

専門科目（午後）

化学工学

24 大修

時間 午後 1 時 30 分～午後 4 時

注 意 事 項

1. 次の 5 題全部について解答せよ。
 2. 答案用紙は各問 2 枚ずつ指定している。指定の答案用紙に解答を記入すること。
 3. 裏面へ解答を記入してはいけない。
 4. 全ての答案用紙に必ず受験番号を記入せよ。
 5. 貸与される計算機，定規に限り使用してもよい。
-

[1]

物質の混合に関する以下の問に答えよ。気体定数は R とし、問題文中における上付、下付文字の説明を以下に示す。

(上付文字) ideal : 理想気体または理想溶液, * : 純成分, E : 過剰関数

(下付文字) mix : 混合過程, m : 1 mol 当たり, A, B : 成分 A, B

(1) 仕切り板で隔てられた体積 V_1 と V_2 の室内に、それぞれ理想気体である成分 A, B が入っている。各室内は、温度 T 、圧力 p に保たれている。

- ① 温度一定下において、仕切り板を取り外し成分 A, B を混合した場合のモル分率をそれぞれ y_A, y_B とする。成分 A, B の混合過程における、混合モルエンタルピー $\Delta_{\text{mix}}H_m^{\text{ideal}}$ 、混合モルエントロピー $\Delta_{\text{mix}}S_m^{\text{ideal}}$ 、混合モル内部エネルギー $\Delta_{\text{mix}}U_m^{\text{ideal}}$ を求めよ。

$$\Delta_{\text{mix}}H_m^{\text{ideal}} = (\text{ア}), \quad \Delta_{\text{mix}}S_m^{\text{ideal}} = (\text{イ}), \quad \Delta_{\text{mix}}U_m^{\text{ideal}} = (\text{ウ})$$

①において成分 A, B の混合過程における混合モル Gibbs 自由エネルギー $\Delta_{\text{mix}}G_m^{\text{ideal}}$ は、成分 A, B のモル分率 y_A, y_B を用いて次式で与えられる。この関係式を導け。

$$\Delta_{\text{mix}}G_m^{\text{ideal}} = RT(y_A \ln y_A + y_B \ln y_B)$$

成分 A, B の混合前の状態を、次に示す(i), (ii)に変えてから、仕切り板を取り外し、温度一定下において混合した。(i)と(ii)のどちらの状態からの混合を行った場合の混合モル Gibbs 自由エネルギーが小さいか、その理由とともに説明せよ。ただし、成分 A, B の物質量は変化しない。

(i) 各室内の体積を等温で $\frac{V_1}{2}$ と $\frac{V_2}{2}$ に圧縮した状態。

(ii) 各室内の体積を変えずに、温度を $2T$ に変えた状態。

- ④ 成分 A, B が液体であり、混合溶液が理想溶液となる場合、温度 T 一定下での混合過程における混合モル Gibbs 自由エネルギー $\Delta_{\text{mix}}G_m^{\text{ideal}}$ を、成分 A, B のモル分率 x_A, x_B を用いて表せ。
- ⑤ 分子 A, B から成る理想気体の混合系では、分子間の相互作用はないが、分子 A, B から成る理想溶液では、分子間の相互作用がある。分子 A, B から成る理想溶液において、分子間 A-A, B-B の相互作用エネルギーをそれぞれ u_{AA}, u_{BB} とする場合、分子間 A-B の相互作用エネルギー u_{AB} を u_{AA}, u_{BB} を用いて表せ。

(2) 液体である成分 A の n_A [mol] と、成分 B の n_B [mol] との、温度 T 、圧力 p 一定下における混合過程を考える。混合溶液は、実在溶液である。混合後の溶液中における成分 A、B のモル分率をそれぞれ x_A 、 x_B 、活量係数を γ_A 、 γ_B とする。以下の間に答えよ。

① 成分 A、B の混合溶液における各成分の化学ポテンシャル μ_A 、 μ_B を、それぞれ純成分のモル Gibbs 自由エネルギー $G_{m,A}^*$ 、 $G_{m,B}^*$ を用いて表せ。

$$\mu_A = (\text{ア}), \quad \mu_B = (\text{イ})$$

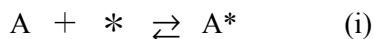
② 成分 A、B の混合溶液について、モル Gibbs 自由エネルギーの過剰関数 G_m^E と活量係数 γ_A 、 γ_B の関係式を求めよ。

