

専門科目(午後)

化学工学

28 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]

(1) 相転移に関する以下の問①, ②に答えよ.

- ① 図は一次相転移において, 圧力 P 一定のもとでの体積 V の変化を示す. 一次相転移における相転移点 T_t を含む温度範囲におけるエンタルピー H , 定圧熱容量 C_p を温度 T に対してプロットするグラフを描け.

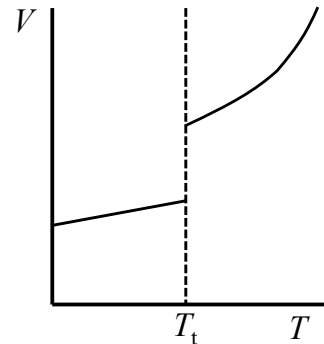


図 一次相転移に伴う体積変化

- ② 純物質において2相 α と β が共存しているときの条件について説明し, その条件に基づいて以下に示す Clapeyron の式を導出せよ.

$$(dP/dT) = (S_{\beta, m} - S_{\alpha, m}) / (V_{\beta, m} - V_{\alpha, m})$$

なお, 2相のモルエントロピーを $S_{\alpha, m}$ と $S_{\beta, m}$, モル体積を $V_{\alpha, m}$ と $V_{\beta, m}$ とする.

- (2) 以下の表は, グラファイトとダイヤモンドの 298.15 K, 1.00×10^5 Pa における熱力学データを示す. グラファイトおよびダイヤモンドの相転移に関する以下の問①~③に答えよ. なお, 以下の問題においては, 相変化に伴うエントロピー変化, エンタルピー変化およびモル体積変化は, 温度および圧力に対して変わらないものとする.

表 炭素の熱力学データ				
	モル質量 M $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	密度 ρ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	エントロピー S_m° $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	標準燃焼エンタルピー $\Delta_c H^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$C_{(s)}$ グラファイト	12.01	2.26×10^3	5.740	-393.51
$C_{(s)}$ ダイヤモンド	12.01	3.51×10^3	2.377	-395.40

- ① グラファイトからダイヤモンドへ相転移する際の標準状態 (298.15 K, 1.00×10^5 Pa) におけるギブスエネルギー変化 ΔG° を求めよ.
- ② 298.15 K および 1500.0 K においてグラファイトとダイヤモンドが平衡となる圧力を算出せよ.
- ③ ②の結果を用い, 解答用紙[1] (2枚目) に印刷された方眼紙を使って温度 T - 圧力 P 座標上 (普通目盛) に 298.15 K から 1500.0 K の範囲におけるグラファイトとダイヤモンドの境界線を明示せよ. また, 1000.0 K, 3.00×10^9 Pa において, グラファイト, ダイヤモンドどちらの構造をとるか答えよ.

[2]

成分 A の気固触媒反応 (A→B) が起こっている場合を考える。触媒単位質量当たりの粒子外表面積を a_m [$\text{m}^2 \cdot (\text{kg} \cdot \text{触媒})^{-1}$]、濃度基準の境膜物質移動係数を k_C [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$] とすると、流体境膜を通しての成分 A の物質移動速度 N_{Am} [$\text{mol} \cdot (\text{kg} \cdot \text{触媒})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] は以下の式で表される。

$$N_{Am} = k_C a_m (C_{Ab} - C_{As}) \quad (\text{i})$$

C_{Ab} [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$] は流体中での A の濃度、 C_{As} [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$] は触媒粒子外表面での A の濃度である。触媒反応が 1 次反応であるとき、触媒単位質量当たりの反応速度 ($-r_{Am}$) [$\text{mol} \cdot (\text{kg} \cdot \text{触媒})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] は触媒有効係数 η を用いて以下のように表せる。

$$-r_{Am} = k_m C_{As} \eta \quad (\text{ii})$$

ここで、 k_m [$\text{m}^3 \cdot (\text{kg} \cdot \text{触媒})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] は反応速度定数である。式(i)、(ii)より定常状態では、反応速度は以下の式で与えられる。

