

## 化学工学 II

以下の5問題すべてについて解答せよ。なお、各問題ごとに別々の解答用紙を用い、問題番号を明記すること。

問題1 アンモニア合成に関する以下の間に答えよ。

$N_2$ と $H_2$ から $NH_3$ を製造するため、図1(A)に示すように固体触媒を均一に充填した円筒状の反応器に Ar、 $N_2$ 、 $H_2$ の混合気体を連続的に供給した。反応器内の圧力および温度は、時間変化ではなく、かつ入口から出口まで一定に保った。気体はすべて理想気体とみなせる。

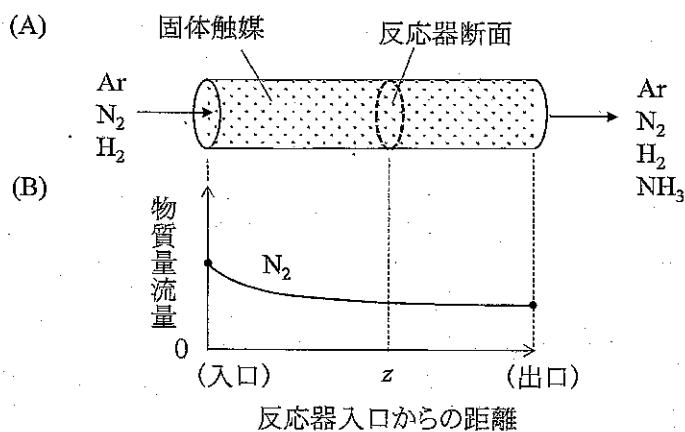


図1 (A) 固体触媒充填反応器 (B) 物質量流量の入口からの変化

(a) 反応器入口における混合気体の体積流量は 10 L/min であり、また、Ar、 $N_2$ 、 $H_2$ の物質量流量は、それぞれ 1.0 mol/min、3.0 mol/min、6.0 mol/min である。反応器出口における $N_2$ のモル分率は、27 mol% であった。反応器出口における以下の値を、有効数字 2 桁で求めよ。

(a-1) 体積流量[L/min]

(a-2)  $N_2$  および  $H_2$  の転化率[%]

(a-3)  $H_2$  のモル分率[mol%]

(a-4)  $H_2$  の濃度[mol/L]

(次ページにつづく)

(問題1のつづき)

(b) 各成分の物質量流量は、反応器入口からの距離  $z$  の値に応じて変化する。ただし、反応器断面における気体の流速および各成分の濃度は均一であり、 $z$  のみに依存する。 $N_2$  の物質量流量の変化を図 1(B)に示した。反応器出口では反応は平衡に達していた。

(b-1)  $NH_3$  の物質量流量の変化の概略を、専用の解答用紙のグラフに描け。

(b-2) 上記(b-1)と同じ反応条件で、触媒を高活性なものに代えた。このときの  $N_2$  の物質量流量の変化の概略を、専用の解答用紙のグラフに描け。点線は触媒を代える前の物質量流量の変化を表す。

問題2

図1に示す水槽の温度を、加熱管の蒸気流量を調節して制御するプロセスを考える。水槽に流入する液の流量が  $F [\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}]$  で一定とし、槽の液量は  $M_T [\text{kg}]$  で一定である。液体の流入温度  $T_i [\text{K}]$  は変動しており、流出温度を  $T_o [\text{K}]$  に保つために、槽内の温度  $T [\text{K}]$  を、蒸気によって制御する必要がある。槽内は完全混合状態で、槽および出口配管からの熱損失は無視できるものとし、槽内で熱を与えた加熱管蒸気はすべて液化して排出される。ただし、加熱管内の蒸気および液の顯熱は無視できる。流出温度は出口配管に設けた熱電対によって検出され、槽の出口から熱電対の位置までの配管内の液量は  $M_p [\text{kg}]$  である。液の比熱は  $C_p [\text{kJ} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}]$ 、蒸気の凝縮潜熱は  $\lambda [\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}]$ 、蒸気流量は  $W [\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}]$ 、時間は  $t [\text{s}]$  とし、関数  $f(t)$  のラプラス変換を  $L[f(t)] = \bar{f}(s)$  とする。ただし、 $C_p$  は温度に依存しないものとする。以下の間に答えよ。

