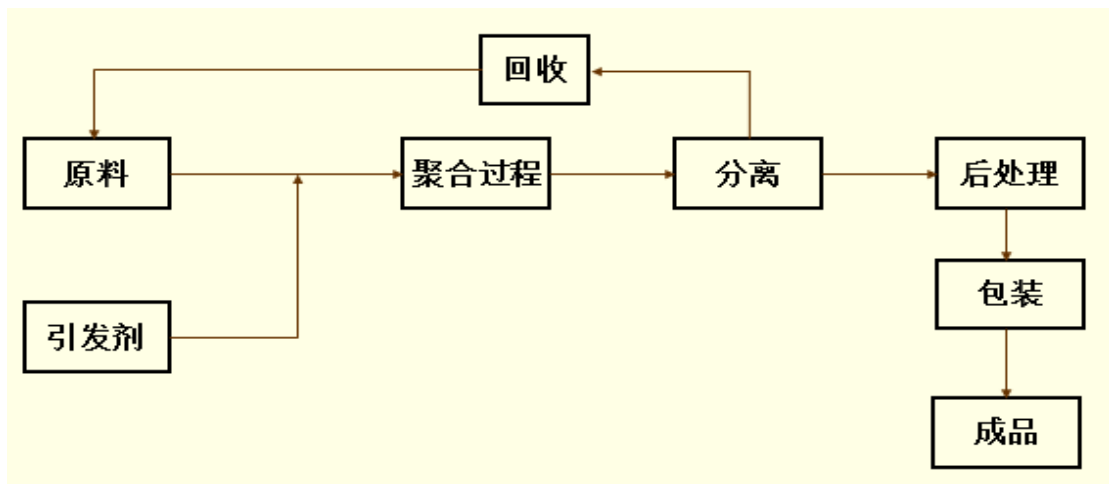


聚合物制备工程复习要点

一：

- 1, 高分子材料合成工业发展趋势：扩大产能及装置大型化、产品结构调整、加强高分子材料科学与工艺学的理论基础研究、催化剂的重大作用、合成、加工与应用的一体化、计算机与信息技术迅速推广应用、发展清洁生产，注重可持续发展、
- 2, 清洁生产的四个等级：提高化学反应转化率和选择率，减少污染来源，实现“零排放”；将不可避免的废料经过处理，作为原料再循环利用；将不可循环的废料进行无毒化后处理，使其对环境的影响降到最小；将处理过的“三废”有选择的向环境（水域、大气）排放。
- 3, 高分子合成工业过程：



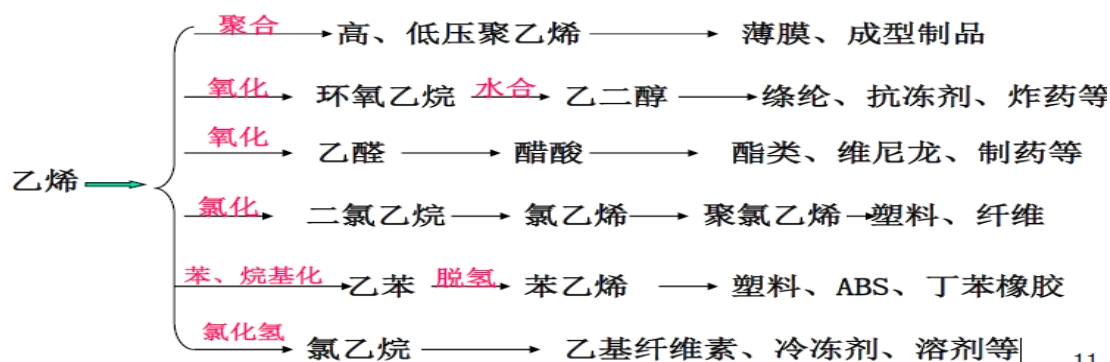
- 4, 工业反应过程发生了什么:三传一反（返混、动量传递、热量传递、质量传递）
- 5, 工业反应过程开放中需解决三个问题：反应器的合理选型、反应器操作的优选条件、反应器的工程放大
- 6, 工业过程放大的两种方法：逐级经验放大、数学模型放大

