



## 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 問に解答せよ。なお、各問題ごとに別々の答案用紙を用い、問題番号を明記すること。

## 問題 1

アンモニア合成プロセスに供給する  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  混合ガスは、天然ガス、LPG、ナフサなど炭化水素と水蒸気、空気を原料とし、図(次々頁)のように脱硫、スチームリフォーミング(一次リフォーマー、二次リフォーマー)、CO 転化(シフト反応)、 $\text{CO}_2$  除去(ガス吸収)、残留 CO 除去(メタン化)のプロセスを組み合わせ製造されている。炭化水素原料にメタンを用いるものとして、以下の設問に答えよ。

(a) 一次リフォーマーでは次の二つの反応によって水素を発生させている。



両反応は速く進行し、一次リフォーマーの出口(図の B)では両反応とも平衡に達していると考えて良い。B で温度  $800^\circ\text{C}$ 、圧力  $30 \text{ atm}$  のとき、 $\text{H}_2$  と  $\text{CH}_4$  のモル分率がそれぞれ  $x_{\text{H}_2}^{\text{B}} = 0.453$ 、 $x_{\text{CH}_4}^{\text{B}} = 0.151$  であった。このとき B での  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  のモル分率( $x_{\text{CO}}^{\text{B}}$ 、 $x_{\text{CO}_2}^{\text{B}}$ 、 $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{B}}$ )を求めよ。また、一次リフォーマーの入口(図の A)で  $\text{CH}_4$   $1 \text{ kg}$  に対し水蒸気は何  $\text{kg}$  必要か。ただし、 $800^\circ\text{C}$  における反応(1)、(2)の圧平衡定数(atm 基準)はそれぞれ  $K_{p1}=174$ 、 $K_{p2}=1.08$  である。

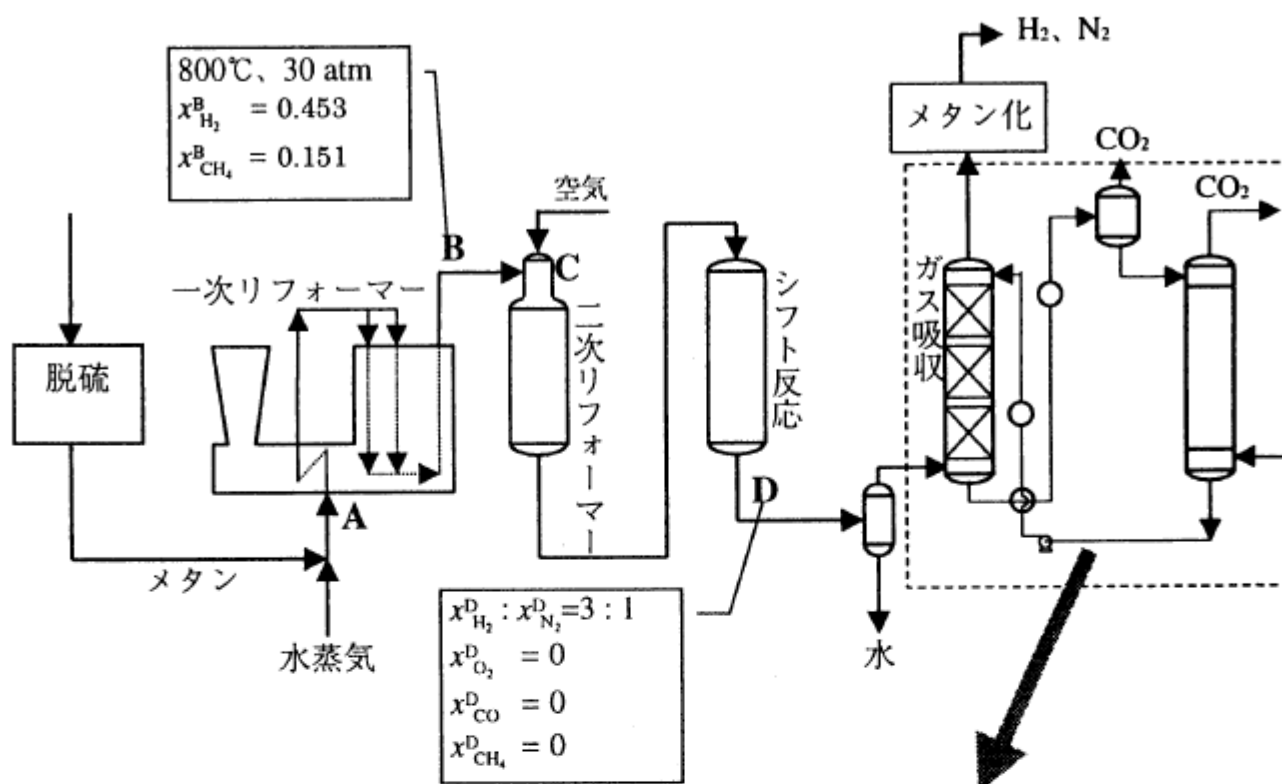
(b) 二次リフォーマーの入口(図の C)では、 $\text{N}_2$  を加えるために空気を導入する。空気中の  $\text{O}_2$  は燃焼によって消費され、発生する熱によって反応(1)がさらに進行し  $\text{CH}_4$  濃度はほぼゼロとなる。続く CO 転化(シフト反応)プロセスでは反応(2)が進み CO 濃度もほぼゼロとなる。結果としてシフト反応器の出口(図の D)では  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  の濃度はゼロとみなしてよい。

