

聚合物制备工程之核心

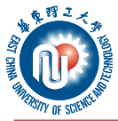
# 聚合反应工程

材料科学与工程学院

(4.1.1)

華東理工大學

共 35 页



# 聚合反应工程简介

- **聚合反应工程**是研究聚合物制造中的化学反应工程问题的一门分支学科。聚合反应工程基础是高分子类专业的专业课，通过课堂教学，使学生掌握和了解。

(1) 化学反应工程基础

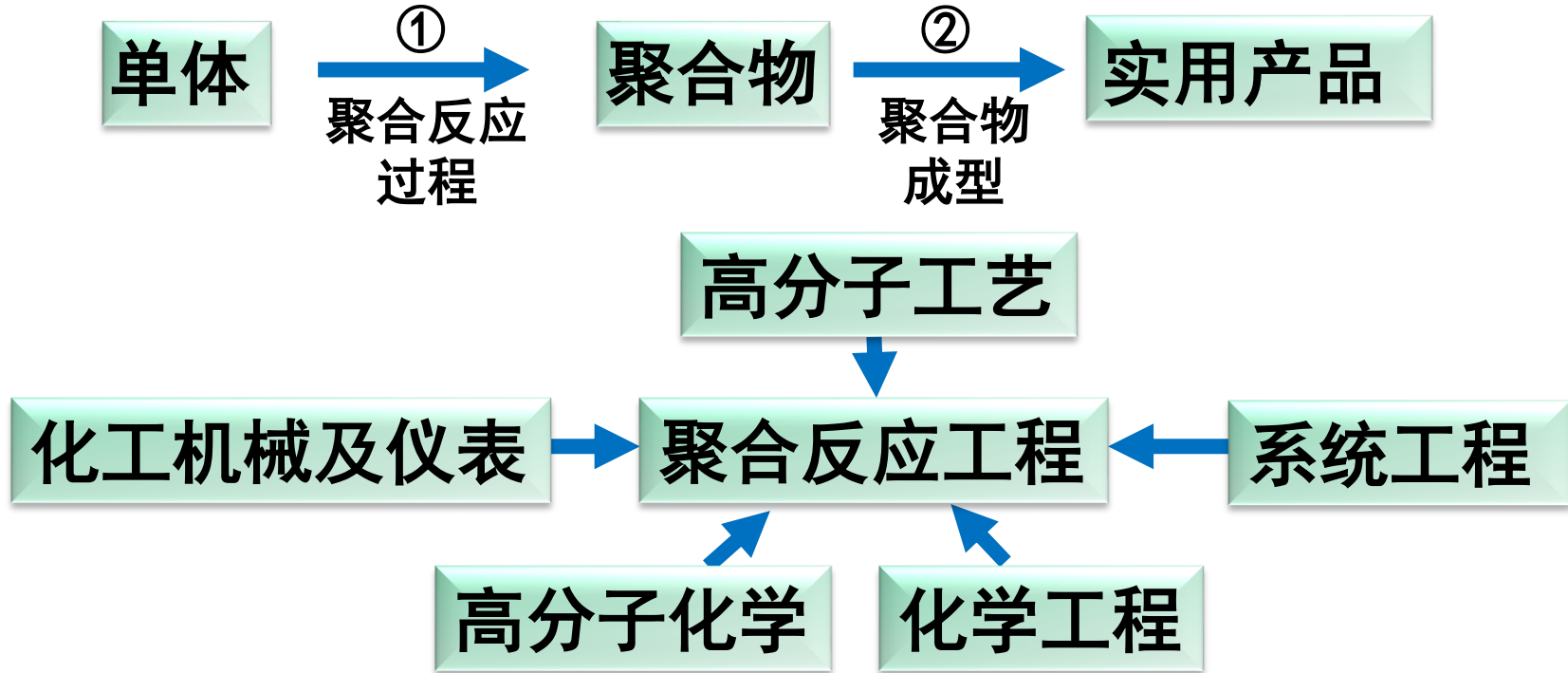
(2) 聚合反应工程分析

(3) 搅拌釜内流体的搅拌、混合、传热

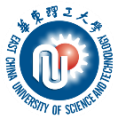
(4) 搅拌聚合釜的放大等规律

**为学生以后在聚合过程技术开发方面打下基础**

# 聚合反应工程的研究对象：



聚合反应工程是连接化学工艺与工程的一门学科



# 聚合反应实施

小试研究阶段： 确定聚合机理和聚合方法



①聚合反应设备（放大）

②聚合反应工艺（配方、操作）

③聚合反应工艺流程

工业化生产

聚合反应工程  
经验

化学反应工程理论

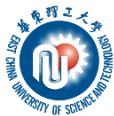
聚合反应工程



# 工业化学反应过程中发生的物料过程

- (1) 返混——不同停留时间物料的混合；
- (2) 动量传递——不同流动速度物料间的混合；
- (3) 质量传递——不同浓度物料间的混合；
- (4) 热量传递——不同温度物料间的混合。

这些物理过程会影响到化学反应的**浓度和温度**在**时间**  
**和空间**上的分布，从而影响到化学反应的结果。



# 工业化学反应过程中发生的物料过程

## 与低分子反应相比

1、反应机理多样，动力学关系复杂，重现性差，微量杂质影响大。

2、聚合过程中，除转化率外，需要考虑聚合度、分布、共聚物组成、分布和序列分布、聚合物结构、及聚合物性能。

3、多数聚合体系粘度很高，有的是多相体系，他们的流动、混合、传质、传热和低分子体系有很大不同，同时反应器的结构需要作一些专门的考虑。

4、聚合物体系和聚合产品种类多，化工数据缺乏，进一步研究“三传”比较困难，使得反应器的设计和放大受到限制，聚合反应工程的发展比较缓慢。

