

## Technical Note テクニカルノート No. AKTS\_11/1 20-05-09

Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をピーク分離して解析する。

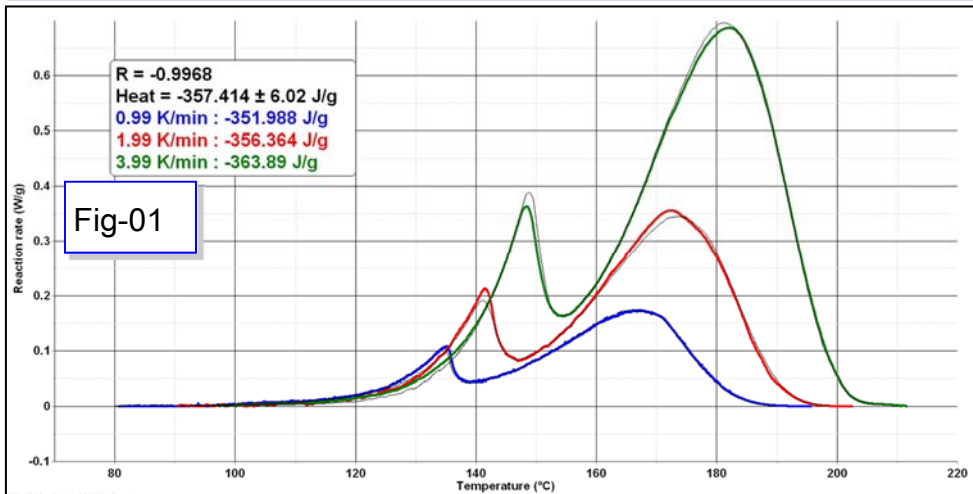
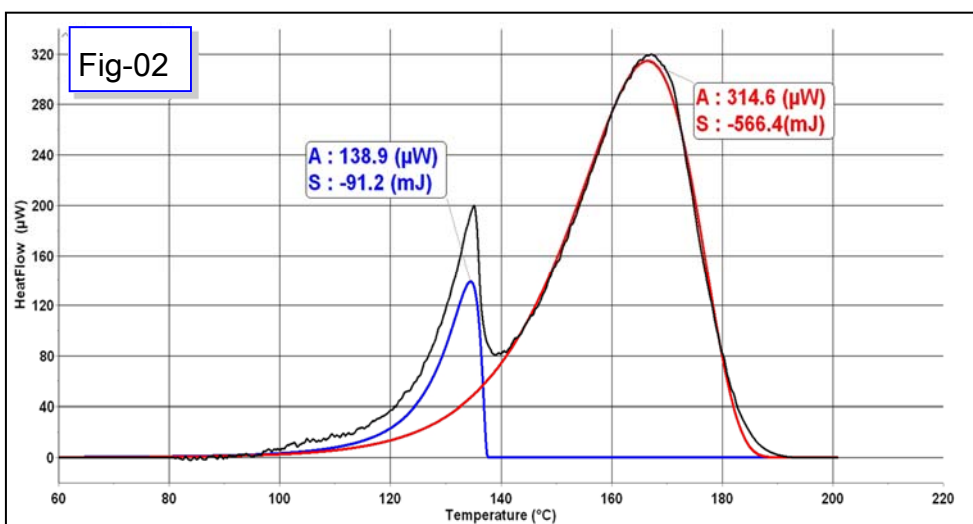


Fig-01はDTBP/Toluene20%をSUS316 耐圧容器 5MPa 1.2mLに約1.00g 充填し、昇温速度 1, 2, 4 K/minの測定データです。2つの反応からなる反応で1st\_peakと2nd\_peakがあります。

