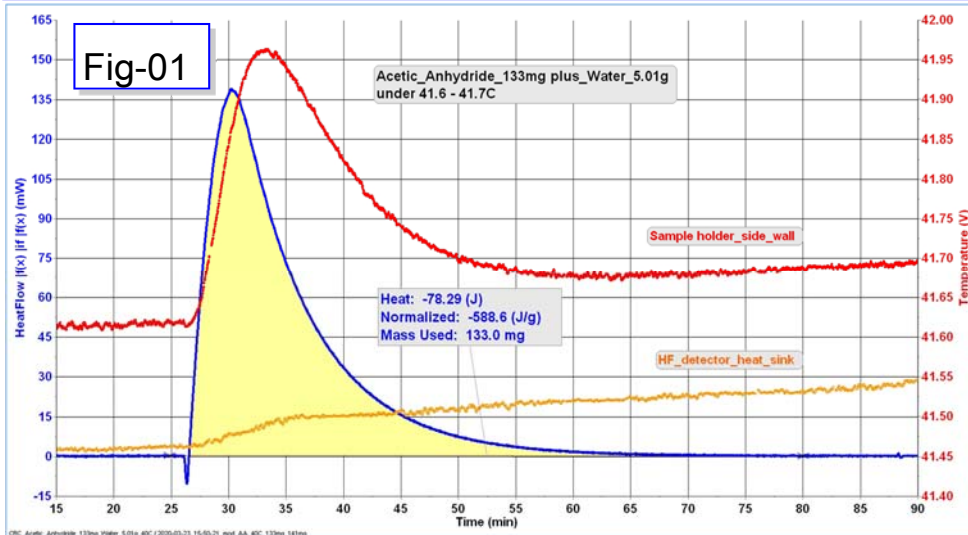


Technical Note テクニカルノート No.AKTS_09/1 20-04-10

Title: 無水酢酸の水和発熱反応をCRCとAKTSソフトウェアで解析する。



シリンジ・バイアルをリアクターとして使用する小型反応熱量計(CRC試作機)により無水酢酸の水和反応を測定しました。

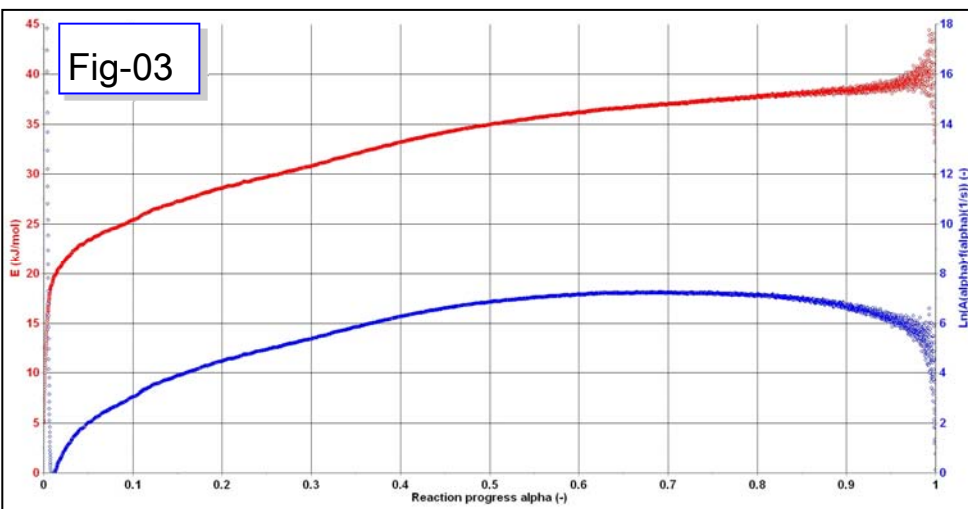
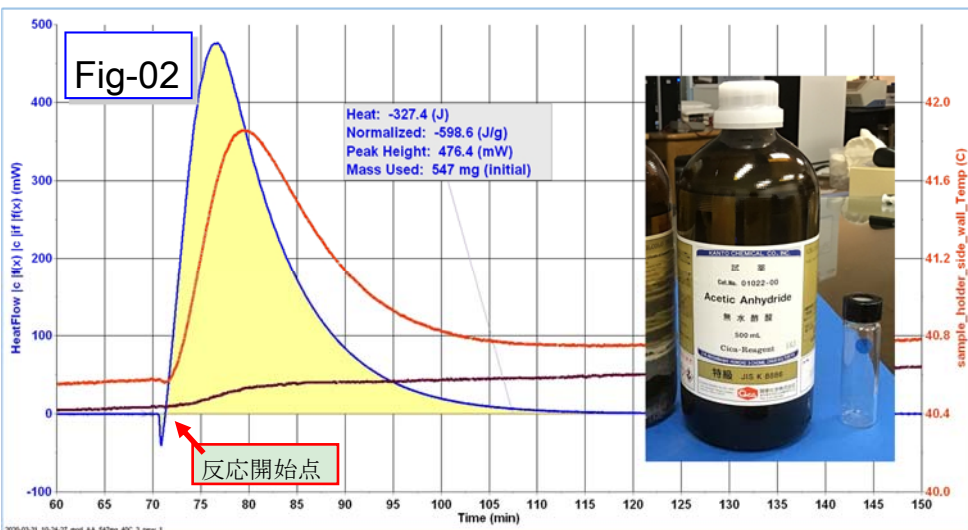
この熱量計はペルチェ素子による熱流検出器とPt100センサで測定試料、基準試料、ヒートシンクの3か所の温度計測が可能です。

