

CS 13. 300

G00/09

团体标准

T/CIESC 0003-2019

化工工艺反应热风险特征数据计算方法

Standard Practice for Calculation of Thermal Risk Figures for
Chemical Processes

(征求意见稿)

2019-xx-xx 发布

2019-xx-xx 实施

中国化工学会 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由中国化工学会归口。

本标准起草单位：中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院、国家应急管理部化学品登记中心、南京理工大学。

本标准主要起草人：徐伟，石宁，费轶，张帆，孙峰，黄飞，王振刚，孙冰，于风清，陈利平，冯俊杰、张玉霞。

化工工艺反应热风险特征数据计算方法

1 范围

本标准针对化工工艺过程中的热风险特征数据的计算方法或试验方法的规定,其中热风险特征参数包括:

- a) 反应到达最大反应速率的时间 (TMR_{ad});
- b) 反应到达最大反应速率的时间为 24 小时的初始温度 (T_{D24});
- c) 绝热温升;
- d) 目标反应最高温度;
- e) 技术最高温度。

本标准所述动力学参数宜通过量热手段如差示扫描量热仪、绝热量热仪、微量热仪等获取。

本标准宜应用于符合阿伦尼乌斯(Arrhenius)速率方程且反应速率是由反应动力学控制的反应过程。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 17802 热不稳定性物质动力学常数的热分析试验方法

SN/T 3078.1 化学品热稳定性的评价指南第 1 部分加速量热仪法

NB/SH/T-0632-2014 比热容的测定差示扫描量热法

SN/T 2932 化学品蒸气压测定方法 三级膨胀法

ASTM E1641 通过热重仪器和 Ozawa/Flynn/Wall 方法获取分解动力学参数的标准试验方法 (Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method)

ASTM E2070 通过差示扫描量热仪的等温测试方式获取动力学参数的试验方法 (Test Method for Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using Isothermal Methods)

ASTM E2041 通过差示扫描量热仪和 Borchardt/Daniels 方法获取动力学参数的试验方法 (Test Method for Estimating Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimeter Using the Borchardt and Daniels Method)

3 术语和定义

3.1

反应到达最大反应速率的时间 time to maximum reaction rate in adiabatic condition (TMR_{ad})

对于绝热容器中的放热反应,表征其从反应起始时刻到达最大反应速率时刻的时间。

3.2

反应到达最大反应速率的时间为 24 小时的初始温度 corresponding temperature for the TMR_{ad} equals to 24 hours (T_{D24})

当 TMR_{ad} 为 24 小时时, 所对应的初始温度为 T_{D24} 。

3.3

理论绝热温升 theoretical adiabatic temperature rise (ΔT_{ad})

当放热反应释放的所有热量只用于提高样品温度时, 样品的温升。

3.4

实测绝热温升 observed adiabatic temperature rise (ΔT_{obs})

近似绝热的仪器设备, 在计入测试池等部件吸热后, 测得的放热反应的体系温升。

3.5

热惰性因子 thermal inertia factor (Φ)

由于绝热测试过程中, 测试池等部件不可避免的吸收反应放热, 该因子用于表征样品吸收热量占总反应放热量的比例。

3.6

目标反应最高温度 maximum temperature of the synthesis reaction ($MTSR$)

绝热条件下, 反应体系可到达的最高温度, 其为目标反应物料累积度的函数, 目标反应物料累积度为 100%时的 $MTSR$ 为函数最大值。

3.7

技术最高温度 maximum temperature for technical reason (MTT)

反应器或相关设备所能承受反应体系最高压力所对应的体系温度。

3.8

工艺温度 reaction temperature(T_p)

工艺过程中, 反应体系在目标反应发生时的操作温度或温度范围。对于多段控温反应, 应选取物料累计度最高的温度段作为工艺温度。

3.9

n 级模型法 n-th order method

对于分解反应, 可用式 (1) 描述转化率函数形式。

$$f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n \dots\dots\dots (1)$$

其中 m 和 n 是表观反应级数, 式 (1) 可描述自催化反应过程, 当 m 等于 0 时, 式 (1) 可描述 n 级反应过程。

3.10

等转化率法 isoconversional method

在确定反应的动力学参数时，等转化率法不设定反应模型函数 $f(\alpha)$ 的具体形式，同时认为活化能 $E(\alpha)$ 与指前因子 $A'(\alpha) = A(\alpha) \cdot f(\alpha)$ 是反应进度 α 的函数，通过对不同扫描速率的等温量热实验数据进行积分，并对相同转化率下的反应速率进行线性拟合，则得到的斜率和常数项分别为该转化率下的 $E(\alpha)$ 与 $A'(\alpha)$ 。因此在实践过程中，该方法可提高动力学参数计算的准确度。

4 总则

本标准中热特性参数的获取基于反应活化能（ E ）、指前因子（ A ）、反应焓（ H ）、比热容（ C_p ）、放热速率（ q ）等数据的测定值或近似值。其中相关参数的获取方法见 5 节。

5 计算

5.1 反应到达最大反应速率的时间

5.1.1 n 级模型法

基于 n 级模型法，在求取 TMR_{ad} 时，进一步假设反应的级数为零级，即反应物浓度的降低对于反应速率无影响，因此 TMR_{ad} 计算式如式（2）：

$$TMR_{ad} = \frac{c_p R T^2}{E q} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

