

京都大学大学院工学研究科
修士課程

2020年度入学資格試験問題
化学工学専攻

(2019年8月19日 9:00 ~ 11:30)

専門科目 1

- 注意 (1) 問題は問題Ⅰから問題Ⅶまで7題10頁である。問題の頁数が揃っているかどうか確かめよ。
4題を選択して解答せよ。選択した問題については、解答冊子の表紙の該当する問題の欄に○印を記入せよ。
- (2) 解答を始める前に、解答冊子の表紙記載の(注意)をよく読むこと。

- 問3 次に、図 I-2 のように、フラッシュ蒸留装置入口を、外部加熱の代わりに出口蒸気によって熱交換するプロセス（熱交換器 Hx3）に改善した。改善プロセスのフローNo. 10 は 95.0°C の液体であり、フローNo. 0~8, 11 の流量・温度が改善前と同じであるとき、フローNo. 9 の温度・圧力および断熱圧縮のための軸仕事 W_s [kW]を求めよ。また、 Q_c を求めよ。

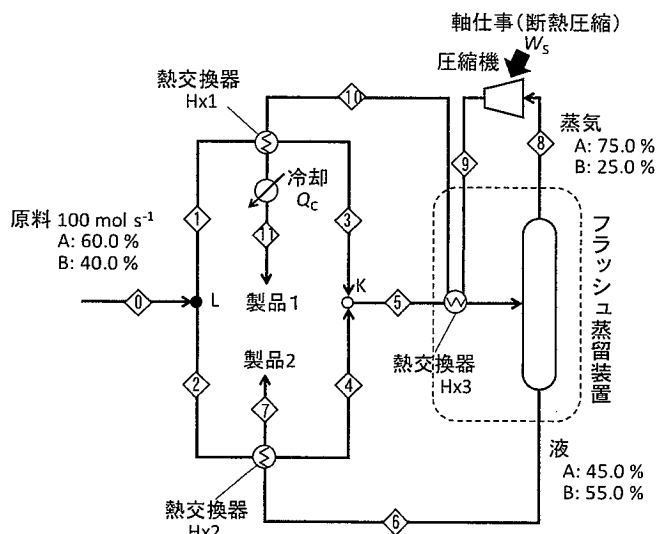


図 I-2 改善後のプロセスフロー

問題 II (100点)

図IIのように、異なる粘度を持つ二種類の非圧縮性ニュートン流体A,Bが平行平板間に、それぞれ厚み h で層状に配置されている。流体A,Bは非相溶で、粘度はそれぞれ μ_A, μ_B であるが、密度は同じである。平行平板の上板を速さ $V_0(>0)$ で x 軸の正の方向に、下板を速さ V_0 で x 軸の負の方向に動かし、系が定常状態に達した。定常状態での流体 α ($\alpha \in \{A, B\}$)の流れは、 x 軸方向に流れる層流となり、その速度は $v^{(\alpha)}(y)$ であった。以下の問いに答えよ。ただし、板面及び界面でスリップは、起こらないとする。

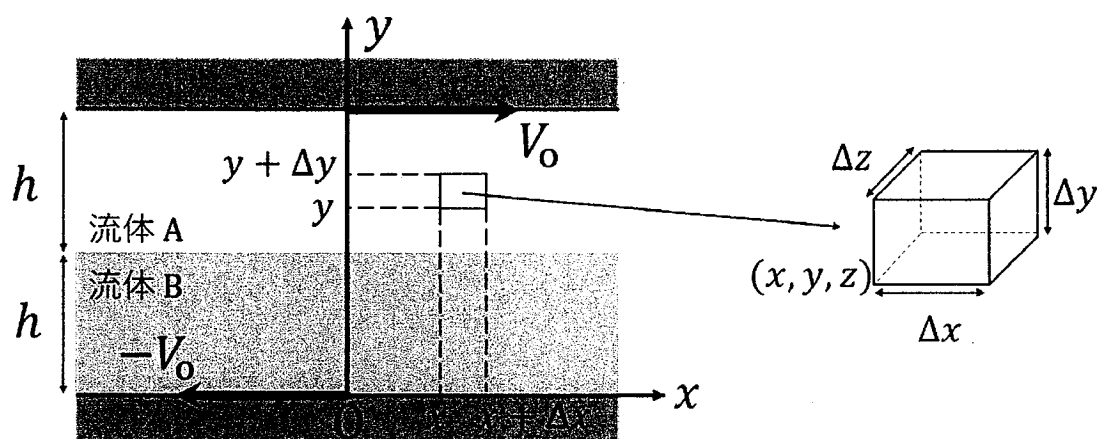


図 II

- 問1 (a) 上下の板表面での速度に対する境界条件を、 $v^{(A)}(y)$, $v^{(B)}(y)$ を用いた式で表せ。
 (b) 2つの流体の界面での境界条件は、界面で速度とせん断応力 τ_{xy} が連続であるという条件で与えられる。これら2つの境界条件を、 $v^{(A)}(y)$, $v^{(B)}(y)$ を用いた式で表せ。
- 問2 図中の (x, y, z) の位置にある微小体積要素 (体積: $\Delta x \Delta y \Delta z$)に、 y 軸に垂直な面をとおして x 軸方向に働く力の和 ΔF_x を、 $v^{(A)}(y)$ を用いた式で表せ。
- 問3 定常状態では問2で求めた力の和 ΔF_x がゼロとなる。 ΔF_x を $\Delta x \Delta y \Delta z$ で割り、 $\Delta y \rightarrow 0$ の極限操作を行うことで、 $v^{(A)}(y)$ に対する常微分方程式を求めよ。
- 問4 $v^{(A)}(y)$ と $v^{(B)}(y)$ を求めよ。
- 問5 流体B領域のある y 座標で速度 $v^{(B)}$ がゼロとなった。 μ_A, μ_B の大小関係を記し、その理由を述べよ。

問題 III (100点)

