

化学系Ⅱ 化学工学分野

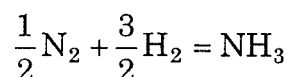
以下の 6 問題のうち問題 1 は必修である。問題 2 から問題 6 の中から選択した 3 問と合わせて合計 4 問に回答せよ。なお、各問題ごとに別々の答案用紙を用いよ。

問題 1

図(次頁)に示したプロセスを用いて量論係数比で供給される窒素ガスと水素ガスから液体アンモニアを製造する。プロセスは、圧縮機、循環圧縮機、アンモニア合成塔、熱交換器、冷却器、気液分離器から構成され、プロセス流体は矢印の方向に流れる。触媒を充填した反応塔にアンモニア 2 mol%、窒素 24.5 mol%、水素 73.5 mol%を含む原料ガスを供給し、圧力 300 気圧、温度 773 K で反応を進行させてアンモニアを生成する。生成ガス中のアンモニア濃度は 12 mol%である。

以下の設問に答えよ。ただし、この反応に関する物質の熱力学データは表 1 および表 2 (次々頁)に示されている。また、液体アンモニアに溶解した窒素、水素の量は無視してよい。

- (a) 反応塔から出る生成ガスの組成を求めよ。また、液体アンモニアの製造量 1 モル当り反応塔から出る生成ガス量は何モルか。
- (b) 300 気圧、773 K における下記のアンモニア合成反応の平衡定数 K_p は 0.005 である。



本プロセスの反応塔で生成するアンモニア量は、反応を平衡に達するまで進行させたときに生成するアンモニア量の何%か。

- (c) 反応塔に供給される原料ガス温度を T 、エンタルピーを H_1 、温度 773 K で反応塔から排出される生成ガスのエンタルピーを H_2 とする。反応で生成したアンモニア 1 モル当りのエンタルピー変化 $\Delta H = H_2 - H_1$ を求めよ。また、反応塔からの熱損失がない場合の原料ガス入口温度を求めよ。
- (d) 本プロセスの特徴をアンモニア合成反応の特徴に関連づけて説明せよ。ただし、下記のキーワード全てを用いること (15 行以内)。
「反応熱」「圧力」「反応転化率」「反応速度」「リサイクル」「エネルギー有効利用」

(問題 1 のつづき)

- (e) アンモニア合成反応には酸化鉄を主成分とした酸化カリウムとアルミナを含む複合触媒が一般に用いられている。触媒表面上での現象を吸着、解離、表面反応、脱離および活性点などの用語を用いて説明せよ。また、触媒を構成する三成分について、触媒として果たす各々の役割を述べよ (15 行以内)。
- (f) 水素は多くの化成品の製造に用いられ、さらにクリーンなエネルギー源としても注目されている。現在稼動している水素の大規模な製造法と将来実現が期待される製造プロセスについて説明せよ (15 行以内)。