③ 成分 A、B の混合に伴う体積変化が 0 である場合、混合エンタルピー $\Delta_{\text{mix}}H$ を求めよ。

[2]

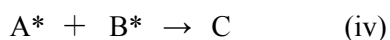
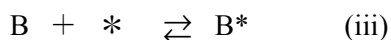
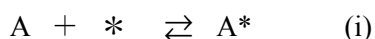
定容系の等温場において、 $A+B \rightarrow C$ の反応が固体触媒表面上で進行するとき、以下の間に答えよ。

- (1) この反応が、以下のように 2 段階の素過程で進行し、さらに(i)の素過程は平衡状態にある(以降、反応機構 1 とする)と仮定したとき、C の生成速度を求めよ。



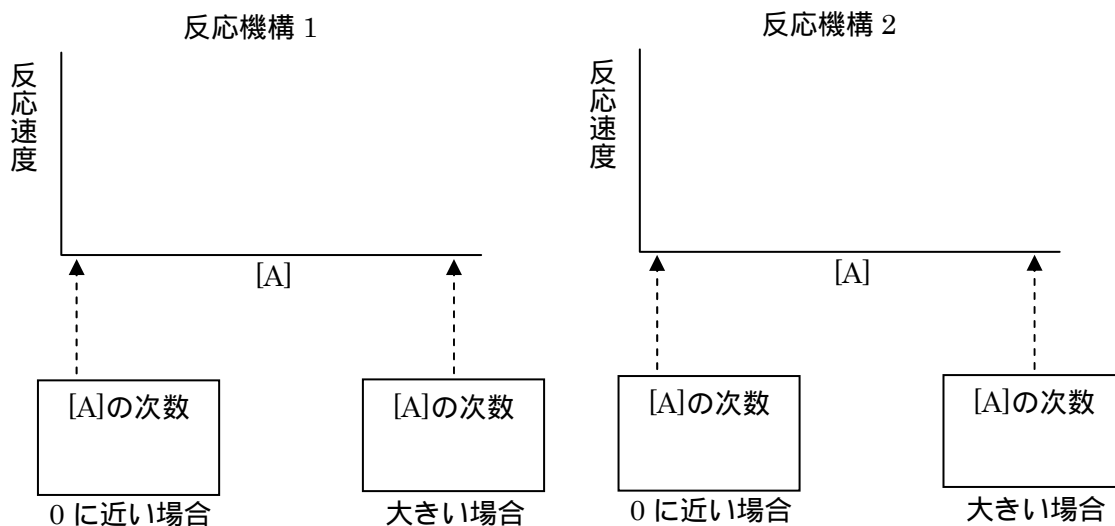
ここで、*は吸着サイトを示し、 A^* は吸着した状態を示す。なお、(i)の平衡定数は K_1 、(ii)の反応速度定数は k_2 とし、触媒表面上の全吸着サイトの濃度は $[*]_0$ 、A、B の濃度はそれぞれ $[A]$ 、 $[B]$ とする。

- (2) この反応が、以下のように 3 段階の素過程で進行し、さらに(i)、(iii)の素過程は平衡状態にある(以降、反応機構 2 とする)と仮定したとき、C の生成速度を求めよ。



ここで、(1)と同様に*は吸着サイトを示し、 A^* 、 B^* は吸着した状態を示す。また、(i)、(iii)の平衡定数はそれぞれ K_1 、 K_3 、(iv)の反応速度定数は k_4 とし、表面上の全吸着サイトの濃度は $[*]_0$ 、A、B の濃度はそれぞれ $[A]$ 、 $[B]$ とする。

- (3) 反応機構 1, 2 について、ある B の濃度(固定値)に対し、A の濃度と C の生成速度の関係を、それぞれ答案用紙の図に示せ。また、A の濃度が 0 に近い場合と大きい場合について、それぞれの反応機構の反応速度は A の濃度の何次に比例するか、答案用紙の図の下部にある記入欄に答えよ。



