化 学 工 学 Ⅱ

以下の６問題の中から５問題を選択して解答せよ。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。ただし、問題３、４、５を選択する場合、解答の一部には専用の解答用紙を用いよ。

問題１

以下の問に答えよ。

（ａ）分子Ａが多孔質体表面に単分子層を形成して吸着するとき、その吸着分子の吸着速度と脱着速度はそれぞれ次式で表される。

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{a} p_\mathrm{A} N(1-\theta) \qquad (1)$$

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = -k_\mathrm{d} N\theta \qquad (2)$$

ここでθ は被覆率、t は時間、k_a と k_d はそれぞれ吸着と脱着の速度定数、p_A は吸着分子Ａの分圧、Nは吸着点の総数を表す。平衡における吸着分子の被覆率を圧力の関数で表せ。

（ｂ）昇温脱離法を用いて、吸着エネルギーE を求める方法を考える。いま脱着速度定数 k_d が温度の関数として次式で表されるとする。

$$k_\mathrm{d} = \frac{1}{\tau}\exp(-E/RT) \qquad (3)$$

ここでτ は緩和時間、Rは気体定数、Tは温度を表す。いま温度が一定速度（$T = T_0 + \beta t$、T_0 とβ は定数）で上昇するとき、脱着速度が最大となるときの温度と吸着エネルギーの関係を求めよ。ただし、E とτは温度によらず一定とする。また、吸着速度は無視できるとする。

（次ページにつづく）

（問題１のつづき）

（ｃ）水銀圧入法を用いて、様々な細孔半径をもつ多孔質体の細孔分布関数 $D(r)$ を求める方法について考える。真空に減圧したあとに、多孔質体の円柱状の細孔に表面張力 σ の水銀を圧入する（図）。水銀と多孔質体表面との接触角を α とするとき、水銀を押し込むのに必要な圧力 p は次式で表される。

$$rp = -2\sigma\cos\alpha \qquad (4)$$

また細孔半径が r と $r+\mathrm{d}r$ の区間にある $D(r)$ は、同区間を占める単位質量あたりの細孔容積 $\mathrm{d}V$ を用いて次式で定義される。

$$\mathrm{d}V = D(r)\mathrm{d}r \qquad (5)$$

このとき $D(r)$ は次式で表される。ただし、σ と α は圧力によらず一定とする。

$$D(r) = \frac{p^2}{2\sigma\cos\alpha}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p} \qquad (6)$$

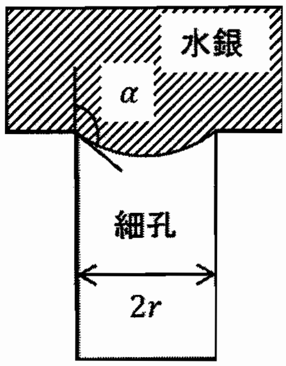
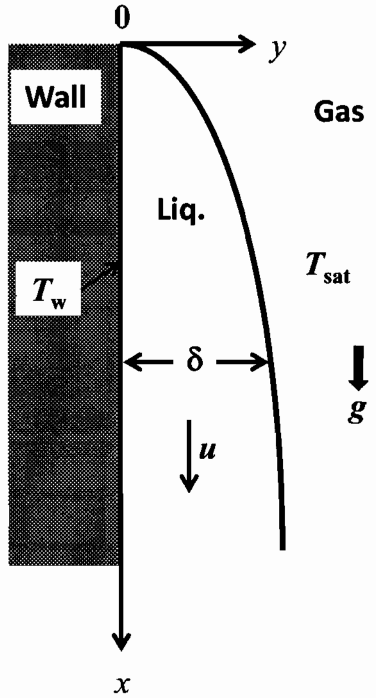


