

専門科目(午後)

化学工学

27 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]

固液平衡に関する以下の問に答えよ。問題文における記号の説明を以下に示す。

G : Gibbs エネルギー, R : 気体定数, T : 温度, μ : 化学ポテンシャル, γ : 活量係数

(上付) S : 固相, L : 液相, ref : 基準状態, ∞ : 無限希釈状態

(下付) A, B, i : 成分 A, B, i

- (1) 温度・圧力一定下の固液平衡において、系全体の Gibbs エネルギーと成分 i の化学ポテンシャルおよびフガシティについて、以下の関係式が成り立つ。

$$dG = dG^S + dG^L$$

$$d\mu_i^S = RT d \ln f_i^S, \quad d\mu_i^L = RT d \ln f_i^L$$

以下の固液平衡の条件式を導出せよ。

$$f_i^S = f_i^L$$

- (2) 図は、成分 A + 成分 B 混合系の固液平衡を示している。以下の①～④の問に答えよ。

- ① 領域(ア)～(エ)の相状態と相の数について、以下の例に従い答えよ。

例) 気相の 1 相, 気相と液相の 2 相

また、点(オ)～(キ)の点は何を表すか答えよ。

- ② 固液平衡の条件を表わす上で必要となる固相、

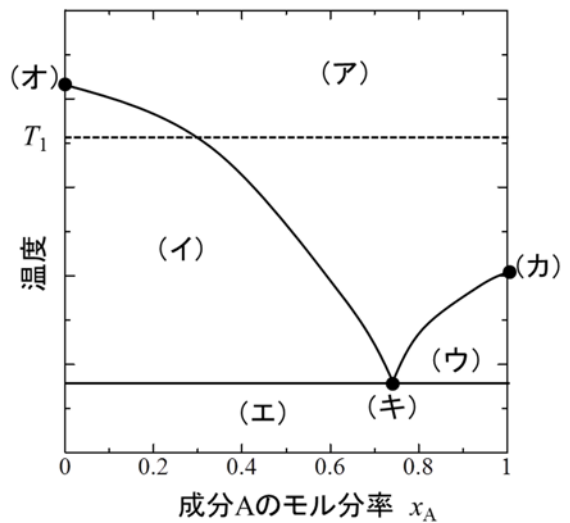
液相の成分 i のフガシティは次式で与えられる。

$$\text{固相} \quad f_i^S = x_i^S \gamma_i^S f_i^{S,ref}$$

$$\text{液相} \quad f_i^L = x_i^L \gamma_i^L f_i^{L,ref}$$

基準状態のフガシティ比を $\theta_i = \frac{f_i^{S,ref}}{f_i^{L,ref}}$ とする。基

準状態には、純物質の状態を用いる。液相を理想溶液として扱う場合、温度 T_1 での固液平衡における成分 A の液相モル分率 x_A^L を、フガシティ比の関数として答えよ。



図

- ③ 液相を実在溶液として扱う場合を考える。液相の活量係数は次式で与えられる。

$$\ln \gamma_A^L = (x_B^L)^2 \{C + 2x_A^L(D - C)\}, \quad \ln \gamma_B^L = (x_A^L)^2 \{D + 2x_B^L(C - D)\}$$

ここで、 C, D は定数である。また、成分 A, B の液相における無限希釈活量係数が、 $\gamma_A^\infty = 1.453, \gamma_B^\infty = 1.228$ で与えられる。温度 T_1 での固液平衡における成分 A の液相モル分率が $x_A^L = 0.3000$ である場合、成分 A, B の液相における活量係数を求めよ。

- ④ 図中の点(キ)の温度において $\theta_A = 0.4036, \theta_B = 0.7026$ である場合、点(キ)における成分 A, B の液相モル分率が $x_A^L = 0.7300, x_B^L = 0.2700$ となることを示せ。ただし、活量係数には、③における活量係数式で求められる有効数字 4 桁の値を用いよ。

[2]