$$-r_{Am} = \frac{1}{1/(k_m \eta) + 1/(k_C a_m)} C_{Ab} \quad (\text{iii})$$

境膜での成分 A の物質移動速度が十分に大きい場合、反応速度は式(iv)で与えられる。

$$-r_{Am} = k_m C_{Ab} \eta \quad (\text{iv})$$

以下の問(1)～問(3)に答えよ。

- (1) 反応速度が式(iii)で与えられることを示せ。
- (2) 粒子半径が 6.0 mm の球形触媒を用いて $C_{Ab} = 50.0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ の条件下で反応を実施したところ、反応速度は $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot (\text{kg} \cdot \text{触媒})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。この触媒を微粉砕し、触媒粒子内の拡散抵抗が無視できる状態 ($\eta = 1.0$) では、反応速度は $9.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot (\text{kg} \cdot \text{触媒})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ となった。いずれの場合も、境膜での物質移動速度は十分に大きいとする。以下の小問①と②に答えよ。
 - ① 反応速度定数 k_m [$\text{m}^3 \cdot (\text{kg} \cdot \text{触媒})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] の値を求めよ。
 - ② 粒子半径 6.0 mm の触媒の触媒有効係数 η の値を求めよ。
- (3) 上記の触媒をラジアル・フロー型反応器(図 1 参照)に充填し、問(2)と同じ反応温度で触媒反応を実施する。同反応器では、反応流体は分配管から触媒層に水平に入り、半径方向へ一様に流れる。その流入速度は分配管の軸方向には無関係である。反応器入口での A の濃度は C_{A0} [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]、供給速度は F_{A0} [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$]、触媒層の見かけ密度は ρ_b [$(\text{kg} \cdot \text{触媒}) \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{触媒層})^{-1}$]、分配管と触媒層の半径はそれぞれ r_1 [m]、 r_2 [m] とする。以下の小問①と②に答えよ。
 - ① 触媒層のある半径位置 r [m] と $r + \Delta r$ [m] で囲まれた高さ h [m] の領域における物質収支を考える。反応速度が式(iv)で表されるとき、反応器出口における転化率(反応率) x_{Af} は次の式(v)で与えられることを示せ。

$$\frac{k_m C_{A0} \eta W}{F_{A0}} = -\ln(1 - x_{Af}) \quad (\text{v})$$

触媒重量 W [kg] は、以下の式で表せる。

問題[2]は次ページに続く。

$$W = \pi(r_2^2 - r_1^2)h\rho_b \quad (\text{vi})$$

- ② 問(2)で使用した粒子半径 6.0 mm の触媒を, この反応器に充填して反応を実施したところ, 反応器出口での転化率は $x_{Af}=0.4$ であった. 同じ反応条件で粒子半径 1.0 mm の触媒を用いたとき, 反応器出口での転化率を求めよ. 必要であれば, 図 2 に示した, Thiele 数 ϕ と触媒有効係数 η の関係を用いてよい. Thiele 数 ϕ は式 (vii) で定義される. R [m] は触媒半径, ρ_P [(kg-触媒)・m³] は触媒粒子の見かけ密度, D_{eA} [m²・s⁻¹] は有効拡散係数である. 簡単のため触媒層の見かけ密度 ρ_b , 触媒粒子の見かけ密度 ρ_P , 有効拡散係数 D_{eA} は一定とする.

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_m \rho_P}{D_{eA}}} \quad (\text{vii})$$

