

# 第五章 聚合反应器及其工程因素

聚合反应器及反应器内流体的流动和混合

材料科学与工程学院



## 5.1 聚合釜概述

- 带有搅拌装置的反应器——搅拌聚合釜

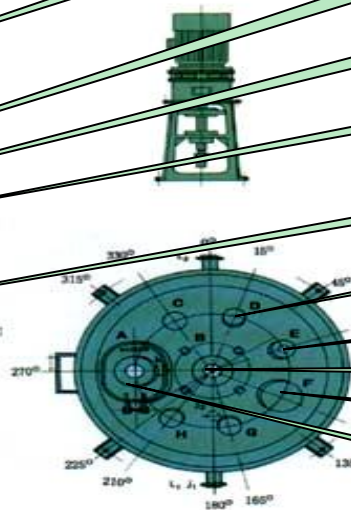
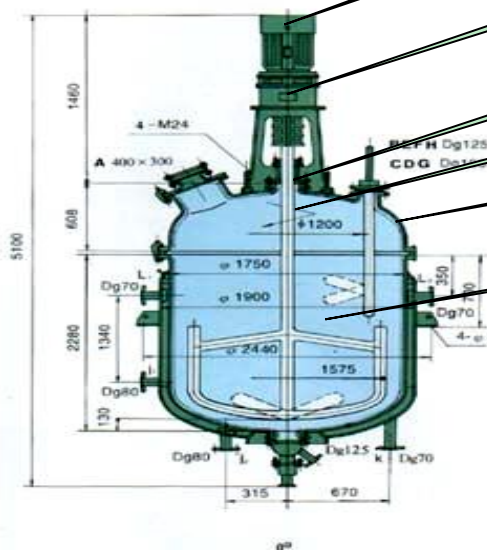


- 带有搅拌装置的容器——原料配制槽、浆料沉析槽



# 5.1 聚合釜概述

## ■ 聚合釜的结构



电动机

减速机

密封装置

搅拌器

釜盖

釜体

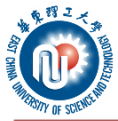
料孔

温度计孔

搅拌孔

视镜孔

人孔



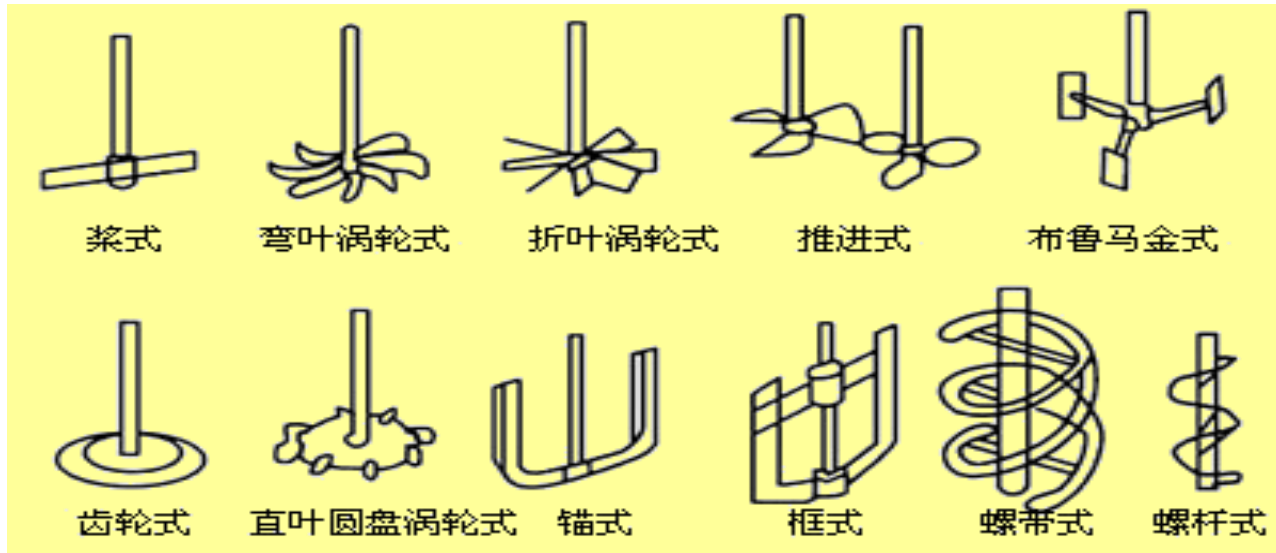
## 5.1 聚合釜概述

---

- 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；高粘度型、低粘度型；
- 挡板——消除旋涡；
- 夹套、内冷管——传热能力；
- 釜体材质——结垢问题、导热问题等

# 5.1 聚合釜概述

## ■ 各种搅拌器形式：

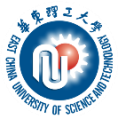




## 5.1 聚合釜概述

---

- 对不同的化工生产过程，搅拌（反应釜）应具备以下作用：
- 推动液体流动，混匀物料；
- 产生剪切力，分散物料，并使之悬浮；
- 增加流体的湍流，以提高传热效率；
- 加速物料的分散与合并，增大物质传递速度；
- 对高粘体系，可以更新表面，促使低分子物（如水、溶剂）蒸出。



## 5.2 搅拌聚合釜内流体的流动和混合

---

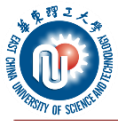
- 5.2.1 聚合釜内流体的流动状况
- 5.2.2 搅拌器的类型和选用
- 5.2.3 聚合釜的搅拌功率计算
- 5.2.4 搅拌器的流动特性和转速
- 5.2.5 搅拌器的混合特性
- 5.2.6 搅拌釜中的分散过程

## 5.2.1 聚合釜内流体的流动状况

- 流动状况（简称“流况”）——在整个搅拌容器中流体速度向量的方向。
- 决定釜内流体流况的因素：
  - 釜体的几何尺寸；
  - 搅拌器的几何尺寸；
  - 传动力；
  - 处理物料的物性等。







## 5. 2. 1 聚合釜内流体的流动状况

---

### ■ 搅拌釜内流况的层次：

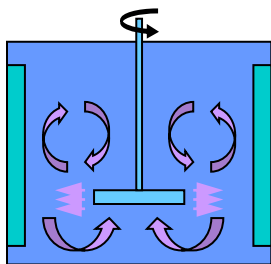
循环流动——宏观流动

剪切流动——微观流动

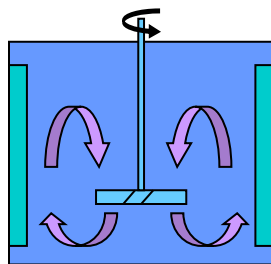
## 5.2.1 聚合釜内流体的流动状况

- **宏观流动**是指流体以大尺寸（凝聚流体、气泡、液滴）在大范围内（整个聚合釜空间）中的流动状况。宏观流动也称“循环流动”。
- 循环流动存在三种典型流况：

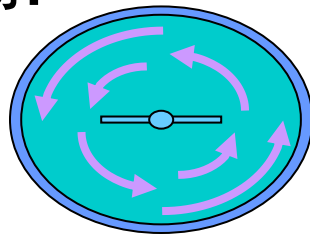
径向流动：



轴向流动：



切向流动：





## 5.2.1 聚合釜内流体的流动状况

- 微观流动是指流体以小尺寸（小气泡、更微小的液滴）在小范围（气泡、液滴大小的空间）中的湍流状况。微观流动是由于搅拌桨的剪切作用而引起的局部混合作用，微观流动也称“剪切流动”。
- 在搅拌釜内进行流动的流体都存在循环流动与剪切流动，唯二者的比重有所不同。

## 5.2.1 聚合釜内流体的流动状况

- 以循环流动为主的搅拌器称循环型搅拌器；



- 推进式

- 三斜窄叶涡轮式



- 平桨

- 以剪切流动为主的搅拌器称剪切型搅拌器；



## 5.2.1 聚合釜内流体的流动状况

- 搅拌雷诺数与流态
- 搅拌雷诺数是判定搅拌釜内流动形式的无因次准数。

$$N_{\text{Re}} = \frac{Du\rho}{\mu} = \frac{DDN\rho}{\mu} = \frac{\rho ND^2}{\mu}$$

- 雷诺数不同，釜内流体流动表现不同流态。

$$N_{\text{Re}} < 10$$

■ 滞流

$$N_{\text{Re}} \sim 10$$

■ 层流

$$N_{\text{Re}} = 100 \sim 1000$$

■ 过度流

$$N_{\text{Re}} > 1000$$

■ 湍流



## 5.2.1 聚合釜内流体的流动状况

### ■ 搅拌雷诺数与搅拌特性行为准数的关系

■ 动力特性：功率准数

$$N_P = \frac{P}{\rho N^3 D^5}$$

■ 循环特性：排除流量数

$$N_{qd} = \frac{q_d}{ND^3}$$

■ 混合特性：混合时间数

$$N_{\theta_M} = N \theta_M$$

■ 重力特性：弗劳德准数

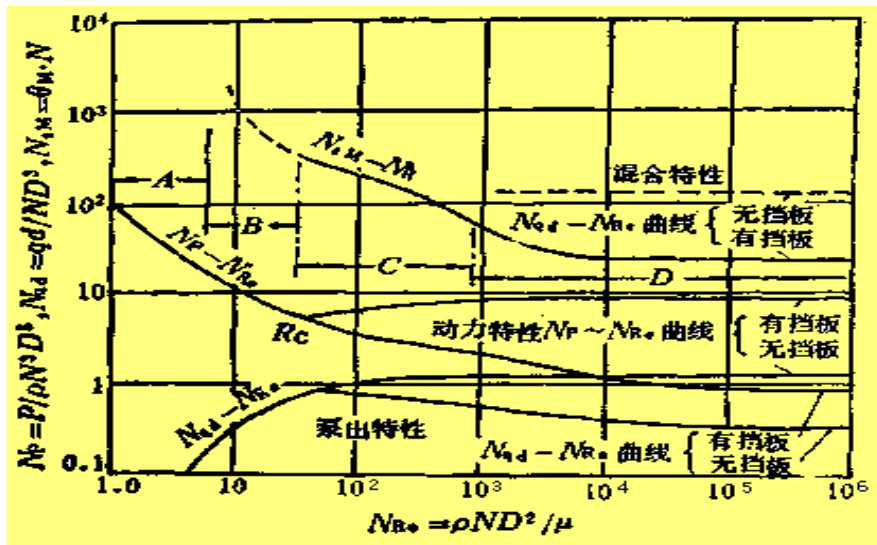
$$N_{Fr} = \frac{DN^2}{g}$$

■ 传热特性：努塞尔准数

$$N_u = \frac{\alpha D}{\lambda}$$

# 5.2.1 聚合釜内流体的流动状况

- 搅拌雷诺数对搅拌釜内的特性行为（准数）的影响在层流和过度流区域有决定性作用，在湍流区域则影响不大。



搅拌釜内液流流态与特性曲线



## 5. 2. 2搅拌器的类型和选用

---

- **搅拌器的分类：**
- **搅拌器形状：桨式、推进式、涡轮式、螺杆和螺带式等；**
- **搅拌流况：循环流动、剪切流动；**
- **搅拌目的：混合、悬浮、分散、传热等。**



