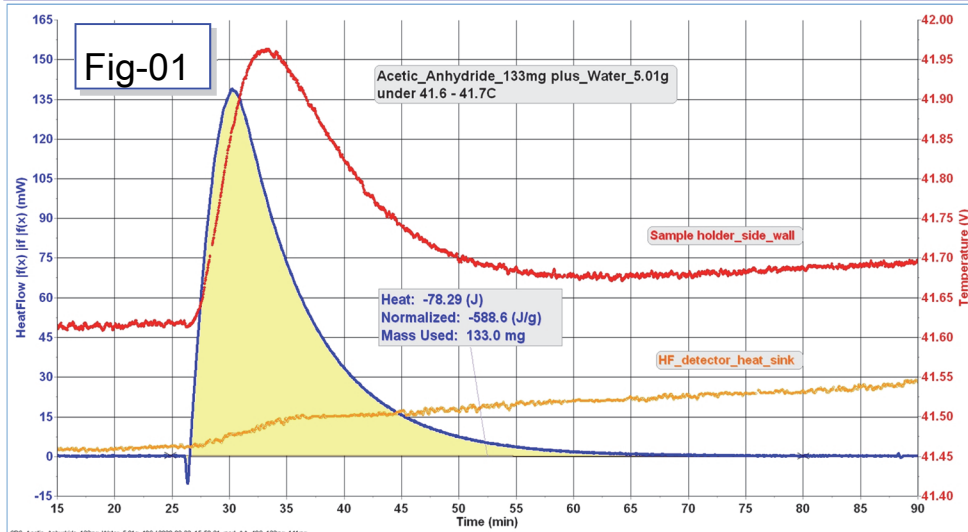


## Technical Note テクニカルノート No.AKTS\_09R/1 2023-06-20

## 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(PalCRC)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。無水酢酸の注入後、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となりました。

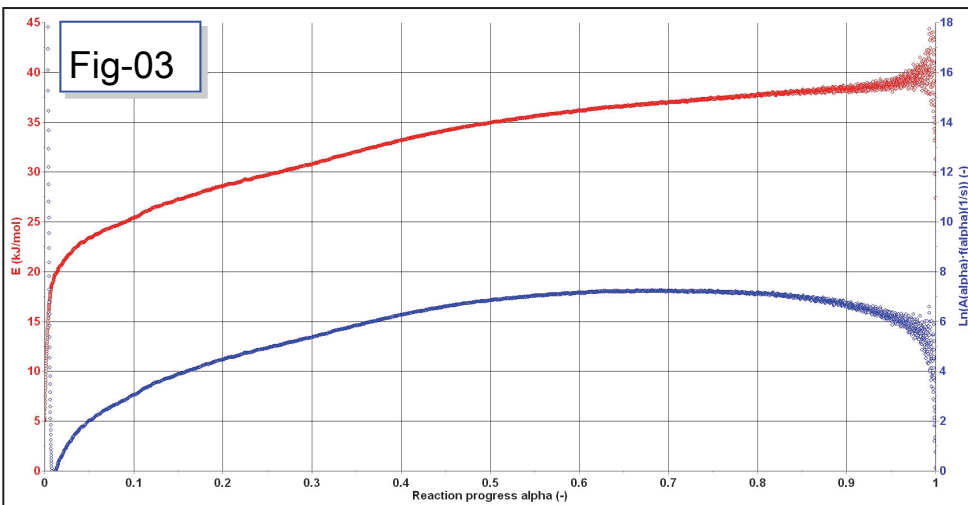
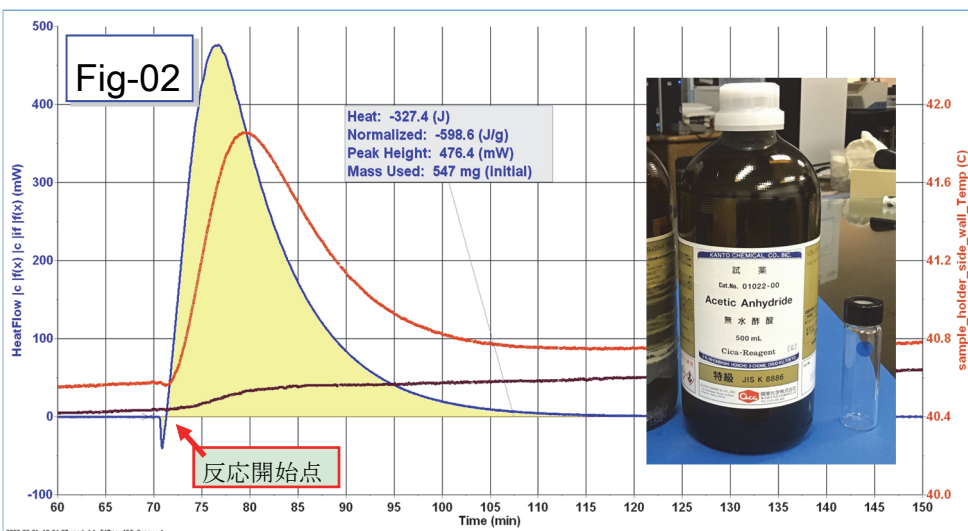
Fig\_02は同じく無水酢酸を547mg注入した場合の発熱プロセスです。総発熱量は598.6J/g、最大温度上昇幅は1.25°Cとなりました。

