

# 团 体 标 准

T/CIESC 0001-2019

---

## 化学反应量热试验规程

Calorimetric Test Code for Chemical Reactions

(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：石宁、徐伟、费轶、张帆、姜杰、黄飞、刘静如、姜学艳、钱亚男、陈利平、朱云峰、李亚辉。

# 化学反应量热试验规程

## 1 范围

本标准规定了化学反应热的估算方法及实验室试验测定方法，包括估算公式、测试过程中的热量衡算方法、测试方法、测试设备等。

本标准规定了基于反应量热试验数据计算化学反应过程热累积度的方法。

本标准适用于理想等温量热法、理想绝热量热法及其他非理想方式的量热方法。

本标准不适用于物质的燃烧热测试。

## 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

NB/SH/T 0632 比热容的测定差示扫描量热法

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

## 3 术语和定义

### 3.1

**反应热** heat of reaction

化学反应过程所释放或吸收的热量。

注：单位为焦耳（J）。

### 3.2

**功率补偿法** heat compensation procedure

一种非理想反应量热仪的量热手段，在反应之前，通过外部加热器使反应底物温度与环境（仪器炉膛、反应器夹套）温度差值恒定，当进行滴加或引发操作，使混合物发生放热反应时，外部加热器相应降低输出功率以保证温差依然恒定，则反应时间内加热器功率的积分近似等于反应热。

### 3.3

**热流法** heat flow procedure

一种非理想反应量热仪的量热手段，通过给反应混合物构建取热措施，使得反应混合物发生放热反应时，温度近似于不升高，即热量近似于不积累，则环境取热量近似等于反应热。

## 3.4

**基团贡献法** group contribution method

该方法近似假设分子的物理性质可以通过对基团的贡献赋予相应权重进行叠加计算,进一步根据相关经验公式或理论公式在基团相互影响等方面进行结果修正。

注:可估算参数包括物质的沸点、摩尔生成焓、比热容等。

## 4 总则

化工工艺过程中的能量变化主要发生在以下主体中:反应混合物、反应器及其附件、工艺环境等。针对该体系可以根据式(1)进行能量衡算。

$$q_{re} + q_{ac} + q_{stir} + q_{flow} + q_{dos} + q_{reflux} + q_{loss} = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$q_{re}$  ——目标反应放热功率,单位为瓦特(W);

$q_{ac}$  ——体系的热量积累功率,单位为瓦特(W);

$q_{stir}$  ——机械搅拌带入热量功率,单位为瓦特(W);

$q_{flow}$  ——冷却介质取热功率,单位为瓦特(W);

$q_{dos}$  ——加料带入的热量功率,单位为瓦特(W);

$q_{reflux}$  ——回流取热功率,单位为瓦特(W);

$q_{loss}$  ——反应器与环境的换热功率,单位为瓦特(W);

基于上述基本衡算关系,对于不同的化学反应过程,选用第5章所述的试验手段设计试验,并直接或间接测量、计算每一项热量,则可得到化学反应热。

本标准所得到的反应热为表观反应热,会受到测试条件、操作者水平、量热方法、检测设备精度等因素的影响。同时,该热效应可能包含目标反应、多种副反应等放热量的共同贡献,数据的解读与应用应咨询熟知工艺的专业人员。本标准并不旨在解决与使用有关的所有安全问题,使用者应建立安全和健康的试验环境。

## 5 原理及计算

## 5.1 理想等温量热测试方法

该方法的目的是构建满足理想关系式(2)的测试过程,即反应过程中无热量积累,样品温度与环境(仪器炉膛)温度始终一致或差距可忽略,式(1)中其他热量分项不考虑或可忽略。通常可基于“功率补偿法”或“热流法”实现对 $q_{flow}$ 的测量,从而得到反应放热量。该方法常用于测量物质的分解热效应以及少数工艺过程简单、传质传热阻力可忽略的合成反应热效应。

$$q_{re} + q_{flow} = 0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

## 5.2 理想绝热量热测试方法

该方法的目的是构建满足理想关系式(3)的测试过程,即反应过程中无热量移除,反应放热量全部用于提高自身温度,式(1)中其他热量分项不考虑或可忽略。通常可结合减小反应体系与环境温差的方式或减小界面传热系数的方式实现反应体系的绝热条件,从而通过绝热温升的测量得到反应放热量。该方法同样常用于测量物质的分解热效应以及少数工艺过程简单、主反应与副反应发生的温度范围区分度较高的合成反应热效应。

$$q_{\text{re}} + q_{\text{ac}} = 0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