## 5. 2. 2 搅拌器的类型和选用

### ■ 桨式搅拌器

#### ■ 主要类型：



■ 平桨



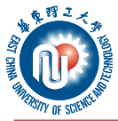
■ 斜桨



■ 框式



■ 锚式



## 5.2.2 搅拌器的类型和选用

- 平桨和斜桨搅拌器结构简单，剪切力较强，斜桨还有较强的向上或向下垂直液流。
- 设计参数：
  - 桨径/釜径：0.5~0.7
  - 转速：20~200rpm
  - 粘度范围：0.1~10<sup>2</sup>Pa·s
  - 叶端速度：1.5~2m/s
- 锚式和框式搅拌器搅拌转速低，搅动范围大，不易产生死区，刮壁作用利于传热，剪切作用小，适用高粘度流体。
- 设计参数：
  - 桨径/釜径：>0.95
  - 粘度范围：10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup>Pa·s

## 5.2.2 搅拌器的类型和选用

### ■ 推进式搅拌器

- 特点：结构简单，剪切作用小，循环性能好，属于循环型搅拌器，适用于低粘度，液量大的液体搅拌。

- 设计参数：

桨径 $<0.4\text{m}$ ,

$D/T: 0.1 \sim 0.33$

叶端速度： $5 \sim 15\text{m/s}$

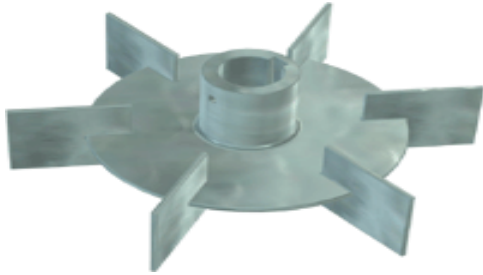


三叶右旋推进式

## 5. 2. 2 搅拌器的类型和选用

### ■ 涡轮式搅拌器

#### ■ 主要类型：



■ 平直叶对开圆盘涡轮式



■ 弯叶圆盘涡轮式



■ 螺距叶圆盘内涡轮式



## 5.2.2 搅拌器的类型和选用

- 特点：物料被抽吸入涡轮式搅拌器后，在离心力作用下，液体作切向和径向流动，甩出搅拌器的液体和壁面碰撞后形成上下两路的循环流动，并回流入搅拌器。
- 涡轮式搅拌器有较大的剪切力，可使液体微团分散，适用于低到中等粘度液体的混合、液—液分散、液—固悬浮及促进良好的传热、传质。

设计参数：

叶径/叶宽：5~8；

叶径/釜径：0.5~0.7；

叶片数：4~8。

## 5.2.2 搅拌器的类型和选用

### ■ 螺杆和螺带式搅拌器

#### ■ 主要类型：



■ 螺杆式



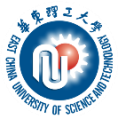
■ 带导流筒螺杆



■ 螺带式



■ 螺带螺杆式



## 5. 2. 2 搅拌器的类型和选用

- 特点：适用于高粘度流体（ $10 \sim 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ）。
- 螺带可与釜内壁吻合，起刮壁作用，有利于夹套传热；另外螺带、螺杆对缩聚反应而言可不断地带出小分子。

设计参数：

桨径 $D$ /螺距 $S=1$

螺带叶宽 $B$ /釜径 $T=0.1$

桨径 $D$ /釜径 $T=0.95$

## 5.2.2 搅拌器的类型和选用

### ■ 三叶后掠式搅拌器

- 特点：为径流搅拌器，配合指型挡板可得上下循环流，循环量大，剪切作用也好，固体分散、溶解、悬浮、传热、液相反应等过程都很适用。



#### ■ 三叶后掠整体式

- 设计参数： $n=100\sim 300\text{rpm}$ ； $\mu < 10^4\text{cP}$





## 5.2.2 搅拌器的类型和选用

### ■ 搅拌器的选用

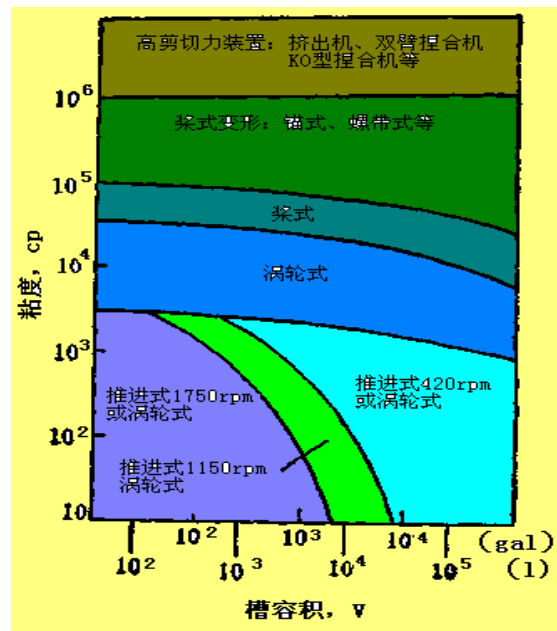
- 搅拌过程涉及流体的流动、传热和传质，问题比较复杂。目前主要依靠实践和经验总结。

### ■ 搅拌器选用的一般原则：

- (1) 保证物料的混合，分散、悬浮等要求；合理分配搅拌器循环和剪切比例；
- (2) 消耗最少的功率，操作方便；
- (3) 易于制造和维修，所需费用最低。

## 5.2.2 搅拌器的类型和选用

- 选择搅拌器的重要因素：物料粘度和釜体容积；
- 由于非均相体系混合主要控制因素是液滴的大小和分散度，因此搅拌器控制的重要对象是其循环量和剪切量的合理调配。



搅拌器的选型



## 5. 2. 3 聚合釜的搅拌功率计算

---

- 计算搅拌功率的目的：
  - 搅拌功率是衡量搅拌强度的主要物理量；
  - 搅拌功率是搅拌器机械设计的基础数据；
  - 根据搅拌功率可选用搅拌电机。



## 5. 2. 3 聚合釜的搅拌功率计算

- 搅拌器功率由三方面组成：
- 搅拌器所消耗的能量，即搅拌器推动液体流动所需的能量，简称搅拌器轴功率；
- 搅拌轴封所消耗的能量，一般为轴功率的10~15%；
- 机械传动所消耗的能量，机械传动效率一般为0.8~0.95。



## 5. 2. 3聚合釜的搅拌功率计算

### ■ 聚合釜内的压力分布和搅拌功率

功率的物理意义 (P) —— 力矩 × 转速 (N)

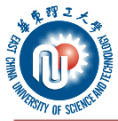
作用力 × 力臂 (D)

桨叶面受压力 (p) × 桨叶面积 (D<sup>2</sup>)

即:  $P \propto p \times D^2 \times D \times N$

p —— 釜内流体压力

即:  $p \propto P / D^3 N$

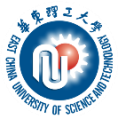


## 5.2.3 聚合釜的搅拌功率计算

- 釜内流体的无因次压力——功率准数 ( $N_p$ )

$$N_p = p^* = \frac{\text{釜内流体压力}}{\text{流体特征压力}} = \frac{P / D^3 N}{\rho N^2 D^2} = \frac{P}{\rho N^3 D^5}$$

■ 2



## 5.2.3 聚合釜的搅拌功率计算

- 功率准数代表了聚合釜的动力特性，由聚合釜内流体流动形式和流体重力因素决定，因此，功率准数可以表示成雷诺数和弗里德数的函数：

$$N_p = f(N_{Re}, N_{Fr}) \text{ 重力不计时: } N_p = f(N_{Re})$$

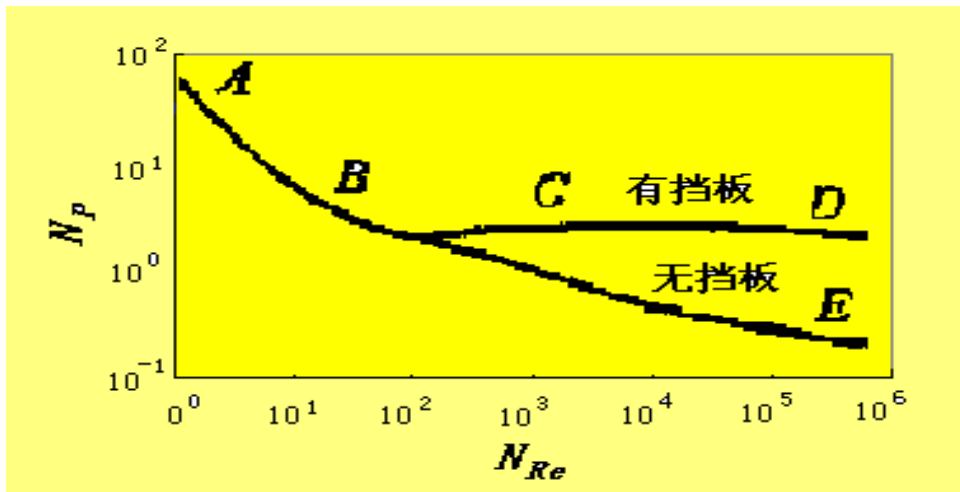
$$\text{用无因次数群表示: } N_p = K N_{Re}^p N_{Fr}^q$$

$$\text{功率函数: } \varphi = N_p / N_{Fr}^q = K N_{Re}^p$$

即功率函数  $\varphi$  是搅拌雷诺数的函数

## 5.2.3 聚合釜的搅拌功率计算

功率曲线（双对数座标）——  $N_p \sim N_{Re}$  或  $\varphi \sim N_{Re}$



搅拌釜功率曲线

聚合釜只要几何相似，  
无论大小，只有一条功  
率曲线。





## 5. 2. 3 聚合釜的搅拌功率计算

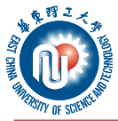
■ 根据雷诺数不同，功率曲线可分为三个阶段：

(1) 层流区AB段 ( $N_{Re}=1\sim10$ )

此时釜内粘性力占优势，重力影响忽略。

$$\text{即: } N_p = \varphi = KN_{Re}^{-1}$$
$$P = K\mu N^2 D^3$$

$K$ 为常数



## 5. 2. 3 聚合釜的搅拌功率计算

■ 根据雷诺数不同，功率曲线可分为三个阶段：

(2) 过渡流区BC段 ( $N_{Re}=10\sim10^3$ )

各种尺寸或各种桨形BC段是不一样的。



## 5.2.3 聚合釜的搅拌功率计算

■ 根据雷诺数不同，功率曲线可分为三个阶段：

(3) 湍流区CD段 ( $N_{Re} > 10^3$ )

功率曲线为一水平线，代表重力 $N_{Fr}$ 和粘性力 $N_{Re}$ 不影响 $N_p$ ， $N_p$ 是一个常数。

因此：
$$P = K_1 \rho N^3 D^5$$
$$K_1 \text{ 为常数}$$

## 5.2.3 聚合釜的搅拌功率计算

### ■ 均相流体的搅拌功率计算

物性参数:  $\rho$ 、 $\mu$ ...

