京都大学大学院工学研究科
修士課程

２０２３年度入学資格試験問題
化学工学専攻

（２０２２年8月２２日　１０：００ ～ １２：３０）

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。

（計算用紙）

問題 I　（１００点）

図Ｉは液体原料Ａ（ストリーム＃０）と気体原料Ｂ（ストリーム＃１）から製品Ｐを 1000 mol h^{-1} の速度で生産するプロセスのフローである。原料Ａ,Ｂともに微量の不純物が含まれるため，一部パージしてリサイクルしている。

反応は気液反応であり，反応(1)により製品Ｐが生成する。

$$A + B \rightarrow P \qquad (1)$$

また，反応(2)により副生成物Ｑが生成する。

$$A + P \rightarrow Q \qquad (2)$$

リサイクルを含めた反応器へのＡとＢの供給量の物質量比は 2 : 3 であり，反応器前後における製品Ｐの増加量と副生成物Ｑの増加量の比は $(1 - 0.8\,x_A) : 0.8\,x_A$ で表せる。ここで，x_A は原料Ａの単通反応率［－］である。反応器からの流出物（ストリーム＃２）は気液分離器で気相と液相に分離され，気相（ストリーム＃３）は未反応原料Ｂと一部気化した未反応原料Ａの混合物，液相（ストリーム＃４）は未反応原料Ａ，製品Ｐ，副生成物Ｑの混合物である。気液分離器においてＡが気化している割合は 20％である。ストリーム＃３は一部パージ（ストリーム＃６）してリサイクル（ストリーム＃５）される。このパージ率（ストリーム＃３に対するストリーム＃６の流量比）は２％である。

分離器１においてストリーム＃４は未反応原料Ａと製品Ｐの混合物（ストリーム＃８）と，製品Ｐと副生成物Ｑの混合物（ストリーム＃９）に分離される。製品Ｐのストリーム＃８，９への分配比は 1 : 5 である。ストリーム＃８は一部パージ（ストリーム＃１１）して反応器にリサイクル（ストリーム＃１０）される。このパージ率（ストリーム＃８に対するストリーム＃１１の流量比）は２％である。分離器２ではストリーム＃９が製品Ｐ（ストリーム＃１２）と副生成物Ｑ（ストリーム＃１３）に完全に分離される。

プロセスが定常状態にあるとき，以下の問いに答えよ。

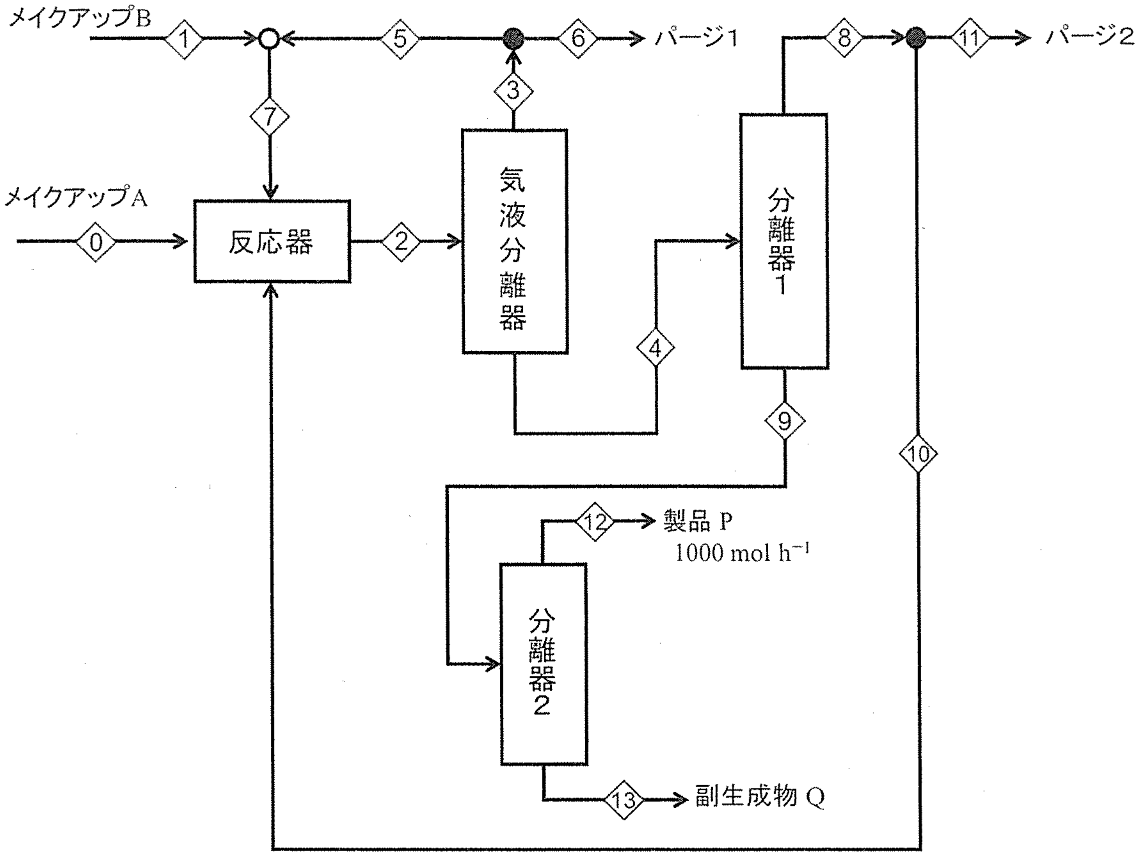
問１　$x_A = 0.25$ となる条件でプロセスを運転したとき，

i)　反応(1)，(2)の１時間当たりの反応進行度 ξ_1, ξ_2 [mol h^{-1}]を求めよ。

ii)　全ストリームについて各成分（A, B, P, Q）の流量 [mol h^{-1}]を計算し，答案用紙記載の表に記せ。ただし，問題文中に与えられている値は表中に記載されている。なお，表には流量を小数第１位で四捨五入した整数で記入すること。

問２　メイクアップの原料Ａを最小とする単通反応率 x_{Amin}［－］を小数第２位まで求めよ。

（次頁へ続く）


メイクアップB
1
5
6
パージ1
3
7
8
11
パージ2
メイクアップA
0
反応器
2
気液分離器
4
分離器1
9
10
12
製品 P
1000 mol h⁻¹
分離器2
13
副生成物 Q

