

# 工业聚合反应装置

王 凯 孙建中 著



中国石化出版社

# 工业聚合反应装置

王 凯 孙建中 著

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书是根据我国高分子工业飞速发展,聚合反应装置向现代化、大型化大步迈进的需要,结合作者长期以来科研和教学的经验 and 积累的成果写成的。全书分二部分,第一部分主要介绍聚合物系的物性、设计聚合反应器所需的动力学知识、聚合反应器的操作方式与聚合过程特性参数之间的关系、复杂流体在管式反应器和搅拌釜式反应器中的传递过程、搅拌釜式反应器的放大技术;第二部分按聚合方法并结合一定的聚合物品种介绍各类先进的聚合反应器,着重从聚合反应动力学行为、聚合物系的特点和聚合反应器的放大原理出发,说明聚合反应装置的选型和内部构件的设计原理。

全书理论联系实际,叙述简明扼要,深入浅出,图文并茂。因此,既适于从事高分子合成工程、工艺和科研的广大科技人员、工程技术人员阅读,也可供大专院校相关专业的师生参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

工业聚合反应装置/王凯,孙建中著. —北京:中国石化出版社,1997  
ISBN 7-80043-638-1

I. 工… II. ①王… ②孙… III. 聚合反应器-概论 IV. TQ052.5  
中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 15181 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外小黄庄 32 号

社长:周培荣

邮编:100011 电话:(010) 64241850

金剑照排厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

\*

850×1168 毫米大 32 开本 11.25 印张 302 千字印 1—3000

1997 年 4 月北京第 1 版 1997 年 4 月北京第 1 次印刷

定价:18.00 元

## 序 言

近十多年来，随着一批大型乙烯工程相继建成投产，我国高分子工业得到飞速的发展，不仅合成塑料、合成纤维和合成橡胶的产量大幅度增长，而且在生产技术和装备上也有质的飞跃。但乙烯工程中许多大型聚合装置都是由国外成套引进的，我国自己开发的、年产量在万吨以上的聚合装置仅有顺丁橡胶和 SBS 热塑性弹性体两项。聚合装置的开发、放大技术以及聚合体系的自控技术方面与发达国家的差距成为我国高分子工业进一步发展的瓶颈。

60 年代后期伴随着聚合反应装置的大型化的飞速进展，从反应工程学科派生出了“聚合反应工程”学术分支。日本率先出版了《重合工学》、《重合の反应工学》、《重合反应工学演习》、《高分子の制造》、《重合反应工学》和《重合反应装置の基础と解析》等一系列聚合反应工程领域的专著。1983 年美国出版了 Biesenberger 和 Sebastian 所著《Principles of polymerization Engineering》一书。近十年来，每三年有一次国际间的聚合反应工程学术交流会，并出版论文集。然而，直至 1992 年国际上第一本聚合反应工程期刊才在加拿大面世，这一方面说明聚合反应工程学科的发展十分迅速，同时也说明聚合反应工程学科还十分年青。

在我国，国家科委、国家教委和国家自然科学基金委员会对聚合反应工程学科一直给予重点支持和资助，1991 年国家科委和国家教委在浙江大学建成了化学工程联合实验室聚合反应工程分室并正式对外开放。1985~1987 年浙江大学高分子化工教研组在《合成橡胶工业》杂志上连载刊出了《聚合反应工程》讲座，1991 年浙江大学陈甘棠教授所著《聚合反应工程》专著和史子瑾副教授主编的高分子化工专业通用教材《聚合反应工程》出版。这些著作对聚合反应装置的开发和大型化都有很大的指导意义。

笔者从70年代初从事聚合反应工程研究以来,与化工部和中国石化总公司所属的许多大型企业合作参加了不少聚合反应器的开发和大型化的研究工作,深切地体会到当今的聚合装置越来越复杂,自控手段越来越先进,要开发和设计聚合反应装置必须要有坚实的基础研究作后盾,要有科学的、系统的理论指导,更重要的是要在一定规模的中试装置、甚至是生产装置上反复试验。这些试验通常都需要在大型化工企业的中试基地或工程研究中心中完成,而非一般的大专院校和研究机构所能胜任的。因此要真正掌握聚合反应装置的工业化和大型化技术,必须走高等院校、科研机构与化工、石化企业结合的道路。