操作参数:  $N$ 、 $D$ 、 $d$ ...

$N_{Re}$  和  $N_{Fr}$

功率曲线

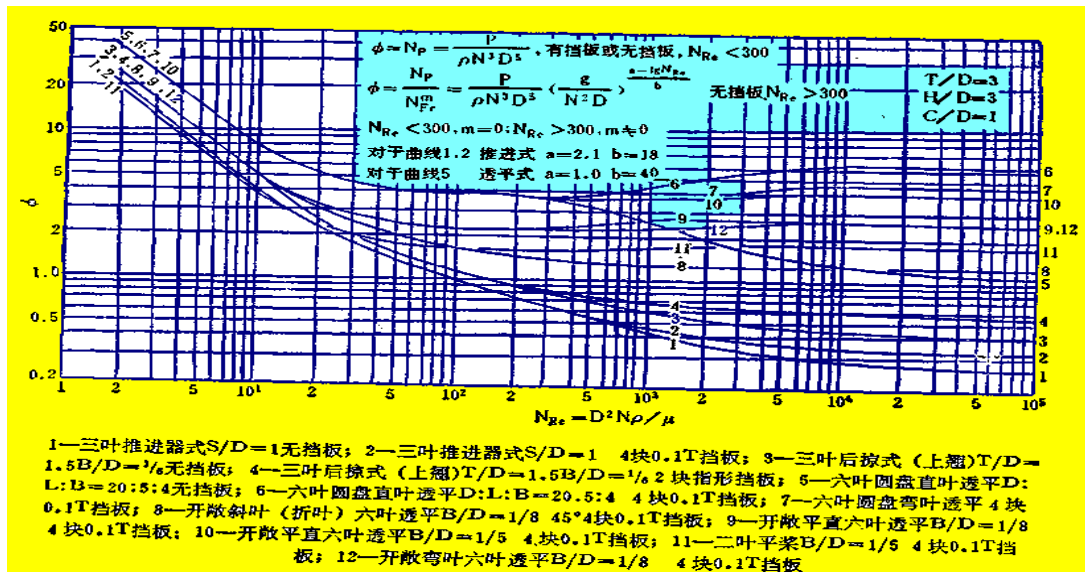
$$P = N_p \rho N^2 D^5$$

搅拌功率 ( $P$ )

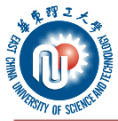
$N_p$

# 5.2.3 聚合釜的搅拌功率计算

## ■ 常用的功率曲线——Rushton的 $\phi \sim N_{Re}$ 图



不同形式搅拌器的  $\phi \sim N_{Re}$  图



## 5.2.3 聚合釜的搅拌功率计算

### ■ 非均相流体的搅拌功率计算

对浓—液、液—固等非均相体系，其搅拌功率计算一般可采用均相液体搅拌功率分析计算方法。但物性系数需采用混合物平均物性参数。

如：液—固悬浮体系：

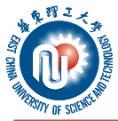
(1) 密度  $\rho_m = x\rho_1 + y\rho_2$

(2) 粘度  $\mu_m = \frac{\mu_L}{\left(\frac{1 - x_V}{x_{Vb}}\right)^{1.8}}$

$\mu_L$  液体粘度

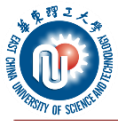
$x_V$  液—固相体积比

$x_{Vb}$  沉降后沉积层中液—固相体积比



## 5. 2. 3 聚合釜的搅拌功率计算

- 非牛顿流体的搅拌功率计算
- Metzner等人发现，采用表现粘度后非牛顿流体与牛顿流体的  $N_p \sim N_{Re}$  功率曲线在层流域和充分发展的湍流域几乎重合；在过渡流域（ $N_{Re}$ : 20~200）则低于牛顿流体。
- 非牛顿流体的表现粘度随剪切速率而变，因此，非牛顿流体的搅拌功率计算的关键是剪切速率的确定。



## 5.2.3 聚合釜的搅拌功率计算

- Metzner等人假设在釜内有一个平均剪切速率。它与搅拌转速成比例，即写作： Metzner常数 $k_s$ 值

$$\gamma = k_s N$$

$k_s$  — Metzner常数

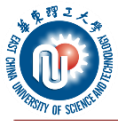
$$\mu_a = K_{PSu} (k_s N)^{n-1}$$

$K_{PSu}$  —流体的稠度系数

$n$  —流体的流动行为指数

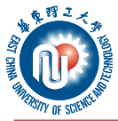
搅拌器形式	$k_s$
六平叶涡轮	11.5
三叶推进式	
二叶平桨	10~13
弯叶涡轮	8.0
锚式	~25
螺带式	~30





## 5. 2. 4搅拌器的流动特性和转速

- 在搅拌器的作用下，流体在釜内按一定的流况作循环流动，搅拌器的流动特性也称循环特性，是影响搅拌效果的重要因素。
- 搅拌器的流动特性可以从单位时间内从搅拌桨叶的排出流量或泵送能力来衡量。



## 5.2.4 搅拌器的流动特性和转速

- 搅拌桨叶的排出流量（泵送能力）——单位时间内从桨叶排出的流量  $(q_d)$ 。

由于  $q_d \propto \bar{U} A$

$\bar{U}$  ——液体离开桨叶的平均速度  $\bar{U} \propto \pi ND$

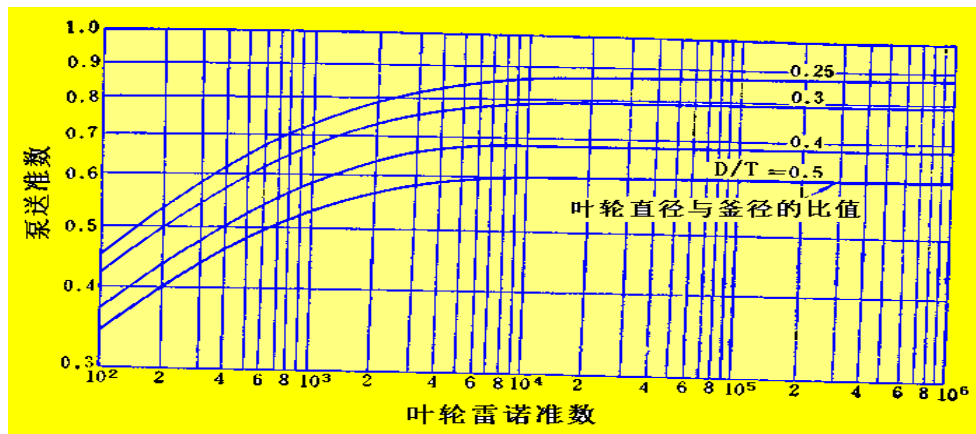
$A$  ——桨叶扫过面积  $A \propto D^2$

$$q_d = N_{qd} ND^3$$

$N_{qd}$  ——排出流量数或泵送准数

## 5.2.4 搅拌器的流动特性和转速

- 排出流量数包含了流体的流速和搅拌器的泵送能力，反映了搅拌的剧烈程度。
- 排出流量数也是搅拌雷诺数的函数。



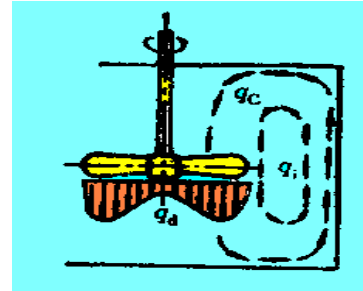
泵送准数和搅拌雷诺数的关系

$$N_{qd} = q_d / ND^3 = f(N_{Re})$$

## 5.2.4 搅拌器的流动特性和转速

### ■ 排出流量数和循环流量数

由桨叶藉离心力作用吐出的排出流  $q_d$ ，同时吸引了周围液体一起流动，称为同伴流  $q_i$ ，两者汇集成使液体起循环作用的循环流  $q_c$ 。



釜内流体循环流

$$q_c = q_d + q_i \quad \text{层流时: } q_c = q_d$$

$$\text{湍流时: } q_c > q_d$$

$$\text{同样: } N_{qc} = q_c / ND^3$$

$N_{qc}$ ——循环流量数，由雷诺数、桨形、釜形决定

在湍流区， $N_{qc}$ 和 $N_{qd}$ 关系：
$$N_{qc} = N_{qd} \left\{ 1 + 0.16 \left[ (T/D)^2 - 1 \right] \right\}$$



## 5.2.4 搅拌器的流动特性和转速

### ■ 搅拌器搅拌程度的判断

循环次数:  $N_c = q_c / V = N_{qc} ND^3 / V$

循环时间:  $t_c = 1 / N_c$   $V$ ——搅拌釜内流体体积

搅拌程度:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{普通搅拌: } N_c = 3 \sim 5 \text{ 次 / 分} \\ \text{强烈搅拌: } N_c = 5 \sim 10 \text{ 次 / 分} \end{array} \right.$

流动程度:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{剪切型桨叶: } N_p / N_{qd} > 3 \\ \text{循环型桨叶: } N_p / N_{qd} = 1 \sim 2 \end{array} \right.$



## 5.2.4 搅拌器的流动特性和转速

### ■ 搅拌转速的确定

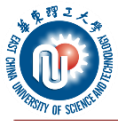
- 从达到搅拌效果来分，可将搅拌操作分成混合搅动型和悬浮型两大类。
- 搅拌转速的确定，取决于对搅拌的要求。
- 搅拌器设计的最优化，除了满足工艺过程要求外，主要是考虑经济问题。

## 5.2.4 搅拌器的流动特性和转速

### ■ 混合和搅动类型的搅拌转速的确定

搅拌级别和搅拌效果（混合及搅拌）

搅拌级别	总体流速 M/min	搅拌效果
1 2	1.8 3.7	1~2级搅拌适用于混合密度及粘度差很小的液体。 2级（混合均匀）： $\Delta \rho < 0.1$ ， $\Delta \eta < 100$ 倍；
3 4 5 6	5.5 7.3 9.2 11.0	3至6级搅拌是多数间歇反应所需要的搅拌程度。 6级（混合均匀）： $\Delta \rho < 0.6$ ， $\Delta \eta < 10000$ 倍；
7 8 9 10	12.8 14.6 16.5 18.3	7级至10级搅拌为要求甚高的聚合釜所需要的搅拌级别。 10级（混合均匀）： $\Delta \rho < 1.0$ ， $\Delta \eta < 100000$ 倍；



## 5.2.4 搅拌器的流动特性和转速

- 设计混合及搅动类型搅拌装置的步骤：
- 根据生产任务确定搅拌釜容积和釜径 $T$ ；
- 选定桨叶直径与釜径比值 $D/T$ ，初步求出桨叶直径 $D$ ；
- 根据所需搅拌程度确定搅拌等级和总体流速；
- 计算搅拌桨叶的排出流量 $q_d$ ；
- 运用雷诺准数和排出流量数关系图，求算（试差）搅拌转速 $N$ ；
- 对搅拌桨叶直径进行粘度校正；
- 计算搅拌桨叶的轴功率消耗。



## 5.2.4 搅拌器的流动特性和转速

### ■ 颗粒悬浮类型搅拌转速的确定

颗粒悬浮类型搅拌器转速的确定和颗粒或液滴的沉降速度有关。

搅拌级别和搅拌效果(颗粒悬浮)

