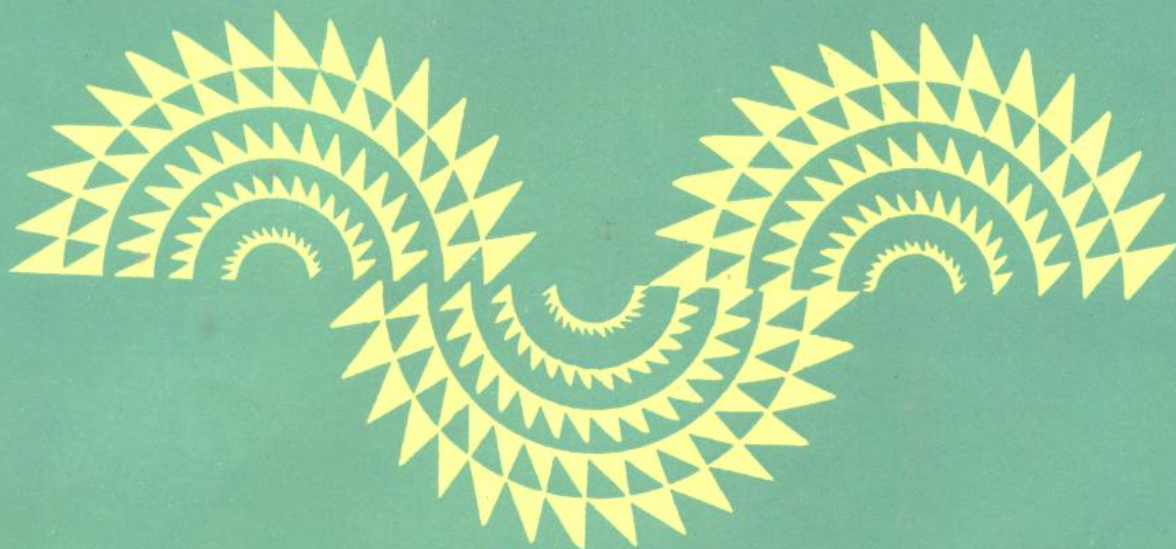


聚合反应工程基础

陈甘棠 著



中国石化出版社

聚合反应工程基础

陈甘棠 著

中国石化出版社

内 容 提 要

本文简要和较系统地论述了聚合反应工程的各主要方面。内容所及包括聚合过程的化学基础、聚合反应的方法和设备、聚合反应动力学、聚合物系的传递过程、聚合装置中的流混模式、聚合过程的调控与优化、典型常见聚合实例的剖析和模拟等。全书共分八章，注意将有关聚合反应的化学、工艺和工程的知识融成一体；并注意知识的宽厚性，既有浅的和深的，简单的和复杂的，又有定性的和定量的，以便各方面读者使用。

本书适于从事高分子研究，聚合物生产、科研和工程设计的技术人员，大专院校有关专业的教师、高年级学生和研究生阅读参考。

聚合反应工程基础

陈甘棠 著

*

中国石化出版社出版
(北京太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

煤炭工业出版社印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

727 × 1092毫米 16开本 23¹/₄印张 602千字 印1—1700

1991年6月北京第1版 1991年6月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-107-X/TQ·067 定价: 10.20元

序

作为人造物质的合成高分子材料，其产量增加之快，品种演变之多，为人类生产发展史上所罕见。它目前已经成为现代文明不可或缺的一个重要支柱。然而尽管合成化学方面的文献已浩如烟海，但作为工程设计和放大原理的反应工程方面的著作，相比之下却寥若晨星。推究其原因，不外乎：