さて、D で  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  比が 3:1 となるように操作するとき、C で加える空気は一次リフォーマーの入口(図の A)で加える  $\text{CH}_4$   $1 \text{ kg}$  に対して何  $\text{kg}$  必要か。ただし、空気は  $\text{O}_2$  20%、 $\text{N}_2$  80% の混合ガスとしてよい。

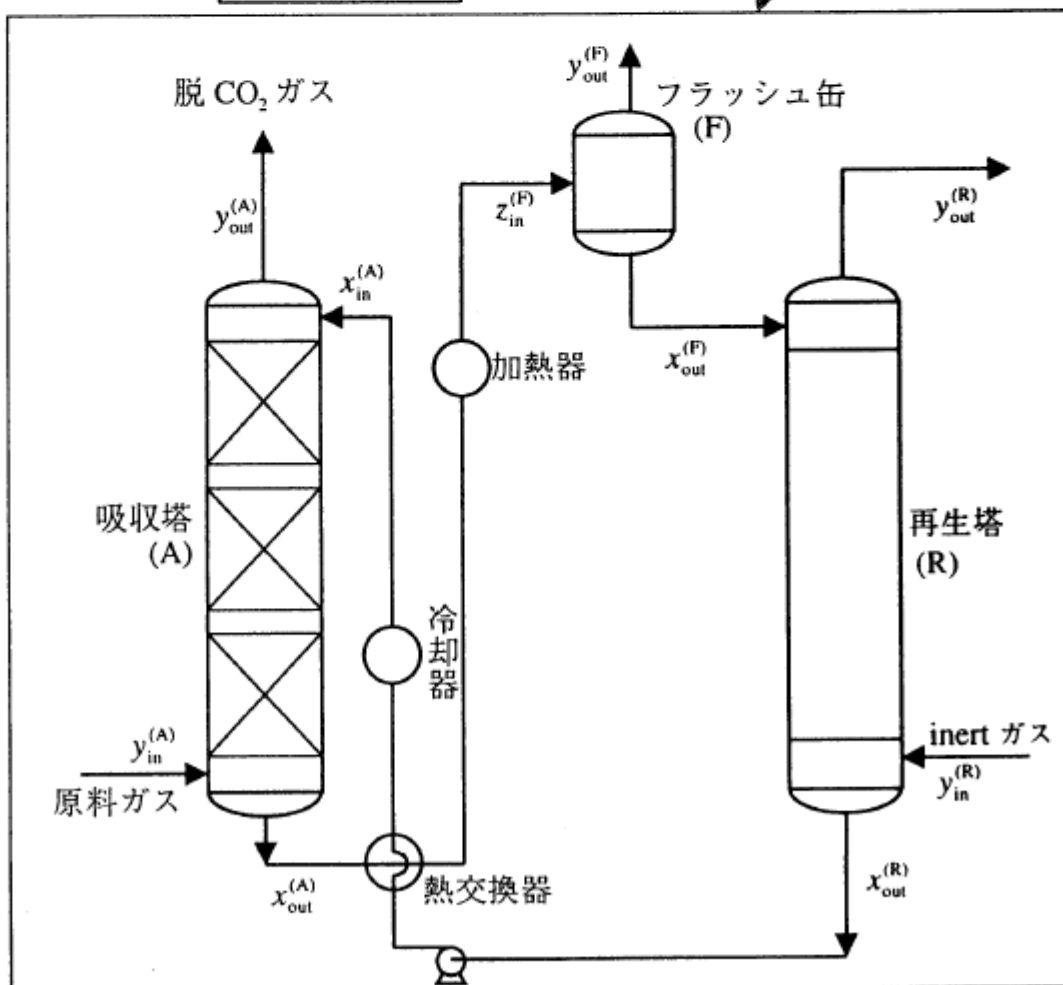
## (問題 1 のつづき)

