京都大学大学院工学研究科
修士課程

平成３１年度入学資格試験問題
化学工学専攻

（平成３０年８月２０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〇印を記入せよ。
（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）

以下の問いに全て答えよ。

問 1　図 I に示す等温，等圧，定常状態の化学プロセスの物質収支を考える。補給液体原料（成分 A）と 0.10 mol％の Ar（成分 I）を含む補給酸素（成分 B）が，各循環流れと混合されたのち気液反応器に供給されている。反応器では，

$$2A + B \rightarrow 2D \qquad \text{(i)}$$

$$2A + B \rightarrow E + F \qquad \text{(ii)}$$

の並列反応が進行する。反応器を出た生成物は気液分離器に送られ，気体成分 B, I と，未反応原料を含む生成液成分 A, D, E, F に完全に分離され，気体成分 B, I は一部パージされたのち反応器入口に循環される。一方，生成液成分 A, D, E, F は一部精留塔に送られるが，生成液の 80.0 mol％は反応温度を保持するために反応器に循環される。精留塔 1 に送られた液は成分 A と成分 D, E, F に完全分離され，成分 A は反応器に循環される。精留塔 2 に送られた生成液は製品 D と成分 E, F に完全分離される。

今，補給原料成分 A 基準での製品 D の総括収率は 95.0 mol％，循環を含む反応器への流入酸素（成分 B）基準での製品 D の収率は 76.0 mol%であった。また，気液分離器後の成分 A と成分 E の比は 5 : 1 であり，気体成分のパージ率は 8.0 mol％である。製品 D の生産速度 $F_D = 0.950\ \mathrm{kmol \cdot s^{-1}}$ として次の諸量を算出せよ。

（1）補給原料 A の物質量流量 F_{A0}

（2）酸素（成分 B）の単通反応率 x_B' 及び補給酸素の物質量流量 F_{B0}

（3）気液反応器へ持ち込まれる各成分（A, B, D, E, F, I）の物質量流量

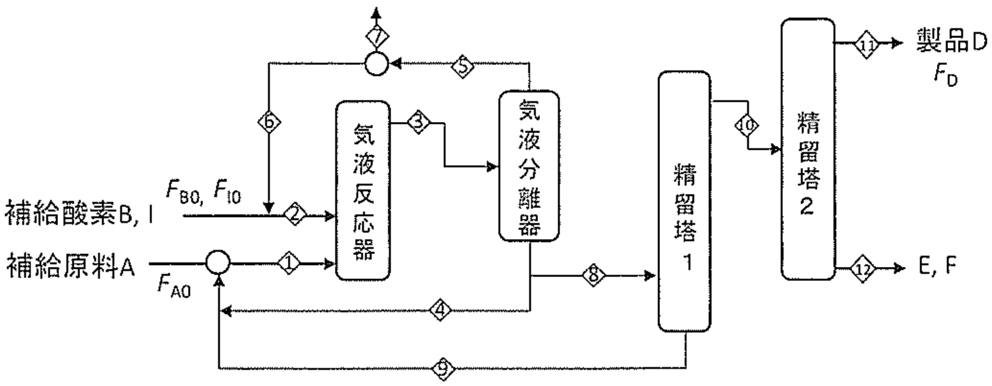


図 I

（次頁へつづく）

問 2　ある燃焼器において，CO と空気（窒素 79 mol%, 酸素 21 mol%）を 400 K で供給した場合の断熱燃焼温度が 2000 K であった。このときの過剰空気率を算出せよ。ただし，気体は理想気体の法則に従うとし，定圧モル熱容量 C_p は温度に対して一定とする。各物質の定圧モル熱容量，298 K における標準生成エンタルピー$\Delta H^\circ_{\mathrm{f}298}$ は表 I の値を使用せよ。

表 I

	CO (g)	CO_2 (g)	O_2 (g)	N_2 (g)
C_p [$\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$]	29	48	33	31
$\Delta H^\circ_{\mathrm{f}298}$ [$\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$]	−110	−394	0	0

問題　II　（１００点）

密度ρ，粘度μの非圧縮性ニュートン流体中に，半径Rの固体の球がある。図IIのように球の中心に原点を持つ極座標$[r,\theta,\phi]$を採用すると，球表面と外部（$r \geq R$）の任意の場所における流体の運動量流束（応力）テンソル$\boldsymbol{\pi}$は以下のように表される。

$$\boldsymbol{\pi}=\begin{bmatrix}\pi_{rr} & \pi_{r\theta} & \pi_{r\phi}\\ \pi_{\theta r} & \pi_{\theta\theta} & \pi_{\theta\phi}\\ \pi_{\phi r} & \pi_{\phi\theta} & \pi_{\phi\phi}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\tau_{rr}+p & \tau_{r\theta} & \tau_{r\phi}\\ \tau_{\theta r} & \tau_{\theta\theta}+p & \tau_{\theta\phi}\\ \tau_{\phi r} & \tau_{\phi\theta} & \tau_{\phi\phi}+p\end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\tau_{rr}=-\mu\left[2\frac{\partial v_r}{\partial r}\right] \quad (2)$$

