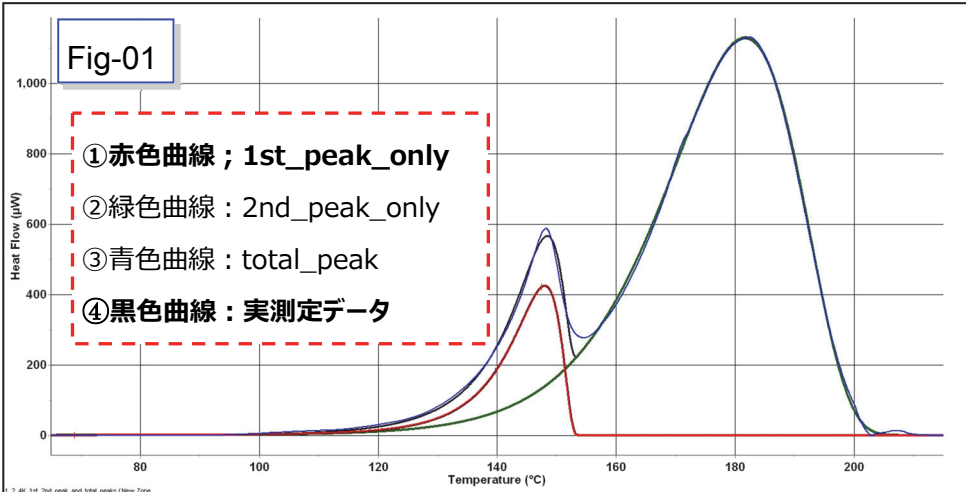


Technical Note テクニカルノート

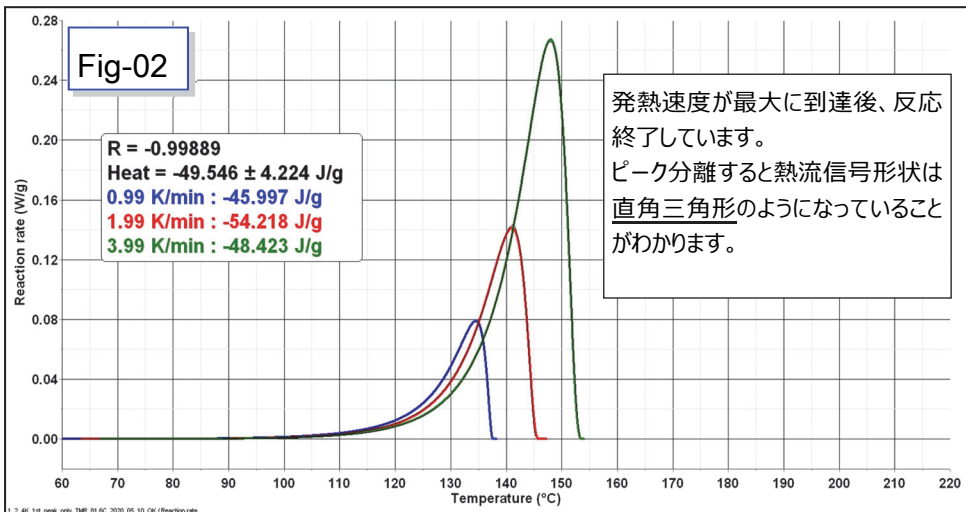
No.AKTS-12R/1 2023-06-25

Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をモデルフィッティング解析する。

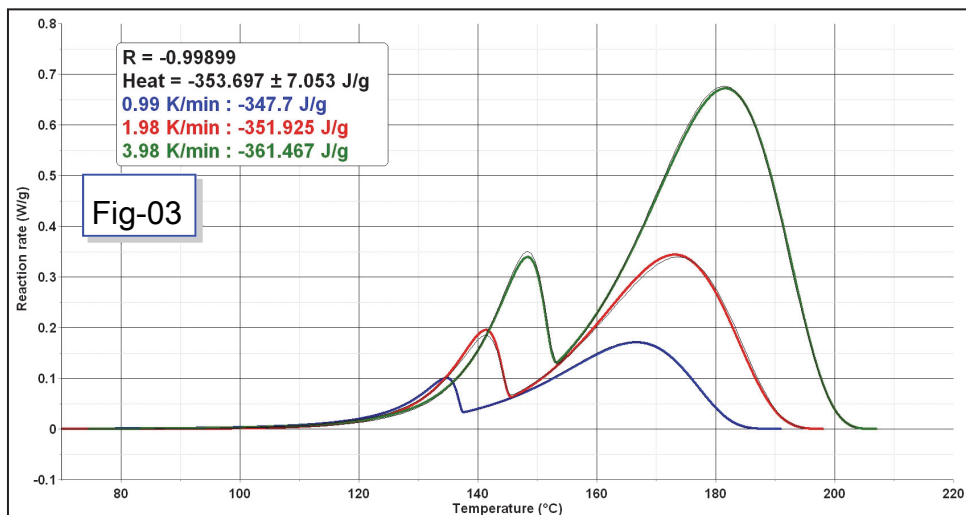
Fig_01: DTBP20%/トルエン空気雰囲気での2つの発熱ピークをピーク分離する



Fig_02: 1st_peakだけのデータ3個を使って微分等価法で解析する。



Fig_03: 1st_peakと2nd_peakを加算したデータで解析する



AKTS_TKにはピーク分離機能があります。Fig_01は1K/minデータをピーク分離した曲線です。1st_peak(赤色曲線)はピーク位置を過ぎると反応速度が急激に減衰し、反応が停止したように見えます。化学反応が急停止してゼロ点に戻る反応は数学的演算によるピーク分離により正しく曲線が得られます。

この事例では2つのピークにピーク分離した場合、Fig_01の赤破線枠に示す①～④の4種類データが作成されます。

①から④まで順番に微分等価法により①～④種類のデータ解析したものがテクニカルノートNo. AKTS_10,11,12 計12ページに示す解析結果です。

なおModel_Fittingによる解析は別途、AKTS_TKsdによる反応率曲線(積分曲線)による解析になります。

このノートでは① 1st_peak と ③ total_peak の解析結果を紹介します。

なお本事例では④生データと③total_peakの間には違いは無く良く一致しています。

そうなるためにはピーク分離がどれだけ正確にできたか?に依存しています。

ピーク分離して得られた各ピークをDifferential isoconversional法で解析したとき、ピーク分離しない場合の解析結果と同じにはならないのが普通です。