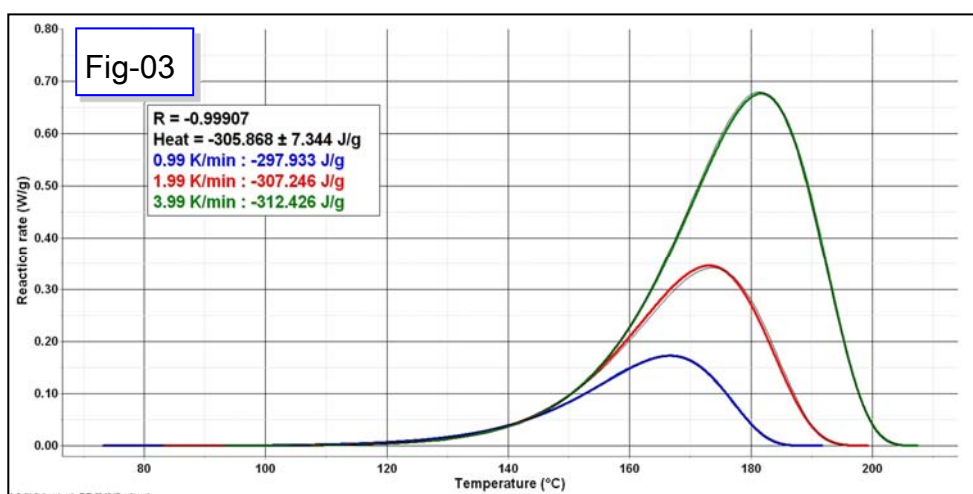
Fig\_02は Fig\_01の1K/min測定データをThermokineticsのピーク分離機能による解析結果です。これによれば1st\_peakと2nd\_peakの発熱量の比は91.2mJ : 566.4mJで、1st\_peakは総発熱量の13.9%となっています。



ピーク分離機能は曲線近似計算ですが、波形を2個の波形に分離するとき2つのピークの和が元のピークとの残差が最も低くなるように計算しています。計算処理にどのような反応モデルか?というアルゴリズムは一切ありません。Fig\_13で後述する反応モデルを予測する曲線近似計算とは全く異なっています。

このテクニカルノートではピーク分離した1st\_peakと2nd\_peakから得られる各々の微分等価法によるEaなどkineticsパラメータ、あるいはModel Fittingで得られた各々の反応モデル式を比較することを目的とします。

Fig\_03は2nd\_peakの1,2,4K/minデータをピーク積分した状態で解析精度を示すR平均相関係数は-0.9991となっています。



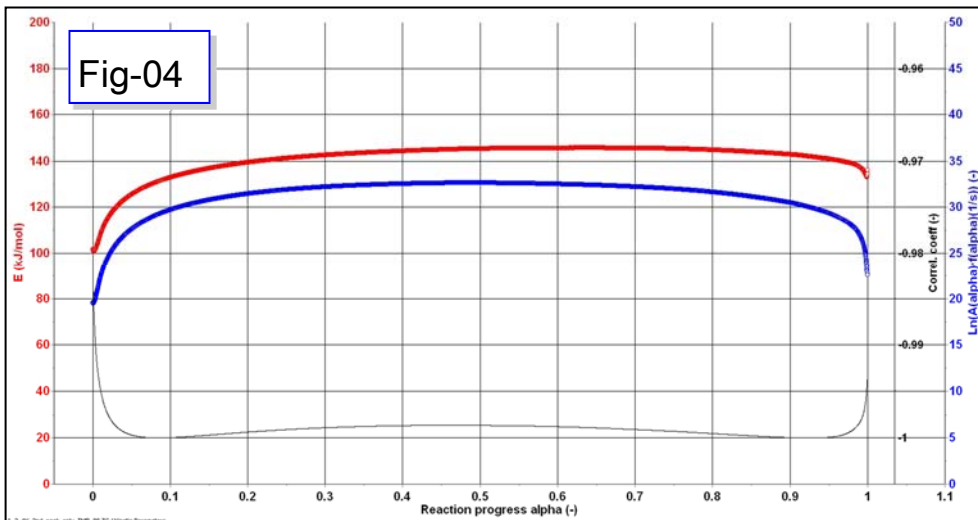
微分等価法は反応モデルに縛られず反応予測が可能な解析手法です。反応率を0.01%刻みで得られたKineticsパラメータにより反応予測する高い精度が特長です。反応予測する場合、ピーク分離して個別に各々のピークを解析する必要はありません。ただし反応モデル式がどうなっているかは不明です。ピーク分離して個別に反応モデル式を探索する方が精度が高くなる事例を紹介します。