另一方面,对于聚合反应器的选型和内部结构的设计还强烈地依赖经验和实验。例如,现有的聚合反应工程的理论可以指出,在完成某个聚合反应时若分别采用平推流式反应器和全混式反应器,其聚合物的分子量、分子量分布以及聚合反应将会有何不同。实现平推流或全混流在工业上可采用种种手段,如为了得到近似的平推流,可用一内装静态混合器的管式反应器,也可用一段多段搅拌塔式反应器。孰优孰劣很难用理论预测,特别对于能耗和生产成本恐怕只能在一定规模的生产装置上对比后才能分出二者的高低。

本书的目的是向读者介绍各类新型的聚合反应装置,尽可能应用聚合反应工程理论说明聚合装置的设计依据并提供一些设计参数,为我国聚合反应装置的工业化、大型化作一点菲薄的贡献。鉴于许多聚合反应装置有其共性,对每一个装置进行详述必将使内容重复、烦琐,故本书分二部分。第一部分为基础篇,介绍聚合物系的物性、设计聚合反应器所需的动力学知识、聚合反应器的操作方式与聚合过程特性参数之间的关系、复杂流体在管式反应器和搅拌釜式反应器中的传递过程、搅拌釜式反应器的放大技术。本书给搅拌釜式反应器较多篇幅是由于85%左右的聚合反应器是搅拌釜式反应器的缘故。第二部分为应用篇,按聚合方法并结合一定的聚合物品种介绍各类先进的聚合反应器,着重从聚合反应动力学行为、聚合物系的特点和聚合反应器的放大原理出发说明聚合反应装置的选型和内部构件的设计原理。

聚合反应装置的形式和内部结构往往属企业的秘密,很少公开发

表，这就决定了本书不可能提供聚合反应器的详细结构。限于笔者的业务活动范围和学识水平，书中必有许多不尽人意之处，错误和缺点在所难免，敬请读者不吝赐教和指正。

笔者受《合成橡胶工业》杂志邀请主编了《工业聚合反应装置》系列专论，本书第二篇中许多内容是以该系列专论为基础写成的。

本书共十二章，其中第1章、第4章和第5章第6节由孙建中执笔，其余部分为王凯执笔。

笔者长期以来受到国家自然科学基金重大项目《化学工程中若干重要课题——聚合反应工程》的资助，本书也是作为对该自然科学基金项目的汇报。

王 凯

## 本书所用主要符号表

$A$	管道横截面积
$A_t$	搅拌槽横截面积
$a$	比表面积；屈服应力与壁面处剪应力之比( $\tau_y/\tau_w$ )
$B_n$	单个叶轮上的叶片数
$b$	叶片宽
$C$	浓度；固体的就地体积分数
$C_A$	A 成分的浓度
$C_{A1}$	界面处 A 物质的浓度
$C_{AL}$	界面处 B 物质的浓度
$C_{A0}$	A 成分的初浓度
$C_d$	曳力系数
$C_e$	混合效率
$C_e^*$	相对混合效率
$C_n$	幂律流体的一个无量纲额外压降
$C_p$	恒压比热容
$C_{pm}$	平均恒压比热容
$C_r$	液-固两相体系中固体的平均就地体积分数
$C_v$	恒容比热容
$[C]$	催化剂浓度
$[C]_0$	催化剂初浓度
$D$	槽内径；管道内径；式(1.43)定义的扩散系数
$D_e$	当量直径
$D_L$	扩散系数
$D_M$	伴有拟 $m$ 级反应时的扩散系数
$D_{max}$	最大稳定液滴直径

$D_{\min}$	最小稳定液滴直径
$D_{\text{set}}$	能保持悬浮的最大液滴直径
$D_0$	浓度外推至零时的扩散系数
$D_{32}$	液滴体表平均直径
$d$	叶轮直径
$d_B$	气泡体表平均直径
$d_p$	粒子直径
$d_{50}$	粒子的中位直径(累计粒子个数为 50% 时粒子的直径)
$E$	弹性率; 增强因子
$E_R$	内聚能与分裂能之比
$E_S$	表面能
$E_T$	分裂能
$E_{(t)}$	停留时间分布密度函数
$E_V$	粘性能
$E_\eta$	粘流活化能
$E_{(e)}$	三维能谱函数
$F$	传热面积
$F_A$	以摩尔表示的 A 成分的流速
$F_{A0}$	反应器入口的 A 成分的流速
$Fr$	弗劳德数 ( $Fr = dN^2/g$ )
$F_{(t)}$	累计停留时间分布函数
$F_{(j)n, \text{act}}$	活性聚合物数量分布函数
$F_{(j)W, \text{act}}$	活性聚合物重量分布函数
$f_{(j)n}$	稳定聚合物数量分布函数
$f_{(j)w}$	稳定聚合物重量分布函数
$f$	摩擦系数
$f_T$	幂律流体的修正摩擦系数
$f_{BT}$	宾汉流体的修正摩擦系数
$G$	剪切模量
$G_0$	牛顿剪切模量