### 5.3 非理想量热测试方法

在实际应用过程中，对于常规的合成反应，5.1和5.2所述方法存在较大的局限性。对于需要控制反应温度、加料速度、加料顺序、搅拌速度等工艺条件的合成反应应按照式（1）对涉及到的热量分项进行衡算及测试，如式（5）~（10）所示。

$$q_{\text{ac}} = \frac{dT_{\text{r}}}{dt} (m_{\text{r}}C_{\text{pr}} + m_{\text{m}}C_{\text{pm}}) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$q_{\text{flow}} = UA(T_{\text{r}} - T_{\text{j}}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$q_{\text{dos}} = \frac{dm_{\text{dos}}}{dt} C_{\text{pdos}}(T_{\text{r}} - T_{\text{dos}}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$q_{\text{loss}} = \alpha(T_{\text{r}} - T_{\text{amb}}) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$q_{\text{stir}} = N_e \rho n^3 d_s^5 \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中：

- $T_{\text{r}}$  ——反应混合物温度，单位为开尔文（K）；
- $T_{\text{j}}$  ——反应器夹套温度，单位为开尔文（K）；
- $T_{\text{amb}}$  ——室温，单位为开尔文（K）；
- $T_{\text{in}}$  ——回流介质入口温度，单位为开尔文（K）；
- $T_{\text{out}}$  ——回流介质出口温度，单位为开尔文（K）；
- $T_{\text{dos}}$  ——物料温度，单位为开尔文（K）；
- $U$  ——夹套换热系数，单位为瓦特每开尔文平方米（ $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-2}$ ）；
- $A$  ——夹套换热面积，单位为平方米（ $\text{m}^2$ ）；
- $\alpha$  ——空气自然对流换热系数，单位为瓦特每开尔文平方米（ $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-2}$ ）；
- $C_{\text{pr}}$  ——反应混合物比热容，单位为焦耳每克开尔文（ $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ ）；
- $C_{\text{pm}}$  ——反应器比热容，单位为焦耳每克开尔文（ $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ ）；
- $C_{\text{pdos}}$  ——加入物料比热容，单位为焦耳每克开尔文（ $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ ）；
- $C_{\text{pcool}}$  ——回流取热介质比热容，单位为焦耳每克开尔文（ $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ ）；
- $m_{\text{r}}$  ——反应混合物质量，单位为克（g）；
- $m_{\text{m}}$  ——反应器质量，单位为克（g）；
- $m_{\text{dos}}$  ——加入物料质量，单位为克（g）；
- $m_{\text{cool}}$  ——回流取热介质质量，单位为克（g）；
- $N_e$  ——湍流数；
- $n$  ——搅拌桨角速度，单位为秒（ $\text{s}^{-1}$ ）；
- $\rho$  ——密度，单位为千克每立方米（ $\text{kg m}^{-3}$ ）；
- $d_s$  ——搅拌桨直径，单位为米（m）；

### 5.4 反应热估算方法

当需要对反应热效应初筛定性或者不具备反应量热实验的条件时,可以对反应历程明确的反应,通过物质生成焓的方法获取其估算反应热,如式(11)。对于反应过程发生在非标准状态时,需要对显热和相变潜热进行校正,如式(12)。

$$\Delta H_r^\theta(T) = \sum_i \nu_i \Delta H_{fi}^\theta(T) \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$\Delta H_{fi}^\theta(T) = \Delta H_{fi}^\theta(298.15K) + \int_{298.15K}^T C_{pi}^\theta(T) dT + \Delta H_{ti} \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

$\nu_i$  ——反应计量系数,反应物为负,产物为正;

$\Delta H_r^\theta(T)$  ——标准大气压、温度  $T$  下,化学反应发生的焓变,单位为焦耳每摩尔 ( $J \text{ mol}^{-1}$ );

$\Delta H_{fi}^\theta(T)$  ——标准大气压、温度  $T$  下,一定相态的物质  $i$  的标准摩尔生成焓,单位为焦耳每摩尔 ( $J \text{ mol}^{-1}$ );

