

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。また、問題 1(c-2) には指定の解答用紙があるので注意すること。

問題 1

硫酸を触媒とするプロピレンオキシドの水和反応を用いて、付加価値の高い 1,2-プロパンジオールを生成する反応を考える。

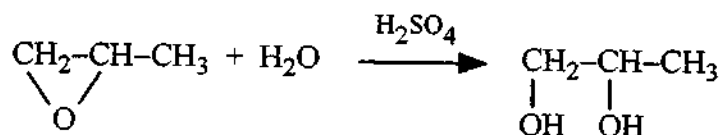


図 1 に示すように、プロピレンオキシドとメタノールの混合物（原料溶液 I）と微量の硫酸を含む水（原料溶液 II）を予め混合した後、熱交換器を備えた体積 V の流通槽型反応器（CSTR）に送る。反応器入口の原料溶液（I+II）の温度 T_f は 298 K である。各成分の物性値と供給条件を表 1（次頁）に示す（下付き添字 1、2、3、4 はそれぞれプロピレンオキシド、メタノール、水、1,2-プロパンジオールを表す）。この条件下では、反応速度 r_1 はプロピレンオキシド濃度 C_1 の 1 次反応となり、反応速度定数 k 中の頻度因子 A と活性化エネルギー E_a は次式のように与えられるものとして、以下の設問に答えよ。

$$-r_1 = kC_1 = AC_1 \exp(-E_a/RT)$$

$$A = 4.71 \times 10^9 \text{ s}^{-1}, \quad E_a = 7.53 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

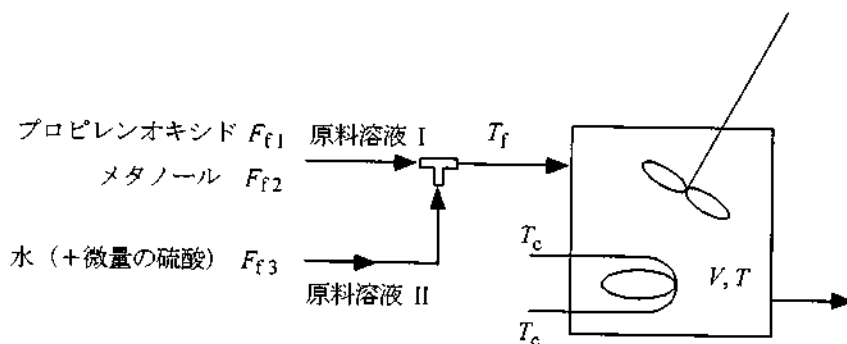


図 1

(問題 1 のつづき)

表 1 流体物性と原料供給速度

	原料溶液 I		原料溶液 II	生成物
	プロピレンオキシド ($i=1$)	メタノール ($i=2$)	水 ($i=3$)	1,2-プロパンジオール ($i=4$)
定圧比熱 $C_{p,i}$ [J/(mol·K)]	147	81.6	75.4	193
標準生成エンタルピー ΔH_i° [J/mol]	-1.55×10^5		-2.86×10^5	-5.25×10^5
原料供給速度 $F_{f,i}$ [mol/s]	5.42	9.06	101	

- (a) プロピレンオキシドの反応率 X_1 を用いて、定常状態における物質収支より次式が成り立つことを示せ。ただし、 τ は平均滞留時間である。

$$-r_1 V = F_{f1} X_1 = F_{f1} \frac{\tau k}{1 + \tau k} \quad (1)$$

- (b) 熱交換器の伝熱面積を S 、総括伝熱係数を U としたとき、反応器の熱エネルギー収支から次式が成り立つことを示せ。

$$-US(T - T_c) + (T_f - T) \sum_{i=1}^3 F_{f,i} C_{p,i} + r_1 V \Delta H^\circ = 0 \quad (2)$$

$$\Delta H^\circ \equiv \Delta H_4^\circ - \Delta H_1^\circ - \Delta H_3^\circ$$

ただし、反応によるエンタルピー変化の温度依存性は無視できるものとし、また熱交換器から流出する冷媒の温度は流入温度 T_c に等しいと近似する。

- (c) プロピレンオキシドの沸点が低いため、冷媒温度 $T_c = 283$ K の熱交換器を用いて反応器内の温度を下げたい。ただし、 $\tau = 400$ s とする。

