



滞留時間分布の計算 (RTD)

1. はじめに

滞留時間分布（RTD）は、化学反応器の解析と設計における基本的なパラメータです。これは、各流体要素がリアクター内で過ごす時間を記述し、反応収率、転化率、および他の重要な性能指標に影響を与えるフローパターンに関する洞察を提供します。RTD を理解することで、リアクターの設計と運転を最適化し、望ましくない副反応を最小限に抑え、製品の品質を向上させることができます。

このアプリケーションノートでは、小型の **Paeonia Novel Mid-IR Spectrometer** センサーを使用した RTD の計算について、実験セットアップ、モデル開発、データ解析方法、結果の解釈など、実践的なデモンストレーションをご紹介します

2. 理論

2.1. 滞留時間分布（RTD）

化学反応器の滞留時間は、滞留時間確率密度関数 $E(t)$ を用いて特徴付けられる：

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (1)$$

ここで、 $E(t)$ は、反応器から出る無作為に選択された流体要素の滞留時間が t である確率を表す。

2.2. トレーサーによる測温抵抗体の測定

2.2.1. パルストレーサー法

RTD は、一般的に Danckwerts^{1,2,3} パルストレーサー法（ $t = 0$ の非反応性トレーサーのパルス入力に応答する出口のトレーサー濃度 $C(t)$ （すなわち C カーブ）を測定する方法）によって実験的に決定されます。

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (2)$$

ここで、 $C(t)$ はトレーサーインパルス導入後、時間 t で反応器から流出するトレーサーの濃度である。

トレーサー媒体は、実際の反応混合物と同様の物理的特性（粘度、密度など）を持つように選択し、トレーサー試験が実際の反応プロセスをできるだけ忠実に模倣するように、反応運転条件で試験する必要がある。

2.2.2. ステップトレーサー法

反応器にトレーサーをインパルスで導入することは、実験では正確に行うことが困難な場合がある。その場合、代わりにステップトレーサー法を使用し、トレーサーの累積分布 $F(t)$ （すなわち、 F 曲線）から RTD を決定することができる。

実験的には、 $t=0$ において、フィード中のトレーサー濃度は 0 から C_0 に切り替わる：

$$C_{feed} = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ C_0, \text{ constant} & t \geq 0 \end{cases} \quad (3)$$

出口におけるトレーサーの濃度は、滞留時間分布の積分である：

$$C_{out}(t) = C_0 \int_0^t E(t') dt' \quad (4)$$

式(4)を C_0 で割る：

$$\left[\frac{C_{out}(t)}{C_0} \right]_{step} = \int_0^t E(t') dt' = F(t) \quad (5)$$

ここで、 $F(t)$ は、ステップ入力後の時間 t における出口でのトレーサーの相対濃度であり、供給トレーサー濃度に対する割合として表され、 $C_{out}(t) \rightarrow C_0$ は $t \rightarrow \infty$ として表される。

RTD は、式(5)を微分することで求められる：

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\frac{C_{out}(t)}{C_0} \right]_{step} \quad (6)$$

3. 実験

3.1. 原子炉システム

内径 (ID) 4.35mm、長さ 1m のコイル状 1/4 "外径 (OD) ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 管状リアクターが、この実証実験に選ばれた。実験装置の概略図と写真は、それぞれ図 1 と図 2 を参照。