$Gr$	格拉晓夫数 ( $Gr = D_c^3 \rho^2 g \beta \Delta t_c / \eta$ )
$g$	重力加速度
$H$	槽内液体深度; 亨利系数
$He$	压头
$h$	膜传热系数
$h_c$	被搅流体对内冷管壁的膜传热系数
$h_i$	被搅流体对叶轮表面的膜传热系数
$h_{in}$	被搅流体对浸入式加热器的膜传热系数
$h_j$	被搅流体对槽壁的膜传热系数
$l(t)$	器内停留时间分布函数
$[I]$	引发剂浓度
$[I]_0$	引发剂初浓度
$[I]_{in}$	反应器入口的引发剂浓度
$K$	总传热系数
$K_b$	挡板系数
$K_e$	弹性系数
$K_L$	液相传质系数
$K'_L$	瞬间反间的物理传质系数
$K_{La}$	液相容积传质系数
$K_m$	拟 $m$ 级反应的速度常数
$K_P$	功率常数
$K_{PL}$	渗透模型的传质系数
$K_{psu}$	稠度系数
$K_{psu,b}$	本体温度下的稠度系数
$K_{psu,w}$	壁温下的稠度系数
$K_S$	表面更新模型的传质系数
$K_1$	拟 1 级反应的速度常数
$k$	导热系数
$k_a$	无定形聚合物的导热系数
$k_c$	结晶聚合物的导热系数

$k_d$	引发剂分解反应速度常数
$k_t$	链转移反应速度常数
$k_H$	Huggins 常数
$k_L$	液体的导热系数
$k_m$	平均导热系数
$k_K$	Kraemer 常数
$k_p$	链增长反应速度常数
$k_{pi}$	引发反应速度常数
$k_s$	Metzner 常数
$k_{tc}$	双基终止反应速度常数
$k_{td}$	歧化终止反应速度常数
$L$	管长度；平均自由程
$M$	聚合物分子量；质量流量
$M_T$	气-液两相总质量流量
$\overline{M}_w$	重均分子量
$[M]$	单体浓度
$[M]_i$	液膜界面上的单体浓度
$[M]_{in}$	反应器入口的单体浓度
$[M]_p$	聚合物粒子中单体的浓度
$[M]_0$	单体初浓度
$[M]_{\infty}$	聚合时间趋于 $\infty$ 时的单体浓度
$[M_p]$	聚合时间 $t$ 内聚合物的收率
$N$	搅拌转速；多槽串联时槽的总数；传质速率
$N'$	伴有化学反应时的传质速率
$\overline{N}$	伴有化学反应时渗透模型的传质速率
$N_A$	通气数( $N_A = Q_G / N d^3$ )；A 成分的摩尔数；Avogadro(阿伏伽德罗)常数
$N_{A0}$	A 成分的初摩尔数
$N_b$	挡板数
$N_c$	临界转速；循环次数

$N_{CD}$	完全分散转速
$N_F$	气泛转速
$N_P$	功率数
$N_{qc}$	循环量数
$N_{qd}$	排量数
$N_s$	叶轮的层数
$N_t$	翻转次数
$Nu$	努塞尔数( $Nu=hD/k$ )
$n$	幂定律中之流变参数
$P$	搅拌功率; 应力; 压力
$P_A$	通气时气体膨胀功; 气相压力
$P_{A1}$	A 组分在气-液界面上的压力
$P_{AV}$	通气时单位装液量中的气体膨胀功
$P_C$	临界搅拌功率
$P_G$	通气时的搅拌功率
$P_{GS}$	三相时的搅拌功率
$P_{GV}$	通气时单位体积装液量中消耗的搅拌功率
$Pr$	普朗特数( $Pr=C_p\eta/k$ )
$P_V$	单位体积搅拌功率
$P_{VC}$	临界单位体积搅拌功率
$P_0$	不通气时的搅拌功率
$P$	螺距
$\bar{P}$	平均聚合度
$\bar{P}_n$	稳定聚合物的数均聚合度
$\bar{P}_w$	稳定聚合物的重均聚合度
$\bar{P}_{n,act}$	活性聚合物的数均聚合度
$\bar{P}_{w,act}$	活性聚合物的重均聚合度
$[P^*]$	活性链浓度
$[P_j^*]$	有 $j$ 个链节的活性链浓度
$[P_j]$	有 $j$ 个链节的稳定聚合物浓度