物質 A の液相異性化反応(A ⇌ R)を行う場合を考える. この可逆反応における正反応と逆反応がそれぞれ A と R について 1 次反応とみなせるとし, 正反応と逆反応の反応速度定数 k_1, k_2 はアレニウスの式で表せるとする. 標準反応エンタルピー ΔH , 正反応の活性化エネルギー E と 333.0 K における濃度平衡定数 $K_{C,333}$ について下記のデータが与えられ, 気体定数を $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ として以下の間に答えよ. なお, 物質 A と R のモル定圧熱容量 $C_{p,A}, C_{p,R}$ は温度によらず一定とする. また, 反応エンタルピーは温度に依存せず, 液体の密度も組成比と温度によらず一定とする.

$$\Delta H = -6.900 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E = 65.70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K_{C,333} = k_1 / k_2 = 3.000$$

$$C_{p,A} = C_{p,R} = 141.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

- (1) R が含まれていない A の純液体が入っている回分反応器を用いて, 温度 333.0 K の等温等圧条件下で A の異性化反応実験を行った. 反応開始時刻 $t = 0 \text{ min}$ において $10.00 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ であった A の濃度 C_A が, 下記のように時間とともに変化する実験データが得られた. 温度 333.0 K における正反応の反応速度定数 $k_1 [\text{min}^{-1}]$ を求めよ.

$t [\text{min}]$	0	2	4	6	8	10
$C_A [\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}]$	10.00	8.490	7.283	6.320	5.551	4.936

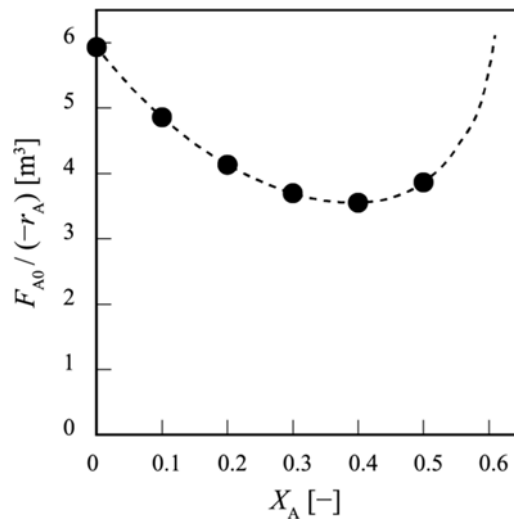
- (2) R が含まれていない A の純液体を押し出し流れ反応器(PFR)に供給して, A の異性化反応を行う場合を考える. 温度 333.0 K の等温等圧反応操作を行う場合, 反応器出口の A の転化率 X_A を 0.6000 とするために必要な PFR の容積 $V [\text{m}^3]$ を求めよ. なお, PFR に供給する A の濃度を $10.00 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ とし, A の供給モル流量を $300.0 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ とする.

- (3) R が含まれていない A の純液体を断熱完全混合流れ反応器(断熱 CSTR)に供給して, A の異性化反応を行う場合を考える. 反応器への供給液の温度を 333.0 K とし, 反応器出口の A の転化率を $X_A [-]$ とするために必要な断熱 CSTR の容積 $V [\text{m}^3]$ を計算したところ, 下記のデータが得られた. 断熱 CSTR に供給する A の濃度 C_{A0} と A の供給モル流量 F_{A0} をそれぞれ $10.00 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ と $300.0 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ とし, 以下の小問①～③に答えよ.

$X_A [-]$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
$V [\text{m}^3]$	0.4858	0.8267	1.109	1.421	1.932	?

問題[2]は次ページに続く.