# 聚合反应工程主要内容

对象

工业规模的聚合工程

基础

聚合反应动力学，聚合物系的传递。

问题

- (1) 定量建立数学模型
- (2) 反应器的设计和放大
- (3) 聚合过程开发和工程分析
- (4) 优化工艺条件
- (5) 聚合过程总优化



# 研究内容和对象

两个基础

提供化学反应工程和流变学的基础知识

内因

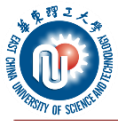
聚合反应过程分析

外因

搅拌、传热、传质

聚合反应器的放大





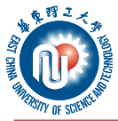
# 聚合反应过程的实施的特点

1. 聚合反应有多种多样的聚合反应机理；采用不同的聚合方法。

2. 聚合反应的结果除了要对反应的转化率和选择率进行考察外，还要考察分子量和分子量分布、分子的结构以及高分子的立构规整性等等。

3. 聚合体系多样的流变行为使物料的流动、搅拌、混合等方面都产生一系列问题。

4. 聚合反应过程中始终存在着放热和散热的尖锐矛盾，这个矛盾往往成为过程开发的关键所在。



# 聚合反应过程分析

## 反应机理

### 1. 连锁聚合反应

链引发反应，链增长反应、链终止反应和链转移反应

### 2. 逐步聚合反应

低分子转变为高分子的过程中，反应是逐步进行的，每一步的活化能及反应速率大致相等



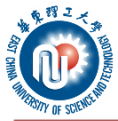
# 聚合物的热传导性

1、聚合物一般都是导热不良的物体，传热能力亦随着聚合度的提高而降低。

2、聚合反应通常是放热反应，而聚合物的分子量及其分布又对温度十分敏感。

3、随聚合过程中物料分子量的增加，粘度亦急剧上升，使物料的流动、搅拌、混合等方面都产生了一系列的新问题。

聚合过程的如此特点，**严重影响聚合反应的进行。**



# 聚合反应过程分析

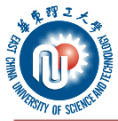
- 从反应一的角度分析，聚合反应一般是普通化学反应的叠加，从反应机理看，和普通反应没有大的区别。
- 完全可以利用化学反应工程的原理来分析聚合反应过程，期望对聚合过程的顺利进行具有指导意义。



