

# 専門科目(午後)

## 化学工学

25 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]

ある物質の三重点は  $p_3=4.36 \times 10^{-10}$  bar,  $T_3=178.15$  K である.

固体-液体の相境界の圧力  $p$  [bar]と温度  $T$  [K]の関係は次式で与えられる.

$$p = 11000 \times (x + 0.500)x + p_3$$

$$x \equiv \frac{T}{T_3} - 1$$

また, 液体-気体の相境界の圧力  $p$  [bar], 温度  $T$  [K]に関するデータは次の表に与えられている.

$T$	178.15	183.15	193.15	203.15	223.15	273.15	323.15
$\ln p$	$\ln p_3$	-13.851	-12.351	-11.016	-8.749	-4.718	-2.110
$T$	348.15	373.15	398.15	423.15	448.15	473.15	498.15
$\ln p$	-1.132	-0.307	0.396	1.006	1.539	2.011	2.433

圧力を 1 bar として, 以下の問いに答えよ.

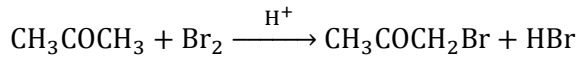
気体定数は  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  として計算せよ. また, 必要であれば, 次のクラペイロンの関係を用いよ.

$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V}$  いずれの問題についても, 解答を導き出す過程を明確に示すこと,

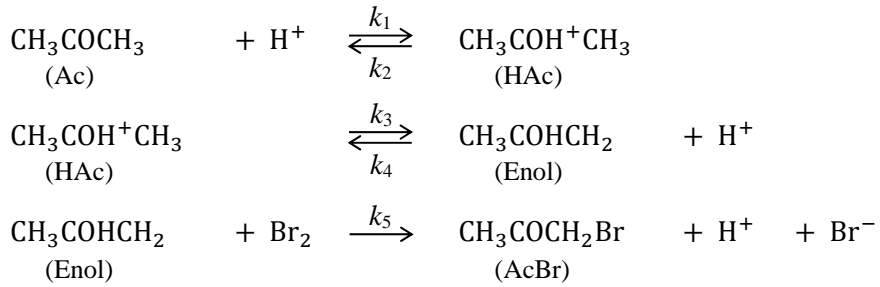
- (1) 融点を求めよ. ここで求めた融点と三重点温度の差に着目して, 固体-液体相境界における温度と圧力の特徴について述べよ.
- (2) 融点における融解エンタルピーの値を  $\Delta_{fus}H = 75.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  として, 融解エントロピーの値  $\Delta_{fus}S$  [ $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]を求めよ.
- (3) 沸点を, 与えられた表のデータに基づいて推算せよ.
- (4) 蒸気は理想気体として扱えるものとして, 蒸発エンタルピーを求めよ.
- (5) (1)~(4)で求めた数値を利用して, この物質の気体状態における定圧熱容量  $C_p$  (G) [ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] を求めよ. なお, この物質の液体状態の定圧熱容量は  $C_p$  (L) =  $157.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  であり, 定圧熱容量は 298.15~398.15 K の範囲で一定とみなすことができるものとする. 298.15 K における蒸発エンタルピーは  $\Delta_{vap}H = 38.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  とせよ.

[2]

酸を触媒とするアセトンの臭化反応:



が以下の 3 つの素反応からなるものとする.



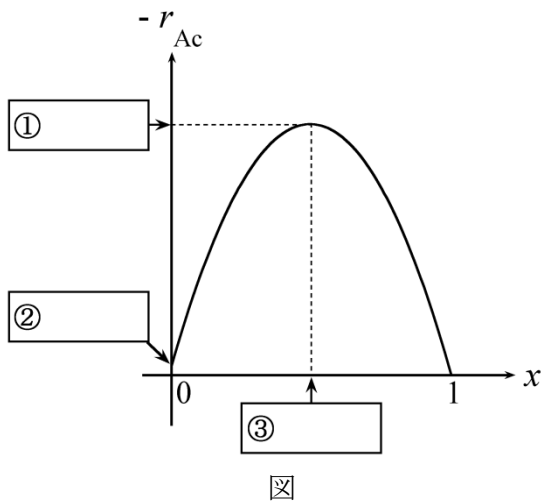
ただし, 反応は等温条件下の液相で進行し, [HAc]および[Enol]には定常状態の近似が適用できるものとする. また, HBrは全て解離し, さらに  $(k_2+k_3)k_5[\text{Br}_2] \gg k_2k_4[\text{H}^+]$  の関係が成立するものとする.

