

化学反应热风险 基础知识



01

▼
化学反应的
热效应

反应热
分解热
热容
绝热温升

02

▼
化学反应的
压力效应

导致反应器压
力升高的主要
因素

03

▼
温度对反应
速率的影响

需要关注类型
单一反应
复杂反应

04

▼
绝热条件下的
反应速率

绝热条件下反
应速率的特征

05

▼
热平衡方面的
基本概念

热累积
热生成
热移出
加料显热
搅拌热
热散失

06

▼
失控反应

Semenov热温图
临界温度
参数敏感性
绝热诱导期



化学反应的热效应

反应热

摩尔反应焓

比反应热 $Q'_r = -\Delta_r H_m \times \frac{c}{\rho}$



比反应热

单位质量反应物料反应时
放出或吸收的热量。

$Q'_r, [\text{kJ/kg}]$



摩尔反应焓



是指在一定状态下发生了
1 mol 化学反应的焓变。

$\Delta_r H_m, [\text{kJ/mol}]$

反应焓的典型值

反应类型	摩尔反应焓 $\Delta_r H_m$ /[kJ/mol]	反应类型	摩尔反应焓 $\Delta_r H_m$ /[kJ/mol]
中和反应 (HCl)	-55	环氧化	-100
中和反应 (H ₂ SO ₄)	-105	聚合反应 (苯乙烯)	-60
重氮化反应	-65	加氢反应 (烯烃)	-200
磺化反应	-150	加氢 (氢化) 反应 (硝基类)	-560
胺化反应	-120	硝化反应	-130



摩尔反应焓的获取方式



通过键能计算

$$\Delta_r H_m = \sum_{\text{reactant}} E_{b,i} - \sum_{\text{product}} E_{b,i}$$



通过生成焓计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_{\text{product}} \Delta_r H_{f,i}^\ominus - \sum_{\text{reactant}} \Delta_r H_{f,i}^\ominus$$

