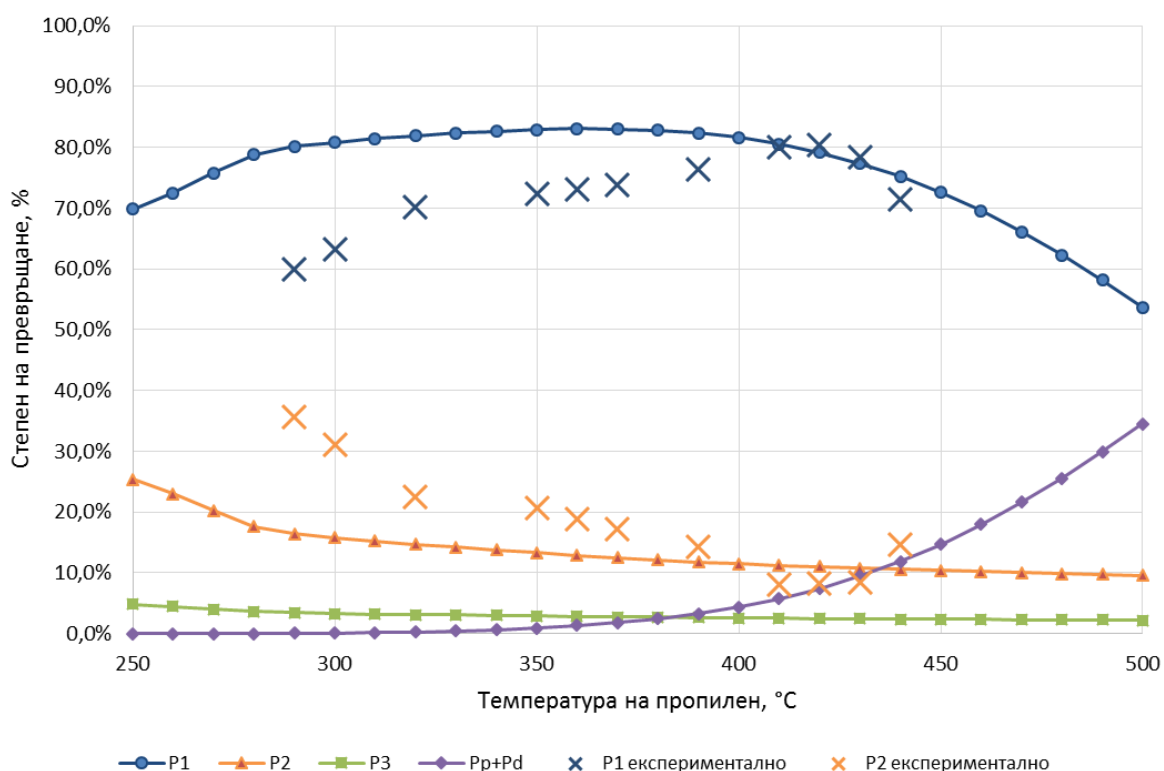
Таблицы с числените стойности на входните и изходните параметри за всички проведени симулации са дадени в Приложение 2.

6. Обсъждане на получените резултати

При проведените анализи е установено частното влияние на температурата на захранване на пропилен, на времепрестоя на реакционната смес в реактора и на молното отношение хлор:пропилен.

6.1. Влияние на температурата на пропилен

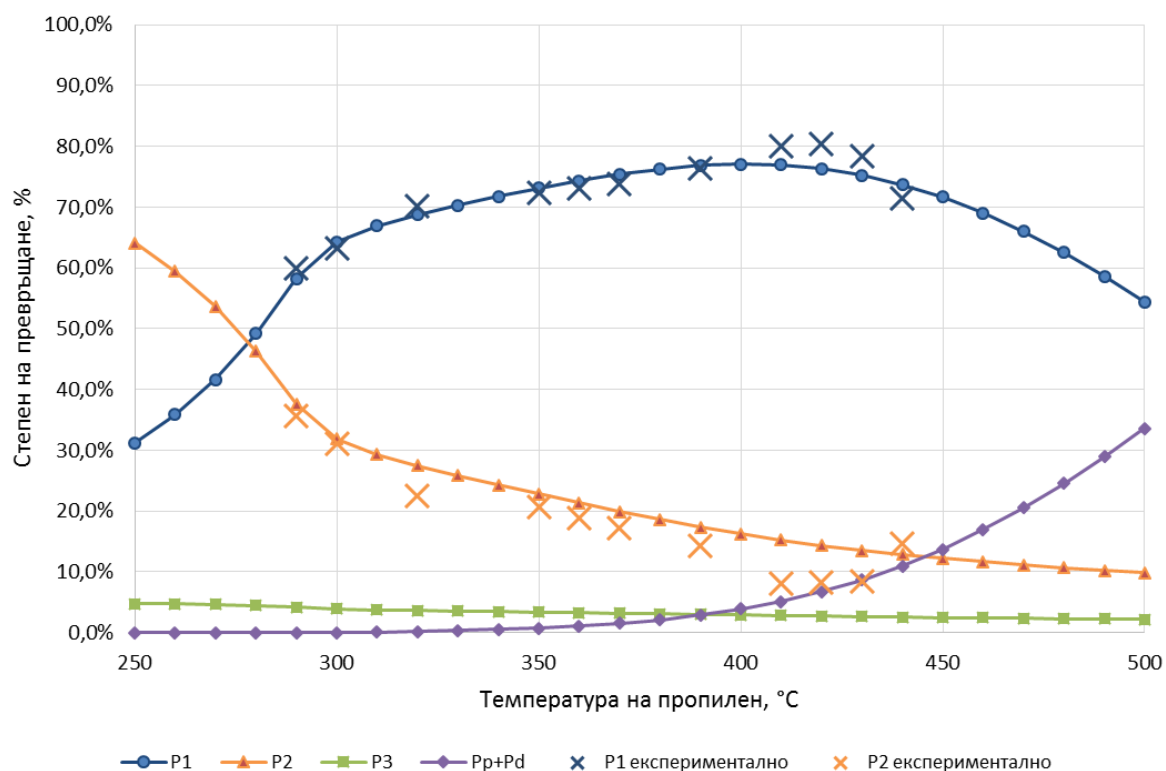
Извършена е серия от 26 симулации, при които температурата на подгръване на пропилен е варирана в интервала 250-500°C със стъпка 10°C. Линеината скорост на пропилен е 0,2 m/s, а молното отношение хлор:пропилен – 0,2. На Фиг. 8 е изобразена графично зависимостта на степените на превръщане в продукти на реакцията като функция от температурата на захранване на пропилен.