図. 半径 r の細孔に表面張力 σ の水銀が、圧力 p で圧入されているときの様子。

(c-1)　式 (4) を導出せよ。

(c-2)　式 (6) を導出せよ。

問題２



温度 T_{sat} の静止飽和蒸気中に設置された温度 T_w の垂直壁表面上の膜状凝縮を考える。液膜は非圧縮性 Newton 流体で、壁上端より連続的に生成し、壁に沿い流下する。気液界面に乱れは生じない。現象が流下方向と壁に垂直な方向に関する二次元で記述でき、液膜の流下速度が極めて遅く慣性力が無視できる場合、定常状態における基礎式は以下で表される。

$$\frac{\mu}{\rho}\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = -g, \qquad \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0$$

ここで g は重力加速度、u、T、μ、ρはそれぞれ液の流下速度、温度、粘度、密度を表す。

（ａ）位置 x における液膜厚みをδとした場合、液膜内流速分布と温度分布を y とδを用いて表せ。

（ｂ）次に x ～ $x+\mathrm{d}x$ の微小区間において「蒸気が凝縮するのに必要な潜熱」と「液膜を通して蒸気から壁に移動する熱量」が等しいことを用い、δ を x の関数として求める。

(b-1) 微小区間内における液膜平均流速 u_m をδ を用いて表せ。

(b-2) 微小区間内の質量流量の変化 $\mathrm{d}w$ を微小区間内での膜厚変化 $\mathrm{d}\delta$ を用いて表せ。ただし 2 次以上の微小項は無視すること。

(b-3) 単位質量当たりの潜熱を L として、液膜厚み δ を x の関数として表せ。ただし液膜の熱伝導率を k とする。

（ｃ）局所 Nusselt 数を以下で表すとき、比例定数 A を有効数字 3 桁で求めよ。

$$Nu_x = A\,[\,(G_x Pr)/H\,]^{1/4}$$

ただし、Pr は液膜の Prandtl 数、H および G_x は以下で表される無次元数、c_p および ν は液膜の定圧比熱および動粘度である。

$$H = c_p\,(T_{sat} - T_w)/L, \qquad G_x = x^3 g/\nu^2$$

問題３

温度 T_1、質量流量 F_1 の低温流体と温度 T_2、質量流量 F_2 の高温流体を混合する。ただし、F_2 は F_1 の２倍（$F_2=2F_1$）とする。

断熱条件であり、外部との熱の出入りはないものとする。それぞれの流体の比熱および密度は等しく、かつ一定値である。以下の問に答えよ。なお、(a-2)、(b-3)、（ｃ）の解答には専用の解答用紙を用いよ。

（ａ）管型装置に低温流体と高温流体を供給した。管内の流れは押出し流れとみなせる。入口（混合地点）から出口までの管内の流体の質量は m である。図１に示すように高温流体の温度 T_2 が、定常状態からステップ状に ΔT_2 だけ上昇した場合、出口温度 T_f の上昇幅 ΔT_f はステップ状に変化する。

(a-1) むだ時間と ΔT_f の定常値を求めよ。

(a-2) ΔT_f の経時変化を解答欄の図に示し、解答した線に(a)と記入せよ。

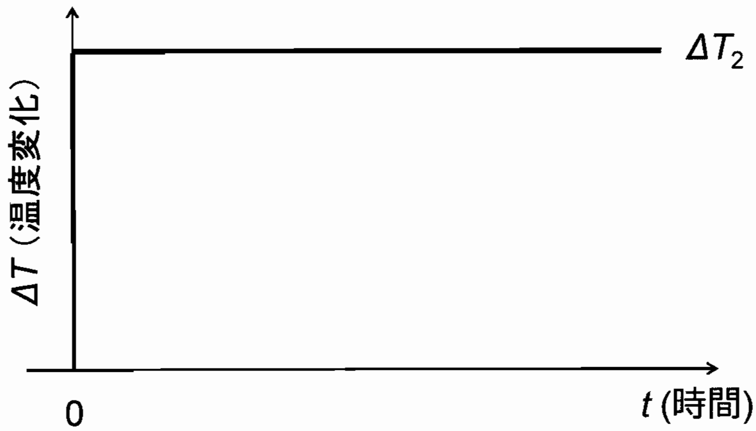


図1

（次のページにつづく）

（問題３のつづき）

（ｂ）完全混合槽に低温流体と高温流体を供給した。槽内の流体の質量は m である。図 1 に示すように高温流体の温度 T_2 が、定常状態からステップ状に ΔT_2 だけ上昇した場合、出口温度 T_f が ΔT_f 上昇した。