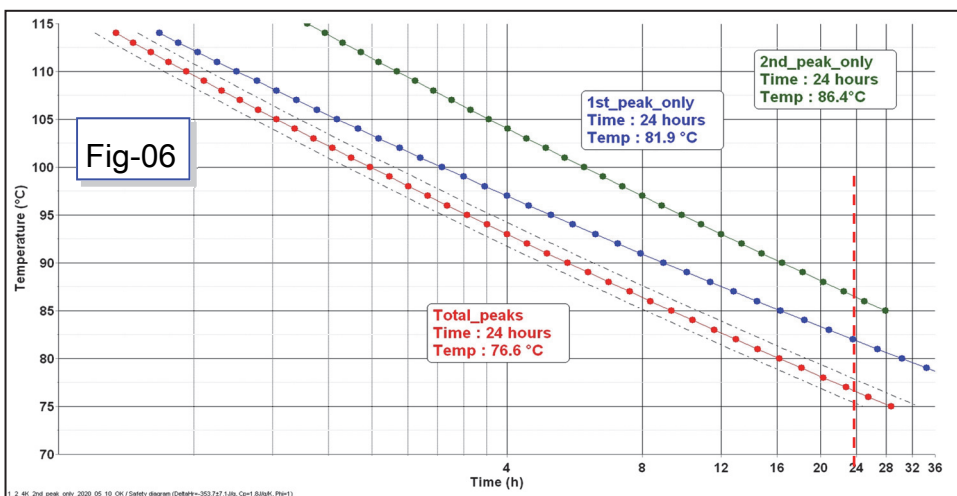
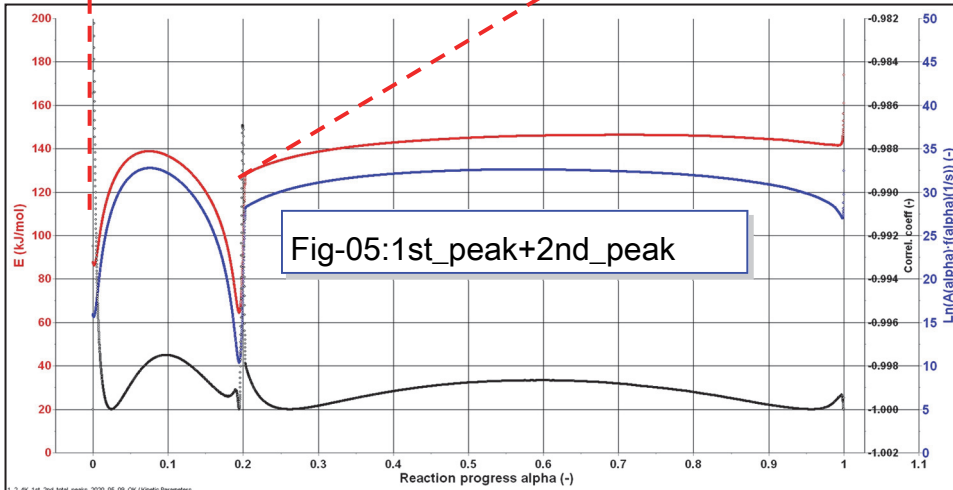
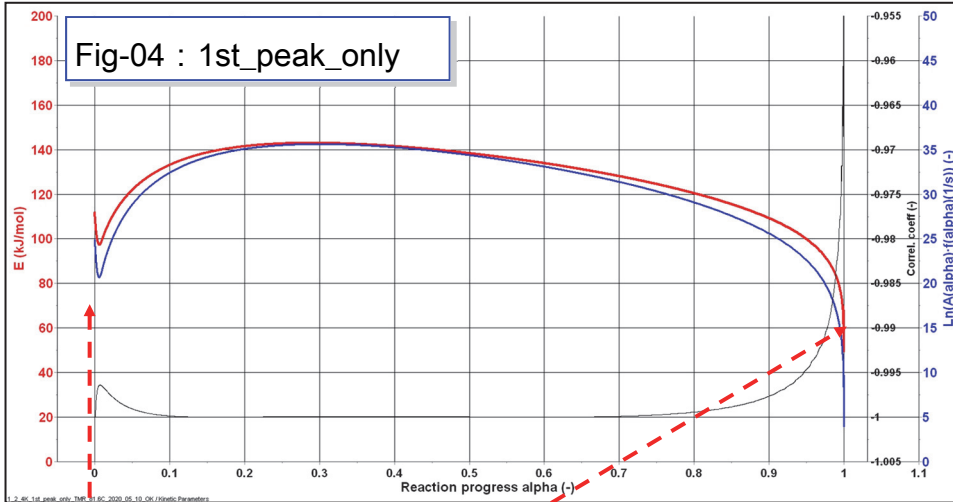
今回の解析条件は

- 1) 単一物質
 - 2) ピーク数が2個
- のようにシンプルな場合であり、複雑な系では各々の結果を一致させるのは困難かもしれません。

Technical Note テクニカルノート No.AKTS-12R/2 2023-06-25

Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をモデルフィッティング解析する。

1st_peak_onlyと1st_peak+2nd_peakでそれぞれ活性化エネルギーを求めた。



Fig_04は1st_peakのkineticsパラメータです。

Fig_05はtotal_peakの(1st_peak+2nd_peak)のkineticsパラメータです。

Fig_05の反応率0~0.2はFig_04の反応率0~1.0に相当します。

1st_peak_only, 2nd_peak_only, total_peakのkineticsパラメータは強い補間関係があることがわかります。

ピーク分離して微分等価法でkineticsパラメータを差算出する利点は熱流信号にノイズが含まれないために算出された予測曲線が綺麗に見えます。

Fig_08は1st_peak_only 2nd_peak_only, total_peakの各々のTMRad24を算出したものです。

TMR値は反応初期の発熱反応で決まる特性値なのTotal_peakから得られるのTMR値1st_peakだけから得られたTMR値が一致するようには思われますが、実際にはそうならず、Total_peakから得られるTMR温度は更に5.3℃低い危険サイドにシフトしています。

