

高等学校教材



聚合反应工程基础

浙江大学 史子瑾 主编

化学工业出版社

聚合反应工程基础

化学工业出版社

高等学校教材

聚合反应工程基础

浙江大学 史子瑾 主编

化学工业出版社

(京)新登字039号

内 容 提 要

本书共分八章,包括绪论,化学反应工程基础、聚合反应工程分析、化工流变学、搅拌聚合釜内流体的流动与混合、搅拌聚合釜中的传热与传质、搅拌聚合釜的放大、聚合过程及聚合反应器,内容安排主要是讨论化学反应工程、聚合过程工程分析及聚合体系传递过程的基本原理及技术方法。

本书由浙江大学史子瑾主编,并编写第一、二、三、七、八章,童克锦编写第四、五、六章。全书由大连理工大学余丰年教授主审。

本书为高分子化工专业教材,并可作有关专业(高分子材料、合成橡胶、合成纤维专业)的教学参考书,也可供从事高聚物生产、科研人员参考。

高等学校教材
聚合反应工程基础
浙江大学 史子瑾 主编

责任编辑:王秀鸾
封面设计:郑小红

化学工业出版社出版
(北京和平里七区十六号楼)
化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

开本787×1092 1/16印张14³/₄字数368千字
1991年11月第1版 1991年11月北京第1次印刷
印 数 1—3,000
ISBN 7-5025-0940-2/G·257
定 价3.87元

序

进入80年代,世界上聚合物年产量逾亿吨,按体积计,已超过钢铁产量。目前聚合物工厂的生产规模(50万吨/年)和聚合釜体积(大至200立方米)日趋大型化,工程问题更加突出。要高效的组织生产,已非单凭经验、或凭高分子化学或化学工程单一学科所能奏效。聚合反应工程正是在这一工业背景下逐步发展起来的。

聚合反应工程是高分子化学、化学工程诸学科相互渗透而发展起来的分支,国际上60年代中期才开始提出这一方向。由于聚合动力学和聚合物系传递双重的复杂性,迄今该分支尚未发展到完善的境地。有关聚合反应工程的专著并不多,更少教材出版。科技发达国家将近有一半化学化工工作者从事高分子工作,但聚合反应工程的专家却不多。

为适应工业发展的需要,我国有30余所工科院校设置有高分子类专业。1988年成立了高分子类专业教学指导委员会,由高分子化工、高分子材料、橡胶和塑料工程三专业14名代表和1名秘书组成。教材建设正是该委员会的主要任务之一,聚合反应工程和高分子物理是委员会首先组织招标编写的教材,结果浙江大学高分子化工教研室史子瑾副教授承担了主编聚合反应工程教材的任务。

聚合反应工程是高分子化工专业必修的专业课。全书分三大部份:第一部份为化学反应工程基础,为未学过化学反应工程的高分子类学生提供基础知识。第二部份为聚合过程工程分析,以聚合动力学为基础,剖析操作参数对聚合速率和聚合物质量的影响;从高分子化学的基础知识向聚合工程概念方向发展。第三部份为聚合物流变与传递,以及聚合反应器放大技术。根据我国工业目前的发展情况,这部份更具应用价值。

主编史子瑾和参编童克锦两位副教授长期从事这一课程的教学工作,素有积累,富有教学经验,按期完成了编写任务。大连工学院余丰年教授负责审稿之余,并提供了有关聚烯烃的材料,为本教材增色不少。

本书的出版,将对高分子类专业学生的培养作出积极的贡献,对科技、工业界成人后继教育也会有所帮助。特作此序。

潘祖仁

1990年7月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 化学反应工程基础	4
第一节 化学反应和反应器分类	4
一、化学反应的分类	4
二、反应速率	4
三、反应器的分类	5
四、连续流动反应器内流体流动的两种理想型态	8
第二节 均相反应动力学	9
一、等温恒容单一反应动力学方程式	10
二、复合反应	15
三、等温变容过程	18
第三节 理想反应器的设计	21
一、理想反应器设计的基本原理	21
二、间歇反应器	22
三、平推流反应器	25
四、理想混合反应器	28
五、多级串联理想混合反应器	30
六、反应器型式和操作方法的评比和选择	36
第四节 理想混合反应器的热稳定性	44
一、热稳定性原理	45
二、影响热稳定性的因素	46
三、 T 与 T_w 间的最大温差	47
第五节 连续流动反应器的停留时间分布	49
一、停留时间分布表示方法	50
二、停留时间分布的测定	51
三、停留时间分布的数字特征	52
第六节 流动模型	55
一、理想流动模型	55
二、非理想流动模型	57
第七节 停留时间分布与化学反应	69
一、反应器内流体的混合状态	70
二、微观混合反应器的计算	70
三、宏观混合反应器的计算	75
第三章 聚合反应工程分析	78
第一节 概述	78