静止した媒体中で、少量の物質 X が時刻 $t < 0$ において原点 O に局在化し、 $t \geq 0$ で拡散する。物質 X のモル濃度 $c(r, t)$ の時間変化を考えると、図 III のように O を中心に持つ極座標系 $[r, \theta, \phi]$ を採用すると、この物質の半径方向のモル流束 N_r は、Fick の法則により式 (1) で与えられる。

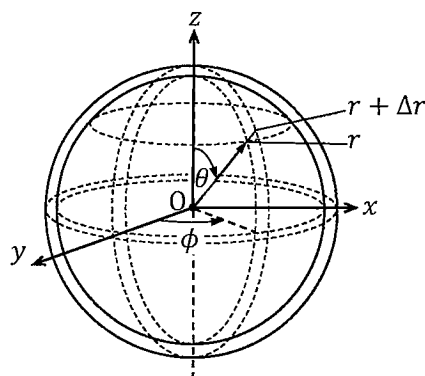


図 III

$$N_r(r, t) = -D \frac{\partial c}{\partial r} \quad (1)$$

ここで、 D は媒体中における X の拡散係数である。いま D は定数であり、X は等方的に拡散するものとする。以下の問いに答えよ。必要に応じて、下の積分公式を用いてもよい。

$$\int_0^\infty \exp(-ar^2) dr = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \int_0^\infty r^2 \exp(-ar^2) dr = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}, \quad \int_0^\infty r^4 \exp(-ar^2) dr = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$$

問1 半径 r と $r + \Delta r$ に挟まれた球殻の体積 ΔV を、微小量 Δr に関して1次の精度で求めよ。更に、その結果を用いて球殻内における X の蓄積速度（単位時間に増加する物質質量）を求めよ。球殻内の濃度変化の速度は $\frac{\partial c}{\partial t}$ である。

問2 球殻の内面と外面から、単位時間あたりに流入する X の物質質量の和を求めよ。更に、その結果を用いて $c(r, t)$ の従う偏微分方程式を求めよ。

問3 問2の偏微分方程式の解は、式 (2) で与えられる。指数 α の値を求めよ。

$$c(r, t) = \frac{n}{(4\pi Dt)^\alpha} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (2)$$

問4 時刻 t において球殻内に存在する X の物質質量 $\Delta M(t)$ を $c(r, t)$ を用いて表し、 $t < 0$ で原点に局在化していた X の物質質量 M を求めよ。

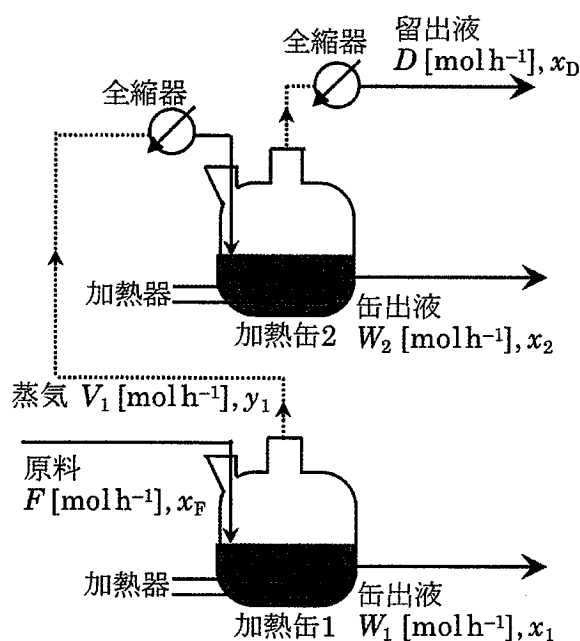
問5 時刻 $t \geq 0$ における X の変位（原点からの移動距離 $R(t)$ ）の2乗平均 $\langle (R(t))^2 \rangle$ を求めよ。

問題IV (100点)

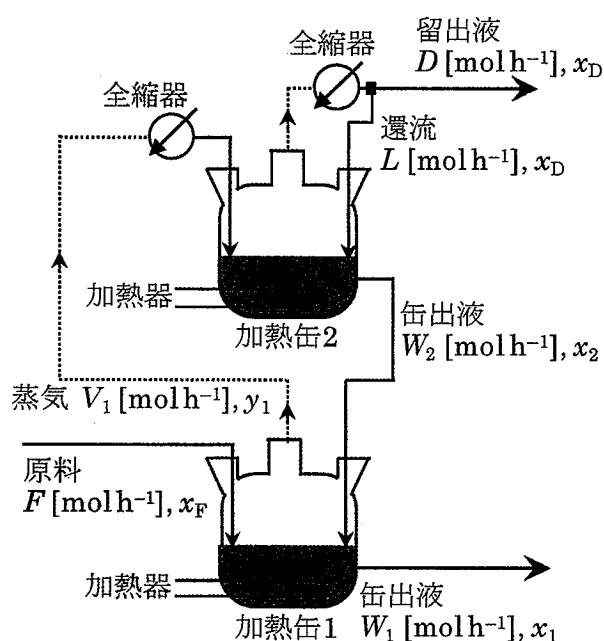
図 IV-1, IV-2 に示すような, 2 段の連続蒸留を用いた 2 成分系の分離を考える。モル分率 0.75 の低沸点成分を含む沸点の混合液を, 加熱缶 1 に流量 F [mol h⁻¹] で供給する。供給液を加熱沸騰させることで発生した蒸気は全縮器で凝縮され, 沸点の液として加熱缶 2 に流量 V_1 [mol h⁻¹] で供給される。加熱缶 2 で発生した蒸気は, 全縮後, 留出液として低沸点成分のモル分率 0.90, 流量 D [mol h⁻¹] で回収する。図 IV-1 のプロセスでは, 加熱缶 1, 2 の下部から缶出液をそれぞれ流量 W_1 [mol h⁻¹], W_2 [mol h⁻¹] で排出する。図 IV-2 のプロセスでは, 留出液の一部を流量 L [mol h⁻¹] で加熱缶 2 へ, また加熱缶 2 からの缶出液を加熱缶 1 へ還流させる。加熱缶内では気液平衡が成立し, この濃度範囲では気液平衡関係は

$$y = 0.50x + 0.50$$

(y : 蒸気中の低沸点成分のモル分率, x : y に平衡な液中の低沸点成分のモル分率) で与えられるものとする。なお, 図中では, それぞれの流れの低沸点成分のモル分率を x_F, x_D, x_1, x_2, y_1 で示している。有効数字は 2 桁として, 以下の問いに答えよ。