- (c) 脱  $\text{CO}_2$  装置の流れ図を拡大して示す(次頁の拡大図)。吸収塔(A)の下部から入った原料ガスは塔上部からの吸収液(炭酸プロピレン)により  $\text{CO}_2$  を除去される。 $\text{CO}_2$  を吸収した吸収液はフラッシュ缶(F)で減圧し、再生塔(R)で不活性なガスを用いて  $\text{CO}_2$  を除去したのち、熱交換器と冷却器を通して吸収塔に供給される。吸収塔(A)、フラッシュ缶(F)、再生塔(R)に関する流れにはそれぞれ上添え字(A)、(F)、(R)をつけ、流入する流れに in、流出する流れに out の下添え字をつけている。また、ガスのモル分率を  $y$ 、液のモル分率を  $x$ 、気液共存の場合には全体のモル分率を  $z$  で表す。吸収塔は 50 atm、フラッシュ缶と再生塔は 1 atm で運転する。 $\text{CO}_2$  の溶解度はヘンリー則で表されるものとし、吸収塔内のヘンリー定数  $H(=P_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}_2})$  は 50 atm、フラッシュ缶と再生塔内では  $H = 100 \text{ atm}$  である。なお、炭酸プロピレンの蒸発は無視できる。
- (c-1) 吸収塔内および再生塔内での  $\text{CO}_2$  の気液分配係数  $m(=y_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}_2})$  はそれぞれいくらか。
- (c-2) 吸収塔内では原料ガス中の  $\text{CO}_2$  の 95% を回収したい。塔頂から入る吸収液中の  $\text{CO}_2$  組成と出口ガス組成の間に  $x_{\text{in}}^{(\text{A})} = 0.1(y_{\text{out}}^{(\text{A})}/m)$  の関係が成立するように液を再生し、吸収液流量は最小液ガス比の 2 倍とする。このときの操作線と平衡線の概要を  $x$ - $y$  線図上に描け。特に、 $x_{\text{in}}^{(\text{A})}$ 、 $x_{\text{out}}^{(\text{A})}$ 、 $y_{\text{in}}^{(\text{A})}$ 、 $y_{\text{out}}^{(\text{A})}$  の位置を明示せよ。なお、原料ガスの  $\text{CO}_2$  濃度はかなり高いが、簡単のために希薄ガスと考えてよい。
- (c-3) フラッシュ缶を去る気体中の  $\text{CO}_2$  のモル分率は 0.7 である。 $x$ - $y$  線図上にフラッシュ缶の操作線(点  $z_{\text{in}}^{(\text{F})}$  と点  $(x_{\text{out}}^{(\text{F})}, y_{\text{out}}^{(\text{F})})$  を結ぶ線)と平衡線の概要を描け。
- (c-4) 再生塔では不活性なガスを用いて吸収液を再生する。最小ガス量の 2 倍のガス流量で運転するときの、操作線と平衡線の概要を  $x$ - $y$  線図上に描け。特に、 $x_{\text{in}}^{(\text{R})}$ 、 $x_{\text{out}}^{(\text{R})}$ 、 $y_{\text{in}}^{(\text{R})}$ 、 $y_{\text{out}}^{(\text{R})}$  の位置を明示せよ。