搅拌级别	搅拌效果
1~2	1~2级搅拌只适用于颗粒悬浮要求最低的情况
3~5	3~5级搅拌适用于多数化工过程对颗粒悬浮的要求，固体溶解是一个典型例子
6~8	6~8级搅拌使颗粒悬浮的程度接近均匀
9~10	9~10级搅拌可以使颗粒悬浮达到最均匀的程度

# 5.2.4 搅拌器的流动特性和转速

## ■ 设计悬浮类型搅拌装置的步骤：

(1) 先假设颗粒雷诺数值处于层流或湍流域，根据颗粒直径 $d_p$ 及密度差由图查取或计算极限沉降速率和设计沉降速率；

$$u_t = 1.74 [d_p (\rho_p - \rho_f) g / \rho_f]^{1/2}$$

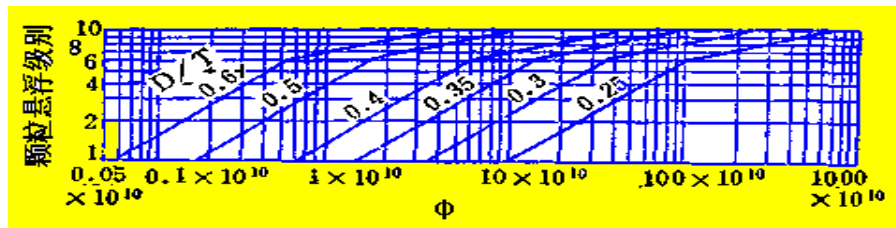
$$u_d = f_w u_t \quad f_w \text{——稠度校正}$$

(2) 由搅拌等级、 $D/T$ 、 $u_d$ 图读取 $\phi$ ，计算转速 $N$ ；

$$N = \left[ \frac{\phi u_d}{9.28 \times 10^3 D^{2.81}} \right]^{1/3.75}$$

(3) 校正颗粒雷诺数；

(4) 计算搅拌轴功率。



$\phi$  与搅拌级别、 $D/T$ 、 $u_d$ 的关系

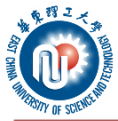


## 5. 2. 5搅拌器的混合特性

### ■ 搅拌釜内物料的混合原理

在搅拌釜中，通过桨叶的旋转把机械能传递给釜内物料，造成液体强制对流，混合过程正是在强制对流作用下的强制扩散过程。

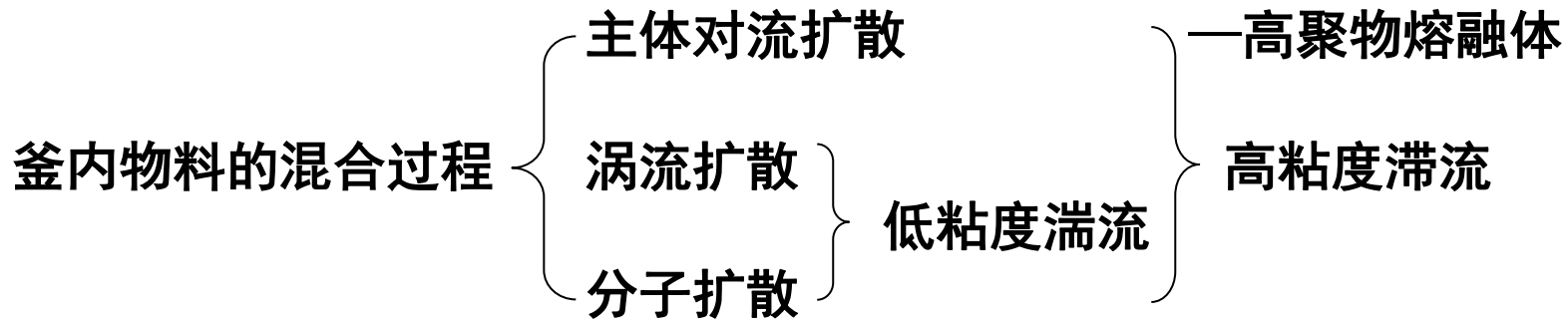
强制扩散 { 主体对流扩散—— 循环流动、宏观流动  
                  { 涡流扩散—— 剪切流动、微观流动



## 5.2.5 搅拌器的混合特性

### ■ 搅拌釜内物料的混合机理

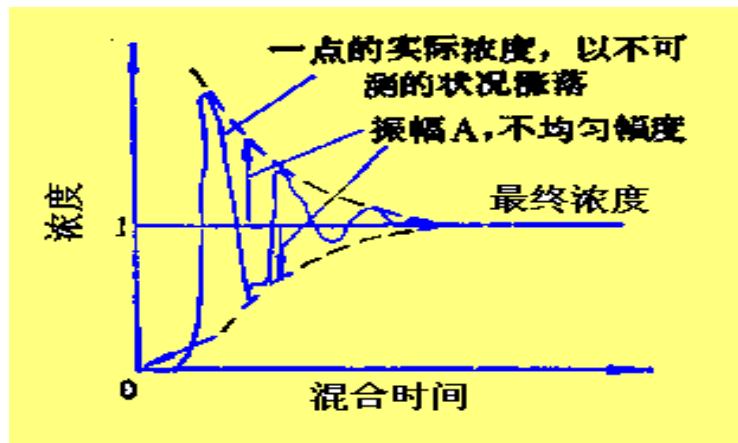
主体对流扩散和涡流扩散最小的“微团（几十微米）”（涡旋）也比分子大得多，因此，要使被搅拌物料的全部分子呈完全均匀的分布状态还要依靠分子扩散。



## 5.2.5 搅拌器的混合特性

### ■ 混合时间

混合时间是评定搅拌器的混合能力的参数，它的定义是经过搅拌使物料达到规定均匀程度所需的时间。记作 $t_b$ 。



浓度不均匀过程的衰减过程



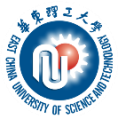
## 5. 2. 5搅拌器的混合特性

### ■ 无因次混合时间数

在全面评价搅拌器的混合性能时，还必须对应搅拌器的消耗、桨叶回转数、剪切力等，其中使用最广的是无因次混合时间数 $t^*$ ，其意义是达到规定混合程度时搅拌器所需回转总数。

$$t^* = t_b N$$

$t^*$ 越小，说明混合效率越大。



## 5.2.5 搅拌器的混合特性

### ■ 无因次时间数 $t^*$ 与雷诺数 $N_{Re}$

根据混合机理，无因次混合时间由釜内流体流动的和分子扩散状态决定，因此它是雷诺数和施密特数的函数。

$$t^* = f(N_{Re}, N_{Sc})$$

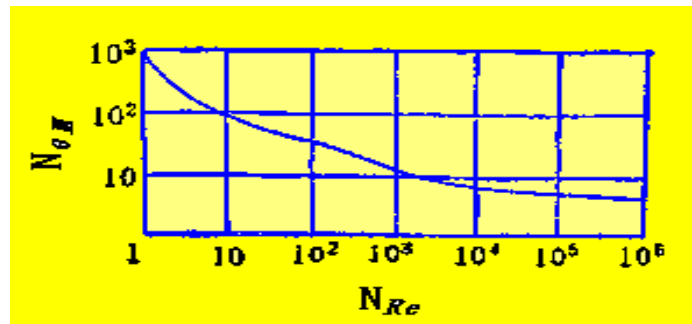
当釜内流体搅拌处于湍流时，分子扩散作用可忽略：

$$t^* = f(N_{Re})$$

- 在湍流域时，涡轮式、桨式、推进式搅拌器的 $t^*$ 为常数；
- 在层流域时， $D/T$ 接近1的螺带式以及螺杆导流筒搅拌器 $t^*$ 是常数；
- 在过渡流域所有搅拌器的 $t^*$ 值随雷诺数的增大而降低。

## 5.2.5 搅拌器的混合特性

- 许多研究者研究了多种搅拌器的混合特性，得到了许多关联式用之可以估算混合时间。
- Norwood研究了低粘度液体在有挡板的搅拌釜中涡轮桨的混合时间数 $N_{\theta M}$ 与雷诺数的关系。



$N_{\theta M} \sim N_{Re}$  的关系

$$N_{\theta M} = \theta_M \left( ND^2 \right)^{2/3} g_c^{1/6} D^{1/2} / H^{1/2} T^{3/2}$$

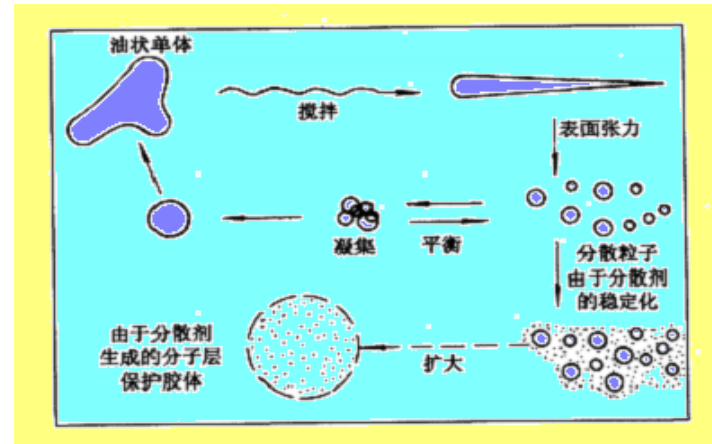
$\theta_M$  — 混合时间       $H$  — 液深



## 5.2.6 搅拌釜中的分散过程

### ■ 搅拌釜内的液-液分散与合并

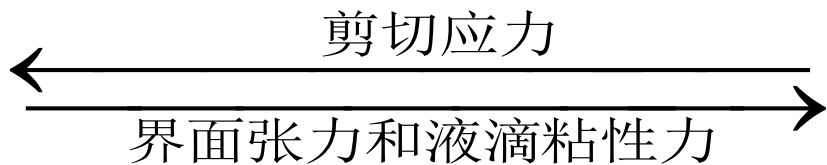
搅拌釜中分散相（单体）不是独立地存在着，而是反复地进行着两个以上液滴合并成较大的液滴(称为合并)，继而是一个液滴再分散成两个以上的液滴(称为分散)这样一个过程。



悬浮聚合过程中成珠示意图

## 5.2.6 搅拌釜中的分散过程

分散



合并

Weber 准数  $W_{CC}$ :

$$W_{CC} = \rho v^2 d_{Pmax} / \sigma \Rightarrow \text{常数}$$

$\sigma$  —— 界面张力； $v$  —— 剪切速率； $\rho$  —— 密度。

## 5.2.6 搅拌釜中的分散过程

- **分散**受分散控制的液滴，其最大液滴直径 $d_{Pmax}$ 取决于液滴所受的剪切应力与液滴界面张力、粘性力等分散阻力的平衡。

分散

剪切分散（粘性剪切力）  $d_{Pmax} = K \sigma / N^2 D^2 \rho$

湍流分散（涡流）

$$d_{Pmax} = K' (\sigma / \rho)^{1/5} (N^3 D^2)^{-2/5} \propto P_V^{-2/5}$$

或  $\frac{d_{Pmax}}{D} = K' \left( \frac{\rho N^2 D^3}{\sigma} \right)^{-3/5} \propto W_e^{-3/5}$