- (4) この反応を、押し出し流れ反応器(PFR)または完全混合流れ反応器(MFR, CSTR)を用いて行う。この反応が反応機構 2 で進行すると想定されたとき、①A の入口濃度が小さい条件(0 に近い条件)と②大きい条件において、A の転化率 10%を得るための空間時間(滞留時間)は、どちらの反応器を用いたほうが短くなるか。①, ②それぞれについて数式を用いて答えを導け。ここで、反応器によらず単位容積あたりの触媒表面積は一定であるとし、また反応中に B の濃度は変化しないものと仮定する。なお、数式を用いて答えを導けない場合には、定性的な説明とともに答えよ。
- (5) 一般に固体触媒は多孔質体であることが多い。多孔質の固体触媒による反応を、充填層型反応器を用いて行う際には、上で解いた様な触媒表面上での反応機構の解析以外にも、反応器の性能を見積もるために検討しなければいけない重要な事項がある。これについて、触媒構造に関する点と反応器内流れに関する点から、それぞれ 100~200 字程度で説明せよ。

[3]

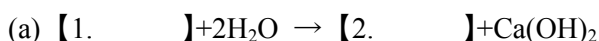
次の文章を読み、(1)～(3)の間に答えよ。

ポリ塩化ビニルは、フィルム、被覆材からパイプや建材用まで、その用途は広く大量に生産されている。それに伴い、原料である塩化ビニル(クロロエテン)の生産量も増大をたどり、より安価な原料、安全で環境に配慮したプロセスの開発が行われてきた。

塩化ビニル製造プロセスは、出発原料(カーバイド、ナフサ、エチレン)によって 3 種類に大別でき、以下に示す反応経路によって合成される。

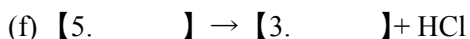
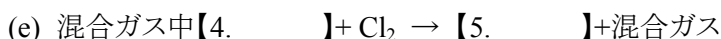
A) カーバイドからの反応経路

カルシウムカーバイド(炭化カルシウム)に水を作用させ、アセチレンと消石灰(水酸化カルシウム)を生成する(a)。生成したアセチレンに、塩化水銀(II)を含浸させた活性炭を触媒として、気相にて塩化水素を反応させて塩化ビニルを製造する(b)。



B) ナフサからの反応経路

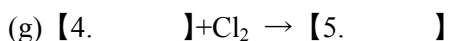
ナフサの熱分解により、アセチレンとエチレンを含む混合ガス(CO, CO₂, CH₄, H₂ など含まれる)を作る(c)。混合ガス中のアセチレンは、塩化水銀(II)を含浸させた活性炭を触媒として、気相にて塩化水素と反応させて塩化ビニルを生成する(d)。混合ガス中のエチレンは、塩素と反応させて 1,2-ジクロロエタンとし(e)、これを精製したのちに熱分解により塩化ビニルと塩化水素を得る(f)。



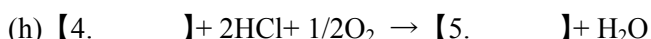
C) エチレンからの反応経路

エチレンを出発原料とするプロセスは、1,2-ジクロロエタンの生成段階と 1,2-ジクロロエタンの熱分解段階の 2 段階からなり、1,2-ジクロロエタンの生成段階に、ダイレクトクロリネーションとオキシクロリネーションの 2 種類がある。

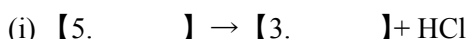
ダイレクトクロリネーションによる反応は、塩化鉄(III)を触媒として、液相 60～120℃で、エチレンに塩素を付加させて 1,2-ジクロロエタンを生成する(g)。



