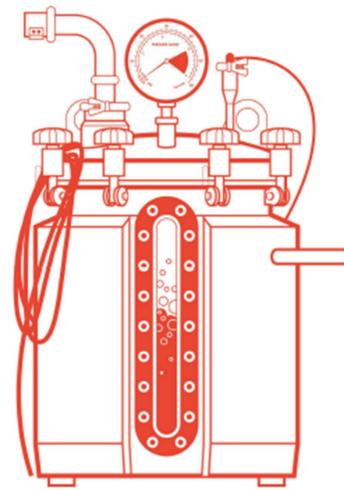


Bestimmung von Zersetzungskinetiken aus dynamischen Thermogrammen mittels eines Convolutional Neural Networks

Dario Mensing

Bachelor-Thesis, Studienrichtung Chemie- und Bioprozesstechnik

Auftraggeber: Kai Wegmann, F. Hoffmann-La Roche Ltd.
Experte: Dr. Marcello Bosco, F. Hoffmann-La Roche Ltd.
Verantwortlicher: Prof. Dr. Andreas Zogg, FHNW



Einleitung

Um selbstreaktive Substanzen transportieren zu können muss eine sichere Transporttemperatur bestimmt werden. Als kritische Substanzen gelten Chemikalien mit einer Transporttemperatur unter 75 °C [1]. Die bestehenden Testmethoden (UN Test H.4) zur Ermittlung dieser Temperatur bringen lange Versuchszeiten mit sich und sind riskant da sie grosse Mengen an Testsubstanzen verwenden. Daher ist es wichtig, die Tests auf die kritischen Stoffe zu beschränken [2].

Ein entsprechender Workflow wurde von K. Wegmann während seiner Masterarbeit entwickelt. Die Schwierigkeit bei der Verarbeitung von DSC- und ARC-Daten liegt darin, dass die auftretenden Reaktionsmechanismen unbekannt sind. Entsprechend ist man bei Simulation auf ein einfache Reaktionsmodelle 0ter und 1ter Ordnung sowie modellfreie Kinetik beschränkt. [2].

In dieser Bachelorarbeit wurde daher eine Methode mittels eines Convolutional Neural Networks (CNN) entwickelt, um unterschiedliche Reaktionsmodelle von Zersetzungsreaktionen anhand von künstlich generierten DSC-Thermogrammen zu bestimmen. Bei einem CNN handelt es sich dabei um ein künstliches neuronales Netzwerk, welches ursprünglich dazu entwickelt wurde komplexe Merkmale und Muster in Bildern zu erkennen [3].

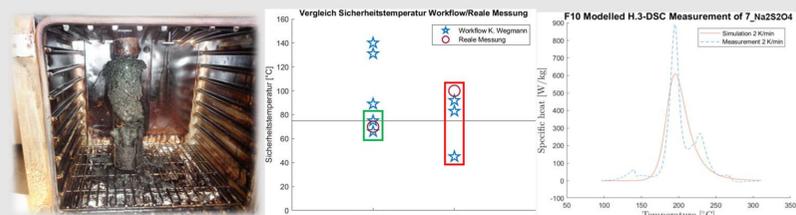
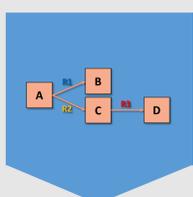


Abbildung 1: Links: UN Test H.4 zur Ermittlung der Transporttemperatur, Mitte: Darstellung der Ermittelten Transporttemperaturen durch den Workflow von K. Wegmann (blau) und mittels des UN Test H.4 (rot), Rechts: Visualisierung der Auswirkung der Beschränkung der Simulation auf eine Reaktion 1ter Ordnung (orange) im Vergleich zu einer Realen Messung (blau).

Ziele

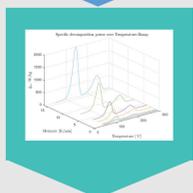
- Automatisierte Generierung und Eingrenzung von Reaktionsmodellen mit bis zu fünf Reaktionsschritte, welche das neurale Netzwerk erkennen soll.
- Erzeugen von Datensätzen zum Training des neuronalen Netzes auf Basis der vorherig generierten Reaktionsmodelle.
- Entwickeln einer geeigneten Netzwerkarchitektur und trainieren eines CNN-Netzwerkes mittels unterschiedlicher Normierungen und Heizraten.
- Validierung der trainierten neuronalen Netze mittels generierten Testdaten.

Methode



Generierung Reaktionsmodelle

- Generierung von 24 Reaktionsmodellen
- Generierung von 62 Ordnungskombinationen



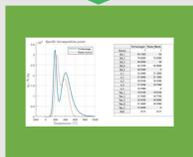
Datengenerierung

- Generierung von Trainingsdaten
- Generierung von Testdaten



Training neuronales Netzwerk

- Trainieren einer spezifisch entwickelten CNN-Architektur mittels Trainingsdaten



Validierung

- Validierung des neuronalen Netzwerks mittels Testdaten

Resultate

Das entwickelte neuronale Netzwerk wurde mittels 24'000 generierten Trainingsdatensätzen mit unterschiedlichen Normierungen und Kombinationen an Heizraten trainiert, und anschliessend mittels 24'000 generierten Testdatensätzen validiert.