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ることがわかります。

4.5°C, 19.5°C, 40.5°C, 58.3°Cの4水準の等温条件で無水酢酸の水和反応プロセスを測定しました。AKTS\_TKソフトウェアはDifferential iso convertional (微分等価法)によりKineticsパラメータが得られます。

Fig\_03の赤色曲線は反応率0~100%の範囲における活性化エネルギーで20~39kJ/molとなっています。



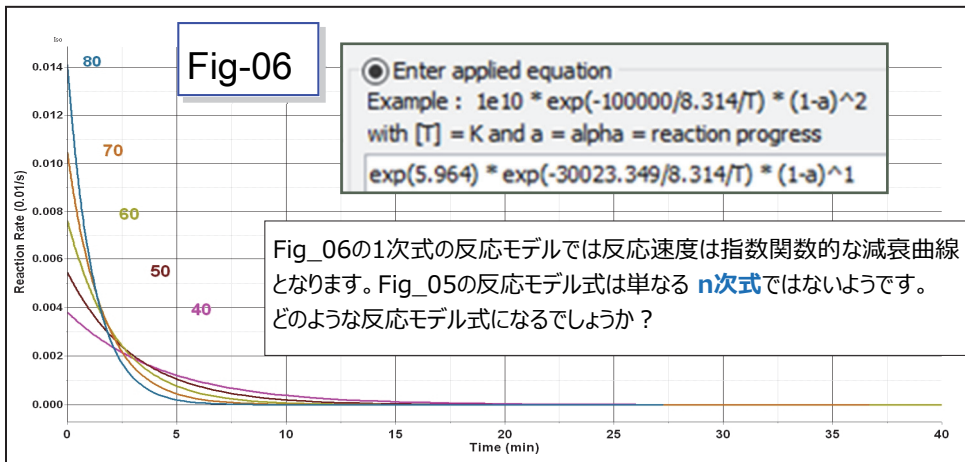
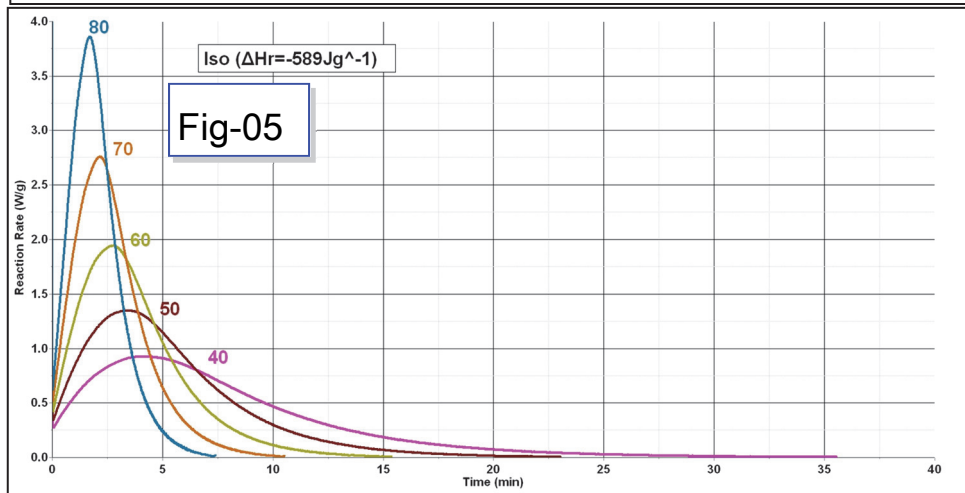
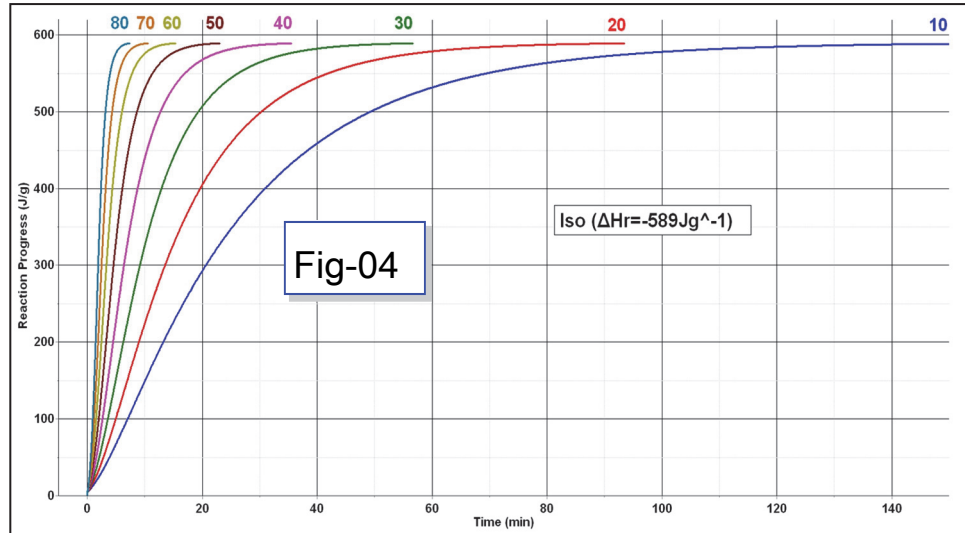
小型反応熱量計のCRCデータはバイアル瓶に試料が注入された時点が反応開始点です。AKTS\_TK\_Ver5.2以降はCRCに特有の反応開始点を自動的に定義します。