- ① 断熱 CSTR においては、反応熱によって反応器内の液体が加熱(または除熱)され、反応器まわりへの熱損失はないとする。反応器出口の A の転化率 $X_A [-]$ が 0.6000 のときの断熱 CSTR 内の液体の温度 $T [K]$ を求めよ。
- ② 反応器出口の A の転化率 $X_A [-]$ を 0.6000 とするために必要な断熱 CSTR の容積 $V [m^3]$ を求めよ。
- ③ 前述の X_A に対する V の計算データを用いて、A の供給モル流量 F_{A0} と反応器出口における A の消失速度 $(-r_A)$ の比 $F_{A0}/(-r_A)$ を求めたところ、 $X_A [-]$ の増加に対して下図の破線で示される $F_{A0}/(-r_A) [m^3]$ の変化が得られた。このように極小値をもつ理由を簡潔に述べよ。また、断熱 CSTR と断熱押し出し流れ反応器(断熱 PFR)を用いる場合、反応器出口の A の転化率 $X_A [-]$ を 0.3500 とするために必要な反応器容積はどちらが大きいか、理由を付して答えよ。



図

[3]

芳香族製品の製造プロセス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]～[j]に、下の 1)～24)から適切な語を選べ。

石油由来の原料から化学製品を作る[a]化学は、原料系列で大別すると、エチレン、プロピレン、ブタジエンなど、[b]を基礎製品とする[b]系と、BTX(B: ベンゼン, T: トルエン, X: [c])を基礎製品とする芳香族系(アロマ系)とにわかれる。BTXからはテレフタル酸やスチレンなど中間製品を介して、[d]等の合成樹脂、PET(ポリエチレンテレフタレート)に代表される[e]繊維、代表的な合成ゴムである[f]等が作られる。

現在、BTXの主原料は、石油精製のリフォーメイト(改質ナフサ)であり、重質ナフサ中の鎖式飽和炭化水素である[g]、環状構造を有する飽和炭化水素である[h]を環化・脱水素し、芳香族化する[i]プロセスによって供給される。近年、LPGや軽質ナフサの芳香族化技術が開発され、原料選択の幅が広がった。

BTXの需要は主にベンゼンと[c]であるため、余剰のトルエンをベンゼンに転換する脱アルキル技術、およびトルエンをベンゼンと[c]に転換する不均化技術が開発されている。また、[c]には、パラ(*p*-X)、メタ(*m*-X)、オルト(*o*-X)などの異性体が存在し、*p*-Xが最も需要が大きいため、他の異性体を*p*-Xに転換する[c]の[j]技術が開発され、より需要の高い製品を製造するようにプロセスが設計される。

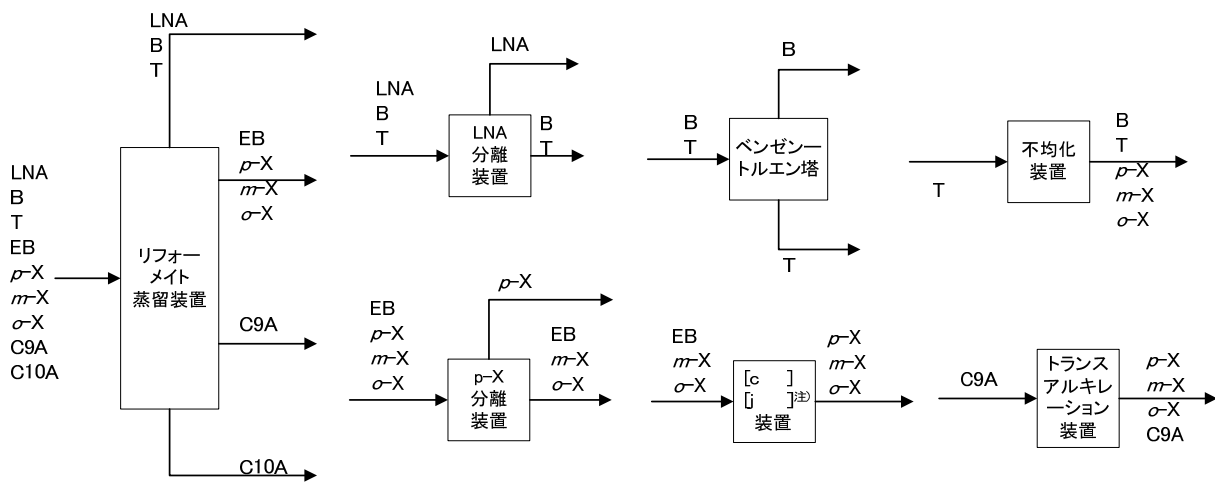
- | | | | |
|-----------------|------------------|------------|-----------|
| 1) ポリエステル | 2) ナイロン | 3) アルキン | 4) オレフィン |
| 5) ポリスチレン | 6) 流動接触 | 7) 接触分解 | 8) キシリトール |
| 9) スチレン・ブタジエンゴム | 10) エチレン・プロピレンゴム | 11) ポリエチレン | 12) ガス |
| 13) 石油 | 14) アクリル | 15) パラフィン | 16) クメン |
| 17) ブチルゴム | 18) ポリプロピレン | 19) 接触改質 | 20) キシレン |
| 21) 石炭 | 22) 異性化 | 23) ナフテン | 24) アルキル化 |