\*なお, 各物質の濃度を表す際には記号を用いてもよい. (例:  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = [\text{Ac}]$ )

- (1) ブロモアセトン(AcBr)の生成速度は以下の式で与えられる. その反応速度定数  $k_A$  を素反応の速度定数を用いて表せ.

$$\frac{d[\text{AcBr}]}{dt} = k_A[\text{Ac}][\text{H}^+]$$

- (2) 下図にアセトンの転化率  $x$  とアセトンの消失速度  $-r_{\text{Ac}}$  の関係を示す. 図中の①, ②および③の値を  $k_A$ ,  $[\text{H}^+]_0$  および  $[\text{Ac}]_0$  を用いて表せ. ここで,  $[\text{H}^+]_0$  および  $[\text{Ac}]_0$  は水素イオンおよびアセトンの初濃度である.



(3) この反応を, 完全混合流れ反応器(MFR, CSTR) と押し出し流れ反応器(PFR)をこの順に直列に接続して行う. 入口濃度の比を  $[H^+]_0/[Ac]_0 = 0.002$ , また, PFR 出口におけるアセトンの転化率を 0.8 とするとき, 2 つの反応器の空間時間の合計が最小となる操作について, 以下の問いに答えよ.

- ① MFR 出口における転化率はいくらか数値で答えよ.
- ② MFR 容積は PFR 容積の何倍か数値で答えよ.

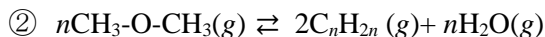
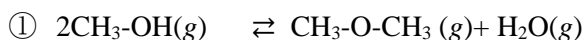
### [3]

次の文章を読み、(1)～(3)の問題に答えよ。

エチレン、プロピレンに代表される軽質【1.           】は、化学産業の重要な基礎原料として、その世界的な需要は年平均数パーセントで増加してきている。エチレンは、その生産量の半分以上が【2.           】に消費されており、東南アジア地域でのポリマー需要の増加に加え、エチレン誘導体からのポリマー需要の伸びも手伝って、今後も需要の増加が見込まれている。現在、エチレンを主製品とする【1.           】プラントの原料は、世界的に見ると、エタン、LPG、【3.           】が用いられているが、日本に限っては、そのほとんどが【3.           】からの【4.           】プロセスによって生産されている。このため、オイルショック時のように【3.           】価格が上昇した場合、エチレン生産コストが上昇し、価格競争力を失うこととなる。そのようなことから、【5.           】を原料として利用するようになってきている。また、【4.           】プロセスは、成熟したプロセスであり、技術、エネルギーレベルともに限界に近付いているので、さらなる省資源、省エネルギーを目的として、スチームリフォーマータイプの反応器による触媒を用いた【6.           】プロセスの開発も進められている。

一方、プロピレンの需要も、【7.           】およびプロピレン誘導品の需要の増大に伴い、着実に伸びてきている。プロピレンは、主に【4.           】プロセスによるエチレンプラントの副生成物として製造されるほか、石油精製の流動接触分解装置(FCC)から回収することでも製造されている。しかし、【4.           】プロセスのエチレンプラントから副生するプロピレンの生産量は、エチレン生産量の 50～60wt%に限られており、プロピレンの需要量の変化によっては、需給バランスが崩れ価格変動の原因ともなっている。この問題の対策として、プロパンやブタンなどの【8.           】の脱水素反応によるプロセスや、メタノールの脱水反応による合成プロピレン製造プロセス(MTP プロセス)が注目されるようになってきた。

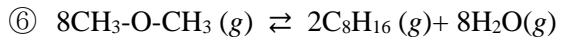
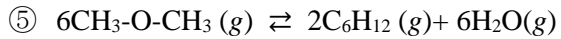
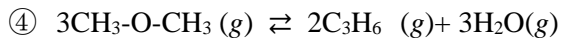
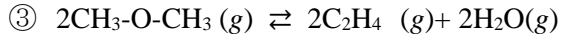
MTP プロセスは、原料(メタノール:  $\text{CH}_3\text{-OH}$ )からジメチルエーテル(DME:  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ )の生成(反応①)工程、DME から軽質【1.           】( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ,  $n=2\sim 8$ )の生成(反応②)工程、脱水工程、未反応 DME 分離工程、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  分離工程からなる。反応②が平衡反応であることに着目してプロセスリサイクル構造を設計することで、目的とするプロピレンを選択的に製造することを可能にしている。