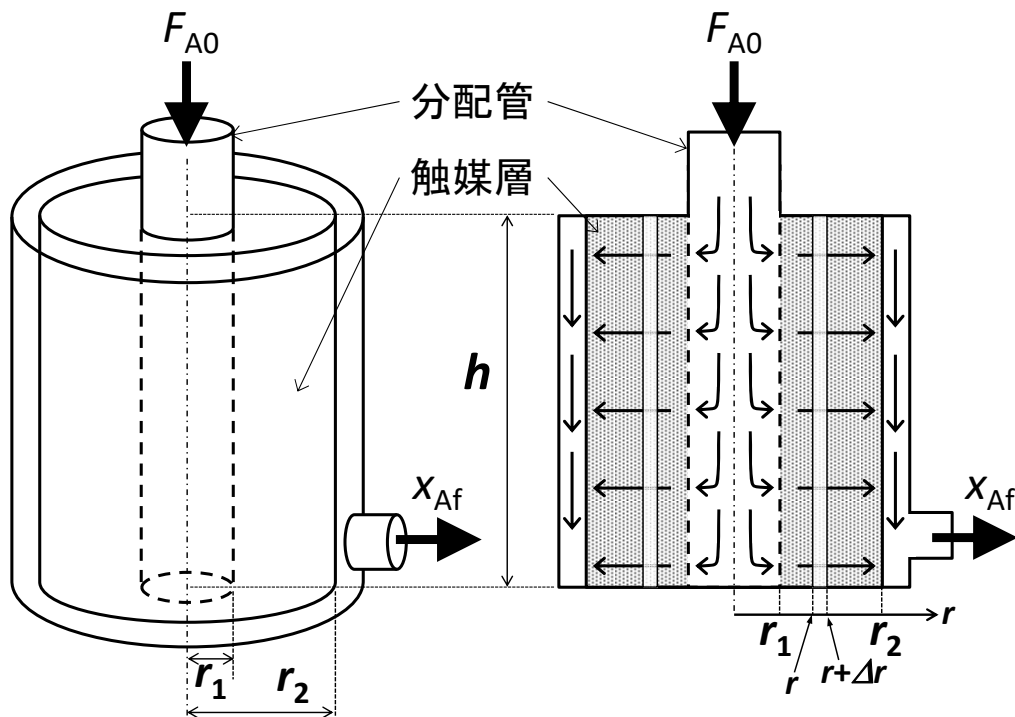


図 1 反応器概略図

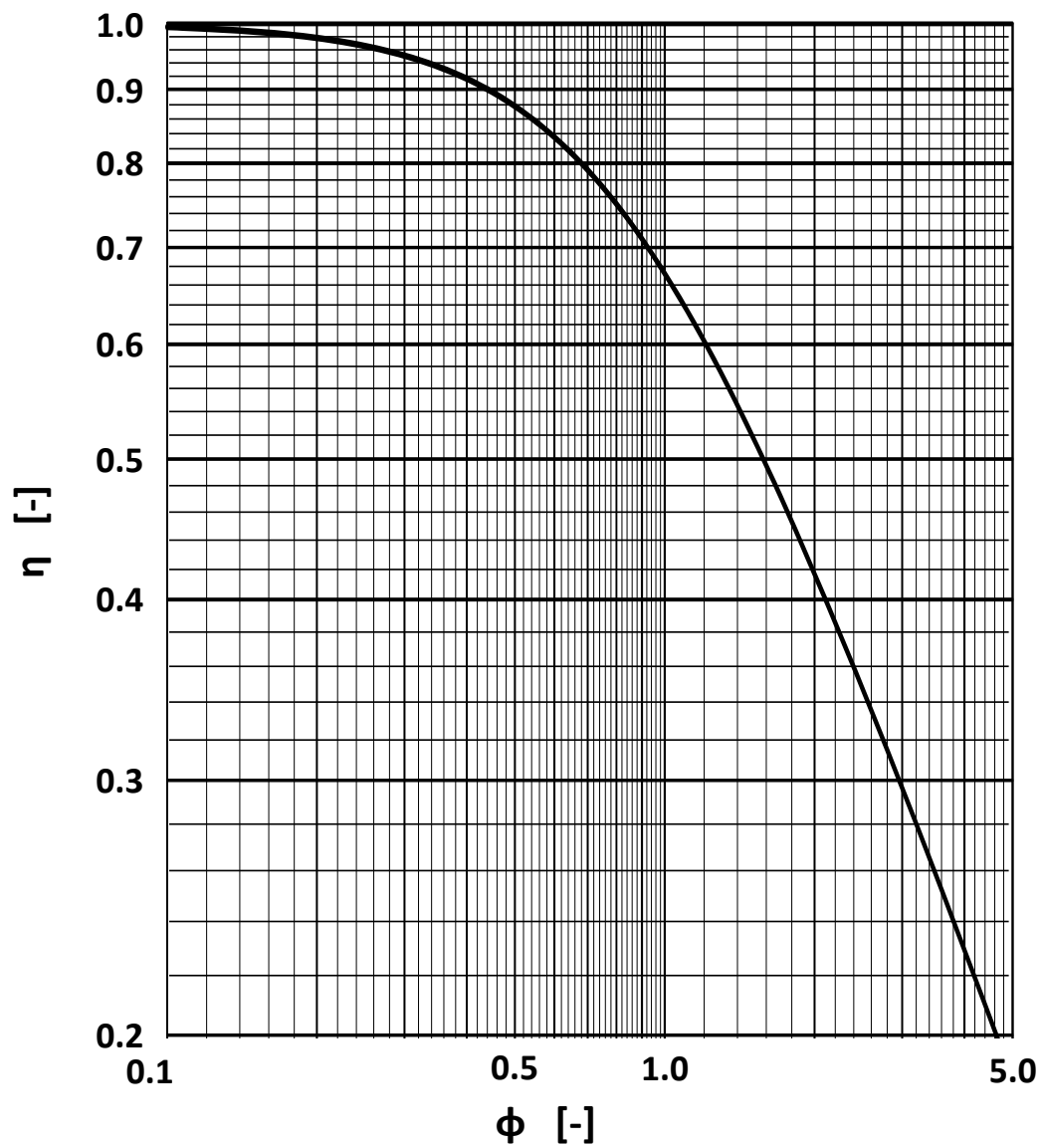


図 2 Thiele 数と触媒有効係数の関係

問題[3]は次ページ(7 ページ)から.

[3]

オレフィン誘導品を中心とした石油化学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]～[l]に、下の 1)～26)から適切な語を選べ。

石油化学における基礎原料は、主に[a]より得られるオレフィン類、主に[b]より得られる芳香族類、そして合成ガスからの誘導品類に大別される。オレフィン類には、基礎原料として最も需要の多い[c]をはじめ、プロピレン、ブテン、ブタジエンが含まれる。日本における[c]からの誘導品需要は、高密度、低密度を含めた[d]が約半分あり、ジクロロエタン、エチレンオキサイド、エチルベンゼンが続く。ジクロロエタンは、クロロエチレンの生産に用いられ、[e]の前駆体となる他、有機化合物の反応中間体や溶媒としても用いられる。エチレンオキサイドは、約 7 割が[f]の原料として使用され、[f]からは、[g]繊維、樹脂、フィルムなどが生産される。エチルベンゼンは、そのほぼすべてが脱水素反応による[h]モノマーの生産に使われ、ポリ[h]の前駆体となる。プロピレンの最大需要先はポリプロピレンであり、その他の誘導品には、アクリロニトリル、プロピレンオキサイド、[i]があり、[i]はフェノールの生産に用いられる。