$C_{pi}^\theta(T)$  ——标准大气压、温度  $T$  下,一定相态的物质  $i$  的比热容,单位为焦耳每克开尔文 ( $J \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );

$\Delta H_{ti}$  ——物质  $i$  在对应温度下的相变焓或者结构转变焓,单位为焦耳每摩尔 ( $J \text{ mol}^{-1}$ )。

对于无法从物性手册中获取标准摩尔生成焓与气态比热容的物质,可以通过基团贡献法计算得到,其假设所计算物质的气态物性接近理想气体,将分子结构分解为多个基团,并根据每种基团相应参数的贡献值,对气态标准摩尔生成焓和气态比热容进行计算。JOBACK 法是基团贡献法的其中一种方法,其计算公式如式(13)~(14),相关数据参照附录。该方法计算过程中,针对非环、非芳香环及芳香环上的基团贡献指数有明确区分。

$$\Delta H_{fi}^\theta(298.15K, g) = 68.29 + \sum_k N_k \cdot hf_k \quad (\text{kJ mol}^{-1}) \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$C_{pi}^\theta(T, g) = (\sum_k N_k \cdot C_p A_k - 37.93) + (\sum_k N_k \cdot C_p B_k + 0.210)T + (\sum_k N_k \cdot C_p C_k - 3.91E^{-4})T^2 + (\sum_k N_k \cdot C_p D_k + 2.06E^{-7})T^3 \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中:

$\Delta H_{fi}^\theta(298.15K, g)$  ——标准大气压、298.15K 下,气态物质  $i$  的标准摩尔生成焓,单位为焦耳每摩尔 ( $J \text{ mol}^{-1}$ );

$C_{pi}^\theta(T, g)$  ——标准大气压、温度  $T$  下,气态物质  $i$  的比热容,单位为焦耳每克开尔文 ( $J \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );

$N_k$  ——某一类基团个数;

$hf_k, C_p A_k, C_p B_k, C_p C_k, C_p D_k$  ——基团贡献的相关参数

## 5.5 热累积度计算方法

对于以间歇或半间歇方式进行的慢反应，A 物质为底物，B 物质一次性加入或以一定速率滴加，当 B 的加料速率大于反应消耗速率时，会造成该物质的积累，也即潜在反应热的积累，可以通过式(15)~(16)计算物料的热累积度。

对于化学计量点前的阶段，物质 A 过量：

$$X_{ac} = X_{fd} - X_B \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中：

- $X_{ac}$  ——物质 B 的热累积度，（变化范围 0~1）；
- $X_{fd}$  ——物质 B 的已加料百分数，（变化范围 0~1）；
- $X_B$  ——已加入物质 B 的转化率，（变化范围 0~1）；

对于化学计量点后的阶段，物质 B 过量：

$$X_{ac} = 1 - X_A \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中：

- $X_A$  ——物质 A 的转化率，（0~1）；

物质 B 的转化率可由化学分析手段或反应量热手段获取，如式(17)：

$$X_B(t) = \frac{\int_0^t q_r d\tau}{\int_0^\infty q_r d\tau} \quad \dots\dots\dots(17)$$

式中：

- $q_r$  ——反应放热瞬时功率，单位为瓦特（W）。

## 6 试验方法

### 6.1 理想等温量热法

适用于本方法的仪器设备及测试步骤参照标准 GB/T-13464 或 GB/T-29174 执行。

### 6.2 理想绝热量热法

适用于本方法的仪器设备及测试步骤参照标准 SN/T-3078.1 执行。

### 6.3 非理想测试方法

#### 6.3.1 设备

##### 6.3.1.1 反应器

反应器宜为釜式反应器，具备换热夹套，进出料口，温度传感器、压力传感器，搅拌器等，可具备不同水平的承压等级和耐腐蚀等级。

##### 6.3.1.2 高精度加热器

该加热器设置在反应器内，为反应混合物提供热源。对于“功率补偿法”，其功能在于持续提供功率输出，配合夹套油浴维持反应混合物恒温，并通过记录其输出功率计算反应热；对于“热流法”，其功能