図IV-1



図IV-2

- 問1 図 IV-1 において, x_1 の取り得る値の範囲を求めよ。
- 問2 図 IV-1 において, D/F の最大値とそのときの x_1 の値を求めよ。
- 問3 図 IV-2 において, 流量比 $W_2/D = 3.0$ で運転したとき, D/F , V_1/F , x_1 の値を求めよ。
- 問4 問3の運転条件において, 加熱缶 1 と 2 での加熱量の合計が最小となる還流量 L の値を求めよ。

問題 V (100点)

以下の文を読んで問いに答えよ。

ある減圧乾燥装置を用いて、湿潤製品中の有機溶剤を蒸発させる。乾燥過程における製品は図 V に示すように、乾燥の進行と共に乾燥層と湿潤層に分かれ、乾燥は湿潤層の表面（これを乾燥面と呼ぶ）のみで起こり、乾燥により発生した溶剤蒸気はすべて乾燥層内を拡散して製品外部へと移動する。この乾燥は、乾燥面と製品表面の溶剤蒸気の実濃度差を推進力として進行しているとする。なお、この製品では湿潤層から乾燥層への溶剤（液）の移動は無視できる。また、製品の収縮は無視することができ、乾燥前後で製品厚みは変化せず、乾燥面の面積も一定とみなしてよい。製品中の溶剤の総量を n [mol]、製品厚みを L [m]、乾燥面面積を A [m²]、乾燥面温度を T_s [K]、乾燥面における溶剤蒸気圧は飽和蒸気圧 P_s [Pa] とする。乾燥層内部の溶剤蒸気の実効拡散係数を D_A [m² s⁻¹]、湿潤層の実効熱伝導率を k_1 [W m⁻¹ K⁻¹]、乾燥層の実効熱伝導率を k_2 [W m⁻¹ K⁻¹] とし、これらの値は各層内部で一定とする。また、気体定数を R [J K⁻¹ mol⁻¹] とする。

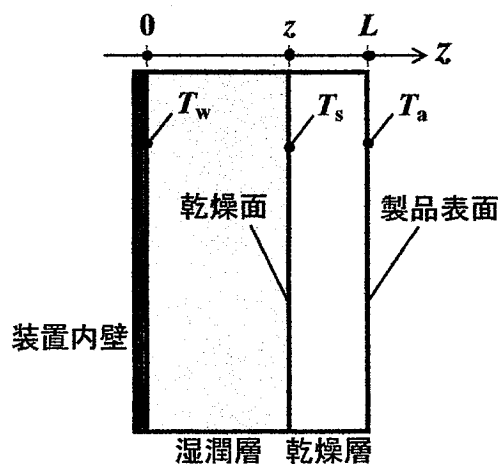
いま、乾燥層が形成した状況において、装置内壁温度 (T_w [K])、製品表面の温度 (T_a [K]) と溶剤蒸気分圧 (P_a [Pa]) を一定に保ったまま乾燥を進行させているとする。ここで、乾燥層内の溶剤蒸気は十分に希薄であり、理想気体とみなしてよい。また、乾燥の進行は遅く、擬定常状態を仮定でき、乾燥層内の溶剤蒸気濃度の分布は線形とみなせる。同様に、製品の各層内の温度分布もそれぞれ線形とみなせる。乾燥面が位置 z にあるとき ($0 \leq z < L$)、製品内の溶剤の物質収支は次式で書ける。

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = \boxed{A} \quad (1)$$

単位時間あたりに乾燥面へ到達する熱 Q [J s⁻¹] は、

$$\frac{1}{A} Q = \boxed{B} + \boxed{C} \quad (2)$$

と書け、 $\boxed{B}$ は内壁から供給される熱流束、 $\boxed{C}$ は製品表面から供給される熱流束である。



図V

(次頁へつづく)

製品内の熱と物質の移動の関係は、乾燥面に到達した熱がすべて蒸発に使われるため、溶剤の蒸発エンタルピー ΔH [J mol^{-1}]を用いて、次式のように書ける。

$$Q = \boxed{\text{D}} \quad (3)$$

いま、操作を行う温度範囲では、溶剤の飽和蒸気圧 (P_s [Pa]) と温度 (T_s [K]) の関係は、

$$P_s = 0.60T_s^2 - 162T_s \quad (4)$$

としてよい。

ここで、 $k_1 = 1.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $k_2 = 0.010 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $D_A = 5.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\Delta H = 41570 \text{ J mol}^{-1}$ 、 $T_a = 300 \text{ K}$ 、 $P_a = 600 \text{ Pa}$ とすると、位置 z における乾燥面温度 T_s は、 T_w 、 z 、 L を含む次式で書くことができる。

$$T_s = \boxed{\text{E}} \quad (5)$$

問1 $\boxed{\text{A}}$ 、 $\boxed{\text{B}}$ 、 $\boxed{\text{C}}$ 、 $\boxed{\text{D}}$ 、 $\boxed{\text{E}}$ の空欄を埋めよ。

問2 本製品は溶剤の蒸発時に、乾燥層において品質低下がおこる。この品質低下は乾燥層における温度が 60°C を超えると直ちに進行するとした場合、品質低下を起こした領域が 20 %を超えないように操作するために、許容できる装置内壁温度 (T_w) の最大値を求めよ。製品の厚みは 0.010 m と設定し、湿潤層がなくなるまで乾燥を継続するものとする。有効数字は2桁で求めること。なお、品質低下による D_A 、 k_2 の値の変化はないものとする。

問題 VI (100点)