Фиг. 8. Зависимост на степента на превръщане от температурата на пропилен, без корекция на скоростните константи.

При сравняване на изчислените резултати с експериментално измерените от Чаушев [30] се забелязва, че получените криви имат добро съвпадение в областта 410-430°C, където добивът на алилхлорид е оптимален, но при по-ниските температури се отклоняват значително. Причина за това е, че не е отчетена температурната зависимост на предекспоненциалния множител. Принципно, скоростната константа на реакциите, се влияе най-вече от експоненциалния член, където се отчита и влиянието на температурата, поради което се счита, че предекспоненциалния член е постоянна величина. Това приемане е допустимо, но в тесни температурни интервали. При изследване на кинетиката на дадена химична реакция в широк температурен интервал е необходимо да се отчете зависимостта на предекспоненциалния множител, в противен случай могат да се наблюдават големи отклонения в изчислената стойност на активизиращата енергия. [39]

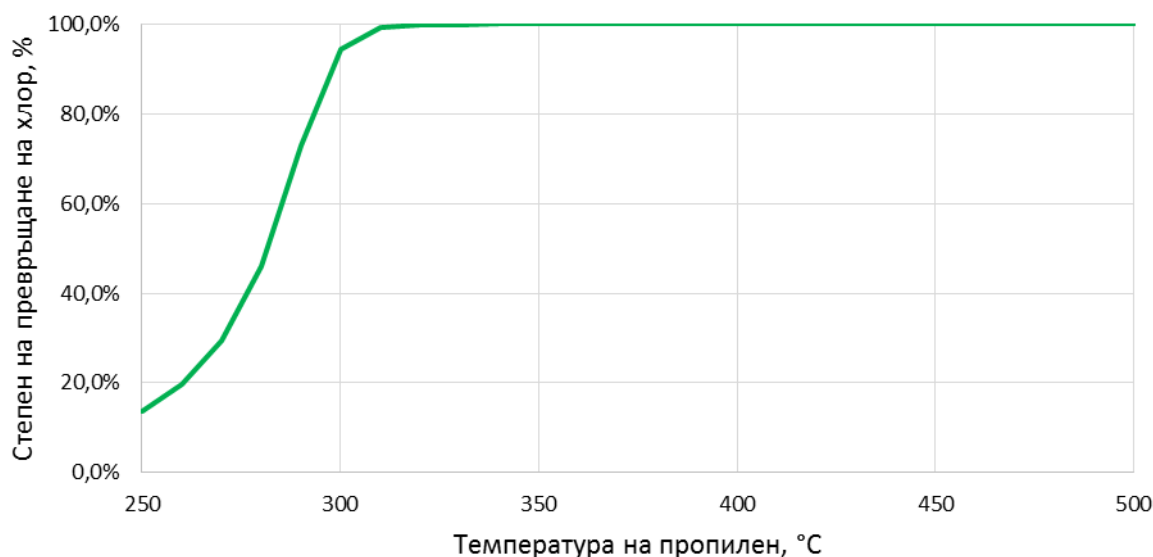
В случая се вижда, че с използваните кинетични данни, получените резултати показват добро съответствие на резултатите в областта на оптимален добив, но при по-ниски температури скоростта на реакцията е по-висока от реалната, което води до по-голям предсказан добив на алилхлорид и по-нисък добив на 1,2-дихлорпропан. За подобряване на точността на модела, предекспоненциалните множители на реакциите са преизчислени и въведени като функции на температурата (виж т. 5.5), след което е проведена нова серия симулации. Получените резултати са представени в графиката от Фиг. 9.



Фиг. 9. Зависимост на степента на превръщане от температурата на пропилен, с корекция на скоростните константи.

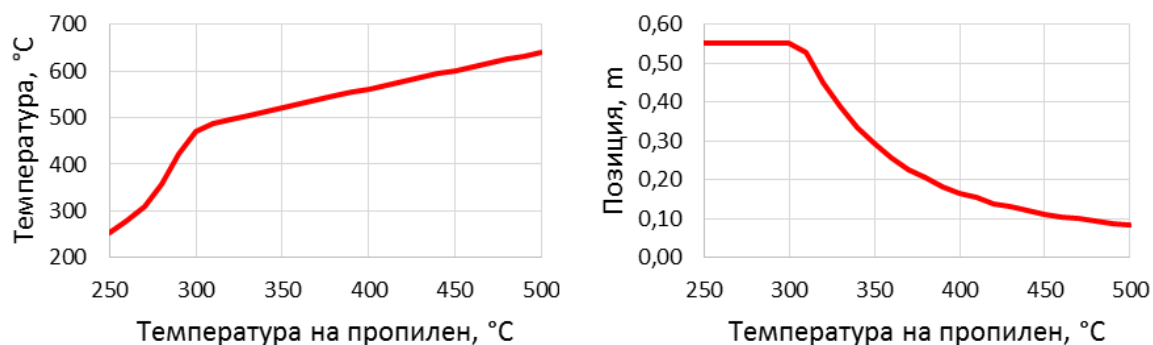
Ясно се забелязва, че след въведената температурна корекция на предекспоненциалните множители, предвидените чрез модела степени на превръщане на алилхлорид и 1,2-дихлорпропан, почти съвпадат с експериментално получените в целия температурен интервал. Освен това, в модела вече може да се отчете критичната температура на хлориране и инверсията в конкуренцията на присъединителната и заместителната реакция. Стойността на предречената от модела критична температура е около 275°C, което се съгласува много добре с известните в литературата данни. [10]