第二节 聚合反应速度的工程分析	79
一、活性链浓度 $[P^*]$ 与聚合反应机理	79
二、平均聚合度 \bar{P}_n 与反应机理	81
第三节 聚合物的聚合度及聚合度分布表示法	82
一、平均聚合度	82
二、瞬时聚合度	83
三、聚合度分布函数	84
第四节 连锁聚合反应的平均聚合度及聚合度分布	86
一、间歇聚合时的聚合度分布	87
二、连续聚合时的聚合度分布	92
第五节 粘度对聚合反应的影响	95
第六节 均相自由基共聚	97
一、间歇共聚操作	98
二、半间歇共聚操作	100
三、连续共聚操作	101
第七节 缩聚反应	102
第八节 非均相聚合反应	107
一、间歇乳液聚合	107
二、连续乳液聚合	113
三、乳液聚合反应器设计要点	117
第九节 流动与混合对聚合度分布的影响	117
一、返混的影响	118
二、混合尺寸的影响	118
第十节 聚合过程的调节与控制	119
一、温度的调控	119
二、聚合速率的调控	121
三、聚合度与聚合度分布的调控	121
四、粒径及粒径分布的调控	122
第四章 化工流变学基础	125
第一节 非牛顿流体	125
一、牛顿粘性定律和流动曲线	125
二、非牛顿流体的分类	126
第二节 非牛顿流体的流变特性	128
一、非牛顿流体的表观粘度	129
二、高聚物溶液的流变特性	129
三、悬浮液的流变特性	132
第三节 非牛顿流体在圆管中层流流动的分析	133
一、流动分析	133
二、表观粘度及雷诺数	134
三、流量	135

四、平均流速与流速分布	136
五、压力降	137
第四节 非牛顿流体在圆管中的湍流流动	139
第五节 非牛顿流体流变性的测量	140
一、落球粘度计	140
二、旋转锥板粘度计	141
三、旋转圆筒粘度计	142
四、毛细管挤出流变仪	143
第五章 搅拌聚合釜内流体的流动与混合	145
第一节 概述	145
第二节 搅拌釜内流体的流动状况	145
一、循环流动与剪切流动	146
二、搅拌雷诺数与流态	147
三、挡板与导流筒	147
第三节 搅拌器的构形及选择	149
一、搅拌器的构形	149
二、搅拌器的选用	151
第四节 搅拌功率的计算	153
一、搅拌过程的因次分析	153
二、均相流体搅拌功率的计算	154
三、非均相体系搅拌功率计算	157
四、非牛顿流体的搅拌	159
第五节 搅拌器的流动特性及转速的确定	161
一、搅拌器的循环特性	162
二、搅拌转速的确定	163
第六节 搅拌器的混合特性	169
一、混合机理及混合特性	169
二、混合时间的计算	171
第七节 搅拌釜中的分散过程	172
一、搅拌釜内的液-液分散与合并	172
二、搅拌对聚合物颗粒特性的影响	174
第六章 搅拌聚合釜中的传热与传质	177
第一节 聚合过程的传热问题	177
第二节 搅拌聚合釜的几种传热方式	178
第三节 搅拌聚合釜的传热计算	180
一、均相液体的传热	181
二、非均相体系的传热	183
三、非牛顿流体的传热	184
四、搅拌聚合釜总传热系数的计算	185
第四节 搅拌釜内的传质过程	186

一、分散体系的传质膜系数	187
二、伴有相间传质的聚合反应	188
第五节 聚合反应釜的安全操作	191
第七章 搅拌聚合釜的放大	193
第一节 概述	193
第二节 搅拌聚合釜的传热放大	194
第三节 搅拌聚合釜的搅拌放大	200
第四节 非几何相似放大	204
第五节 放大准则的确定	208
一、按几何相似理论确定放大准则	208
二、按非几何相似理论确定放大准则	209
第八章 聚合过程及聚合反应器	210
第一节 工业聚合方法	210
第二节 聚合反应器	212
一、釜式聚合反应器	213
二、塔式聚合反应器	214
三、管式聚合反应器	215
四、特殊型聚合反应器	216
第三节 聚合反应器选择原则	219
第四节 聚合过程实例	220
一、苯乙烯连续本体聚合	220
二、高压聚乙烯	222
三、丙烯淤浆聚合	224
符号表	226
参考文献	228