微量の低密度の粒子が均一に分散している粘性流体を間隙 H 、長さ L の水平平行平板間に供給し、粒子と流体の密度差を利用して粒子を浮揚させ、流体から分離する(図 VI 参照)。この系は、発達した二次元定常層流と仮定でき、粒子は平行平板に入ると速やかに、水平方向に流体と同じ速度で移動しながら、鉛直方向に浮力、重力、流体抵抗の均衡に基づく終末速度 v_t で移動する。粒子レイノルズ数 Re_p はアレン域 ($2 < Re_p < 500$) にあり、抵抗係数 C_D は次式で与えられる。

$$C_D = \frac{10}{\sqrt{Re_p}} \quad (1)$$

粒子径 D_p は間隙 H に比べると十分に小さく、粒子間および粒子-壁間相互作用ならびに粒子の回転による影響は無視でき、上部平板に達した粒子は流れ方向に低速で移動するものとして、以下の問いに答えよ。

ただし、任意の時間 t における粒子の水平および鉛直方向の位置をそれぞれ x および y とおく。また、図 VI に示す限界粒子軌跡を与える粒子の初期位置を $(x, y) = (0, y^*)$ とおく。式の導出には、粒子の密度 ρ_p 、流体の密度 ρ 、流体の粘度 μ 、流体の断面平均流速 $\bar{u}$ 、重力加速度 g を用いよ。

問 1 粒子が鉛直方向に受ける流体抵抗 F_D を D_p 、 ρ 、 μ 、 v_t の関数として導出せよ。

問 2 粒子の運動方程式から、鉛直方向の粒子の速度 v_t を D_p 、 ρ_p 、 ρ 、 μ の関数として導出せよ。

問 3 平行平板に流入する全粒子に対して上部平板に到達する粒子の割合 η を v_t 、 $\bar{u}$ 、 H 、 L の関数として導出せよ。

問 4 粒子径が D_{p1} 、粒子の密度が流体の密度の k パーセントの場合を標準として、 $\eta=1$ の性能を満たす最小長さの装置を設計した。標準とする粒子の密度より m パーセント大きい粒子を同装置で扱うとき、 $\eta=1$ の性能を満たす最小粒子径を D_{p2} とおく。粒子径の比の値 $R (=D_{p2}/D_{p1})$ を表す式を導出せよ。

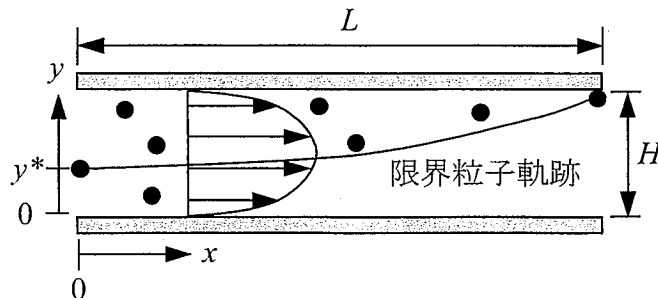
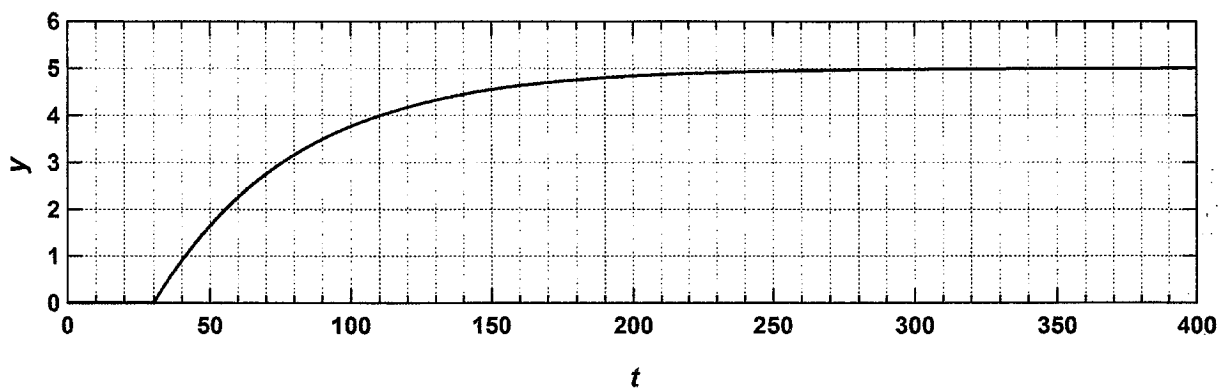


図 VI

問題 VII (100点)

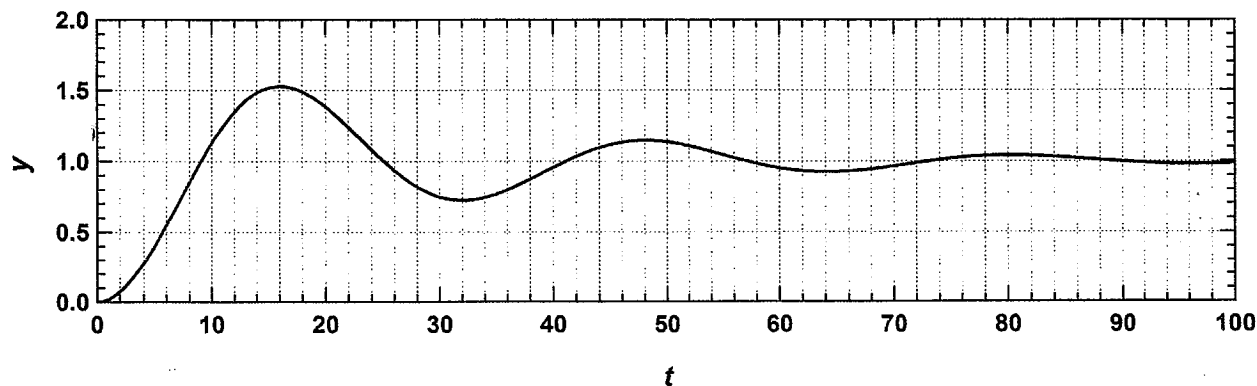
以下の問いに答えよ。特に説明がなければ小文字の記号は、ある定常状態を基準とした時間領域 (t 領域) の変数・関数とする。また、大文字の記号は小文字の変数・関数のラプラス変換 (s 領域の関数) とする。例えば Θ は θ をラプラス変換した変数・関数である。