Предречената температура, при която добивът на алилхлорид е оптимален, също показва много добро съгласуване с експериментално установена от Чаушев. [30] Над тази температура се наблюдава понижаване на концентрацията на алилхлорид, поради пиролиза и десрукция, като с повишаване на температурата степента на разпадане нараства значително.



Фиг. 10. Степен на превръщане на хлор в зависимост от температурата на пропилена.

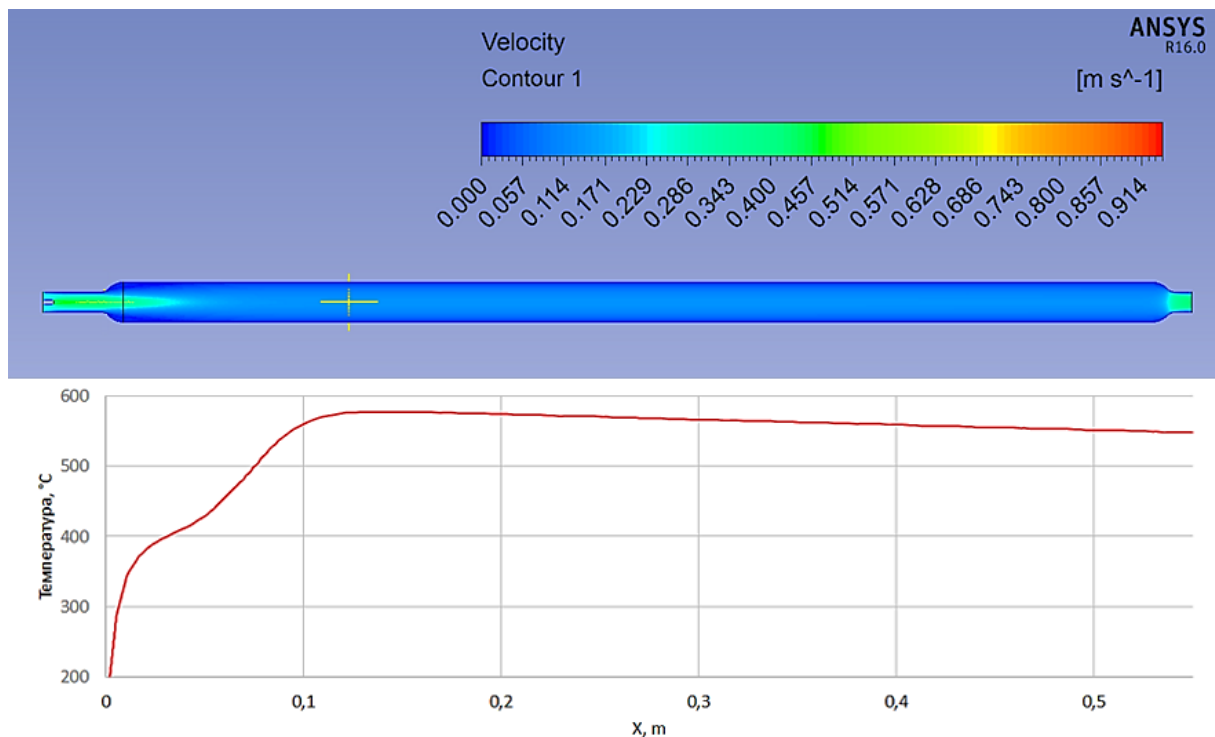
На Фиг. 10. е показана зависимостта на степента на превръщане на хлора от температурата на подгряване на пропилен. Забелязва се, че при понижаване на температурата, част от хлора остава непрореагирала. Над 300°C степента на превръщане е 100%, но под тази температура намалява, докато достигне 15% при 250°C.



Фиг. 11. Зависимост на параметрите на горещата точка от температурата на пропилена.

На Фиг. 11. графично са изобразени зависимостите на температурата и позицията на горещата зона на реактора от температурата на пропилена. Забелязва се, че при пълното превръщане на хлора (над 300°C), с повишаване на началната температура, температурата на горещата точка нараства пропорционално, а позицията ѝ плавно се измества от изхода на реактора, към началото му. Причина за това е нарастващата скорост на екзотермичните химичните реакции, което води до отделяне на повече топлина за по-кратко време.

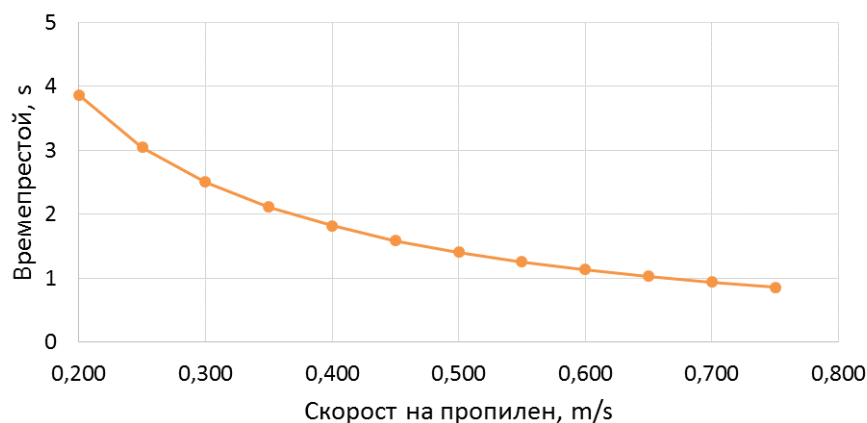
На Фиг. 12 са показани скоростният профил във вътрешността на реактора и температурният профил по централната ос при температура на входа на пропилен 420°C. Жълтият маркер съответства на горещата точка на реактора.