第一章 绪 论

聚合物材料虽然只有数十年的发展历史，但其发展速度之快，应用之广，却远远超过人类历史上任何一种材料。聚合物的生产曾经历了一段经验性的技艺年代。以后，由于高分子化学、高分子物理学及化学反应工程学的进展，使聚合物的产量和制造工艺提高到一个新的水平，而作为连接化学、工艺与工程的聚合反应工程学正是在这种背景下产生与发展的。

聚合反应工程是化学反应工程的一个分支，它是研究聚合物制造中的化学反应工程问题。化学反应工程学是以工业规模进行的化学规律作为研究对象，以化学反应动力学和传递过程作为主要基础，这是由于在工业反应器中进行的过程不但包括有化学反应，而且还伴有各种物理过程，如热量的传递，物质的流动、混合和传递等，所有这些传递过程使得反应器内产生温度分布和浓度分布，从而影响反应的最终结果。为要透彻地理解反应器内的实际反应过程，必须具有充分的传递过程方面的知识。但是化学反应工程并不是化学动力学与传递过程的简单加和，而是二者有机的结合，正是这种结合成为化学反应工程研究中最活跃的因素。

如前所述，工业反应器内进行的实际过程既有化学过程，又有物理过程，因此比起一般化学工程问题毕竟要复杂得多，这就是化学反应工程较一般化学工程发展晚的一个原因。直到1957年第一次欧洲化学反应工程会议才确立这一学科的名称。

与低分子反应相比，聚合反应和聚合物生产有以下特点。

1. 反应机理多样，动力学关系复杂，重现性差，且微量杂质的影响甚大；
2. 在聚合过程中，除要考虑转化率外，还需考虑聚合度及其分布、共聚物组成及其分布和序列分布、聚合物结构，以至聚合物性能等问题；
3. 多数聚合物体系粘度很高，有的则是多相体系，它们的流动、混合以及传热、传质等都与低分子体系有很大的不同；而且根据物系特性和产品性能的要求，反应装置的结构往往也需作一些专门的考虑，这就反映出聚合装置中传递过程的复杂性；
4. 由于聚合体系及聚合产品种类多，所以各种化工基础数据甚为缺乏，而实验测定这些数据也十分不易，故要进一步研究流动、混合传热、传质等传递过程就显得更为困难，这就使得聚合反应器的设计、放大等受到一定限制，正是由于上述的一些特点和困难，造成聚合反应工程至今还不能达到圆满地、定量地解决工业装置的设计、放大问题，这就是聚合反应工程发展较为缓慢，至今尚不成熟的主要原因之一。

一般，要解决聚合反应工程问题，必须从聚合动力学与聚合物系中的传递现象二方面着手，通过实验以获得第一手资料，然后应用化学反应工程的方法使它们结合起来，以期达到予定的效果。聚合反应工程研究的内容是以工业规模的聚合过程为对象，以聚合动力学和聚合物系的传递过程为基础，并把二者结合起来，从明确一般的定性规律深入到数模，从解决一般的技术问题到聚合反应器的设计、放大、聚合过程的开发和工程分析、优化工艺条件的确定和操作设计、聚合反应器的动态特性和操作稳定性、聚合过程优化以及包括聚合反应在内的全过程的系统工程等。简言之，聚合反应工程研究的内容为

1. 进行聚合反应器的最佳设计；

2. 进行聚合反应操作的最佳设计和控制。

一般认为，聚合反应工程是由1944年Denbigh的研究工作所开始的，他把聚合反应速率分析与聚合反应器的研究结合在一起。接着有不少的研究者开始了这方面的工作。早期的研究主要是把间歇聚合过程转变为连续聚合过程，目的是为了稳定产品质量，提高生产能力。但此阶段的工作缺乏定量的数据，也没有建立各种聚合条件下的数学模型，比较显著的进展是1961年Amundson应用数学分析法，对一般化的假设聚合体系的反应速率、聚合度及其分布与操作方式间的关系进行研究，并建立了各种不同情况下的数学模型。随之，许多研究者使用各种数学手段对聚合过程进行定量分析，这样，聚合反应工程才在这些研究的基础上建立起来，进入60年代，由于电子计算机技术的飞速发展，使对复杂反应体系的模拟成为可能（聚合反应为平行与连串的链反应），这样就大大加速了聚合反应工程的发展。值得注意的是近年来，许多研究者针对各种具体的聚合体系进行研究，建立数学模型，这样使聚合反应工程的研究更接近生产实际，但是从目前聚合反应工程发展的水平来看，要解决工业聚合装置的设计和放大问题，在相当程度上还是依靠经验。不过，随着反应工程，高分子化学等学科的不断进展，以及大量基础数据的累积，必将会促使聚合反应工程迅速的发展。由此可以认为，聚合反应工程是化学反应工程学科中比较复杂而又不成熟的一个分支，但同时也是一个富有发展前途的分支。