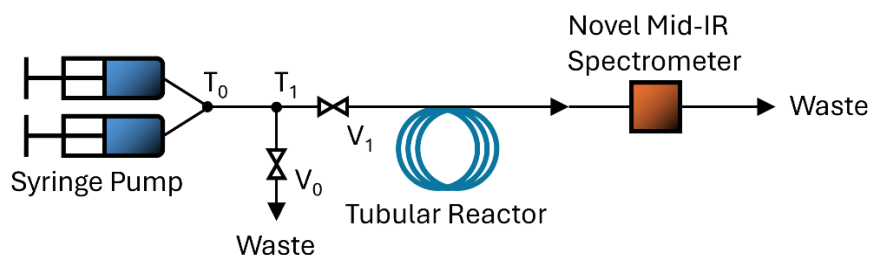


図 1. 実験セットアップの概略図

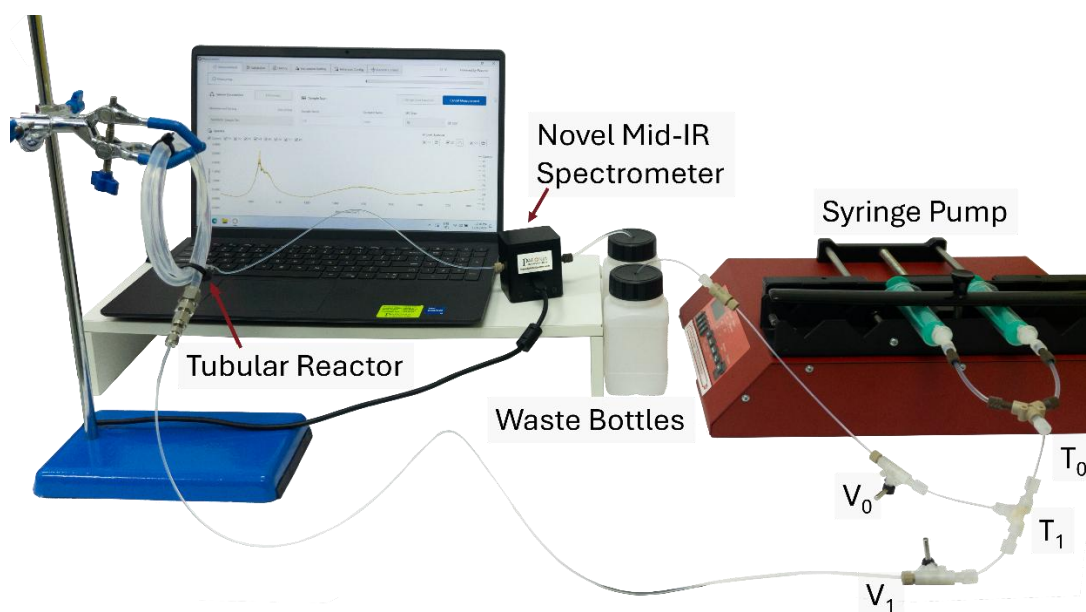


図 2. 実験セットアップの写真

ティー T_1 以降に使用されたすべての移送チューブは、流体移送中のボイド体積を最小化するため、内径 1/32 インチの外径 1/16 インチ PTFE です。

3.2. 設備と材料

正確な流量制御にはシリンジポンプを使用。99.5%絶対エタノールと 99.5%試薬グレードのアセトンそのまま使用しました。

4. 方法

4.1. ステップトレーサー実験

本報告書では、ステップトレーサー法（セクション 2.2.1 参照）を実証しています。

バルク溶媒として純エタノールを選択し、トレーサー溶質としてアセトンを選択しています。 C_0 はエタノール中のアセトンの約 10 質量%です。トレーサー濃度の段階的変化には、段階的増加 (0 から C_0) または段階的減少 (C_0 から 0) があります。

実験手順は以下の通りです：

- (i) **リアクターシステムの準備：**リアクターシステムは、まず純粋なエタノール ($C = 0$) またはトレーサー入りエタノール ($C = C_0$) で満たされる。
- (ii) **トランスファーラインの準備：**ティーT₁（図 1 参照）までのすべての移送ラインは、実験開始前に(i)と異なる混合液で満たされます。これは、バルブ V1 を閉じ、バルブ V0 を開き、新しい混合物でラインを廃液まで流すことで達成できま
- (iii) **ステップチェンジの導入：**その後、V0 を閉じ、V1 を開き、シリンジポンプを始動することで、 $t=0$ で濃度の段階的変化を正確に導入することができます。

ポンプ速度はそれぞれ 0.4、0.8、1.0 mL·min⁻¹ の 3 種類をテストしました。ステップアップ移行（純粋なエタノールから 10 質量%のアセトンを含むエタノールへ）とステップダウン移行（10 質量%のアセトンを含むエタノールから純粋なエタノールへ）の両方が、各ポンプ速度で測定されました。各試験は再現性を確保するために複製され、合計 12 回のトレーサー試験が完了しました。

4.2. PLS リグレッション

$C(t)$ を実験的に正確に導出するために、Novel Mid-IR Spectrometer センサーのキャリブレーションを行い、リアルタイムのセンサーデータからアセトン濃度を追跡する回帰モデルを開発しました。赤外 (IR) 吸光度とアセトン濃度を相関させる回帰モデルとして、射影における変数重要度 (VIP) 特徴選択と組み合わせた偏最小二乗 (PLS) 回帰を使用。

トレーサー実験の前に、PLS 回帰モデルを構築するために、10 種類のアセトン-in-エタノール混合キャリブレーションサンプル（約 0～12 質量%のアセトン）をガス密閉圧着密閉ガラスバイアルに重量測定で調製し、オフラインで測定しました（下記の表 1 を参照）。各キャリブレーションサンプルについて、48 スペクトルを収集し、各スペクトルは 16 スキャンの平均を表す。S/N 比を最大にするため、各キャリブレーションサンプルの最後の 10 スペクトルの平均値のみをキャリブレーションに使用しました。

表 1. 重量法で調製した PLS 検量線サンプル

Sample Index	Volume %		Mass (g)		Mass %	
	Ethanol	Acetone	Ethanol	Acetone	Ethanol	Acetone
C01	100	0	-	0.00	100.00	0.00
C02	99.5	0.5	15.23	0.08	99.45	0.55
C03	99	1	13.81	0.16	98.82	1.18
C04	98.5	1.5	13.65	0.25	98.19	1.81
C05	98	2	12.43	0.25	98.04	1.96
C06	96	4	12.06	0.48	96.19	3.81
C07	94	6	11.84	0.79	93.73	6.27
C08	92	8	11.63	1.04	91.79	8.21
C09	90	10	11.28	1.28	89.83	10.17
C10	88	12	11.10	1.49	88.16	11.84

生スペクトルは、Savitzky-Golay スムージング（ウィンドウサイズ 5、多項式次数 3）を用いて前処理され、信号の強調とベースラインの影響を最小化するために一次微分が行われました。VIP スコアが閾値 1.28 を超える波数チャンネルを有意なチャンネルとして識別し、特徴セットを 128 波数チャンネルから 18 波数チャンネルに減らし、特徴数を 86%削減した。図 3 は、生データ、処理データ、VIP スコアを示し、選択された特徴はハイライトされました。