問題[3]は次ページに続く。

(2) 次の 内に, BTX プロセスの概要を述べる。

石油精製からのリフォーメイトには, 揮発成分順に, 軽質非芳香族(LNA), ベンゼン(B), トルエン(T), エチルベンゼン(EB), [c]^{注)} (X), C9 芳香族(C9A), C10 芳香族(C10A) が含まれる。リフォーメイトは, リフォーメイト蒸留装置にて, LNA, B, T 留分, EB, X 留分, C9A 留分, C10A 留分に分離される。LNA, B, T 留分は, LNA 分離装置にて LNA が除去された後, ベンゼン-トルエン塔で B, T が分離される。B は製品として系外に出力され, T は不均化装置に送られ, その出口からは, B, T, *p*-X, *m*-X, *o*-X が出力される。EB, X 留分は, *p*-X 分離装置にて *p*-X が単離される。単離された *p*-X は製品として系外に出力される。EB, *m*-X, *o*-X は, [c] [j]^{注)}装置にて, *p*-X, *m*-X, *o*-X を含む油に転換される。C9A 留分は, トランスアルキレーション装置に送られ, その出口からは, *p*-X, *m*-X, *o*-X, C9A が出力される。C10A 留分は重質芳香族として系外に送油される。

この概要にある主要装置を, メタン, 水素などの副原料, 副製品を除く入出力主要成分と合わせて, 下図に示すブロック図で表現する。これらのブロックをつなげて, ベンゼンおよび *p*-X を選択的に製造するプロセスのブロックフローダイアグラム(リサイクルを含めて)を作成せよ。ただし, 蒸留装置, 分離装置, 塔は完全分離を仮定する。



図

注) (2)の文, 図中の[c], [j]は, (1)で選ばれる適切な語を表す。

問題[3]は次ページに続く。

(3) 下表に、リフォーメイトの成分流量[kmol・h⁻¹], および不均化装置, [c] [j]^{注)}装置, トランスアルキレーション装置の主反応成分に対するモル基準の収率を示す. (2)で得られた, ベンゼン, *p*-X を選択的に製造するブロックフローダイアグラムの物質収支を計算し, ベンゼン生産量[kmol・h⁻¹], *p*-X 生産量[kmol・h⁻¹]を求めよ.

表

	供給量	装置収率		
	リフォーメイト	不均化装置	[c] [j] ^{注)} 装置	トランスアルキレーション装置
反応成分	-	T	EB+X	C9A
単位	[kmol・h ⁻¹]	[-]	[-]	[-]
LNA	180.0	-	-	-
B	160.0	0.30	-	-
T	200.0	0.50	-	-
EB	60.0	-	-	-
<i>p</i> -X	80.0	0.05	0.25	0.15
<i>m</i> -X	160.0	0.10	0.50	0.30
<i>o</i> -X	80.0	0.05	0.25	0.15
C9A	150.0	-	-	0.40
C10A	10.0	-	-	-

注) (3) の文, 表中の[c], [j]は, (1)で選ばれる適切な語を表す.