ブテンは、ブチルゴムの他、イソプレン及びMTBE(メチル tert-ブチルエーテル)やTBA(tert-ブタノール)を經由して[j]の原料となる。またブタジエンは、反応性に富み、ポリブタジエン、[k]ゴムに代表される合成ゴムの原料となる他、[l]樹脂などの合成樹脂の原料として使われる。

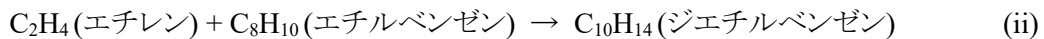
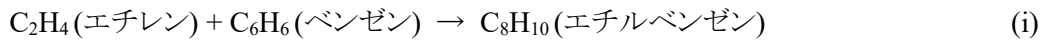
- | | | |
|---------------------------------|---------------------|---------------|
| 1) ポリ塩化ビニル | 2) 水素化精製プロセス | 3) クメン |
| 4) ポリウレタン | 5) スチレンブタジエン | 6) ポリクロロブレン |
| 7) 接触分解プロセス | 8) 改質プロセス | 9) シクロヘキサン |
| 10) エチレン | 11) ポリアミド | 12) メラミン |
| 13) スチレン | 14) カプロラクタム | 15) ポリエステル |
| 16) アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合(ABS) | | 17) エポキシ |
| 18) 熱分解プロセス | 19) トルエン | 20) トリクロロシラン |
| 21) エタン | 22) メチルメタクリレート(MMA) | 23) エチレングリコール |
| 24) アンモニウムカルバメート | | 25) ポリエチレン |
| 26) ポリフェニレンエーテル(PPE) | | |