# 化学反应的分类

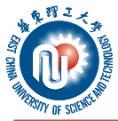
根据**化学反应特性和各反应过程**进行的不同条件，可将化学反应进行如下分类：

- 1、按化学反应特性分类：反应机理、反应的可逆性、反应级数、反应热效应
- 2、按反应物料的相态分类：均相反应、非均相反应
- 3、按反应过程进行的条件分类：操作方式、温度条件



# 反应器的分类

- 要得到一定产品进行的化工生产过程，**必定包含化学反应、反应器**。在反应器中原料经化学反应变成产品或半成品，故可把反应器看作化工生产的**心脏**部分。
- 釜式反应器：顺丁橡胶，丁苯橡胶，聚氯乙烯
- 管式反应器：高压聚乙烯的生产，石脑油的裂解
- 塔式反应器：苯乙烯的本体聚合，己内酰胺缩聚
- 流化床反应器：烯烃类的聚合



# 反应器应当满足的条件

1. 反应器的容积，满足生产能力
2. 传热面积，为保证传热效率
3. 物料均匀混合

化学反应伴随着动量、热量及质量的传递，这些因素对反应速率有直接影响，故设计反应器是必须进行**物料、热量及动量衡算**。



# 聚合反应的装置

---

工业聚合反应过程的核心：

**聚合反应器**



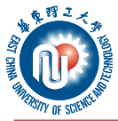


# 聚合反应的装置介绍

## 1 . 釜式聚合反应器

**应用：** 低粘度的悬浮聚合过程、乳液聚合过程  
高粘度的本体聚合和熔融缩聚等过程

**操作方式：** 间歇操作  
半连续操作  
单釜和多釜的连续操作



# 聚合反应的装置介绍

## ■ 釜式聚合反应器结构构成

### ■ 釜式聚合反应器长径比

按照长径比的不同，釜式聚合反应器可以分为瘦长型和矮胖型或者介于之间；

### ■ 搅拌装置

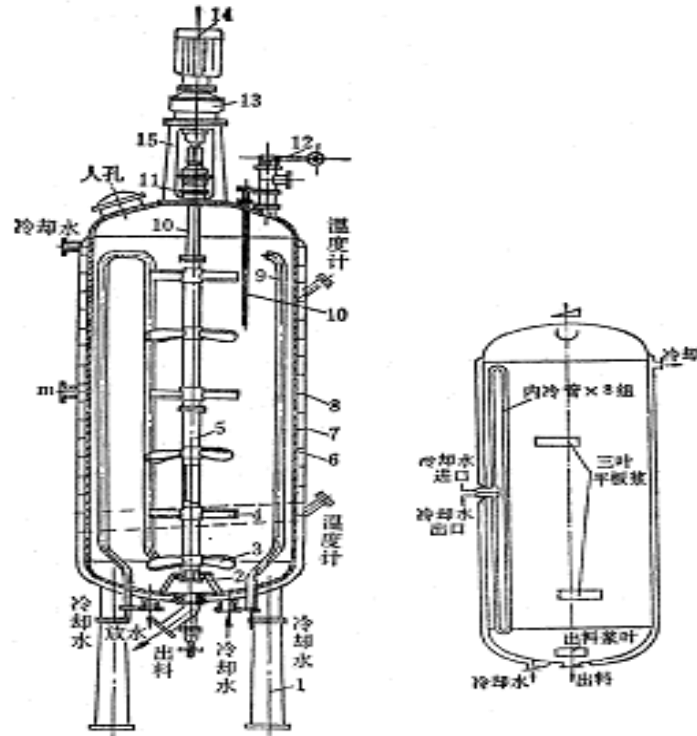
平桨式、推进式、涡轮式、三叶后掠式及布鲁马金式桨叶（低粘度系统）  
锚式、螺带式、带导流筒的螺杆式及其它特殊形式的搅拌（高粘度体系）