Fig 01は等温条件41.6°Cで無水酢酸133mgをバイアル瓶内の水5.0mLに注入後の反応プロセスを示します。注入後バイアル瓶側面温度は0.33°C温度上昇し、最大熱流信号は136mW、総発熱量は588.6J/gです。

Fig 02は同じく無水酢酸を547mg注入した場合の発熱プロセスです。総発熱量は598.6J/g、最大温度上昇幅は1.25°Cとなりました。

このようにCRC反応熱量計は短時間で反応プロセスの発熱信号が検出可能です。

文献によれば無水酢酸の水和発熱量は600J/gであり、この測定例は高精度で発熱量が検出されています。



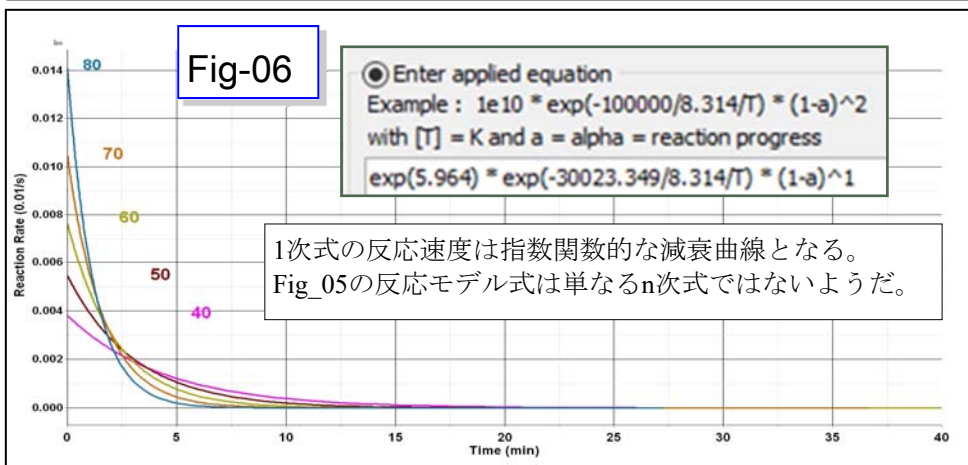
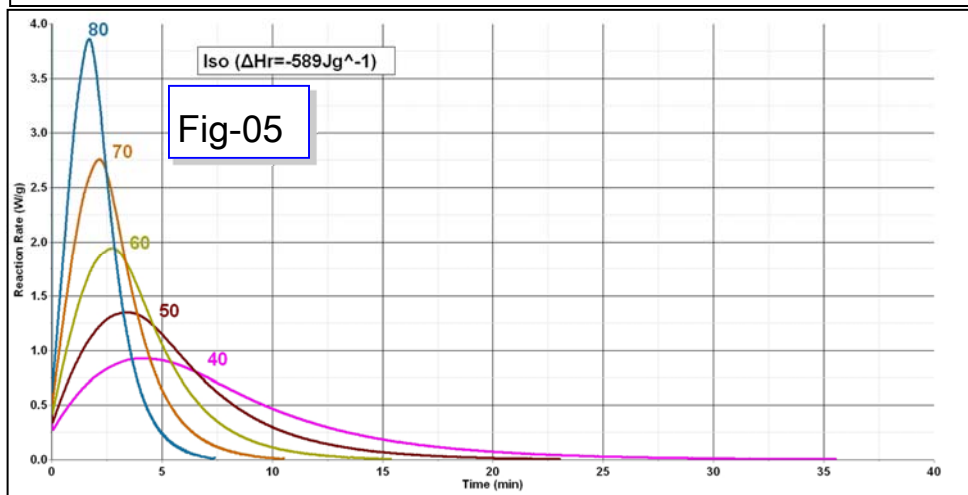
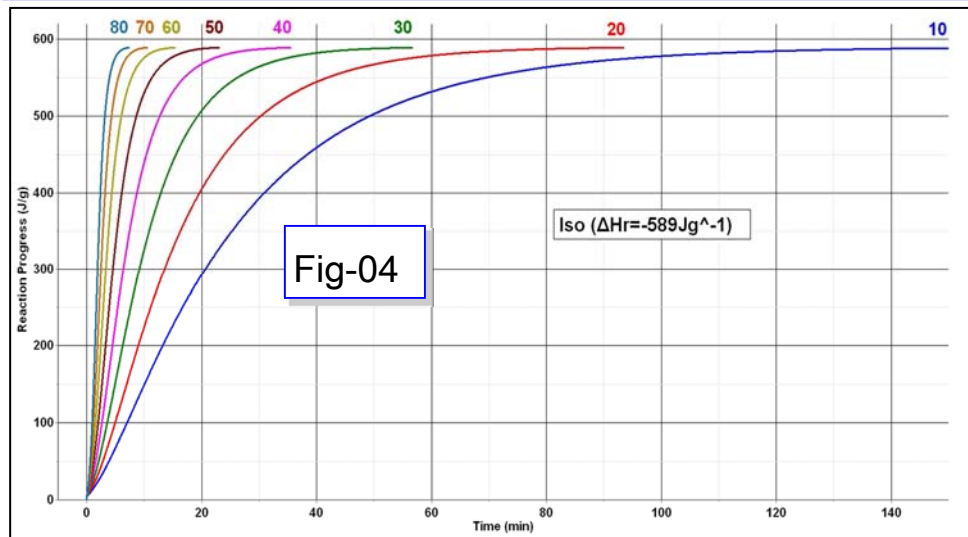
4.5°C, 19.5°C, 40.5°C, 58.3°Cの4水準_等温条件で無水酢酸の水和反応プロセスを測定し、Thermokinetics Differential iso conversional (微分等価法)によりKineticsパラメータを求めました。Fig 03の赤色曲線が活性化エネルギーで反応率0~100%の範囲で20~39kJ/molとなります。

CRCデータはバイアル瓶に試料が注入された時点が反応開始点です。

Thermokinetics_Ver5.2はCRCに特有の反応開始点を定義できるようになりました。

Technical Note テクニカルノート No.AKTS_09/2 20-04-10

Title: 無水酢酸の水和発熱反応をCRCとAKTSソフトウェアで解析する。



Fig_03のKineticsパラメータが算出されると、シミュレーションしたい時間と温度条件を設定すればさまざまな反応プロセスを表示させることが可能です。Fig_04は10~80°C 間を10°C ステップで等温条件で反応率曲線がどのような反応プロセスとなるかを予測したものです。