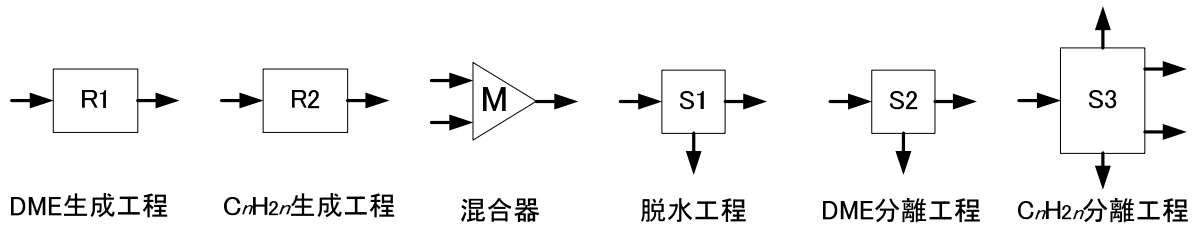
(1) 以下に示す用語の中から、上記【1.           】～【8.           】に適するものを選択せよ。

- (a)パラフィン, (b)ポリエチレン, (c)ナフテン, (d)ナフサ, (e)ケロシン, (f)オレフィン,  
(g)ポリプロピレン, (h)スチーム熱分解, (i)ガソリン, (j)接触熱分解, (k)部分酸化,  
(l)重質コンデンセート, (m)LNG, (n)バイオエタノール

(2) 次に示すブロックを用いて、プロピレンを最も多く製造するための MTP 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、簡単のため、DME 生成工程(反応①)におけるメタノール転化率は 1.0 とし、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  生成工程(反応②)では、以下の③～⑥の反応のみを考慮する。



脱水工程<sup>注)</sup>, DME 分離工程,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  分離工程は, 完全分離を仮定する. エチレンは全量パーージし,  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  は副製品として全量出荷する. 原料は純メタノールと仮定する. 各ブロックは複数回使ってもかまわないが, 各ブロックの矢印の数は変えてはならない. 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.



注) 元来  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  生成工程は, 炭素の析出を抑えるために高い水蒸気分圧下で操作される. このため  
の水蒸気は, 脱水工程によって回収される水を一部リサイクルすることで作られる. しかし, ここでは  
簡単のために水のリサイクル, もしくは外部からの供給は考えないこととする.

(3) 原料メタノールの流量を  $5,000\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$  として, (2) で作成した MTP プロセスのブロックフローダイ  
アグラムの物質収支をとり, (i) DME 生成工程出口, (ii)  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  生成工程入口・出口の各成分の  
モル流量 [ $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ ] を求めよ. 但し,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  生成工程では, 入口組成の DME 換算流量 (入口組  
成中の  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  を全て DME に転化させたときの総 DME 流量) の 2%, 30%, 40%, 8% が, それ  
ぞれ(2)に示す③~⑥の反応によって消費される.

[4]

図1に示すように、グリコール系溶液 A を用いた吸収、放散工程を利用し、排ガス中から二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を回収する。溶液 A に対する二酸化炭素の吸収は、物理吸収である。放散工程で用いた溶液 A は、再び吸収工程へ循環させる。吸収、放散工程において、各温度での溶液 A の蒸発は無視できるものとする。また、溶液 A に対する二酸化炭素の溶解度は、Henry の法則に従うとする。吸収、放散工程における気相、液相の体積は十分に大きいものとする。以下の問いに答えよ。

ただし、 $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、気体定数は  $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  とする。