# Technical Note テクニカルノート AKTS\_No.11/2 20-05-09

**Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をピーク分離して解析する。**

Fig\_04 : 2ndピークから得られたKinetics\_parameter



Fig\_04は2nd\_peakデータのみに得られた反応率0から100%( $\alpha=1$ )までのkinetics\_parameter変化を示します。

Fig\_05はピーク分離ナシのGlobal\_peakから得られたKinetics\_parameterです。

Fig\_05青色破線枠がFig\_04に相当し, $E_a$ は約145kJ/molです。

Fig\_06赤破線枠は1st\_peakのみで得られたkinetics parameterです。

$E_a$ は145kJ/mol~120kJ/molですが反応率 $\alpha=0.9$ 以降は急激に $E_a$ 値が低下します。

なお1st\_peakの解析詳細についてはテクニカルノートAKTS\_No.12に示します。

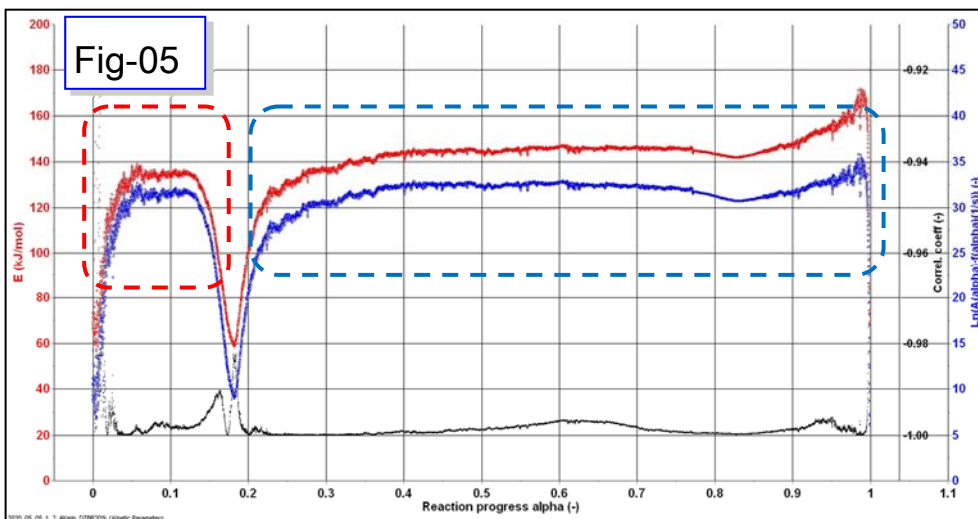
モデルフリーの微分等価法では活性化エネルギー $E_a$ 値は連続に変化する量です。