Der Vergleich von unterschiedlichen Anzahlen an Heizraten hat ergeben, dass die Genauigkeit der Vorhersagen mit zunehmender Anzahl an Heizraten ebenfalls zunimmt (Siehe Abbildung 2 Links).

Zudem zeigte der Vergleich unterschiedlicher Normierungen auf (Abbildung 2 Rechts), dass die Normierung über die Fläche mit 150 kJ/kg die besten Ergebnisse erzielte, gefolgt von der Normierung über die Höhe, den Umsatz und der normierten Fläche.

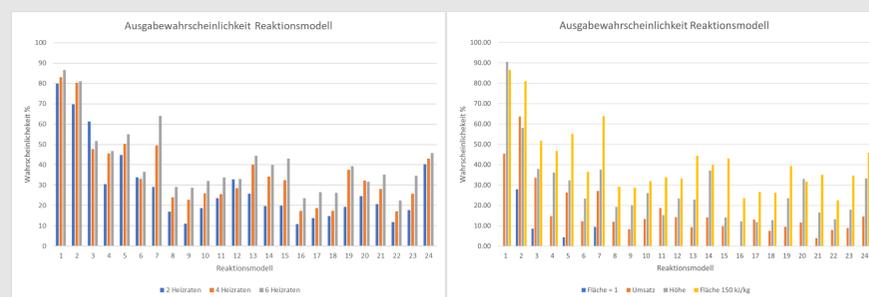


Abbildung 2: Links: Ausgabewahrscheinlichkeiten für jedes Reaktionsmodell mittels der Methoden: 2 Heizraten (blau), 4 Heizraten (orange) und 6 Heizraten (grau), Rechts: Ausgabewahrscheinlichkeiten für jedes Reaktionsmodell mittels der Normierungen: Über den Umsatz (blau), über die Höhe (Orange), über die Fläche = 1 (grau) und über die Fläche = 150 kJ/kg

Des Weiteren wurde die Auswirkung der Abweichungen zwischen den vorhergesagten und tatsächlichen Werten für die Anfangsenergie (EA), Geschwindigkeitskonstante (k) und Enthalpieverteilung (H) untersucht.

Dazu wurden die vorhergesagten Werte durch die Originalwerte aus der Datengenerierung ersetzt und die Thermogramme erneut simuliert. Je näher die prognostizierten Thermogramme mit den "realen Kurven" übereinstimmen, desto grösser war die Abweichung der Parameter. Die Visualisierten Thermogramme sind in der Abbildung 3 dargestellt.

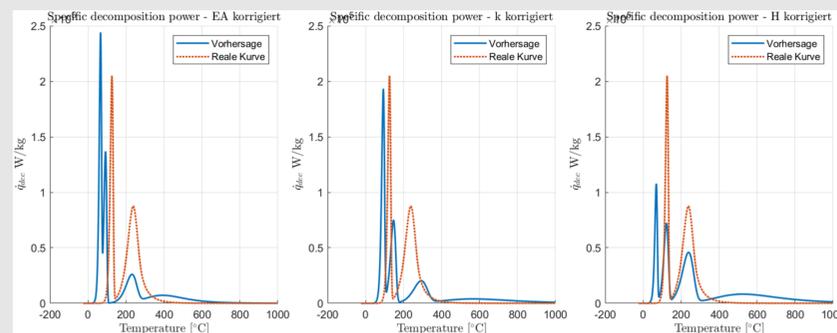


Abbildung 3: Auswirkung der Korrekturen unterschiedlicher Reaktionsparameter: Links: Korrektur EA, Mitte: Korrektur k, Rechts: Korrektur H.

Die Untersuchungen zur Abweichung von Anfangsenergie, Geschwindigkeitskonstante und Enthalpieverteilung zeigen unterschiedliche Einflussstärken auf das Kurvenverhalten. Die Enthalpieverteilung hat die geringste Wirkung, während Anfangsenergie und k-Wert signifikante Änderungen bewirken.

Schlussfolgerung

Die entwickelte Methode verdeutlicht bereits heute das Potenzial von neuronalen Netzen in der Datenanalyse. Sie legt eine solide Grundlage und stellt einen ersten Ansatz dar, um Reaktionsmodelle 1ter Ordnung mittels DSC-Thermogramme vorherzusagen.

Referenzen

- [1] United Nations; Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods; United Nations; Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods and on the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods: Model Regulations
- [2] Kai Wegmann: Development and evaluation of a new screening workflow (2021). Accessed 23 August 2023
- [3] Alzubaidi, L., Review of deep learning: concepts, CNN architectures, challenges, applications, future directions. J Big Data 8(1), 53 (2021). doi: 10.1186/s40537-021-00444-8