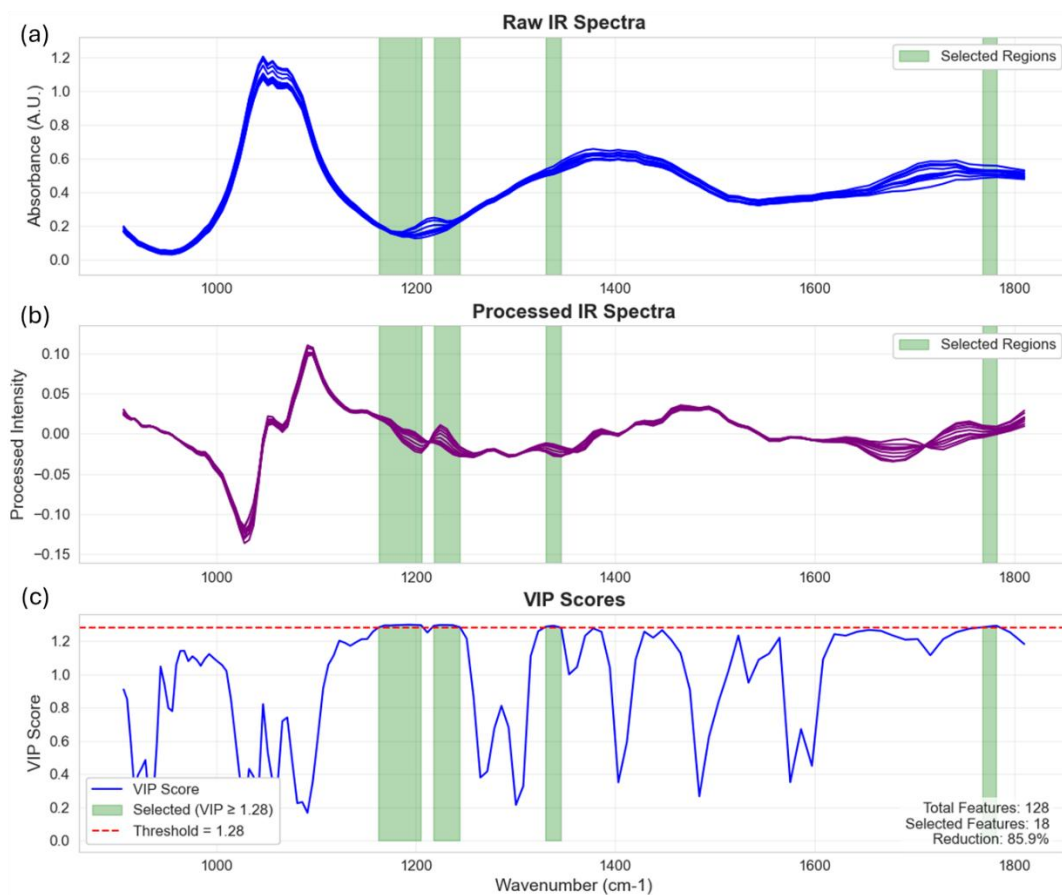


図 3. (a) 生の PLS IR 検量線スペクトル、(b) 処理された PLS IR 検量線スペクトル、(c) VIP スコア

最適な潜在変数の数は、以下の図 4 に示される 1 つだけのクロス・バリデーション（LOOCV）の回帰スコアの視覚的な検査に基づいて、4 つと決定された。

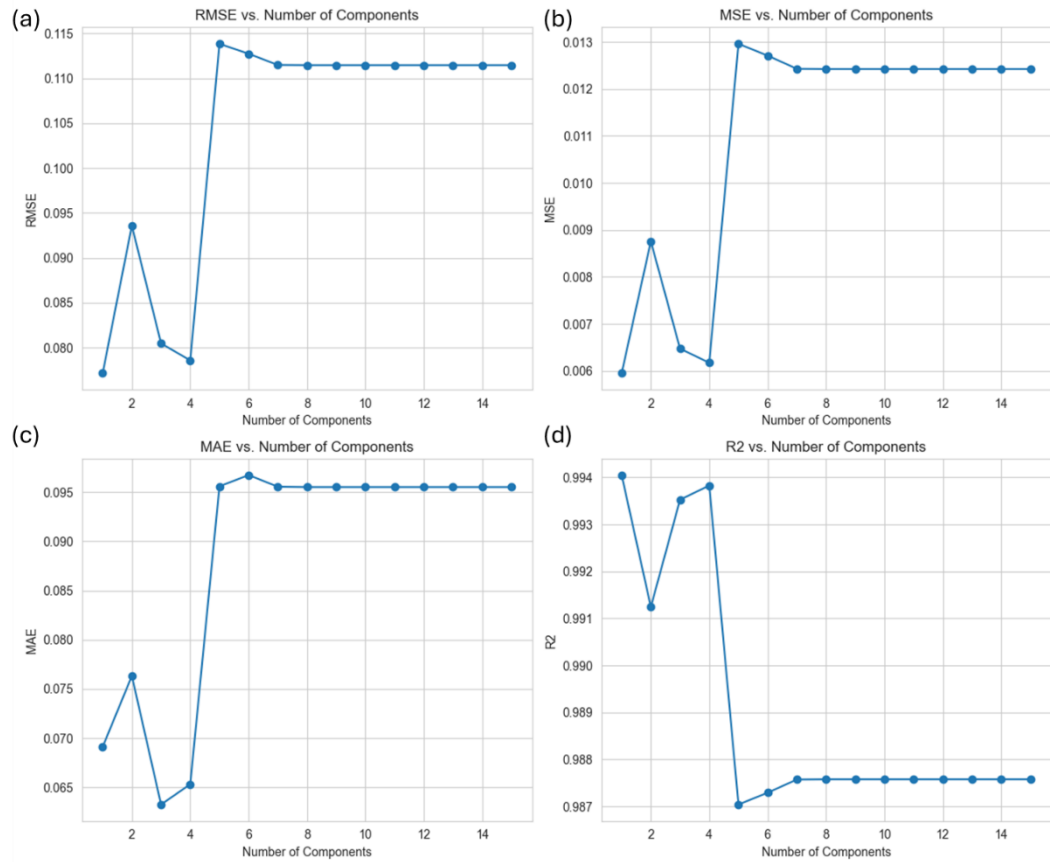


図 4. LOOCV の PLS 回帰スコアは、成分数とさまざまな性能指標との関係を示している：(a) RMSE（二乗平均平方根誤差）と成分数、(b) MSE（平均二乗誤差）と成分数、(c) MAE（平均絶対誤差）と成分数、(d) R^2 と成分数。