- (c-1) 式(1)を用いて熱エネルギー収支式(2)を書き直すと次式のようなになる。

$$-\Delta H^\circ F_{f1} X_1 = (\kappa + 1)(T - T_0) \sum_{i=1}^3 F_{f,i} C_{p,i} \quad (3)$$

ただし、パラメータ T_0 と κ は次式で定義される。

$$T_0 \equiv (\kappa T_c + T_f) / (\kappa + 1), \quad \kappa \equiv US / \sum_{i=1}^3 F_{f,i} C_{p,i} \quad (4)$$

(問題 1 のつづき)

式(3)の左辺と右辺をそれぞれ $G(T)$ 、 $R(T)$ としたとき、各項の物理的意味を説明せよ。

(c-2) 式(1)の X_1 を用いて T の関数として表現した $G(T)$ は、図 2 の S 字型曲線となる。他方、 $R(T)$ は T の 1 次関数で、両者の交点より操作温度が決まる。 κ が 0 と ∞ のときの $R(T)$ 直線を解答用紙のグラフ上に記入しその意味を述べよ。

(c-3) 原料溶液の入口温度 T_f を変えた場合と、熱交換器特性 US を変えた場合の直線 $R(T)$ の違いに注意して、反応器内の温度を低く抑えるためには原料溶液の供給温度 T_f と熱交換器特性 US をどのように選ばよいかを述べよ。

(c-4) $T_0 = 295$ K、 $\kappa = 0$ の条件下では、 $G(T)$ と $R(T)$ は $T = 304$ K、 321 K、 334 K の 3 箇所で交差し、3 つの操作温度が存在する。この中で不安定な状態に対応する温度を指摘しその理由を述べよ。

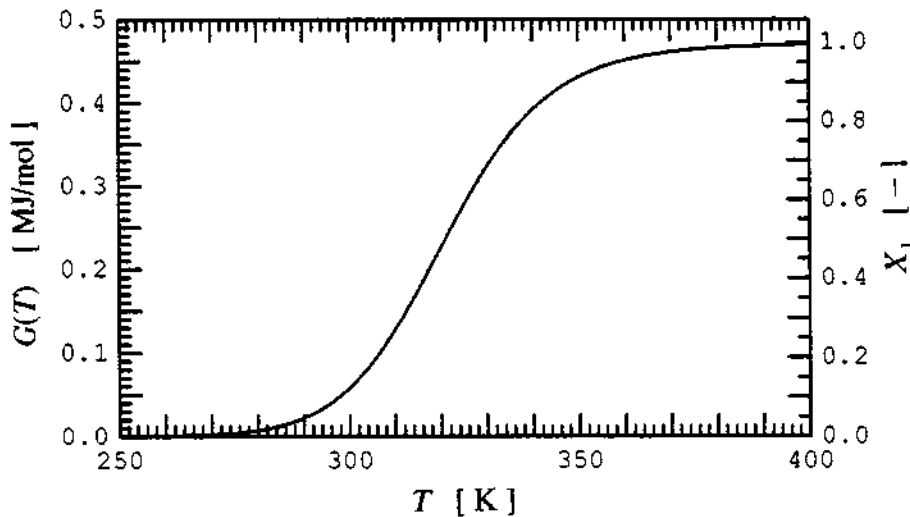


図 2

問題 2

多孔質触媒粒子による総括の反応速度は小さい触媒粒子では体積に比例するのに対し、大きな触媒粒子では表面積に比例する。(1)

(a) 下線部(1)のようになる理由を定性的に説明せよ。

この違いを定量的に説明するために、E.W.Thiele は多孔質触媒内での反応と拡散とに注目し解析を行った。図(次項)のような厚さ W [m]の板状の多孔質触媒を考え、内部では拡散と一次反応が同時に起こっているものとする。触媒の中央を原点として図に示したように x 軸をとると、触媒表面から拡散によって多孔質内部に移動した原料の一部は反応で消費されるために、 x 方向に原料の濃度分布が生じる。