(b-1) ΔT_2 を入力、ΔT_f を出力とする伝達関数を求めよ。

(b-2) ΔT_f を t の関数として求めよ。

(b-3) ΔT_f の経時変化を解答欄の図に示し、解答した線に(b)と記入せよ。

（ｃ）押出し流れ、完全混合流れは理想的な条件である。実際のプロセスで予想される ΔT_f の経時変化の概略を解答欄の図に示し、解答した線に(c)と記入せよ。

問題４

次の液相不可逆反応について、

$$A + 2B \rightarrow C \qquad (1)$$

成分 A に関する反応速度 r_A は次式で与えられる。

$$-r_A = kC_AC_B \qquad (2)$$

ここで、C_A、C_B はそれぞれ成分 A、B の濃度であり、反応速度定数は $k = 2 \times 10^{-3}\ m^3 \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$ とする。

（ａ）この反応を温度一定の管型反応器（PFR）を用いて行い、反応器出口での A の転化率（反応率）$X_{Af} = 0.8$ を得たい。原料液中の A の濃度 $C_{A0} = 2 \times 10^3\ mol \cdot m^{-3}$、原料液供給速度 $v_0 = 3\ m^3 \cdot h^{-1}$ とする。原料液中の B の濃度 C_{B0} が下記の値のとき、反応器体積 V［m^3］を求めよ。

(a-1) $C_{B0} = 4 \times 10^3\ mol \cdot m^{-3}$

(a-2) $C_{B0} = 6 \times 10^3\ mol \cdot m^{-3}$

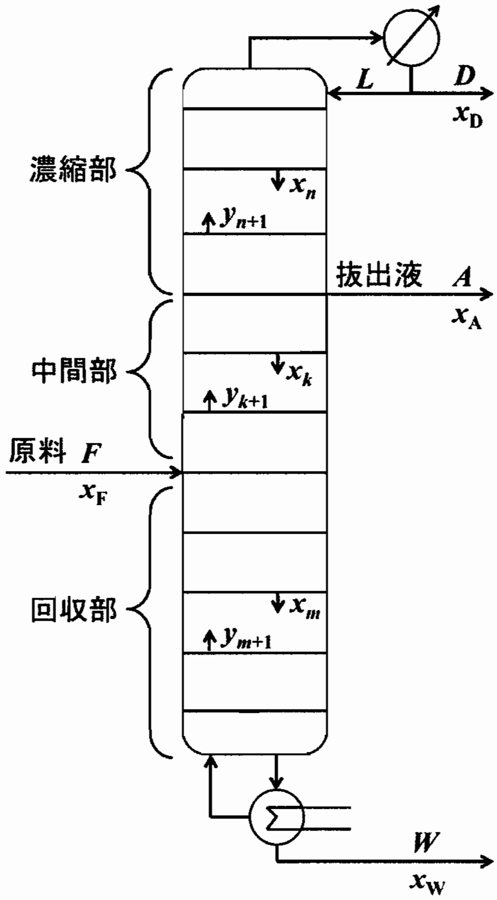
（ｂ）この反応を温度一定の撹拌槽型反応器（CSTR）を用いて行う。$C_{A0} = 2 \times 10^3\ mol \cdot m^{-3}$、$C_{B0} = 4 \times 10^3\ mol \cdot m^{-3}$、$v_0 = 3\ m^3 \cdot h^{-1}$ とする。CSTR の設計に関する図解法により、以下の値を求めよ。解答には，専用の解答用紙に付された図（$-r_A$ 対 C_A のグラフ）を用い、図中には解答を補完する記号や線分を記入すること。