図Ｉ

問題 II　（１００点）

図IIのように，密度ρの非圧縮性ニュートン流体が，y軸に垂直な平行平板間にある。静止している流体に，時刻$t = 0$で，$x = 0$での圧力をP_0，$x = L$での圧力を$P_0 - \Delta P$に設定し，x軸方向に圧力差を印加した。生じた流れはx軸方向に沿った層流であり，速度は$\boldsymbol{v} = v(y,t)\boldsymbol{e}_x$ ($\boldsymbol{e}_x$はx軸方向の単位ベクトル)であった。系の対称性から，圧力はxだけの関数$P(x)$となり，流体の応力はyとtだけに依存する。重力の効果，壁面スリップの効果はないものとして，以下の問いに答えよ。

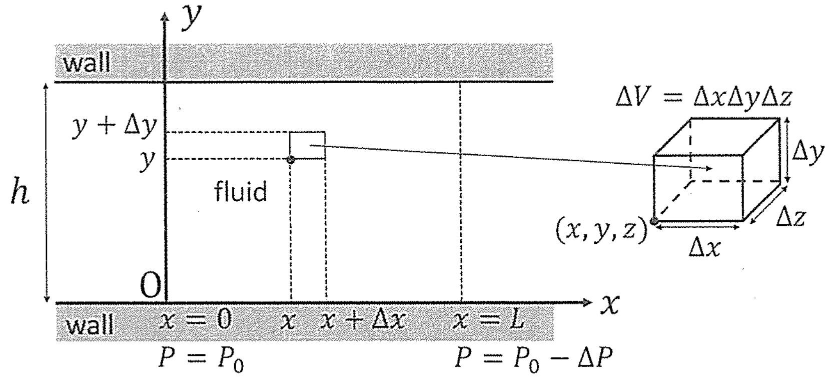


図 II

問１　図中の微小体積ΔVに周囲の流体が及ぼす力ΔF_xは以下の粘性応力と圧力の寄与の和である。

(a) 流体の粘性に由来する応力テンソルの成分を$\sigma_{\alpha\beta}(y,t)$ $(\alpha, \beta = x, y, z)$で表すとき，$\Delta F_x$への粘性応力の寄与を，$\sigma_{\alpha\beta}(y,t)$を用いて記せ。

(b) ΔF_xへの圧力の寄与を，$P(x)$を用いて記せ。

問２　時刻tから$t + \Delta t$間の，ΔV中のx方向の運動量変化$\Delta \Pi$を，$v(y,t)$を用いて書け。

問３　問１で求めた力が問２で求めた運動量変化を単位時間当たりにした量と等しいとし，さらに極限$\Delta t \to 0$, $\Delta x \to 0$, $\Delta y \to 0$, $\Delta z \to 0$を取り，運動方程式を導け。

問４　粘性係数がμであるとき，流体の運動方程式は次式となる。

$$\rho \frac{\partial v(y,t)}{\partial t} - \mu \frac{\partial^2 v(y,t)}{\partial y^2} = -\frac{dP(x)}{dx} \qquad (1)$$

(a) 式(1)の左辺はyとtの関数で，右辺はxの関数である。変数分離法を用いて，圧力をxの関数として導け。

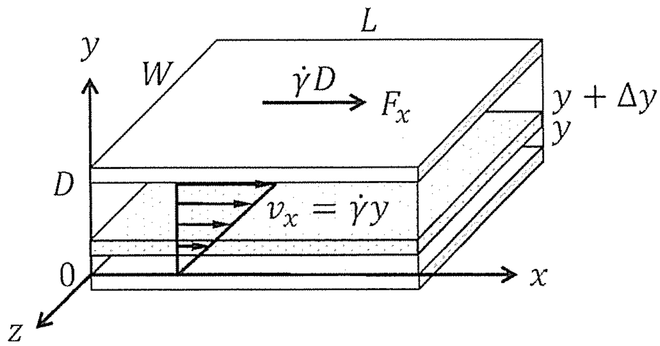
(b) (a)の結果を用いて，定常状態での速度$v_\infty(y) = v(y, t = \infty)$を求めよ。

問５　(a) $U(y,t) \equiv v(y,t) - v_\infty(y)$により定義される$U(y,t)$に関する微分方程式を求めよ。また，$U$に対する初期条件$U(y, t = 0)$を記せ。

(b) $U(y,t)$を変数分離法により解き，$v(y,t)$を求めよ。

問題　Ⅲ　（１００点）

図Ⅲのように，間隔をDに保持した幅W，長さLの２枚の平行平板の間に，密度ρ，粘度μ，熱伝導率k（それぞれ定数で温度依存性はない）の流体を満たし，下の平板を静止させたまま，上の平板を外力F_xによりxの正方向に一定速度$\dot{\gamma}D$で移動させる。系は定常状態にあり，$D \ll W, L$であるため前後左右の端の影響を考える必要がなく，温度Tは上下(y)方向のみに分布を持つ。流体はNewtonの粘性則$\boldsymbol{\tau} = -\mu(\nabla\boldsymbol{v} + [\nabla\boldsymbol{v}]^t)$に従い($[\cdots]^t$は行列の転置)，流速$\boldsymbol{v}$は単純せん断流れ$\left(\boldsymbol{v} = [v_x, v_y, v_z] = [\dot{\gamma}y, 0, 0]\right)$で表される。



図Ⅲ

この系における熱移動を考えるため，結合熱流束$\boldsymbol{e}$を次式で定義する。

$$\boldsymbol{e} = \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{bmatrix} = \left(\frac{1}{2}\rho|\boldsymbol{v}|^2 + \rho\hat{H}\right)\begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \tau_{xx}v_x + \tau_{xy}v_y + \tau_{xz}v_z \\ \tau_{yx}v_x + \tau_{yy}v_y + \tau_{yz}v_z \\ \tau_{zx}v_x + \tau_{zy}v_y + \tau_{zz}v_z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{bmatrix} \tag{1}$$

ここで，$\hat{H}$は流体が持つ単位質量あたりのエンタルピー，$\boldsymbol{q} = [q_x, q_y, q_z]$はFourierの法則$\boldsymbol{q} = -k\nabla T$に従う熱伝導による熱流束である。