$[P_{v, \cdot}]$	槽中全部游离基浓度
$Q$	热流率；管道中的体积流量
$Q_c$	循环流量
$Q_d$	排出流量
$Q_i$	诱导流量
$Q_0$	单位面积上的热流率(热通量)
$R$	理想气体常数；管壁处的半径；反应速率
$Re$	搅拌雷诺数( $Re = d^2 N_p / \eta$ )
$Re^*$	广义搅拌雷诺数( $Re^* = d^2 N_p / \eta_0$ )
$R_i$	引发反应速率
$R_p$	增长反应速率
$R_t$	终止反应速率
$r$	管道内任意处的半径；扩散系数比；膜内转换系数
$r_p$	活塞流半径
$S$	管道流通截面积
$s$	表面更新分率；化学计量系数比
$T$	温度
$T_m$	无量纲混合时间
$T_w$	壁温
$T_0$	管道入口温度
$t$	反应时间
$U_A$	槽横截面上的表观流速
$U_S$	粒子沉降速度
$U_{SS}$	粒子在密集状态下的沉降速度
$U_{sm}$	最大允许沉降速度
$U_{M2}^*$	对应于混合物平均速度的摩擦系数
$U_0$	最大沉降速度
$\bar{U}_c$	临界平均流速
$u$	流体流速
$u_p$	活塞流的流速

$u_0$	特征速度
$u_1$	液体平均最小线速度
$u_2$	液体标准线速度
$\bar{u}$	流体的平均流速
$V$	反应器容积
$V_G$	表观气速
$V_L$	装料液体体积
$V_{\text{slor}}$	被溶聚合物体积
$V_i$	气泡上升终端速度
$W$	质量流量
$W_b$	挡板宽
$We$	韦伯数 ( $We = \rho_c N^2 d^3 / \sigma$ )
$W_G$	气体的重量分率
$Wi$	韦森伯格数 ( $Wi = \sigma_1 N / \eta_a$ )
$X$	颗粒间的平均距离
$X_A$	A 成分的转化率
$X_{Af}$	A 成分在反应器出口的转化率
$X_V$	液固混合物中固体所占的体积分率
$y$	离管壁的距离
$Z$	管轴线方向长度；与传质方向垂直的方向上的距离
$\alpha_T$	导温系数
$\beta$	体积膨胀系数
$\gamma_A$	着眼于 A 成分的反应速率
$\gamma_e$	弹性系数
$\dot{\gamma}$	剪切率
$\dot{\gamma}_R$	管壁处的剪切率
$\Delta P$	压力降
$\Delta P_w$	水的压力降
$\Delta T$	传热温差

$\Delta T_G$	热载体的本体温度与壁温之差的绝对值
$\Delta\rho$	两相密度差
$\delta$	固体层厚度；涡直径
$\delta_G$	气膜厚度
$\delta_L$	液膜厚度
$\varepsilon$	单位质量流体中消耗的搅拌功率；反应时的体积增加率；形变；溶胀因子
$\varepsilon_E$	弹性形变
$\varepsilon_V$	粘性形变
$\varepsilon_0$	无限稀释的溶胀度
$\dot{\varepsilon}$	相对伸长率
$\bar{\varepsilon}$	单位流体质量中的平均能量耗散
$\eta$	流体的剪切粘度
$\eta_a$	表观粘度
$\eta_b$	本体温度下的粘度
$\eta_c$	连续相粘度
$\eta_d$	分散相粘度
$\eta_G$	气体的粘度
$\eta_L$	液体的粘度
$\eta_n$	拉伸粘度
$\eta_{n0}$	牛顿条件下的拉伸粘度
$\eta_{pl}$	塑性粘度
$\eta_{pl,b}$	本体温度下的塑性粘度
$\eta_{pl,w}$	壁温下的塑性粘度
$\eta_r$	相对粘度( $\eta/\eta_s$ )
$\eta_s$	溶剂的粘度；连续相粘度
$\eta_{sp}$	比粘度 $[(\eta-\eta_s)/\eta_s]$
$\eta_w$	壁温下的粘度
$\eta_0$	牛顿粘度