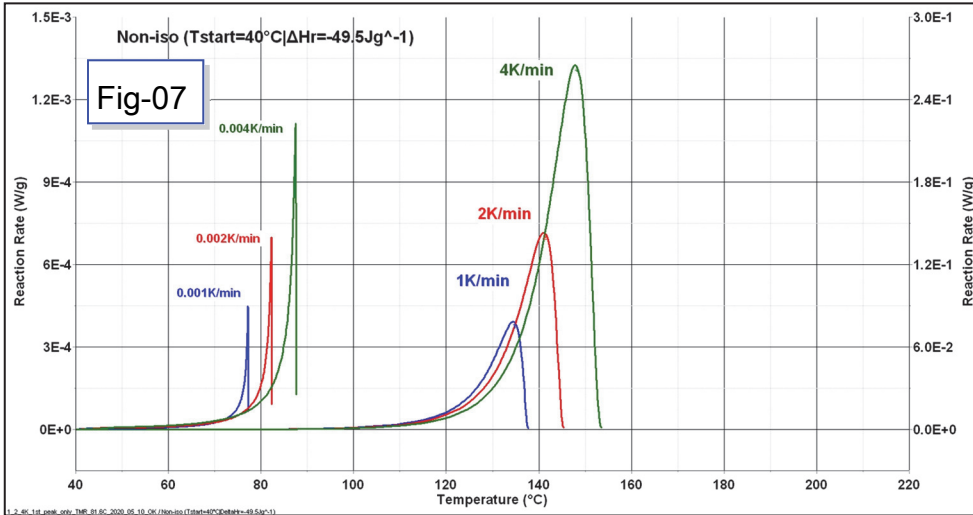
以上より TMRを予測するにはピーク分離をしないで生データの全ピークを解析する必要があることがわかります。



Technical Note テクニカルノート No.AKTS-12R/3 2023-06-25

Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をモデルフィッティング解析する。

Fig_07:1st_peakのみで得られた解析結果から0.001K/minデータを予測する。

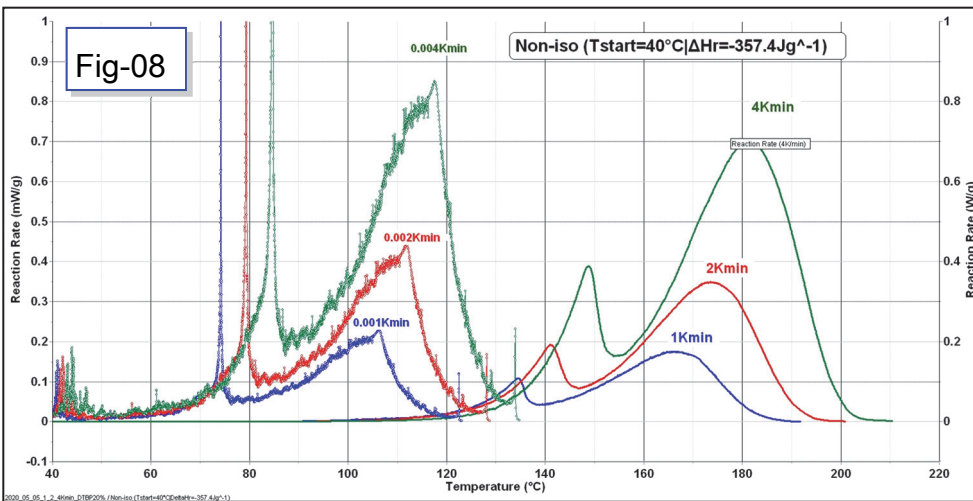


Fig_07はピーク分離し1st_peakデータから得られたkineticsパラメータを使って昇温速度0.01~4K/minの反応予測しました。

Fig_09 は1st_peakと2nd_peakの和total_peakデータを解析して得られた予測データです。

Fig_08はピーク分離ナシの実測値データによる予測データです。0.001~0.004K/minと1~4K/min は各々1st_peakのみの解析結果、total_peakでの解析結果とそれぞれ熱流信号が一致しています。