- (a) 槽内の熱収支式を表せ。
- (b) 定常状態における蒸気流量  $W_s$  を求めよ。ただし、定常状態の  $T$  と  $T_i$  の値を、それぞれ  $T_s$  と  $T_{is}$  と記す。
- (c) 槽内温度、流入温度および蒸気流量の定常値からの変動幅を、それぞれ  $x = T - T_s$ 、 $u = T_i - T_{is}$  および  $w = W - W_s$  として、 $\bar{x}(s)$  を、 $\bar{w}(s)$  と  $\bar{u}(s)$  で表せ。

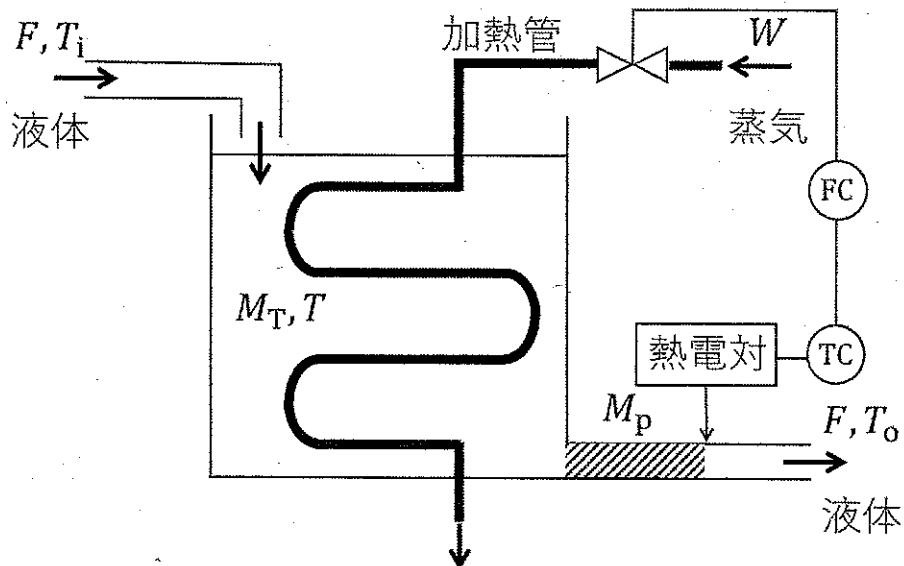


図1 蒸気加熱槽の温度制御系

(次ページにつづく)

(問題2のつづき)