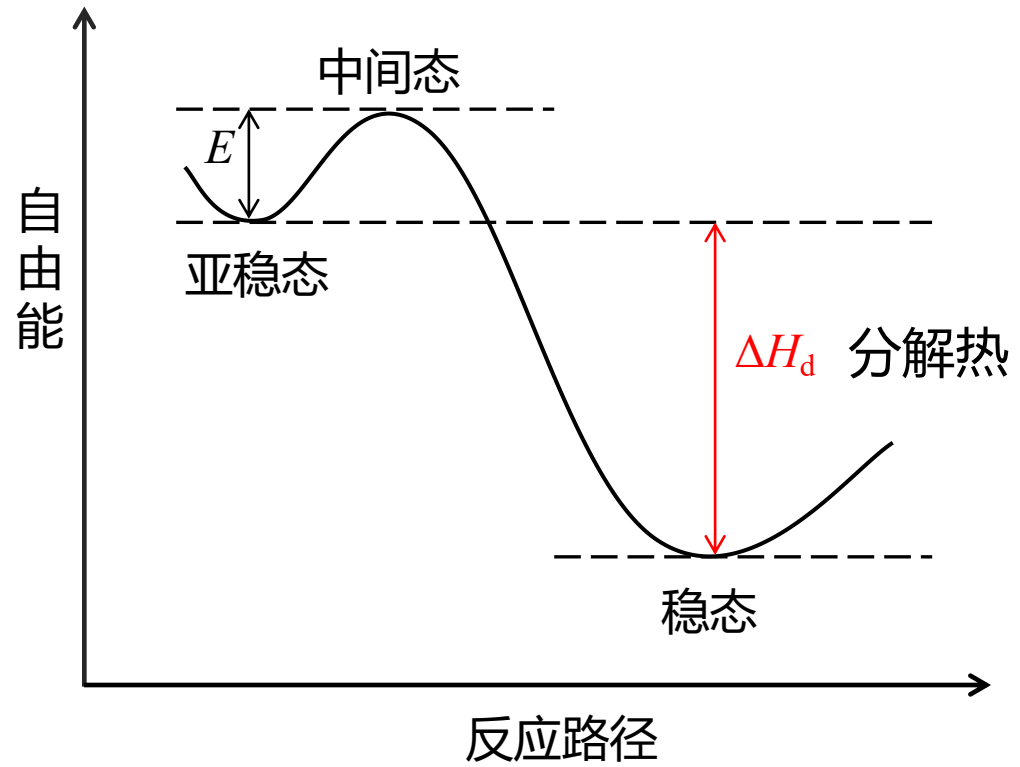


根据盖斯定律计算

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H_{m1} + \Delta_r H_{m2}$$



化学反应的热效应





热容是指体系温度上升 1K 时所需要的能量。

$$c_p, [\text{J/K}]$$

工程上常用单位质量物料的热容即**比热容**来计算和比较。

$$[c'_p, \text{kJ}/(\text{K} \cdot \text{kg})]$$

$$c'_p = \frac{\sum_i M_i c'_{pi}}{\sum_i M_i}$$



典型物质的比热容

化合物	比热容 c'_p /[kJ/(K·kg)]	化合物	比热容 c'_p /[kJ/(K·kg)]
水	4.2	甲苯	1.69
甲醇	2.55	p-二甲苯	1.72
乙醇	2.45	氯苯	1.3
2-丙醇	2.58	四氯化碳	0.86
丙酮	2.18	氯仿	0.97
苯胺	2.08	10% 的 NaOH 水溶液	1.4
n-己烷	2.26	100% H ₂ SO ₄	1.4
苯	1.74	NaCl	4.0



绝热温升



指在绝热条件下进行反应，反应释放的全部能量完全用来提高反应体系自身的温度，导致反应体系温度的升高。