二：

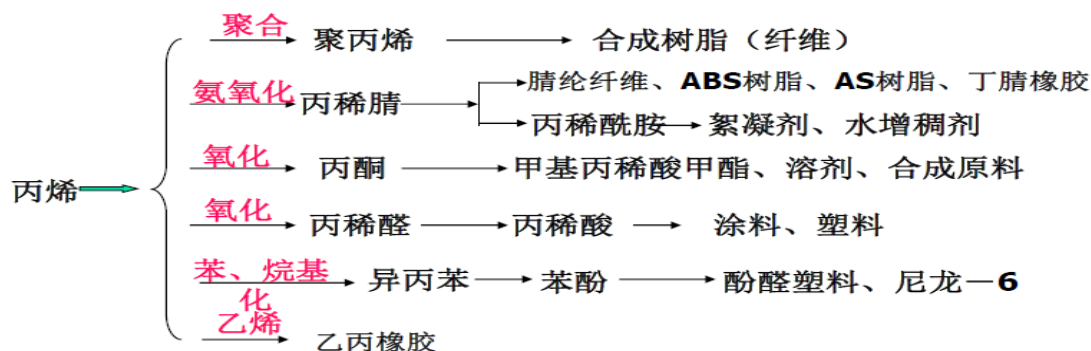
- 1, 三条原料路线：石油（天然气）化工路线；煤化工路线；农林产品原料路线。
- 2, 高温裂解得到最初单体：四烯三苯（乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯）
- 3, 制备氯乙烯的方法：石油化工路线（乙烯氧氯化法）、煤化工路线（电石乙炔法）

4

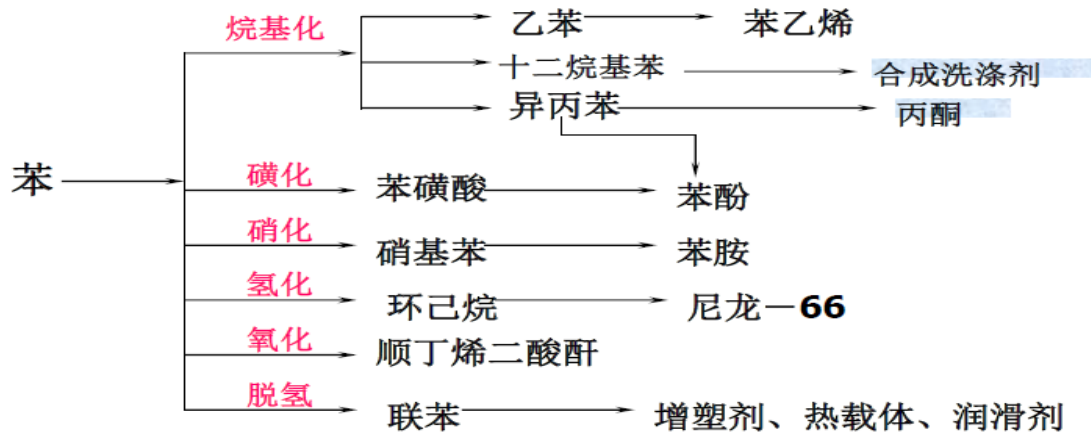
■ 由乙烯为原料生产的化工产品



■ 由丙烯为原料生产的化工产品



■ 以苯为原料生产的化工产品



三:

- 1, 自由基聚合的四种方法: 本体聚合、溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合
- 2, 自由基聚合生产引发剂的选择: 按照聚合方法选择引发剂 (油溶性、水溶性)、根据聚合反应操作方式及温度选择引发剂、根据分解速率常数选择引发剂、根据分解活化能选择引发剂、根据半衰期选择引发剂,
- 3, 影响分子量的因素: 引发剂、聚合温度、链转移反应

4, 本体聚合概念：在不使用溶剂和分散介质的情况下，以少量的引发剂或光和热引发使单体进行聚合反应的方法。

本体聚合特点：主要优点：产品的纯度高、工艺过程比较简单、三废污染小。

主要缺点：相对发热量较大、聚合反应热排出困难；体系粘度高、温度难以稳定，分子扩散困难，聚合物分子量分布宽。（解决本体聚合体系放热和散热这一对矛盾的措施有：控制聚合反应的转化率、将聚合反应分步（反应器）进行、采用特殊聚合设备，强化聚合反应器的传热、控制“自加速效应”）