(d) むだ時間を考慮して、槽内の温度と流出温度の関係を考える。

(d-1) 関数  $f(t)$  を正の定数  $L$  だけ移動した関数  $f(t - L)$  をラプラス変換すると次式となる。

$$\mathcal{L}[f(t - L)] = e^{-sL}\bar{f}(s)$$

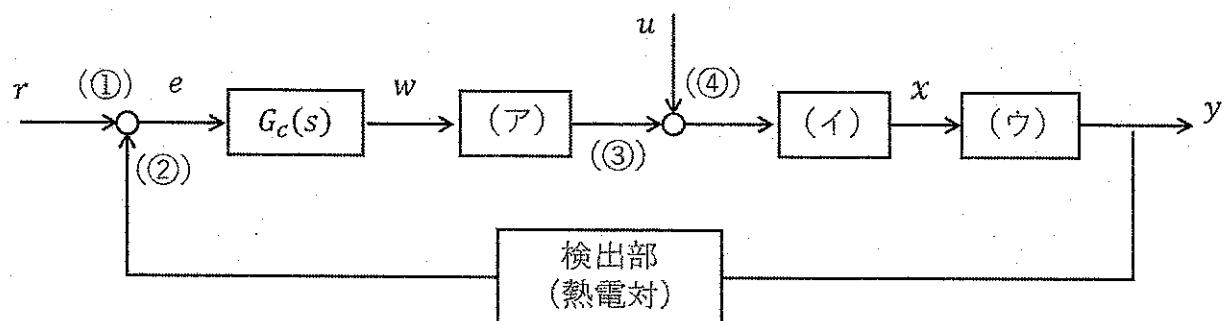
上式を証明せよ。ただし、 $t < 0$  のとき  $f(t) = 0$  とする。(d-2) 流出温度の定常値からの変動幅を、 $y(t) = T_o - T_{os}$  とするとき、 $\bar{y}(s)$  と  $\bar{x}(s)$  の関係を求めよ。(e) 検出部で測定した出口温度と目標温度  $r$  との偏差  $e$  をフィードバックコントローラに送り、応答関数  $G_c(s)$  によって流量制御弁が作動し、蒸気流量を制御するプロセスのブロック線図は図2となる。図中の(ア)～(ウ)にあてはまる適切な数式と、①～④にあてはまる適切な符号を答えよ。

図2 蒸気加熱槽の温度制御系のブロック線図

問題3

全圧追跡法は、気相反応を等温定容回分反応器で行い、容器内圧力の経時変化を測定することで反応速度を求める方法である。

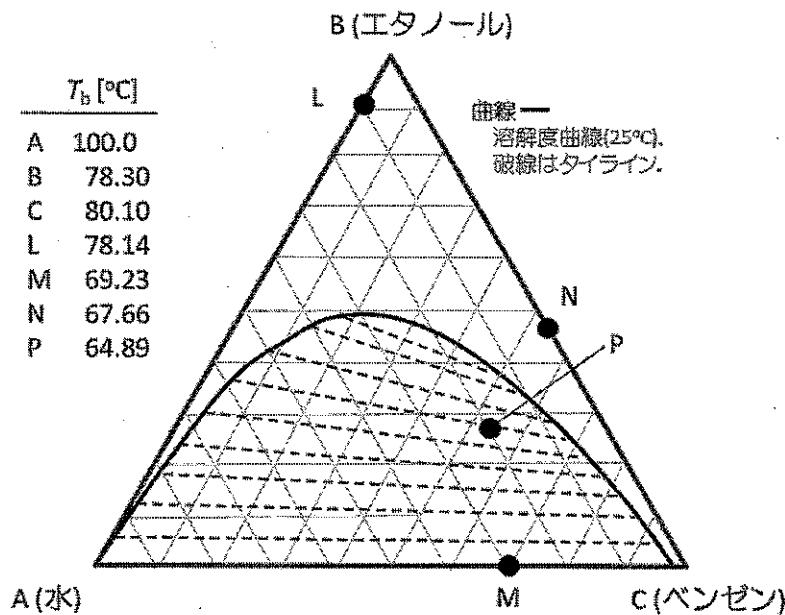
次に示す理想気体の単純反応を、等温定容回分反応器にて進行させる。これに関する以下の間に答えよ。ただし、反応開始時にはAのみが存在する。



- (a) 全圧追跡法が適用できないのは  $a, b, c$  にどのような関係がある場合か答えよ。
- (b) 反応開始時の反応器内圧力を  $P_0$ 、反応開始からの時刻  $t$  における反応器内圧力を  $P_t$  として、A の反応率  $x_A$  を求める式を導け。
- (c)  $a=b=1, c=2$  である反応を、容積 350 L の反応器を用い、反応開始時の A の物質量 7.5 mol、温度 120 °C で行った。各時刻の容器内圧力を記した専用の解答用紙の表を、単位も含めて完成させ、この反応の反応次数が A の濃度  $C_A$  に対して 1 次であるか 2 次であるかを示せ。ただし、 $n$  次の場合の反応速度は  $-r_A = k C_A^n$  ( $k$  : 反応速度定数) である。各値の算出に用いた式も導出過程とともに示すこと。

