

専門科目(午後)

化学工学

26 大修

時間 13 : 30 ~ 16 : 00

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1題ごとに2枚ずつ指定している. 各題につき指定の答案用紙の1枚目から解答を記入すること.
 3. 答案用紙の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.
 6. 試験問題用紙と下書用紙は試験終了後に持ち帰ってもよい.
-

[1]

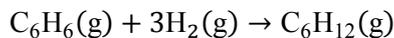
化学反応平衡に関する以下の記述を読み、問に答えよ。解答に際し、問題文中にない記号を要する場合は、答案用紙中に定義した上で使用せよ。

化学反応 $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$ が圧力 P [bar], 温度 T [K] で進行するとき、反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G$ は化学ポテンシャル μ を用いて $\Delta_r G = \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - (\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B)$ で与えられる。ここで、 ν_J は成分 J の化学量論係数を、 μ_J は混合物中の成分 J の化学ポテンシャルを表す。このように、反応混合物の組成における反応物と生成物の化学ポテンシャルの差が反応 Gibbs エネルギーを表すので、化学ポテンシャルは化学熱力学において平衡を決定する重要な関数である。混合物中の成分 i の化学ポテンシャル μ_i は、標準圧力下の純物質 i の化学ポテンシャル μ_i° と活量 a_i を用いて、 $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ と表されるから、反応 Gibbs エネルギーは以下のように表記される。

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left[\frac{(a_C)^{\nu_C} (a_D)^{\nu_D}}{(a_A)^{\nu_A} (a_B)^{\nu_B}} \right]$$

ただし、 $\Delta_r G^\circ = \nu_C \mu_C^\circ + \nu_D \mu_D^\circ - (\nu_A \mu_A^\circ + \nu_B \mu_B^\circ)$ であり、 $\Delta_r G^\circ$ は標準反応 Gibbs エネルギーと呼ばれる。

- (1) 混合物中の成分 A の化学ポテンシャル μ_A の定義を、系全体の Gibbs エネルギー(これを G と記す)を用いて示せ。
- (2) 成分 i が反応によって Δn_i モル変化したとき、反応に関与するすべての成分に対して $\left| \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \right|$ の値は等しくなる。これを ξ と表記し反応の進行度と呼ぶ。反応 Gibbs エネルギーと反応の進行度の関係を説明せよ。
- (3) 化学反応が平衡状態(見かけ上の反応が停止している状態)に達しているか否かは、反応 Gibbs エネルギーを用いてどのように説明されるか。
- (4) 気相におけるベンゼン(C_6H_6)の水素化によるシクロヘキサン(C_6H_{12})の生成反応



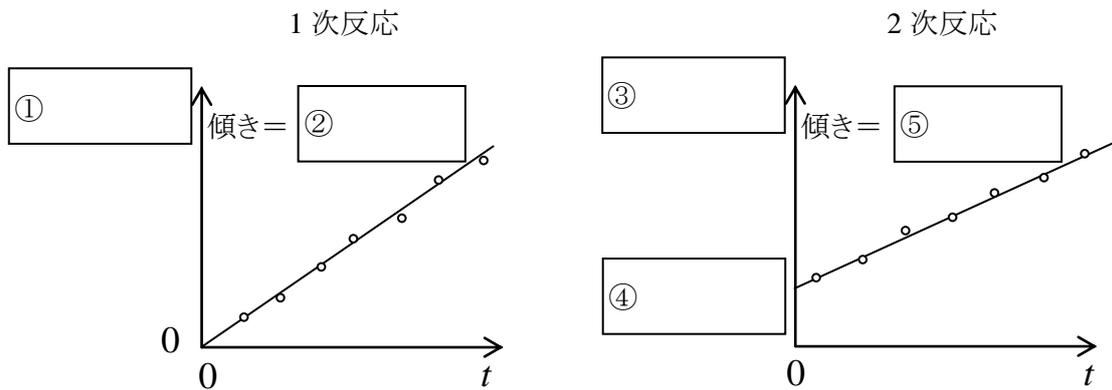
に関して以下の小問①, ②に答えよ。気体は完全気体として取り扱う。

- ① 分圧で表記したこの反応の平衡定数を K_p , モル分率で表記した平衡定数を K_x と書くとき、この両者の関係を表す式を記せ。
- ② 温度一定のまま圧力を 1 bar から 10 bar に増加させると、 K_p と K_x はそれぞれ何倍に変化するか。

[2]

定容系の等温場における反応 $2A \rightarrow C + D$ を考える. この反応は操作方式や操作条件によって反応次数が変化することがわかっている. この反応について以下の間に答えよ.