在于反应初始及反应终止时进行  $UA$  测试，其测试结果同样用于反应热的计算。推荐最低可控加热功率不大于  $0.01W$ 。

#### 6.3.1.3 冷却油浴

冷却油浴通过硅油等介质控制反应混合物温度，进出口应配置温度传感器。

#### 6.3.1.4 进料单元

该单元用于气、液、固态的物料定量进料。气体进料宜配置质量流量计、减压阀等设备；液体进料宜配置天平、机泵等设备；固体进料宜配置天平、固体进样器等设备。

#### 6.3.1.5 回流单元

该单元用于包含回流工艺条件的反应过程量热，应配置进出口温度计和流量计。

#### 6.3.1.6 控制记录系统

该系统用于控制并记录加热器功率、加料速率、反应器压力、各温度点温度、冷却油浴流速等参数。

#### 6.3.1.7 安全系统

该系统宜包括安全阀、爆破片、紧急冷却系统、紧急切断系统等安全措施。

### 6.3.2 试验要求

6.3.2.1 根据具体工艺流程搭建试验装置的工艺单元，应预先进行如式(4)~(10)的能量衡算，参考衡算式设计试验过程中的测试点，如反应混合物温度测试、夹套温度测试、环境温度测试点、回流介质进出口温度测试点等。

6.3.2.2 对于基于“功率补偿法”的量热测试，根据工艺温度  $T_p$  确定  $T_r$  和  $T_j$ ，使  $T_r = T_p$ ， $T_j < T_p$  且温差恒定，试验开始后由高精度加热器通过调整输出功率配合反应放热功率，调控目标是使试验过程全程中  $T_r$  与  $T_j$  恒定。

6.3.2.3 对于基于“热流法”的量热测试，需要在试验开始和试验终止时测量体系的  $UA$  并记录。该方法通过高精度加热器与取热油浴配合使  $T_r > T_j$ ，当加热器输出功率、夹套取热功率、反应器内温度、夹套内温度稳定后，通过式(6)计算  $UA$  数值。

6.3.2.4 反应体系比热容的测试可参照标准 NB/SH/T-0632，也可通过反应量热设备在线测试，该方法在已获取换热  $UA$  系数的基础上，保证夹套温度恒定，同时使加热器输出已知功率 ( $W_h$ ) 使得反应体系升温，从而计算比热容。

6.3.2.5 试验全程记录  $T_r$ 、 $T_j$ 、 $T_{amb}$ 、 $T_{dos}$ 、 $T_{out}$ 、 $T_{in}$ 、 $m_{dos}$ 、 $m_{cool}$  的数值。

6.3.2.6 因反应过程中反应混合物比热容会随着反应的进行而变化，常规手段无法得到比热容的实时数据，因此在计算热量积累时，近似采用反应前后比热容的算数平均值参与计算。

### 6.3.3 测试步骤

6.3.3.1 根据反应条件进行实验设计及试验装置组装。

6.3.3.2 设置工艺温度、工艺压力、进料顺序、进料速率、反应时间等工艺参数。

6.3.3.3 将反应底料加入反应釜，开启并就绪天平、搅拌器、冷凝回流、油浴、数据采集系统等单元，并升温至预设温度，如工艺温度或第二种物料加入温度。

6.3.3.4 测试反应底料比热容和  $UA$  系数。

注：对于功率补偿法无需测试  $UA$  系数。

6.3.3.5 依照试验方案加入其他反应物料，开始目标反应量热，实时记录温度、流量数据等。

6.3.3.6 确认反应终点后，再次测试反应物料比热容和  $UA$  系数。

6.3.3.7 依据式（4）~（10）对随时间变化的各点温度曲线及流量曲线积分，进行能量衡算，获取反应热。

## 7 试验结果

取三次测定结果的平均值作为试验结果，对于偏离平均值超过 10% 的试验结果，不应采纳。

## 8 试验报告

试验报告应至少包含以下内容：

- a) 反应名称；
- b) 反应物料；
- c) 反应条件；
- d) 仪器设备；
- e) 反应热；
- f) 反应体系比热容；
- g) 最大热累计度；
- h) 各热量分量随时间变化曲线及其积分结果。