典型的本体聚合生产工艺有：非均相本体聚合——聚氯乙烯本体聚合生产、本体浇铸聚合——有机玻璃生产、气相本体聚合——高压聚乙烯生产

单体预聚灌模法的主要优点：

- （1）在预聚釜内进行单体的部分聚合，可以减轻模具的热负荷；缩短单体在模具内的聚合时间，提高生产效率，保证产品质量；
- （2）使一部分单体在模具外先行聚合，减少了其在模具内聚合时的收缩率；
- （3）增加粘度，从而减少在模具内的泄漏现象；
- （4）克服溶解于单体中氧分子的阻聚作用。

单体预聚灌模法的主要缺点：在制造不同厚度的板材时要求预聚浆的聚合程度也有所不同；预聚浆粘度大，难以除去机械杂质和气泡。

高压聚乙烯生产工艺的两种方法：

釜式法：大都采用有机过氧化物为引发剂，反应压力较管式法低，物料停留时间长。

管式法：引发剂是氧或过氧化物，反应器内的压力分布和温度分布大，反应时间短，所得聚合物支链少，分子量分布宽，适宜制造薄膜制品及共聚物。

主体设备：反应器 { 釜式反应器（全混流，分子量分布窄）
管式反应器（平推流，分子量分布宽）

5, 乳液聚合的定义：乳液聚合是单体和水在乳化剂的作用下配制成的乳状液中进行的聚合，体系主要由单体、水、乳化剂及水溶性引发剂四种成分组成。

乳液聚合生产的主要特点是：（1）聚合速度快，分子量高；

（2）以水为介质，成本低。反应体系粘度小，稳定性优良，反应热易导出。可连续操作；

（3）乳液制品可以直接作为涂料和粘合剂。粉料颗粒小，适合于某些特殊使用场合；

(4) 由于使用乳化剂，聚合物不纯。后处理复杂，成本高。

乳状液稳定的条件：(1) 乳化剂使分散相和分散介质的表面张力降低 (2) 离子型乳化剂的双电层静电排斥作用 (3) 空间位阻的保护作用

影响乳状液稳定的因素：(1) 电解质的加入 (2) 机械作用 (3) 冰冻 (4) 长期存放

离子型乳化剂形成的乳状液其电解质稳定性差，非离子型乳化剂形成的乳状液其机械稳定性差；

连续操作时，乳胶粒数仅为间歇操作60%左右

连续乳液聚合中，乳胶粒径分布和其在反应器中停留时间分布是相等的，

CMC值：能够形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度。

无皂乳液聚合：指不加乳化剂或加入微量乳化剂的乳液聚合过程

种子乳液聚合法：在乳液聚合系统中，如果已经有已生成的高聚物胶乳微粒存在，当物料配比和反应条件控制适当时，单体原则上仅在已生成的微粒上聚合，而不生成新的微粒，即仅增大原来微粒的体积，而不增加反应体系中微粒的数目，在这种情况下，原来的微粒好似种子，因此这种聚合方法称为“种子乳液聚合法”。

乳液聚合的影响因素：乳化剂的影响（种类和数量）、操作方式的影响、搅拌强度的影响、温度的影响、

6, **悬浮聚合：**悬浮聚合是将不溶于水的单体在强烈的机械搅拌下分散为油珠状液滴并悬浮于水中，在引发剂的作用下聚合为珠状或粉状的固体聚合物的方法。

悬浮聚合法的主要特点是：(1) 以水为介质，成本低；

(2) 反应过程中反应体系粘度变化不大，反应热容易排除；

(3) 颗粒大小可以控制在一个较小范围内；

(4) 所得树脂纯度较溶液聚合、乳液聚合高；

(5) 悬浮聚合产物易于分离、洗涤、干燥；

(6) 悬浮聚合过程采用间歇法进行生产，尚未实现连续化。

□悬浮剂的分散和稳定作用

- | | |
|--|---------|
| (1) 加入某种物质以形成珠滴的保护层（膜）； | } 分散剂 |
| (2) 增大水相介质的粘度，使珠滴间发生凝聚时的阻力增加； | |
| (3) 调整单体—水相界面间的界面张力，加强单体液滴维持自身原有形状的能力； | } 辅助分散剂 |
| (4) 减少水和粘稠状珠滴的密度差，即使珠滴易于分散悬浮。 | |

工业生产中常用的悬浮剂：明胶、纤维素醚类、聚乙烯醇、其它水溶性高分子分散剂、非水溶性的无机化合物悬浮剂

搅拌的目的：聚合釜中的搅拌帮助悬浮聚合体系达到一定的循环流动和剪切流动，使釜内各部分达到温度均一、浓度均一，并使釜内单体均匀分散，悬浮成微小的液滴，加强聚合釜内壁的传热。