$[\eta]$	极限粘度
$\theta$	时间；无量纲反应时间；流体单元的年龄；叶片倾角
$\theta_c$	暴露时间
$\theta_m$	混合时间
$l$	流变参数
$\kappa$	波数
$\lambda_0$	特征长度
$\nu$	动力学链长，运动粘度
$\rho$	流体密度
$\rho_a$	无定形聚合物的密度
$\rho_c$	连续相密度；结晶聚合物的密度
$\rho_d$	分散相密度
$\rho_m$	液固混合物的密度
$\rho_s$	固体粒子的密度
$\sigma$	表面张力；拉伸应力
$\sigma_1$	第一法向应力系数
$\tau$	平均停留时间；剪应力
$\tau_c$	作用到液滴单位面积上的力
$\tau_d$	液滴中流体的粘性应力
$\tau_w$	壁面处的剪应力
$\tau_y$	屈服应力
$U$	物料流量粒子的比容
$\Phi$	持气率
$\varphi$	引发效率
$\phi_c$	连续相体积分率
$\phi_d$	液液分散时分散相体积分率
$\phi_s$	固相分率
$\phi_{vc}$	最大固相分率
$\phi_{solv}$	被溶聚合物的体积分率

# 目 录

第一篇 基础篇	1
第1章 聚合物系的物性	3
1.1 引言	3
1.2 聚合物系的流变性质	3
1.2.1 聚合物熔体的流变性质	3
1.2.2 聚合物溶液的流变性质	7
1.2.3 聚合物系的粘弹性	9
1.2.4 悬浮液的流变性质	13
1.3 扩散系数	16
1.4 导热系数	17
参考文献	19
第2章 设计聚合反应器用的动力学知识	20
2.1 聚合反应的特征	20
2.2 设计聚合反应器所需的动力学知识	21
2.3 聚合反应速度常数的解析法	22
2.3.1 聚合物收率和聚合度随时间的变化规律及其分类法	23
2.3.2 反应速率式和聚合度式的推导	29
参考文献	40
第3章 聚合反应器的型式对聚合过程的影响	42
3.1 反应器的分类	42
3.2 反应工程基础知识	43
3.2.1 反应速率	43
3.2.2 停留时间分布 (RTD)	44
3.2.3 典型反应器的转化率与时间的关系	47
3.3 反应器型式对聚合过程的影响	51
3.3.1 聚合反应的特点	51
3.3.2 活性链寿命很短时反应器型式对聚合过程的影响	52



3.3.3 反应器型式对聚合度分布的影响 .....	60
参考文献 .....	65
第4章 复杂流体在管道内的流动和传热 .....	66
4.1 引言 .....	66
4.2 复杂流体的分类 .....	66
4.3 单相和拟均匀流体在管道内的流动 .....	67
4.3.1 拟均匀流体 .....	67
4.3.2 稳态层流流动 .....	68
4.3.3 过渡流 .....	71
4.3.4 稳态湍流流动 .....	72
4.4 多相流体在管道内的流动 .....	74
4.4.1 气-液及液-固混合物在管道内的流动 .....	74
4.5 单相和拟均匀流体在管道内的传热 .....	77
4.5.1 层流传热 .....	77
4.5.2 湍流传热 .....	80
4.6 液-固混合物在管道内的传热 .....	81
参考文献 .....	82
第5章 搅拌槽式反应器内的传递过程 .....	83
5.1 搅拌设备概述 .....	83
5.1.1 搅拌设备简介 .....	83
5.1.2 常用搅拌器的型式 .....	84
5.2 搅拌槽内流体的流型 .....	85
5.2.1 搅拌器的基本流型 .....	85
5.2.2 操作条件对流型的影响 .....	87
5.2.3 几种典型的搅拌器的流型 .....	90
5.2.4 流体的流变行为对流型的影响 .....	93
5.3 搅拌功率 .....	98
5.3.1 搅拌功率的计算 .....	98
5.3.2 牛顿流体和假塑性流体在层流域的搅拌功率 .....	102
5.3.3 牛顿流体和假塑性流体在过渡流域的搅拌功率 .....	103
5.3.4 粘弹性流体的搅拌功率 .....	104
5.4 流体的均相混合 .....	106
5.4.1 混合过程的定性描述 .....	106