開発した回帰モデルのバリディ・プロットは、以下の図 5 に示されている。

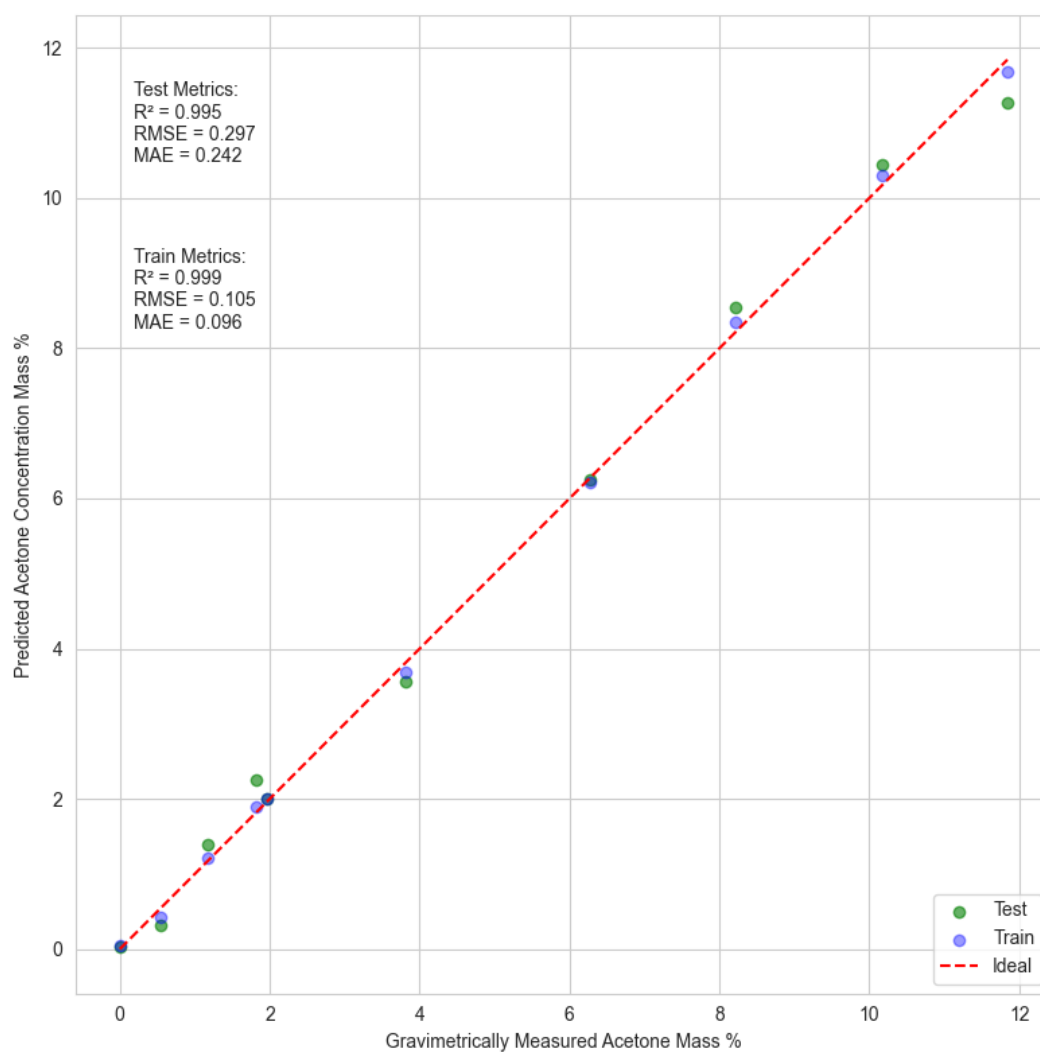


図 5. PLS モデルのバリディ・プロット

5. 結果

合計 12 回のステップトレーサー実験が行われ、各実験の $C(t)$ は以下の図 6 に示されている。

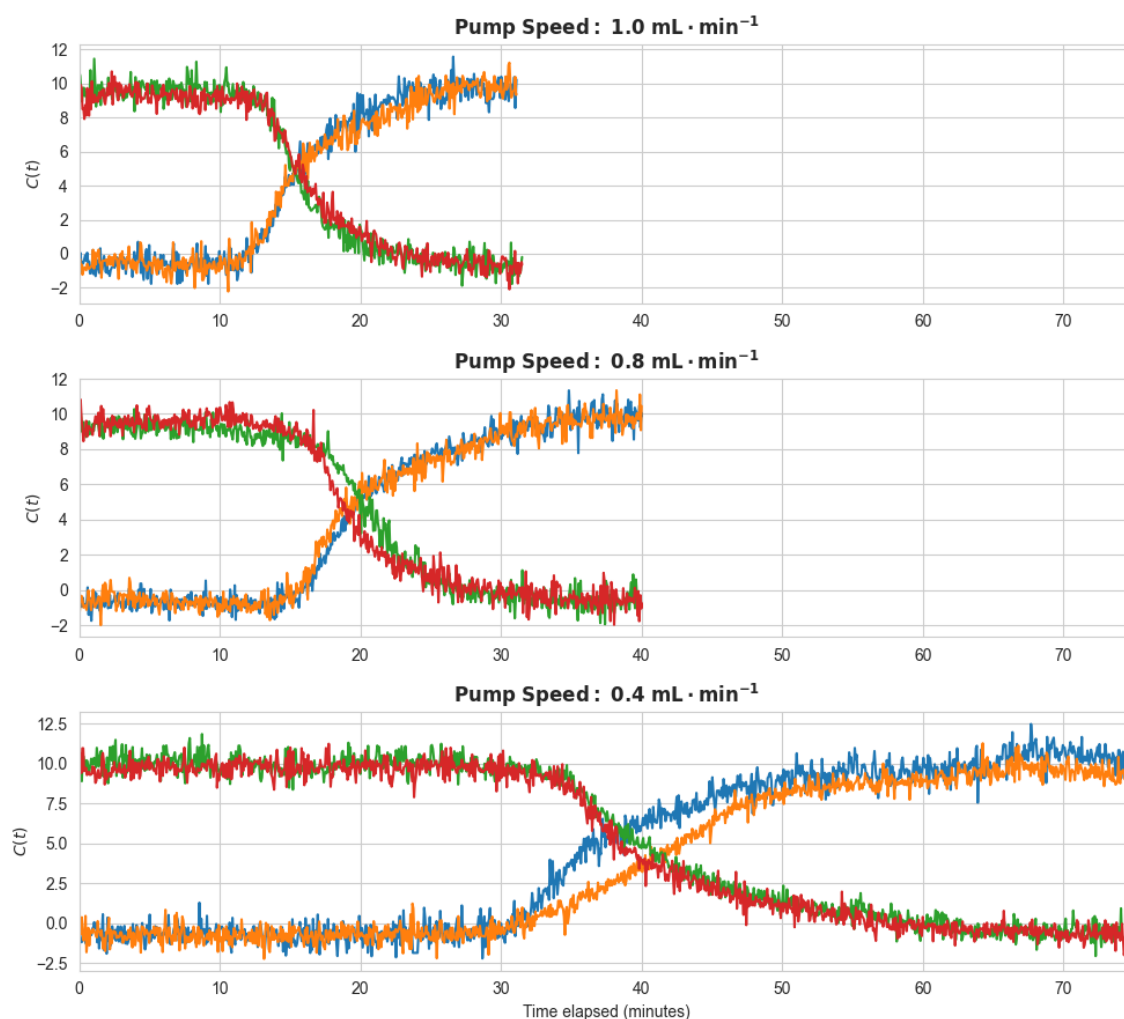


図 6. 12 ステップトレーサー実験の $C(t)$ は、3 つの異なるポンプ速度での時間経過に伴うトレーサー濃度プロファイルを示す： $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ （上）、 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ （中）、 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ （下）。各パネルは 4 つの実験を示している：2 つのステップアップ試験（青とオレンジで表示）と 2 つのステップダウン試験（赤と緑で表示）。

各 $C(t)$ 曲線は、式(5)を用いて正規化し、 $F(t)$ に変換した。データの最初の 10%の平均は、初期濃度を表す $C(0) = 0$ を定義するために使用され、最後の 10%の平均は、供給濃度と同一であると仮定された定常状態に対応する C_0 を定義した。統合結果を図 7 に示す。