問１　式(1)の定義に従い，e_yを速度分布$v_x(y)$と温度分布$T(y)$を用いて表せ。

問２　図Ⅲにあるように，仮想的に導入した厚さΔyのシェルに対して熱収支をとり，e_yに対する常微分方程式を導出せよ。

問３　上下の平板の温度を，それぞれT_D及びT_0に保った。問２で導出した常微分方程式を解いて，無次元化した温度分布$\frac{T(y)-T_0}{T_D-T_0}$を，無次元パラメータ$Br = \frac{\mu(D\dot{\gamma})^2}{k(T_D-T_0)}$と$Y = \frac{y}{D}$の関数として求めよ。

（次頁へ続く）

問４　問３の状況で，上下の平板への熱伝導により流体が失う単位時間あたりの熱量 Q_1 を求めよ。

問５　下の平板を一定温度 T_0 に保ちつつ，上の平板を断熱材に変えて完全に断熱した。上の平板直下の流体の温度 $T|_{y=D}$ を求めよ。

問６　問５の状況で，下の平板への熱伝導により流体が失う単位時間あたりの熱量 Q_2 を求めよ。

問７　外力 F_x が流体に対して単位時間あたりに行う仕事 Q_3 を求めよ。

問題 IV　（１００点）

図 IV に示すガス吸収装置を用いて，ガス中の成分 A を除去する。モル分率 y_{A0} の成分 A を含むガスを流量 $G\,[\mathrm{mol\,s^{-1}}]$で装置に供給し，モル分率 y_A にて排出する。成分 A を含有しない吸収液を流量 $L\,[\mathrm{mol\,s^{-1}}]$ で供給し，モル分率 x_A の成分 A を含む液として排出する。装置は定常状態で運転されており，分散気泡を含む装置内の気液混合物の体積は $V\,[\mathrm{m^3}]$である。装置内部は撹拌翼によって十分に混合されており，各相における成分 A のモル分率は内部で均一とみなせ，また十分に希薄とみなすことができる。また，同伴ガスと吸収液との相互溶解は無視できる。気体中の成分 A は，二重境膜説に従って気液界面を移動する。気液界面における成分 A のモル分率（気相側で y_{Ai}，液相側で x_{Ai}）には平衡関係 $y_{Ai} = m_H x_{Ai}$ が成立し，m_Hはヘンリー定数 [−] である。ガス境膜内の物質移動係数は $k_G\,[\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}]$，液境膜内の物質移動係数は $k_L\,[\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}]$である。気液混合物の単位体積当たりの気液界面の表面積を $a\ [\mathrm{m^{-1}}]$とする。次の問いに答えよ。

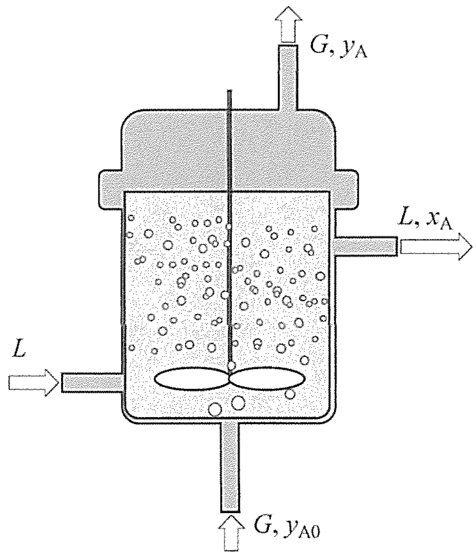


図 IV

問１　装置全体の成分 A についての物質収支式を示せ。

問２　ガス境膜内を移動する成分 A のモル流束 $N_{AG}\,[\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}]$，液境膜内を移動する成分 A のモル流束 $N_{AL}\,[\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}]$をそれぞれ物質移動係数を用いて示せ。

問３　装置内における成分 A の吸収速度 $W_A\,[\mathrm{mol\,s^{-1}}]$ を y_A，x_A，k_G, k_L，a, m_H, V を用いて示せ。

問４　出口におけるガスと吸収液中の成分 A 濃度が平衡となる液流量 L_{min} で操作した場合のガス中の成分 A の吸収率（成分 A の初期量に対する液中に吸収された量の分率）を γ_mとする。γ_m を G，L_{min}， m_H を用いて示せ。

問５　液流量 L を L_{min} の β 倍にて操作した場合の，成分 A の吸収率 γ を，m_H, x_A, y_{A0}，β，γ_m を用いて示せ。ただし，$\beta > 1$とする。

問題 Ⅴ　（１００点）

長さ $L = 8.00$ m の連続式熱風乾燥器に連続したシート状の材料を供給して乾燥を行う。材料は一定の移動速度 v で供給されて装置内を同速度で直線的に移動し，乾燥器内で距離 L 移動するまでにシートの両面から乾燥され，装置出口から連続して排出される。シートは十分に薄く，側面からの乾燥は無視してよい。無水材料の単位面積あたりの質量 M は 0.100 kg m^{-2} である。乾燥器入口から距離 L_1 まで定率乾燥速度を示している。シートの両面では乾燥速度は等しく，シート片面からの単位面積あたりの定率乾燥速度 R_c は 2.20×10^{-3} kg m^{-2} s^{-1} である。無水材料質量に対する水分質量の比を含水率と定義し，材料の初期含水率 $w_1 = 1.50$，限界含水率 $w_c = 0.40$，乾燥器出口における含水率 w_2 とする乾燥が行われる（$w_c > w_2$）。平衡含水率は無視小とし，シート片面からの単位面積あたりの減率乾燥速度 R_d は含水率 w，限界含水率 w_c，定率乾燥速度 R_c を用いて式(1)で示される。

$$R_\mathrm{d} = R_\mathrm{c}\left(\frac{w}{w_\mathrm{c}}\right)^2 \qquad (1)$$

R_c，R_d，w_c は材料供給速度に依って変わらないと見なせ，定率乾燥期間において熱風から材料に移動する熱はすべて水分の蒸発に使われるものとする。乾燥器内では温度 110 ℃の熱風がシートの両面に吹き付けられており，熱，水分のシート面に沿った方向の移動は無視できるものとする。水の蒸発潜熱，熱風と材料間の熱伝達率はそれぞれ 2.40×10^3 kJ kg^{-1}，8.00×10^{-2} kJ m^{-2} s^{-1} K^{-1} とする。以下の問いに答えよ。