1. 合成高聚物的化学过程极为复杂，而且变化多端，动力学方面还有许多不够明了的地方。

2. 反应体系的物理属性亦极为复杂，不是粘度甚高，便是多相体系，在传递过程方面也还有许多不够明了的地方。

3. 由于经济利益上的考虑，工业界都严格保密。情况愈复杂，经验成分愈多，保密亦愈严。因此个中奥秘，不给外人知道，人们也难得窥其一鳞半爪。不过科学技术的发展，往往是知难而进，而且相互交织，相互促进的结果，总有一日会水到渠成，瓜熟蒂落。五十年代中期形成的化学反应工程新学科便是一个先例。以反应工程的原理为基础，向高分子合成反应的领域延伸，自然亦属事态之必然。为了适应生产技术发展的需要，一本具有如下特色的、有关聚合反应工程方面的书看来是需要的。

1. 有较明确的系统性，能有助于学科的逐渐成形。

2. 有化学、工艺和工程知识的融合性，使它们各有所本，互有所用，形成统一的知识。因为只有这样，才能理解何以现存的技术既是合理的，又未必是尽善尽美的。

3. 有知识的宽厚性，即有浅的和深的，有简单的和复杂的，有定性的和定量的，以便各种层次的读者均可由此有所收获；并有余言未尽之意，或能起到促进读者进一步钻研的作用。

尽管著者抱有这样的愿望，但要加以贯彻实非易事。1981年著者在美国西弗吉尼亚大学期间曾第一次编写了聚合反应工程的讲义并对研究生作了讲授。其后在国内亦对历届研究生进行了选讲，还为“化工进展”杂志写过讲座，但始终有瞻之在前，忽焉在后的感觉。这次在中国石化出版社的帮助下有机会编写成书，仍然感到非常仓促和草率，难于达到原来的目标，有言犹未尽之感。但愿读者能够在全书的布局、选材和叙说诸方面多少看到一点著者前述的微意，则于愿已足。至于因著者学识所限，书中还存在不少缺点和谬误，这是意料中事，著者谨在此向不吝赐教和指正的读者们预先致以深切的谢意。

陈甘棠

1987年国庆节

于浙江大学求是村

符 号 表

- C** 浓度, 链转移常数, 催化剂
 C_p 热容量
 c_p 比热
D 直径, 扩散系数
 D_n Dean数 ($= Re(d/D)^{0.5}$)
 D_N 分散指数 ($= \bar{M}_w / \bar{M}_n = \bar{x}_w / \bar{x}_n$)
 d_p 颗粒直径
 d_{sM} 当量比表面平均直径 (Sauter平均直径)
E 停留时间分布 (密度) 函数
 E_t 轴向分 (扩) 散系数
F 累积停留时间分布函数, 聚合物中的组分分率
****Fr**** Froude数 ($= dN^2/g$)
 $F_n(j)$ j 聚体的累积数量分率
 $F_w(j)$ j 聚体的累积重量分率
f 引发效率, 单体中的组分分率, 摩擦因子
 $f_n(j)$ j 聚体的瞬间数量分率
 $f_w(j)$ j 聚体的瞬间重量分率
****Gr**** Graetz数 ($= Wc_p/kL$)
g 重力加速度
H 高度
****He**** Hedström数 ($= \tau_y \rho d^2 / \eta^2$)
I 引发剂, 年龄函数, 离析强度 (6.5-3式)
J 离析度 (6.5-5式)
j 聚合物分子中的链节数
 j_H 传热因子 ($= \left(\frac{h}{c_p \rho \bar{v}} \right) \left(\frac{c_p \mu}{k} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu_w}{\mu} \right)^{0.14}$ 或其类似形式)
K 平衡常数
 K_{bc} , K_{co} , K_{bo} 分别为气泡与气泡云, 气泡云与乳相以及气泡与乳相的相间交换系数
k 反应速率常数, 导热系数
 k_s Metzner常数 ($= \gamma / N$)
L 长度
M 单体
 M_0 单体结构的分子量
 \bar{M}_n 数量平均分子量
 \bar{M}_w 重量平均分子量