Fig-05はFig_04の反応率曲線を微分した反応速度曲線です。このCRC試作機はDSCと同様、熱流信号は時定数があります。バイアル瓶ホルダーにビルトインされた校正ヒータと逆フィルター機能により時定数補正が可能です。試料量が水5mLの場合、CRC試作機の時定数は400secです。

Fig_04,05はいずれも時定数補正処理された測定データです。

等温データに変換シミュレーションすると反応がn次式なのか、または誘導時間を持つ加速反応があるかを推定することができます。Fig_05のピークを見ると単純なn次反応ではなさそうです。

Thermokineticsには反応モデル式を設定し温度と時間条件を設定するとその反応プロセスを表示する便利なツールが搭載されています。Fig_06はこのツールを使ってFig_5と同様に40~80°Cまで10°Cステップの等温条件で

Ea : 30kJ/mol

反応次数 : 1次式の反応を表示したものです。

Fig_08では無水酢酸の水和反応について反応モデル式の推定を試みてみます。

AKTS/Thermokineticsはkineticsパラメータを求める“連続データモード”は反応プロセスを予測するには優れた機能です。ただしモデル式をしない手法なので反応モデル式を求めることはできません。一方、反応モデル式を探索する機能の“非連続データモード”がThermokinetics_Version5から強化されました。非連続データとは加速試験データのように等温条件で反応率の変化が数10点、あるいは反応率曲線があれば、反応モデル式を求めることが可能です。連続データモードで反応率曲線を求め、これを非連続データモードで反応モデル式を探索することが可能です。

Technical Note テクニカルノート AKTS_09/3 20-04-10

Title: 無水酢酸の水和発熱反応をCRCとAKTSソフトウェアで解析する。

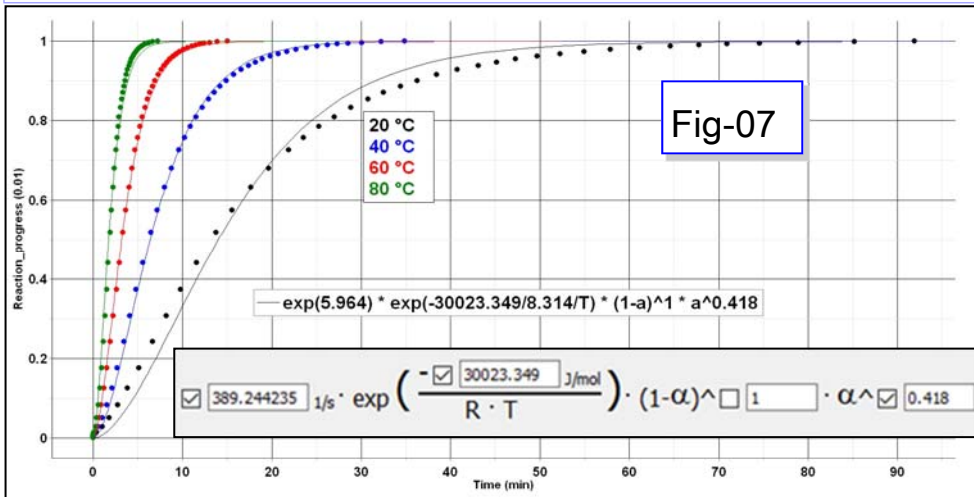


Fig-07

Fig_04の20,40,60,80℃等温条件データを1/50に間引き合計204点に変換します。Fig_07はこのDiscontinuousデータから反応モデル式を特定する機能を使って解析したものです。探索されたBest_modelの反応式は#58 Ea 30.02kJ/mol 反応次数 n1項=1 m1項=0.418 が得られました。wAIC%とwBIC%の評点がいずれも100%に近いので反応モデル式として定義が可能です。