Фиг. 12. Скоростно поле и температурен профил по оста на реактора при температура на входа 420°C .

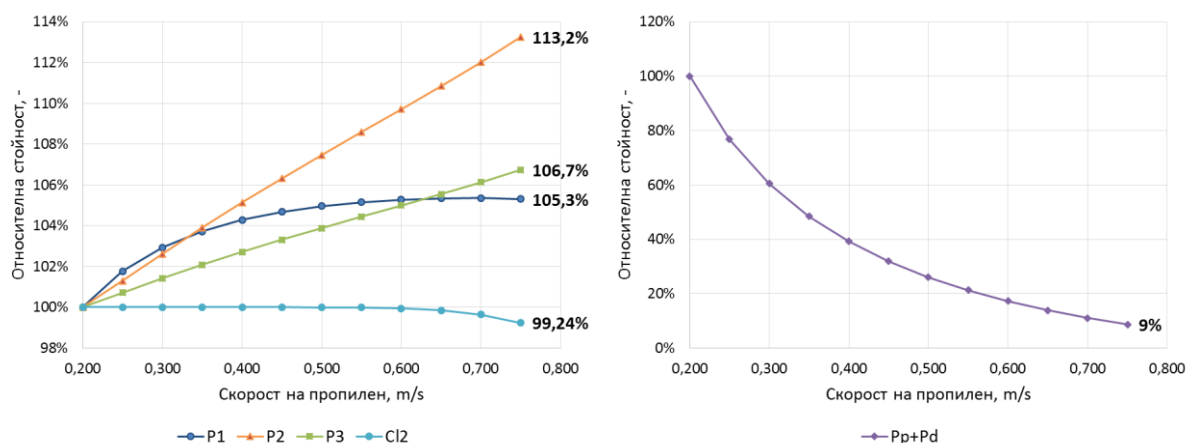
6.2. Влияние на времепрестоя

Установено е чрез вариране на скоростта на входния поток пропилен в границите $0,2 - 0,75 \text{ m/s}$, със стъпка $0,05 \text{ m/s}$. Температурата на пропилен е фиксирана на 420°C , а молното отношение хлор:пропилен е $0,2$. Влиянието на скоростта върху времепрестоя е представено на Фиг. 13.



Фиг. 13. Изменение на времепрестоя в зависимост от началната скорост.

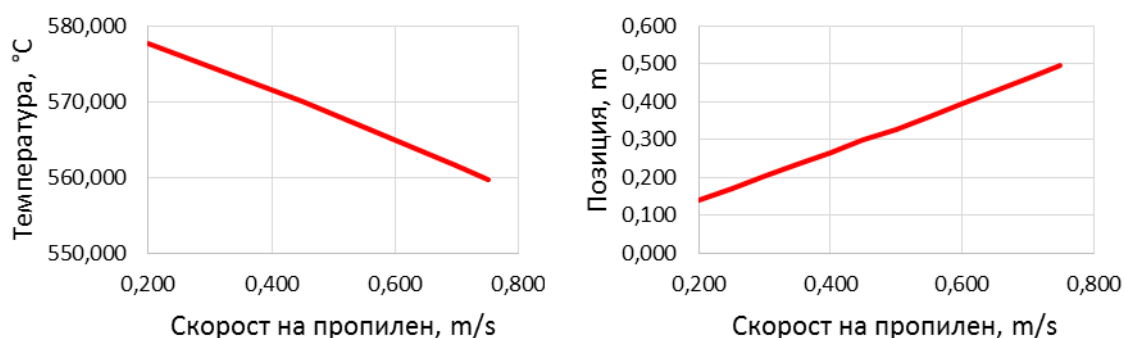
При промяната на скоростта на входния поток от $0,2$ до $0,75 \text{ m/s}$ се забелязва нелинейно намаляване на времепрестоя. При минимална скорост на потока, времепрестоят е почти 4 s , а при максималната – под 1 s . Нелинейното изменение на времепрестоя се дължи на особеностите на геометрията на реактора – диаметърът на реакционната зона е двойно по-голям от диаметъра на смесителя и изхода на реактора, поради което реакционната смес се ускорява при преминаването си през тях (Фиг. 12).



Фиг. 14. Зависимост на степените на превръщане от началната скорост на пропилена.

Относителното изменение на степените на превръщане на веществата, спрямо разгледаната в т. 6.1 симулация, са показани на Фиг. 14. Отляво на фигурата може да се види, че при максималната скорост (времепрестой под 1 s), на изхода на реактора се появяват следи от непрореагирал хлор (под 1% от входния поток), поради което понататъшно увеличаване на скоростта не е удачно. Заедно с това се забелязва плавно увеличаване на добива на алилхлорид до установяване на постоянна стойност, с 5,3% по-висока от първоначалната. Добивите на 1,2-дихлоропропан и 2-хлоропропен също нарастват линейно, без да показват признаци на установяване. Стойностите на степените на превръщане при минималния времепрестой са по-високи с 13,2% и 6,7% съответно.