- m* 稠度指数
N 官能团数, 转速
N_p 功率准数 ($= P/\rho N^3 d^5$)
Nu *Nusselt* 数 ($= hD/k$)
N_{qc} 循环流量准数 ($= q_c/Nd^3$)
N_{qa} 排出流量准数 ($= q_a/Nd^3$)
N_θ 混合时间准数 ($= \theta_M \cdot N$)
n 分子数, 颗粒数, 非牛顿指数
 \bar{n} 每一乳胶粒中的游离基数
P 压力, 功率
P 死聚体
P 聚合物游离基
Pe 轴向Peclet数 ($= uL/E_l$)
P Prandtl数 ($= c_p \mu/k$)
Pr' 非牛顿Prandtl数 ($\left(\frac{c_p \gamma}{k} \left(\frac{\bar{v}}{D}\right)^{n'-1}\right)$)
p 反应程度, 机率, 分压
Q 体积流量
q 热量通量
q_c 循环流量
q_a 桨叶排出流量
R 半径
R 初级游离基
Re *Reynold* 数 ($= du\rho/\mu$)
Re' 非牛顿*Reynold*数 ($= D^{n'} (\bar{v})^{1-n'} \rho/m' \cdot 8^{n'-1}$)
Re'' 塑性*Reynold*数 ($= d^2 n\rho/\eta$)
Re_M 搅拌*Reynold*数 ($= \rho N d^2/\mu$)
Re_p 颗粒*Reynolds*数 ($= d_p u\rho/\mu$)
r 反应速率, 竞聚率
Sc *Schmidt*数 ($\mu/\rho D$)
St *Stanton*数 ($= h/c_p \bar{v}\rho$)
T 温度
t 时间
U 空塔(床)流速
u 流速
V 容积
v 体积流量、速度
 \bar{v} 平均流速
W 重量, 质量流量

- \bar{x}_n 累积的数量平均聚合度
 \bar{x}_w 累积的重量平均聚合度
 x 转化率
 \bar{x}_n 瞬间数量平均聚合度
 \bar{x}_w 瞬间重量平均聚合度
 z 摩尔分率
 α 热扩散度 ($= k/\rho c_p$)
 γ 形变 ($= dx/dy$)
 $\dot{\gamma}$ 变形 (或剪切) 速率 ($= d\gamma/dt$)
 ε 空隙率
 η 塑性粘度
 $[\eta]$ 特性粘度
 θ 无量纲时间 ($= t/\tau$)
 θ_M 混合时间
 μ 粘度, 矩
 μ_a 表观粘度
 v 动力学链长
 ρ 密度
 ρ_i 游离基产生速率
 σ 表面张力
 σ^2 方差
 τ 平均停留时间 ($= \bar{v}/v$), 剪切应力
 下标:
 A 着眼组分
 b 本体, 气泡
 br 群集气泡
 c 偶合, 气泡云
 d 分解, 歧化
 e 乳化相
 f 链转移
 i 引发
 G 气体
 j j 聚体, 夹套
 L 液体
 l 轴向
 \max 极大
 \min 极小
 mf 起始流态化
 c 初始, 进口

ϕ 生长, 聚合物, 颗粒

r 径向

s 溶剂, 固体

t 终止, 管子

w 壁面上

γ 屈服限

其它:

\square 浓度

\vee/\wedge 阴阳两种离子, 任一符号均可代表阴或阳

目 录

序.....	I
符号表.....	II
第一章 绪论	1
1.1 聚合反应工程发展简述	1
1.2 聚合反应工程的内容	2
1.3 聚合反应工程的研究方法	4
参考文献.....	6
第二章 聚合过程的化学基础	7
2.1 聚合反应的分类	7
2.2 逐步缩合聚合	7
2.3 游离基加成聚合	9
2.3.1 机理	9
2.3.2 引发剂	11
2.3.3 链的转移	13
2.3.4 阻聚剂	14
2.4 离子型聚合	15
2.4.1 离子型聚合的特点	15
2.4.2 阳离子聚合	16
2.4.3 阴离子聚合	16
2.5 配位络合聚合	18
2.5.1 聚合物的空间结构	18
2.5.2 催化剂及反应机理	19
2.6 共聚合	22
2.7 乳液聚合	22
2.8 聚合物的分子量或聚合度	25
2.8.1 均聚物的平均分子量或聚合度	25
2.8.2 均聚物的分子量分布(MWD)或聚合度分布(DPD).....	27
2.8.3 矩	29
2.8.4 分子量(聚合度)分布函数	31
2.8.5 共聚物的组成分布和聚合度分布	35
2.8.6 分支度及其分布	36
参考文献.....	37
习题.....	37
第三章 聚合反应的方法和设备	39

3.1	聚合操作方法	39
3.2	聚合方法	41
3.2.1	本体聚合	42
3.2.2	溶液聚合	42
3.2.3	悬浮聚合	43
3.2.4	乳液聚合	43
3.2.5	均相与非均相聚合	44
3.3	聚合装置	44
3.3.1	釜(槽)式聚合装置	44
3.3.2	塔式聚合装置	48
3.3.3	管式聚合装置	50
3.3.4	特殊型式的聚合装置	51
	参考文献	57
第四章	聚合反应动力学	59
4.1	逐步缩合聚合	59
4.1.1	缩聚平衡与平均聚合度	59
4.1.2	缩聚反应动力学	61
4.1.3	线型缩聚物的分子量分布	64
4.1.4	官能团活性不相等时的缩聚	65
4.1.5	体型缩聚	65
4.2	均相游离基链式加成聚合	68
4.2.1	基元反应及其速率方程	68
4.2.2	反应的拟定常态分析	70
4.2.3	分子量分布	74
4.2.4	链转移	79
4.2.5	阻聚与缓聚	83
4.2.6	自动加速与凝胶效应	84
4.2.7	非定常聚合	88
4.3	均相游离基共聚合	89
4.3.1	竞聚率和共聚物组成	89
4.3.2	三元共聚	95
4.3.3	共聚合速率	96
4.3.4	平均聚合度	97
4.3.5	共聚物的链段分布	98
4.4	离子型聚合	100
4.4.1	离子型聚合的统一机理模型	101
4.4.2	反应速率	101
4.4.3	平均聚合度	103
4.4.4	分子量分布	107

4.4.5 离子型共聚合	110
4.5 配位络合聚合	113
4.5.1 聚合速率	113
4.5.2 平均聚合度	116
4.5.3 分子量分布	116
4.6 乳液聚合	112
4.6.1 阶段 I —— 乳胶粒生成阶段	123
4.6.2 阶段 II —— 匀速聚合阶段	124
4.6.3 阶段 III —— 降速阶段	127
参考文献	128
习题	129
第五章 聚合物系的传递过程	132
5.1 传递现象的基本方程	132
5.2 流体的流动特性	133
5.2.1 流体的类别	133
5.2.2 非牛顿流体的模型	135
5.3 管道内的流动	139
5.3.1 层流	139
5.3.2 湍流	148
5.4 管内流体的传热	153
5.4.1 层流传热	153
5.4.2 湍流传热	155
5.4.3 盘管中流动的传热	156
5.5 釜(槽)内的搅拌	156
5.5.1 液体的搅拌功率	158
5.5.2 液体的混合	162
5.5.3 非均相物系的搅拌	166
5.6 搅拌釜中的传质与传热	172
5.6.1 传质	172
5.6.2 传热	174
5.7 搅拌釜的放大	179
5.8 流化床	180
5.8.1 颗粒流体力学简述	182
5.8.2 气泡和颗粒的运动	183
5.8.3 床层中的传热和传质	184
5.9 三相鼓泡塔反应器	186
参考文献	188
习题	190
第六章 聚合装置中的流混模式与操作特性	192