### ■ 釜式聚合反应器的除热

采用夹套和各种内冷构件，如内冷挡板、蛇管等。

当釜内除热不足于除去反应热时，可以考虑采用釜外回流冷凝器和釜外循环冷却器。

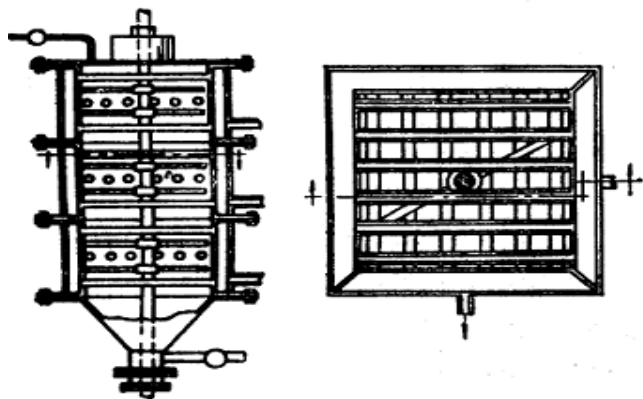
# 聚氯乙烯生产33立方米聚合釜结构示意图



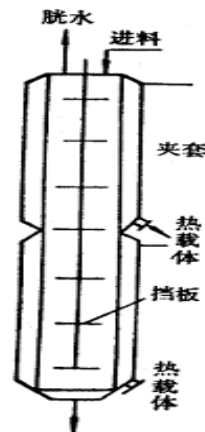
# 聚合反应的装置介绍

## 2. 塔式聚合反应器

一般用于连续生产且对物料的停留时间有一定要求的较高粘度的物料体系, 主要是一些缩聚反应。



苯乙烯本体聚合反应器



己内酰胺连续缩聚用的VK塔

# 聚合反应的装置介绍

## 3. 管式聚合反应器

**优点：**简单，单位体积所具有的传热面积大，单位体积生产能力大、单程转化率高，适用高温、高压操作。

**缺点：**容易发生聚合物的粘壁现象，造成管道堵塞；  
当物料的粘度很大时，压力损失也大。

