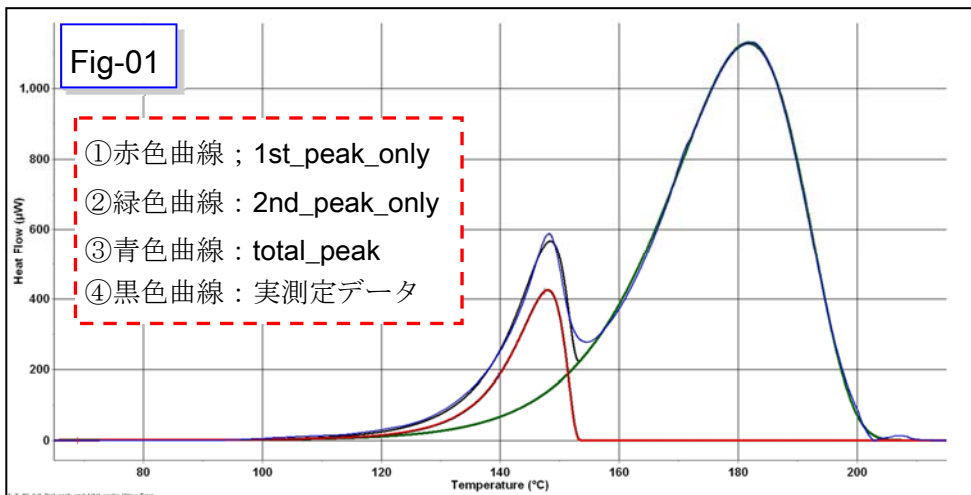


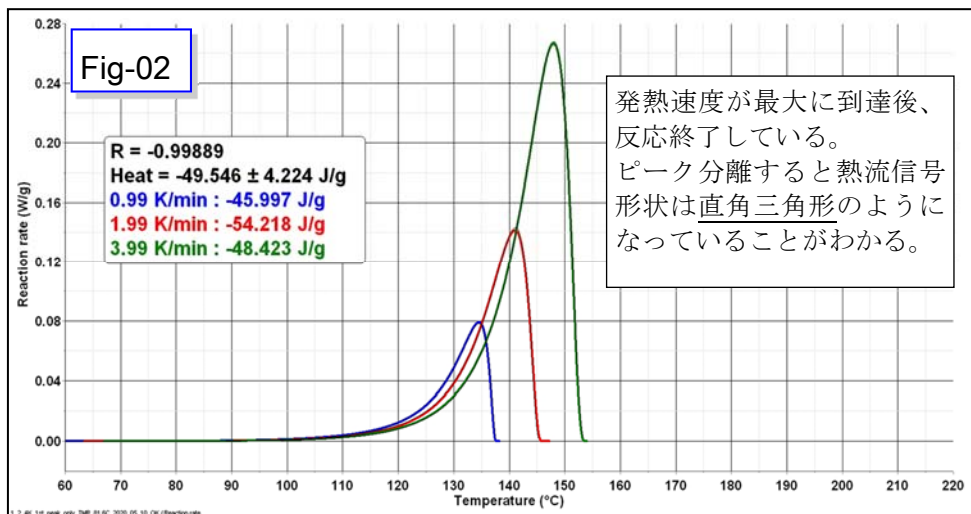
## Technical Note テクニカルノート No. AKTS\_12/1 20-05-11