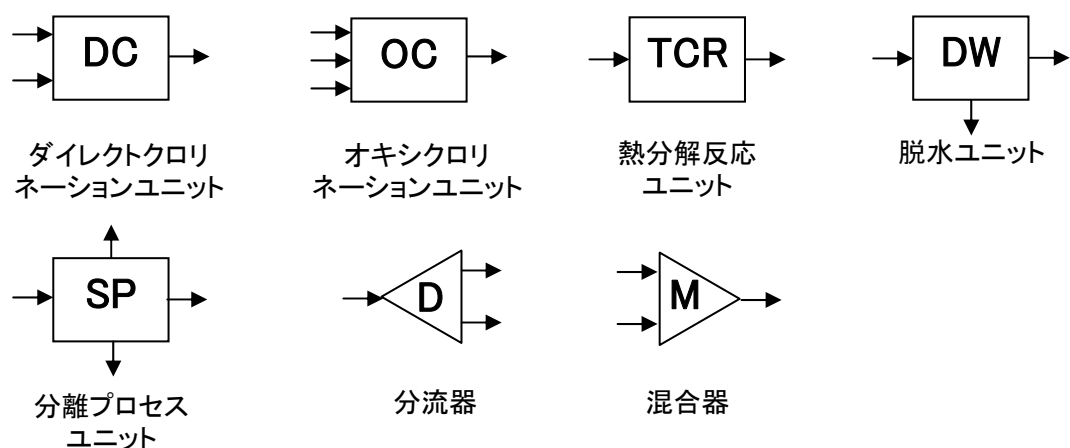
一方、オキシクロリネーションによる反応は、塩化銅を主触媒とし、200～300℃でエチレンと酸素、塩化水素を反応させることで、1,2-ジクロロエタンと水を生成する(h)。



どちらのクロリネーションの場合でも、得られた 1,2-ジクロロエタンを約 500℃で熱分解することで、塩化ビニルと塩化水素を生成する(i)。



- (1) 上記【1. 】～【5. 】に適する化学式を記せ。
- (2) 上記 A), B)の反応経路によるプロセスは、原料価格および環境影響の問題から現在用いられていない。
- ① A)の反応経路によるプロセスの原料価格が高い理由を、カーバイドの製造方法にもとづき説明せよ。
- ② A), B)の反応経路によるプロセスが、環境影響の問題を有する理由を説明せよ。
- (3) エチレンを出発原料とする反応経路において、ダイレクトクロリネーション(g)と熱分解(i)の2段階でプロセスを合成すると、熱分解(i)で副生する塩化水素は系外に放出しなくてはならなくなる。一方、オキシクロリネーション(h)と熱分解(i)の2段階でプロセスを合成した場合、塩化水素はオキシクロリネーションの原料であり、熱分解(i)で副生する塩化水素をリサイクルすることができるが、このままでは需給がバランスしないために、一部塩化水素は系外から供給しなくてはならなくなる。現在稼働している塩化ビニル製造プラントでは、ダイレクトクロリネーション(g)、オキシクロリネーション(h)、熱分解(i)を組み合わせることで、塩化水素を供給も排出もしないように工夫したプロセスが採用されている。
- ① 次に示すブロックを用いて、このように工夫されたプロセスのブロックフローダイアグラムを作成せよ。但し、ダイレクトクロリネーションユニットおよびオキシクロリネーションユニットについて、原料は量論比で供給され、エチレンの転化率は100%を仮定する。熱分解反応ユニットには、1,2-ジクロロエタンのみ供給され、転化率は60%と仮定する。また、分離プロセスユニット、脱水ユニットは、完全分離を仮定する。各ブロックを複数回使ってもかまわないが、各ブロックの矢印の数を変えてはならない。ブロック数の少ないフローダイアグラムを設計することが望ましい。流れは方向が分かるように矢印を用い、すべての矢印に成分名を解りやすく記載せよ。



- ② 原料エチレンの流量を $100 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ として、(3)-①で作ったブロックフローダイアグラムの物質収支をとり、以下のそれぞれの流量 [$\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$] を求めよ。
- (i)ダイレクトクロリネーションユニット出口の1,2-ジクロロエタン, (ii)オキシクロリネーションユニット出口の1,2-ジクロロエタン, (iii)リサイクルされる塩化水素, (iv)リサイクルされる1,2-ジクロロエタン, (v)製品塩化ビニル

[4]

N_2 と CO_2 の混合ガスを流量 G で水中に吹き込み、 CO_2 を水への物理吸収で除去する装置を考える (図 1). この物理吸収プロセスを図 2 のように、気液接触面積 A が既知とした境膜モデルで解析する. すなわち装置内を液相、気液界面近傍、気相に分け、気液界面近傍に 2 重境膜を考える. ここで気相の CO_2 モル分率を y 、液相の CO_2 モル分率を x とし、 CO_2 の水への物理吸収平衡は $y = mx$ ($m = 1000$) で表すことができるとする. また、気液界面モル分率を x_i, y_i ($= mx_i$) とし、 x^* を y に平衡な液側 CO_2 モル分率 ($x^* = y/m$) とする.