(問題 1 のつづき)



拡大図



問題 2

核燃料棒などの固体燃料の内部で発生した熱は熱伝導によって表面まで運ばれる。半径  $R$  の円柱状固体燃料において、単位体積当りの発生熱量を  $Q_v$ 、表面温度を  $T_s$ 、熱伝導度を  $\lambda$  とすると、固体燃料内部の温度分布は次式で表される。

$$T - T_s = \frac{Q_v R^2}{4\lambda} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (1)$$

以下の設問に答えよ。

- (a) フーリエの法則を用いて式 (1) を導け。
- (b) 上記の固体燃料が内半径  $R$ 、厚さ  $l$ 、熱伝導度  $\lambda_c$  の円筒容器に充填されている。  
円筒容器外表面温度と固体燃料中心温度の差を表す関係式を導け。

## 問題 3

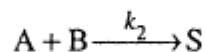
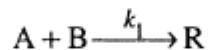
併発反応について、以下の設問に答えよ。

(a) 1,3-ブタジエンと臭化水素との反応は、1,2-付加体の 3-プロモ-1-ブテンと 1,4-付加体の 1-プロモ-2-ブテンからなる混合物を与え、1,2-付加体が主生成物となる併発反応である。

(a-1) 1,2-付加体が優先的に生成する理由を説明せよ。

(a-2) 反応速度定数の温度依存性がアレニウス型と見なせるとき、1,4-付加体に対する 1,2-付加体の生成割合を大きくするには、どのような温度条件で反応を行えばよいか。

(b) 一般に、A と B が 1 対 1 で反応して目的生成物 R と副生成物 S を生じる併発反応



の反応速度式は次式で表現できる。ただし、 $k_1$ 、 $k_2$  は反応速度定数である。

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\beta_1}$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^{\alpha_2} C_B^{\beta_2}$$

以下の 2 種類の反応操作を行った (図 1 参照)。

- I. A の入った反応容器に B を少しずつ加える。
- II. B の入った反応容器に A を少しずつ加える。

反応次数の間に  $\alpha_1 > \alpha_2 > 0$ 、 $\beta_2 > \beta_1 > 0$  の関係があるとき、目的生成物の割合  $C_R/C_S$  が最も大きくなると考えられる操作を I、II の中から選び、その理由を述べよ。ただし、反応容器内は完全混合とする。

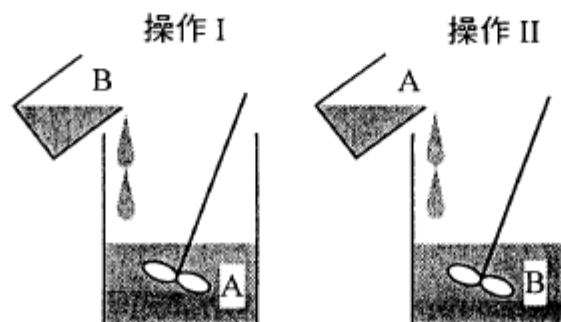


図 1

問題 4

定容系での自触媒反応： $A + B \rightarrow 2B$  があり、速度式は  $-r_A = kC_A C_B$ 、 $k = 0.4 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$  で表される。一定温度のもとで運転されている反応器について、供給液中の A 成分および B 成分の濃度は、それぞれ  $C_{A0} = 0.9 \text{ mol/dm}^3$ 、 $C_{B0} = 0.1 \text{ mol/dm}^3$  である。以下の設問に答えよ。