$$\Delta T_{ad}, [K]$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{Q'_r}{c'_p} = \frac{(-\Delta_r H_m)c}{\rho c'_p}$$



绝热温升是在冷却失效条件下，反应失控可能达到的最坏情况。绝热温升与反应的放热量成正比，一旦发生反应失控，反应的放热量越大，导致的后果越严重。因此，实际中常用绝热温升作为评估反应失控严重程度的判据。



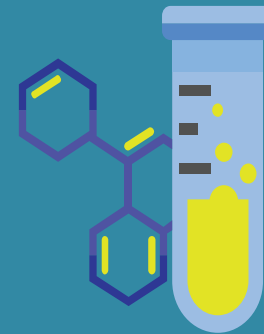


化学反应的压力效应

化学反应发生失控后，其破坏作用不仅与热效应有关，还常常与压力效应有关。

导致反应器压力升高的因素主要有以下几个方面：

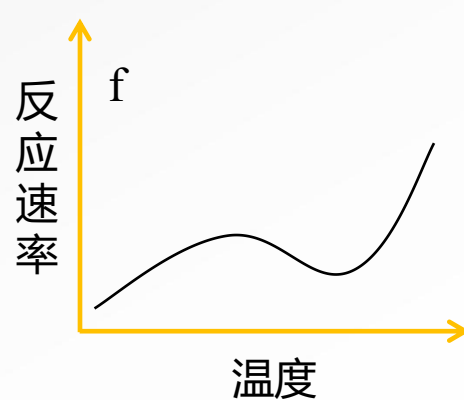
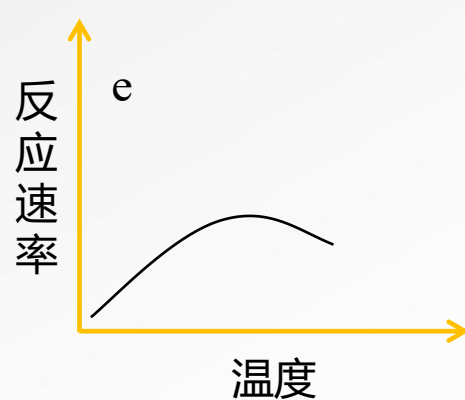
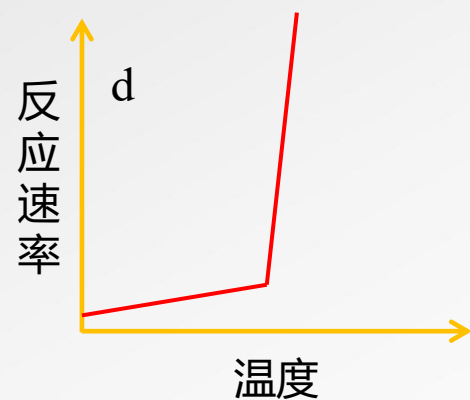
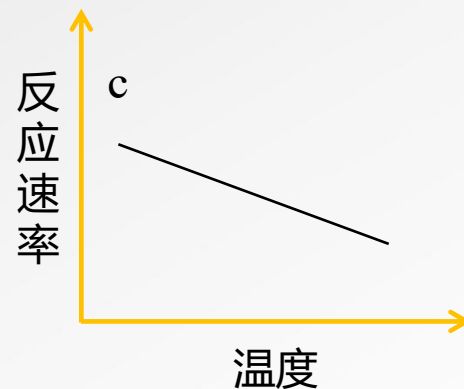
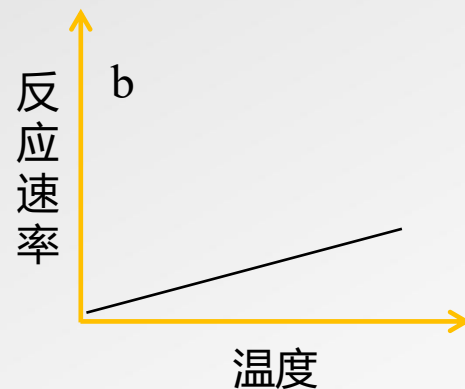
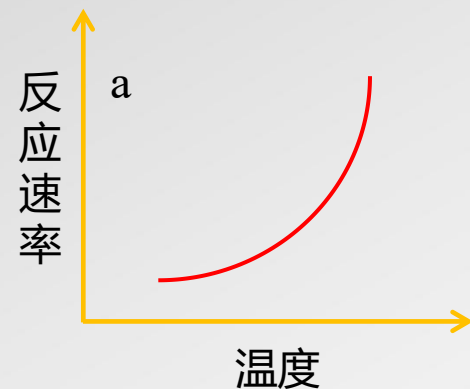
1. 目标反应过程中产生的气体产物
2. 二次分解反应产生的气态分解产物
3. 反应过程中低沸点组分挥发形成的蒸气