一个新的反应过程的开发，其最初是化学阶段，即发现和认识化学反应，然后进入工程阶段，如随着新的催化剂和单体的发现，就有可能合成新的聚合物，为了使新聚合物投入工业生产，首先开始进行小试，研究聚合反应条件，其主要内容为详细研究聚合反应速率，产物的聚合度及其分布与反应条件（包括催化剂或引发剂浓度、单体浓度、反应温度、杂质等）间的关系，并结合聚合反应的特性选择聚合方法。同时应对所得聚合物的性能作出评价。接着转入聚合反应工程分析阶段，此阶段主要内容是以详细的、定量的实验数据为基础，决定采用何种操作方式，并选择聚合反应器。在这阶段除了考虑化学方面的因素外，还要研究传递过程对化学反应的影响，确定那些传递因素是有利的，那些是有害的，以便能对聚合反应器作出最佳的选择。在这二阶段工作的基础上即可转入试验厂阶段，最终可以进行反应装置的设计和放大。由此可见，聚合反应器的设计、放大，需要在实验数据的基础上对聚合反应进行工程分析、目的是找出控制反应的诸因素与聚合产物的性能间的关系，并以此作为反应器设计和操作规划的基础。可见聚合反应工程分析的基础是聚合动力学和化学反应工程学。另一方面，聚合物的制造不仅仅取决于聚合反应条件，而且与聚合体系的传递特性密切相关。传递特性对聚合操作、反应器的选型乃至聚合产物的性能都有重大的影响。为此，本教材在内容安排上择要讨论聚合反应工程分析及聚合体系传递过程的基本原理及技术方法，为学生以后在聚合物工业技术开发和工程开发方面进行工作打下基础。

第一章 绪论

第二章 化学反应工程基础

本章主要讨论几种典型的均相反应装置的性能、特征及其计算方式，以及反应器的流动模型。内容涉及等温情况下动力学方程式的建立、各类反应器设计基本原理，返混对化学反应的影响、停留时间分布的测定及数字特征、理想与非理想流动模型、模型参数与化学反应的关系、混合状态对化学反应的影响等。通过本章学习主要掌握：

- (1) 如何根据反应的特点与反应器的性能特征来正确选择反应器型式与操作方式；
- (2) 造成非理想流动的原因及其测定与描述，非理想流动对化学反应的影响。

第三章 聚合反应工程分析

在连锁聚合及缩聚动力学的基础上，主要讨论不同操作方式对聚合反应转化率、聚合产物的聚合度及其分布的影响。内容包括由均相均聚体系的自由基总浓度及聚合度随转化率变化规律的分析确定聚合反应机理、不同操作方式对自由基聚合、自由基共聚、缩聚、乳液聚合的影响、粘度对聚合过程的影响、以及聚合过程的操作规划等。通过本章学习应掌握

(1) 聚合反应工程分析的目的在于明确反应机理的基础上，将总聚合速率、聚合度及其分布等与基元反应速率常数、组分浓度、反应时间（或转化率）等参数关联为函数式，最终以这些函数式作为反应器设计或反应操作规划的基础；

(2) 按不同聚合反应的特点正确的选择聚合反应器。

第四章 化工流变学基础

在聚合物生产过程中常需处理聚合物的浓溶液、熔体、或高固体物含量的悬浮液等非牛顿流体，其流动、传热、传质等特性与牛顿流体有很大差异。另一方面，流变参数是关联搅拌功率、混合特性、给热系数等的重要化工基础数据。为此本章主要介绍非牛顿流体的分类、流变特性、在圆管中的层流及湍流流动分析、及测定流变特性的方法。

第五章 搅拌釜内流体的搅拌与混合

搅拌具有强化混合、传热、传质等多种功能。聚合体系的传递特性与低分子相比有显著的差别，故在聚合反应器的设计、放大时应予以仔细考虑。本章以搅拌釜内流体的流动状况及搅拌桨叶的动力特性、循环特性、混合特性为基础，讨论低粘聚合体系及高粘和非牛顿流体的搅拌功率，搅拌器转速、混合时间的计算方法，并讨论搅拌器的型式、结构及选型原则。

聚合物生产中经常遇到液-液非均相体系，研究液-液分散过程对控制聚合物的颗粒特性及产品质量具有很大的指导意义。为此，本章还将讨论搅拌釜液-液分散、合并理论及其对产品颗粒特性的影响。

第六章 搅拌聚合釜的传热与传质

聚合反应一般都是放热反应。如何及时移走反应热，保证聚合体系在予定温度下反应是聚合反应器设计、放大及操作控制必须注意的问题。本章主要讨论聚合釜的传热方式及强化方法、牛顿流体及非牛顿流体的传热计算