6.1 停留时间分布 (RTD)	192
6.1.1 停留时间分布的表示方法	192
6.1.2 示踪法测定停留时间分布	194
6.2 理想流动下的操作分析	197
6.2.1 平推流反应器 (PFR) 的分析	198
6.2.2 全混流反应器 (CSTR) 的分析	200
6.3 共聚合操作的分析	211
6.3.1 连续式全混釜的共聚方程组	211
6.3.2 全混釜中的共聚转化率	214
6.3.3 全混釜中共聚物的平均组成	215
6.3.4 全混釜中共聚物的聚合度分布	216
6.3.5 多级全混釜串联系统中的共聚	217
6.3.6 平推流反应器中的共聚	219
6.4 非理想流动模型	220
6.4.1 多釜串联模型	220
6.4.2 分(扩)散模型	223
6.4.3 速度分布模型	228
6.4.4 组合模型	230
6.5 混合及其影响	233
6.5.1 混合状态的模式	233
6.5.2 混合态对反应的影响	235
6.5.3 混合迟早的影响	238
6.5.4 部分离析	241
参考文献	245
习题	246
第七章 聚合过程的调控与优化	248
7.1 聚合釜的操作稳定性	248
7.1.1 衡算方程	248
7.1.2 定常操作点及其稳定性	249
7.1.3 稳定操作点的性质与稳定范围	254
7.2 聚合过程的调控	256
7.2.1 调节物料浓度的方法和影响	256
7.2.2 聚合温度的调控	259
7.2.3 结块和粘釜	265
7.3 聚合过程的优化	266
7.3.1 概述	266
7.3.2 连续多级釜的最优化	267
7.3.3 分批聚合反应时间为最短的控制	271
参考文献	275

习题	276
第八章 聚合实例的剖析和模拟	277
8.1 聚苯乙烯	277
8.1.1 引言	277
8.1.2 技术剖析	278
8.1.3 模型和模拟	283
8.1.4 其它	291
8.2 聚氯乙烯	292
8.2.1 技术剖析	292
8.2.2 设计和模拟	297
8.3 丁苯橡胶	309
8.3.1 生产技术	309
8.3.2 计算与模拟	310
8.4 聚烯烃	322
8.4.1 高压聚乙烯	322
8.4.2 低压法聚乙烯	335
8.4.3 聚丙烯	343
8.5 聚己内酰胺	349
参考文献	356
附录1 MKS制与SI制单位换算表	360
附录2 以石油为基础的重要聚合物的生产路线	360
附录3 传递现象的基本方程组	363

第一章 绪 论

1.1 聚合反应工程发展简述

聚合反应过程乃是化学反应过程中比较复杂的一类过程，要能够不仅定性、而且定量地解决各类聚合反应体系在各种各样外界条件下所达到的转化程度以及产物的分布，从而满足过程开发、设计以及生产调控等方面的要求，仍然存在着许多严重的困难。尽管化学反应工程学科的发展已为这种解决提供了基本的理论基础和方法，但作为一门分支学科的聚合反应工程，其研究对象有着自己的许多的特色，而这些特色也往往正是难点之所在。下面不妨先就这些特色作一简要的叙述，进一步的说明则在以后各章中作详细的探讨。

1. 聚合反应是低分子量的单体转化为高分子量的聚合物的过程。根据单体特性的不同，有着多种多样的聚合反应机理、物系组成和聚合产物的类别，而对于各个类型的体系又都有其本身的物理的和化学的特性，并且需采用不同的聚合方法。如游离基的链锁反应和分子间的逐步缩合反应就有截然不同的规律；乳液聚合与本体聚合则由于其本质上的差异，着眼点和处理方法也就大不相同。

2. 聚合总是包含着多步的复杂反应，除原料单体的转化率外，还要考虑到聚合产物的平均分子量及分子量分布，以至产物的分子结构与排列等，在有多种单体进行共聚合时，情况就更为复杂了。