**应用：**尼龙66的熔融缩聚  
高压聚乙烯及中压聚烯烃



高压聚乙烯生产管式反应器

# 聚合反应的装置介绍

## 环状反应器

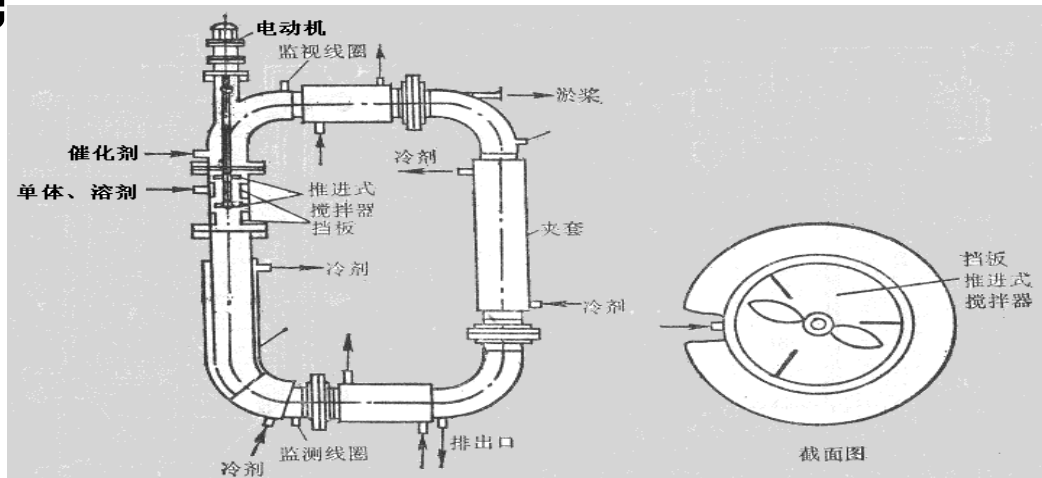
**应用：**中压聚烯烃（聚丙烯）；

**反应器的容积：**20~100M<sup>3</sup>；

**管长：**100~150M；

**反应器材质：**采用碳钢管；

**反应器内部构件：**轴流泵。

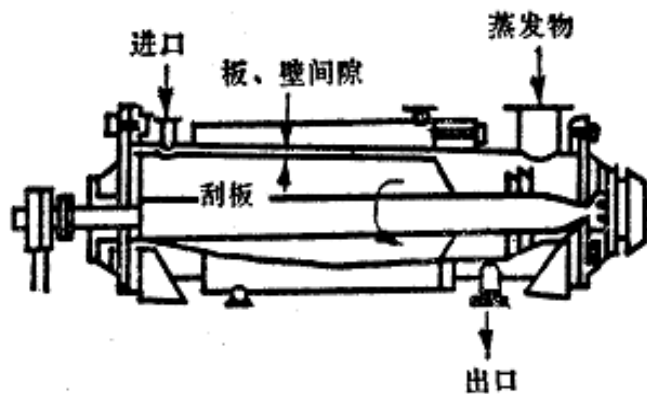


双环管式聚合反应器

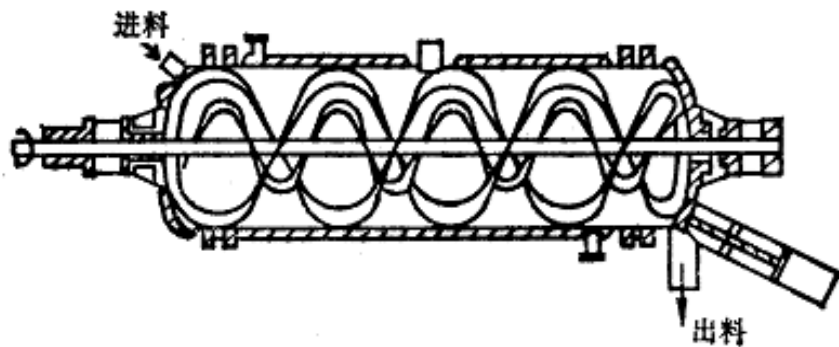
# 聚合反应的装置介绍

## 4. 卧式聚合釜

**应用：** 物料粘度高而需要将小分子去除的物料体系，  
如： 聚酯。