当然の帰着ですが、Fig\_04とFig\_06の結果をつなぎ合わせるとGlobal\_peakから得られたFig\_05の結果とほぼ一致しています。

表\_1

反応	$E_a$	Ratio
1st_peak	137kJ/mol	
2nd_peak	144kJ/mol	0.77
	119kJ/mol	0.23

Fig\_10 : ピーク分離なしGroval\_peakから得られたKinetics\_parameter



Fig\_10 : 1stピークから得られたKinetics\_parameter

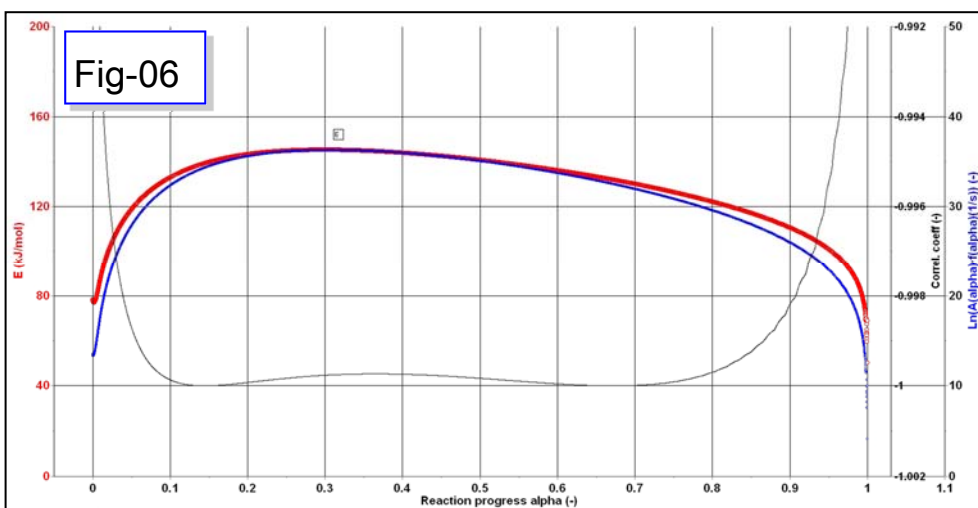


表1は1st\_peakと2nd\_peakの各々を反応モデル探索して得られた反応モデルの $E_a$ 項のみを比較したものです。

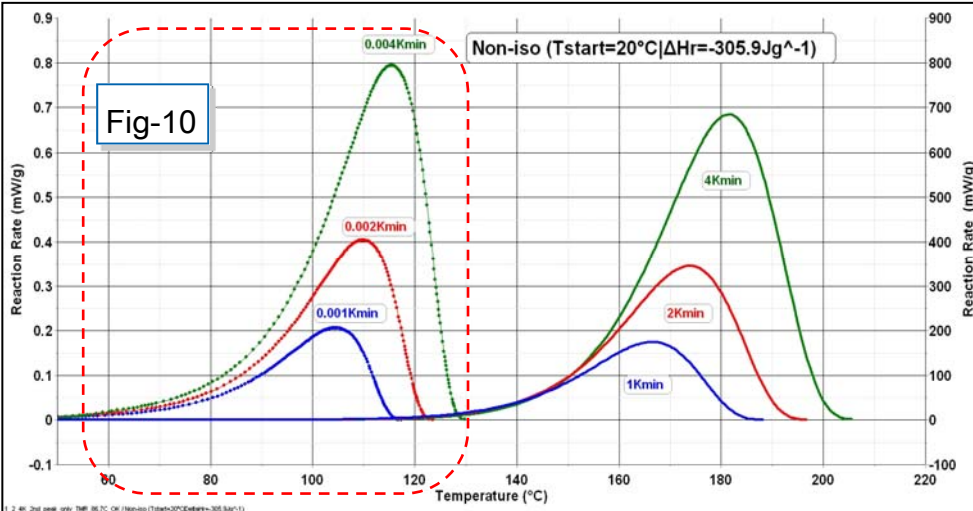
Fig\_04の2nd\_peakの $E_a$ は変化が少なく、1個の反応式で表現されるように思えますが、2nd\_peakの曲線近似Moderl\_Fittingでは2個の反応モデル式の組み合わせがベストフィットしました。