ランク付けNo.1の#58のBest model 下表はランク No.1~No.5までの表示

#	w AIC (%)	w BIC (%)	Nb param	Nb points	Rss	E1 (J/mol)	ln(A1*s) (-)	n1 (-)	m1 (-)	E2 (J/mol)	ln(A2*s) (-)	n2 (-)	m2 (-)
58	97.747	100	3	204	8.216E-2	30023.349	5.964	1*	0.418	-	-	-	-
52	2.251	7.239E-5	7	204	8.176E-2	30054.782	5.934	0.968	0.404	63249.762	2.209	0*	0.583
1	1.758E-3	9.865E-6	5	204	8.957E-2	27272.947	4.034	0*	0*	33870.302	5.857	0*	0*
6	4.335E-30	2.434E-32	5	204	1.633E-1	28698.222	4.402	0*	0*	35412.755	6.999	1*	0*
2	3.327E-30	1.868E-32	5	204	1.637E-1	34249.729	6.568	1*	0*	29253.521	4.603	0*	0*

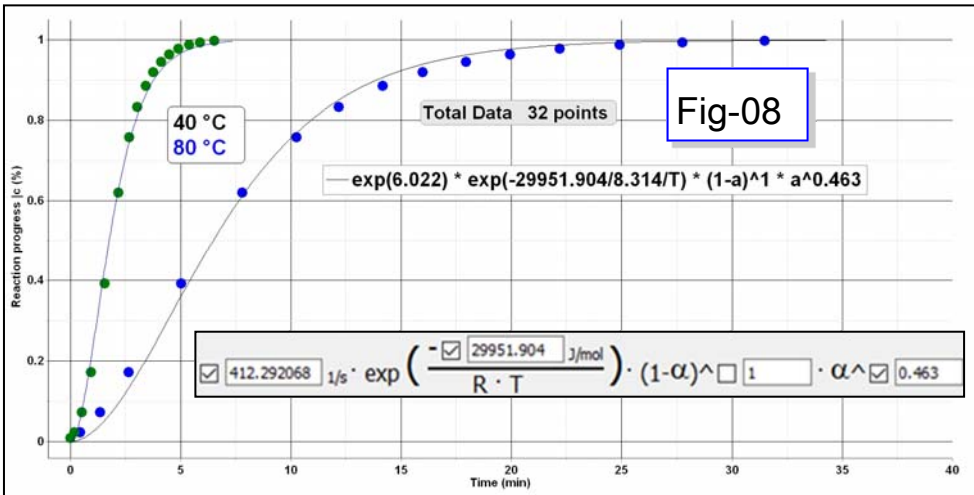


Fig-08

非連続データは加速試験データを使用します。長期間に渡って測定される加速試験データは間歇的に測定されるためデータ数は極めて少ないのが普通です。Fig_08は温度水準を2系統とし、各データを16点に間引きました。この条件で反応モデル式を探索してもFig_07で得られた反応モデル式とほぼ同様の結果が得られます。