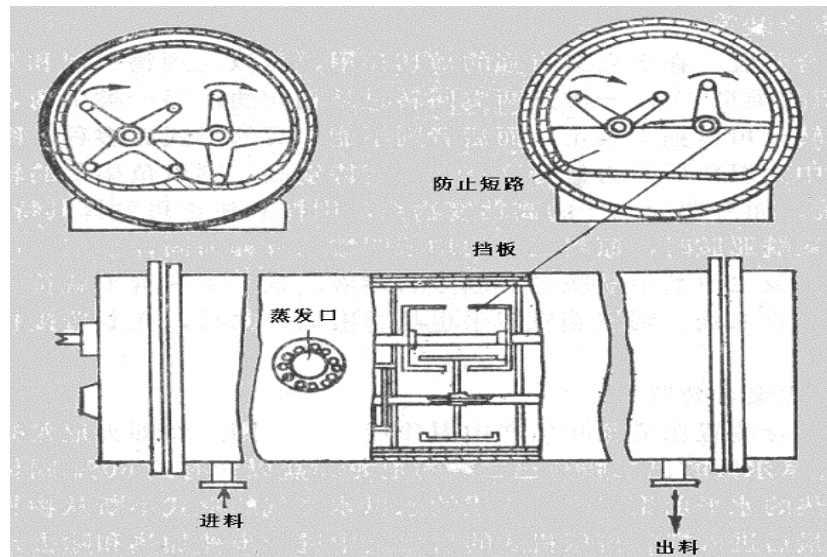
带刮板的卧式聚合釜



有螺带的卧式聚合釜

## 4. 卧式聚合釜

采用双轴结构的卧式聚合釜，可以有效地避免死区。



表面更新型卧式聚合釜

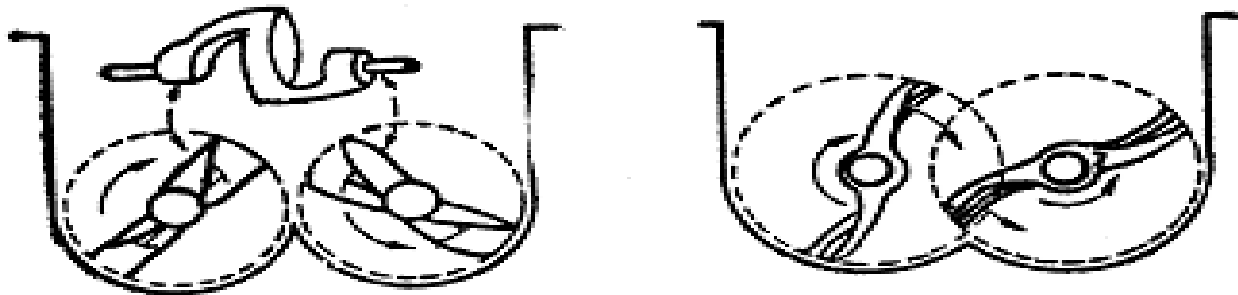


# 聚合反应的装置介绍

## 5. 捏和机式聚合装置

有强的剪切作用，可以达到物料捏和和混炼的作用。

**应用：**液固反应，耐热性聚合物芳香族聚酰亚胺



二种形式的捏和机示意图

# 聚合反应的装置介绍

## 5. 捏和机式聚合装置

捏和机式聚合装置常见的搅拌器形式有三种。



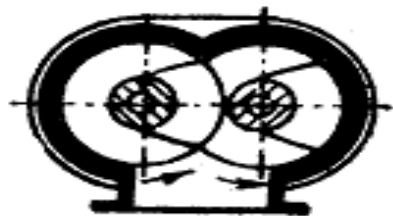
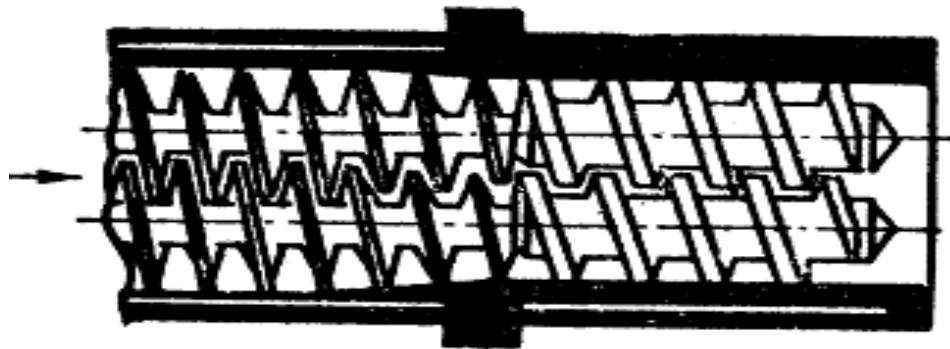
捏和机式聚合装置常见的搅拌器形式