この操作でガス入口における混合ガスの CO_2 モル分率は 0.01 である. 簡単のため装置内では、ガス流量 G は一定、かつ液相 CO_2 濃度は希薄であるとみなして $x = 0$ と仮定する.

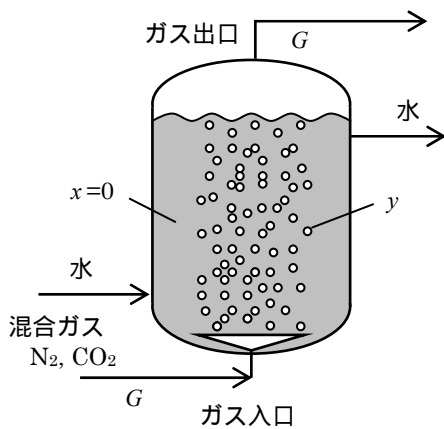


図 1 CO_2 の水による吸収操作

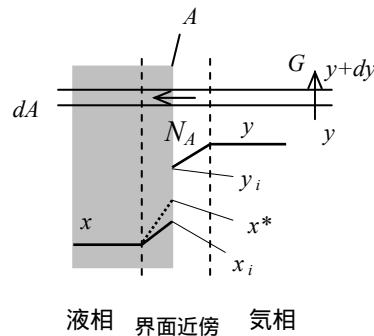


図 2 境膜モデル

- (1) CO_2 の吸収速度すなわち物質移動流束 N_A [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$] は (物質移動係数) \times (濃度推進力) である. ガス側物質移動係数 k_y , 液側物質移動係数 k_x , 液側総括物質移動係数 K_x (いずれも単位は [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$]) とモル分率 x, y, x_i, y_i, x^* を用いて N_A を表す 3 つの式を書け.
- (2) 3 つの物質移動係数 k_y, k_x, K_x の関係式を示せ.
- (3) $k_y = 0.1 mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}, k_x = 25 mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ としたとき、液側総括物質移動係数 K_x およびガス入口での界面モル分率 x_i, y_i を求めよ.
- (4) 上の条件に加えて、 $G = 0.02 mol \cdot s^{-1}, A = 2.0 m^2$ とする. 微小気液接触面積 dA におけるガス側のモル分率変化 dy と界面物質移動流束 N_A に関する物質収支をとり、微分方程式を導け. これからガス出口の CO_2 モル分率を求めよ.
- (5) 以上の結果をもとに答案用紙の x - y 図中に、このプロセスの操作線、平衡線を示せ. また、ガス入口およびガス出口における (x, y) と (x_i, y_i) を結ぶ線を示せ.

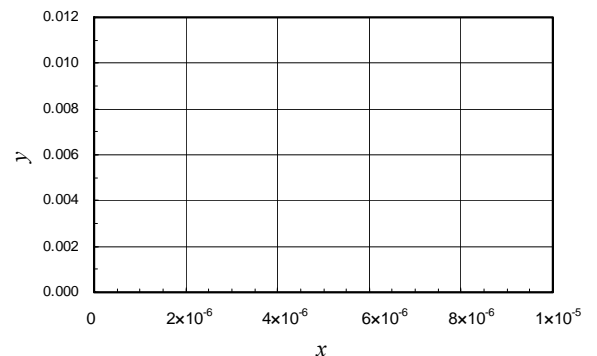


図 3 x - y 図

[5]

図のように円管(内半径 R_1 , 外半径 R_2 , 熱伝導度 k_s)内を温水(密度 ρ , 比熱 C_p , 管断面平均流速 \bar{u} , 熱伝導度 k_L)が流れている. 円管は外部から冷却されており, 温水の温度は下流に行くにしたがい徐々に低くなっていく. 流れは十分に発達した層流で粘性による発熱は無視できるものとする. 温水から円管壁へ流入する熱流束を q_{iL} , 円管壁内の内壁位置での熱流束を q_{iS} とし, q_{iL} , q_{iS} は軸方向位置によらず一定で, 軸方向への伝導による熱移動は無視できるものとした場合の, 定常状態における熱移動現象に関する以下の問に答えよ. ただし, 物性値は温度によらず一定であるとする.