界面张力控制

$$\mu_d / \rho_d < 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\frac{d_P}{D} = k (\mu_d / \mu_c)^{0.37} N_{Re}^{-3/4}$$

粘性力控制

$$\mu_d / \rho_d > 5 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$$

## 5.2.6 搅拌釜中的分散过程

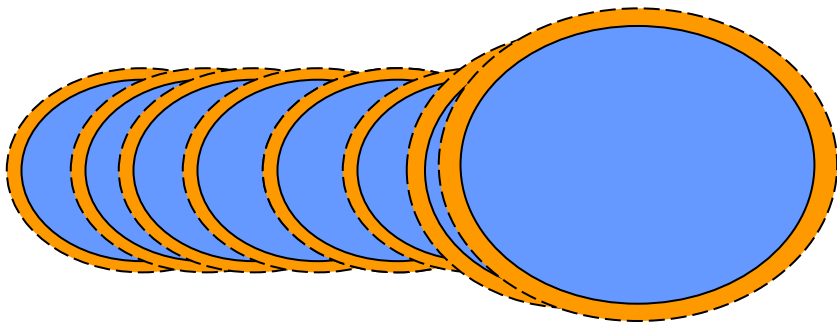
### ■ 合并

布朗运动  
层流速度差  
湍流碰撞

合并

快速合并  
缓慢合并

(缓慢) 合并过程：碰撞→表面膜破坏→合并



(合并控制) 液滴直径：

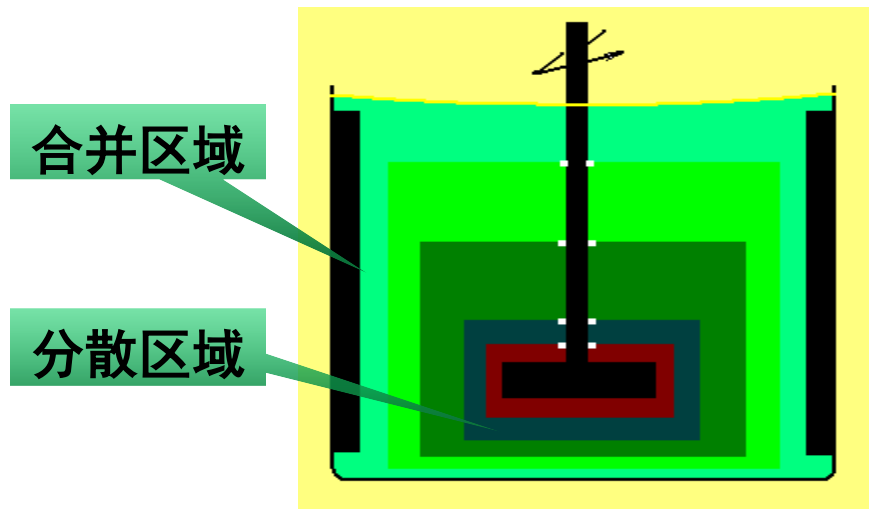
$$d_p = K\rho^{-3/8}\varepsilon^{-1/4}A(h)^{3/8} \propto P_V^{-1/4}$$

$\varepsilon$  —逸散能（质量流体消耗能量）

$A(h)$  —分离凝聚粒子所需能量

## 5.2.6 搅拌釜中的分散过程

### ■ 分散与合并的统一



分散与合并现象跟搅拌的逸散能  $\varepsilon$  有密切关系。

永田曾在带挡板的搅拌釜中测定逸散能，发现约占总体积3%的桨叶区所消耗的能量占总能量的40—50%。

分散

←  $d/D, N, \text{桨型, 分散相体积分数}$  →

合并

## 5.2.6 搅拌釜中的分散过程

### ■ 聚合物颗粒特性的表示方法

#### (1) 平均粒径

体积面积平均粒径：
$$\bar{d}_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} = \frac{\sum W_i}{\sum W_i/d_i} = \frac{\sum f_i}{\sum f_i/d_i} = \frac{1}{\sum f_i/d_i}$$

$W_i$ —粒径为 $d_i$ 的级分质量， $f_i$ —该级分的质量分率。

质量平均粒径：
$$\bar{d}_{42} = \bar{d}_w = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} = \frac{\sum W_i d_i}{\sum W_i} = \frac{\sum f_i d_i}{\sum f_i} = \sum f_i d_i$$

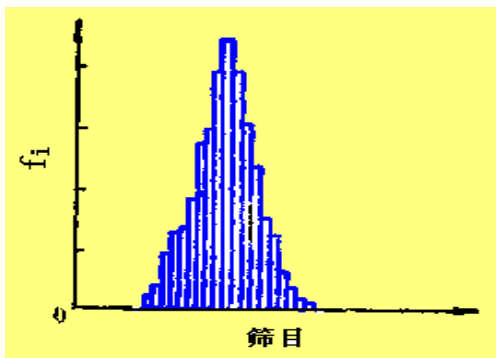
- 其他平均粒径包括：算术平均粒径，表面积平均粒径，体积平均粒径等。

# 5.2.6 搅拌釜中的分散过程

## ■ 聚合物颗粒特性的表示方法

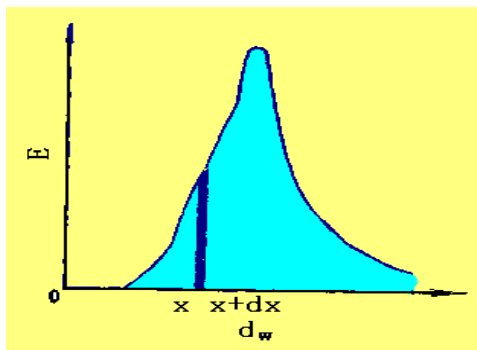
### (2) 粒径分布

粒径分布柱形图



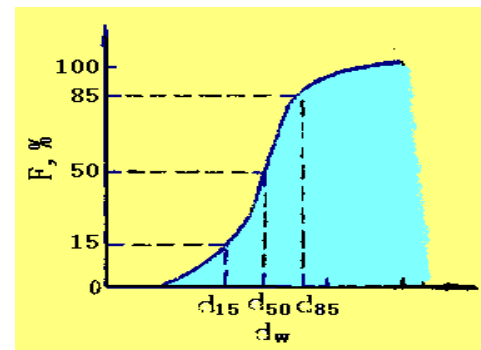
粒径柱分布图

E (分布密度): 粒径为 $x$ 到 $x+dx$ 的量占总量的分率。



粒径分布密度曲线

F: 粒径小于 $x$ 值所占的分率。



粒径累积分布曲线



## 5.2.6 搅拌釜中的分散过程

### ■ 聚合物颗粒特性的表示方法

#### (3) 粒径分布的特征值

平均粒径：
$$\bar{d}_w = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} = \frac{\sum w_i d_i}{\sum w_i} = \frac{\sum f_i d_i}{\sum f_i} = \sum f_i d_i$$

标准偏差：
$$\delta_s = \sqrt{\sum (d_i - \bar{d}_w)^2 f_i}$$

离散度：
$$\eta = \delta_s / \bar{d}_w$$



## 5.2.6 搅拌釜中的分散过程

### ■ 搅拌对粒径及粒径分布的影响

粒径和粒径分布不仅与分散剂性质和用量有关，而且与搅拌强度和搅拌桨形有密切关系。

纯湍流分散（忽略合并）： $d_p \propto P_V^{-2/5}$  (或  $d_p \propto N^{-1.2} D^{-0.8}$ )

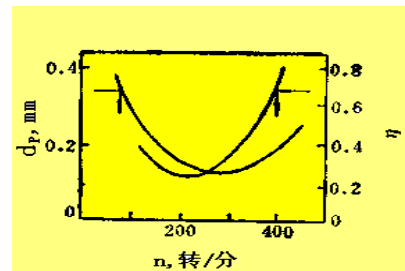
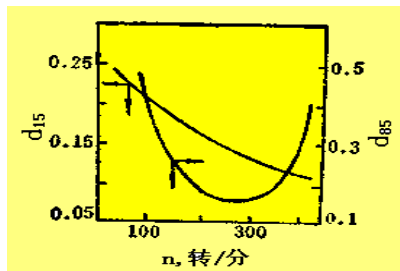
粘性剪切力： $d_p \propto (ND)^{-2}$

合并控制： $d_p \propto P_V^{-1/4}$  (或  $d_p \propto N^{-0.75} D^{-0.5}$ )

## 5.2.6 搅拌釜中的分散过程

### ■ 搅拌对悬浮聚合 (VC) 聚合物颗粒直径的影响

搅拌转速的影响：



搅拌对悬浮聚合 (VC) 聚合物颗粒直径的影响

水油比的影响：VC相体积分率  $\phi \uparrow$ ， $\bar{d}_w \uparrow$ 。

$$\bar{d}_w = 0.121(0.36\phi - 0.02)P_V^{-0.36}C_M^{0.73}$$

$C_M$ —分散剂浓度

挡板的影响：一般无挡板时粒径分布较宽，有挡板时粒径分布较窄。



## 5.3 搅拌聚合釜内的传热

---

- 5.3.1 搅拌聚合釜的传热方式
- 5.3.2 搅拌聚合釜工程分析与传热计算
- 5.3.3 搅拌聚合釜的热稳定性

# 5.3.1 搅拌聚合釜的传热方式

- 聚合反应通常为放热反应，而分子量和分布对温度十分敏感，因此，传热是聚合过程的重要问题。

单体名称	状 态		聚合温度 ℃	聚合热 kJ/mol	单体名称	状 态		聚合温度 ℃	聚合热 kJ/mol
	单体	聚合物				单体	聚合物		
乙烯	液态	晶态	25	108	丙 烯 酸 丁	液态	无定型	74.5	78
丙烯	液态	无定型	25	84	酯	液态	晶态	74.5	76.5
	气态	晶态	25	104	丙烯腈	液态	无定型	25	55
丁烯	液态	无定型	25	83.5	甲 基 丙 烯	液态	无定型	74.5	57.5
异丁烯	气态	无定型	25	72	酸甲酯	气态	无定型	25	132
丁二烯	气态	无定型	25	73	甲 基 丙 烯	液态	无定型	25	111.5
氯丁二烯	液态	无定型	61.3	68	酸丁酯	液态	溶液	25	89.5
异戊二烯	液态	无定型	25	75	氯乙烯	液态	晶态	25	75.5
丙烯酸	溶液	液态	20	77.5		气态	气态	25	104
丙烯酸丁	液态	无定型	74.5	78	醋酸乙烯	液态	无定型	25	70
酯	液态	无定态	76.8	78	偏氯乙烯			21	约 200
丙烯酸甲					环氯乙烯				
酯					苯乙烯				
					丁苯共聚				

表 6-1 常见单体的聚合热



## 5.3.1 搅拌聚合釜的传热方式

- 聚合速率在聚合过程中通常是变化的，并受引发剂种类、浓度、单体浓度的影响，有减速、匀速、加速三种。
- 减速型，离子聚合、缩聚
- 加速型，自由基聚合在高转化率有凝胶效应，自动加速，呈S型变化，放热不均匀，
- 匀速型，采用复合引发剂，使聚合速率均匀。