(b-1) 1 個の CSTR を用いて $X_{Af} = 0.8$ を得るために必要な反応器体積 V［m^3］。

(b-2) 体積が 1.5 m^3 の CSTR を複数個直列に連結し多段化する。第１段目の反応器出口における A の濃度 C_{A1} [$mol \cdot m^{-3}$]、および最終の反応器出口において $X_{Af} \geqq 0.8$ を得るために必要な反応器の最少個数。

問題５

２ 成分溶液を蒸留にて分離する操作を考える（右図）。原料を沸点の液で供給する。塔頂では一部還流し、塔底から缶出液を回収する。また、サイドカットにより、モル流量 A（低沸点成分の組成 x_{A}）で抜出液を得る。ここで、McCabe-Thiele の仮定が成立するものとする。また、原料供給段からサイドカットの段までが中間部であり、サイドカットの段より上部が濃縮部である。解答には表に定義した記号を使うこと。



（ａ）濃縮部の操作線を導出せよ。

（ｂ）中間部と回収部の操作線を導出せよ。

（ｃ）各操作線の概略を専用の解答用紙の x-y 図に描け。ただし、q 線との交点、x_{A}、x_{D}、x_{F}、x_{W} を明記せよ。

（ｄ）抜出液量 A を増加させると、原料供給段における蒸気中の低沸点成分の組成 y_{F} はどのように変動するか簡潔に答えよ。

（ｅ）以上の結果より、蒸留におけるサイドカットの効果を簡潔に答えよ。

表：使用記号の定義

A ：抜出液のモル流量　　x_{A}：抜出液中の低沸点成分のモル分率
D ：留出液のモル流量　　x_{D}：留出液中の低沸点成分のモル分率
F ：原料液のモル流量　　x_{F}：原料液中の低沸点成分のモル分率
W ：缶出液のモル流量　　x_{W}：缶出液中の低沸点成分のモル分率
L ：還流液のモル流量
n ：塔頂から数えた濃縮部の段数
k ：サイドカットの段から数えた中間部の段数
m ：原料供給段から数えた回収部の段数
x_n、x_k、x_m　：濃縮部液、中間部液、回収部液における低沸点成分のモル分率
y_{n+1}、y_{k+1}、y_{m+1}：濃縮部蒸気、中間部蒸気、回収部蒸気における低沸点成分のモル分率

問題６

反応器壁温度 T_w を制御できる連続槽型反応器（CSTR）に、成分Aを濃度 C_{A0} にて導入して液相反応 A → B を行う。反応速度 r_A は、反応速度定数 k と成分Aの濃度 C_A を含む以下の式で表される。

$$-r_A = kC_A$$

反応液相は、体積 V、密度 ρ、比熱 c_p であり、反応器壁から反応液相への熱移動に関わる伝熱面積と総括伝熱係数は S と U、流入流体の体積流量と温度は v と T_0、流出流体の温度は T である。流入および流出する成分 j の物質量流量をそれぞれ、F_{j0}、F_j とし、それぞれの物質量当たりのエンタルピーを H_{j0}、H_j とする。以下の問に答えよ。ただし、反応液相の物性値は一定であるとする。

（ａ）熱収支式と成分Aの物質収支式を示せ。

（ｂ）成分Aの転化率（反応率）x_A は、反応熱 ΔH_R を用いて次式で表されることを示せ。

$$x_A = \{v\rho c_p(T-T_0)-SU(T_w-T)\}/\{vC_{A0}(-\Delta H_R)\}$$

（ｃ）反応が吸熱反応であるとき、T_w を変化させた場合の x_A を求めたい。その方法を、x_A を縦軸、T を横軸とするグラフの概略を描いて説明せよ。ただし、k と T は、Arrhenius 式で相関できるとする。必要であれば、$f(z) = a\exp(-b/z)/\{1+a\exp(-b/z)\}$、$(a, b > 0$ の定数) のグラフの概略が下図のようになることを用いよ。