問１　定率乾燥速度を示す部分におけるシートの両面の温度を求めよ。

問２　含水率が w_1 から w_c に変化するまでの乾燥時間 θ_c を M, w_c, w_1, R_c を含む式で示せ。

問３　含水率が w_c から w_2 に変化するまでの乾燥時間 θ_d を M, w_c, w_2, R_c を含む式で示せ。

問４　$v = 0.120$ m s^{-1} のとき，乾燥器内で定率乾燥速度を示す部分の長さ L_1 を求めよ。

問５　問４と同じ v のときの w_2 を求めよ。

問６　問５で求めた w_2 の 0.5 倍の値まで材料を乾燥させるための v を求めよ。

問題 VI　（１００点）

高温の気流中に含まれる少量の微粒子（粒子径 D_p）を球形セラミックビーズの表面に沈着させて捕集する。ビーズは縦型円筒容器内にランダムに充塡されており，容器内は一様流とする。ビーズ表面への微粒子の平均沈着速度 v_d は次式で定義する。

$$v_d = \frac{J_d}{c} \tag{1}$$

ここで，J_d は単位時間単位ビーズ表面積あたりの沈着粒子数，c は気流中の微粒子の個数濃度である。なお，v_d は D_p のみの関数である。ビーズ表面に沈着した微粒子は再飛散しない。また，容器の側壁に沈着する微粒子は全量に対して無視小とする。ビーズ充塡層での微粒子の捕集に関して，以下の問いに答えよ。ただし，空塔速度 u，ビーズ直径 D_B，充塡層高さ H，充塡層空間率 ε，円筒容器内単位体積あたりのビーズの表面積 r_s を用いよ。

問１　r_s を ε と D_B を用いて表せ。

問２　微小高さ dh における微粒子の収支が，次式で表されることを証明せよ。

$$\frac{dc}{c} = -\frac{6(1-\varepsilon)v_d}{D_B\, u}dh \tag{2}$$

問３　充塡層の入口および出口における微粒子の個数濃度をそれぞれ c_0 および c_1 とおくとき，微粒子の捕集率 $\eta\,(=1-c_1/c_0)$ を $\varepsilon, v_d, u, D_B, H$ の関数として導出せよ。

問４　D_p が $D_{p1} \sim D_{p2}$ に分布する場合を考える。個数基準篩下分布 $F(D_p)$ は次式で与えられる。

$$F(D_p) = \frac{D_p - D_{p1}}{D_{p2} - D_{p1}} \tag{3}$$

また，v_d は次式で与えられる。

$$v_d = a\,D_p + b \tag{4}$$

ここで，a, b は正の定数である。全粒子数に対する捕集粒子数の割合 E を表す式を粒子径の分布範囲で積分して導出せよ。

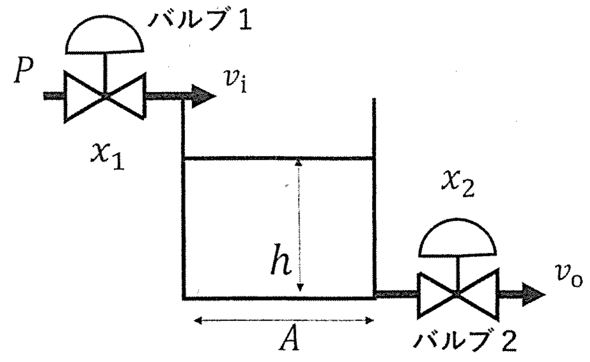
問題 Ⅶ　（１００点）

貯留タンクの液レベル制御について考える。流入流量v_{i}は，バルブ１の開度x_1とそのバルブの上流の圧力 P の平方根の積に比例する（式(1)）。また，流出流量v_{o}は，バルブ２の開度x_2と液レベルhの平方根の積に比例する（式(2)）。

$$v_{\mathrm{i}} = C_1 x_1 \sqrt{P} \qquad (1)$$

$$v_{\mathrm{o}} = C_2 x_2 \sqrt{h} \qquad (2)$$

ここで，C_1, C_2は流量係数である。



図Ⅶ-１　貯留タンク

流入と流出流体の密度は同じとし，貯留タンクの断面積をAとすると，物質収支式は式（3）のように求まる。

$$A\frac{dh}{dt} = v_{\mathrm{i}} - v_{\mathrm{o}} = C_1 x_1 \sqrt{P} - C_2 x_2 \sqrt{h} \qquad (3)$$

以下の問いに答えよ。（以下の設問で変数の右肩の*印は，定常状態での値であることを意味する。）

問１　定常状態（x_1^*, x_2^*, P^*, h^*）からの変化量（$\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta P, \Delta h$）に関して式(3)を定常点周りでテイラー展開し２次以上の変化量を無視して，式(4)の微分方程式を導け。その際，係数(K_1～K_4)を定常状態の値とC_1, C_2で表現せよ。

$$A\frac{d\Delta h}{dt} = K_1 \Delta x_1 - K_2 \Delta x_2 + K_3 \Delta P - K_4 \Delta h \qquad (4)$$

問２　変化量($\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta P, \Delta h$)をラプラス変換した変数$X_1(s), X_2(s), P(s), H(s)$を使って，$X_1(s), X_2(s), P(s)$から式(5)で表される$H(s)$への伝達関数$G_1(s)$～$G_3(s)$を式(4)から導け。その際，係数($K_1$～$K_4$)と s を使って伝達関数を表現せよ。

$$H(s) = G_1(s)X_1(s) - G_2(s)X_2(s) + G_3(s)P(s) \qquad (5)$$

問３　制御変数を液レベルhとしたフィードバック制御系を構築する際，操作変数を流入側のバルブ開度x_1とするものと流出側のバルブ開度x_2とするものの２種類の制御系が考えられる。比例コントローラを使うとすると，操作変数は制御変数と設定値の差の関数としてラプラス変数を使って次式で表せる。それぞれの制御系の閉ループ伝達関数を求めよ。