## 5.3.1 搅拌聚合釜的传热方式

放热不均匀系数：

如：AIBN引发氯乙烯悬浮聚合， $R=1.8\sim2.67$ ，用IPP引发， $R=1.2\sim1.4$

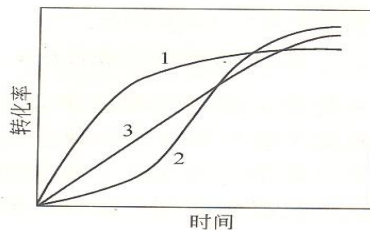
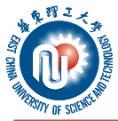


图 6-1 转化率~时间曲线

1—减速；2—匀速；3—加速

$$R = Q_{\max} / Q_{av}$$

- 从配方与操作方法使放热速率均匀是解决聚合釜传热问题的重要途径。



## 5.3.1 搅拌聚合釜的传热方式

- 对聚合釜传热装置的要求：
- 传热效率高、结构简单、避免粗糙表面和结构死角、容易清洗，常采用间接传热。
- 传热装置有夹套、内冷件、回流冷凝、体外循环冷却等

## 5.3.1 搅拌聚合釜的传热方式

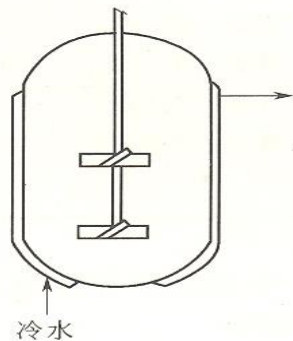


图 6-2 搅拌聚合釜的夹套传热装置

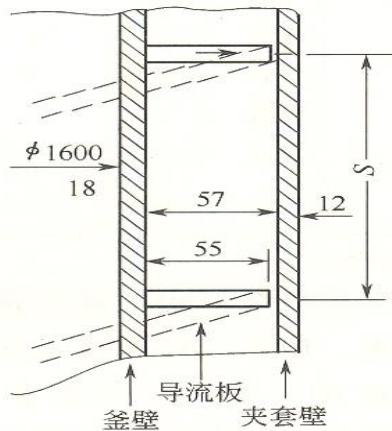


图 6-3 安装导流挡板的传热夹套

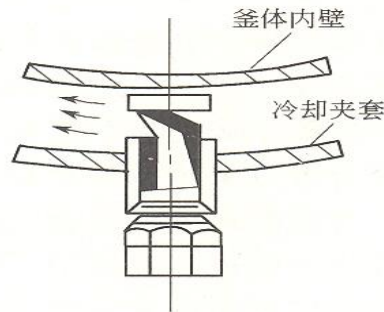


图 6-4 扰流喷嘴

**增加传热介质的湍动，提高传热系数和效率**



## 5.3.1 搅拌聚合釜的传热方式

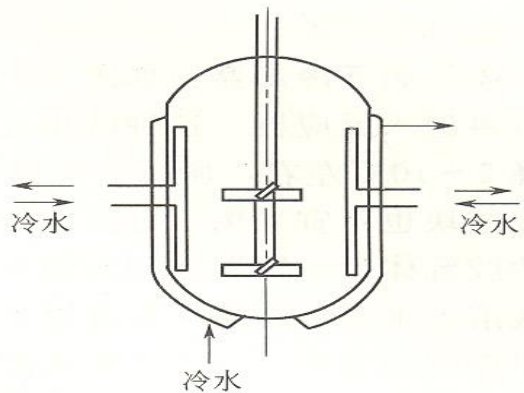


图 6-5 装有传热挡板的搅拌釜

特别适用于反应速率较快的反应，如乳液聚合

## 5.3.1 搅拌聚合釜的传热方式

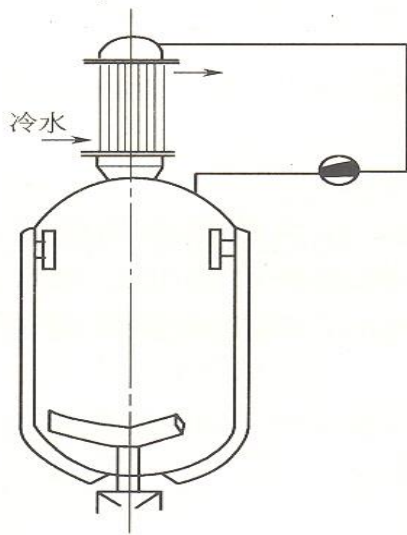


图 6-6 气相釜外循环热交换装置

## 5.3.1 搅拌聚合釜的传热方式

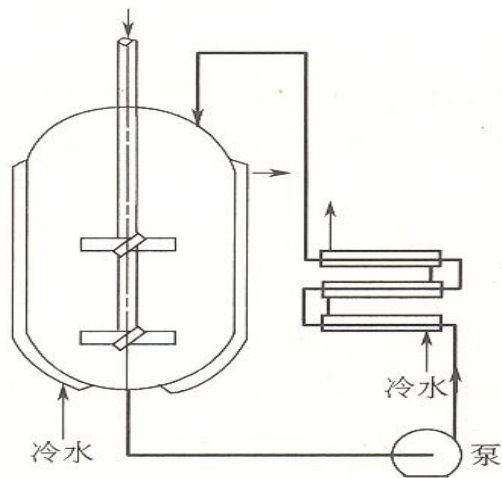


图 6-7 液相釜外循环热交换装置

## 5.3.2 搅拌聚合釜工程分析与传热计算

- 搅拌聚合釜的传热计算与一般的传热计算相同。传热速率同样取决于釜内流体与载热体的温度差，传热面积及总传热系数。故有：

$$Q = KA(t_i - t_o)$$

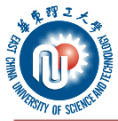
- 式中， $Q$ 为传热速率， $A$ 为传热面积， $t_i$ 为过程流体的温度， $t_o$ 为载热体的温度， $K$ 为总传热系数。

## 5.3.2 搅拌聚合釜工程分析与传热计算

- 总传热系数的大小与釜内物料性能，搅拌条件，夹套内水流情况和水温，釜壁材质和黏釜物及水垢的沉积有关。

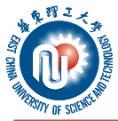
$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{1}{\alpha_o} + \sum \frac{\delta}{\lambda}$$

- 式中， $\alpha_i$ 和 $\alpha_o$ 分别代表釜的内壁和釜外壁传热膜系数，为釜壁固体导热部分的总热阻，其中 $\delta$ 为厚度， $\lambda$ 为导热系数，由碳钢层、不锈钢层、搪瓷层、黏釜物和水垢几部分组成。



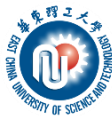
## 5.3.2 搅拌聚合釜工程分析与传热计算

- 体系黏度愈小，搅拌效果愈好，则釜内壁滞留层愈薄，热阻就愈小故传热膜系数  $\alpha_i$  就愈大。对黏度低的体系，如一般的悬浮聚合，乳液聚合及低黏度的溶液聚合，搅拌在湍流区操作，此时的  $\alpha_i$  较大，一般约  $2000\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ ，但随着物料黏度增加，热阻数值迅速增加，当黏度增加到某一限度时， $1/\alpha_i$  将构成热阻的主要部分，本体聚合及溶液聚合在聚合后期也因体系的黏度剧增，导致聚合釜的总传热系数下降到100以下。



## 5.3.2 搅拌聚合釜工程分析与传热计算

- 聚合釜以夹套冷却时，釜外壁传热膜系数  $\alpha_0$  的数值随冷却水的流况而定。如果冷却水处于自然对流状态时， $\alpha_0$  约为500，总传热系数只能在300~350，当冷却水处于激烈流动状态时， $\alpha_0$  可达3000~5000，此时总传热系数提高到400~600。聚合物垢层及水垢层的导热系数很小， $(\sum \delta/\lambda)^{-1}$  一般在400~500左右，大大限制了聚合釜总传热系数的提高。



## 5.3.2 搅拌聚合釜工程分析与传热计算

### 一、均相液体的传热

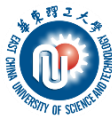
低粘度液体一般可用强制对流传热的无因次准数关联式表示：

$$\frac{\alpha L}{\lambda} = \alpha \left( \frac{\rho N D}{\mu} \right)^b \left( \frac{C_p \mu}{\lambda} \right)^c \left( \frac{\mu b}{\mu_w} \right)^m$$

$\alpha$  为被搅拌液体对壁面的传热膜系数； $L$ 为定性长度，对夹套釜 $L$ 取釜径 $T$ ； $D$ 为搅拌桨叶直径； $N$ 为搅拌器转速； $\lambda$ ， $C_p$ ， $\rho$ ， $\mu_b$ 分别为流体在主体温度下的导热系数，比定压热容，密度和黏度； $\mu_w$ 为壁温下流体的黏度。

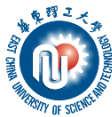
湍流时，雷诺数的指数一般取 $b=2/3$ ， $N_{pr}$ 的指数 $C=1/3$ ，黏度比的指数 $m=0.14$ 。





## 5.3.2 搅拌聚合釜工程分析与传热计算

- 分析已发表的传热关联式，可以得到以下几点定性结论。
  - 使用涡轮桨叶时的传热系数比其它桨形约高30%
  - 带夹套的无挡板釜中的传热系数约内装蛇管容器的65%
  - 涡轮桨叶位置靠近釜中心比紧靠底部的传热效果好
  - 在低雷诺数时，挡板对传热系数影响较小，当 $N_{Re} > 1000$ ，有挡板釜的传热系数比无挡板时增加约30%-40%；
  - 多层桨叶对单层桨叶的传热系数的比等于它们所消耗功率的比值的 0.22次方。



## 5.3.2 搅拌聚合釜工程分析与传热计算

- 自20世纪70年代以来，有关螺带、螺杆和螺杆-导流筒等高效牛顿流搅拌器的传热关联式陆续发表，但数量不多且结果相差也较大，代表性的关联式列举如下：

$$\text{锚式} \quad N_{\text{Re}} < 10 \quad \frac{\alpha i T}{\lambda} = 1.38 N_{\text{Re}}^{0.5} N_{pr}^{0.28}$$

$$N_{\text{Re}} = 10 - 400 \quad \frac{\alpha i T}{\lambda} = 1.34 N_{\text{Re}}^{0.44} N_{pr}^{0.33} Vis^{0.14}$$

$$N_{\text{Re}} = 400 - 10^4 \quad \frac{\alpha i T}{\lambda} = 0.27 N_{\text{Re}}^{0.7} N_{pr}^{0.33} Vis^{0.14}$$

$$\text{双螺带} \quad N_{\text{Re}} = 1 - 1000 \quad \frac{\alpha i T}{\lambda} = 4.2 N_{\text{Re}}^{0.33} N_{pr}^{0.33} Vis^{0.2}$$

$$N_{\text{Re}} = 1000 - 10^5 \quad \frac{\alpha i T}{\lambda} = 0.42 N_{\text{Re}}^{0.67} N_{pr}^{0.33} Vis^{0.14}$$

$$\text{螺杆-导流筒} \quad N_{\text{Re}} = 10 - 700 \quad \frac{\alpha i T}{\lambda} = 0.94 N_{\text{Re}}^{0.5} N_{pr}^{0.33} Vis^{0.14}$$

$$N_{\text{Re}} = 700 - 500000 \quad \frac{\alpha i T}{\lambda} = 0.35 N_{\text{Re}}^{0.67} N_{pr}^{0.33} Vis^{0.14}$$