Fig_08:実測データで得られた解析結果から0.001K/minデータを予測する。

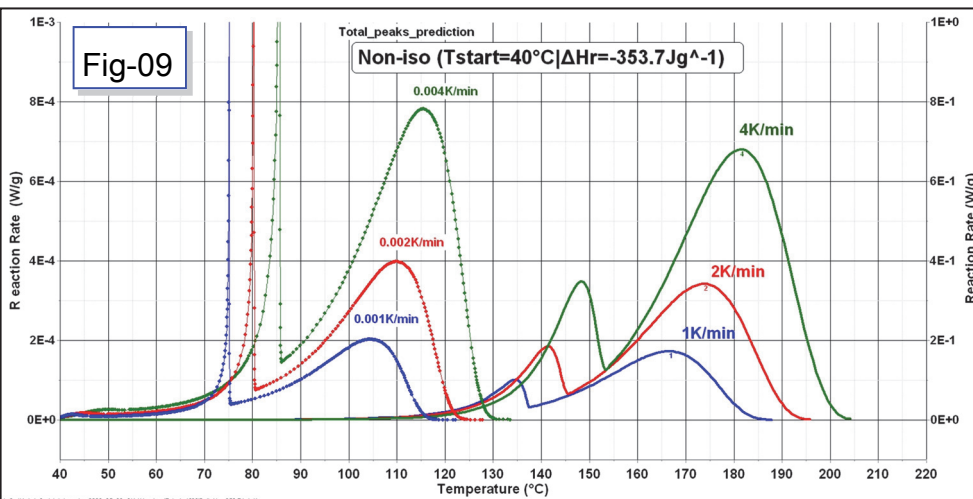


以上の結果からピーク分離しても、ピーク分離しなくても非断熱条件の反応予測結果はなにも変わらないことを意味します。

しかしながら前のページでも言及しているようにFig_06のような断熱条件でTMRad24のような特性値を求めるにはピーク分離してはならないことを意味します。

熱暴走反応は反応初期の発熱ピークによって引き起こされるものと考えたいところですが、ピーク分離した1st_peakだけでは断熱系での熱危険予測が正しく解析できないことがわかります。

Fig_09:total_peakで得られた解析結果から0.001K/minデータを予測する。



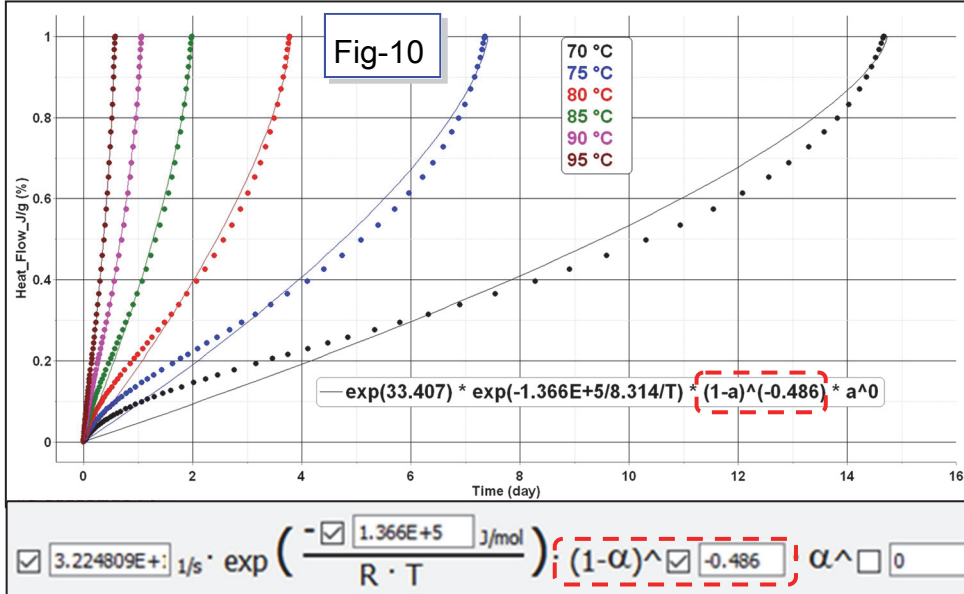
一方、ピーク分離して各々のピークについて解析する利点は各々の反応について解析できることです。