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

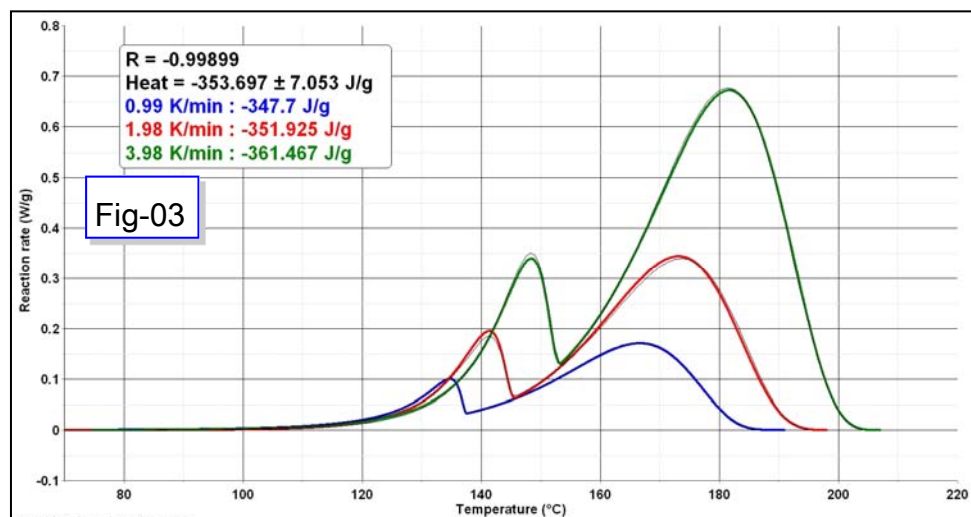
Fig\_01: DTBP20%/トルエン空気雰囲気での2つの発熱ピークをピーク分離する



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\_Thermokinetics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る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、反応率曲線による解析になります。

このノートでは

① 1st\_peak および

③ total\_peak

の解析結果を紹介します。

なお本事例は④生データと

③total\_peakの違いはなく

良く一致しています。

そうなる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。

今回の解析条件は

1) 単一物質

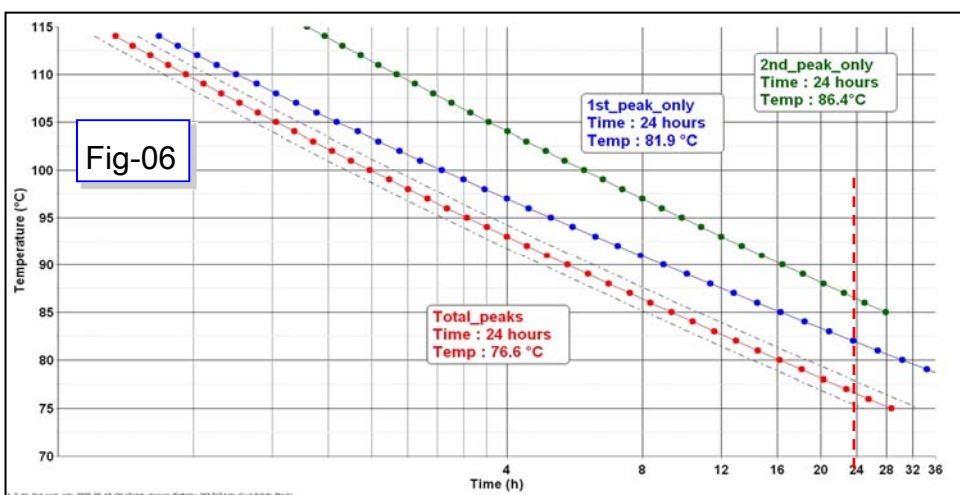
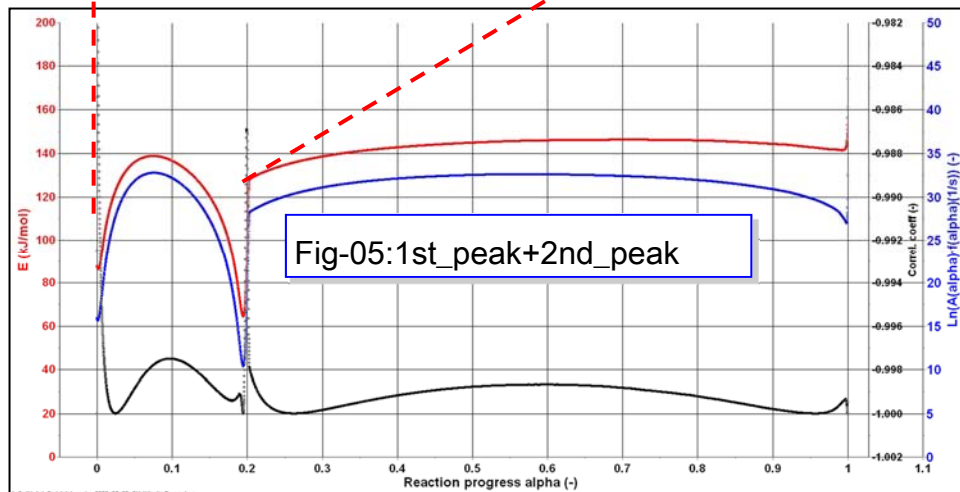
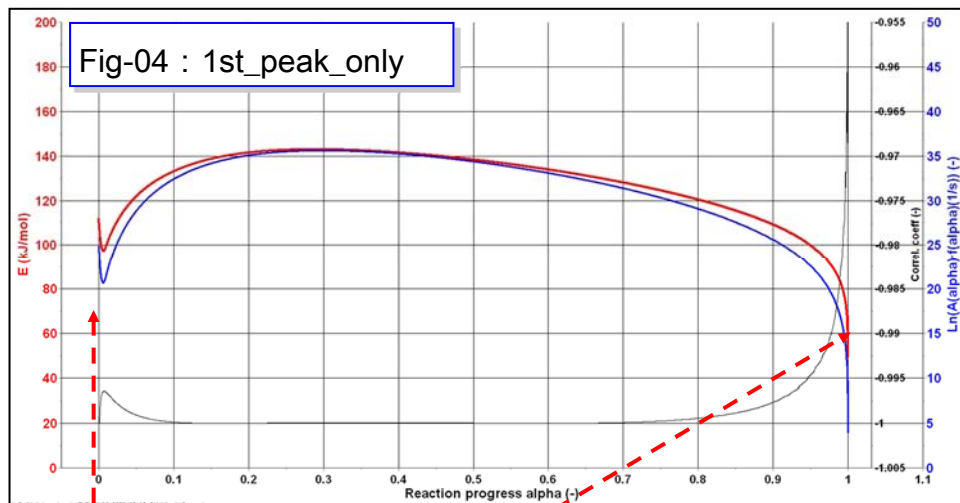
2) ピーク数が2個