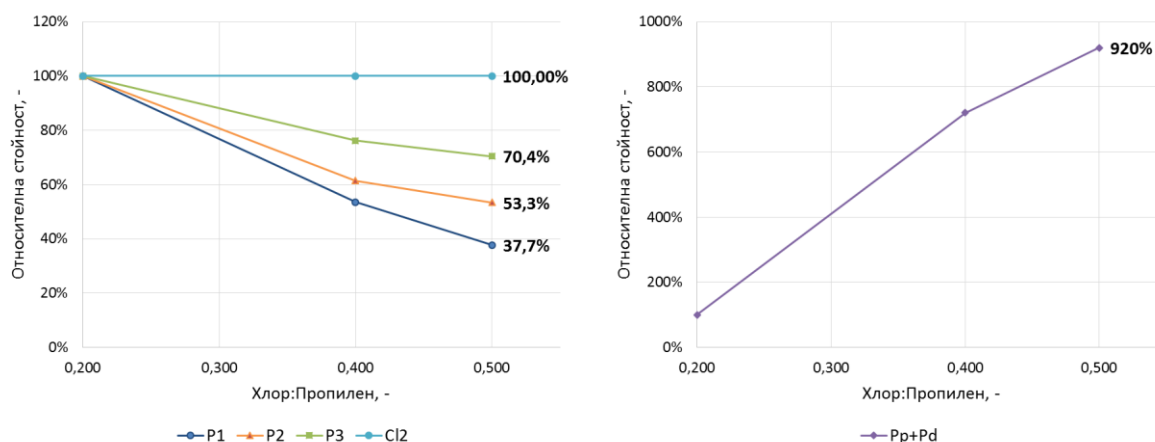
Най-значителна промяна се наблюдава при количеството изгубен алилхлорид (вследствие на пиролиза и термична деструкция), което намалява с 91% в сравнение с началното, на което се дължи и част от повишения добив. Това се съгласува с установеното правило, че е добре реакционната смес да преминава възможно най-бързо през горещата точка, за намаляване на загубите. Изменението в температурата и позицията на горещата точка, спрямо изменението на скоростта на пропилен, са изобразени графично на Фиг. 15.



Фиг. 15. Характеристики на горещата точка в зависимост от скоростта на пропилена.

6.3. Влияние на молното отношение хлор:пропилен

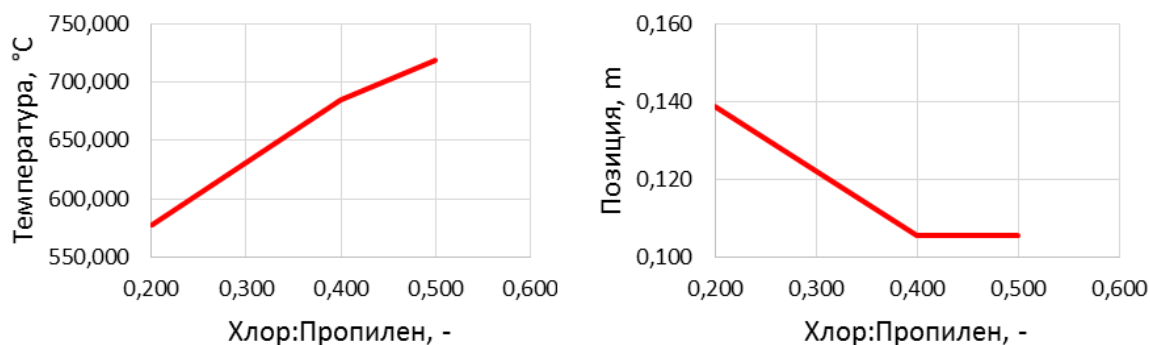
Аналогично на резултатите в предишната точка, влиянието на молното отношение хлор:пропилен върху добивите и температурата на горещата точка са дадени в относителни единици спрямо резултатите от симулацията при входна температура 420°C, и скорост на пропилен 0,2 m/s. Изследвани са три случая – молни отношения 0,2; 0,4 и 0,5. По-големи промени в молното отношение не биха били удачни, тъй като заедно с това ще се измени и предекспоненциалният множител на скоростните константи. Освен това, поради по-малкият излишък на пропилен, приемането, че концентрацията му не се изменя значително не би било валидно.



Фиг. 16. Изменение на степените на превръщане в зависимост от молното отношение.

Резултатите показват, че намаляването на излишъка от пропилен не оказва влияние върху степента на превръщане на хлора, но оказва значително влияние върху разпределението на продуктите. Добивът на алилхлорид намалява най-значително, като при молно отношение 0,5 достига 37,7% от референтния. Добивите на страничните продукти, 1,2-дихлоропропан и 2-хлоропропен, също намаляват, съответно до 53,3% и 70,4% от референтните.

За сметка на това се наблюдава голямо увеличение в степента на протичане на пиролиза и термична деструкция – добивът на продуктите на тези реакции нараства над 9 пъти. Това може да се обясни с ролята на излишъка от пропилен за поемане на реакционната топлина. По-малкият излишък от пропилен води до повишаване на температурата, благоприятствайки пиролизата и разпадането на продуктите.



Фиг. 17. Зависимост на характеристиките на горещата точка от молното отношение.

На Фиг. 17 може да се проследи ефекта на намаляването на излишъка пропилен върху параметрите на горещата зона в реактора. При увеличаване на молното отношение от 0,2 до 0,5 (температурата на входа остава 420°C) се наблюдава увеличаване на максималната температура в реактора с около 150°C и преместване на горещата зона към входа на реактора.

6.4. Изводи

От получените резултати и анализа им се забелязва съвпадение с установените принципи за влиянието на работните параметри върху процеса, а именно:

Повишаването на *температурата на подгряване* на пропилен повишава селективността на процеса към получаване на алилхлорид, но ако температурата в реактора надвиши 500°C се наблюдава разпадане на продуктите и добивът намалява. Изчислената оптимална температура на пропилен съвпада с експериментално установената - 420°C.