問題[3]は次ページに続く。

- (2) 次の 内に、エチルベンゼン製造プロセスの概要と、ここで扱うプロセスの操作条件を述べる。続く小問①, ②に答えよ。

エチルベンゼン製造プロセスは、エチレンとベンゼンを原料として、アルキル化反応、トランスアルキル化反応の二種類の反応操作によって構成される。

アルキル化反応操作では、式(i), 式(ii)に示す反応により、エチルベンゼンおよびジエチルベンゼンを生成する。



この反応操作では、ジエチルベンゼンの生成を抑え、エチレン転化率(反応率ともいう)の向上を目的に、重要設計パラメータ(ベンゼン/エチレン比率)を 4.0~6.0 で設計する。

一方、トランスアルキル化反応操作は、式(iii)に示す反応により、エチルベンゼンを生成する。



この反応は、アルキル化反応と比べて反応が進行しにくく、平衡によって強く制限される。高いジエチルベンゼン転化率を得るために、トランスアルキル化反応操作入口で、エチルベンゼン濃度を下げないようにプロセス構造を工夫し、重要設計パラメータ(ベンゼン/ジエチルベンゼン比率)を 20~25 で設計する。

エチレン、ベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼンの蒸気圧は、この順番に高く、これらの成分の分離には蒸留操作が有効である。アルキル化反応操作、トランスアルキル化反応操作は、いずれもベンゼン過剰を条件に設計されるため、分離順序、リサイクル構造を含めたプロセス構造は、各蒸留操作の分離量(分離操作入口流量)の和が少なくなるように設計する。

ここで、アルキル化反応操作入口におけるベンゼン/エチレン比率を 5.0 とし、エチレン転化率を 1.0, 上記式(i), 式(ii)へのエチレン分配率をそれぞれ 0.9, 0.1 とする。トランスアルキル化反応操作入口におけるベンゼン/ジエチルベンゼン比率を 24, 式(iii)のジエチルベンゼン転化率を 0.8 とする。原料は、エチレン、ベンゼンともに不純物を含まないものとし、蒸留操作は完全分離を仮定する。

- ① 上記, エチルベンゼン製造プロセスの主要操作をブロック図で示す. これらのブロックをつなげて, ベンゼンの総括転化率が最大となるエチルベンゼン製造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. ブロックフローダイアグラムには, エチレンを C2, ベンゼンを BZ, エチルベンゼンを EB, ジエチルベンゼンを DEBとする略称を用いて, 各流体の成分を明示せよ. ブロック図中の BZ/EB, EB/DEB は, 蒸留操作の低沸限界成分/高沸限界成分を表している.

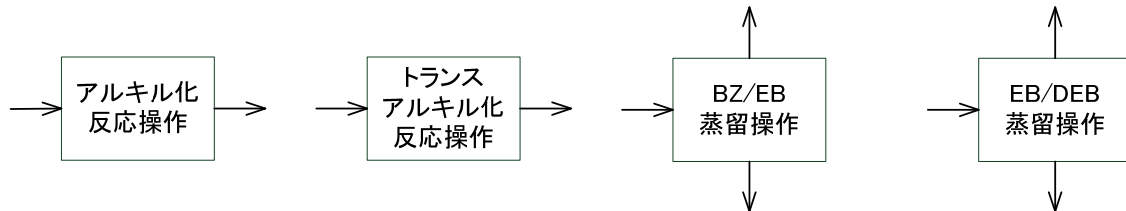


図 主要操作のブロック

- ② ①で求めたブロックフローダイアグラムに対して, 生産量 $2.544 \times 10^5 \text{ t}\cdot\text{yr}^{-1}$ とした場合の物質収支にもとづき, 各装置の入口, 出口流体の成分流量 [$\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$]を求めよ. ただし, 年間生産時間は $8.000 \times 10^3 \text{ h}\cdot\text{yr}^{-1}$ とし, エチルベンゼンの分子量は 106 とする.