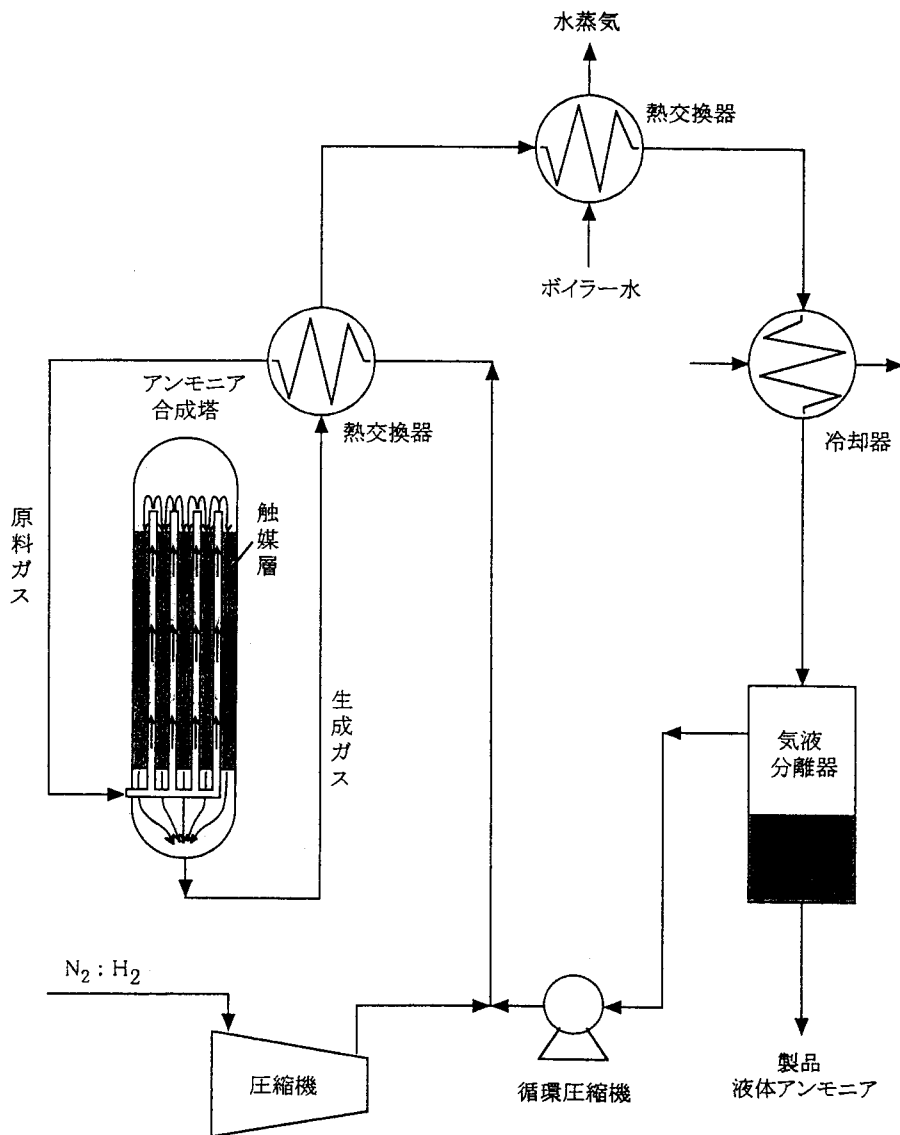


図 アンモニア合成プロセス

(問題 1 のつづき)

表 1 標準生成熱 ΔH_f^0

| | ΔH_f^0 [kJ/mol] |
|-----------------|-------------------------|
| H ₂ | 0 |
| N ₂ | 0 |
| NH ₃ | -46.1 |

表 2 定圧モル比熱 $C_p = a + bT$; C_p [J/(mol·K)], T [K]

| | a [J/(mol·K)] | b [J/(mol·K ²)] |
|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| H ₂ | 28.635 | 0.001117 |
| N ₂ | 27.078 | 0.005531 |
| NH ₃ | 26.349 | 0.02832 |

問題 2

上面にコックの付いた等しい容積 V をもつ容器 A、B、C を、図 1 のようにつなぐ。容器 A と B は高さ H 、底面積 S 、容器 C の底面積は $S/10$ である。

以下の設問に答えよ。ただし、容器 B では完全混合、容器 C では押し出し流れとする。

- (a) コック①、②、③を開き、コック④と⑤を閉じた状態で、容器 A に濃度 C_0 の溶液を、容器 B には濃度 $C_B = C_0/2$ の溶液を満たし、容器 C は空とする。コック②を閉じたのち、コック④と⑤を同時に開いて溶液を容器 C に流出させる。容器 C の液深が H_C から $H_C + dH_C$ に変化したとき、容器 B 内の溶質の変化量 VdC_B は容器 A からの流入量と容器 C への流出量の差に等しい。

(a-1) 次の関係式を導け。

$$V \frac{dC_B}{dt} = \frac{S}{10} (C_0 - C_B) \frac{dH_C}{dt} \quad (1)$$

(a-2) 容器 A が空になったとき、容器 C の底面における濃度はいくらか。

- (b) 図 2 のように、容器 A と B を同じ高さに揃え、容器 C の上面位置が容器 B の高さの半分になるように設置し直す。容器 A に濃度 C_0 の溶液を、容器 B には濃度 $C_0/2$ の溶液を満たし、容器 C を空としたのち、コック②を開いた状態で、設問 (a) と同様の流出操作を行った。