Времетрае оказва сравнително слабо влияние върху селективността, но по-бързото преминаване на реакционната смес през горещата зона предотвратява пиролизата и разпадането на продуктите. Добре е времетрае да е възможно най-малък, но такъв, че на изхода на реактора на няма следи от непрореагирал пропилен.

Молното отношение хлор:пропилен оказва значително влияние върху селективността, като намаляването на излишъкът от пропилен води до повишаване на температурата и разпадане на продуктите. Оптималното отношение съвпада с експериментално установеното – хлор:пропилен = 1:5.

7. Заключение

В ANSYS CFX е построен е виртуален модел на тръбен реактор за синтез на алилхлорид чрез високотемпературно хлориране на пропилен. Поради силната зависимост на процеса от температурата и наличието на големи температурни градиенти, в модела се отчита температурната зависимост на свойствата на веществата и скоростите на реакциите. Основните параметри на процеса са въведени като входни параметри на модела, което позволява провеждането на параметричен анализ.

Поставените цели на дипломната работа са изпълнени - успешно са симулирани смесването, движението на реакционната смес, топлообмена и химичните реакции, при различни стойности на работните параметри. Получените в модела резултати показват много добро съответствие с експериментално установените. Проведени са параметрични анализи, при които е установено частното влияние на основните параметри върху добива на алилхлорид.

Високата точност на модела разкрива възможности за приложението му - чрез мащабиране и променяне на геометрията могат да бъдат изследвани конструкции на различни реактори за синтез на алилхлорид в хомогенна среда. Най-ценното качество на модела е, че чрез променяне на веществата и реакциите, той може да се използва за симулиране на различни реакции, протичащи в хомогенна, газова среда.

8. Благодарности

Авторът изказва благодарност на ЦММКС към ХТМУ за предоставените компютърно време и методична помощ при използване на програмния пакет ANSYS. Авторът изказва лична благодарност на доц. Силиян Чаушев и доц. Веселин Илиев за напътствията по време на изработването на работата.

9. Източници

- [1] M. Rossberg и W. Lendle, "Chlorinated Hydrocarbons," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.: Wiley-VCH, 2005, стр. 5129-5314.
- [2] E. Santacesaria, R. Tesser, Di Serio, M. L. Casale, и D. Verde, "New Process for Producing Epichlorohydrin via Glycerol Chlorination," *Ind. Eng. Chem. Res.*, том 49, № 3, стр. 964-970, 2010.
- [3] K Weissermel и H. J. Arpe,. New York: VCH Publishers, Inc., 1997, гл. 11, стр. 265-310.
- [4] L Krahling, J Krey, G Jakobson, J Grolig, и L Miksche, "Allyl Compounds," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.: Wiley-VCH, 2005, стр. 1036-1058.
- [5] C Kneupper и L Saathoff, "Allyl Chloride," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed.: John Wiley & Sons, Inc., том 7.
- [6] A Cahours и A W Hofmann, "Researches on a New Class of Alcohols," *Phil. Trans. R. Soc.*, № 147, стр. 555-574, Януари 1857.
- [7] S Matar, "Chemicals Based on Propylene," in *Chemistry of Petrochemical Processes*, 2nd ed.: Gulf Publishing Company, 2000, гл. 8, стр. 213-237.
- [8] R Bolton, "Electrophilic additions to unsaturated systems," in *Comprehensive chemical kinetics, Addition and Elimination of aliphatic compounds*.: Elsevier Scientific Publishing Company, 1973, том 9, стр. 26-35.
- [9] G Solomons и C Fryhle, "Alkenes and Alkynes II: Addition Reactions," in *Organic Chemistry*, 10th ed.: John Wiley and Sons, Inc., 2011, гл. 8.
- [10] H P A Groll и G Hearne, "Substitution of Chlorine and Bromine into straight-chain olefins," *Industrial and engineering chemistry*, том 31, № 12, стр. 1530-1537, Декември 1939.
- [11] G Solomons и C Fryhle, "Radical Reactions," in *Organic Chemistry*, 10th ed.: John Wiley and Sons, Inc., 2011, гл. 10, стр. 497-539.