とくに1st_peakデータのように例外的な測定データではピーク分離しないと、曲線近似計算の精度が確保できません。

Fig_10では1st_peak_onlyのデータから反応モデル式を求め、この式を使って反応予測をしたところ、微分等価法を使った反応予測とほぼ一致しました。

Technical Note テクニカルノート No.AKTS-12R/4 2023-06-25

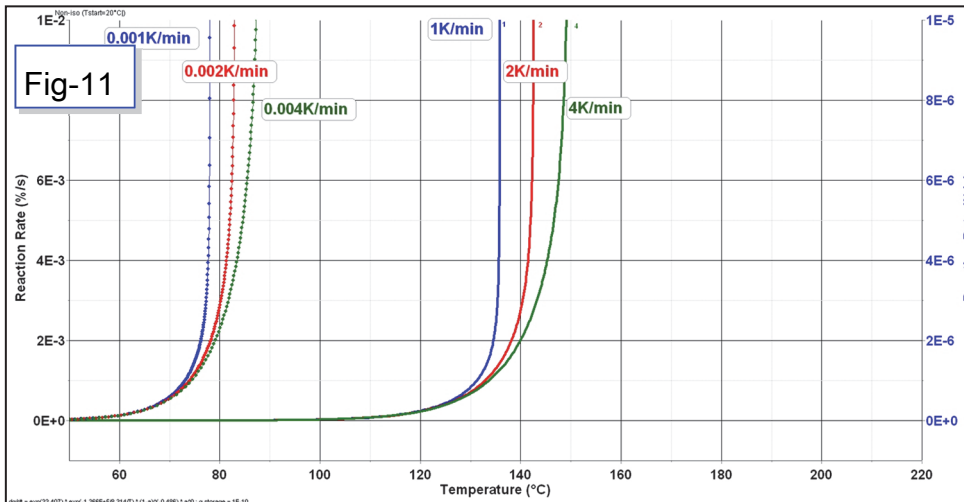
Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をモデルフィッティング解析する。



Fig_10は1st_peak_onlyの Kineticsパラメータから等温条件での反応率曲線を算出し、曲線近似して反応モデルを求めました。AKTS_TKsdによる解析です。この事例では初期値0、最終値が1.0の間の総発熱量が49.5J/gと定義しています。得られた反応モデルは活性化エネルギー 137kJ/mol 反応次数：負の-0.486



Fig_11:



Fig_11は0.001~4.0Kminの発熱速度曲線です。Fig_07~Fig_09のように発熱速度がゼロに戻らず、は発熱速度が大きいまま終了しています。発熱反応が最大になった時に反応が終了するというようになります。

表_1にピーク分離することのメリットとデメリットをまとめました。メリット：ピーク分離によりそれぞれの反応モデルが求められる。デメリット：ピーク分離したデータからTMRなど断熱条件の予測をすると実測データから得られるTMR値が安全サイドとは逆に高め温度になる。

表_1	微分等価法	予測データ	TKsdの曲線近似_model_fitting機能で得られたReaction_Formula
	TMR24値	0.001 ~4 K/min	
1st_peak_only	81.9 °C 不適	適	$3.224809E+; 1/s \cdot \exp\left(\frac{-1.366E+5 \text{ J/mol}}{R \cdot T}\right) \cdot (1-\alpha)^{-0.486} \cdot \alpha^0$
2nd_peak_only	86.4 °C 不適	適	$0.765 \cdot 1.862046E+; 1/s \cdot \exp\left(\frac{-1.445E+5 \text{ J/mol}}{R \cdot T}\right) \cdot (1-\alpha_1)^{-0.769} \cdot \alpha_1^0$ + $0.235 \cdot 4.618482E+; 1/s \cdot \exp\left(\frac{-1.187E+5 \text{ J/mol}}{R \cdot T}\right) \cdot (1-\alpha_2)^{-1.962} \cdot \alpha_2^0$
Total_peak	76.6 °C	適	モデルフリーによる解析
実測データ	74.9 °C	適	モデルフリーによる解析 TMRを求めるにはピーク分離しない生データの方が良い。