悬浮聚合的工艺控制因素有：

- (1) 投料配方：单体的组成、水油比、引发剂、分散剂的种类和用量等。
- (2) 操作工艺条件：聚合温度、聚合时间
- (3) 聚合设备的结构：包括聚合釜的传热、聚合釜的搅拌、粘釜和清釜。

悬浮聚合的聚合装置主要设备：聚合釜

影响聚合釜功能的主要因素：釜体长径比—矮胖型、瘦长型；

搅拌桨形式—剪切型、循环型；

挡板—消除旋涡；

夹套、内冷管—传热能力；

釜体材质—结垢问题、导热问题

聚合釜的传热（装置：夹套）：

悬浮聚合生产中常采取以下措施来提高聚合釜的传热能力：

- (1) 在聚合釜内釜壁安置2~4根（D型、指形或Ω形）内冷管（兼挡板），其内部可通冷却水以增加传热面积，其单位面积传热面积是夹套的2.5~3倍。
- (2) 在釜顶安置回流冷却器，可将单体蒸汽冷凝回流，以增加传热面积。
- (3) 在聚合釜夹套中安装螺旋型导流板，冷却水不走短路，当流速提高10倍以上时，水对釜壁的导热系数可提高8倍以上。
- (4) 根据物料体积收缩速度而持续地注入相应体积的水，可补偿因反应物料体积减少而损失的有效传热面积。

(5) 合理选择聚合釜材质，可改善传热效果。

(6) 适当降低冷却介质的温度，即增大冷却介质与反应物料的温度差也能提高釜壁的导热系数。

粘釜的原因：

物理因素：聚合釜壁凹凸不平，聚合物沉积在缺陷中，与釜壁金属产生分子间力，从而粘釜在釜壁上；树脂颗粒的动力和粘性力达到一定强度时，会越来越牢固地黏附在釜壁上。

化学因素：釜壁的金属材料上始终存在着瞬时的自由电子和孔穴，二者都具有自由基引发聚合的基本特征，从而在釜壁上或者引发活性单体进行聚合反应或者捕获活性聚合物电子使聚合物在釜壁沉积。

聚氯乙烯悬浮聚合的工艺特征：特殊的非均相悬浮聚合，聚合物的分子量受温度控制，自动加速效应（**去湿的方法：机械去湿、供热干燥**）

7，溶液聚合：单体溶解在适当溶剂中在自由基引发剂作用下进行的聚合方法。

溶液聚合生产工艺的主要特点：（1）传热容易，聚合温度容易控制；体系中聚合物浓度较低，容易调节聚合物的分子量分布

（2）反应后的产品易于输送，低分子易除去。在某些场合，如生产粘合剂、涂料及纤维纺丝等，聚合后可不必除去溶剂直接使用，简化了工艺；

（3）单体被溶剂稀释，聚合速率慢；相对其他各种聚合方法，溶液聚合所得的分子量不高，转化率较低；

（4）聚合生产过程中，增加了溶剂的分离、纯化等后处理工序，增加成本，易造成环境污染。

溶剂的作用：溶剂对引发剂分解速率的影响、溶剂链转移作用及其对分子量的影响、溶剂对聚合物分子结构的影响

4. 溶剂的选择

（1）溶剂对于自由基聚合反应应当无阻聚或缓聚等不良影响，即单体(M)与聚合物自由基(M_x^{\cdot})的反应速率常数(k_p)和单体与溶剂自由基(A $_{\cdot}$)的反应速率常数(k_{ps})约相等。 $k_p \approx k_{ps}$ ；