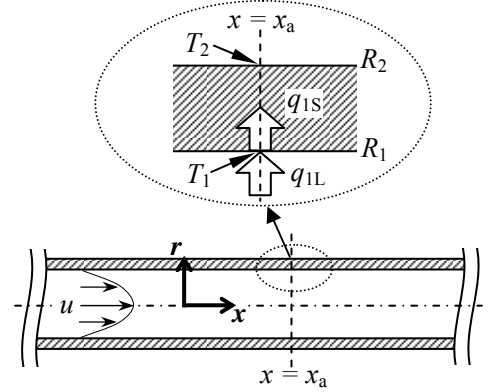


図 円管内の発達した層流の対流伝熱

- (1) 軸方向の任意の位置 x_a における円管壁内の温度分布を表す関数 $T(x_a, r)$ は, 次の微分方程式の解で与えられる. この式を解いて, $T(x_a, r)$ をこの位置における内表面温度 T_1 , 外表面温度 T_2 , および R_1, R_2, r を用いて表せ.

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dT(x_a, r)}{dr} \right) = 0 \quad (\text{i})$$

- (2) 流体内の温度分布は, 以下のエネルギー方程式および流速分布 u を用いて求めることができる.

$$\rho C_p u \frac{\partial T}{\partial x} = k_L \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (\text{ii})$$

$$u = 2\bar{u} \left(1 - r^2/R_1^2 \right) \quad (\text{iii})$$

温水から円管壁に流入する熱流束が軸方向位置によらず一定であれば, 温水の温度分布 $T(x, r)$ は r のみの関数 $F(r)$ と定数 a を用いて以下のように表すことができる.

$$T(x, r) = ax + F(r) \quad (\text{iv})$$

式(iii)と式(iv)を式(ii)に代入すれば, 以下の式を得る.

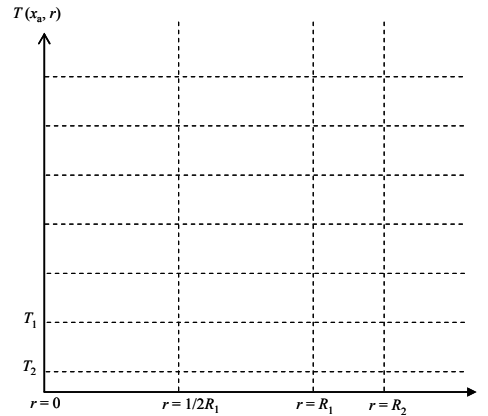
$$a Re Pr \left(\frac{r}{R_1} - \frac{r^3}{R_1^3} \right) = \frac{d}{dr} \left(r \frac{dF(r)}{dr} \right) \quad (\text{v})$$

$r = 0$ で $dF/dr = 0$ かつ $F(0) = F_0$, $r = R_1$ で $F(R_1) = 0$ の条件の下, この微分方程式を解き, $F(r)$ を F_0, R_1, r を用いて表せ.

- (3) 上で求めた温度分布から q_{iS} と q_{iL} を求め, それらを用いて, F_0, T_1, T_2 の間に成り立つ関係式を導け.

- (4) 以下の関係が成り立つとき，上で求めた軸方向の任意の位置 x_a における半径方向温度分布 ($0 \leq r \leq R_2$) の概形図を，答案用紙のグラフ上に図示せよ。

$$\frac{k_s / k_L}{\ln(R_2 / R_1)} = 4$$



- (5) 上で求めた温水側の温度分布から温水の混合平均温度 T_b を計算することで， Nu 数は $48/11$ と求められる．ここでは逆に，この Nu 数を用いることで，温水側の温度分布を用いずに温水の混合平均温度 T_b を導け．この際，(4) で用いた関係が成り立つと仮定し， T_b を T_1 と T_2 のみの関数として表せ．