問題4

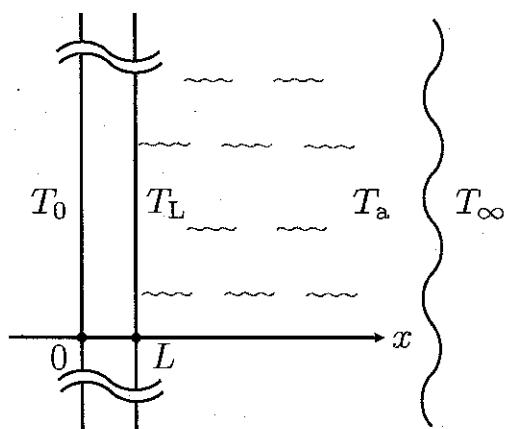
水-エタノール-ベンゼン系の液相組成図（三角線図：モル分率）に関する以下の間に答えよ。図には、大気圧下における純溶液・混合物（点 A～C, L～N, P）の沸点・最低共沸点 ( $T_b$  [°C])、また、タイライン・溶解度曲線を示した。



- (a) 2成分混合系について考える。専用解答用紙に3種類の混合系における気液平衡線の概略を  $T-x,y$  線図として描き、その概要を簡潔に述べよ。
- (b) 3成分混合系について考える。専用解答用紙に、作図の過程も含めて解答すること。
- (b1) 70 mol%のエタノール水溶液と純粋なベンゼン溶液を、等量混合した溶液を F とする。溶液 F の組成を図中に示せ。
- (b2) 溶液 F を原料として蒸留したところ、全縮した留出液から組成点 P の混合溶液（留出液 P）が、缶出液からは純粋なエタノール溶液が回収された。さらに、留出液 P と純粋なベンゼン溶液を、8 : 1で混合した溶液（溶液 P'）を相分離した。相分離後の両相の組成を図中に示せ。
- (c) 以上の知見に基づいて、2本の蒸留塔を用いた共沸蒸留プロセスを提案したい。専用解答用紙に示している、未完成のプロセス図を完成させ、提案の指針、ならびに、プロセスの概要を簡潔に述べよ。

問題5

図に示すような、厚さ  $L$ 、熱伝導率  $k$  である平板内における熱伝導を考える。平板内では一様に単位時間、単位体積あたりに  $Q$  の熱量が発生しているとする。また、左側面 ( $x = 0$ ) の温度は  $T_0$  で保たれている一方で、右側面 ( $x = L$ ) の温度  $T_L (< T_0)$  は外部の状況により変化する。温度は絶対温度で考え、Stefan-Boltzmann 定数を  $\sigma$  として、以下の間に答えよ。なお、平板は無限に広く、平板内の温度変化は  $x$  軸方向以外にないものとする。



- 定常状態における、平板内の温度分布  $T(x)$  ( $0 \leq x \leq L$ ) を求めよ。
- 定常状態において、右側面が単位時間、単位面積あたりに失う熱量を求めよ。
- 右側面が、十分離れた場所における温度が  $T_a (< T_L)$  に保たれている外気に囲まれて、系全体として定常状態に達したとする。外気の対流による熱伝達係数が  $h$  であるとして、 $T_L$  を求めよ。なお、放射の効果は無視できるものとする。
- 右側面が、放射率  $\varepsilon$  で無限遠方における温度  $T_\infty (< T_L)$  へ熱を放射し、系全体として定常状態に達したとする。このときの  $T_L$  を決める式を導出せよ。なお、対流の効果は無視できるものとする。
- (c) と (d) の対流と放射の効果があることを考える。なお、 $h$  および  $T_a$  と  $T_\infty$  は互いに影響されず一定のままであり、また、 $T_L \gg T_\infty$  であると仮定する。このとき、(c) と比べて温度  $T_L$  は上がるか下がるか、その根拠となる式とともに答えよ。