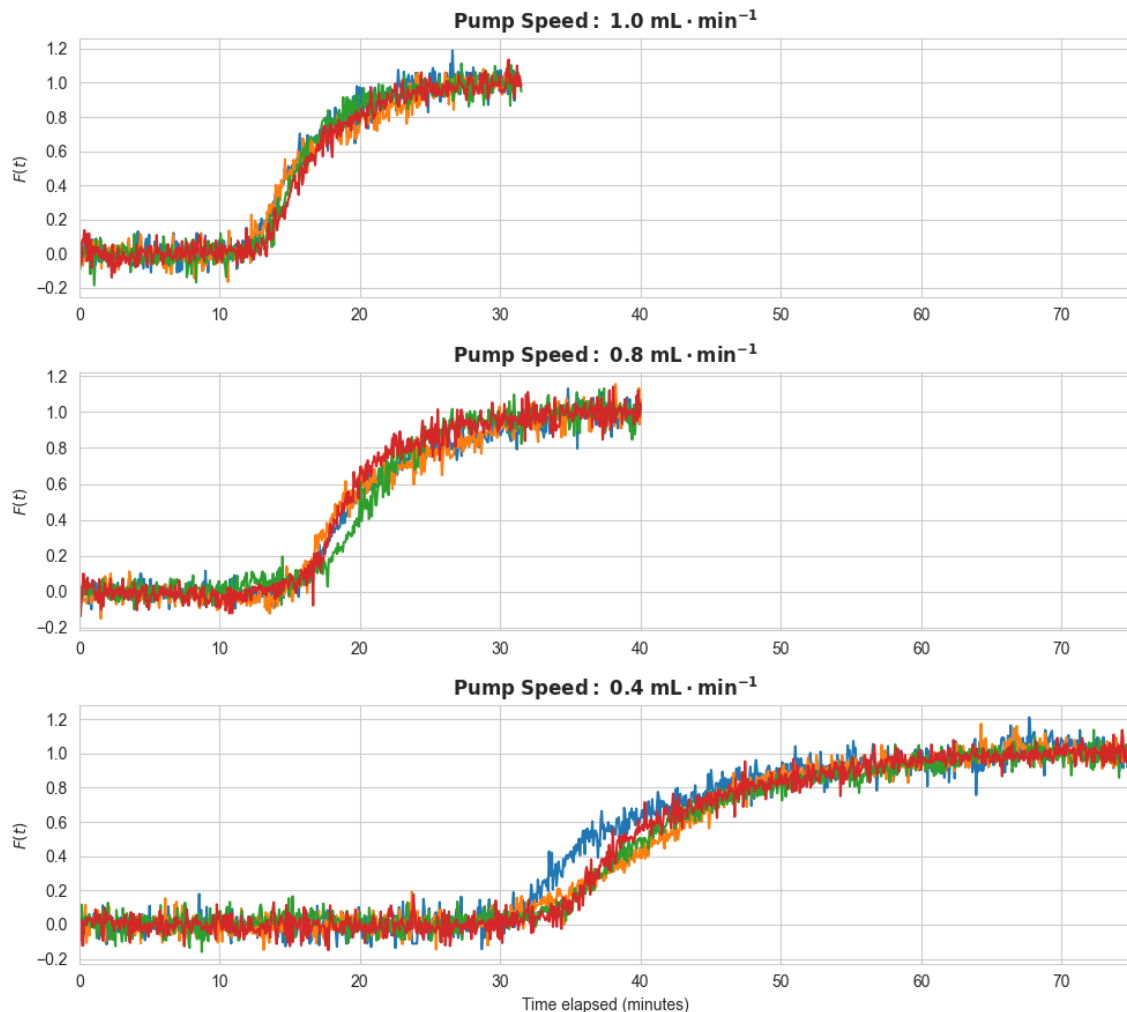


図 7. ポンプ速度 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (上)、 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (中)、および $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (下) の 12 回のステップトレーサー実験から得られた正規化 F 曲線。各サブプロットは 4 つの実験を示す。2 つのステップアップ試験（青とオレンジで示す）と 2 つのステップダウン試験（赤と緑で示す）。

正規化後、すべての曲線は累積分布関数として示され、供給濃度に対する排出濃度の進行を示す — i.e., $F(t) = \left[\frac{C_{out}(t)}{C_0} \right]_{step}$ 。ステップアップ（純エタノールから 10%アセトンへ）とステップダウン（10%アセトンから純エタノールへ）の反応は密接に一致しており、対称的なシステム挙動を示している。これは、バルク流体（エタノール）と希薄トレーサー（アセトン）の流体力学的に類似した特性によるものと予想され、アセトンの濃度が低いため、粘度と流動特性の違いが最小限に抑えられている。

図 7 を目視検査したところ、低流量運転で 2 つの異常値が確認された。それぞれポンプ速度 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{分}^{-1}$ (緑、ステップダウン) と $0.4 \text{ mL} \cdot \text{分}^{-1}$ (青、ステップアップ) である。これらは過渡的な問題（ラインの

部分的な狭窄、ポンプの不安定性、気泡、ラボの温度変動など）に起因している可能性が高い。これらの異常値は、その後の分析が代表的なデータに集中するように除去された。

The $F(t)$ 時系列は異常値除去後に平均化された。得られた F 曲線は 10 秒均一間隔で再サンプリングされ、410 秒窓の 2 次多項式 Savitzky-Golay フィルターが再サンプリングデータに適用された。各ポンプ速度に対して処理された $F(t)$ 曲線は、以下の図 8 に示されている。