(b) 高さ L [m]、幅 dx [m]の領域について物質収支をとり、 x の位置での拡散流束 N [mol/(m²·s)]と反応による消費速度 r [mol/(m³·s)]との間には次式が成立することを示せ。

$$-\frac{dN}{dx} = r$$

(c) 多孔質内の拡散を有効拡散係数 D_e [m²/s]を用いて表すと

$$D_e \frac{d^2C}{dx^2} = kC$$

となることを示せ。ただし、 k [s⁻¹]は反応速度定数である。

(d) 触媒表面の原料濃度を C_0 [mol/m³]としたとき、触媒内の濃度分布は

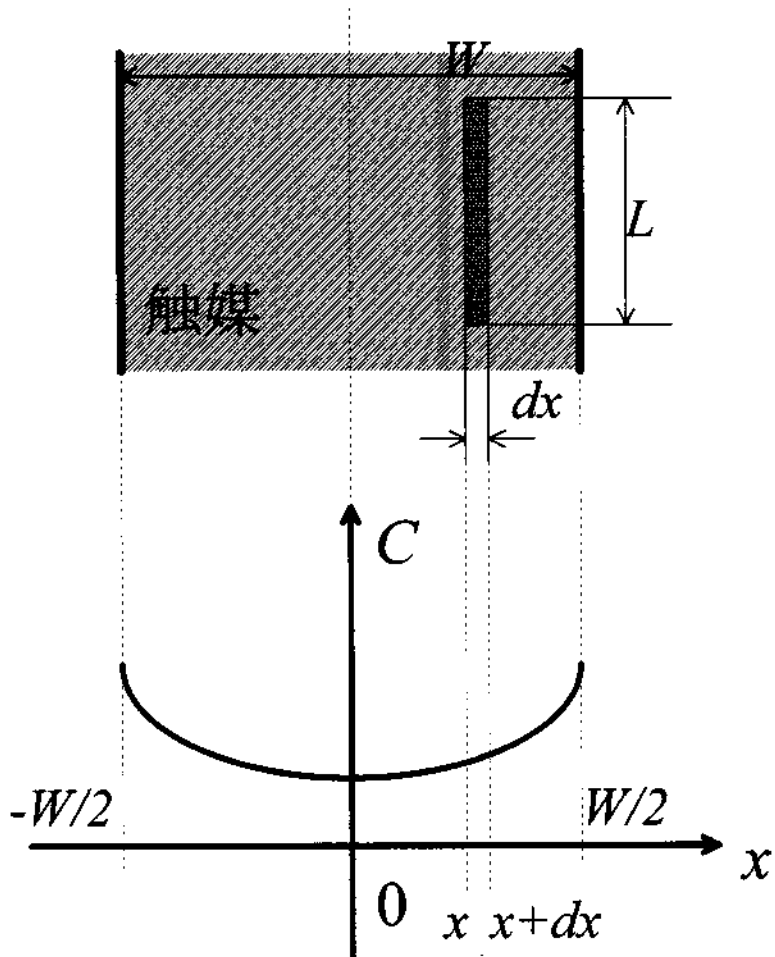
$$C(x) = C_0 \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{k}{D_e}} x\right)}{\cosh\left(\sqrt{\frac{k}{D_e}} \frac{W}{2}\right)}$$

となることを示せ。ただし、 $\cosh(x)$ は次式で定義される。

$$\cosh(x) \equiv \frac{\exp(x) + \exp(-x)}{2}$$

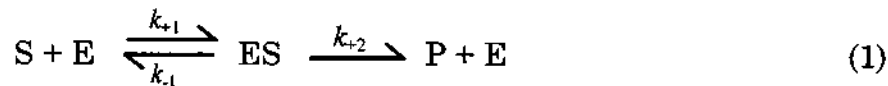
(e) 得られた結果を用いて、下線部(1)の「小さい触媒粒子」と「大きな触媒粒子」とを区分するパラメータを示せ。

(問題 2 のつづき)



問題 3

多くの酵素反応の経路は、式(1)で示される。この反応経路においては、基質 S は、まず酵素 E と反応中間体である酵素-基質複合体 ES を形成する。さらに、その複合体から不可逆過程により生成物 P が得られ、P の生成速度 r_p は、式(2)で表現できる。



$$r_p = \frac{V_m [S]}{K_m + [S]} \quad (2)$$

ここで、S: 基質、E: 酵素、ES: 複合体、P: 生成物、 k_{+1} 、 k_{-1} 、 k_{+2} : 反応速度定数、[S]: 基質濃度、 V_m : 最大反応速度、 K_m : Michaelis 定数である。