Palmetrics

〒357-0038 埼玉県飯能市仲町27-20 ガイドウ交栄ビル 202  
電話 04-2941-3090 FAX 04-2941-3095

## Technical Note テクニカルノート No.AKTS\_09R/3 2023-06-20

## 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℃間を10℃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℃まで10℃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/TKソフトウェアはkineticsパラメータを求める機能は反応プロセスを予測するには優れた機能です。ただしTKソフトはフリーモデル手法なのでさまざまな条件における反応予測することは得意ですが、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AKTS\_TKsdソフトウェアは“非連続データモード”が強化されました。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。AKTS\_TKソフトウェアで反応率曲線を求め、これを使って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 No.AKTS\_09R/3 2023-06-20

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。

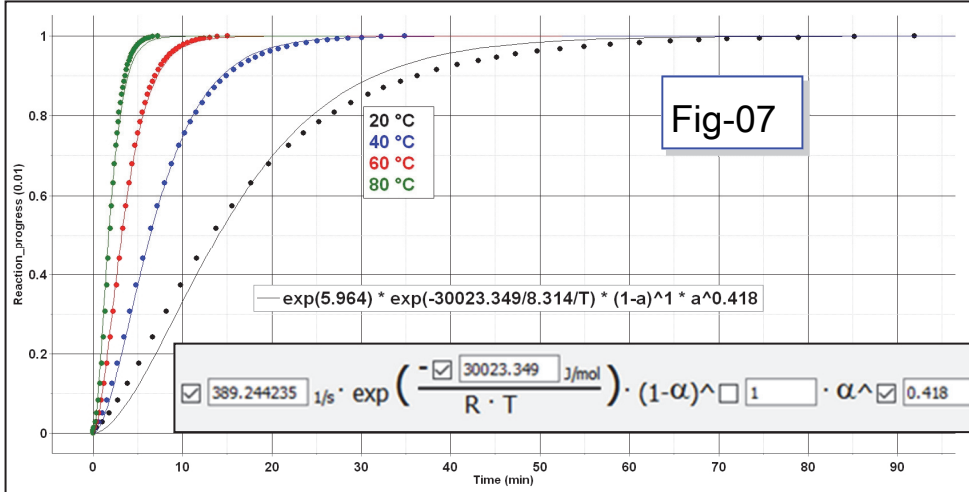


Fig-07

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“TKsd”の間引きされた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の信頼性は高いと云えます。