非均相聚合时，传质过程是一重要的控制因素。本章还将讨论两相间传质过程及对聚合反应的影响。

第七章 聚合反应器的放大

放大的要求是使工业反应器能基本上重复模试反应器中的过程结果，即要求二者的反应速率、收率、和产品质量相同或大体相同。放大有数模放大及相似放大二种，对聚合反应器来说，数模放大还不成熟。由于聚合反应器中80%以上采用釜式反应器，故本章着重讨论聚合釜中传热与搅拌的几何相似放大法和非几何相似放大法，并以80m³氯乙烯悬浮聚合釜的开发为例，介绍非几何相似放大的过程。

第八章 聚合过程及聚合反应器

不同的聚合反应器对聚合产物的结构和性能产生显著的影响。而聚合反应器的操作方式和选型与聚合方法又有密切关联。故本章主要讨论工业聚合方法、聚合反应器的型式及特征、聚合反应器选型原则、并以苯乙烯本体聚合及高压聚乙烯的生产为例，从聚合反应工程的角度进行分析、评述。

第二章 化学反应工程基础

第一节 化学反应和反应器分类

一、化学反应的分类

为了研究工业生产中化学反应过程的共同规律，有必要将化学反应加以分类。通常可按反应的特性和反应过程进行的条件来分。化学反应的特性包括反应机理、反应的可逆性，反应分子数，反应级数，反应物料的相态及反应的热效应等。如表2-1、2-2所示。反应过程进行的条件包括温度、压力，操作方式，换热方式等。如表2-3所示。

表 2-1 按化学反应的特性分类

反应机理	简单反应、复杂反应	反应级数	一级、二级、三级、零级、分数级反应
反应的可逆性	可逆反应、不可逆反应	反应热效应	放热反应、吸热反应
反应分子数	单分子、双分子、三分子反应		

表 2-2 按反应物料的相态分类

均相反应	催化反应	气相反应、液相反应
	非催化反应	
非均相反应	催化反应	液-液相、气-液相、液-固相、气-固相
	非催化反应	气-固相、固相、气-液-固相

表 2-3 按反应过程进行的条件分类

操作方式	间歇反应、半连续反应、连续反应
温度条件	等温反应、绝热反应、非绝热变温反应

由于化学反应的复杂性，无论按那一种分类方法都不可能说明其全部特性。所以采用何种方法分类，得视具体情况而定。在化学反应工程的领域内，大多是按反应物料的相态进行分类，但并不排除其他分类法。从工程的角度来看，还需注意按操作方式分类，因为这对决定反应器的型式、操作条件与设计方法有着密切关联。

二、反应速率

反应速率的定义常随具体情况而选用不同的基准。对于均相反应，一般以反应体积为基准，反应速率可定义为单位时间，单位反应体积中所生成（或消失）的某组分的摩尔数。即

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (2-1)$$

式中 r_i 为体系中 i 组分的反应速率, n_i 为 i 组分的摩尔数, V 为反应容积, 当反应为恒容体系时

$$\frac{n_i}{V} = C_i$$

则式(2-1)成为

$$r_i = \pm \frac{dC_i}{dt} \quad (2-2)$$

式中 C_i 为 i 组分的浓度。式(2-1)、(2-2)中正号表示某组分的生成速率, 负号表示消失速率。如对以下反应



可列出各组分的反应速率为

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt}$$

$$r_B = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = -\frac{dC_B}{dt}$$

$$r_L = \frac{1}{V} \frac{dn_L}{dt} = \frac{dC_L}{dt}$$

$$r_M = \frac{1}{V} \frac{dn_M}{dt} = \frac{dC_M}{dt}$$

同一反应按不同组分所计算得到的反应速率在数值上可能不等, 但根据反应分子数的计量关系, 各组分反应速率间存在如下关系。

$$-\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = \frac{r_L}{l} = \frac{r_M}{m}$$

化学反应的速率方程式, 通常可用幂函数的形式表示。在式(2-3)所表示的反应中

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = kC_A^{a_1}C_B^{a_2}$$

式中 k 为反应速率常数。 a_1 、 a_2 为实验测定的常数。反应的总级数为 $a_1 + a_2$, 对于基元反应 a_1 、 a_2 分别与计量方程式中的 a 、 b 相等。若反应是由若干个基元反应组合而成, 反应级数需用实验测定。