（2）单体大分子活性链与单体的加成能力要远远大于分子活性链与溶剂的链转移能力，即 $k_p \gg k_{tr}$ ；

（3）考虑聚合物是否可溶于选择的溶剂中，按要求选用聚合物的良溶或非溶剂；

（4）尚需考虑溶剂的毒性和安全性以及生产成本等问题。

丙烯腈的一步法和两步法：

一步法：均相溶液聚合，所用的溶剂既能溶解单体，又能溶解聚合物，聚合结束后，聚合可

直接纺丝，使聚合纺丝连续化。

二步法：非均相溶液聚合，聚合过程中聚合物不断地呈絮状沉淀析出。需经分离以后用合适的溶剂重新溶解，以制成纺丝原液。

两步法的特点

优点：(1)水相沉淀聚合通常采用水溶性氧化-还原引发体系，引发剂分解活化能较低，可在**30-55℃**甚至更低的温度下进行聚合，所得产物色泽较白；

(2)水相沉淀聚合的反应热易于排除，聚合温度容易控制，从水相得到的产品分子量分布较均一；

(3)聚合速率快，聚合物离子比较均匀，转化率较高；

(4)聚合物浆液易于处理，对于纺丝溶液—硫氰酸钠水溶液的纯度要求不象均相法要求的纯度那样高，可省去溶剂回收过程；

(5)聚丙烯腈固体粒子干燥后可作半成品出售，以供其它化纤厂纺丝；

(6)选用适当的氧化-还原引发体系，如以过硫酸盐作为氧化剂，可使聚丙烯腈分子中含有磺酸基团，可染性增强，使第三单体用量减少,节约成本。

缺点：

(1)聚丙烯腈固体离子用溶剂重新溶解，以制成纺丝原液，比一步法增加一道生产工序；

(2)聚合物浆状物分离、干燥耗能较大。

第一单体：丙烯腈（用量：**>85%**）

第二单体：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、醋酸乙烯酯；

作用：降低分子间作用力消除其脆性，增加纤维柔性和弹性；（用量：**5~10%**）

第三单体：乙烯基苯磺酸、甲基丙烯酸、甲叉丁二酸（即衣康酸）或2-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶等；作用：改进纤维的染色性；（用量：**<5%**）