## 5.3.2 搅拌聚合釜工程分析与传热计算

### 二、非均相体系的传热

- Frantisak对装又四块挡板及推进式搅拌器的夹套搅拌釜进行研究，根据对363个牛顿型浆液测量值的线性回归分析得到式

$$\frac{\alpha_i T}{\lambda} = 0.575 \left( \bar{N}_{Pr} \right)^{0.6} (D/T)^{0.33} (C_{Pd}/C_{Pe})^{0.13} (\rho_d/\rho_c)^{-0.16} \left( \frac{\phi_d}{1-\phi_d} \right)^{-0.04}$$

- 式中，Re，pr表示采用体系物料的平均物性计算所得雷诺数和普兰特数；Cpd，Cpc分别为分散相和连续相的比定压热容； $\rho_d$ ， $\rho_c$ 分别为分散相和连续相的密度；分散相的体积分率。

## 5.3.2 搅拌聚合釜工程分析与传热计算

### 三、非牛顿流体的传热

- 最常见的非牛顿流体为假塑性流体搅拌高黏度假塑性流体时，大都处于层流区，此时常用锚式，螺带式搅拌器，其传热关联式为

$$\text{锚式} \quad \frac{\alpha i T}{\lambda} = 1.5 N_{\text{Ren}}^{0.5} N_{\text{pr}}^{0.33} \text{Vis}^{0.2}, (50 < N_{\text{Ren}} < 500)$$

$$\text{双螺带} \quad \frac{\alpha i T}{\lambda} = 1.75 N_{\text{Ren}}^{0.33} N_{\text{pr}}^{0.33} \text{Vis}^{0.2} \left[ \frac{T - D}{D} \right]^{-0.33}$$

$$(0.1 < N_{\text{Ren}} < N_{\text{Rec}})$$

$$\frac{\alpha i T}{\lambda} = 0.52 N_{\text{Ren}}^{0.67} N_{\text{pr}}^{0.33} \text{Vis}^{0.14}$$

$$[N_{\text{Rec}} < N_{\text{Ren}} < 10^6, N_{\text{Rec}} = 39T/(T - D)]$$

- $N_{\text{Ren}}$  和  $N_{\text{pr}}$  为采用非牛顿流体表观粘度所计算的搅拌雷诺数和普兰特数

## 5.3.2 搅拌聚合釜工程分析与传热计算

### 四、搅拌聚合釜总传热系数的计算

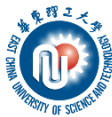
- 讨论了搅拌聚合釜内侧传热膜系数  $\alpha_i$  的计算方法，现介绍外侧（夹套侧）传热膜系数  $\alpha_0$  的计算方法，Lehrer提出可按式计算

$$\frac{\alpha_0 D_e}{\lambda} = \frac{0.03 N_{re}^{0.75} N_{pr}}{1 + 1.74 N_{re}^{-1/8} (N_{pr} - 1)}$$

是  $D_e$  夹套的当量直径，用式求算

$$D_e = \left( \frac{8}{3} \right)^{0.5} \left[ \frac{D_2 - D_1}{2} \right]$$

- 式中， $D_1$  是夹套内径， $D_2$  为夹套外径



## 5.3.2 搅拌聚合釜工程分析与传热计算

若冷却水的入口接管安装在容器下部，出口管干装在容器的上部时，雷诺数  $N_{Re}$  用式计算：

$$N_{Re} = \frac{D_e \rho}{\mu} (u_0 * u_A)^{0.5}$$

$u_0$  是入口接管处的流速，当夹套侧冷却水流量为  $W$ ，接管内径为  $d_i$ ，则  $u_0$  为：

$$u_0 = 4W / \pi d_i^2 \times \rho$$

## 5.3.2 搅拌聚合釜工程分析与传热计算

- 当接管沿径向方向安装时，见图6-8， $u_A$ 取夹套内的上升速度，即

$$u_A = \frac{4W}{\pi(D_2^2 - D_1^2) * \rho}$$

- 当接管按切线方向安装时，见图6-9， $u_A$ 取夹套间隙速度，即：

$$u_A = \frac{2W}{H_j(D_2 - D_1) * \rho}$$

## 5.3.2 搅拌聚合釜工程分析与传热计算

- 夹套内设置螺旋挡板时，其传热膜系数  $\alpha_0$  由式计算：

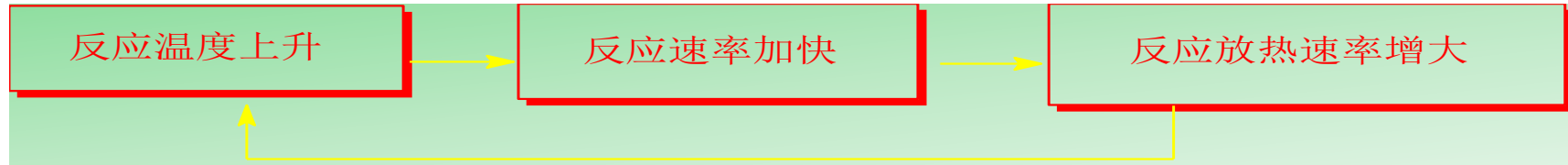
$$\alpha_0 = 0.03 \frac{\lambda}{D_e} \left( \frac{D_e * v * \rho}{\mu} \right)^{0.8} \left( \frac{C_\rho * \mu}{\lambda} \right)^{0.4} \left( 1 + 1.77 \frac{D_e}{R_j} \right)$$

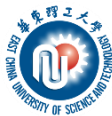
- 式中， $D_e$  为螺槽的当量直径， $R_j$  为夹套的曲率半径， $R_j = D_1/2 + (D_2 - D_1)/4$ ； $v$  为冷却水在螺槽中的流速。



## 5.3.3 搅拌聚合釜的热稳定性

原因：





# 1. 热稳定性和参数灵敏性

- 按定常态操作条件设计反应器时，只考虑了反应器在稳定操作时的性能，而没有考虑反应器从非定常态过度到定常态的过程。实际上，反应器操作时温度、浓度、流量、传热等参数难以做到一成不变，当这些参数发生偏离定常态条件的变化时，即受到扰动后，反应器的操作状态有两种变化的可能：
- 扰动撤消后不能回复到原先的状态，而变到另一种操作状态；——热不稳定
- 扰动撤消后回复到原先的定常状态。——热稳定



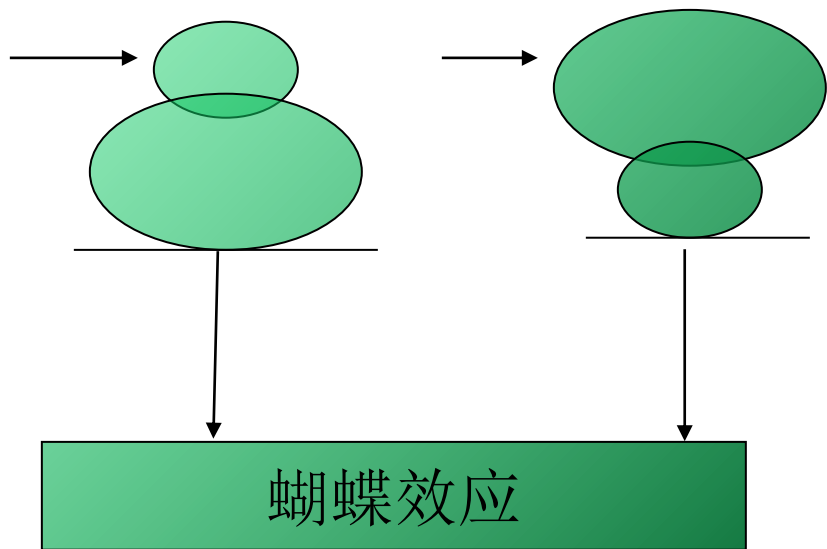
# 1. 热稳定性和参数灵敏性

- 以上二者虽然都是热平衡，但一个是稳定的，一个是不稳定的；可见，平衡不等于稳定。
- 平衡有两种，稳定的平衡和不稳定的平衡。

## 参数的灵敏性：

- 各有关参数（ $V$ ， $T$ ， $T_{\text{冷}}$ 等）有微小的变动，对反应器的温度（或反应结果）有多大的变化。
- 如：参数的灵敏性过高，导致控制的精度过高，使反应器的操作十分困难。

# 1. 热稳定性和参数灵敏性



- 连续流动反应器操作稳定性问题，类似于一个物体的力学稳定性
- 反应器的热稳定性问题在工业生产上具有重要性，但这类问题一般比较复杂，荷兰的Van Heerden建立全混釜内一级反应的热稳定性模型，将做介绍，其余情况反应器的热稳定性问题，考虑的思路与此相仿。