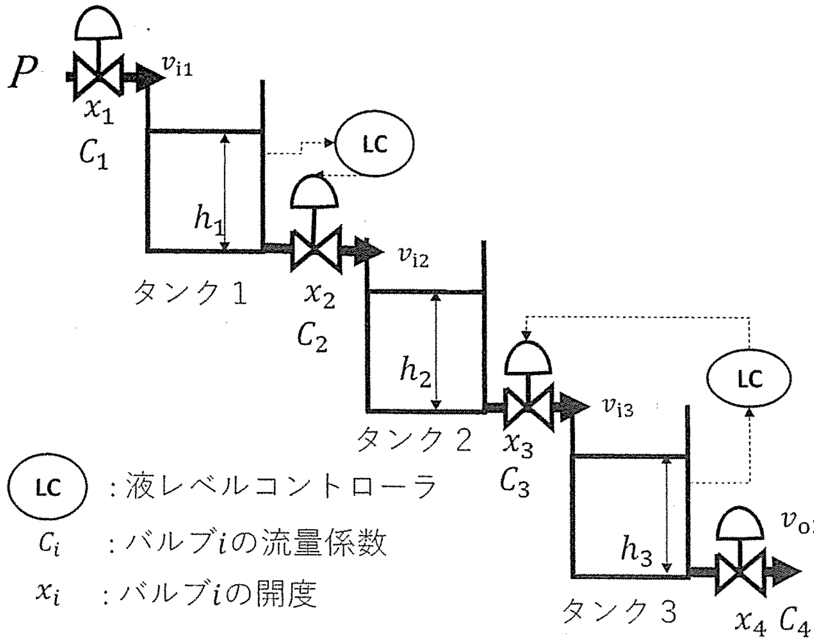
（次頁へ続く）

$$X_k(s) = K_{ck}(R(s) - H(s)) \tag{6}$$

ここで，$k = 1$ は操作変数が$X_1(s)$, $k = 2$ は操作変数が$X_2(s)$であることを意味し，$R(s)$はラプラス変換された設定値の定常状態h^*からの変化量を表す。また，K_{ck}は比例ゲインを表す。

問４　安定な制御系にするためには，比例ゲインK_{c1}，K_{c2}をそれぞれ正・負の値のいずれに設定すべきか述べよ。(実際の工業計器では，比例ゲインの絶対値を比例帯の値で，符号を正逆動作切り替えスイッチで調節する。比例ゲインが負のときはスイッチを direct（正動作）に，正のときは reverse（逆動作）に設定する。)

問５　図Ⅶ－２のように３つの貯留タンクが連続的に繋がれ，第１，第３タンクの液レベルをフィードバック制御している。ただし，第１タンクは，流出側のバルブ開度x_2を操作変数として，第３タンクは，流入側のバルブ開度x_3を操作変数としている。この制御系で，第２タンクの液レベルが制御できるか否かを述べよ。ただし，最上流の水圧 P は外乱となる。



図Ⅶ－２　３連の貯留タンクの液レベル制御

京都大学大学院工学研究科
修士課程

２０２３年度入学資格試験問題
化学工学専攻

（２０２２年8月２２日　１３：３０ ～ １６：００）

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）

図１に示すように，断熱壁で覆われた容積 V_2 の容器内に断熱の仕切板が設置されており，空間 1 と空間 2 の２つに区切られている。空間１の容積は V_1 であり，N_1 [mol]の気体が封入されている一方で，空間 2 は真空に保たれている。平衡状態における空間１の温度は T_1 であり，これを状態αとする。状態αから，気体に力を及ぼさないように仕切板を容器から引き抜き，気体を膨張させたところ，やがて系は平衡状態に達し，温度は T_2 となった。この平衡状態を状態βとする。封入されている気体が，式(1)の状態方程式に従う van der Waals 気体であるとき，状態αから状態βへの遷移に関する以下の問いに答えよ。

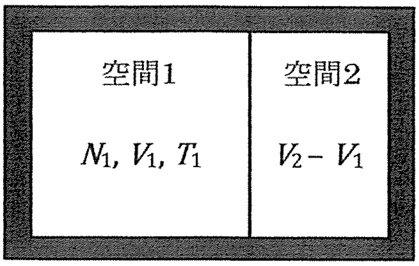


図１：状態α

$$\left(P+\frac{aN^2}{V^2}\right)(V-bN)=NRT \qquad (1)$$

ここで，P: 圧力，V: 体積，N: 物質量，R: 気体定数，T: 温度，a，b : 正の定数である。また，仕切板の体積は無視でき，この操作によって相変化は起こらないものとする。

問１　状態αから状態βへの変化に伴い，気体が吸収した熱量 Q と容器内の内部エネルギー変化 ΔU を求めよ。

問２　式(2)で表される熱力学状態方程式を用いて，状態αから状態βへの変化に伴う温度変化 ΔT を，V_1, V_2, N_1, a, 定容モル熱容量 $C_{\mathrm{v,m}}$ を用いて表せ。なお，$C_{\mathrm{v,m}}$ は定数とみなして良い。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \qquad (2)$$

問３　$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$ を評価することで，状態αから状態βへの変化が不可逆過程であることを示せ。

問４　状態αから状態βへの変化に伴うエントロピー変化 ΔS を求めよ。

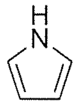
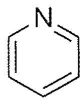
問５　封入されている気体が理想気体である場合，同様の操作により生じる温度変化 $\Delta T'$ を ΔT と比較し，その違いの原因について，理想気体と van der Waals 気体の性質に基づいて説明せよ。

問題Ⅱ　（１００点）

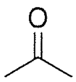
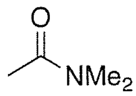
以下の（１）～（４）の問いに答えよ。なお，（１）～（３）の解答は，例にならい不等号を用いて記号で答えよ。

解答例
（ア）　＞　（イ）　＞　（ウ）

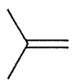
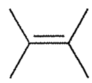
(1) 以下の化合物（ア）～(ウ）を塩基性の高いものから順に並べよ。

（ア） 　（イ） 　（ウ） NEt_3

(2)　以下の化合物（ア）～(ウ）を $NaBH_4$ と反応させた。反応が速いものから順に並べよ。

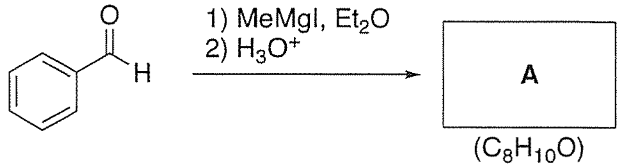
（ア） 　（イ） 　（ウ） 

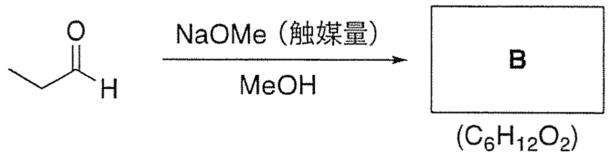
(3)　以下の化合物（ア）～(ウ）をメタノール中で臭素と反応させた。反応が速いものから順に並べよ。