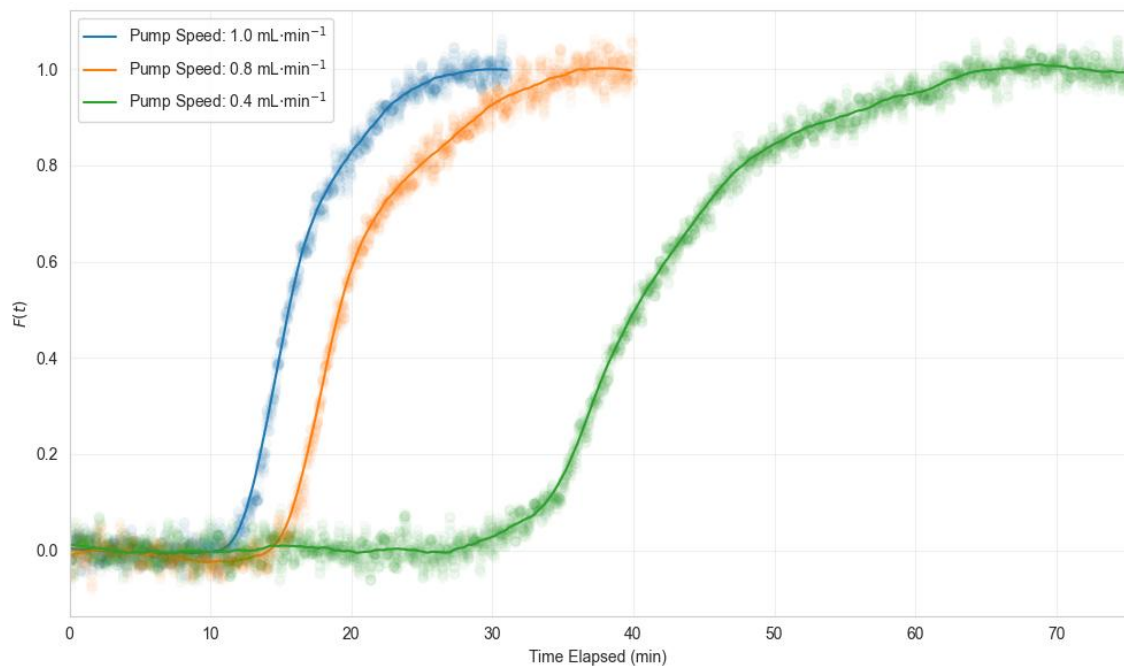


図 8. ポンプ速度 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $0.8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、および $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ における処理後の F 曲線。散布図は生の平均データを、実線は処理後の平均データを表す。

図 8 の $F(t)$ 曲線は、流速が高いほどシステムの応答が速くなることを示しているが、 $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ の流速では移行時間が大幅に長くなっている。曲線の特徴的なシグモイド形状は、非理想的な管状反応器において一般的なテイラー分散を示している。

最後に、滞留時間分布 (RTD) $E(t)$, は、式(6)を用いて $F(t)$ 曲線から時間微分を取ることで導き出した。得られた微分曲線は、非負の最小二乗(NNLS)ガウス基底関数に基づくノンパラメトリックモデルを用いてフィッティングされ、物理的に意味のある非負の値を維持しながら柔軟性を確保した。適切な確率密度関数を強制するために、式(1)で要求されるように、 $E(t)$ の下の総面積が 1 になるようにフィットを正規化した。その結果のフィットを図 9 に示す。