[4]

大気圧下(全圧 = 1.013×10^5 Pa)で、湿り固体を湿り空気と接触させて乾燥するプロセスに関し、以下の間に答えよ。ただし、水蒸気、乾き空気、およびそれらの混合気体である湿り空気は理想気体として扱えるものとし、気体定数は $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ とする。また、質量 W_0 [kg] の乾燥固体が、水を含んで質量 W [kg] の湿り固体となったとき、その湿り固体の含水率 w [$\text{kg}(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{kg}^{-1}$ (乾燥固体)]を、 $w = (W - W_0)/W_0$ とする。なお、全ての物質の比熱容量は温度によらず一定とし、水および空気のモル質量は $18.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ および $29.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする。

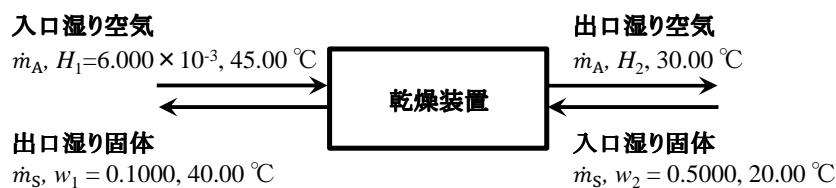
(1) 湿り空気と湿り固体の性質に関わる以下の間に答えよ。

- ① 温度 T [K] の湿り空気に m_v [g] の水蒸気と m_a [g] の乾き空気が含まれるとき、湿り空気の体積 V [m^3] を T , m_v , m_a を用いて表せ。
- ② 湿り空気の比容 v_H [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (乾き空気)]とは、湿り空気に含まれる乾き空気単位質量あたりの湿り空気体積である。 m_v の m_a に対する比を絶対湿度 H [$\text{kg}(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{kg}^{-1}$ (乾き空気)] とするとき、 v_H を T および H を用いて表せ。
- ③ 湿り空気の温度 t [$^{\circ}\text{C}$] における比エンタルピー h_H [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (乾き空気)] (0°C 基準) が以下の式で表される時、右辺の最後の項は何の寄与を表すか答えよ。

$$h_H = (1.005 + 1.884H)t + 2502H$$

- ④ 乾燥固体および水の比熱容量が $1.200 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ および $4.178 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であるとき、含水率 w の湿り固体の温度 t [$^{\circ}\text{C}$] における比エンタルピー h_s [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (乾燥固体)] (0°C 基準) を表す式を示せ。

- (2) 湿り固体の含水率を 0.5000 から 0.1000 にする下図の乾燥プロセスに関して以下の間に答えよ。ただし、湿り空気の入口および出口温度は 45.00°C および 30.00°C で、入口における絶対湿度は 6.000×10^{-3} とする。一方、湿り固体の入口および出口温度は 20.00°C および 40.00°C である。なお、 \dot{m}_A [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$] および \dot{m}_S [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$] は乾き空気および乾燥固体の質量流量とする。湿り空気および湿り固体の比エンタルピーを求める際には問題(1)で与えられた式および求めた式を用いよ。



図

- ① 入口湿り固体の質量流量が $0.1000 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ のとき、 \dot{m}_S はいくらか答えよ。
- ② このとき、出口湿り空気の絶対湿度 H_2 を 1.250×10^{-2} 以下とするために \dot{m}_S と \dot{m}_A が満たすべき関係を示せ。また、入口湿り空気の体積流量が満たすべき条件を示せ。
- ③ $H_2 = 1.250 \times 10^{-2}$ のとき、 H_2 と飽和状態の絶対湿度の比を求めよ。ただし、 30.00°C における飽和水蒸気圧は $4.242 \times 10^3 \text{ Pa}$ とする。
- ④ $H_2 = 1.250 \times 10^{-2}$ のとき、装置に供給すべき熱量 Q [kW] を求めよ。

[5]