反应速率常数 k 只随温度而变, 它与温度的关系如下

$$k = A_0 e^{-E/RT}$$

式中 A_0 是常数, 称为频率因子, E 为活化能, R 为气体通用常数。 k 的单位随反应级数不同而异, 若 r_i 的单位为 $\text{mol/l}\cdot\text{s}$, C_i 的单位为 mol/l , 则对一级反应 k 的单位为 s^{-1} , 二级反应时为 $\text{l/mol}\cdot\text{s}$, 零级反应时为 $\text{mol/l}\cdot\text{s}$ 。

三、反应器的分类

任何目的在于得到一定产品的化工生产过程, 均包含有化学反应。物料在其中发生反应的装置谓之反应器。在反应器中原料经化学变化而变成产品, 所以可把反应器看作化工生产的核心部分, 就工业反应器来说有各种各样的型式, 故不可能对其系统的加以分类, 但对种类繁多的反应器可以找一些它们所共有的特征, 从不同的角度对反应器进行分类。

1. 按反应物料的相态分类

按物料的相态来分，反应器可以分为均相反应器与非均相反应器两大类，各类中又可以分为若干种，如表2-4所示。由表2-4可以看出，此分类法与化学反应特性是密切相关的。

表 2-4 按物料相态分类的反应器种类

反应器种类		反应特性	反应类型举例	适用设备的结构型式
均相	气相 } 液相 }	无相界面，反应速率只与温度或浓度有关	燃烧、裂解等 中和、酯化、水解等	管式 釜式
非均相	气-液相 } 液-液相 } 气-固相 } 液-固相 } 固-固相 } 气-液-固相 }	有相界面，实际反应速率与相界面大小及相间扩散速率有关	氧化、氯化、加氢等 磺化、硝化、烷基化等 燃烧、还原、固相催化等 还原、离子交换等 水泥制造等 加氢裂解、加氢脱氢等	釜式、塔式 釜式、塔式 固定床、流化床、移动床 釜式、塔式 回转筒式 固定床、流化床

2. 按反应器的结构型式分类

此时可分为管式、釜式、塔式、固定床、流化床等反应器。如图2-1所示。表2-5列出一些主要反应器的结构型式，适用相态及工业生产的应用举例。

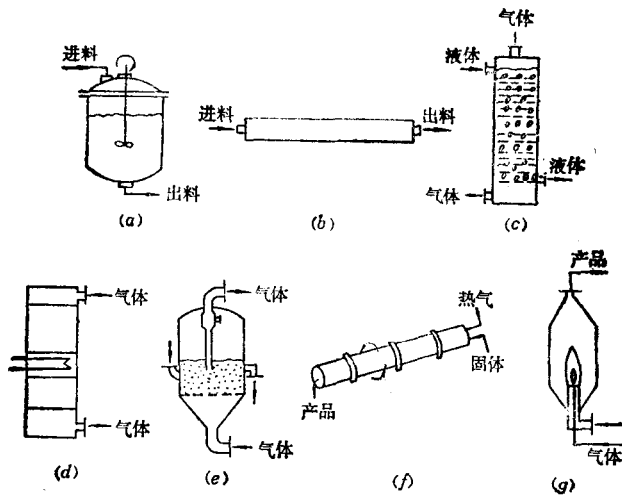


图 2-1 各种结构型的反应器示意图

(a) 反应釜；(b) 管式反应器；(c) 鼓泡塔；(d) 固定床；(e) 流化床；(f) 回转筒式反应器；
(g) 喷嘴式反应器

(1) 管式反应器。它主要应用于快速的气相和液相反应。对有压力的反应尤为适用，如高压聚乙烯可采用管式反应器生产。使用管式反应器时，反应物料从一端进入管中，从另一端排出产物及未反应的物料。在反应器中反应物的组成随管长而连续变化。反应热可由套管或管外夹套传出。与其他反应器比较，管式反应器在达到相同生产能力和转化率时，所需的反应器体积最小，而单位反应器体积所具有的传热面最大。对于慢反应，则需管子很长，故压降也随之增加，此时不宜采用管式反应器。

(2) 釜式反应器。釜式反应器是化工生产中最广泛使用的一种反应器型式。适用于液相、液-液相、气-液相及液-固相反应。多数情况下，反应釜中设有搅拌装置及传热装置，

表 2-5 按反应器的结构型式分类

结构型式	适用的相态	应用举例
反应釜 (包括多釜串联)	液相、气-液相、液-液相、液-固相	苯的硝化、氯乙烯聚合、高压聚乙烯、顺丁橡胶聚合等
管式	气相、液相	轻油裂解、甲基丁炔醇合成、高压聚乙烯等
鼓泡塔	气-液相、气-液-固 (催化剂)相	变换气的碳化、苯的烷基化、二甲苯氧化、乙烯基乙炔合成等
固定床	气-固 (催化或非催化)相	二氧化硫氧化、氨合成、乙炔法制氯乙烯、乙苯脱氢、半水煤气生产等
流化床	气-固 (催化或非催化)相, 特别是催化剂很快失活的反应	硫铁矿焙烧、萘氧化制苯酐、石油催化裂化、乙烯氯化制二氯乙烯、丙烯氯化制丙烯腈等
回转筒式	气-固相、固-固相	水泥制造等
喷嘴式	气相、高速反应的液相	氯化氢合成、天然气裂解制乙炔