化工过程中，反应釜（或有关容器）的破裂总是与其内部的压力效应有关，因此必须对目标反应及其可能引发的二次分解反应的压力效应进行评估。



温度对反应速率的影响



a 型是常见的类型，反应速率与温度的关系符合阿氏方程，反应速率随温度的升高而呈指数增长，是我们需要关注的类型。

d 型是典型的爆炸反应，也是安全评估需要重点关注的类型。



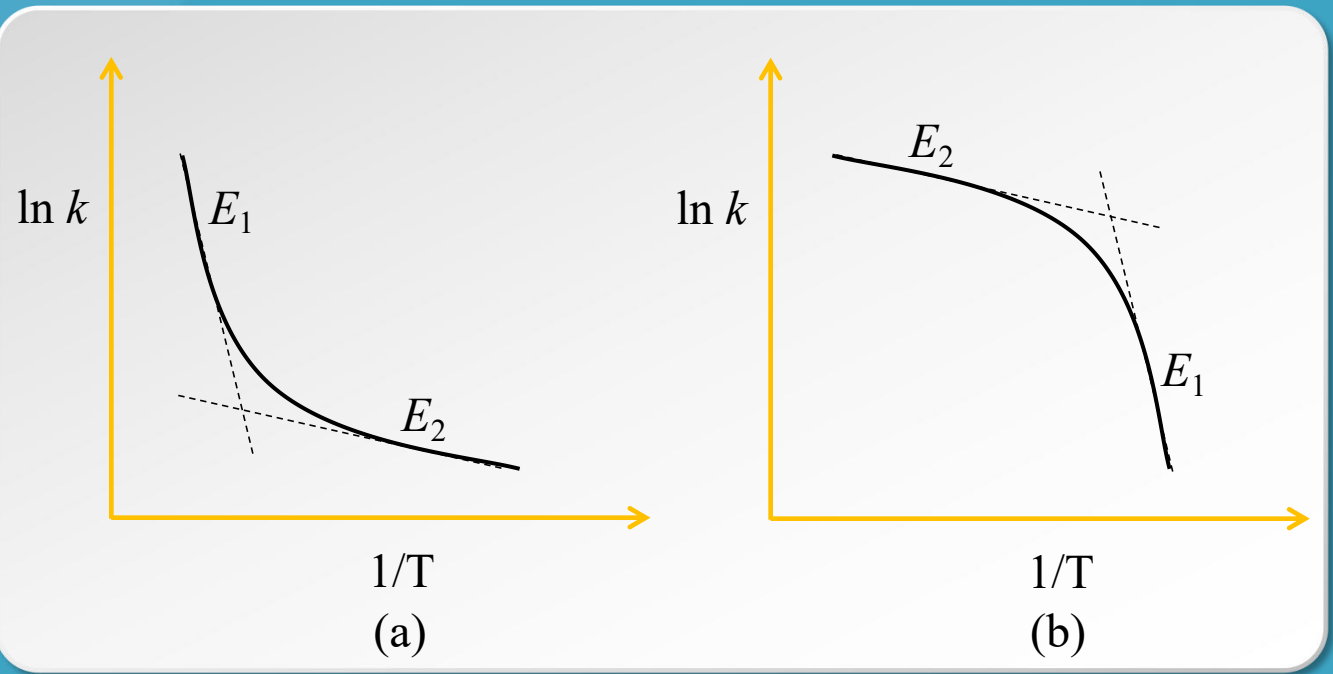
温度对反应速率的影响

简单反应

$$-r_A = kc_{A0}^n (1 - X_A)^n$$

$$k = \frac{dc_A}{dt} = k_0 e^{-E/RT}$$

复杂反应

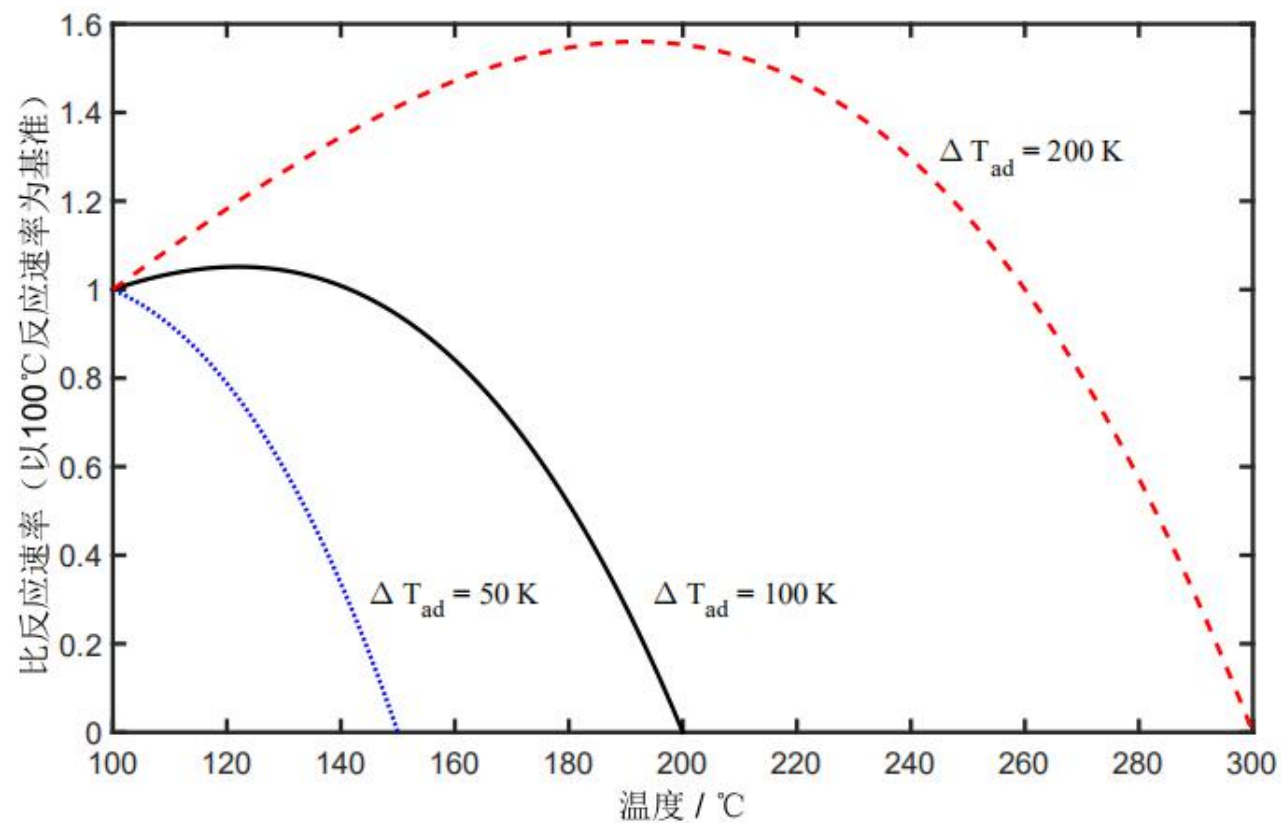




绝热条件下的反应速率

$$-r_A = k_0 e^{-E/RT} c_{A0} (1 - X_A)$$

不同反应热的反应绝热条件下的反应速率

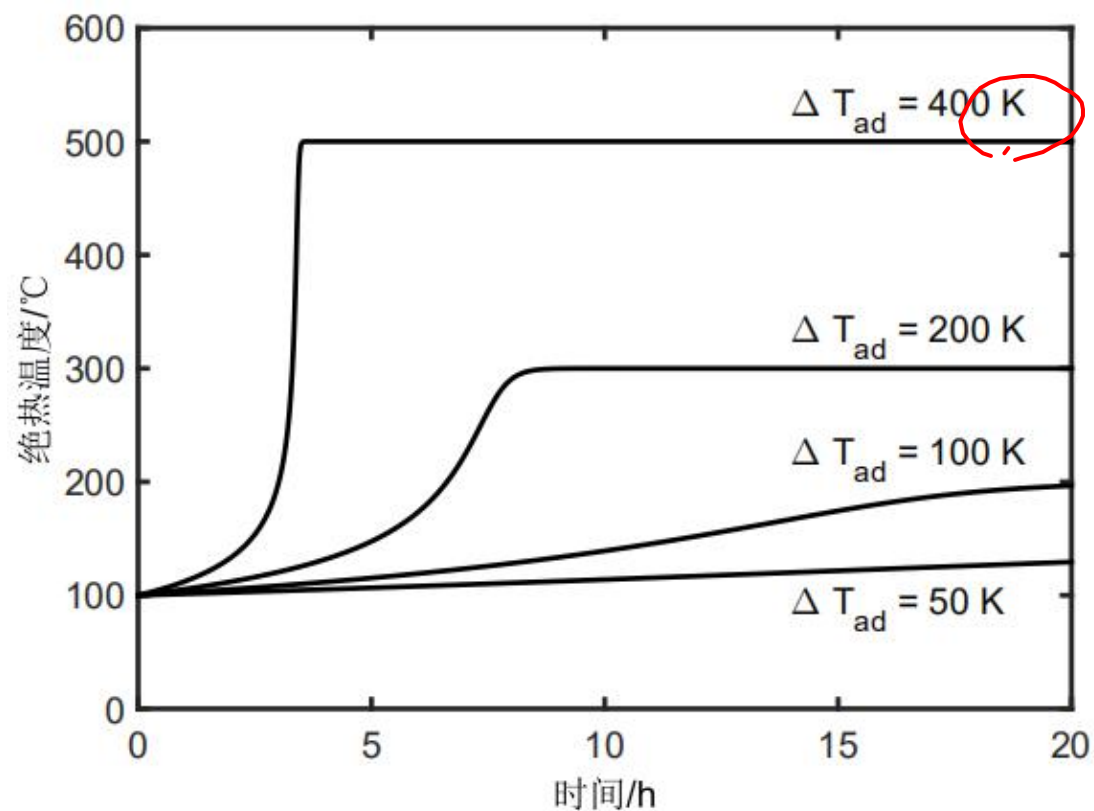




绝热条件下的反应速率

$$-r_A = k_0 e^{-E/RT} c_{A0} (1 - X_A)$$

不同反应热的反应绝热温度与时间的函数关系





热平衡方面的基本概念

$$q_{ac} = q_{rx} + q_{ex} + q_{fd} + q_s + q_{loss}$$

$$q_{ac} = q_{rx} + q_{ex}$$

$$\rho V c'_p \frac{dT_r}{dt} = (-r_A) V (-\Delta_r H_m) - UA(T_r - T_c)$$

$$\frac{dT_r}{dt} = \Delta T_{ad} \frac{-r_A}{c_{A0}} - \frac{UA(T_r - T_c)}{\rho V c'_p}$$



热平衡方面的基本概念

$$q_{rx} = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} c_{A0}^n (1-X)^n V (-\Delta_r H_m)$$

$$q_{ex} = UA(T_c - T_r)$$

不同反应器的热交换比表面积

规模	反应器体积/m ³	热交换面积/m ²	比表面积/m ⁻¹
研究规模	10 ⁻⁴	10 ⁻²	10 ²
实验室规模	10 ⁻³	3 × 10 ⁻²	3 × 10 ¹
中试规模	10 ⁻¹	1	10
生产规模	10 ⁰	3	3
生产规模	10 ¹	13.5	1.35