(资料性附录)  
JOBACK 基团贡献法计算参数列表

Property	<i>h<sub>f</sub>k</i>	<i>C<sub>p</sub>A<sub>k</sub></i>	<i>C<sub>p</sub>B<sub>k</sub></i>	<i>C<sub>p</sub>C<sub>k</sub></i>	<i>C<sub>p</sub>D<sub>k</sub></i>
		J	J	J	J
Units	kJ mol <sup>-1</sup>	mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Group k					
CH <sub>3</sub> (1)	-76.45	19.500	-8.08E-03	1.53E-04	-9.67E-08
CH <sub>2</sub> (2)	-20.64	-0.909	9.50E-02	-5.44E-05	1.19E-08
CH (3)	29.89	-23.000	2.04E-01	-2.65E-04	1.20E-07
C (4)	82.23	-66.200	4.27E-01	-6.41E-04	3.01E-07
=CH <sub>2</sub> (1)	-9.63	-23.600	-3.81E-02	1.72E-04	-1.03E-07
=CH (2)	37.97	-8.000	1.05E-01	-9.63E-05	3.56E-08
=C (3)	83.99	-28.100	2.08E-01	-3.06E-04	1.46E-07
=C= (2)	142.14	27.400	-5.57E-02	1.01E-04	-5.02E-08
≡CH (1)	79.30	24.500	-2.71E-02	1.11E-04	-6.78E-08
≡C (2)	115.51	7.870	2.01E-02	-8.33E-06	1.39E-09
CH <sub>2</sub> (ss) (2)	-26.80	-6.030	8.54E-02	-8.00E-06	-1.80E-08
CH(ss) (3)	8.67	8.670	1.62E-01	-1.60E-04	6.24E-08
C(ss) (4)	79.72	-90.900	5.57E-01	-9.00E-04	4.69E-07
=CH(ds) (2)	2.09	-2.140	5.74E-02	-1.64E-06	-1.59E-08
=C(ds) (3)	46.43	-8.250	1.01E-01	-1.42E-04	6.78E-08
F (1)	-251.92	26.500	-9.13E-02	1.91E-04	-1.03E-07
Cl (1)	-71.55	33.300	-9.63E-02	1.87E-04	-9.96E-08
Br (1)	-29.48	28.600	-6.49E-02	1.36E-04	-7.45E-08
I (1)	21.06	32.100	-6.41E-02	1.26E-04	-6.87E-08
OH (1)	-208.04	25.700	-6.91E-02	1.77E-04	-9.88E-08
ACOH (1)	-221.65	-2.810	1.11E-01	-1.16E-04	4.94E-08
O (2)	-132.22	25.500	-6.32E-02	1.11E-04	-5.48E-08
O(ss) (2)	-138.16	12.200	-1.26E-02	6.03E-05	-3.86E-08
C=O (2)	-133.22	6.450	6.70E-02	-3.57E-05	2.86E-09
C=O (ss) (2)	-164.50	30.400	-8.29E-02	2.36E-04	-1.31E-07
CH=O (1)	-162.03	30.900	-3.36E-02	1.60E-04	-9.88E-08
COOH (1)	-426.72	24.100	4.27E-02	8.04E-05	-6.87E-08
COO (2)	-337.92	24.500	4.02E-02	4.02E-05	-4.52E-08
=O (1)	-247.61	6.820	1.96E-02	1.27E-05	-1.78E-08
NH <sub>2</sub> (1)	-22.02	26.900	-4.12E-02	1.64E-04	-9.76E-08
NH (2)	53.47	-1.210	7.62E-02	-4.86E-05	1.05E-08
NH (ss) (2)	31.65	11.800	-2.30E-02	1.07E-04	-6.28E-08
N (3)	123.34	-31.100	2.27E-01	-3.20E-04	1.46E-07
=N- (2)	23.61	X	X	X	X
=N- (ds) (2)	55.52	8.830	-3.84E-03	4.35E-05	-2.60E-08
=NH (1)	93.70	5.690	-4.12E-03	1.28E-04	-8.88E-08
CN (1)	88.43	36.500	-7.33E-02	1.84E-04	-1.03E-07
NO <sub>2</sub> (1)	-66.57	25.900	-3.74E-03	1.29E-04	-8.88E-08
SH (1)	-17.33	35.300	-7.58E-02	1.85E-04	-1.03E-07
S (2)	41.87	19.600	-5.61E-03	4.02E-05	-2.76E-08
S(ss) (2)	39.10	16.700	4.81E-03	2.77E-05	-2.11E-08

注：表中括号内的数字表示该基团与其他基团连接的个数；(ss)表示基团包含在非芳香环内，(ds)表示基团包含在芳香环内。

参考文献

- [1] GB/T 6425 热分析术语
-