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\_12/2 20-05-11

## 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がFig\_05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でTotal\_peakのTMR値と1st\_peakのTMR値が一致するようには思われませんが、そうならず、更に5.3°C低い危険サイドにシフトしています。

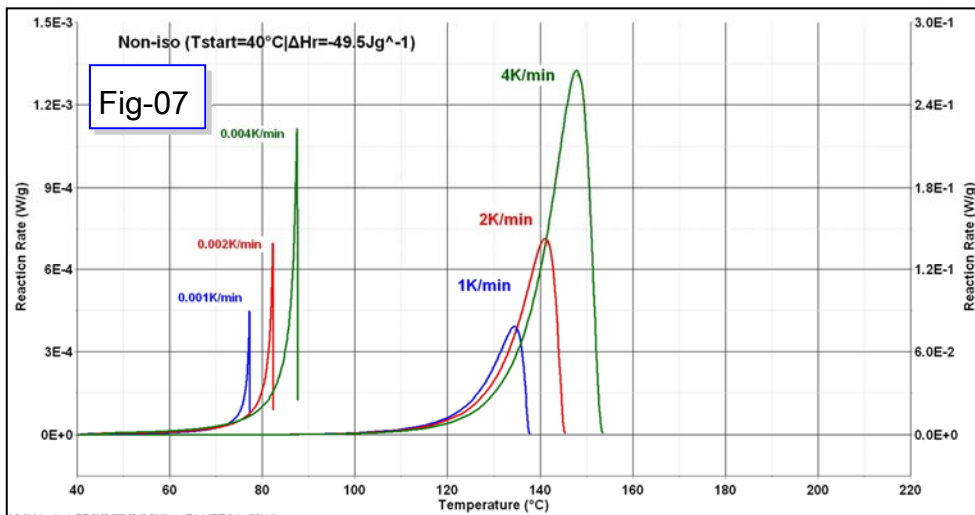


ピーク分離しない実測データと2nd\_peakのみで解析した等温条件の反応率曲線からそれぞれ反応モデル式を探索しました。  
“テクニカルノートNo.AKTS\_10”をご覧ください。