TMR_{ad} ——反应到达最大反应速率的时间，单位为秒（s）；

C_p ——物质比热容，单位为焦耳每开尔文克（ $J g^{-1} K^{-1}$ ）；

E ——活化能，单位为焦耳每摩尔（ $J mol^{-1}$ ）；

R ——气体常数（ $=8.314 J mol^{-1} K^{-1}$ ）；

T ——物质初始温度，单位为开尔文（K）；

q ——所考察温度下，对应的质量归一化的放热速率，单位为瓦特每克（ $W g^{-1}$ ）。

对于不同温度下放热速率 q ，可通过式（3）获取：

$$q = q_{ref} \cdot e^{\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

q_{ref} ——物质转化率接近零时的放热功率，单位为瓦特每克（ $W g^{-1}$ ）；

注：一般为仪器的检测限，绝热量热仪需将单位摄氏度每分钟（ $^{\circ}C min^{-1}$ ）换算为瓦特每克（ $W g^{-1}$ ）

T_{ref} —— q_{ref} 对应的样品温度，单位为开尔文（K）。

5.1.2 等转化率法

等转化率法中，反应速率和反应进度可通过等温量热仪的热扫描实验数据以及式（4）~（5）得到：

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(S(t)-B(t))}{\int_{t_0}^{t_{end}} (S(t)-B(t))dt} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_0}^t (S(t) - B(t)) dt}{\int_{t_0}^{t_{\text{end}}} (S(t) - B(t)) dt} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$B(t)$ ——基线实时热流, 单位为瓦特 (W);

$S(t)$ ——反应热效应实时热流, 单位为瓦特 (W);

t_0 ——热效应峰积分起点, 单位为秒 (s);

t_{end} ——热效应峰积分终点, 单位为秒 (s)。

在同一转化率下, 基于至少三组不同扫描速率的热扫描实验数据, 对 $\ln(d\alpha/dt)$ 和 $1/T$ 进行线性拟合, 如式 (6), 获取 $\alpha \sim E(\alpha)$ 与 $\alpha \sim A'(\alpha)$ 的变化关系。

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A'(\alpha) - \frac{E}{1000R} \cdot \frac{1000}{T} \quad \dots\dots\dots (6)$$

进一步地, 基于假设:

1) 样品内无温度、浓度梯度;

2) 样品壁面绝热。

通过求解微分方程组如式 (7)、(8), 可以得到 TMR_{ad} 。

$$\frac{dT}{dt} = A'(\alpha) * \exp\left(-\frac{Ea(\alpha)}{RT}\right) * \Delta T_{\text{ad}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A'(\alpha) * \exp\left(-\frac{Ea(\alpha)}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (8)$$

5.2 T_{D24}

基于 5.1 节中任何一种方法, 在所考察温度范围内, 如室温~500℃, 宜分散选取 5~10 个温度点, 求解不同温度下的 TMR_{ad} , 通过曲线拟合即可得到 $T \sim TMR_{\text{ad}}$ 的变化关系曲线, 拟合相关系数宜大于 0.95, 在该曲线上找到 $TMR_{\text{ad}}=24\text{h}$ 对应的温度, 则为该条件下的 T_{D24} 。

5.3 理论绝热温升

$$\Delta T_{\text{ad}} = \frac{Q_r}{mC_p} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

ΔT_{ad} ——理想绝热温升, 单位为开尔文 (K);

Q_r ——物质完全反应的反应热, 单位为焦耳 (J);

m ——反应体系的质量, 单位为克 (g)。

5.4 热惰性因子

$$\Phi = \frac{m_s C_s + m_b C_b}{m_s C_s} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\Delta T_{\text{ad}} = \Delta T_{\text{obs}} \cdot \Phi \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

Φ ——热惰性因子;

ΔT_{obs} ——实测绝热温升, 单位为开尔文 (K);

m_s ——反应体系的质量, 单位为克 (g);

C_s ——反应体系的比热容, 单位为焦耳每开尔文克 ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$);

m_b ——反应器的质量, 单位为克 (g);

C_b ——反应器的比热容, 单位为焦耳每开尔文克 ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$) .

5.5 目标反应最高温度

$$MTSR = T_p + X_{ac} \cdot \Delta T_{ad} \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中:

$MTSR$ ——目标反应最高温度, 单位为开尔文 (K);

T_p ——工艺温度或温度范围的上限, 单位为开尔文 (K);

X_{ac} ——原料物质累积度。

注: 取值范围0~1

6 参数获取方法

6.1 活化能与指前因子

参照标准 GB/T 17802、ASTM E1641、ASTM E2041、ASTM E2890 或 ASTM E2070 获取。

6.2 比热容

参照标准 NB/SH/T-0632。

6.3 反应体系饱和蒸气压

参照标准 SN/T 2932 获取。由于反应体系组分的变化会造成体系蒸气压的变化, 故宜取反应体系前后状态蒸气压的平均值。

7 结果的干扰和局限性

本标准中计算公式所各自基于的近似假设和测试仪器、方法可能存在误差, 故以本标准方法计算得到的热风险特征参数的解读及应用需要咨询专业人士, 且计算结果仅可用于评价相对热风险。

反应活化能的偏差可能放大 TMR 等数据的偏差, 因此需格外关注获取活化能的仪器、方法及软件等方面的适用性和准确性。

由于反应动力学参数改变以及误差的累积等原因, 对实际测试温度范围以外的 TMR 外推应用需谨慎施行。

在计算正确且线性拟合效果良好的前提下, 5.1 节推荐的两种 TMR_{ad} 的计算方法中, 等转化率法的计算结果更优。

参考文献

- [1] GB/T 6425 热分析术语