[4]

図1のような n 回の多回抽出により、純成分の溶剤 C を用いて溶質 A の水溶液から溶質 A を抽出する。常温常圧で操作されるものとし、各回における抽出相と抽残相は平衡に達しているものとする。

(1)～(3)の問いに答えよ。問題文中の記号の説明を以下に示す。

- | | |
|-----------------------------|-------------------------|
| F : 原料(溶質 A の水溶液)の質量 [kg] | w_F : 原料中の溶質 A の質量分率 |
| S : 溶剤 C の質量 [kg] | |
| M : 抽出容器内の混合液質量[kg] | w_M : 混合液中の溶質 A の質量分率 |
| R : 抽残相の質量 [kg] | w_R : 抽残相中の溶質 A の質量分率 |
| E : 抽出相の質量 [kg] | w_E : 抽出相中の溶質 A の質量分率 |
- 下付き n : n 回目の抽出

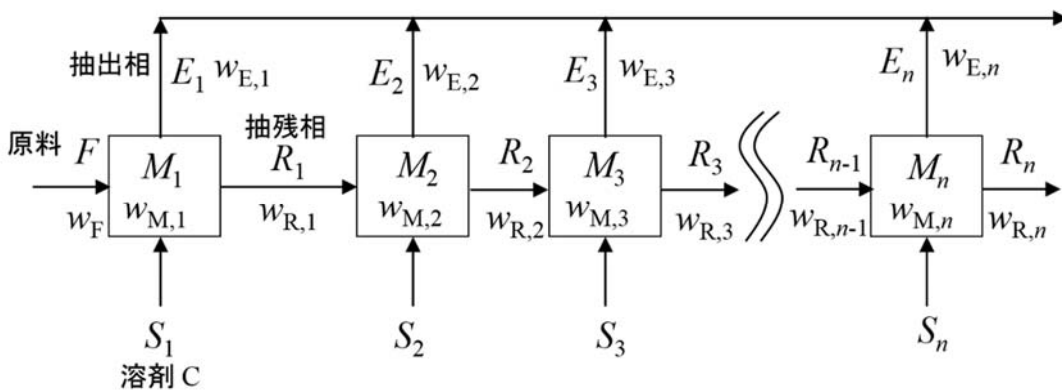


図 1

- (1) n 回目の抽出における抽出相の質量 E_n を, $M_n, w_{M,n}, w_{R,n}, w_{E,n}$ を用いて表せ。
- (2) 溶質 A + 水 + 溶剤 C 系の液液平衡の相図を図 2 に示す。原料 $F = 30.00$ kg, $w_F = 0.25$ を用いた抽出について、図 2 を用いて以下の問いに答えよ。
 - ① 1 回目の抽出において、 $S_1 = 40.00$ kg の溶剤 C を用いた場合、 $w_{R,1} = 0.15$ であった。この回の溶質 A の回収率を求めよ。
 - ② ①で得られた抽残相 R_1 について、それぞれ $S_2 = 30.00$ kg, $S_3 = 30.00$ kg の溶剤 C を用いて 2 回目, 3 回目の抽出を行い、 $w_{R,2} = 0.10, w_{R,3} = 0.07$ とする場合、1 回目から 3 回目までの抽出における総括回収率を求めよ。
 - ③ 溶剤 D を用いた 1 回の抽出において、 $w_{R,1} = 0.15$ のとき、溶質 A の分配比=(抽出相における質量分率) / (抽残相における質量分率)は、溶剤 C の場合の 2.5 倍となる。溶剤 C を用いる場合と比較して、溶質 A の抽出において溶剤 D を用いる利点を述べよ。
 - ④ 溶剤 D を用いた多回抽出の 1 回目において、 $w_{R,1} = 0.15$ のとき、①と同じ溶質 A の回収率を得るために必要な溶剤 D の質量 S_1 [kg] を求めよ。

- (3) 標準沸点 -24°C である物質 E は、 10 atm 程度の高圧下において溶質 A の高い溶解度を示し、溶質 A の抽出において溶剤として用いることができる。物質 E を溶剤として用いる場合の利点と問題点をそれぞれ 1 つずつ答えよ。