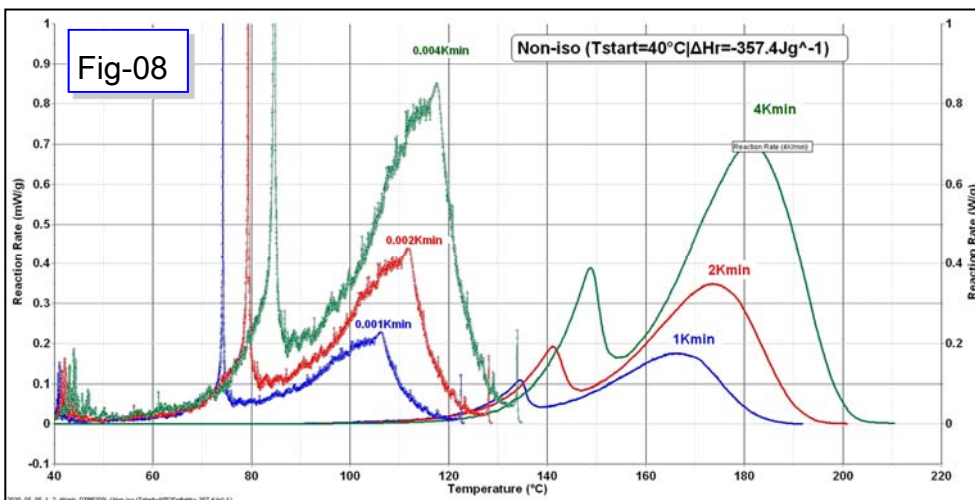
# Technical Note テクニカルノート No. AKTS\_12/3 20-05-11

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

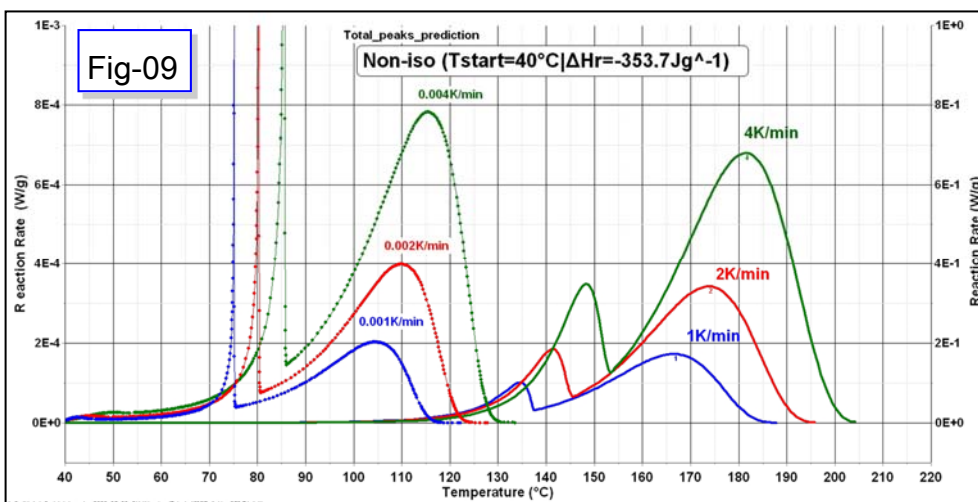
Fig\_07:1st\_peakのみで得られた解析結果から0.001K/minデータを予測する。