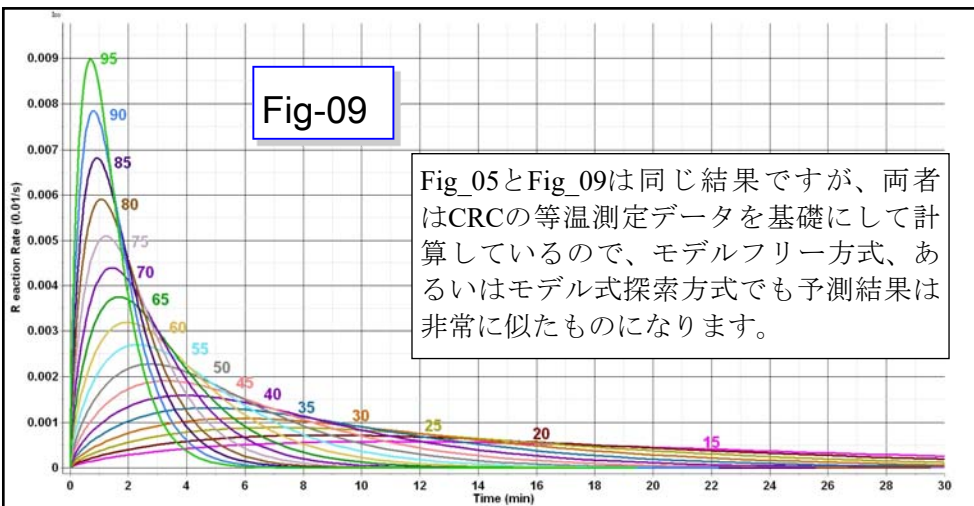


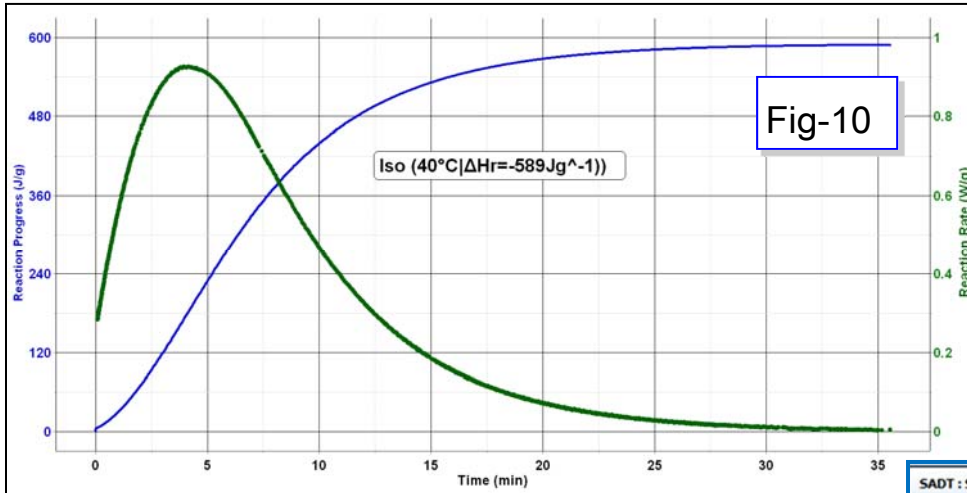
Fig-09

Fig_05とFig_09は同じ結果ですが、両者はCRCの等温測定データを基礎にして計算しているので、モデルフリー方式、あるいはモデル式探索方式でも予測結果は非常に似たものになります。

Fig_08の時間スケールはmin単位ですが、加速試験データではweek単位になるのが普通です。Fig_09は得られた反応モデル式を使って15℃から5℃ステップの等温条件における反応速度を予測したものです。等温条件温度の低下とともに、発熱ピーク位置が右側に移動し、誘導時間があることがわかります。

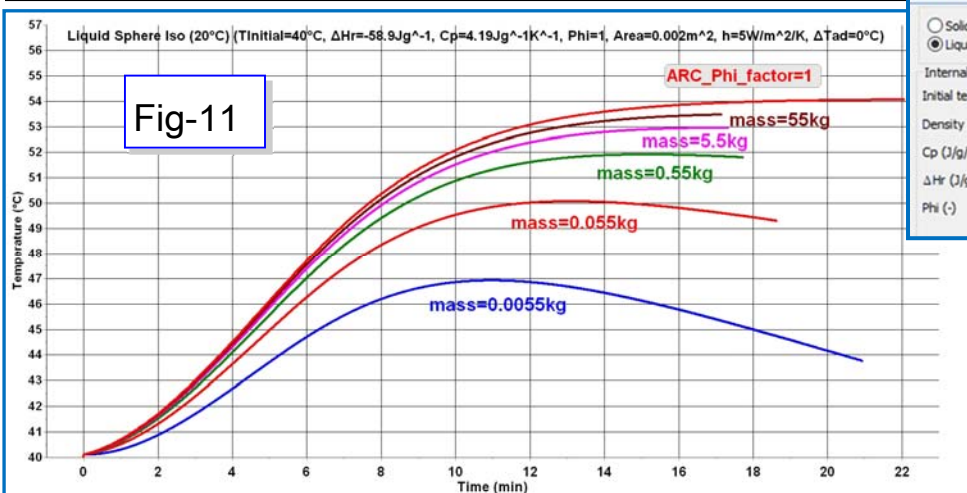
Technical Note テクニカルノート AKTS_09/4 20-04-10