(b-1) 容器 C の液深が H_C のとき、容器 B 内の溶液の体積はいくらか。

(b-2) 容器 C の液深が H_C から $H_C + dH_C$ に変化したとき、容器 A から容器 B に流入した溶質量はいくらか。

(b-3) 容器 C 内では、深さ方向に直線状の濃度分布が形成されることを示せ。

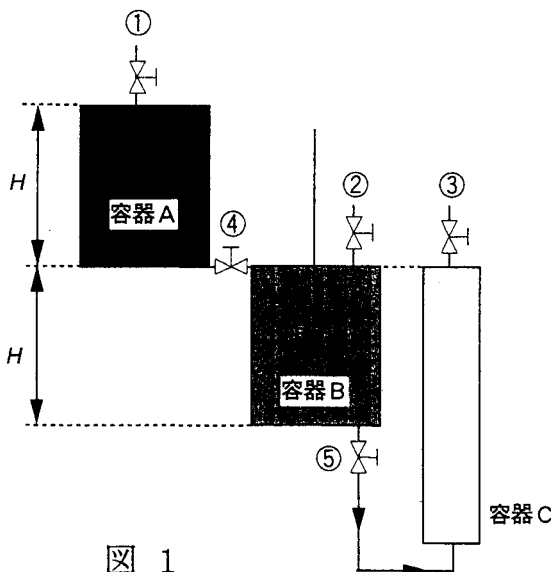


図 1

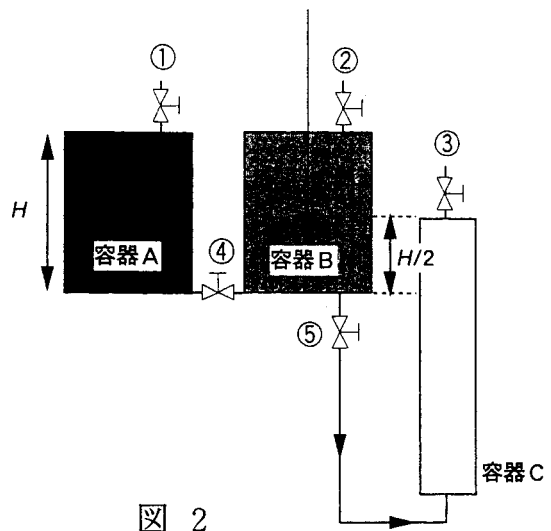


図 2

問題 3

反応熱を利用して、水素ガス中の水素ラジカル濃度を簡便に測定する方法が考案されている。その原理について考えてみよう。

温度 T_0 [K] の静止した水素ガス中に濃度 C_0 [mol/m³] の水素ラジカルが含まれている。図（次頁）のように熱電対を付けた直径 d [m] の金属球を入れると、金属表面で水素ラジカルの再結合反応



が起こる。この反応は非常に早く、水素ラジカルの金属球表面への拡散が律速となり、水素ラジカルの金属球表面における濃度 C_1 [mol/m³] はゼロと考えられる。

以下の設問に答えよ。

- (a) 水素ラジカルの物質収支に基づいて、金属球の周囲における水素ラジカル濃度 C [mol/m³] に関する微分方程式

$$\frac{d}{dr} \left(4\pi r^2 D \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (2)$$

が成り立つことを示せ。さらに、金属球表面における単位時間当たりの水素ラジカルの反応量 R [mol/s] を求めよ。ただし、周囲の気体中には水素ガスが大過剰に存在しており、水素ラジカルの拡散係数 D [m²/s] は一定とする。

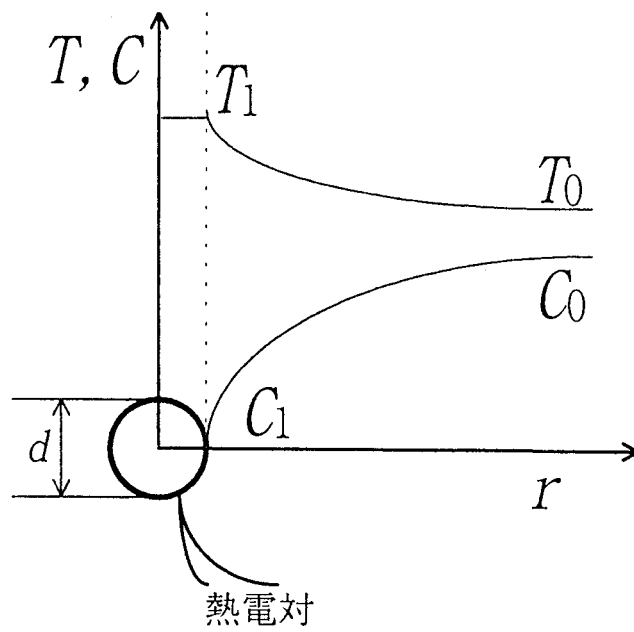
- (b) 水素ラジカルの再結合反応によって反応熱 ($-\Delta H$ [J/mol]) が発生し、金属球の温度は T_1 [K] まで上昇する。この温度は熱電対で測定できる。金属球からの伝熱速度 Q [J/s] が