3. 随着聚合过程进行中物料分子量的增加，粘度亦急剧上升，有的是非牛顿流体或多相流体，因此在物料的流动、搅拌、混合等方面都产生了一系列的新问题。而对于化学反应来说，各时各地物料浓度分布的情况又都是与反应的结果息息相关的。

4. 聚合物一般都是导热不良的物体，即使是伴有大量溶剂或水的体系，其传热能力亦随着聚合度的提高而降低。另一方面，聚合反应过程的速率又比较快（有的甚至达到瞬间反应的程度），且均为较强的放热反应，可是聚合物的分子量又对温度十分敏感，温度有所增高，分子量便迅速降低，因此聚合反应过程中放热与散热的矛盾特别尖锐，往往成为过程开发中的关键所在。由此可见，聚合反应工程自有其独特的性质，而这方面的进展也必然丰富了化学反应工程学科。

对于学科的形成和发展，我们可从历史的简略回顾来加以认识。在本世纪的二十年代，由于石油工业的崛起，曾促成了化学工程学科的形成，其后各个分支学科又不断成长壮大。三十年代起研究过程演变的可能性和所能达到的程度的、以平衡态为对象的热力学和以研究反应过程的速率为目标的化学动力学陆续得到蓬勃发展。后来成为聚合反应过程的理论基础之一的链式反应理论就是在三十年代发表的。虽然中间曾经历了第二次世界大战的浩劫，但化学生产技术却有过多突破性的发展，如石油的催化裂化、合成橡胶和尼龙的生产就是几个突出的例子。在战争年代里发展起来的石油化学工业以及以此作为原料来源的聚合物生产工业在战后的重建和设备更新阶段得到了巨大的发展。在生产的强力推动下，终于促成了在

五十年代后期化学反应工程这一学科的正式形成。它的形成是反应动力学和装置中的传递过程（动量、热量及质量的传递）这两方面的学问发展、酝酿到了一定程度后才成为可能的。在1947年Denbigh的论文^[1]中已就分批釜及全混流通釜中所得聚合物的分子量分布问题作了研究。长期来反应工程研究的主流是以一般的低分子化合物为对象，并发展出了反应器的理论和研究方法以及数学模拟技术等许多丰富的内容，使得一般的化学反应过程基本上都能求得适当的解决途径。但多相流、生化和聚合反应系统这三大领域都仍然存在着大量亟待进行实验和理论研究的问题。近二十年来，聚合反应工程方面的论文大为增多，许多反应工程的会议中都设立了这方面的专门组，并已出版了一些专门著述^[2~13]，其发展势头正方兴未艾。相信聚合物的生产技术从分散的、以经验为主的状态提高成为有系统的理论为指导的工程科学的境界是拭目可待的。

1.2 聚合反应工程的内容

如同化学反应工程的一切分支那样，化学反应的动力学和装置中的传递过程是两大支柱，反应工程正是这两者的结合和应用。在一般情况下，原料（包括引发剂等）及产品两方面是已明确了，因此引发剂（或催化剂）的组成、物料配方、化学反应机理以及产物的性能鉴定等均不属于本范围。下面仅就有关的几方面的内容作一概括性的叙述，作为对聚合反应工程的鸟瞰。

1. 聚合反应动力学

它除提供温度、压力、浓度、引发剂（或催化剂）以及时间等参数对聚合反应速率的定量关系外，还包括产物的平均分子量及分子量分布。对于共聚物，还涉及共聚物内部的组成及排列情况；对于多相系统，则相界面的状况亦起到重要的作用。

反应速率表达式，常是根据化学反应的机理而导出的，如游离基聚合、离子型聚合、共聚合、配位络合聚合、缩合聚合等。这种具有机理性的反应速度式在表达反应内在的规律性，判断哪个基元反应起到控制步骤的作用，从而寻找进一步改进的途径等方面都是特别有价值的。