以保证反应物料在釜中的流动、混合与传热。釜式反应器既可以间歇操作，也可以连续操作或半连续操作。既可进行单釜操作又可多釜串联操作，所以釜式反应器的适应性及操作弹性都很大。

(3) 塔式反应器。这是一种长径比较大的反应器，在其内部可设置挡板或填充物，也可以是简单的空塔。此类反应器可根据塔内结构的不同而具有不同的特点，苯乙烯本体聚合、己内酰胺的缩聚即用塔式反应器。

(4) 流化床反应器。这是一种垂直圆筒形或圆锥形容器，内装催化剂或参与反应的细小固体颗粒，反应流体从反应器底部进入，从顶部或器侧引出反应产物。流体在器内的流速要控制到固体颗粒在流体中浮动而不至从反应器中帶出，在这种条件下颗粒床层有如液体沸腾一样。这种反应器传热好，温度均匀，易控制，但催化剂磨损大，床内物料混合均匀。丙烯氯化制丙烯腈、烯炔气相聚合即使用此类反应器。

根据反应器的结构型式分类，有助于理解同类装置中共同的传递特性，尤其是流体的流动与传热特性。所以这种分类方法是以传递过程的共同规律来划分反应器。

3. 按操作方式分类

(1) 间歇反应器。在反应前先将反应物一次放入反应器内，当反应达到规定转化率后即取出反应物。由于在反应过程中反应物料的浓度随时间不断变化，所以间歇反应是不稳定过程。这类反应器通常是使用釜式反应器。如氯乙烯、苯乙烯的悬浮聚合即使用间歇反应器。

间歇反应器能用一釜进行多品种的生产，操作灵活性与弹性大，投资小，所以适用于小规模多品种的生产过程中。但是间歇反应器操作时需要较多的辅助时间（如进、出料、清洗、试压、升温等）所以设备的利用率低，产品质量不易均匀，特别在聚合物生产时会使聚合产物的聚合度及聚合度分布发生变化，影响产品的性能。

(2) 连续反应器。反应器操作时，反应物料连续加入反应器内并连续引出反应产物，属稳态过程。反应器内任一点的组成不随时间而改变，此类反应器可采用釜式、管式或塔式反应器。

连续反应器由于消除了间歇反应器所需的辅助时间，因而生产能力较高，易于实现自动化，适用于大规模的生产。在聚合反应中，采用连续反应器可使产物的聚合度及聚合度分布不随时间改变，从而保证了产品的质量。

(3) 半连续反应器。这种反应器的操作方式是预先将某些反应物料在反应前一次加入反应器，而其余反应物料则是在反应过程中连续加入，或者在反应过程中将某种产物连续地从反应器中取出，此类操作属非稳态过程。

半连续操作的目的在于在特定的目的下控制反应条件。如连续加入某组分，能使该组分在反应器中保持较低的浓度，反应速率不致太快，温度易于控制，或使某一副反应受到抑制，而连续取出某一产物，则可使产物在体系内维持较低的浓度，从而有利于可逆反应转化率的提高。如在缩聚反应中及时的去除反应副产物，则有利于高分子量产物的生成。