- (1) この反応が A について 1 次反応とみなせる場合の反応速度定数を k_1 とする. この反応の反応速度式を, A の濃度 $[A]$ と k_1 の関数として記述せよ. また, 得られた反応速度式を積分し, $[A]$ を A の初濃度 $[A]_0$ および k_1 を用いて反応時間 t の関数として表せ.
- (2) この反応が A について 2 次反応とみなせる場合の反応速度定数を k_2 とする. この反応の反応速度式を, $[A]$ と k_2 の関数として記述せよ. また, 得られた反応速度式を積分し, $[A]$ を $[A]_0$ および k_2 を用いて t の関数として表せ.
- (3) この反応を回分反応器を用いて行い, $[A]$ がさまざまな反応時間に対して得られている場合を考える. 図のように, $[A]$ と t の相関プロットから, この反応が A についての 1 次反応または 2 次反応であることを確かめるとともに反応速度定数を決定したい. 1 次反応, 2 次反応それぞれについて, 図中の①~⑤に当てはまる縦軸の変数, 直線の傾き, および y 切片を解答せよ.



- (4) この反応を, 完全混合流れ反応器 (CSTR) と押し出し流れ反応器 (PFR) を用いて行う場合を考える. この際, CSTR では A についての 1 次反応となる操作条件で, PFR では A についての 2 次反応となる操作条件で反応を行った. 以下の小問①, ②に答えよ. ここでは, A の反応器入口濃度を PFR では $[A]_{0,P}$, CSTR では $[A]_{0,C}$ とする.
 - ① CSTR における空間時間を τ_C , PFR における空間時間を τ_P とする. τ_C と反応率 (= 転化率) x の関係式, および τ_P と x の関係式を求めよ.
 - ② CSTR における空間時間と PFR における空間時間が等しくなるように操作した場合 ($\tau_C = \tau_P$) に, 反応器出口での x を CSTR と PFR の両方で一致させるためには, $[A]_{0,P}$ をどのような値としたらよいか.

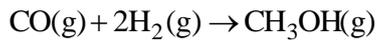
[3]

メタノールに関する以下の問に答えよ。

(1) 以下の文章を読み、文章内の(a)～(f)に下の語から適切な語を選べ。

「メタノールは ”Wood spirit” と言われるように、合成法以前は (a) から生産されていた。アンモニアの直接合成法すなわち (b) 法に1914年に成功したBASF社は、その高温・高圧合成技術を応用し、1923年に合成法によるメタノール製造を開始した。

メタノール合成は一酸化炭素と水素の混合ガス(水性ガス)を原料として、反応：

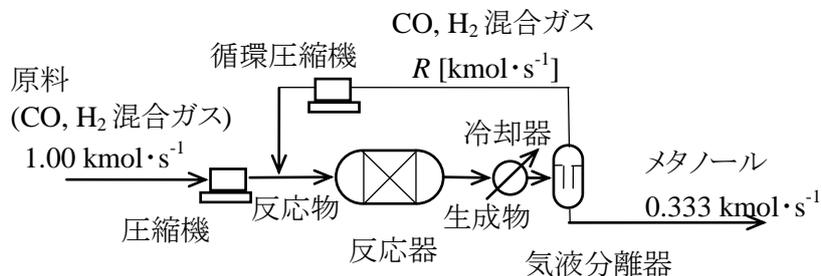


により触媒反応器でメタノールを生成するものである。ここで CO , H_2 , CH_3OH の標準生成熱はそれぞれ -110.6 , 0 , $-238.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。この反応は (c) ほど平衡転化率が大きい。

現在主流のプロセスでは (d) を用いて行われる。原料である一酸化炭素と水素の混合ガスは当初は (e) から得られたが、近年は天然ガスの (f) によるものが主流である。」