問1 操作変数 u を $t=0$ においてステップ状に10増加させたとき、制御変数 y は図VII-1のように変化した。むだ時間を伴う一次遅れプロセスとみなせるとしてプロセスモデル(微分方程式)と伝達関数を求めよ。



図VII-1

問2 操作変数 u を $t=0$ においてステップ状に1増加させたとき、制御変数 y は図VII-2のように変化した。二次遅れプロセスとみなせるとしてプロセスモデル(微分方程式)と伝達関数を求めよ。



図VII-2

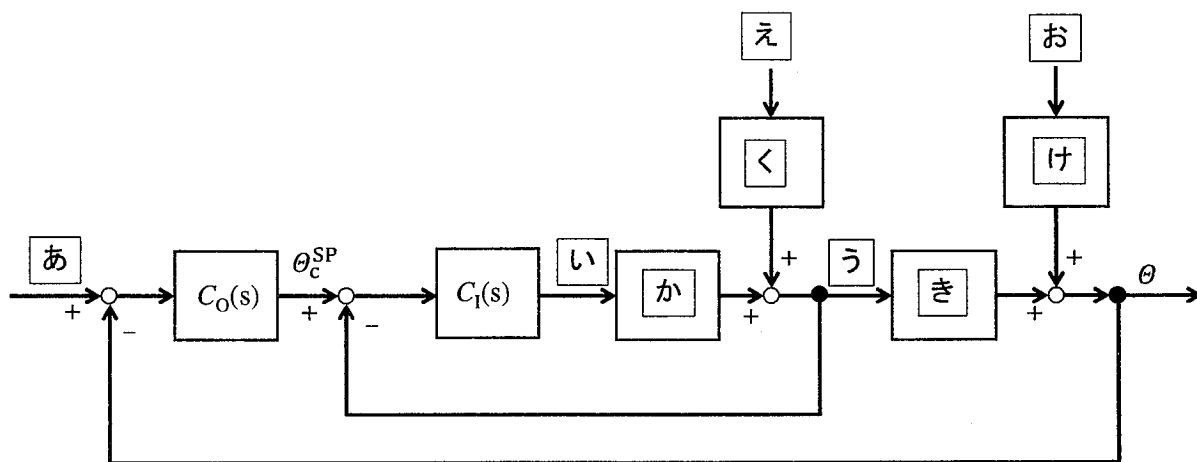
(次頁へつづく)

問3 完全混合槽内の温度 θ と冷却ジャケット温度 θ_c 、外気温度 θ_a の関係は式(1)で表せる。 θ_c と冷却水温度 θ_w 、冷却水流量 q の関係は式(2)で表せる ($k_1 \sim k_4$ は正の定数)。式(1)、(2)をラプラス変換し、 θ_a 、 θ_w 、 q から θ への伝達関数を求めよ。また、 θ を制御変数、 θ^{SP} を設定値、 q を操作変数、 θ_w と θ_a を外乱とするフィードフォワード・フィードバック制御系のブロック線図を描き、外乱の影響を制御変数に及ぼさないようにフィードフォワードコントローラを設計せよ。なお、フィードバックコントローラの伝達関数は $C(s)$ とする。

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1(\theta_c - \theta) + k_2(\theta_a - \theta) \quad (1)$$

$$\frac{d\theta_c}{dt} = -k_3q + k_4(\theta_w - \theta_c) \quad (2)$$

問4 問3の完全混合槽内温度 θ を図VII-3に示すカスケード制御系により制御する。ただし、図中の θ_c^{SP} は冷却ジャケット温度の設定値を表している。問3の問題文・式中の記号とそのラプラス変換を用いて、あ から お に入れるべき変数と か から け に入れるべき伝達関数を答えよ。また、一次制御ループのコントローラをPI制御、二次制御ループのコントローラを比例制御としたとき、 θ のステップ状設定値変更に対してオフセットが残らないことを示せ。



図VII-3

京都大学大学院工学研究科
修士課程

2020年度入学資格試験問題
化学工学専攻

(2019年8月19日 13:00 ~ 15:30)

専門科目 2

- 注意 (1) 問題は問題 I から問題 VI まで 6 題 10 頁である。問題の頁数が揃っているかどうか確かめよ。
4 題を選択して解答せよ。選択した問題については、解答冊子の表紙の該当する問題の欄に○印を記入せよ。
- (2) 解答を始める前に、解答冊子の表紙記載の（注意）をよく読むこと。

(計 算 用 紙)

問題 I (100点)

気体の状態変化に関する以下の問いに答えよ。以下、 P は圧力、 V は体積、 T は絶対温度、 U は内部エネルギー、 n は物質量、 R は気体定数である。なお、非理想気体についても成立する「熱力学的状態方程式」と呼ばれる式(1)を用いてよい。

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1)$$

問1 温度 T_1 にある物質量 n の理想気体を、同じ温度 T_1 の熱源に接触させつつ準静的に体積 V_1 から V_2 まで等温膨張させた。このときの、気体の内部エネルギー変化 ΔU 、気体になされる仕事 ΔW 、気体が吸収する熱量 ΔQ 、および、気体のエントロピー変化 ΔS を導け。

問2 非理想気体を記述する代表的な状態方程式として、次の van der Waals 式がある。ここで a と b は気体の種類で決まる定数であり、ともに正の値と考えてよい。

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (2)$$

温度 T_1 にあって式(2)に従う物質量 n の非理想気体を、問1と同様に、同じ温度 T_1 の熱源に接触させつつ準静的に体積 V_1 から V_2 まで等温膨張させた。このときの、気体の内部エネルギー変化 ΔU 、気体になされる仕事 ΔW 、気体が吸収する熱量 ΔQ 、および、気体のエントロピー変化 ΔS を導け。