$$Q = 2\pi d k (T_1 - T_0) \quad (3)$$

となることを示せ。ただし、熱伝導度 k [J/(m·K·s)] は一定とする。

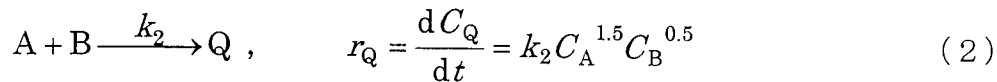
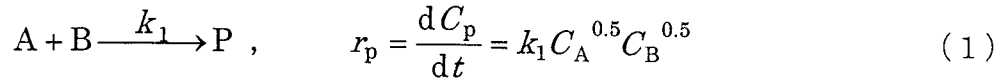
- (c) 再結合反応による発熱速度が、伝熱速度と釣り合っていることを考慮し、 T_1 と C_0 の関係式を導け。

(問題 3 のつづき)



問題 4

ある液相並発反応の各生成速度は、目的成分 P、不要成分 Q として、それぞれ次のように表示される。



ここで、 t は反応時間、 k_1 と k_2 は反応速度定数である。

一定温度のもとで運転されている反応器の入口において、供給される反応混合物は成分 A と成分 B の等モルからなり、生成物の成分 P、Q を含まないものとする。

いま、微分選択率 $S_d = r_p / (r_p + r_q)$ とし、反応器入口、出口における成分 A の濃度をそれぞれ C_{A0} 、 C_{Af} とすると、総括選択率 S_0 は次式のように定義される。

$$S_0 = \frac{-1}{C_{A0} - C_{Af}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} S_d dC_A \quad (3)$$

以下の設問に答えよ。

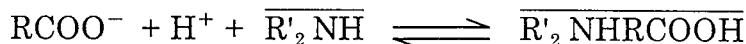
- (a) 流通管型反応器および流通槽型反応器について、それぞれの総括選択率を表示せよ。
- (b) 反応器入口における成分 A の濃度 $C_{A0} = 2.0 \text{ mol/m}^3$ 、反応速度定数 $k_1 = 1.0 \text{ h}^{-1}$ 、 $k_2 = 1.0 \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{h})$ 、反応器出口での転化率が 60 % となる時、流通管型反応器、あるいは流通槽型反応器のいずれの型式において、総括選択率が大きくなるか。その理由についても述べよ。
- (c) 反応器入口での供給液流量 v を $0.1 \text{ m}^3/\text{h}$ とし、反応器入口、出口における成分 A の濃度を設問 (b) の場合と同じとするとき、設問 (b) で選んだ型式の反応器容積 V はいくらか。

問題 5

ペニシリンは β -ラクタム環にカルボキシル基をもつ弱酸性有機物質 (RCOOH) であり、その酸解離定数は $K_a (= [\text{RCOO}^-][\text{H}^+] / [\text{RCOOH}]) = 10^{-2.5} \text{ mol/dm}^3$ である。また、有機相-水相の二相系においては非解離状態の RCOOH のみが有機相に抽出され、酢酸ブチルを有機相として用いた場合、酢酸ブチル相-水相間の分配係数 $K (= [\overline{\text{RCOOH}}] / [\text{RCOOH}]) = 80$ である。したがって、水相の pH 値を調整することによって、ペニシリンの分配比 $K_d (= [\overline{\text{RCOOH}}] / ([\text{RCOOH}] + [\text{RCOO}^-]))$ を大きく変化させることができる。いま、ペニシリンを 0.010 mol/dm^3 含有している醗酵液からの抽出によるペニシリンの回収について考える。ただし、 $[X]$ および $[\overline{X}]$ は、それぞれ水相および有機相における化学種 X の濃度を表すものとする。