いずれの問題についても、解答を導き出す過程を示すこと。

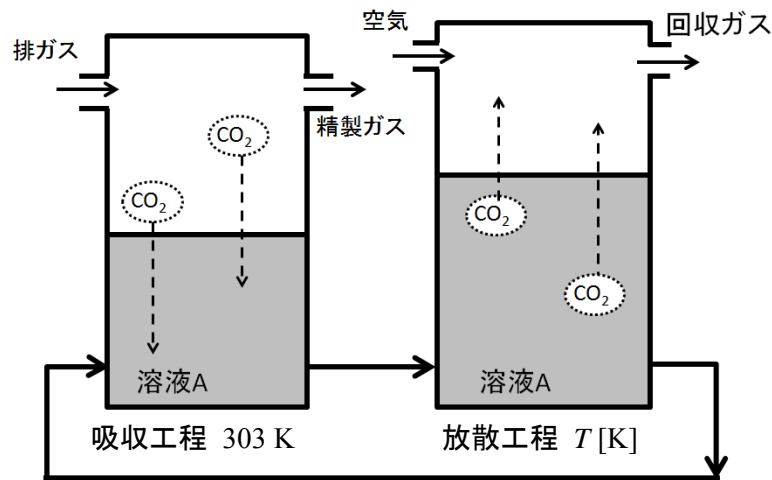


図 1

- (1) 温度 303 K、大気圧下において、二酸化炭素と溶液 A から成る混合系の気液平衡では、二酸化炭素の気相分圧が 0.30 atm のとき、液相モル分率は 0.12 である。このことから、溶液 A に対する二酸化炭素の Henry 定数 [MPa] を求めよ。
- (2) 温度 303 K、大気圧下において、二酸化炭素の溶液 A への吸収を行う。ここでは、気液界面において、図 2 に示す二重境膜を考える。また、気相と液相における二酸化炭素のモル分率の関係は、図 3 のように表わされる。図 2、3 における気相モル分率  $y^\infty$ 、 $y^s$ 、 $y^*$  と、液相モル分率  $x^\infty$ 、 $x^s$ 、 $x^*$  の定義は、表 1 に与えられる。以下の問いに答えよ。

表 1

気相モル分率		液相モル分率	
$y^\infty$	気液界面から十分に離れた気相(以下、気相バルク)におけるモル分率	$x^\infty$	気液界面から十分に離れた液相(以下、液相バルク)におけるモル分率
$y^s$	気相側の界面におけるモル分率	$x^s$	液相側の界面におけるモル分率
$y^*$	液相バルクのモル分率に平衡な気相モル分率	$x^*$	気相バルクのモル分率に平衡な液相モル分率

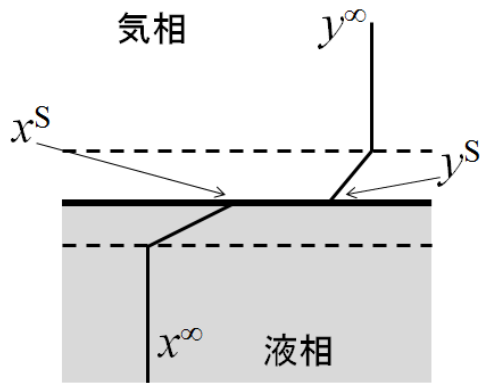


図 2

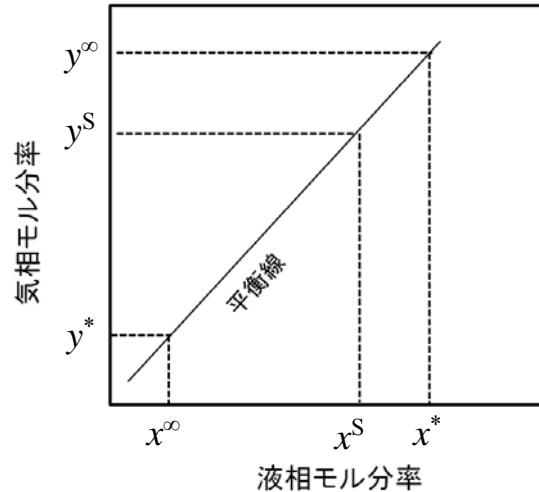


図 3

- ① 図 3 における二酸化炭素の気相、液相モル分率の関係の傾きを求めよ.
  - ② 二酸化炭素の気相側物質移動係数は、 $k_y = 2.0 \times 10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、液相側物質移動係数は、 $k_x = 1.0 \times 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ である。二酸化炭素の気相側総活物質移動係数  $K_y$ 、液相側総活物質移動係数  $K_x$ を求めよ.
  - ③ 排ガス中の二酸化炭素の分圧が  $0.35 \text{ atm}$  のとき、液相バルクモル分率が  $x^\infty = 0.100$  である。このときの、二酸化炭素の単位面積当たりの吸収速度  $N [\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ 、気相側界面のモル分率  $y^S$ 、液相側界面のモル分率  $x^S$ を求めよ.
- (3) 大気圧下での二酸化炭素の放散工程において、単位面積当たりの放散速度を(2)③での吸収速度の 1.5 倍に操作し、二酸化炭素を気相分圧  $0.55 \text{ atm}$  で回収したい。このときの、温度  $T [\text{K}]$  を求めよ。液相側総活物質移動係数は  $K_x = 3.2 \times 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  であり、溶液 A の液相バルクモル分率は  $x^\infty = 0.060$  である。また、溶液 A に対する二酸化炭素の Henry 定数  $H [\text{MPa}]$  の温度 ( $T [\text{K}]$ ) 依存性は、次式で与えられる。

$$H = 1.9503 \ln T - 10.8913$$



[5]