問3 van der Waals 気体について、等温膨張の際の内部エネルギー変化 ΔU は零ではない。その理由を説明せよ。

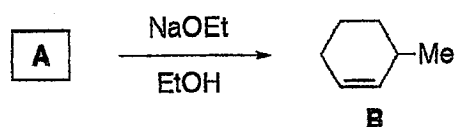
問4 問1と問2で導いた ΔW を比較し、その違いの原因を、定数 a の物理的意味に基づいて、論ぜよ。ただし $V_1 \gg nb$ としてよい。

問5 問1と問2で導いた ΔS を比較し、その違いの原因を、定数 b の物理的意味に基づいて、論ぜよ。

問題 II (100点)

問1 シクロヘキサン環を含む分子式 $C_7H_{13}Br$ で表される化合物について、以下の(1)～(4)の問いに答えよ。ただし、 $CH_3 \leftrightarrow H$ の 1,3-ジアキシアル相互作用：3.8 kJ/mol, $Br \leftrightarrow H$ の 1,3-ジアキシアル相互作用：1.0 kJ/mol の値を考慮すること。

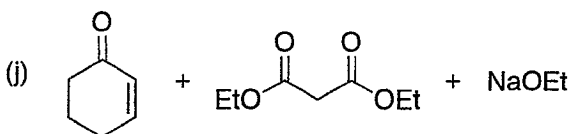
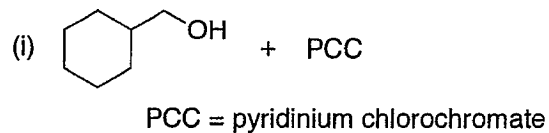
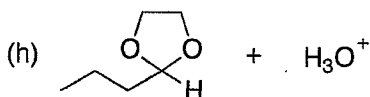
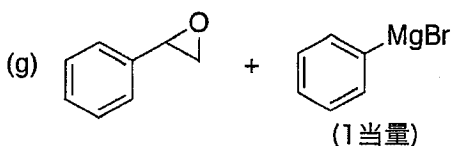
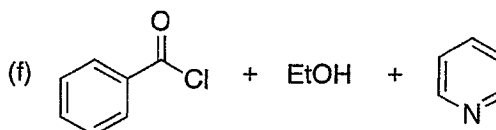
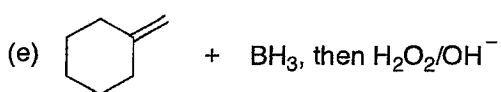
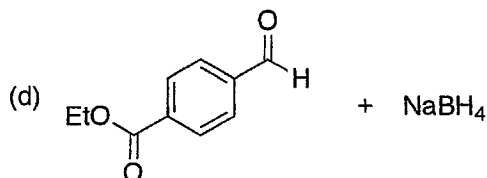
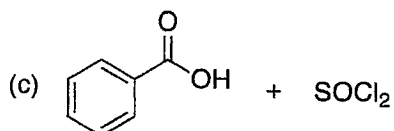
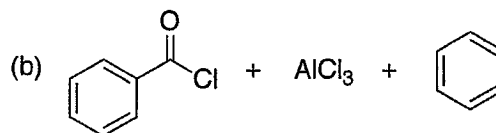
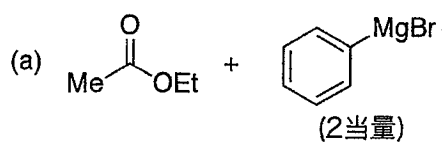
- (1) 化合物のうち、四つのアキラルな化合物の最も安定なす形配座をそれぞれ記せ。ただし、シクロヘキサン環に結合している全ての水素原子を描くこと。
- (2) (1) で解答した化合物のうち、ジアステレオマーの関係にある二つの化合物の構造式を立体化学がわかるように記せ。
- (3) シクロヘキサン環を含む化合物 **A** ($C_7H_{13}Br$) は、次に示す E2 反応により化合物 **B** のみを与える。**A** の構造式を立体化学がわかるように記せ。また、この反応で **B** のみが生成する理由を記せ。



- (4) IUPAC の規則に従い、化合物 **B** を英語で命名せよ。

(次頁へ続く)

問2 以下の(a)~(j)の反応について、(1)~(3)の問いに答えよ。ただし、反応(a), (d), (g), (j)では、反応終了後希塩酸による処理を行うものとする。



(1) ケトンを与える反応を二つ選び、記号で答えよ。

(2) アルデヒドを与える反応を二つ選び、記号で答えよ。

(3) 第三級アルコールを与える反応を一つ選び、記号で答えよ。

問題 III (100点)

次の3つの小問から2問を選択して解答せよ。選択した2つの小問について○印を解答冊子表紙の所定欄に記入すること。

問1 次の常微分方程式の解を求めよ。

(1) $\frac{dx}{dt} + 4x = 5 \sin 2t$, 初期条件 $x(0) = 0$

(2) $\frac{d^2x}{dt^2} + 3\frac{dx}{dt} + 2x = 6 \cosh t$, 初期条件 $\begin{cases} x(0) = 0 \\ x'(0) = 1 \end{cases}$

問2 二変数関数 $u(t, x)$ に関する次の偏微分方程式を解け。ただし, a, b は正の定数である。また, $f(x)$ は任意の関数である。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -a \frac{\partial u}{\partial x} - bu \quad \text{初期条件 } u(0, x) = f(x)$$

問3 $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ を基底ベクトルとする (x, y, z) 直交座標系に原点 O を中心とした半径 a の球面 S と, 次式で表されるベクトル場 $\mathbf{X}$ が存在する。ただし E, z_1 は定数である。

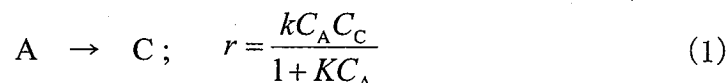
$$\mathbf{X} = \begin{cases} E\mathbf{e}_z & (z \geq z_1) \\ -E\mathbf{e}_z & (z < z_1) \end{cases}$$