溶液纺丝法：

(1)湿法纺丝

主要是生产短纤维，由聚合所得的聚合液，经脱单体、过滤、脱泡即可直接进行纺丝。由于喷丝头喷出的细丝流是通过凝固浴来凝固的，这种纺丝方法成为湿法纺丝。

(2)干法纺丝

主要是生产长纤维，一般采用二步法，将易挥发的溶剂如二甲基甲酰胺配成纺丝溶液，纺丝溶液借热空气从喷丝头压出，并在压出细丝的过程中蒸发溶液从而形成纤维。

四：

1，逐步聚合反应基本特征：（1）聚合反应是通过单体功能基之间的反应逐步进行的；

(2) 每步反应的机理相同，因而反应速率和活化能大致相同；

(3) 反应体系始终由单体和分子量递增的一系列中间产物组成，单体以及任何中间产物两分子间都能发生反应；

(4) 聚合产物的分子量是逐步增大的。

最重要的特征：聚合体系中任何两分子（单体分子或聚合物分子）间都能相互反应生成聚合度更高的聚合物分子。

2, 逐步聚合反应具体反应种类很多，概括起来主要有两大类：缩合聚合 和逐步加成聚合

4, 线型逐步聚合反应：参与反应的单体只含两个功能基（即双功能基单体），聚合产物分子链只会向两个方向增长，生成线形高分子。

平衡线型逐步聚合反应：指聚合过程中生成的聚合物分子可被反应中伴生的小分子降解，单体分子与聚合物分子之间存在可逆平衡的逐步聚合反应。

不平衡线型逐步聚合反应：聚合反应过程中生成的聚合物分子之间不会发生交换反应，单体分子与聚合物分子之间不存在可逆平衡，即不存在化学平衡。

不平衡逐步聚合反应概括起来有三种：热力学不平衡反应、聚合方法不平衡反应、准不平衡反应

非线型逐步聚合反应：聚合产物分子链形态不是线形的，而是支化或交联型的。

聚合体系中必须含有带两个以上功能基的单体。

5, 反应程度 P 定义为反应时间 t 时已反应的 A 或 B 功能基的分数，

6,

缩聚反应单体类型及特点

(1) 带有同一类官能团 ($a-R-a$) 并可相互作用的单体。同类分子之间反应不存在原料配比对产物分子量的影响。

(2) 带有相同官能团 ($a-R-a$) 但本身不能进行缩聚反应，只能同另一类型 ($b-R-b$) 单体进行反应。必须严格控制两种单体的等摩尔比。

(3) 带有不同类型官能团 ($a-R-b$)，它们间可进行反应生成聚合物。此类单体也不存在原料配比问题。

(4) 带有不同类型官能团但它们之间不能相互进行反应，只能同其他类型的单体进行缩聚反应。此类单体也存在原料配比问题。

缩聚反应的实施方法：

熔融缩聚：在反应中不加溶剂，反应温度在原料单体和缩聚产物熔化温度以上（高于熔点

10~25℃)进行的缩聚反应。

特点: 反应温度高(200~300℃); 反应时间长; 需在惰性气氛下进行; 反应后期需高真空。

优点: 产品后处理容易, 设备简单, 可连续生产。

缺点: 要求严格控制功能基等摩尔比, 对原料纯度要求高需高真空, 对设备要求高; 副反应易

溶液缩聚: 使反应在某种适当的溶剂中进行, 成为溶液聚合

优点: 反应温度低, 副反应少; 传热性好, 反应可平稳进行; 无需高真空, 反应设备较简单; 可合成热稳定性低的产品。

缺点: 反应影响因素增多, 工艺复杂; 若需除去溶剂时, 后处理复杂; 溶剂回收, 聚合物的析出, 残留溶剂对产品性能的影响等。

界面缩聚: 是在多项(一般为两相)体系中, 在相界面处进行的缩聚反应。

界面缩聚的特点:

- (1) 界面缩聚是一种不平衡缩聚反应。小分子副产物可被溶剂中某一物质所消耗吸收;
- (2) 界面缩聚反应速率受单体扩散速率控制;
- (3) 单体为高反应性, 聚合物在界面迅速生成, 其分子量与总的反应程度无关;
- (4) 对单体纯度与功能基等摩尔比要求不严;
- (5) 反应温度低, 可避免因高温而导致的副反应, 有利于高熔点耐热聚合物的合成。

乳液缩聚: 反应体系为两液相, 但形成聚合物的缩聚反应仅在其中一相内进行。

固相缩聚: 在原料熔点以下进行的缩聚反应

特点: (1) 适用反应温度范围窄, 一般比单体熔点低15-30℃;

(2) 一般采用AB型单体;

(3) 存在诱导期;

(4) 聚合产物分子量分布比熔融聚合产物宽。

影响缩合聚合生产工艺的主要因素: 配料比、杂质的影响、反应程度的影响、平衡常数对分子量的影响、温度的影响、氧的影响、催化剂的影响、

世界各国PET生产采用的技术路线: DMT法(也称酯交换法)和PTA法(直接酯化法)。

7, 体型缩聚: 能生成体型大分子的缩聚反应。

体型缩合聚合反应及其产物分类:

第一类: 2, 3或2, 4官能团体系的缩聚反应形成的树脂, 进一步加热即可成为体型结构

的高聚物。

第二类：2, 2官能团体系（加固化剂）的缩聚反应，成型或固化时需加入固化剂才能成为体型结构的高聚物。

工业生产中，体型缩聚反应常分为二步进行：

第一步：各原料单体先在反应器内反应至一定阶段，所生成的大分子只是处于线型或支化型的具有反应活性的低聚物。此时如将反应停止，则获得可溶可熔树脂状的产物。

第二步：上一步得到的树脂状产物在其应用或成型阶段中，在一定的外界条件下，使潜在的未反应掉的官能团或潜在的双键继续反应，直至生成体型结构的高聚物。这种体型结构高聚物不溶不熔，其耐热性、耐腐蚀性和尺寸稳定性都比较优良

热塑性酚醛树脂的合成：使用酸催化剂，使反应介质的PH值<3，甲醛与苯酚的摩尔比小于1（一般摩尔比为0.8:1），生成支链型混合物，尽管反复加热，也不会转变为体型结构大分子

热固性酚醛树脂的合成：过量甲醛与苯酚（mol比为（1.1~1.5）：1）在氨水或氢氧化钠、氢氧化钾的催化下（PH>7）生成热固性酚醛树脂。

环氧树脂：分子链中含有环氧基团的树脂。由具有环氧基的化合物与多元羟基化合物进行缩聚反应生成的热塑性高聚物

环氧树脂(EP)预聚体：主链上含醚键和仲羟基，端基为环氧基的预聚体。

环氧树脂的固化剂类型：胺类固化剂、酸酐类固化剂、咪唑类固化剂、树脂固化剂

五：

1， 聚合反应的装置：釜式聚合反应器、塔式聚合反应器、管式聚合反应器、卧式聚合釜、捏和机式聚合装置、螺杆挤压机式聚合装置、履带式聚合装置、流化床聚合装置、板框式聚合装置、静态混合器反应器、鼓泡塔式反应器