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 *

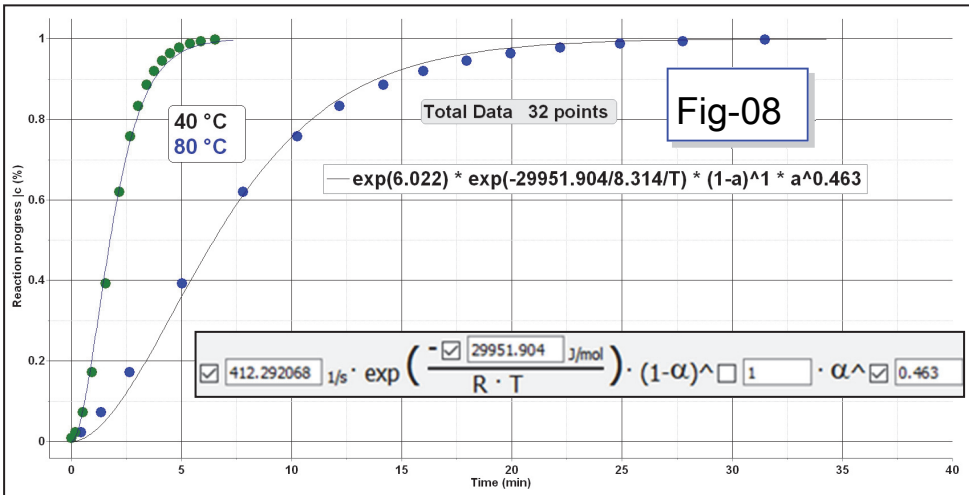


Fig-08

非連続データの代表的なものは加速試験データです。長期間に渡って測定される加速試験データは数時間毎、あるいは数日毎の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するとFig\_07で得られた反応モデル式とほぼ同様の結果とります。

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ており、誘導時間があることがわかります。

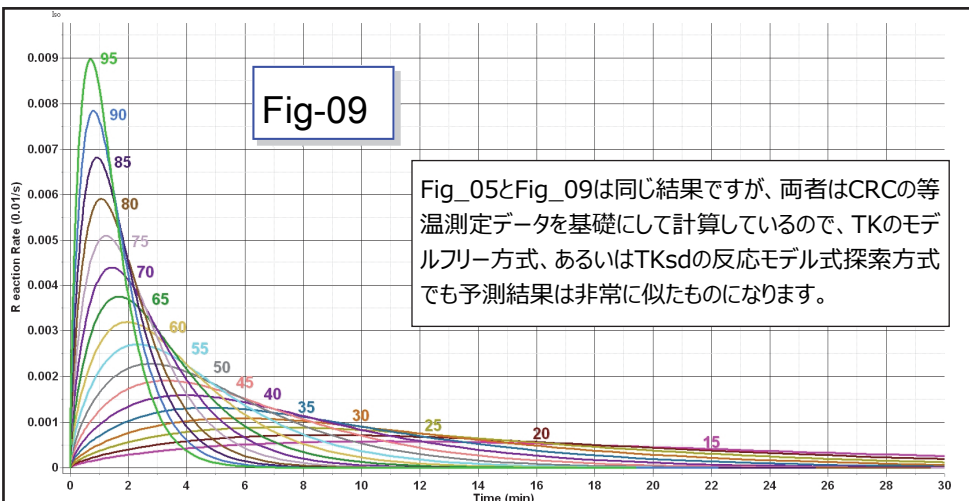
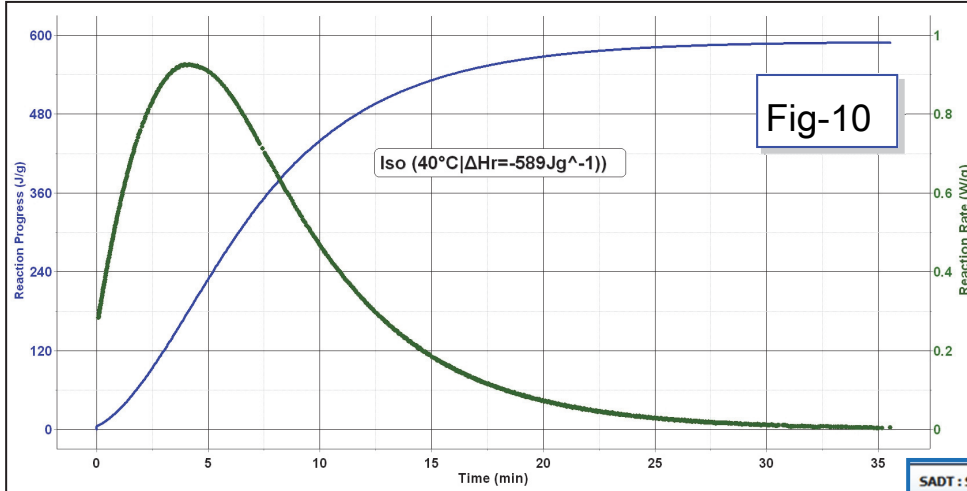