# Technical Note テクニカルノート No. AKTS\_11/3 20-05-09

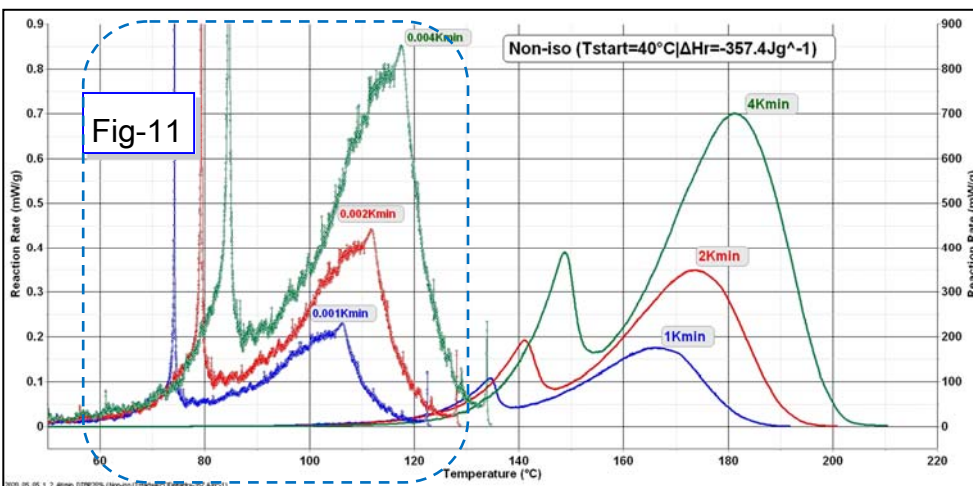
**Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をピーク分離して解析する。**

Fig\_10 : 2ndピークのみから得られたKinetics\_parameterによる反応予測



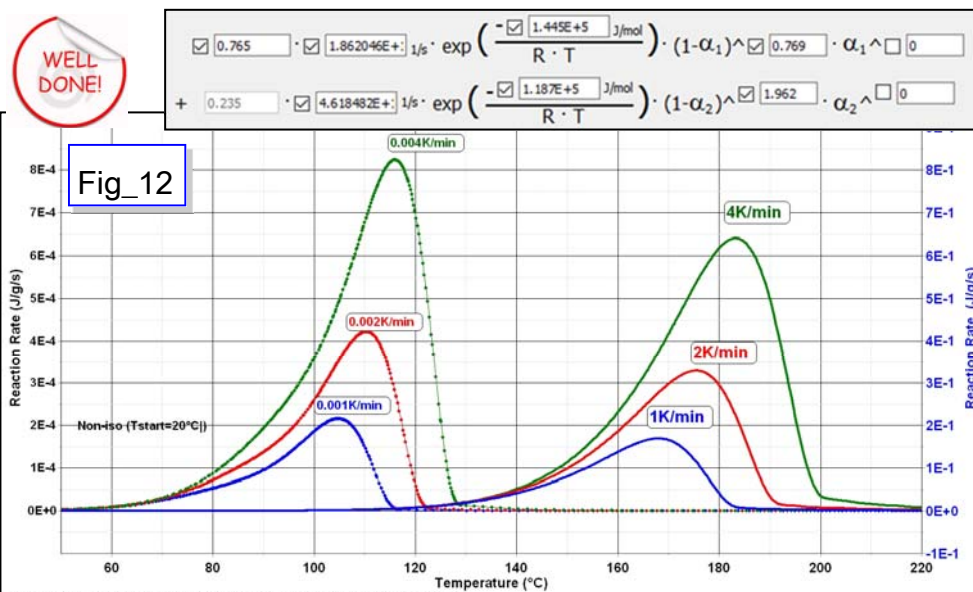
Fig\_10は反応ピークのそれぞれをピーク分離後、2ndピークを微分等価法で反応予測したものです。ピーク分離すると各ピークは数式で表現される関数となり、そのピークにはノイズが含まれなくなります。0.001K/min~0.004K/minの赤破線枠の予測データはFig\_11の実測データから直接、微分等価法で解析した青色破線枠2ndピークの予測結果と非常に良く一致しています。