热平衡方面的基本概念

$$q_{rx} = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} c_{A0}^n (1-X)^n V (-\Delta_r H_m)$$

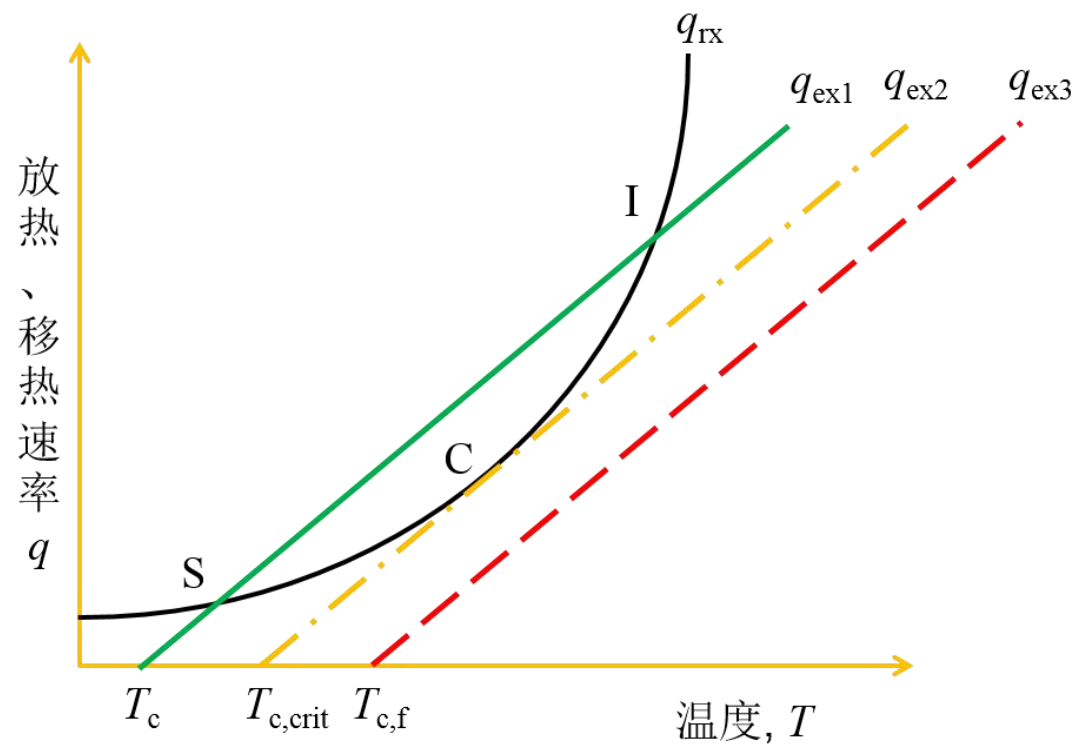
$$q_{ex} = UA(T_c - T_r)$$

不同规模反应器典型的比冷却能力

规模	反应器体积/m ³	比冷却能力/[W/(kg·K)] ²	典型冷却能力/(W/kg)
研究规模	10 ⁻⁴	30	1500
实验室规模	10 ⁻³	9	450
中试规模	10 ⁻¹	3	150
生产规模	10 ⁰	0.9	45
生产规模	10 ¹	0.4	20