Fig\_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。



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。



Fig\_07は1st\_peakから得られたkineticsパラメータによる昇温速度0.01~4K/minの反応予測です。

Fig\_09 は1st\_peakと2nd\_peakの和 total\_peakの予測データです。

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。

このこと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。

逆に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。

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。

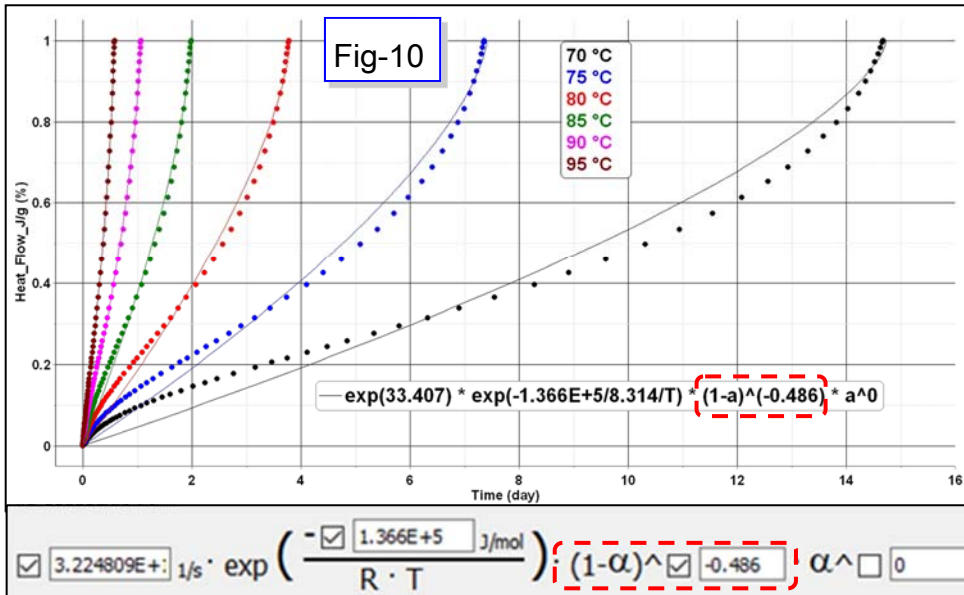
とくに1st\_peakデータのように例外的なデータではピーク分離しないと、曲線近似計算の精度が確保できません。

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\_12/1 20-05-11

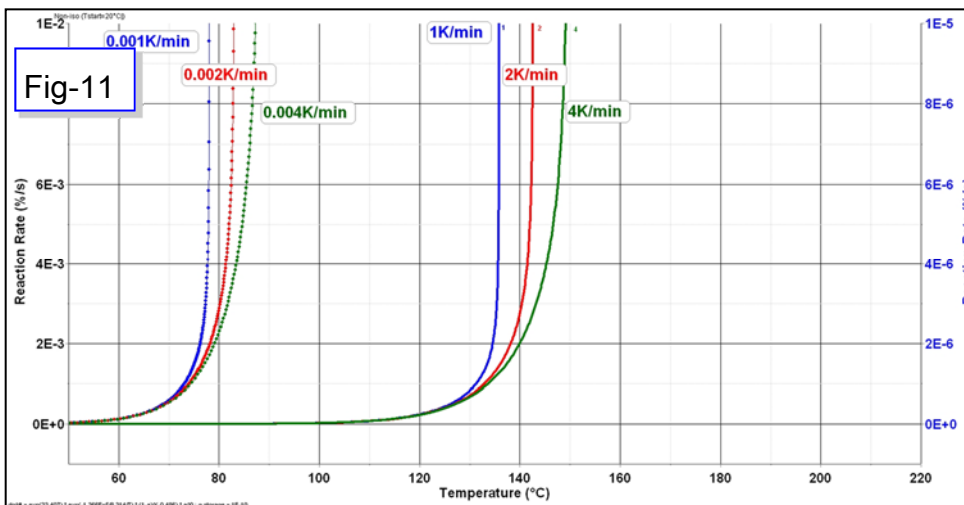
Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をモデルフィッティング解析する。



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、曲線近似しました。自動計算ですがこの事例では初期値0、最終値が1.0 (49.5J/g)と定義できるので計算精度が良くなります。得られた反応モデルは  
Ea : 137kJ/mol  
反応次数 : 負の-0.486



Fig\_11:



Fig\_11は0.001~4Kmin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て反応終了ということになります。  
表\_1にピーク分離することの利点は何か?をまとめました。

表_1	微分等価法	予測データ	曲線近似_model_fittingで得られたReaction_Formula
	TMR24値	0.001 ~4 K/min	
1st_peak_only	81.9 °C	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	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	1st_peak の 反応モデル式はNG、2nd_peakの反応モデル式は妥当
実測データ	74.9 °C	適	1st_peak の 反応モデル式はNG、2nd_peakの反応モデル式は妥当