Title: 無水酢酸の水和発熱反応をCRCとAKTSソフトウェアで解析する。



Fig_10は発熱反応による熱が系外にすべて排熱される場合のシミュレーションです。DSCやCRCのmgやgスケールによる測定に相当します。40°C等温条件で10%濃度の無水酢酸の水和反応は35minで終了します。

Fig_02に示すようにバイアル瓶内部の温度は1.25°C状態のち、反応終了点では元の状態に戻ります。



SADT : Self Accelerating Decomposition Temperature

Solid Liquid

Sphere Cylinder Box Multilayer

Internal properties

Initial temp (°C) 40

Density (kg/m³) 1000

Cp (J/g/K) 4.19

ΔHr (J/g) -58.9

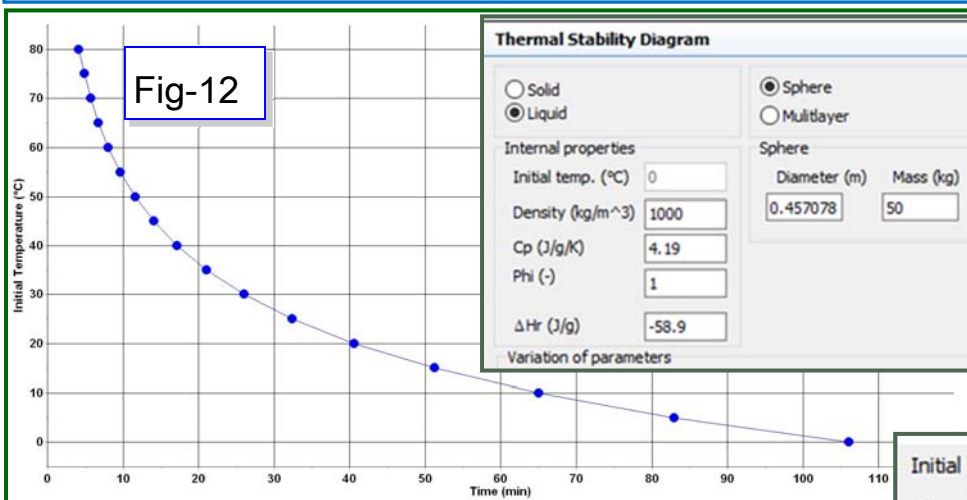
Phi (-) 1

Sphere

Diameter (m)	Mass (kg)
0.0055	0.0055
0.055	0.55
0.55	5.5
5.5	55

Thermal_SafetyのSADT解析機能を使って測定試料温度がどのように変化するかを予測しました。

無水酢酸10%_水90%の水和反応で試料量が5.5g, 55g, 550g, 5,500gの温度上昇は上に示す条件設定により解析します。なお試料の形状は球体と仮定し、反応開始温度40°C、環境温度40°Cの無風条件 Cpは4.19J/gK、比重1.000としました。計算開始から数分後にFig_11が表示されます。完全断熱条件 φ=1のARCデータも重ね書きしています。



Thermal Stability Diagram

Solid Liquid

Sphere Multilayer

Internal properties

Initial temp. (°C) 0

Density (kg/m³) 1000

Cp (J/g/K) 4.19

Phi (-) 1

ΔHr (J/g) -58.9

Variation of parameters

Sphere

Diameter (m)	Mass (kg)
0.457078	50

Fig_12は同じくSADT機能のThermal_Stability_Diagram解析により50kgの水溶媒と5kgの無水酢酸を環境温度0°C一定で反応液温度を0~80°Cまで5°Cステップで変化させた場合の反応終了までの所要時間を求めています。0°Cでは反応終了所要時間が106min、40°Cは17min、80°Cでは4minとなっています。CRCで3個の測定データからKineticsパラメータを求めればこのような予測が可能になります。

Initial temperature

From 0 (°C)

To 80 (°C)

Additional step = + 5 (°C)

Multiplicative step = * 10

OK