# 聚合反应的装置介绍

## 6. 螺杆挤压机式聚合装置

利用螺杆强烈的剪切和挤压作用，将高粘度的物料体系强行地混合、推进、挤出。

**应用：**尼龙66生产中作后聚器，聚碳酸酯。聚合反应—加工一体化。

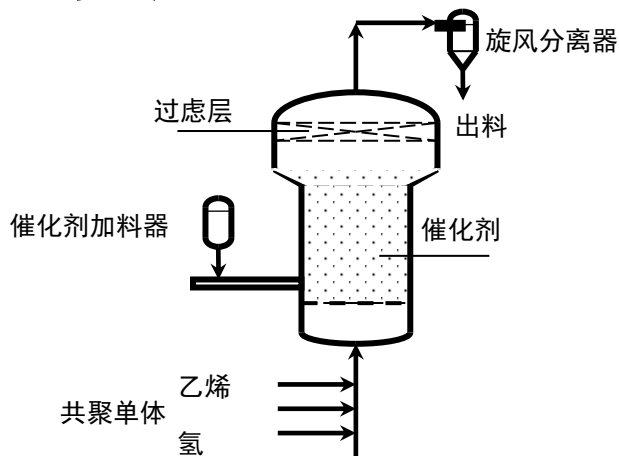


双螺杆聚合装置  
共 35 页

# 聚合反应的装置介绍

## 7. 流化床聚合装置

适合于气固聚合反应系统，已经用于聚烯烃（如乙烯、丙烯或它们与丁烯的共聚物）的生产。



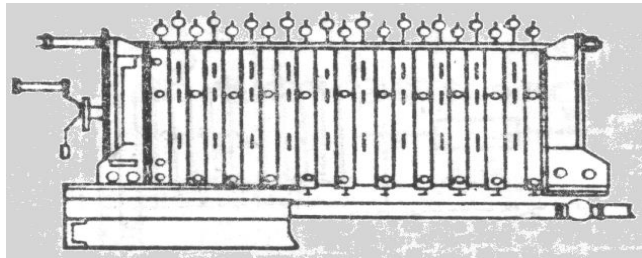
UNIPOL法生产聚烯烃流化床

共 55 页

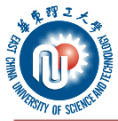
# 聚合反应的装置介绍

## 8. 其他

- (1) 板框式聚合装置 (PMMA聚合后聚器)
- (2) 静态混合器反应器 (适合均相和多相体系, 试验中)
- (3) 鼓泡塔式反应器 (配位络合催化剂的聚烯烃生产, 气液固三相反应器)



板框式聚合装置



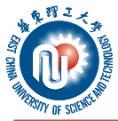
# 聚合反应的操作方式

## 1. 间歇式操作

原料一次性投入，反应结束后反应物一次性从反应器内排出。

### 特点：

- 适用于小批量、多品种生产。
- 产品的质量波动较大。
- 间歇操作的一个周期中，非生生产时间在其中占有一定的比例，从而造成生产效率的下降。
- 间歇操作物料的停留时间均一，在进一步开发放大的技术上难度较小。
- 反应的不同阶段反应热的释放程度又不均一，造成聚合反应的操作是非稳态操作。



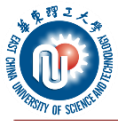
# 聚合反应的操作方式

## 2. 连续式操作

物料连续地进入反应器，连续地排出反应器，反应条件控制稳定。

### 特点：

- 适用于单一类产品的大批量生产。
- 连续式操作属于稳态操作，过程的描述比较简单，便于控制和管理。产品的质量亦比较稳定，均一。
- 非生产时间占的比例很小。
- 开停车期间，过程处于非稳态，操作比较复杂，这一时期产品的质量也在变化而不均一。
- 在连续釜式反应器内物料的流动接近于全混流状态，停留时间不均一，这将给过程的开发放大带来相当的困难。



# 聚合反应的操作方式

## 3. 半连续式（半间歇式）操作

一部分物料是间歇地加入和排出反应器，另一部分则连续地进入反应器。

### 特点：

- 适用于反应热很大的聚合反应；
- 对于某些反应要求保持某一反应物的浓度在低水平上，以利于产物的收率时，也宜于采用将该组份滴加（分批）加入的方法；
- 半连续式（半间歇式）操作在管理上比较麻烦，总的性质和间隙式操作相近。



# 聚合反应的操作方式

## ■ 间隙操作和连续操作的本质区别：

	间隙操作	连续操作
浓度状况	反应物的浓度不断降低， 产物的浓度不断上升	浓度状况在一个操作点 基本稳定
温度状况	反应热放出不均匀， 温度控制不易	基本稳定
混合状况	先混合均匀、后反应	混合和反应同时进行
停留时间状况	所有物料在反应器内 经历的时间相同	物料质点在反应装置 中的停留时间不一



# 聚合反应的操作方式

## ■ 间隙操作和连续操作的本质区别：

表面上比较简单的间歇和连续二种操作形式，实际上却包含着十分丰富、深刻和艰深的内容。可以这样说，**研究和解决这四个方面的问题，是一切化学反应实施和反应器开发过程中的共同问题，阐明这四个方面的问题的理论和方法是化学反应工程精髓所在。**



# 聚合反应工程的总体任务

- 聚合反应过程开发和实施中任务：
  - 改进和强化现有的反应技术和设备，挖掘潜力，降低消耗，提高效能；
  - 开发和实施新的技术和设备；
  - 指导和解决聚合反应过程开发中的放大问题；
  - 实现聚合反应过程的最优化；
  - 不断发展和丰富聚合反应工程的理论和方法。