Fig-09

Fig\_05とFig\_09は同じ結果ですが、両者はCRCの等温測定データに基づいて計算しているため、TKのモデルフリー方式、あるいはTKsdの反応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。

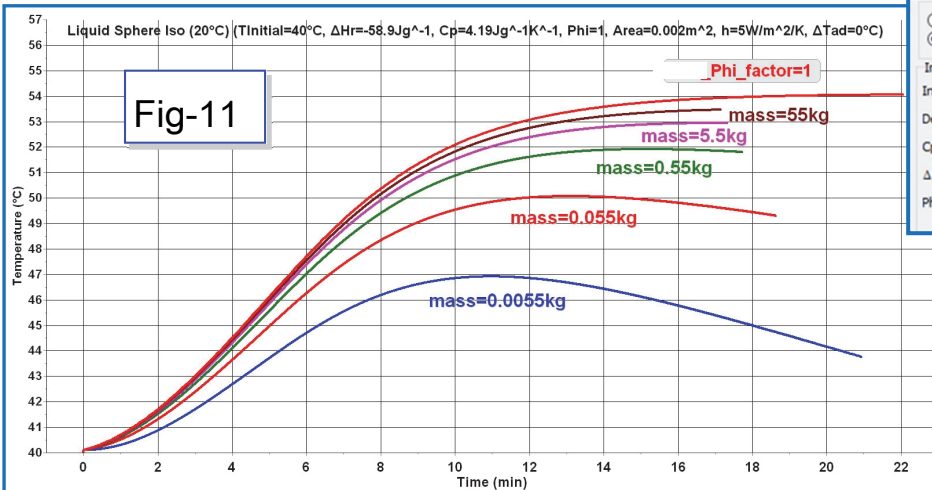
Technical Note テクニカルノート No.AKTS\_09R/4 2023-06-20

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SuperCRC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状したのち、反応終了点では元の温度に戻ります。



SADT : Self Accelerating Decomposition Temperature

Solid  Liquid

Sphere  Cylinder  Box  Multilayer

Internal properties

Initial temp (°C) 40

Density (kg/m<sup>3</sup>) 1000

Cp (J/g/K) 4.19

ΔHr (J/g) -58.9

Phi (-) 1

Sphere

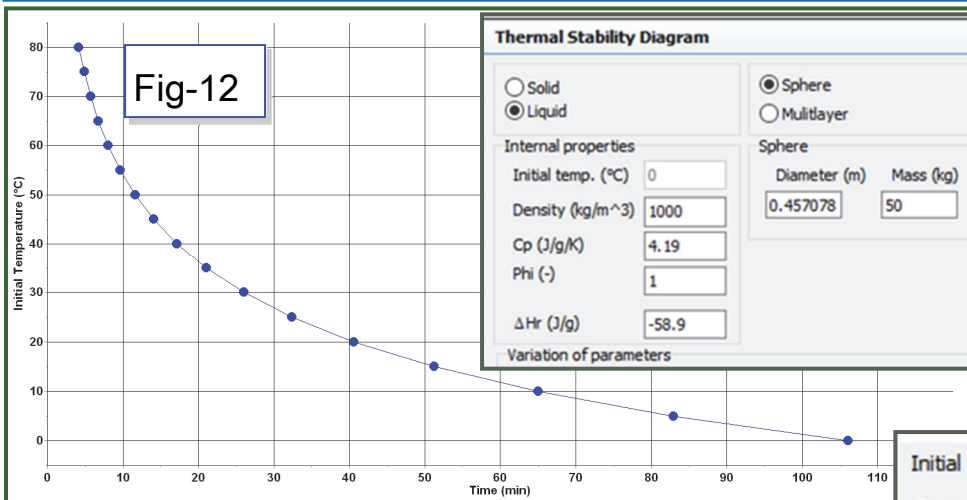
Diameter (m)	Mass (kg)
0.0055	0.0055
0.055	0.55
0.55	5.5
5.5	55

AKTS\_TS(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%と水90%の水和反応で試料量が5.5g, 55g, 550g, 5,500gの場合の温度上昇を求めるには上記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の無風状態とし比熱Cpは4.19J/gK、比重1.0とします。計算開始から数分後にFig\_11が表示されます。

Φ = 1とは収納容器の熱容量には依存しない場合を意味します。



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。

SuperCRCなどの小型反応熱量計により等温条件3水準の測定データから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