次式のベクトル場 $\mathbf{X}$ の球面 S 上での面積分を求めよ。ただし $\mathbf{n}$ は球面の単位法線ベクトルである。

$$\int_S \mathbf{X} \cdot \mathbf{n} dS$$

問題 IV (100点)

反応器体積 V の完全混合とみなせる連続撹拌槽型反応器 (CSTR) を用いて、式(1)で表される液相自触媒反応を行う。



ただし、 r [$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$] は反応速度、 k [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$], K [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$] は濃度によらない正の定数、 C_A, C_C [mol m^{-3}] は成分 A, C のモル濃度である。

反応器入口に体積流量 v [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$] で供給される原料溶液中の成分 A のモル濃度は C_{A0} で、成分 C のモル濃度は $C_{C0} = 0$ である。

適切な運転条件では系は定常状態に達し、空間時間 $\tau = V/v$ と成分 A の反応率 x_A は式(2)の関係を満たす。

$$1 - x_A = \begin{cases} 1/(D - S) & (D \geq S + 1) \\ 1 & (D < S + 1) \end{cases} \quad (2)$$

$$\text{ただし、} D = kC_{A0}\tau, \quad S = KC_{A0}$$

式(2)は空間時間 τ がある値 τ_c よりも小さい場合には、反応が起こらないことを意味している。以下の問いに答えよ。

問1 反応器の設計方程式として成分 A の速度論的収支式を考えて、式(2)を導け。

問2 $S = 0.01$ の場合、成分 C の収率 Y_C と τ の関係はどのようなになるか、特徴がわかるように概略を図示せよ。

問3 次の文章の に入る適切な式または語句を答えよ。ただし、式には $v, V, k, K, D, C_{A0}, C_A, C_C, Y_C$ の記号を用いてよい。

反応器入口における成分 C のモル流量は 0、反応器出口での成分 C のモル流量は ア だから、反応器前後で成分 C のモル流量は ア だけ増加する。一方、反応器全体での成分 C の生成速度 [mol s^{-1}] は反応速度式に反応器体積をかけて イ と表すことができる。よって、

$$\text{ア} = \text{イ} \quad (i)$$

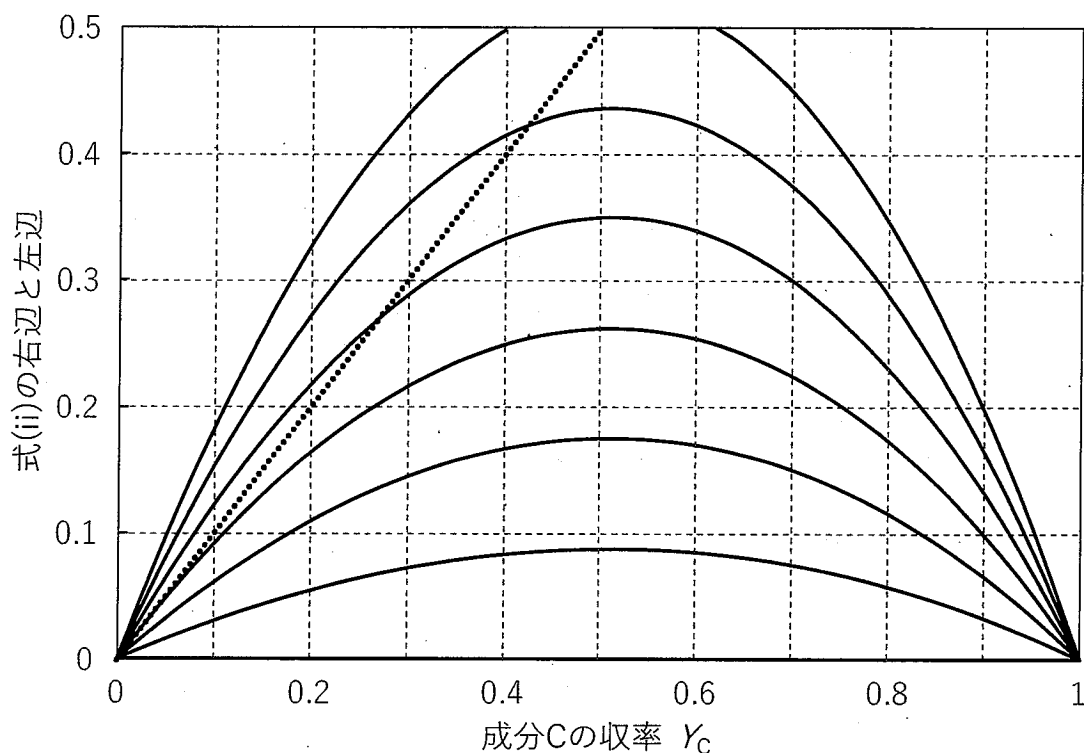
である。量論関係より C_A は C_C の関数として、 $C_A = \text{ウ}$ と表せる。これを式(i)に代入して、両辺を vC_{A0} で割って変形すると、成分 C の収率 Y_C で表した設計方程式が次のように得られる。

$$Y_C = \frac{\text{エ}}{1 + S(1 - Y_C)} \quad (ii)$$

式(ii)の左辺はモル流量の増加に、右辺は反応速度に対応している。横軸 Y_C に対し

て式(ii)の左辺を示すと、原点を通る傾き1の直線となる。一方、右辺は D, S の値によって決まる上に凸の曲線となる。 $S = 0.1$ の場合の例を下図に示す。点線が左辺の値を示している。実線が右辺の値を示しており、図中で上にある曲線ほど D の値が 才。

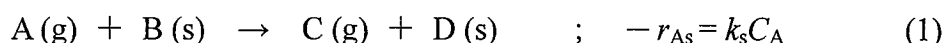
実線と点線の交点はその D, S での式(ii)の解である。図からわかるように、 D, S の値によっては、 $Y_C > 0$ の解が存在する場合と存在しない場合とがある。



問4 反応が起こらない場合がある理由を上図の実線と点線に言及しつつ反応速度の観点から説明せよ。

問題 V (100点)