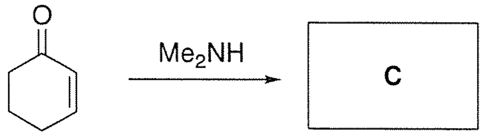
（ア） 　（イ） 　（ウ） 

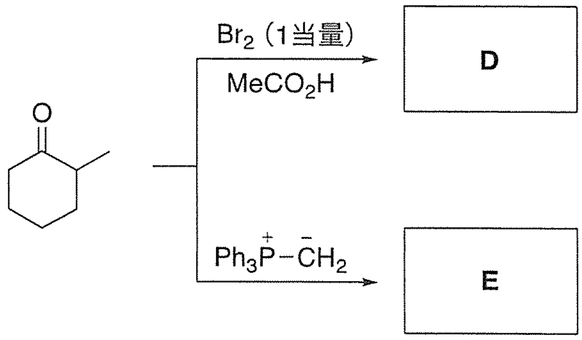
（次頁へ続く）

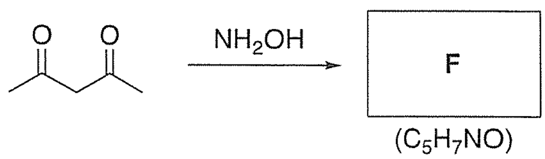
(4)　以下に示した合成反応について，空欄 **A**～**G** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。なお，化合物 **G** については<u>立体化学がわかるように記せ</u>。

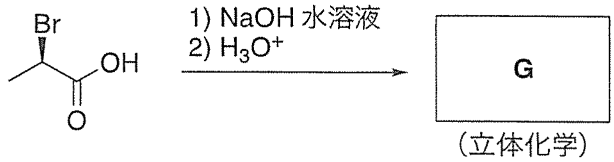












問題 III　（１００点）

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つの小問について〇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) $\left(\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2 + 4x^2 = 4,$　　初期条件　$x(0) = 1$

(2) $\dfrac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + 4\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + 3x = 6(1 - e^{-3t}),$　　初期条件 $x(0) = -1,\ x'(0) = 6$

ただし，$x'(t) \equiv \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ である。

問２　以下の問いに答えよ。

(1) $e^{-x^2/2}$ のフーリエ変換を求めよ。ただし，フーリエ変換の定義は次式で与えられる。

$$\mathcal{F}[f(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ikx}\mathrm{d}x$$

(2) 二変数関数 $u(t,x)$ に関する次の偏微分方程式の解を求めよ。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2},\qquad \text{境界条件}\quad u(0,x) = e^{-x^2/2},\ u(t,\pm\infty) = 0$$

問３　(x,y,z)直交座標系における空間上の点の位置ベクトルを $\boldsymbol{r}$ とする。以下の問いに答えよ。

(1) 以下の勾配ベクトル場を r, $\boldsymbol{r}$ を用いて表せ。ただし $r = |\boldsymbol{r}|$ である。

(a) ∇r,　(b) $\nabla(1/r)$

(2) ベクトル場 $\boldsymbol{X}(\boldsymbol{r})$ が次式で与えられるとする。

$$\boldsymbol{X}(\boldsymbol{r}) = \int_S \frac{\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|^3}\mathrm{d}S$$

ここで平面 S は(x,y)平面上の原点を中心とした半径 a の円の内部であり，$\boldsymbol{r}'$ は平面 S 上の点の位置ベクトルである。z 軸上の点 $\boldsymbol{r} = z\boldsymbol{e}_z$ におけるベクトル場 $\boldsymbol{X}(\boldsymbol{r})$ を求めよ。ただし $\boldsymbol{e}_z$ は z 方向の基本ベクトルである。

問題 Ⅳ　（１００点）

次の文章を読み，以下の問いに答えよ。解答に際しては，導出過程を明記すること。

成分 A と B が量論比で断熱触媒反応器に供給され，成分 C が生成する以下の気相反応が定常状態で進行する。

$$A + 3B \rightarrow C$$

反応器内の圧力は 10^5 Pa で一定とする。気体定数 R は 8.314 J K^{-1} mol^{-1} とする。各ガスの定圧モル熱容量と気体定数の比 C_P/R の値は，A が 15.299, B が 3.486, C が 21.365 で温度によらず一定とする。各気体成分の 25 ℃における標準生成エンタルピーは，A が 82.93 kJ mol^{-1}，B が 0.000 kJ mol^{-1}，C が－123.14 kJ mol^{-1} である。

問１　25 ℃および 200 ℃における反応エンタルピーを求めよ。

問２　A と B のみを含む原料を反応器に導入する。反応器入口での温度が 50 ℃，反応器出口での反応率が 100 %のとき，反応器出口における温度を求めよ。

問３　触媒の失活を防ぐため，反応器内の最高温度を 200 ℃以下にしたいとき，反応器出口における反応率を何%以下とすべきか求めよ。反応器入口では，A と B のみを含み，温度は 50 ℃とする。

問４　反応率が 100 %であっても，反応器出口温度を 200 ℃以下とするため，原料に不活性ガスである D を同伴する。1 mol の A に対して何 mol の D が必要か答えよ。反応器入口での温度は 50 ℃とする。D の C_P/R の値は 3.578 で温度によらず一定とする。

問題 V　（１００点）

粒子径が $d_p = 4.00$ mm の触媒（見かけ密度 $\rho_p = 1100$ kg m^{-3}）を管型反応器に充填し，以下の反応式で表わされる気固触媒反応の反応速度 $(-r_{Am})_{obs}$ を種々の温度で測定した。得られたデータは図１に白丸でプロットしているが，微分反応器の条件を満たしており，触媒表面上の成分 A の濃度は $C_{As} = 5.00$ mol m^{-3} で一定としてよい。

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}\ ; \qquad -r_{Am} = k_{m1} C_A \quad [\mathrm{mol\ kg^{-1}\ s^{-1}}] \tag{1}$$

$$k_{m1} = k_0 \exp(-E/RT) \quad [\mathrm{m^3\ kg^{-1}\ s^{-1}}] \tag{2}$$

C_A ：成分 A の濃度 [mol m^{-3}]，T ：温度 [K]

変形 Thiele 数ϕを以下の式で定義する。

$$\phi = \frac{d_p}{6}\sqrt{\frac{k_{m1}\rho_p}{D_{eA}}} \tag{3}$$

D_{eA}：触媒粒子内の成分 A の有効拡散係数　[m^2 s^{-1}]