# 1. 热稳定性和参数灵敏性

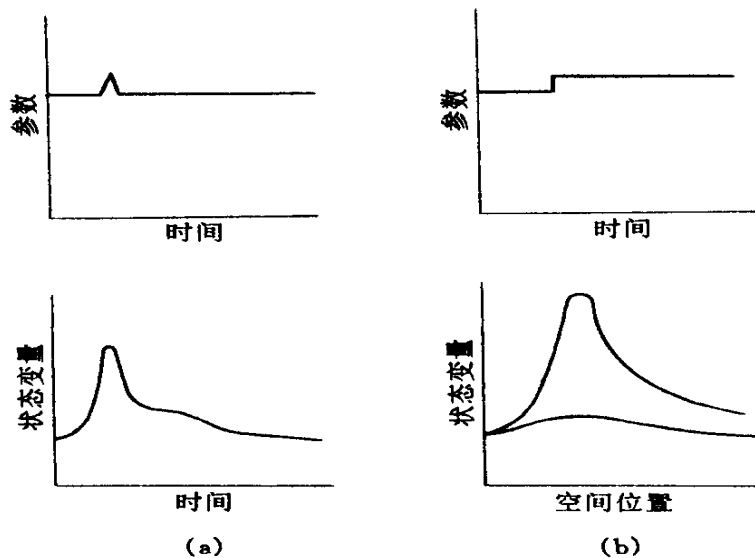


图 3-19 化学反应器稳定性和灵敏性的区别

(a) 反应器受扰动后的动态过程——稳定性；

(b) 参数调整对定态分布的影响——灵敏性

## 2. 全混流搅拌反应器的多态

$Q_R$ 为放热速率,  $Q_C$ 为移热速率

$T_o$ 为进料温度,  $T_c$ 为冷却温度

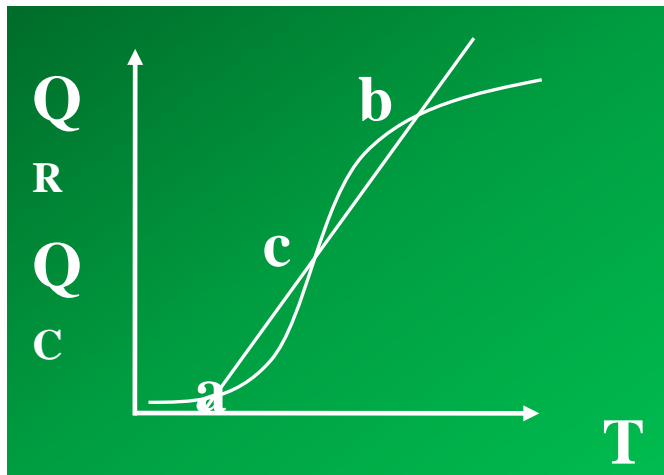
$T$ 为反应温度

以一级不可逆放热反应为例

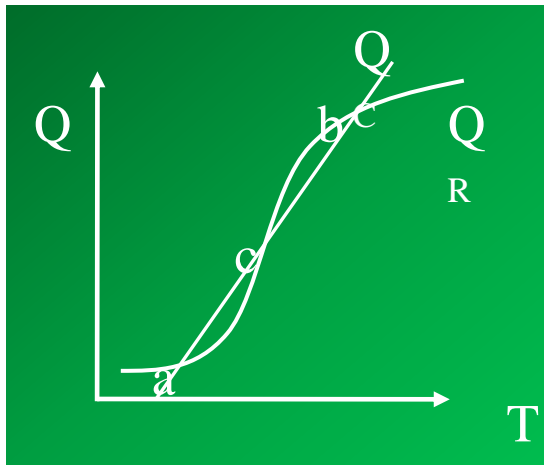
- 1. 反应放热速率与温度的关系由阿累尼乌斯公式决定; 放热速率 $Q_R$ 随温度的变化呈S形曲线关系
- 2. 反应器内的移热速率与反应温度的关系, 则呈线性。
- 反应器内的放热速率线和移热线可能出现不只一个交点, 即出现多个定常操作态, 通常称此现象为反应器的多重定常态。
- 定常态中有些具有抗外界干扰的能力——之为稳定的定常态。
- 不具有抗干扰能力的定常态——不稳定的定常态。

## 2. 全混流搅拌反应器的多态

- 全混流搅拌反应器要进行稳定操作，就必须同时满足物料平衡和热量平衡，放热速率与散热速率必须相等，即 $Q_R = Q_C$ ，在 $Q \sim T$ 图上，满足这一条件的状态必须是 $Q_R \sim T$ 和 $Q_C \sim T$ 两线的交点，前者是非线性的S型曲线，后者是直线，两线的交点可能不止一点，表示可能的热平衡操作状态点不止一个。
- 例右图的a、b、c三点



## 2. 全混流搅拌反应器的多态



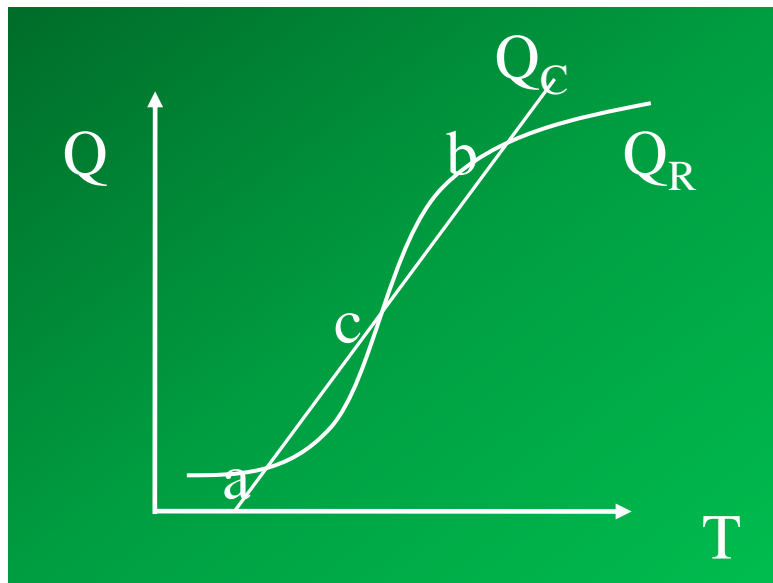
- 右图中C点符合放热=散热速率的要求，如在C点操作，因扰动而使体系温度有一微量升高， $\Delta T > 0$ ，则操作温度向右移动，此时 $Q_C$ 和 $Q_R$ 值都增加，增量为 $\Delta Q_C$ 和 $\Delta Q_R$ ， $\Delta Q_R > \Delta Q_C$ ，即反应放热量增

加得比散热量快，因而，热量积累，使温度更加升高，造成新的不平衡，一直增加到b点温度才又达到平衡。



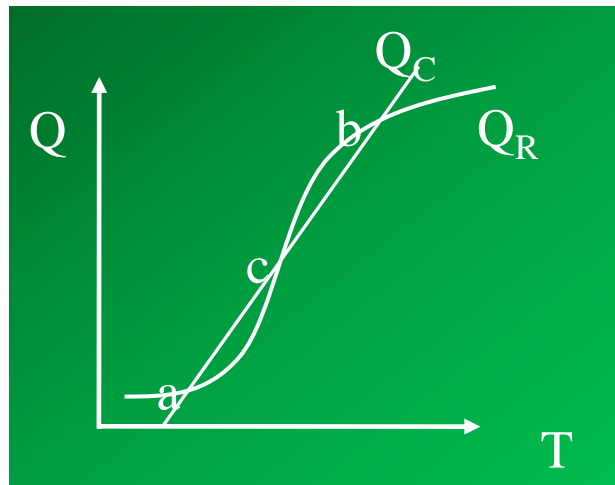
## 2. 全混流搅拌反应器的多态

- 同理，如在c点操作时，温度的微小下降都会使放热速度比散热速率下降得更快，使体系很快下滑到a点，可见c点是假稳定点



## 2. 全混流搅拌反应器的多态

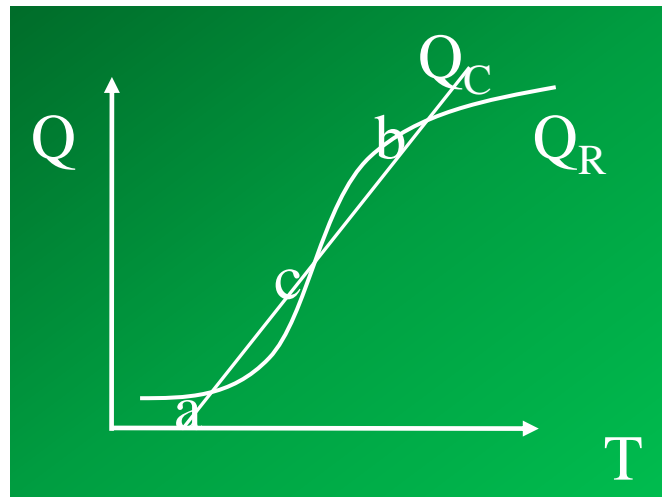
- 右图中b点符合放热=散热速率的要求，如在b点操作，因扰动而使体系温度有一微量升高， $\Delta T > 0$ ，则操作温度向右移动，此时 $Q_c$ 和 $Q_R$ 值都增加，增量为 $\Delta Q_c$ 和 $\Delta Q_R$ ， $\Delta Q_R < \Delta Q_c$ 。



- 即反应放热量增加得比散热量慢，因而，体系温度趋于下降，如果扰动撤消，体系温度将下降，回复到b点的状态。反过来，在b点时如遇扰动而使温度下降， $\Delta T < 0$ ，则散热速率比放热速率下降得快，所以热量开始积累，体系温度又会上升变回到b点——真稳定点

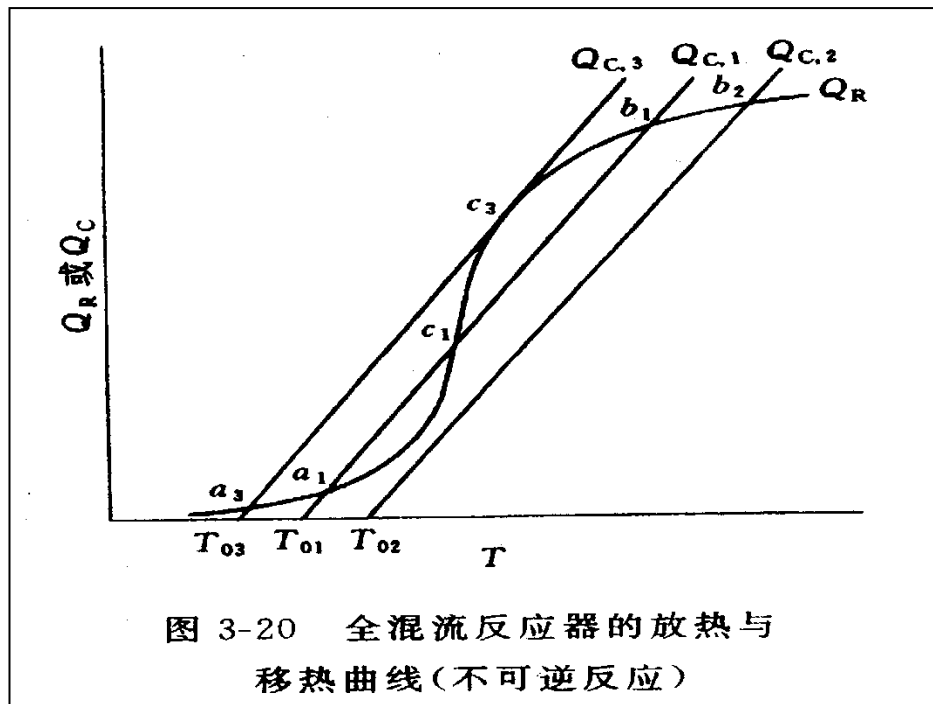
## 2. 全混流搅拌反应器的多态

- a点的情况和b点相似，a点也是真稳定点。
- a点的反应温度低，放热与散热速率都比较小，其转化率也比较低，在工业上不宜采用，否则设备利用率低。



- b点的反应温度高，放热速率与散热速率都比较高，其转化率也比较高，故可以作为工业反应器的定态操作。
- c点不能作为定态操作点，因为不能抗干扰。

## 2. 全混流搅拌反应器的多态





# 全混搅拌釜定常态热稳定性的判据

■要使一级反应的CSTR进行稳定的定常态操作，就必须满足 $Q_R=Q_C$ 的条件，但这并不是充分条件，因为有真稳定点和假稳定点之分，真稳定点有如下特征：

- 当反应体系温度升高时 $\Delta T > 0$ ，则 $\Delta Q_R < \Delta Q_C$
- 当反应体系温度降低时 $\Delta T < 0$ ，则 $\Delta Q_R > \Delta Q_C$
- 综合上述两种情况可以知

$$Q_R = Q_C$$

$$\frac{dQ_R}{dT} < \frac{dQ_C}{dT}$$

这两条仅是全混搅拌釜热稳定性的必要条件，而不是充分条件