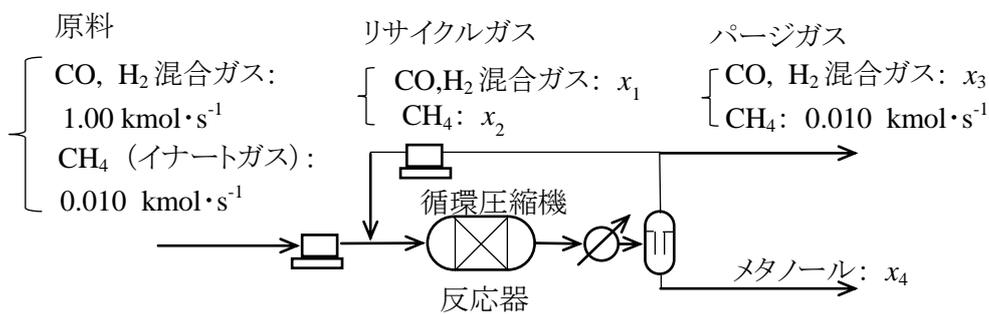
- (a) 木酢液, 発酵酒, コールタール
- (b) Leblanc, Haber-Bosch, Michaelis-Menten
- (c) 高圧・高温, 高圧・低温, 低圧・高温, 低圧・低温
- (d) ゼオライト触媒, リン酸系触媒, 銅系触媒
- (e) コークス原料, 水の電気分解, アンモニアの分解
- (f) 水素添加反応, 水蒸気改質, 接触分解

(2) 下図は簡略化したメタノール製造のプロセス図である。原料は CO , H_2 が 1 : 2 の混合ガスで、流量が $1.00 \text{ kmol}\cdot\text{s}^{-1}$ である。リサイクルガス (CO , H_2 混合ガス) $R [\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}]$ と合わせ $(1+R) [\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}]$ の反応物 (CO , H_2 混合ガス) が反応器に送入される。反応器の1回通過転化率は 0.20 である。反応器出口の気液分離器で、生成物であるメタノールは液として取り出され、未反応物はリサイクルされる。未反応物も CO , H_2 が 1 : 2 の混合ガスである。



- ① リサイクル量 $R [\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}]$ を求めよ。
- ② 反応器は断熱条件にあるとして、反応器への反応物送入温度が $100 \text{ }^\circ\text{C}$ の場合の、反応器出口での生成物の温度を求めよ。ここで CO , H_2 , CH_3OH の標準生成熱はそれぞれ -110.6 , 0 , $-238.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。ガスのモル熱容量として $35.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ を仮定せよ。

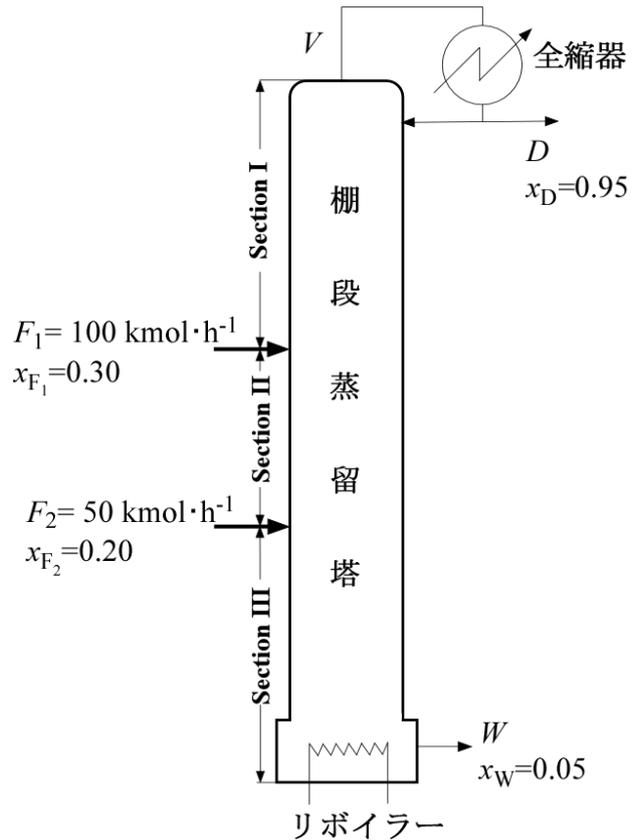
- (3) 次に原料ガスが, 反応ガス(CO, H₂が 1 : 2 の混合ガス) 1.00 kmol・s⁻¹ にメタンCH₄ 0.010 kmol・s⁻¹ が同伴される場合を考える. CH₄ 成分は反応に関与しない不活性成分(イナー トガス)である. 下図はこの場合のリサイクル-パージプロセスである. 反応器の一回通過転化率 は0.20 である. 反応器を出たガスは分離器で生成メタノールと, 未反応物およびイナー トガスに 分離される. 分離された未反応物とイナー トガスは, 一部がパージガスとして系外に放出され, 残 りはリサイクルされる. したがってリサイクルガスとパージガスは組成が同じである. パージガス中 のイナー トガス流量は原料中と同じ 0.010 kmol・s⁻¹ である. パージガス中の未反応物(CO, H₂ 混合ガス) 流量を x_3 [kmol・s⁻¹], リサイクルガス中の未反応物(CO, H₂混合ガス) 流量を x_1 [kmol・s⁻¹], リサイクルガス中のイナー トガス流量を x_2 [kmol・s⁻¹], 生成メタノールの流量を x_4 [kmol・s⁻¹] とする.



