

团 体 标 准

T/CIESC 0002-2019

热分析获取反应动力学参数方法的评价标准 Standard Practice for Evaluation of Methods for Determination of Kinetic Parameters by Thermal Analysis (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，姜杰，张帆，黄飞，贾学五，王婷，张晨，陈利平，张婧，朱红伟。

热分析获取反应动力学参数方法的评价标准

1 范围

本标准通过提供参考物质的动力学参数，为热分析实验室实践中所用的热分析或量热方法、设备及计算机软件等提供结果准确性的评估标准。本标准可适用于放热反应和吸热反应以及符合 n 级模型或自催化模型反应的方法评价。

本标准提供参照的动力学参数属于参考物质的热分解反应。

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-13464 物质热稳定性的热分析试验方法

GB/T 29174 物质恒温稳定性的热分析试验方法

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

ASTM E1142 热物理性质术语（Standard Terminology Relating to Thermophysical Properties）

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

参照标准 GB/T-6425 热分析术语和 ASTM E1142。

4 总则

化学反应进程与时间、温度参数变化关系可通过阿伦尼乌斯方程表示：

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

α ——反应转化率；

$f(\alpha)$ ——描述不同反应类型的转化率函数；

E ——活化能，单位为焦耳每摩尔 (J mol^{-1})；
 R ——气体常数 ($=8.314\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)；
 T ——绝对温度，单位为开尔文 (K)；
 A ——指数前因子，单位为每秒 (s^{-1})。

对于许多分解反应，可用式 (2) 描述转化率函数。

$$f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n \dots\dots\dots (2)$$

其中 m 和 n 是表观反应级数，式 (2) 可描述自催化反应过程，当 m 等于 0 时，式 (2) 可描述 n 级反应过程。动力学研究的目的即获取 E 、 A 和 $f(\alpha)$ 的形式及 m 、 n 参数。

注：上述参数典型数值的范围如下：

- $\ln A$: 8~30(A 的单位为 s^{-1})；
- E : 50~250 kJ mol^{-1} ；
- n : 0~2；
- m : 0~2；

本标准涉及的物质，其反应性随着时间改变的程度较为显著，因此本标准的使用者应使用新生产、高纯度的产品作为参考物质。

本标准中所提供参考的动力学参数，可用于评估实验室为获取动力学参数所构建的基于量热手段的仪器、方法、软件等方面要素的准确性和适用性。其中量热设备包括差示扫描量热仪、自加速绝热量热仪等，可参照标准为 GB/T-13464、GB/T 29174、SN/T 3078.1 等；计算方法包括 GB/T 17802、ASTM E1641、ASTM E2041、ASTM E2890 或 ASTM E2070 等标准所述的动力学参数获取方法。

本标准并不旨在解决与使用有关的所有安全问题。本标准的使用者有责任建立适当的安全和健康试验环境，并在使用前确定监管限制的适用性。

5 风险

本标准推荐的材料在受热分解过程中可能导致反应器超压或自加速反应，操作者应谨慎使用。首次使用时，应使用尽量少量的物质进行初步定性实验，以掌握其热分解特性。同时，所述的参考物质及其分解产物可能具有爆炸性、致癌性、毒性或腐蚀性。操作者应该经过专业培训及安全培训合格。

6 实施流程

实验获取的动力学参数与本标准表 1 中参考值的百分比表征实验结果的符合性。符合性小于 100%，表示所获取的值小于参考值；符合性大于 100%，表示所确定的值大于参考值。

7 计算

符合性=观测值×100% / 参考值 $\dots\dots\dots (3)$

一般认为， E 与 $\ln A$ 的符合性在 80%~120%范围内，表示符合性较好； m 和 n 的符合性在 70%~130%范围内，表示符合性较好。

表1 参考物质的分解反应动力学参数

物质	E (kJ mol^{-1})	$\ln A$ (Z, s^{-1})	n	m	H (kJ g^{-1})	描述
----	---------------------------------	--	-----	-----	-------------------------------	----

过氧化二丁基叔 丁基	158.1	15.8	1.0	0.0	1.34	通常以液体形式测试甲苯中的 10 至 20%溶液。动力学参数是溶剂敏感的。适用于常规量热仪。
叠氮三苯基甲烷	165.1	19	1.0	0.0	/	适用于差示扫描量热仪。
偶氮苯	102.5	11.98	1.0	0.0	/	固体材料，吸热性；适用于差示扫描量热仪。
偶氮二异丁腈	128.5	15.12	1.0	0.0	0.254	适用于常规量热仪
苯基四唑硫醇	143	20.4	1.7	1.3	/	适用于差示扫描量热仪。

8 结果局限性

式（1）、（2）中所提供的描述仅是数学模型。即它们代表了数学方程对复杂的实验数据的拟合。在实践中，该模型不能描述任意条件下的整体反应历程。

同时，并不是所有的参考材料都适合于每个测量技术。

参考文献

- [1] GB/T 6425 热分析术语
-