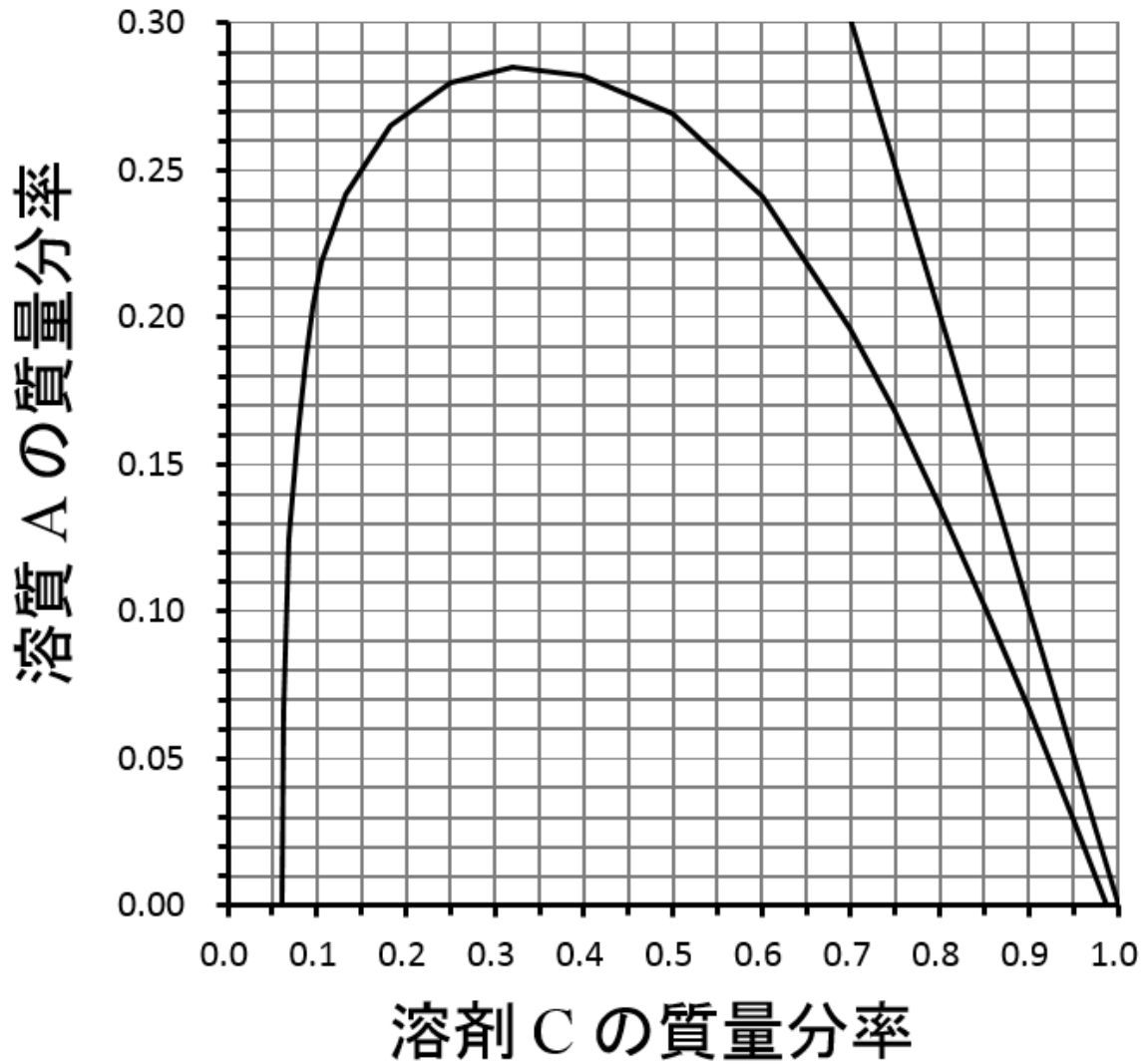
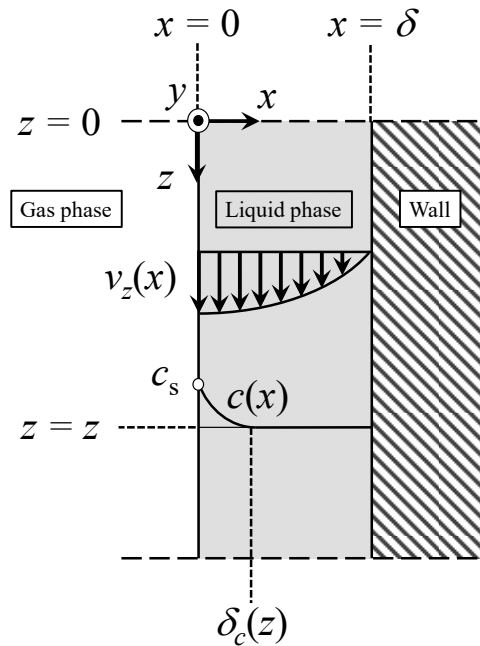