2，

1)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

3， 化学反应工程：研究对象——以工业规模进行的化学反应过程；

研究目的——实现工业反应过程的优化。



4.影响化学反应速度：温度效应（活化能），浓度效应（反应级数）

建立动力学方程的目的：

- （1）确立化学反应速度与温度的关系式（温度效应）；
- （2）确定化学反应速度和反应物浓度之间的关系式（浓度效应）。

建立动力学方程的方法：

第一步，保持温度不变，找出反应物浓度的变化与反应速度的关系；

第二步，找出反应速率随温度变化的规律。

数据处理：积分法和微分法

5，理想反应器设计的三个基本要求：

- （1）提供反应物料进行反应所需要的容积，保证设备有一定的生产能力；
- （2）具有足够的传热面积，保证反应过程中热量的传递，使反应控制在最适宜的温度下进行；
- （3）保证参加反应物料的各种混合、分散要求。

理想反应器设计的基本原理：物料衡算、热量衡算、化学反应动力学方程式

6，理想化学反应器的定义：当反应器中没有任何传递过程的影响因素存在，反应的结果唯一地由化学因素决定时，就称它为理想化学反应器。

实践中性能和行为接近于这种理想化学反应器的两种反应器：搅拌充分的间歇釜式反应器、连续流动的理想管式反应器

作为问题的另一方面，有时把无限偏离理想化学反应器的反应器也作为“理想”化学反应器，如：搅拌充分的连续釜式反应器

8，反应级数（零级、一级、二级）对应各反应器（PFR、BR、CSTR）的基本公式

间 歇 不 同 反 应 级 数 的 反 应 结 果 ：

$n=0$	$kt = C_{A0} - C_{Af} = C_{A0}x_{Af}$	$C_{Af} = C_{A0} - kt$	$x_A = \frac{kt}{C_{A0}}$
$n=1$	$kt = \ln \frac{C_{A0}}{C_{Af}} = \ln \frac{1}{1-x_{Af}}$	$C_{Af} = C_{A0}e^{-kt}$	$x_A = 1 - e^{-kt}$
$n=2$	$kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{x_A}{C_{A0}(1-x_A)}$	$C_{Af} = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0}kt}$	$x_A = \frac{C_{A0}kt}{1 + C_{A0}kt}$

平 推 流 反 应 器 反 应 结 果 :

$n=0$	$k\tau_p = C_{A0} - C_{Af} = C_{A0}x_{Af}$	$C_{Af} = C_{A0} - k\tau_p$	$x_A = \frac{k\tau_p}{C_{A0}}$
$n=1$	$k\tau_p = \ln \frac{C_{A0}}{C_{Af}} = \ln \frac{1}{1-x_{Af}}$	$C_{Af} = C_{A0}e^{-k\tau_p}$	$x_A = 1 - e^{-k\tau_p}$
$n=2$	$k\tau_p = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{x_A}{C_{A0}(1-x_A)}$	$C_{Af} = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0}k\tau_p}$	$x_A = \frac{C_{A0}k\tau_p}{1 + C_{A0}k\tau_p}$

CSTR 不 同 反 应 级 数 的 结 果 :

$n=0$	$k\tau_m = C_{A0} - C_{Af} = C_{A0}x_{Af}$	$C_{Af} = C_{A0} - k\tau_m$	$x_{Af} = \frac{k\tau_m}{C_{A0}}$
$n=1$	$k\tau_m = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{C_{Af}} = \frac{x_{Af}}{1-x_{Af}}$	$C_{Af} = \frac{C_{A0}}{(1 + k\tau_m)}$	$x_{Af} = \frac{k\tau_m}{1 + k\tau_m}$
$n=2$	$k\tau_m = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{C_{Af}^2} = \frac{x_{Af}}{C_{A0}(1-x_{Af})^2}$	$C_{Af} = \frac{C_{A0}(\sqrt{1+4C_{A0}k\tau_m} - 1)}{2C_{A0}k\tau_m}$	

9, 平推流反应器和间歇反应器的比较:

设计基本方程式形式完全相同, 图解形式也相同;

恒容化学反应达到相同转化率时, 所需的反应时间是相等的, 当反应器体积相等时, 二者的生产能力也相同;