幾何学条件が異なる場における熱，運動量の流束に関する以下の問題に解答せよ．問題を解く過程で必要に応じて記号を定義して使用してもよいが，解答に使用できる記号は問題文中に定義されたもののみとする．いずれの問題についても解答を導き出す過程を明確に示すこと．

(1) 平面を横切る熱，運動量の流束に関する以下の問題①，②に答えよ．

① 図 1 に示すように厚さ  $2.00 \times 10^{-2} \text{ m}$  の銅平板と厚さ  $1.00 \times 10^{-2} \text{ m}$  の鉄平板が接触している．銅平板下端と両平板が接触している位置における温度がそれぞれ  $80.0^\circ\text{C}$ ， $75.0^\circ\text{C}$  である場合の熱移動について以下の問い(a)，(b)に答えよ．銅，鉄の熱伝導度はそれぞれ  $3.98 \times 10^2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ， $7.61 \times 10^1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  で温度によらず一定とする．また平板の面積は十分大きいものとし，定常状態となっているものとする．

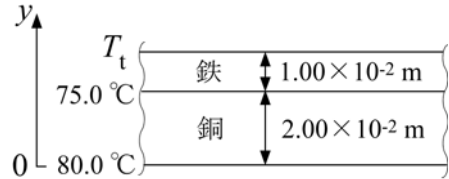


図 1

- (a) 銅平板内の熱流束を求めよ．  
 (b) 鉄平板上端における温度  $T_t$  を求めよ．

② 図 2 に示すように水平に設置された十分に大きい面積の平行平板間に互いに溶けあわないニュートン流体 A，B が満たされている．上の平板を静止させたまま下の平板を一定速度  $U$  で  $x$  方向に動かしたところ A，B はそれぞれ図に示す厚さ  $2Y$ ， $Y$  の層を形成して流れる定常状態に達した．そのとき層の境界における流速は  $u_b$  であった．この場合の運動量移動について以下の問い(a)，(b)に答えよ．流れは層流で  $x$  方向以外の速度成分はないものとし，A，B の粘度をそれぞれ  $\mu$ ， $\mu/5$  とする．また流体 A，B の圧力は  $x$  方向に変化しないものとする．

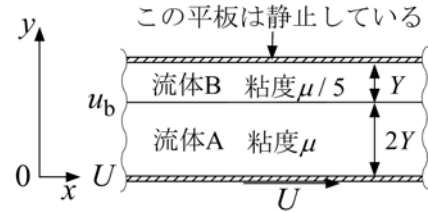


図 2

- (a) A，B の層内の流速  $u_A$ ， $u_B$  はそれぞれ以下の微分方程式を満たす．この式を解くことによりそれぞれの層における流速分布を導出せよ．

$$\text{流体 A: } \frac{d^2 u_A}{dy^2} = 0 \quad \text{流体 B: } \frac{d^2 u_B}{dy^2} = 0$$

- (b) 2 つの流体層の運動量流束の間に問題(1)①の銅平板内と鉄平板内の熱流束と同様の関係が成り立つことを考慮して  $u_b$  と  $U$  の関係を導け．

(2) 円筒状の面を横切る熱，運動量の流束に関する以下の問題①，②，③に答えよ．

① 直径  $d$  の円柱状の銅線に電流が流れていて電気抵抗による単位体積当たりの発熱速度が  $Q$  となっている．銅線の軸方向に温度の変化が無く定常状態となっている場合の円柱側面における熱流束を求めよ．

② 内径  $d$  の水平に設置された円管内の流れが十分に発達した定常状態の層流となっている．軸方向の長さ  $L$  の区間における圧力損失が  $\Delta P$  である場合の円管の内壁面における運動量流束を求めよ．

③ 問題(2)②の運動量移動現象について問題(2)①の単位体積当たりの発熱速度  $Q$  に相当する単位体積当たりの運動量増加速度を求めよ．