図 2

[5]

図のように重力下(重力加速度 g)で鉛直平板に沿って流下する液膜への難溶性ガスの吸収において、液の体積流量とガス吸収速度の関係について考える。

ただし、液膜幅 W は体積流量によらず一定とし、液膜厚さ δ は体積流量のみに依存する。また、 δ は流下方向の位置 z によらず一定である。なお、液膜中では流下方向の速度成分のみが存在し、流下方向および奥行方向(y 方向)に速度変化は無い。レイノルズ数は十分に小さく流れは層流で、気液界面は平坦である。気体は静止しており、気体圧力および吸収される物質の気中濃度は一定である。温度は一定で、液体の密度 ρ および粘度 μ や、吸収される物質の飽和濃度 c_s および液中での拡散係数 D は全て一定である。液中におけるガス成分の流下方向への拡散は考えない。



図

- (1) 運動量流束について式(i)が成り立つものとし、式(ii)の液膜速度分布を以下の手順で導出する。ただし、 τ_{xz} および $v_{z,\max}$ は、せん断応力および液膜表面での速度である。

$$\frac{d\tau_{xz}}{dx} = \rho g \quad (i)$$

$$v_z(x) = \frac{\rho g \delta^2}{2\mu} \left\{ 1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right\} = v_{z,\max} \left\{ 1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right\} \quad (ii)$$

- ① 式(ii)を得るのに必要な境界条件を示せ。
- ② 式(i)と Newton の粘性法則を用いて式(ii)を導出せよ。

(2) 位置 z における平均速度 $\langle v_z \rangle$ と $v_{z,\max}$ の関係を導け.

(3) 液膜厚さ δ を, 液物性 ρ, μ , 重力加速度 g , 液膜幅 W , 体積流量 Q を用いて表せ.

(4) 位置 z における液中ガス成分の濃度分布を $c(x)$ とするとき, 以下の式の物理的意味を説明せよ.

$$\frac{d}{dz} \int_0^\delta c(x) v_z(x) dx = -D \left. \frac{dc(x)}{dx} \right|_{x=0} \quad (\text{iii})$$

(5) 位置 $z (> 0)$ における液中ガス成分の濃度分布 $c(x)$ を以下の式(iv), (v)で近似する. また, 位置 $z (< 0)$ における濃度を $c(x)=0$ ($0 \leq x \leq \delta$) とする. $\delta_c(z)$ は位置 $z (> 0)$ における濃度境界層の厚みであり, $\delta_c(0)=0$ とする. 式(iv), (v)を式(iii)に代入して $\delta_c(z)$ について解け.

$$c(x) = c_s \left[1 - \frac{3}{2} \frac{x}{\delta_c(z)} + \frac{1}{2} \left\{ \frac{x}{\delta_c(z)} \right\}^3 \right] \quad 0 \leq x \leq \delta_c(z) \quad (\text{iv})$$

$$c(x) = 0 \quad \delta_c(z) \leq x \leq \delta \quad (\text{v})$$

なお, $\delta_c(z)$ は δ に対して極めて薄く, そのため濃度境界層内では $v_z(x) = v_{z,\max}$ と近似できるとする.

(6) (5)の結果を用い, 位置 z における単位界面積あたりのガス吸収速度が流下する液膜の体積流量の何乗に比例するかを導け.