- [12] W P Dianis, "Production of allylic chlorides," 5,262,575, Ноември 16, 1993.
- [13] L Hornig и G Mau, "Process for preparing Allyl Chloride and its monomethyl substitution products," 3,462,501, Август 19, 1969.
- [14] D E Steen, "Preparation of allyl chloride," 2,966,525, Декември 27, 1960.
- [15] H A Wittcoff, B G Reuben, и J S Plotkin, "Chemicals and Polymers from Propylene," in *Industrial organic chemicals*, 3rd ed.: John Wiley and Sons, Inc., 2013, гл. 6, стр. 211-270.
- [16] P Bruice, "Elimination Reactions of Alkyl Halides," in *Organic Chemistry*, 7th ed.: Pearson Education, Inc., 2014, гл. 10, стр. 444-480.
- [17] Dzh Yu Nadzhafov, "Study of the Catalytic Dehydrochlorination of 1,2-Dichloropropane," *Russian Journal of Applied Chemistry*, том 84, № 9, стр. 1532-1540, 2011.
- [18] "A Study of the Dehydrochlorination of 1,2-Dichloropropane over Silica-Alumina Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, том 40, № 15, стр. 3262-3269, 2001.
- [19] G J Martens, M Godfroid, и L Ramoisy, "Pyrolysis of 1,2-dichloropropane," *International Journal of Chemical Kinetics*, том II, стр. 123-136, 1970.
- [20] L J Hughes и W F Yates, "Pyolysis of Allyl Chloride," *J. Phys. Chem.*, том 64, № 11, стр. 1789-1790, Ноември 1960.
- [21] L. M. Porter и F. F. Rust, "Pyrolysis of Allyl Chloride," *J. Am. Chem. Soc.*, том 78, № 11, стр. 5571-5573, Юни 1956.
- [22] G W Hearne, T W Evans, H L Yale, и M C Hoff, "The High Temperature Chlorination of Various Mono- and Dichloropropenes," *J. Am. Chem. Soc.*, том 75, № 6, стр. 1392-1394, Март 1953.
- [23] A M Goodall и K E Howlett, "The Pyrolysis of Chloroalkenes. Part I: Allyl Chloride," *J. Chem. Soc.*, № 0, стр. 2596-2599, 1954.
- [24] J. B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*, 1st ed.: Thermodynamics Research Center (TRC), 1994, том I.
- [25] NIST Database. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [26] M. M. Tirtowidjojo, P. C. Beckett, и J. F. Baker, "Process to make allyl chloride and reactor useful in that process," 6,004,517, Декември 21, 1997.
- [27] A. L. Mos и F. H. Bukkems, "Multistage reactor for exothermic or endothermic chemical processes," 4,590,044, Май 20, 1986.
- [28] P. M. Ayoub и J. C. Ginestra, "Cyclonic Reactor," 5,518,700, Май 21, 1996.

- [29] J. M. Smith, "Temperature Effects in Homogeneous Reactors," in *Chemical Engineering Kinetics*.: McGraw-Hill, Inc, 1970, гл. 5, стр. 203-236.
- [30] С. Чаушев, Дисертация за получаване на научната степен "кандидат на техническите науки" - Кинетика и математично моделиране на термичното хлориране на пропилена, 1987.
- [31] AspenTech. AspenPlus®. <http://home.aspentech.com/products/engineering/aspen-plus>
- [32] Chemstations. ChemCAD 7. http://www.chemstations.com/Products/CHEMCAD_7/
- [33] ANSYS CFD Products. <http://www.ansys.com/products/fluids>
- [34] COMSOL Multiphysics. <https://www.comsol.com/comsol-multiphysics>
- [35] ANSYS CFX - Solver Theory Guide, 2009.
- [36] C. L. Yaws, *Chemical Properties Handbook*.: McGraw-Hill, 1999.
- [37] J Nisar et al., "Kinetics of the gas-phase thermal decomposition of 3-chloropropene," *Chemical Physics Letters*, № 661, стр. 200-205, 2016.
- [38] K. J. Laidler, "A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996)," *Pure and Applied Chemistry*, том 68, № 149, p. 147, 1996.
- [39] J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, и P. E. Sánchez-Jiménez, "Dependence of the preexponential factor on temperature. Errors in the activation energies calculated by assuming that A is constant.," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, том 82, стр. 671-675, 2005.
- [40] T S Boozalis, J B Ivy, и Willis G G, "Allyl chloride process ," US 4319062 A, Март 9, 1982.
- [41] H. Miyazaki, T. Hasegawa, Y. Kajimoto, и S. Mochida, "Process and device for production of allyl chloride ," US5367105 A, Ноември 22, 1994.

Приложение 1 – Свойства на веществата

Топлинен капацитет (c_p)

$$c_p = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad , J \, kg^{-1}K^{-1}$$

Таблица 8. Регресионни коефициенти на топлинния капацитет.

Вещество	Регресионни коефициенти				
	$a_1, -$	a_2, K^{-1}	a_3, K^{-2}	a_4, K^{-3}	a_5, K^{-4}
Пропилен	7,4377E+02	1,7217E+00	4,6293E-03	-5,1283E-06	1,4964E-09
Хлор	3,8382E+02	4,2906E-01	-4,7038E-04	2,2511E-07	-3,8110E-11
Хлороводород	8,0230E+02	-3,4609E-02	3,0754E-05	1,3629E-07	-6,8486E-11
3-хлоропропен	3,2023E+02	2,4511E+00	-2,8397E-04	-7,8959E-07	3,1512E-10
1,2-дихлоропропан	3,0603E+02	2,1482E+00	-5,1094E-04	-3,9981E-07	2,0601E-10
2-хлоропропен	4,3325E+02	2,2656E+00	-5,2656E-04	-4,2398E-07	1,8441E-10
Пропадиен	7,1118E+02	2,0353E+00	2,7186E-03	-3,6529E-06	1,1417E-09

Динамичен вискозитет (μ)

$$\mu = b_1 + b_2T + b_3T^2 \quad , Pa \, s$$

Таблица 9. Регресионни коефициенти на динамичния вискозитет.

Вещество	Регресионни коефициенти		
	$b_1, -$	b_2, K^{-1}	b_3, K^{-2}
Пропилен	-7,2300E+00	3,4180E-01	-9,4520E-05
Хлор	-3,5710E+00	4,8700E-01	-8,5300E-05
Хлороводород	-9,1180E+00	5,5500E-01	-1,1100E-04
3-хлоропропен	-7,0350E+00	3,3654E-01	-6,2098E-05
1,2-дихлоропропан	-1,6802E+01	3,5263E-01	-5,6713E-05
2-хлоропропен	-7,5120E+00	3,5502E-01	-7,1618E-05
Пропадиен	-1,2431E+01	3,4616E-01	-8,6996E-05

Коефициент на топлопроводност (λ)

$$\lambda = e_1 + e_2T + e_3T^2 \quad , Wm^{-1}K^{-1}$$

Таблица 10. Регресионни коефициенти на коефициента на топлопроводност.