图2-2为以上三种反应器中物料浓度变化的情况。

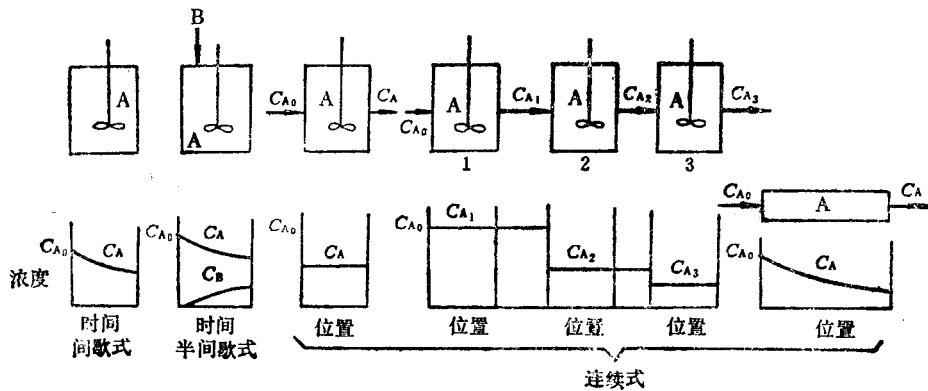


图 2-2 反应器操作方式和浓度变化

C_{A0} , C_{B0} 为反应物起始浓度； C_A , C_B 为反应物在某一时间的浓度， t 为反应时间。

四、连续流动反应器内流体流动的两种理想型态

连续反应器按物料在其间的流动型态可以分为平推流反应器（或称活塞流、柱塞流、理想置换反应器），理想混合流反应器（或称完全混合反应器）及非理想流动反应器三种。造成上述三种反应器中流体流动型态不一的原因是由于物料在不同反应器中的返混程度不一样。返混是指反应器内不同年龄的流体微元间的混合。返混代表时间上的逆向混合，而不是空间上的逆向混合。

1. 平推流反应器

当反应物料在长径比很大的反应器中（如在管式反应器中）流动时，反应器内每一微元体积中的流体均以同样的速度向前移动，如活塞在汽缸中滑动一样。此时在流体的流动方向上不存在返混。这种流动型态谓之平推流，具有此种流动型态的反应器称为平推流反应器。

平推流反应器具有以下特点。

- (1) 在稳态操作时，在反应器的各个截面上，物料浓度不随时间而变化；
- (2) 反应器内物料的浓度沿着流动方向而改变，故反应速率随空间位置而改变，即反应速率的变化只限于反应器的轴向。

2. 理想混合流反应器

由于反应器中强烈的搅拌作用，使刚进入反应器的物料微元与器内原有的物料微元间瞬时达到充分混合，使各点浓度相等且不随时间变化，出口流体组成与器内相等。这种流动型态谓之理想混合流，与之相适应的反应器称为理想混合流反应器。由于搅拌作用，流体微元间产生强烈的返混，所以微元在反应器中的停留时间极不相同，有的微元在器内停留很长时间，而有的很快流过反应器，这样在反应器内存在着停留时间自零至无穷大的各种微元，因而就产生了微元的停留时间分布问题。

平推流和理想混合流是为了分析方便而人为的加以理想化的二种极端的流动型态，平推流反应器中不存在返混，而理想混合流反应器中返混最大，工业上所使用的实际反应器由于种种原因而产生死角、沟流、傍路、短路及不均匀的速度分布使之偏离理想流动，这种偏离谓之非理想流动。相应的反应器即为非理想流动反应器，在其中存在部分的返混。

在工程设计上，常常把比较接近某种理想流动型态的过程当作理想流动来处理，例如把管径较小，流速较大的管式反应器作为平推流反应器处理，而把带有强烈搅拌的釜式反应器当作理想混合流反应器。

第二节 均相反应动力学

动力学方程式的建立是以实验数据为基础的，测定动力学数据的实验室反应器，可以是间歇操作的，也可以是连续操作的，对于均匀的液相反应，大多采用间歇操作的反应器。在维持等温的条件下进行化学反应，然后利用化学分析的方法，得到不同反应时间的各物料浓度的数据，对这些数据进行适当的数学处理就可以得到动力学方程式。也可以利用物理化学的分析方法，如测定反应物系的各种物理性质如压力、密度、折光率、旋光度、导电度等，然后根据这些物理性质与浓度的关系，换算为各物料的浓度，再加以数据处理，实验数据的处理有积分法和微分法等。

1. 积分法

本法是根据对一个反应的初步认识，先推测一个动力学方程式的形式，经过积分和数学运算后，在某一特定坐标图上标绘，将得到一条表征该动力学方程式的浓度（ C ）与时间（ t ）的直线，如果将实验所测得的数据标绘上去能与该直线满意地拟合，则表明推测的动力学方程式是可取的，否则应该另提一动力学方程式再加以检验。实际上利用积分法求取动力学方程式的过程是一试差过程，它一般在反应级数为整数时使用，当级数为分数时，试差较为困难，以使用微分法为好。

2. 微分法

本法是直接利用动力学方程微分式进行标绘，看实验数据是否与此动力学方程相拟合，它的一般程序是

(1) 先假定一个反应机理，并从它求出动力学方程式，其型式为

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kf(C_A)$$

(2) 将实验所得的浓度—时间数据加以标绘，得出一光滑曲线，在相应浓度值位置求取曲线的斜率，此斜率 dC_A/dt 就代表在该组成下的反应速率，如图2-3(a)所示。

(3) 将上一步骤所得的各 dC_A/dt 对 $f(C_A)$ 作图，若得一通过原点的直线，表明假定的机理与实验数据相符合。否则需重新假定一动力学方程式加以检验，此步骤如图2-3(b)所示。