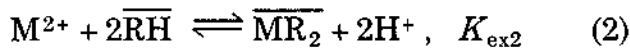
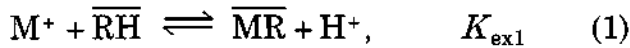
いま、 $V_m = 4.39 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 、 $K_m = 1.03 \text{ mol}/\text{m}^3$ となる酵素反応において、反応器入口から酵素および基質を含む溶液を供給する流通系を考える。ただし、入口基質濃度 $[S]_0 = 0.1 \text{ mol}/\text{m}^3$ 、供給溶液の流量 $F = 0.002 \text{ m}^3/\text{s}$ で、反応器出口における転化率は 0.9 とする。以下の設問に答えよ。

- (a) 式(1)をもとに、式(2)を導け。ただし、反応開始後、速やかに ES 複合体の生成速度と分解速度は等しくなるものとする。
- (b) 流通槽型反応器または流通管型反応器を用いたとき、反応器体積はそれぞれいくらか。
- (c) リサイクル比 $R = Fr/F$ にて操作する流通管型反応器における反応器体積は、いくらとなるか。ただし、 $R = 1.0$ とし、 Fr はリサイクル流量 $[\text{m}^3/\text{s}]$ である。

問題 4

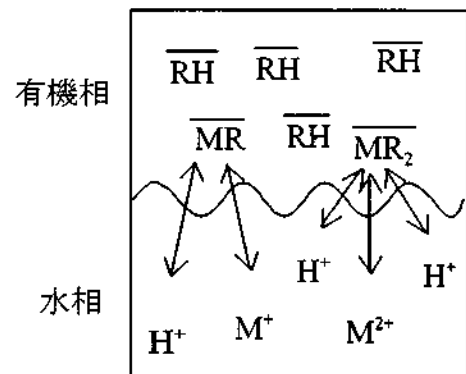
使用済み核燃料の再処理プロセスにおいては、Pu イオンの酸化還元（価数変換）によって液液抽出系での分配が制御され、高度分離が行われている。金属イオンの価数変換による分配比の制御を、以下のように簡略化して考えてみよう。

水相中で 1 価または 2 価のイオンである金属 M は、有機相中の抽出剤 RH との反応によって電荷が中和され、それぞれ式(1)、(2)のように抽出されるものとする。



ここで、 K_{ex1} 、 K_{ex2} は見かけの平衡定数（抽出平衡定数）であり、 \overline{X} は化学種 X が有機相中に存在することを示す。M⁺ および M²⁺ を含む

水相を同体積の有機相と接触させて金属 M を分配させるものとして、以下の設問に答えよ。



- (a) 金属の分配比 D を $[\overline{M}]/[M]$ と定義するとき、 D を K_{ex1} 、 K_{ex2} 、 $[M^+]$ 、 $[M^{2+}]$ 、 $[H^+]$ 、 $[\overline{RH}]$ を用いて表せ。ただし、 $[X]$ は化学種 X の濃度を表し、 $[\overline{M}]$ と $[M]$ は、それぞれ有機相中と水相中の金属 M の濃度である。
- (b) $K_{ex1} = 5 \times 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{mol}$ 、 $K_{ex2} = 5 \times 10^{-3} \text{ dm}^6/\text{mol}^2$ であり、抽出平衡到達後の $[\overline{RH}] = 0.5 \text{ mol/dm}^3$ 、水相 pH = 2 で一定であるとする。有機相と接触させる前の水相中金属濃度 $[M^+]_{feed}$ 、 $[M^{2+}]_{feed}$ がともに $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ であるとき、抽出平衡到達後の D の値はいくらになるか。
- (c) $[M^+]_{feed} = [M^{2+}]_{feed} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の水相に、酸化剤または還元剤を添加し、 $M^+ \rightleftharpoons M^{2+} + e^-$ で表される酸化還元反応によって M⁺ と M²⁺ の濃度を変化させ、抽出平衡到達後の分配比 D の値を 10 まで増加させたい。M⁺ または M²⁺ の何%を酸化または還元すればよいか。