当然，聚合反应的种类很多，有的速率很快，一般又都对杂质十分敏感，反应的中间物种的浓度极低且寿命很短，这都给研究工作带来许多困难。尤其是在高转化的阶段，物料粘度大，扩散往往成为速率的控制步骤。鉴于实际生产上的转化率都是较高的，因此对高转化范围内的动力学研究甚为重要。

不论是机理性的或经验性的动力学研究结果，都是实际选择反应条件和反应方式的基本依据。反应器的形式以及整个聚合工艺过程也往往据此而进行判定。

2. 流动搅拌与混合

对于化学反应器来说，流体流动或搅拌方面的问题，不仅仅是压降或功率的计算问题，更重要的是反应组分的浓度分布问题。反应速率和反应放出热量的多少都是据此而定的。此外，不仅要知道物料的平均停留时间，还要知道停留时间的分布（Residence time distribution, 或简写成RTD）；不仅要知道各物料组分能够达到何种程度的混合（分散到分子状的微观混合、完全离析的宏观混合或介于其间的部分离集状态），而且还要知道进料混合的迟早，因为这一切都将影响到最终的反应结果。可以说，对反应装置的物料流动和混合的研究

正是反应工程的特色之一，而且这往往是关键之所在。尽管目前这方面已有了许多理论和方法，但是真的认识和运用还是很不够的。在过程开发中，一旦装置规模扩大，往往会造成反应结果上的差异（即所谓的“放大效应”），其根源就在于此。

在聚合过程中，大量使用釜式反应器。物料在釜内的流动和混合全为搅拌器的动作所决定。因此搅拌器是聚合反应器中特别重要的部件，需要加以深入掌握。

对于某些粘度极高的体系，有用螺旋挤压机式特种结构的聚合反应器。近年来流化床反应器也在聚烯烃行业中得到了工业应用，其它的新型聚合器也都是与改进流体流动的情况分不开的。物料的理想流动模式有两种，即平推流和全混流。对于前者的情况，物流流齐头并进，所有流体质点在装置中的停留时间都是相等的；对于后者，则装置内物料浓度（组成）到处都相等，并且也等于出料的浓度。对于这两种流动模式可以容易地进行理论上的分析，只要保证流动模式为理想的，放大时的困难就大为减少了。然而事实上，由于物料的性质、流道的结构以及其它一些原因，常使流动偏离理想而产生各式各样的情况。当然，流动模式不同，就表示物料的混合情况及停留时间分布有了差异，这势必会影响反应的结果。因此对于非理想流动模式的研究是聚合反应工程中的一个重要内容。

3. 质量和热量的传递以及温度效应

聚物流体在装置中的流动一般均为层流，即使在搅拌釜中也属如此。在这种情况下，质量的传递不是很强，特别是在粘度高的情况下传质便可能成为整个速率的控制因素。在本体聚合的中途会出现自动加速现象，就是由于小分子单体和长链高分子间的扩散速率差异增大所引起的。至于多相聚合体系，相间的物质传递是尤为重要的一步。例如，乳液聚合中经过水相的扩散，游浆聚合中向催化剂表面的扩散等都是。对于这些问题需要加以定量的研究。

至于携热控温问题，是聚合技术方案的优劣及反应器设计成败的关键，其原因前面已有提及。表1-1列出了一些聚合热的数据。如果再结合到聚合反应速度快的特点，可以想见，放出的热量是可观的，瞬间的热负荷常成为瞩目的焦点。即使象有着大量水作为传热介质的氯乙烯悬浮聚合，如设计或操作控制不当，也会在聚合的高峰时期造成釜内压力骤增的危险局面。因此了解聚合的放热规律，并采取措施加以妥善携出，便成为反应技术上的要点，聚合的方法也往往就据此而划分。