- このプロセスの総括収率(原料中のCO, H₂混合ガス 1.00 kmol・s⁻¹ のうちメタノールに転化した割合)を K とする. 流量 x_1, x_2, x_3, x_4 を K で表せ.
- パージガスの流量を減らすと以下の (ア)~(エ) の各量は, 増加する, 変化しない, または減少する, のどれかを答えよ. ただし一回通過転化率と原料ガス流量は変わらないものとする.
 - (ア) 総括収率 K , (イ) リサイクルガス流量 ($x_1 + x_2$), (ウ) 反応器入り口ガスのイナー トガス濃度, (エ) メタノール生成量 x_4
- このプロセスの経済性について考えると, 総括収率 K を大きくするのが良いとは限らない. その理由を述べよ.

[4]

棚段蒸留塔を用いた 2 成分混合溶液の分離プロセスを, McCabe-Thiele 法により設計することを試みる. この混合溶液は理想溶液として取り扱うことができ, 比揮発度 α は近似的に 2.00 で一定とする. 原料は図のように 2 箇所で供給され, 原料 F_1 の低沸点成分のモル分率は $x_{F_1} = 0.30$, 原料 F_2 の低沸点成分のモル分率は $x_{F_2} = 0.20$ とする. これら原料は沸点の液体であり, それぞれの流量は $100 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$, $50 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ とする. また, 留出液および缶出液の低沸点成分のモル分率は, それぞれ $x_D = 0.95$, $x_W = 0.05$ とする. 還流比 $R = 4.50$ とし, 以下の問に答えよ.

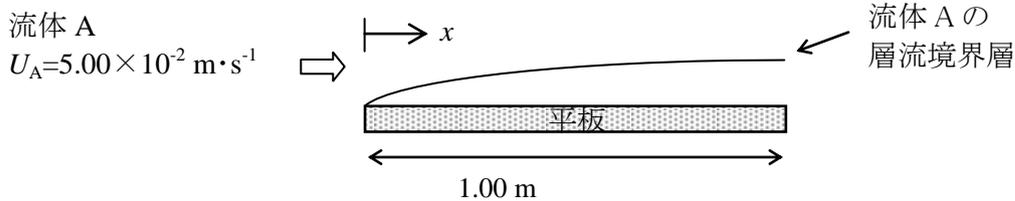


- (1) この混合溶液の平衡時における気相の低沸点成分のモル分率 y と液相の低沸点成分のモル分率 x の関係を表す式を書け.
- (2) 留出液 D [$\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$], 缶出液 W [$\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$], 塔頂の蒸気流量 V [$\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$] の値を求めよ.
- (3) 物質収支より蒸留塔の Section I, II および III の操作線の式を求めよ.
- (4) この棚段蒸留塔の塔頂から数えて 2 段目の段は Section I にある. この段を去る液の低沸点成分のモル分率を求めよ.

[5]

移動現象に関する以下の問に答えよ。

- (1) 図のように、長さ 1.00 m の平板の上部に流体 A (密度 $\rho_A=1.00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 粘度 $\mu_A=1.00 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) が流速 $5.00 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ で流れており、層流境界層を形成している。ただし、この平板は紙面垂直方向 (z 方向) に無限に広いとする。