触媒有効係数ηは，$(-r_{Am})_{obs}$ と粒内拡散の影響がない場合の式（１）の反応速度の比であり，ϕ との関係を図２に示している。以下の問いに答えよ。なお，解答に際し，以下の仮定を用いること。

・D_{eA} は温度に依存しない。
・触媒粒子外表面の境膜抵抗は無視できる。
・理想気体の法則（気体定数 $R = 8.314$ J mol^{-1} K^{-1}）が成立する。

問１　図１において，温度が高くなると$(-r_{Am})_{obs}$ が破線で示される直線からずれる理由を説明せよ。

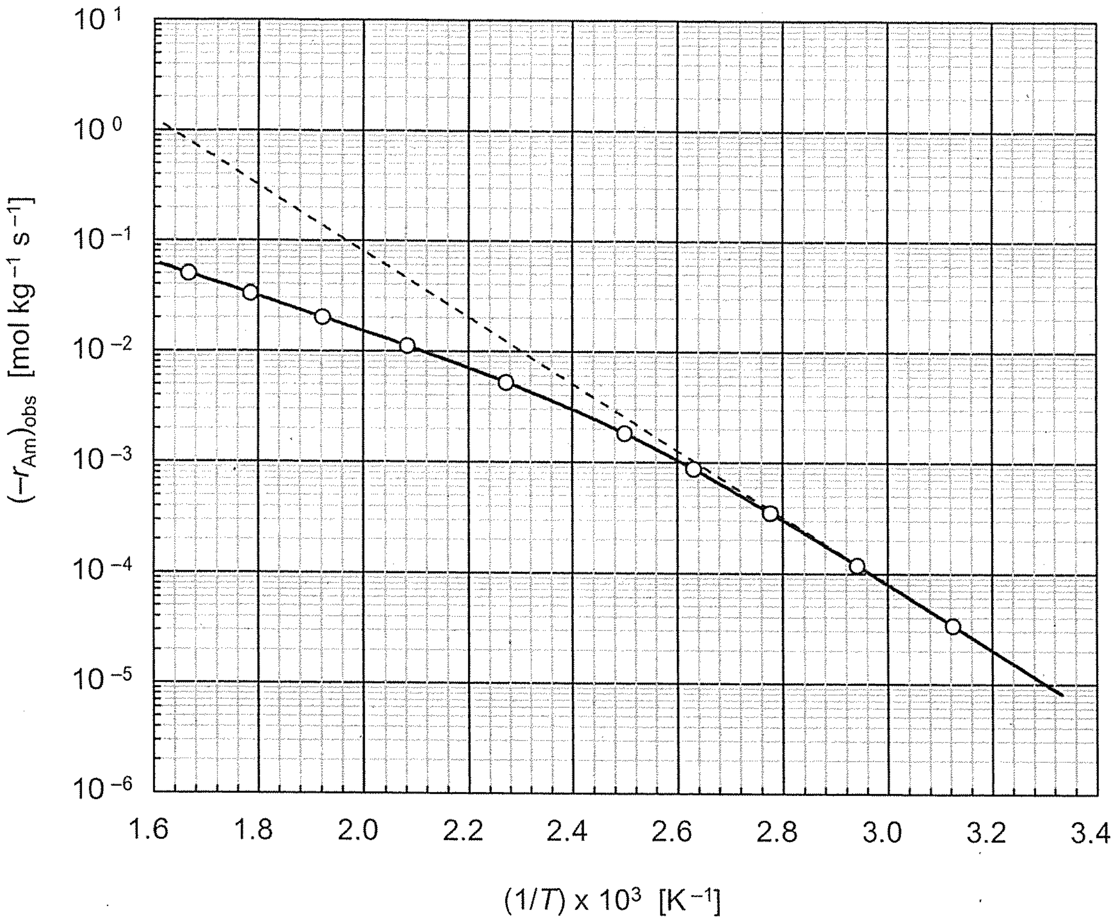
問２　k_0 および E を決定せよ。

問３　反応温度 $T = 450$ K におけるη および D_{eA} を算出せよ。

問４　上記の反応を $d_p = 6.00$ mm の触媒が充填された固定層触媒反応器を使用して行う。反応器内は等温で圧力は $P = 0.100$ MPa に保たれている。原料気体は成分 A と不活性成分 I からなる（A のモル分率 $y_{A0} = 0.100$）。反応器に供給する成分 A のモル流量を $F_{A0} = 0.500$ mol s^{-1} とする。

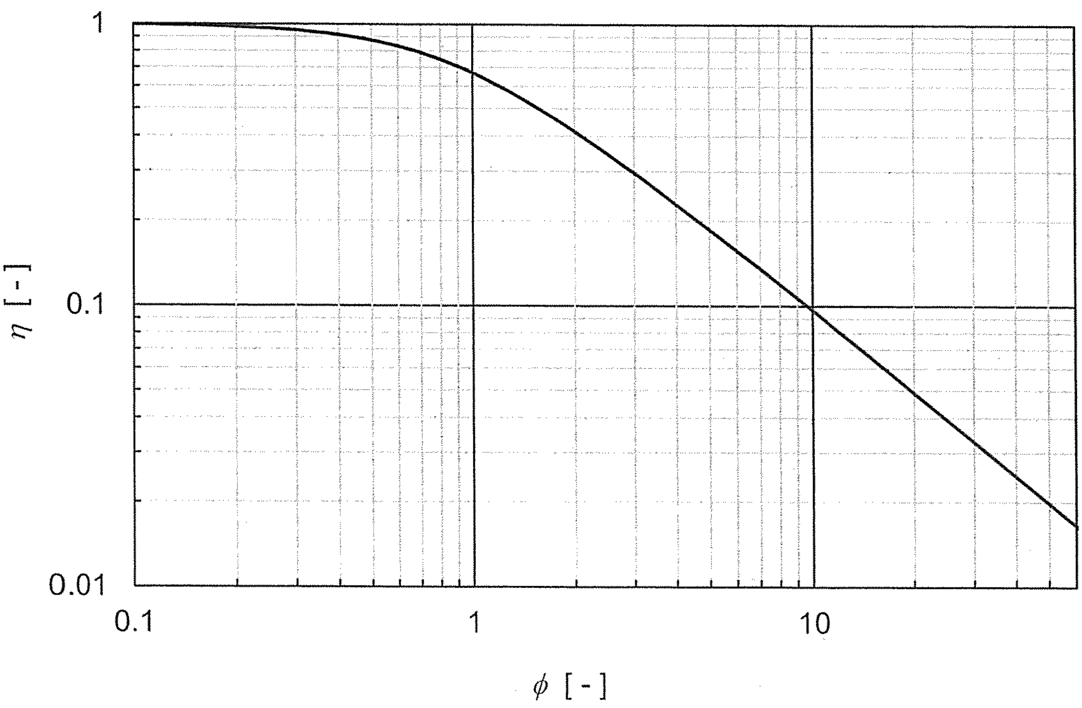
（１）反応器内の温度を $T = 450$ K とし，反応器出口での A の反応率が $x_A = 0.800$ となるように操作する。必要な触媒重量 W を求めよ。