図1のように、飽和温度(沸点)の静止液体中に垂直加熱平板を設置して、層流膜沸騰が起きている場合の蒸気膜内の移動現象を考える。垂直平板の温度 T_w および飽和液体の温度 T_{sat} は一定とし、対流伝熱およびふく射伝熱は考慮せず、蒸気膜内では y 方向の熱伝導のみによって熱が移動するものとする。また、定常状態となっており、物性は温度により変化しないと仮定する。この場合、 x 方向の運動量保存式は以下ようになる。この移動現象に関する以下の問に答えよ。解答には記号欄と問題中で使用されている記号だけを用いること。なお、 x - y 平面に垂直な方向への物理量の変化は無いものとし、この方向の単位長さを基準として解答せよ。

x 方向の運動量保存式:

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\mu}{\rho_v} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\mu}{\rho_v} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + g \frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_v}$$

記号欄:

x, y	: x, y 座標	u, v	: x, y 方向の蒸気速度
μ	: 蒸気の粘度	k	: 蒸気の熱伝導度
ρ_v, ρ_l	: 蒸気, 飽和液体の密度	g	: 重力加速度
δ	: 蒸気膜厚さ	L	: 蒸発潜熱
\dot{m}	: 蒸気流量(質量流量)	$d\dot{m}$: 区間 dx における蒸気流量の増加分

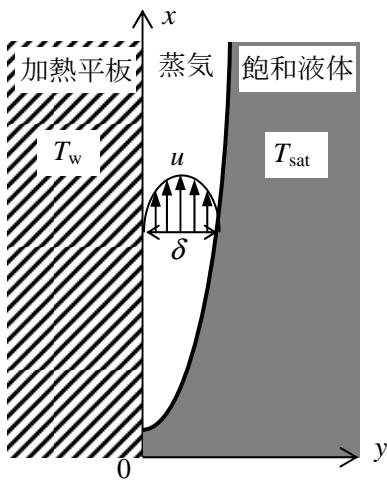


図 1

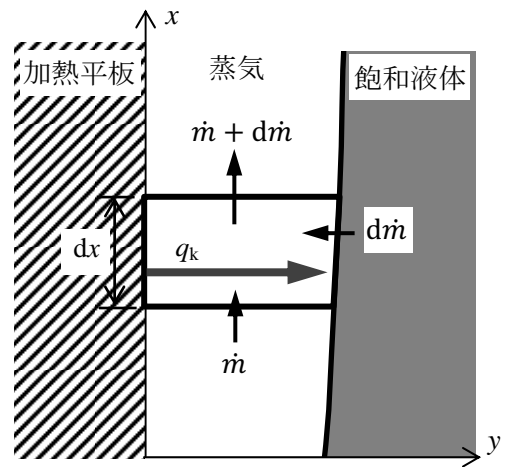


図 2

(1) 簡略化のため、蒸気膜内の v は小さく無視することができ、また u の x 方向への変化も小さく無視できるとする。また、液体と接している蒸気の流れは 0 であると仮定する。以上の仮定に基づいて x 方向の運動量保存式から消去可能な項を除いた式を導け。また、蒸気膜内の速度分布を求めるために必要となる 2 つの境界条件を示せ。

(2) (1)で導いた運動量保存式から蒸気膜内の速度分布式 $u(y)$ を導け。また、蒸気膜厚さが δ となるときの蒸気流量 \dot{m} を $u(y)$ から求めよ。

問題[5]は次ページに続く。

- (3) 図2のように蒸気膜内の x から $x + dx$ までの、長さ dx の区間における熱収支を考える。蒸気膜内の y 方向の熱伝導による熱流束を q_k とし、この q_k により運ばれる熱がすべて蒸発に使われるとしてこの区間における熱収支式を立て、区間 dx における蒸気流量の増加分 $d\dot{m}$ と q_k の間に成り立つ関係式を導け。
- (4) (3)で導いた関係式と(2)で求めた蒸気流量 \dot{m} の式から、任意の位置 x における蒸気膜厚さ δ が x の $1/4$ 乗に比例することを示せ。
- (5) 任意の位置 x における局所沸騰伝熱係数 h_x と、 $x = 0$ から $x = X$ までの平均沸騰伝熱係数 \bar{h}_X を、 δ と q_k を用いずに表せ。