以下の設問に答えよ。

- (a) K_d を K 、 K_a 、 $[\text{H}^+]$ を用いて表せ。
- (b) 醗酵液の pH を 3.0 に調整した後、酢酸ブチルと混合攪拌してペニシリンを抽出する。次に、この酢酸ブチル液を分離して pH 6.0 の水相 (緩衝液) と混合攪拌しペニシリンを水相に逆抽出させる。逆抽出液中のペニシリン濃度を求めよ。ただし、醗酵液、酢酸ブチル液および逆抽出液の体積は同一とし、有機相と水相との相互溶解や pH 調整による醗酵液の体積変化は無視できるものとする。
- (c) pH 3.0 で非解離状態のペニシリンは不安定で分解しやすい。そこで、解離状態でペニシリンを抽出するために、酢酸ブチル相に第二級アミン $\text{R}'_2\text{NH}$ を含有させ、これと次の錯形成反応を起こさせる。



ここで、抽出定数 $K_{\text{ex}} (= [\overline{\text{R}'_2\text{NHRCOOH}}] / ([\text{RCOO}^-][\text{H}^+][\overline{\text{R}'_2\text{NH}}])) = 10^9 \text{ dm}^6/\text{mol}^2$ である。

醗酵液の pH を 5.0 に調整して、第二級アミン $\text{R}'_2\text{NH}$ を 0.010 mol/dm^3 含有する酢酸ブチル液により抽出した後、pH 8.0 の水相 (緩衝液) にペニシリンを逆抽出させる。逆抽出液中のペニシリン濃度を求めよ。ただし、醗酵液、酢酸ブチル液および逆抽出液の体積は同一とする。また、第二級アミンの水相への溶解、有機相と水相との相互溶解、および pH 調整による醗酵液の体積変化は無視できるものとする。

問題 6

図（次頁）に示されるように、断熱壁で囲まれた容積 V の容器を用いて密度 ρ 、比熱 C_p の液体を一定速度 Q で加熱している。流入液流量および流出液流量はともに F であり、温度変化による ρ および C_p の変化は無視できる。容器内は液体の温度が均一となるように攪拌されており、温度制御のために液流量 F を次式に基づいて制御している。

$$F = F_s + \alpha(T_m - T_{2,s}) \quad , \quad \alpha > 0 \quad (1)$$

ここで、 $T_{2,s}$ は制御目標温度、 T_m は熱電対による測定温度、 F_s は流出液温度が $T_{2,s}$ で一定に保たれている定常状態における液流量、 α は定数である。

容器内の液体温度が $T_{2,s}$ で定常に運転されていたが、何らかの理由により、流入液温度、流出液温度および液流量がわずかに変化した。このときの流出液温度の変化挙動について考える。

以下の設問に答えよ。ただし、容器内の液体積は V に等しいとしてよい。

- (a) 熱収支に基づいて、定常状態における流入液温度 $T_{1,s}$ 、 F_s および $T_{2,s}$ の間の関係式を導け。
- (b) 非定常状態における流入液温度、流出液温度、測定された液温度、および液流量をそれぞれ、 $T_1 = T_{1,s} + \Delta T_1$ 、 $T_2 = T_{2,s} + \Delta T_2$ 、 $T_m = T_{2,s} + \Delta T_m$ 、および $F = F_s + \Delta F$ として次式を導け。

$$F_s(\Delta T_1 - \Delta T_2) - \frac{Q\alpha}{F_s\rho C_p} \Delta T_m = V \frac{d\Delta T_2}{dt} \quad (2)$$

- (c) 熱電対による測定温度変化は次式の 1 次遅れ系で与えられている。

$$\Delta \bar{T}_m = \frac{1}{s+k} \Delta \bar{T}_2 \quad , \quad k > 0 \quad (3)$$

ここで、 k は 1 次遅れ時定数、 $\Delta \bar{T}_2$ および $\Delta \bar{T}_m$ はそれぞれ ΔT_2 および ΔT_m の像関数である。

$\Delta \bar{T}_1$ を入力、 $\Delta \bar{T}_2$ を出力とする場合の伝達関数 $G(s)$ を求めよ。

- (d) 漸近安定か不安定か、あるいは振動するかないかに注意して、 α の値の範囲に応じたステップ応答の挙動を記述せよ。

(問題 6 のつづき)