（２）上記（１）の触媒量で運転していたところ，触媒が失活し，E は変わらないが k_0 の値が半分になったため、反応温度を上げることにした。原料ガスの組成と供給量は変えずに反応温度を $T = 480$ K に変えたときの反応器出口の x_A を求めよ。



10^{1}
10^{0}
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
$(-r_{Am})_{obs}$ [mol kg^{-1} s^{-1}]
1.6
1.8
2.0
2.2
2.4
2.6
2.8
3.0
3.2
3.4
$(1/T) \times 10^3$ [K^{-1}]

図 1



1
0.1
0.01
η [-]
0.1
1
10
ϕ [-]

図 2

問題 VI　（１００点）

A〜E の５種の反応を行うためのバッチ反応器が１つある。この装置では，ある反応を行ったのちに次の反応へと操作を切替える際に内側を清掃する必要があり，用役費と人件費が生じる。これらの合計を切替コストと呼ぶことにする。表１に示すように反応 i から反応 j への切替コストは１から９の範囲で異なる。この反応器で複数の反応を実施する場合について切替コストの合計が最小となるスケジュールを導出したい。この問題を解くことができる分枝限定法の手順を後に示す。次の問１〜３に答えよ。なお，後に分枝限定法の計算用紙を付しているので用いてよい。

表１　反応 i から反応 j への切替コスト

		反応 j				
		反応 A	反応 B	反応 C	反応 D	反応 E
反応 i	反応 A	-	2	6	6	2
	反応 B	1	-	7	6	6
	反応 C	4	5	-	2	9
	反応 D	9	8	8	-	8
	反応 E	5	7	9	7	-

問１　５種の反応を１バッチずつ行う場合を考える。後に示す分枝限定法の手順１に従って得られる子問題それぞれについて，手順３で得られる４つの切替と，手順４で求まる評価値を答えよ。評価値が同一の組合せが複数存在する場合にはそれらをすべて示すこと。

問２　５種の反応を１バッチずつ行う場合について，切替コストの合計が最小となるスケジュールを求めよ。求解の過程は図１のような分枝図として示すこと。

問３　表１は始点を共有する切替が横一列に，終点を共有する切替が縦一列に重複なく並んでいるという特徴があり，手順２で一時的に排除するべき切替を容易に見つけることができる。反応 A を２回，その他の反応を１回ずつ行う場合に切替コストの合計が最小となるスケジュールを求める場合では，表１をどのように修正すると同様の特徴を有する表が得られるか。反応 A に続いて反応 A を行う際の切替コストを２として具体的な表を示せ。

（次頁へ続く）

分枝限定法

反応 i から反応 j への切替を，i を始点，j を終点とする有向枝（$i \to j$）で表記することにする。５種の反応を１バッチずつ行う際には，４回の切替を行うので，このスケジューリング問題は適切な制約のもとで表１のうちから４つの切替の組合せを選ぶ問題となる。４つの切替の組合せが実行可能なスケジュールを表すためには，次の制約を満たす必要がある。

制約１）それぞれの反応が切替を表す有向枝の始点となるのは１回以下。

制約２）それぞれの反応が切替を表す有向枝の終点となるのも１回以下。

制約３）(A→B) (B→C) (C→A)のような閉路が存在しない。

例えば，表１から数値が小さい切替を４つ選択すると(B→A) (A→B) (A→E) (C→D)の組合せを得るが，これは実行不可能である。

以下は本問題の最適解を得ることができる分枝限定法の手順の概略である。なお以下の文中で，暫定解とは既知の実行可能解のうち，評価値が最も小さいものを指す。

手順１）未選択の切替のうち，最もコストの小さいものを組合せの中に含めるか否かによって場合分けを行い（分枝操作），元の問題を２つの問題（子問題）に分割する。

手順２）１つの子問題に注目する。未選択の切替のうち，選択済みの切替と始点または終点を共有するものを一時的に排除する。単独で追加すると選択済みの切替と閉路を構成してしまう切替も一時的に排除する。

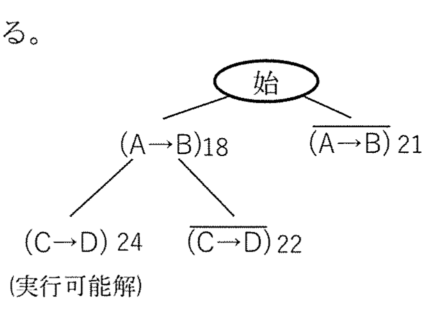
手順３）切替の合計数が４になるように，手順２で残った切替からコストが小さいものを制約を考慮せずに一時的に選ぶ。このように制約を一部緩めた問題を<u>緩和問題</u>という。

手順４）切替コストの和，すなわち評価値を記録する。４つの切替が実行不可能なスケジュールを表す場合は手順５に，実行可能である場合は手順６に進む。

手順５）暫定解が存在し，かつ手順４で記録した評価値が暫定解の評価値以上である場合は手順７に進む（限定操作）。それ以外の場合には、手順１に戻る。

手順６）評価値が暫定解の評価値より小さい場合，あるいは暫定解がない場合にはこの組合せを新たに暫定解として記録する。

手順７）別の子問題があれば，それに注目して手順２に戻る。子問題が残っていなければその時の暫定解が最適なスケジュールを表す。



括弧の右の数値は緩和問題の解の値を示す。上線はその切替が組み合わせに含まれない場合を表す。この分枝図は例であり，解とは無関係である。

図１　分枝図の一例

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–

		反応j				
		A	B	C	D	E
反応i	A	–	2	6	6	2
	B	1	–	7	6	6
	C	4	5	–	2	9
	D	9	8	8	–	8
	E	5	7	9	7	–