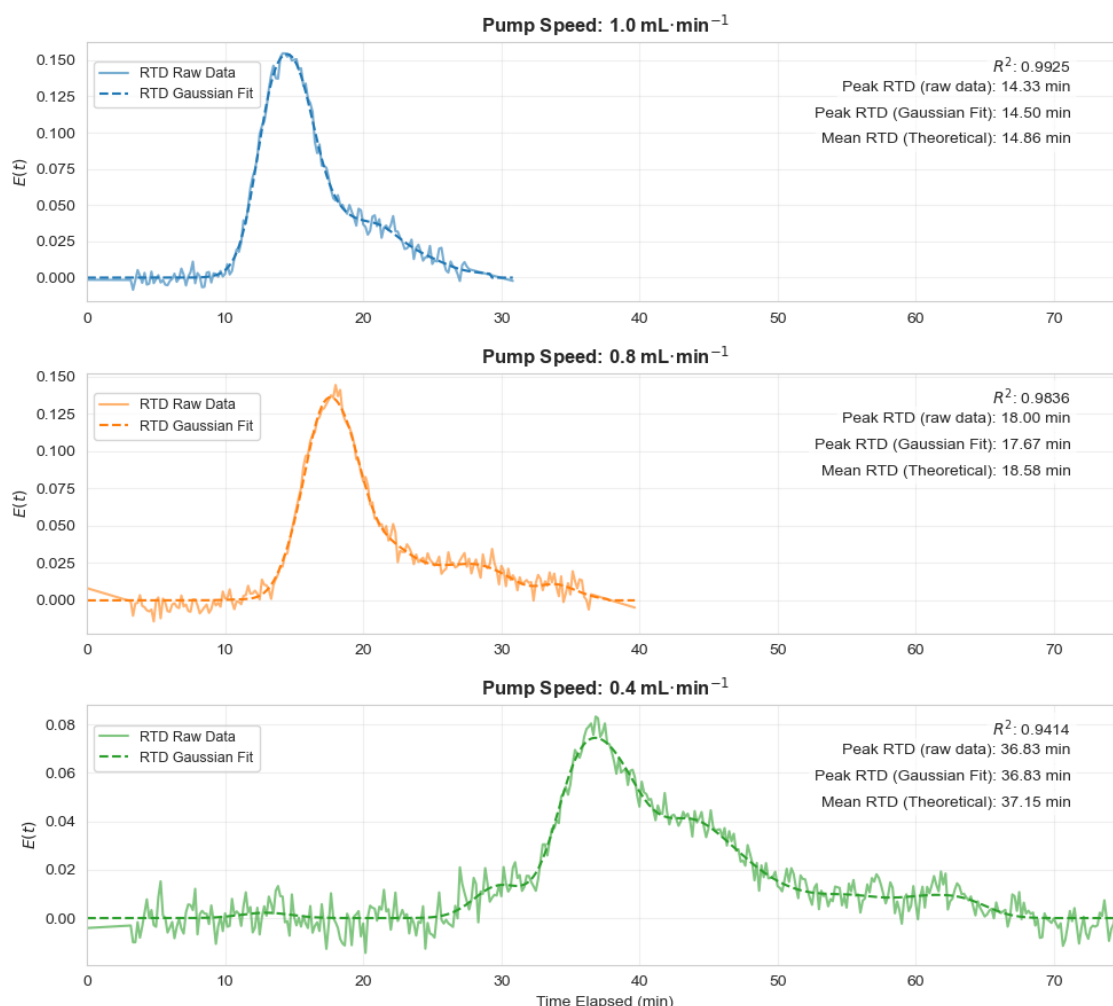


図 9. ポンプ速度 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (上)、 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (中)、および $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (下) における管状リアクターの RTD。実線は処理データから直接計算した RTD を、点線はガウスフィットを表す。

適合した RTD では、ポンプ速度 1.0 、 0.8 、 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ で、滞留時間のピークはそれぞれ 14.50 分、17.67 分、36.83 分であった。反応器のボイド容積は 14.86 mL と計算された。この値に基づいて、平均滞留時間(τ)はそれぞれ 14.86 分、18.58 分、37.15 分と決定された。

実験的に導き出されたピーク滞留時間は、理論的な滞留時間とほぼ一致し、Novel Mid-IR Spectrometer センサーが RTD を正確に捉えていることが確認され、我々の方法論の信頼性が検証された。

RTD は、単一で明確に定義されたメインピークによって支配されていますが、より小さな二次ピークとテイリングの存在は、リアクター内の「デッドゾーン」に起因すると思われる非理想的な流れの挙動を示唆しています。このようなゾーンは、停滞または再循環する流体のポケットを作り、トレーサーの通過を遅らせ、RTD に二次的な反応を生じさせます。このようなデッドゾーンの原因のひとつと考えられるのは、管状リアクターの両端にある一連のスウェッジロック・レデューサー（1/4 から 1/8、1/16）であり（図 2 参照）、これによってかなりのボイド容積と不規則な形状が生じます。

6. 結論

このアプリケーションノートでは、小型の Paeonia Novel Mid-IR Spectrometer センサーが、ステップトレーサー法を用いた滞留時間分布(RTD)分析に有効であることを示します。部分最小二乗(PLS)回帰と投影における変数重要度(VIP)特徴選択を組み合わせることで、センサーの IR 吸収スペクトルは、ロバストで連続的なアセトン濃度モニタリングと正確な RTD 決定を提供しました。

実験結果は、3 つの重要な発見を浮き彫りにした：

- (1) 測定されたピーク滞留時間は、試験されたすべての流量 (0.4、0.8、1.0 mL-min⁻¹) で理論予測とほぼ一致した。
- (2) RTD プロファイルは再現性が高く、一次的な流れ特性と、一連のスウェーヂロック製レデューサーのような幾何学的な凹凸によって生じる非理想的な流れ領域、つまり「デッドゾーン」に起因する微妙な二次的特徴の両方を一貫して捉えていることが証明された。
- (3) すべての測定は、1 台の標準的な USB 電源装置を用いて行われ、この測定プラットフォームがシンプルで利用しやすいものであることを強調している。

Paeonia Novel Mid-IR Spectrometer センサーは、アクセス可能な RTD 分析における重要な進歩を象徴しています。小型化されたデザイン、シンプルな USB インターフェース、信頼性の高い性能は、トレーサー研究を実施する上での従来の障壁を低くします。このコンパクトさと高いデータ品質の組み合わせは、システム統合、スペースの制約、迅速な展開が重要な考慮事項である研究および産業アプリケーションにとって、特に価値のあるものです。

7. 参考資料

- (1) Danckwerts, P. V. 連続流システム化学 Eng. Sci. 1953, 2 (1), 1-13. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(53\)80001-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(53)80001-1).
- (2) Fogler, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*; Prentice Hall: Boston, 2016; Chapter 16, ISBN: 978-0-13-548638-2.
- (3) Rodrigues, A. E. Residence Time Distribution (RTD) Revisited. *Chem. Eng. Sci.* 2021, 230, 116188. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116188>.

このページは空白にしてください

免責事項:

本書に記載されているすべての情報、イラスト、仕様は、発行時点で入手可能な最新の情報に基づくものです。本書で使用されている図は、代表的な参考図としてのみ使用されています。

製品は継続的な改善方針の下にあります。従って、製品、サービスまたは実験を説明または例示するための情報、イラストおよび/または仕様は、予告なしにいつでも変更される可能性があります。

著作権所有:

本書のいかなる部分も、Paeonia Innovations Pte.Ltd.の書面による許可なく、複写、録音、録画、または情報記憶・検索システムを含む、グラフィック、電子的、または機械的ないかなる手段によっても、複製または使用することはできません。社の許可なく複製、使用することはできません。