この層流境界層における局所摩擦係数 C_{fx} は、平板先端からの距離 x を代表長さとするレイノルズ数 Re_x を用いて次式で求められる。

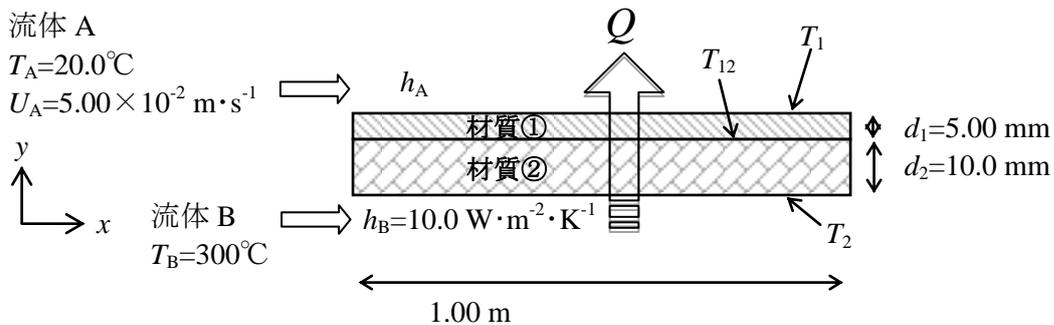
$$C_{fx} = 0.664 Re_x^{-1/2}$$

- ① 平板先端から長さ L までの平均摩擦係数を C_{fL} とすると、長さ L の位置における局所摩擦係数 $C_{fx(x=L)}$ と C_{fL} との関係は、以下になることを示せ。

$$C_{fL} = 2C_{fx(x=L)}$$

- ② 紙面垂直方向 (z 方向) の単位長さあたりに、この平板が流体 A から受ける力を求めよ。なお、流れに対して平板の厚さは無視できるものとする。

- (2) 図のように、長さ 1.00 m の平板の上部に流体 A が流速 $5.00 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ で流れ、下部に流体 B が流れている。平板は 2 つの材質の板が重ね合わされた構造を持ち、流体 B により平板が加熱され、その結果、流体 B から流体 A に平板を通して熱が移動している。



問題を解くにあたり、以下の仮定や条件をおく。

- 平板は、紙面垂直方向 (z 方向) に無限に広い。
- 平板は、厚さ方向 (y 方向) のみに温度分布を持ち、流れ方向 (x 方向) と紙面垂直方向 (z 方向) に温度分布はない。
- 流体の粘性や摩擦による発熱は無視できる。
- 接合面は密着している。
- 材質①の厚さ d_1 は 5.00 mm, 材質②の厚さ d_2 は 10.0 mm である。
- 各材質や流体 A, B の物性値は以下の通りであり、温度に対し変化しない。

材質①: 熱伝導率 $k_1 = 25.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

材質②: 熱伝導率 $k_2 = 1.00 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

流体 A: 密度 $\rho_A = 1.00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 粘度 $\mu_A = 1.00 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,
 熱伝導率 $k_A = 6.40 \times 10^{-1} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, プラントル数 $Pr_A = 6.53$

流体 B: 密度 $\rho_B = 6.20 \times 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 粘度 $\mu_B = 3.00 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,
 熱伝導率 $k_B = 4.42 \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, プラントル数 $Pr_B = 0.69$

・流体 B と平板下面との間の平均対流伝熱係数 h_B は $10.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ である。

① 図に示すように, 流体 A, B のバルク温度を T_A, T_B , 平板の両表面温度を T_1, T_2 , 平板内の接合面の温度を T_{12} としたとき, この平板を通した紙面垂直方向 (z 方向) の単位長さあたりの流体 B から流体 A への熱移動速度 Q に関する等式を 4 つ書け. ただし, 流体 A と平板上面との平均対流伝熱係数を h_A とする. また, 解答に使用できる記号は問題文中および図中に定義されたもののみとする.

② 流体 A 側における平板先端から長さ L までの平均ヌッセルト数 Nu_L は, 代表長さを L とするレイノルズ数 $Re_{x(x=L)}$ を用いて, 以下の式で表すことができる. このとき, h_A の値を求めよ.

$$Nu_L = 0.664 Re_{x(x=L)}^{1/2} Pr^{1/3}$$

③ T_A が $20.0 \text{ }^\circ\text{C}$, T_B が $300 \text{ }^\circ\text{C}$ のとき, Q, T_1, T_2, T_{12} を求めよ.

(3) 以下の図のように, 材質②の下面を断熱し通电することにより材質②全体を均一に発熱させる. 流体 A への熱移動速度が (2) の結果と同じ場合, 平板の両表面温度 (T_1, T_2) と平板内の接合面の温度 (T_{12}) を求めよ. また, 平板内の温度分布を答案用紙のグラフに示せ. なお, ここで与えた条件以外の仮定や条件は (2) と同じとする.