间歇反应器中物料是均匀混合属非稳态过程, 而平推流反应器中物料没有返混, 属稳态过程。

平推流反应器是连续操作的, 不需要辅助时间。

10, CSTR与PFR的比较

11, N-CSTR的计算

12, 返混: 连续反应器中各微元的停留时间是各不相同的, 彼此产生混合, 返混就是这

种不同停留时间微元间的混合。

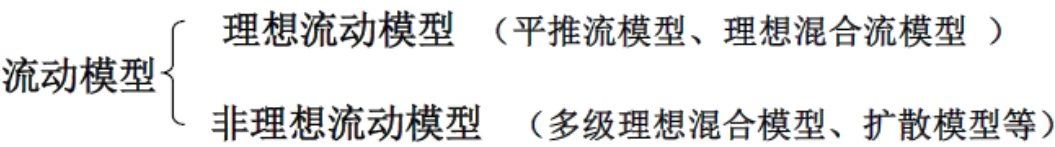
- 造成返混的主要原因：（1）由于物料与流向相反的运动所造成。
- （2）由于不均匀的速度分布所引起。
- （3）由于反应器结构所引起的死角、短路、沟流、旁路等。

13、停留时间分布测定（刺激-感应技术）：阶跃示踪法（ $F(t)$ ）、脉冲示踪法（ $E(t)$ ）

停留时间分布的数字特征：数学期望——随机变量停留时间的分布中心；

方差——描述停留时间的离散程度

14，流动模型：流动模型是为了研究反应器内流体的实际流动型态，在不改变其性质的前提下，对其加以适当理想化，这种适当理想化的流动型态称为流动模型，所以流动模型是反应器中流体流动型态的近似概括，是设计和放大反应器的基础。



15，返混对化学反应的影响（简单反应、复杂反应、自催化反应）

容积效率：又称有效利用系数，是指同一反应，在相同温度、产量和转化率条件下，平推流反应器与理想混合反应器所需总体积之比。（反应器的容积效率越高，则化学反应受返混制约越小，反应器的生产能力越大；容积效率越小，则化学反应受返混制约越大，反应器与平推流反应器偏离越远。）

返混对聚合反应的影响

聚合反应种类	决定聚合物分子量的主要因素	平推流反应器	全混流反应器	间歇搅拌反应器
加聚反应	单体、引发剂、链终止剂等的浓度水平或反应系统的温度水平	分子量分布宽	分子量分布窄	分子量分布宽
缩聚反应	带活性官能团的聚合物在反应器内停留时间	分子量分布窄	分子量分布宽	分子量分布窄

16, 微观混合：体系达到分子尺度上的均匀化，各分子在反应器内可以自由运动，分子间可以相互混合和作用。进行微观混合的流体称为微观流体。

宏观混合：体系达到微元（流体团、液滴、气泡或颗粒）尺度上的均匀化。宏观混合是流体微元之间的混合，流体的分散和混合都是以流体微元尺度进行的。在微元中，同时进入的各分子永远保持在一起，而微元之间不发生任何影响和作用，因此宏观混合又叫做完全分隔，进行宏观混合的流体叫做宏观流体。

17, 混合态对化学反应的影响：

宏观混合和微观混合对不同级数的化学反应的影响是不同的

微观混合：
$$r_1 = k \left(\frac{C_1 + C_2}{2} \right)^n$$

宏观混合：
$$r_2 = \frac{1}{2} (kC_1^n + kC_2^n)$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{x_1}{x_2} = \frac{\left(\frac{C_1 + C_2}{2} \right)^n}{\frac{1}{2} (C_1^n + C_2^n)}$$

$n = 1$ $\frac{x_1}{x_2} = 1$ 微观混合和宏观混合一致；
 $n < 1$ $\frac{x_1}{x_2} > 1$ 微观混合能有利于反应；
 $n > 1$ $\frac{x_1}{x_2} < 1$ 宏观混合能有利于反应。

流体的混合状态对聚合反应的影响

聚合反应种类	决定聚合物分子量的主要因素	全混流 微观混合	全混流 宏观混合
加聚反应	单体、引发剂、链终止剂等浓度水平或反应系统的温度水平	分子量分布窄	分子量分布宽
缩聚反应	带活性官能团的聚合物在反应器内停留时间	分子量分布宽	分子量分布窄

PS：这是根据沈老师上复习课时提到的一些要点，计算题大家多看课本上的例题和课件上的例题。因本人能力有限，覆盖内容不全，仅供参考，还望大家指正与完善。祝大家取得好成绩！