以下の式で表される気固反応は未反応核モデルに従う。



r_{As} は固体 B 表面での成分 A の反応速度 $[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$, k_s は表面反応速度定数 $[\text{m s}^{-1}]$, C_A は成分 A のモル濃度 $[\text{mol m}^{-3}]$ である。無孔性の固体 B は式 (1) の反応にともない消失し, 固体 D からなる多孔性の生成物層を形成する。この反応を半径 r_0 [m] の球形の固体 B 粒子を用いて行う。生成物層を含む粒子の半径は反応にともなって変化しないとする。固体 B のモル密度を ρ_B $[\text{mol m}^{-3}]$, 気相中の成分 A のモル濃度を C_{Ab} $[\text{mol m}^{-3}]$ とし, ρ_B と温度は一定であるとして, 以下の問いに答えよ。

問 1

- (1) 擬定常状態を仮定できるとし, 粒子 1 個あたりの成分 A の消失速度 $-r_{pA}$ $[\text{mol s}^{-1}]$ を, C_{Ab} と未反応核の半径 r_c [m] を用いて表せ。ガス境膜物質移動係数を k_C $[\text{m s}^{-1}]$, 成分 A の有効拡散係数を D_{eA} $[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$ とする。
- (2) 粒子 1 個についての固体 B の反応率 x_B と r_c の関係式を示せ。
- (3) 小問 (1), (2) で導出した式, ならびに量論関係を考慮して, x_B の変化速度が式 (2) で表されることを示せ。 t は反応時間 [s] である。

$$\frac{dx_B}{dt} = \frac{1}{t_G^* + t_A^* \cdot 2\{(1-x_B)^{-1/3} - 1\} + t_R^* \cdot \frac{1}{3}(1-x_B)^{-2/3}} \quad (2)$$

ただし, $t_G^* = \frac{\rho_B r_0}{C_{Ab}} \frac{1}{3k_C}$, $t_A^* = \frac{\rho_B r_0}{C_{Ab}} \frac{r_0}{6D_{eA}}$, $t_R^* = \frac{\rho_B r_0}{C_{Ab}} \frac{1}{k_s}$ である。

- 問 2 ガス境膜物質移動抵抗が無視でき, C_{Ab} が一定と見なせる条件で, 異なる r_0 の固体 B 粒子を用いて, $x_B = 0.800$ となる反応時間 t を測定したところ右表に示す結果が得られた。 $r_0 = 2.00 \times 10^{-3}$ m の場合の反応時間 t を推定せよ。

表 粒子半径と反応時間	
r_0 [m]	t [s]
1.00×10^{-3}	4.15×10^2
4.00×10^{-3}	4.65×10^3

- 問 3 成分 A のみからなる気体と固体 B 粒子を量論比で連続気固反応器に供給して式 (1) の反応を実施する。気体と固体は並流で, それぞれ押し出し流れと見なすことができ, 反応器内の固体粒子の個数濃度 N $[\text{m}^{-3}]$ は場所によらず一定であるとする。

(次頁へ続く)

反応器出口の固体 B の反応率が x_{Bf} となる反応器体積 $V[\text{m}^3]$ を求める式を導出せよ。ここで、反応器入口の成分 A のモル流量を $F_{A0} [\text{mol s}^{-1}]$ 、モル濃度を $C_{Ab,0} [\text{mol m}^{-3}]$ とし、反応は反応律速下で進行するものとする。

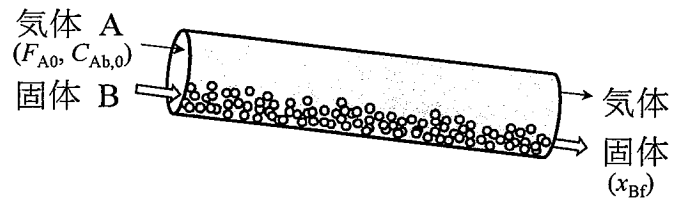


図 連続気固反応器

問題 VI (100点)

ある化粧品会社において、人間の肌のタイプを A ～ C の 3 種類に分類し、それぞれに適したクリームを製造することとした。これらのクリームには有効成分が 3 種あり、それぞれ表 1 に示す割合で配合される。

表 1 有効成分の含有量 (質量分率)

	成分 X	成分 Y	成分 Z
タイプ A 用	1.0 %	2.0 %	1.0 %
タイプ B 用	3.0 %	1.0 %	3.0 %
タイプ C 用	1.0 %	2.0 %	5.0 %

有効成分 X, Y, Z はいずれも自社の工場で製造しており、それぞれ 2.0, 2.0, 4.0 kg/h の製造能力がある。有効成分以外は塗りやすくするためのエマルジョンであり、クリーム製造に十分な量を確保できるとする。クリームの価格は、肌タイプ A, B 用のものが 2 千円/kg, 肌タイプ C 用のもので 3 千円/kg とし、製造したクリームはすべて売れると仮定する。この製造プロセスに関して以下の問いに答えよ。解答で必要となる変数は定義を示して用いること。

- 問 1 売上が最大となる各クリームの生産量を求めるための最適化問題を線形計画問題として表せ。
- 問 2 問 1 の線形計画問題をシンプレックス法によって解くこととする。最初にスラック変数を基底変数として選んだ。最初のピボット操作で基底変数と入れ替えることのできる非基底変数のうち、もっとも評価関数の変化幅が大きくなるものがどれか答えよ。その結論に至った過程も説明すること。
- 問 3 シンプレックス法によって問 1 の最適化問題を解き、売上げが最大となる各クリームの生産量を求めよ。
- 問 4 成分 Y の製造プロセスの老朽化に伴って設備を更新する場合を考える。新しいプロセスは製造能力 1.7, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4 kg/h のもののうち 1 つを選んで導入する。それぞれの導入コストは、13.1, 13.3, 14.7, 19.1, 27.5 億円である。更

(次頁へ続く)

新後の成分 Y の製造コストは製造能力によらず一定であると考えたとき、5 年間の売上げと導入コストとの差を最大とするためには、どの製造能力のプロセスを導入すると良いか。なお、更新後 5 年間は製造したクリームは全て売れるものとする。