Вещество	Регресионни коефициенти		
	$e_1, -$	e_2, K^{-1}	e_3, K^{-2}
Пропилен	-1,1200E-02	7,5160E-05	6,5560E-08
Хлор	-1,9400E-03	3,8300E-05	-6,3520E-09
Хлороводород	1,190E-03	4,478E-05	2,097E-10
3-хлоропропен	-7,8700E-03	4,8625E-05	3,4407E-08
1,2-дихлоропропан	-5,6700E-03	3,2384E-05	2,6457E-08
2-хлоропропен	-9,9500E-03	5,9051E-05	4,0074E-08
Пропадиен	-1,9730E-02	1,1713E-04	9,5083E-10

Приложение 2 – Числени резултати от симулациите

Таблица 11. Влияние на температурата на пропилен.

№	$T_{сзНБ}$	γ_{Cl2}	γ_{P1}	γ_{P2}	γ_{P3}	γ_{Pp}	γ_{Pd}	t_r	$x(T_{max})$	T_{max}
	°C	%	%	%	%	%	%	s	m	°C
1	250	13,7	31,2	64,1	4,7	0,0	0,0	4,10	0,55	253
2	260	19,7	35,9	59,5	4,7	0,0	0,0	4,09	0,55	278
3	270	29,3	41,6	53,7	4,6	0,0	0,0	4,07	0,55	310
4	280	46,0	49,2	46,3	4,5	0,0	0,0	4,02	0,55	357
5	290	73,1	58,2	37,6	4,2	0,0	0,0	3,95	0,55	421
6	300	94,3	64,3	31,8	3,9	0,0	0,0	3,86	0,55	471
7	310	99,3	66,9	29,3	3,7	0,0	0,1	3,79	0,53	487
8	320	99,9	68,7	27,5	3,6	0,1	0,1	3,75	0,45	496
9	330	100,0	70,3	25,8	3,5	0,1	0,2	3,72	0,39	505
10	340	100,0	71,8	24,3	3,4	0,2	0,3	3,71	0,33	514
11	350	100,0	73,1	22,8	3,4	0,3	0,5	3,72	0,29	522
12	360	100,0	74,3	21,3	3,3	0,4	0,7	3,73	0,26	530
13	370	100,0	75,4	19,9	3,2	0,6	0,9	3,74	0,23	538
14	380	100,0	76,2	18,6	3,1	0,8	1,3	3,76	0,21	546
15	390	100,0	76,8	17,3	3,0	1,2	1,7	3,79	0,18	554
16	400	100,0	77,1	16,2	2,9	1,6	2,2	3,81	0,17	562
17	410	100,0	76,9	15,2	2,8	2,2	2,9	3,84	0,16	570
18	420	100,0	76,3	14,3	2,7	2,9	3,8	3,87	0,14	578
19	430	100,0	75,3	13,5	2,6	3,9	4,8	3,89	0,13	585
20	440	100,0	73,7	12,8	2,5	5,0	5,9	3,91	0,12	593
21	450	100,0	71,6	12,2	2,5	6,4	7,3	3,94	0,11	601
22	460	100,0	69,0	11,6	2,4	8,0	8,9	3,96	0,11	609
23	470	100,0	66,0	11,1	2,3	9,9	10,6	3,98	0,10	617
24	480	100,0	62,5	10,7	2,3	12,1	12,5	3,99	0,09	625
25	490	100,0	58,6	10,2	2,2	14,4	14,5	4,01	0,09	632
26	500	100,0	54,4	9,8	2,2	17,0	16,6	4,03	0,08	640

Таблица 12. Влияние на скоростта на пропилен.

№	$U_{\text{сзнб}}$	γ_{Cl_2}	γ_{P1}	γ_{P2}	γ_{P3}	γ_{Pp}	γ_{Pd}	t_r	$x(T_{\text{max}})$	T_{max}
	m/s	%	%	%	%	%	%	s	m	°C
1	0,200	1,000	0,763	0,143	0,027	0,029	0,038	3,866	0,139	577,6
2	0,250	1,000	0,777	0,145	0,027	0,023	0,029	3,047	0,172	576,2
3	0,300	1,000	0,786	0,147	0,027	0,018	0,023	2,501	0,206	574,7
4	0,350	1,000	0,792	0,148	0,027	0,014	0,018	2,110	0,233	573,1
5	0,400	1,000	0,796	0,150	0,027	0,011	0,015	1,817	0,267	571,6
6	0,450	1,000	0,799	0,152	0,028	0,009	0,012	1,589	0,300	570,0
7	0,500	1,000	0,801	0,154	0,028	0,008	0,010	1,406	0,328	568,4
8	0,550	1,000	0,803	0,155	0,028	0,006	0,008	1,257	0,361	566,7
9	0,600	0,999	0,804	0,157	0,028	0,005	0,007	1,133	0,394	565,0
10	0,650	0,998	0,804	0,158	0,028	0,004	0,005	1,028	0,428	563,3
11	0,700	0,996	0,804	0,160	0,028	0,003	0,004	0,938	0,461	561,6
12	0,750	0,992	0,804	0,162	0,029	0,002	0,003	0,859	0,494	559,8

Таблица 13. Влияние на молното отношение хлор:пропилен.

№	φ	γ_{Cl_2}	γ_{P1}	γ_{P2}	γ_{P3}	γ_{Pp}	γ_{Pd}	t_r	$x(T_{\text{max}})$	T_{max}
	-	%	%	%	%	%	%	s	m	°C
1	0,200	1,000	0,763	0,143	0,027	0,029	0,038	3,866	0,139	577,6
2	0,400	1,000	0,408	0,088	0,020	0,263	0,220	2,851	0,106	685,1
3	0,500	1,000	0,288	0,076	0,019	0,352	0,265	2,474	0,106	719,1