問題 5

蒸留（精留）に関する以下の設問に答えよ。

- (a) 蒸留（精留）の原理、および分離度を上げる方法について、少なくとも次の3つの用語を用いて、10行以内で記せ。

沸点差（比揮発度）、還流比、段数

- (b) ヒドロキシルアミンは強力な還元剤であり、空气中で約 100 °C に加熱すると爆発的に分解する性質をもつ。合成工程から得られるヒドロキシルアミンの希薄水溶液は、回分蒸留（精留）装置を用いて低圧操作により約 50 wt% に濃縮される。なお、ヒドロキシルアミンと水の飽和蒸気圧は、47 °C において、それぞれ 1.3 kPa、10.5 kPa である。

この操作の留出液の主成分は何か。また、蒸留（精留）が進行しても留出液組成を一定にするにはどうすればよいか。さらに、真空度が低下した場合、装置内で生じる現象を予測せよ。

問題 6

容積 $V[\text{m}^3]$ の流通槽型反応器に物質 A が濃度 $c_0[\text{mol}/\text{m}^3]$ 、流量 $F[\text{m}^3/\text{s}]$ で供給され、速度 $r_A[\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})]$ で消費されている。この反応槽には冷却設備が備えられており、反応槽温度 $T [\text{K}]$ を調節することにより槽出口濃度 $c[\text{mol}/\text{m}^3]$ を制御している。供給液温度を $T_0[\text{K}]$ 、反応熱を $Q_R[\text{J}/\text{mol}]$ 、除熱速度を $q_C[\text{J}/\text{s}]$ として、以下の設問に答えよ。

- (a) 次の関係式(1)、(2)を導け。

$$\frac{dc}{dt} = \frac{F}{V}(c_0 - c) - r_A \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F}{V}(T_0 - T) + \frac{r_A Q_R}{\rho C_p} - \frac{q_C}{V \rho C_p} \quad (2)$$

ただし、 $\rho[\text{kg}/\text{m}^3]$ は反応液密度、 $C_p[\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})]$ は反応液の比熱であり、一定値と見なしてよい。

- (b) $r_A = \alpha c \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ 、 $c = c_S + \Delta c$ 、 $T = T_S + \Delta T$ 、 $q_C = q_{CS} + \Delta q_C$ として、 c_S 、 T_S 、 q_{CS} および r_{AS} の間に成立つ 3 つの関係式を示せ。ただし、 α 、 E および R は定数であり、 c_S 、 T_S 、 q_{CS} および r_{AS} は、それぞれ定常状態における c 、 T 、 q_C および r_A を意味する。

- (c) $\left|\frac{\Delta c}{c_S}\right|$ 、 $\left|\frac{\Delta T}{T_S}\right|$ 、 $\left|\frac{\Delta r_A}{r_{AS}}\right|$ および $\left|\frac{\Delta q_C}{q_{CS}}\right|$ の値は 1 に較べて非常に小さいとして、式(3)～式(5)を導け。

$$r_A - r_{AS} = \Delta r_A = r_{AS} \left(\frac{\Delta c}{c_S} + \frac{E \Delta T}{R T_S^2} \right) \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt} \Delta c = \beta \Delta c + \gamma \Delta T \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt} \Delta T = \delta \Delta T + \varepsilon \Delta q_C + \zeta \Delta c \quad (5)$$

$$\text{ただし、} \beta = -\left(\frac{F}{V} + \frac{r_{AS}}{c_S}\right), \quad \gamma = -\frac{r_{AS} E}{R T_S^2}, \quad \delta = -\frac{F}{V} + r_{AS} \frac{Q_R}{\rho C_p R T_S^2},$$

$$\varepsilon = -\frac{1}{V \rho C_p}, \quad \zeta = \frac{Q_R r_{AS}}{\rho C_p c_S} \quad \text{である。}$$

(問題 6 のつづき)

- (d) 式(4)、(5)および記号 β 、 γ 、 δ 、 ε 、 ζ を用いて、除熱速度変化 Δq_c を入力、出口濃度変化 Δc を出力としたときの伝達関数を求めよ。
- (e) 除熱速度がステップ状に変化したときの出口濃度変化について述べよ。