- (a) 流通槽型反応器および流通管型反応器を用いた場合の A の転化率をそれぞれ求めよ。滞留時間はいずれも 6 min とする。
- (b)  $-1/r_A$  と  $C_A$  の関係を概略図で示せ。
- (c) 流通槽型反応器と流通管型反応器を直列に結合して用いる。滞留時間の合計を 6 min とするとき、二種類の反応器をどのように結合し、それぞれの滞留時間をいくらにすれば最大の転化率が得られるか。また、そのときの転化率の値を求めよ。

問題 5

A、B 2 成分混合液を、大気圧下で連続蒸留塔を用いて分離する。連続蒸留操作では、塔底のリボイラーに熱を負荷し、塔頂の凝縮器で熱を除去するとともに、得られた留出液の一部を塔内に還流させることによって高度分離が達成される。原料混合液は、低沸点成分 A を 40 mol% 含む沸点液で、300 kmol/h で処理する。留出液および缶出液の A 成分組成は、それぞれ 95 mol%、3 mol% であり、還流比は 3 で操作する。A、B 2 成分の比揮発度（相対揮発度） $\alpha$  は 2.5 とする。以下の設問に答えよ。

- (a) 留出液量、缶出液量を求めよ。
- (b) 理論段数を求める方法のうち、McCabe-Thiele 法における仮定について、また還流の分離濃縮に及ぼす効果について、簡潔に述べよ。
- (c) 本操作で使用されている還流比は、最小還流比  $R_{\min}$  の何倍か。
- (d) 凝縮器（全縮器）の除去熱量  $Q_c$ 、およびリボイラーの熱負荷  $Q_r$  を求めよ。ただし、蒸留塔最上段からの蒸気、および原料液、留出液、缶出液のモルエンタルピー（それぞれ、 $H_1$ 、 $h_f$ 、 $h_D$ 、 $h_w$  とする）には、以下のデータを使用してよい。

$$H_1 = 25,000 \text{ J/mol}, h_f = 11,000 \text{ J/mol}, h_D = 8,800 \text{ J/mol}, h_w = 12,500 \text{ J/mol}$$

## 問題 6

図 1 のような容積  $V$  の流通槽型反応器を用いて、反応速度が  $r_A = -kC$  で表される 1 次反応を行う。 $C$  は成分 A の濃度、 $k$  は速度定数である。体積流量  $F$  を一定とし、入口濃度を  $C_f$ 、出口濃度を  $C_e$  とする。図 2 のように、体積流量  $F$  の一部分  $F_b$  が反応装置をバイパスすると考えるモデルについて、以下の設問に答えよ。

- (a) 反応容器内の A 成分の濃度を  $C_a$ 、そこを通過する体積流量を  $F_a (= F - F_b)$  とし、 $C_a$  の時間変化を表す支配方程式を記せ。ただし、反応容器内は完全混合とする。
- (b) 入口濃度  $C_f$  と出口濃度  $C_e$  をそれぞれ入力変数と出力変数と見なした場合の伝達関数を求めよ。
- (c) 入口濃度  $C_f$  が 0 から  $C_{f0}$  にステップ状に変化する場合の出口濃度  $C_e$  の応答を求めよ。また、化学反応が出口濃度の応答曲線の形に及ぼす効果を述べよ。

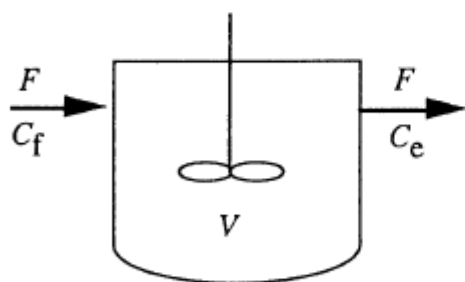


図 1

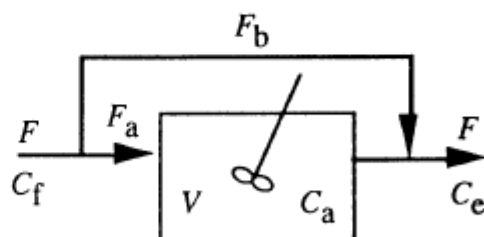


図 2