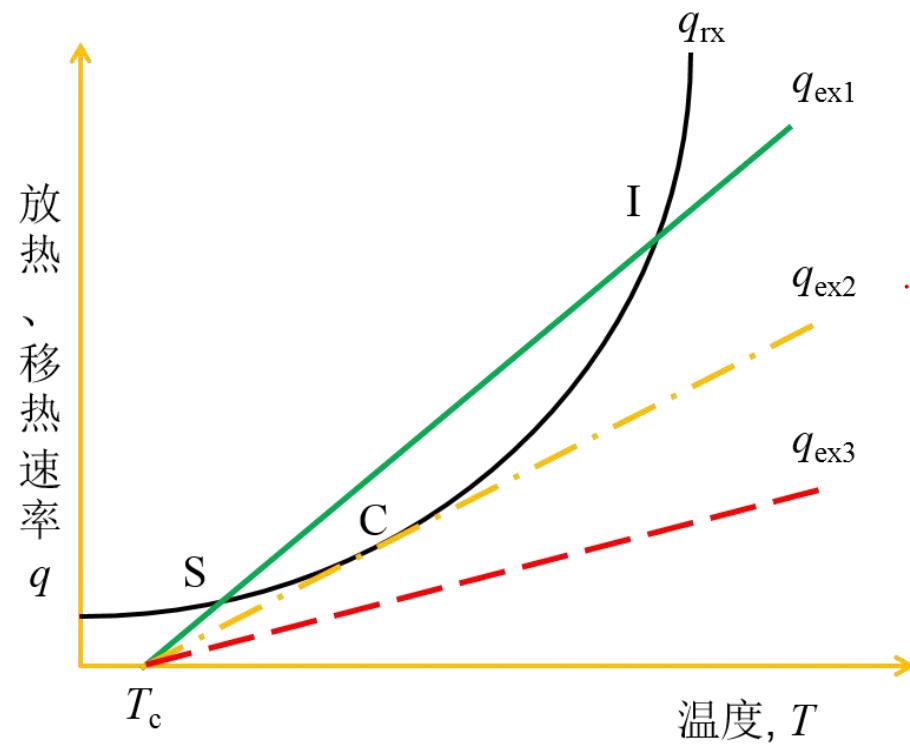


Semenov 热温图: 冷却介质温度变化



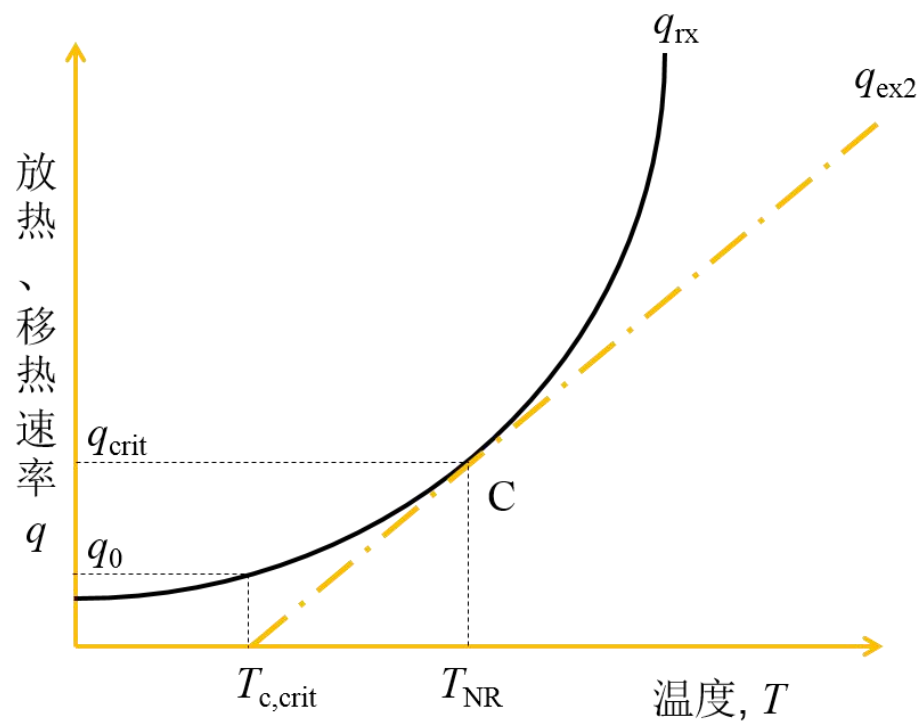


Semenov 热温图: 传热参数变化





Semenov 热温图: 临界温度的计算



$$\Delta T_{crit} = T_{NR} - T_{c,crit} = \frac{RT_{NR}^2}{E}$$



失控反应

绝热诱导期: TMR_{ad}

在某个引发温度及绝热条件下的热爆炸形成时间，即最大反应速率到达时间。



零级反应

$$\text{TMR}_{\text{ad}} = \frac{c'_p R T_0^2}{q'_{T_0} E}$$



引发温度为 T

$$\text{TMR}_{\text{ad}}(T) = \frac{c'_p R T^2}{q'_{T_0} E e^{\frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}}$$



绝热诱导期为 24h 时的引发温度