Fig\_11 : グローバルピークから得られたKinetics\_parameterによる反応予測



Fig\_11の解析結果はピーク分離することはないでグローバルピークを一括して解析したものです。このような解析が微分等価法ではむしろ一般的です。

Fig\_12 : 2ndピークのみModel\_Fittingで得られた反応式による反応予測



Fig\_10とFig\_11の熱流感受度は0.001K/min~0.004K/minの場合、1W/gスケールであり右側1, 2, 4K/minのスケールは1000W/gです。昇温速度が1/1000になると発熱速度も約1/1000になります。

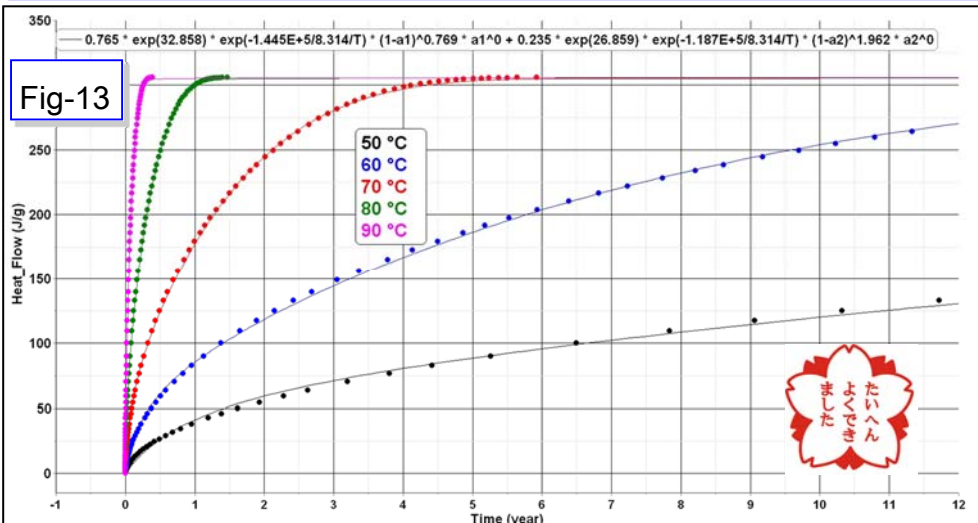
Fig\_12の化学反応式はReaction1とReaction2を加算したものになっています。Reaction1のEa 145kJ/mol Reaction2のEa 118kJ/mol

Fig\_05\_kinetics\_parameterと比較すると反応率0.2まで100~120kJ/mol、それ以降は140~145kJ/molとなっており、2つの反応式としてModel\_Fitting計算した方が良いと判断できます。

Fig\_10とFig\_12の予測結果が良く一致した理由はピーク分離した2ndピークが予測される化学反応モデル式の曲線近似にうまくフィットしたからです。

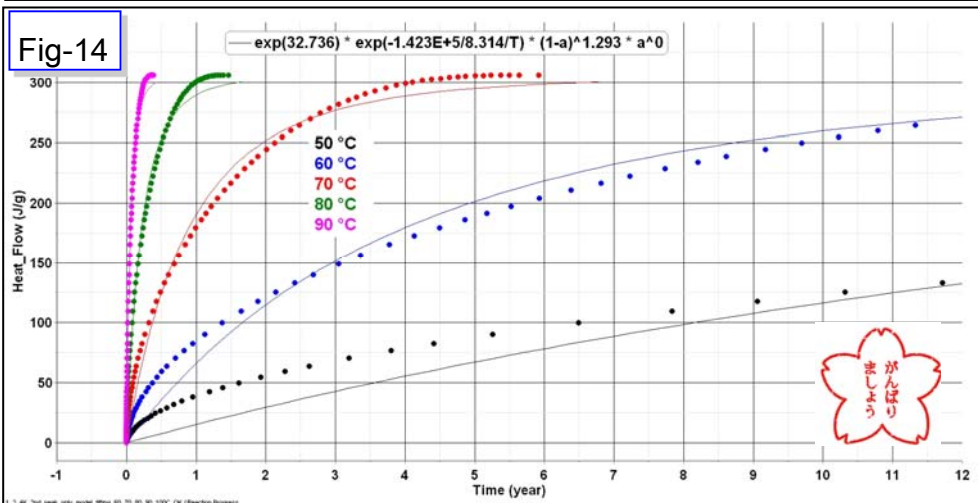
# Technical Note テクニカルノート No. AKTS\_11/4 20-05-09

Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をピーク分離して解析する。

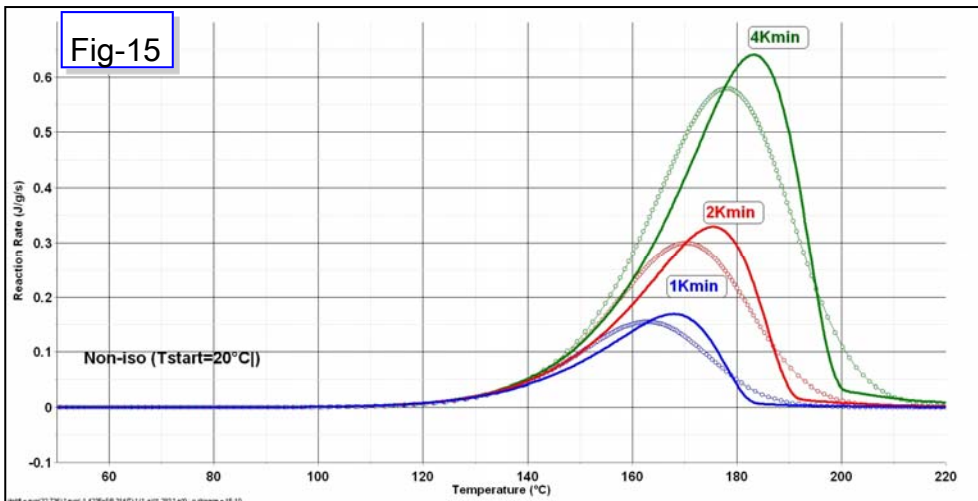


$$0.765 \cdot \exp(32.858) \cdot \exp(-1.445E+5/8.314/T) \cdot (1-a_1)^{0.769} \cdot a_1^{1.0} + 0.235 \cdot \exp(26.859) \cdot \exp(-1.187E+5/8.314/T) \cdot (1-a_2)^{1.962} \cdot a_2^{0.0}$$

$$+ 0.235 \cdot \exp(4.618482E+) \cdot \exp(-1.187E+5/R \cdot T) \cdot (1-\alpha_2)^{1.962} \cdot \alpha_2^{0.0}$$



Fig\_15 : Fig\_13とFig\_14で得られた反応モデルによる1,2,4K/minの予測



反応モデル式を推定計算する場合、  
反応式=反応式1のみ  
反応式=反応式1+反応式2  
の2つ選択肢があります。

Fig\_13のModel\_fittingは Reaction1+Reaction2 を選択自動計算してNo.1に探索された反応式と曲線近似のフィットの度合いを示しています。

Fig\_14のModel\_fittingは Reaction\_1\_onlyを選択して自動計算してNo.1に探索された反応式と曲線近似のフィット度合いを示しています。

当初は2nd\_peakは反応式1のみで満足できる反応モデル式が得られると常識的に判断しました。

しかし得られた反応モデル式を使って、実測データの1,2,4K/minと比較すると Fig\_15に示すように悪くはないが予測曲線(破線データ)と実測データ(実線データ)が一致しません。

Reaction1+Reaction2 モデルで再計算してFig\_13の反応モデル式が得られました。

この反応モデル式で実測データと比較すると予測データはほぼ完全に一致しました。

このようにFig\_13とFig\_14ではどちらが正しいかは実際に反応モデル式を使って予測した曲線を比較することで判断ができます。

なおModel\_Fitting計算時間は数10分間必要ですが、最初からReaction1+Reaction2を選択して計算すれば Reaction1\_onlyを含めて順位付けされて反応モデル式が探索されます。