表 1-1 若干单体的聚合热
(以从液态单体到无定形或微结晶聚合物为准)

单 体	$-\Delta H(\text{kJ/mol})$	单 体	$-\Delta H(\text{kJ/mol})$
乙 烯	95	偏二氯乙烯	75.3
丙 烯	86	丙烯腈	77
异丁烯	51.5	醋酸乙烯	87.9
丁二烯	78.4	甲基丙烯酸甲酯	56.5
1,3-丁二烯	72.8	氯丁二烯	67.8
异戊二烯	74.5	丙烯酸	66.9
苯乙烯	69.9	丙烯酸甲酯	78.7
α -甲基苯乙烯	35.1	四氯乙烯	155.6
氯乙烯	95.8	顺丁烯二酸酐	58.6

由于放热和携热未必能做到瞬间匹配，所以就引出了许多重要的问题。如由于非等温操作而导致产品的平均分子量及分子量分布的变异，从而影响产品的机械物理性质；又如由于温度控制因素方面的扰动而发生飞温，或者系统存在着多重热定常态的问题。此外，鉴于反应速度、产品质量与温度间的依赖关系，等温操作未必一定便是最佳的。人们可以设计出适当的操作温度政策以达到最优化的目标。凡此种均说明了传热控温问题的重要性，当然它们也是本书中反复要加以论述的课题。

1.3 聚合反应工程的研究方法

一般在流动模式明确的小型装置中进行动力学研究，另外在大型冷模中进行传递过程的研究，然后建立相应的数学模型，把两者结合起来，再通过中间试验加以验证和充实，并获取完整的信息，进一步达到实现工业化的要求。这就是比较严谨和有效的实施途径。

进行动力学研究时，应当注意以下几点：

(1) 宜在等温的装置中进行，否则处理数据会有许多麻烦。

(2) 一般可用分批式操作。在用连续操作时流体流动的模式最好是全混式或平推式，后者的情况与分批式相当。由于理想流动下物料质点的停留时间分布是严格已知的，因此可以免除由于返混等因素造成浓度分布上的混乱而带来的不确切性。

(3) 尽可能消除扩散的阻力（如加强搅拌或流动速度）以求取本征的反应速度。在无法消除或有此需要时，则测定包括扩散影响在内的宏观动力学。

(4) 多数动力学研究都是在低转化率范围内进行的，以免出现更多反应，造成机理上的复杂性和数据处理上的困难，而从工程观点看，则需要获得全部转化率范围内的反应速度信息。

(5) 动力学研究结果要用方程式的形式表达出来，而不应满足于数据表和曲线的形式。如不能得到机理性的，那末得到经验性的方程式也好；如不能得到全转化率范围内的统一表达式，则用分段表达式也好。

进行冷模试验是了解装置内传递过程的最重要而经济的手段，研究中应当注意之点有：

(1) 冷模尺寸要足够地大，并模拟工业装置的结构以消除某些难以捉摸的因素（如壁效应等）可能带来影响的程度。

(2) 要着重研究流动模式及混合情况。可以应用示踪技术来进行研究。结合现有的理论，选定合适的模型和确定模型参数，测定混合时间、搅拌功率及其它诸参数（如釜内的循环量、流速分布等），切实掌握物料在装置内的流动和混合规律。

(3) 使用传热探头，也可以在一般冷模中进行传热系数及传热效能方面的测定。

(4) 为缩小冷态和热态之间的差异，在确认有必要时，可以使用在冷态时其物性与热态反应时物料的物性相仿的模拟物质。

(5) 所有研究结果要力求用无量纲的关系式表达出来，以便于在放大时应用，但动力学例外。

数学模型是解决带有化学反应的这类复杂问题的重要工具。问题复杂的程度不同，模型的繁简也因之而异。从简单的代数方程到复杂的偏微分方程组，各取所宜，各尽其能。建立数学模型时要考虑下列几点：