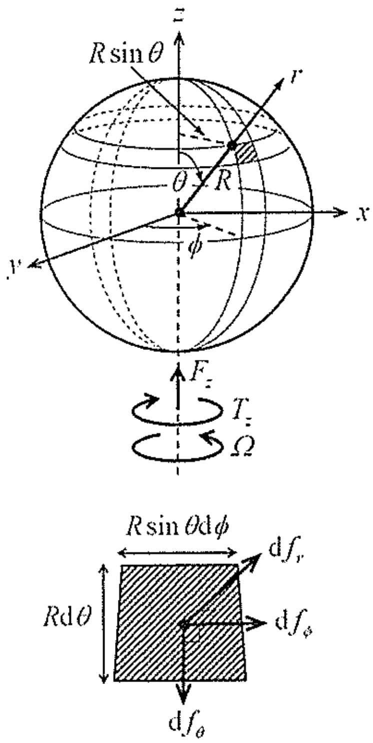
$$\tau_{\theta\theta}=-\mu\left[2\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial\theta}+\frac{v_r}{r}\right)\right] \quad (3)$$

$$\tau_{\phi\phi}=-\mu\left[2\left(\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\phi}{\partial\phi}+\frac{v_r+v_\theta\cot\theta}{r}\right)\right] \quad (4)$$

$$\tau_{r\theta}=\tau_{\theta r}=-\mu\left[r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v_\theta}{r}\right)+\frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial\theta}\right] \quad (5)$$

$$\tau_{\theta\phi}=\tau_{\phi\theta}=-\mu\left[\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{v_\phi}{\sin\theta}\right)+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\theta}{\partial\phi}\right] \quad (6)$$

$$\tau_{\phi r}=\tau_{r\phi}=-\mu\left[\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_r}{\partial\phi}+r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v_\phi}{r}\right)\right] \quad (7)$$



（微小面の拡大図）

図II

ここで，pは流体の圧力，$\tau_{\alpha\beta}$はニュートンの粘性則による運動量流束（応力）テンソルの各成分（α,βはr,θ,ϕのいずれか），$v=(v_r,v_\theta,v_\phi)$は流速ベクトルである。

（次頁へつづく）

以下の問いに答えよ。必要があれば次の定積分の公式を用いてもよい。

$$\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta=2,\quad \int_0^{\pi}\cos\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta=0,\quad \int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta=\frac{2}{3},\quad \int_0^{\pi}\sin^3\theta\mathrm{d}\theta=\frac{4}{3}$$

問1 球の表面上（$r=R$）で，極角θと$\theta+\mathrm{d}\theta$，方位角ϕと$\phi+\mathrm{d}\phi$の範囲にある微小面（図II の斜線部分）の面積$\mathrm{d}S$を求めよ。さらに，$\mathrm{d}S$を球面上（$0\le\theta\le\pi$，$0\le\phi\le 2\pi$の範囲）で積分し，球の表面積Sを求めよ。

問2 流体が，問1の微小面に及ぼす法線（$+r$），及び2つの接線（$+\theta, +\phi$）方向の力，$\mathrm{d}f_r, \mathrm{d}f_\theta, \mathrm{d}f_\phi$は，それぞれ次式で与えられる。添字$\boxed{1}$～$\boxed{6}$に$r,\theta,\phi$のいずれかを記入せよ。

$$\mathrm{d}f_r=\left[-\pi_{\boxed{1}\boxed{2}}\Big|_{r=R}\right]\mathrm{d}S,\quad \mathrm{d}f_\theta=\left[-\pi_{\boxed{3}\boxed{4}}\Big|_{r=R}\right]\mathrm{d}S,\quad \mathrm{d}f_\phi=\left[-\pi_{\boxed{5}\boxed{6}}\Big|_{r=R}\right]\mathrm{d}S$$

問3 次に，遠方で球に対して静止している流体中で，球が遅い一定の角速度Ωでz軸周りの$+\phi$方向に回転している定常状態を考える（図II）。重力の影響は考えない。この場合，流体の流速ベクトルの各成分と圧力は以下の式で表される。(8)～(10)式を用いて，流体が問1の微小面に与える3方向の力，$\mathrm{d}f_r, \mathrm{d}f_\theta, \mathrm{d}f_\phi$を求めよ。

$$v_\phi=\Omega R\left(\frac{R}{r}\right)^2\sin\theta \qquad (8)$$

$$v_r=v_\theta=0 \qquad (9)$$

$$p=p_0 \ \text{（定数）} \qquad (10)$$

問4 問3で求めた力によって微小面を通じてz軸周りに受けるトルク$\mathrm{d}T_z$をΩとRを用いて表せ。さらに，球が流体から受けるz軸周りのトルクT_zを求めよ。

問5 問3で求めた力によって微小面を通じてz軸方向に受ける力$\mathrm{d}F_z$をp_0とRを用いて表せ。さらに，球が流体から受けるz軸方向の力F_zを求めよ。

問題 Ⅲ （１００点）

図Ⅲのように，幅L，厚さ$H(\ll L)$，奥行き方向が無限に長い熱伝導率kの板の温度分布を考える。板は上下面のみ流体と接しており，その流体への熱伝達係数は，上下ともhである。幅方向(x方向)の両端の温度は，$x=0$でT_0，$x=L$で$T_1(<T_0)$に一定に保たれている。また，板から十分離れた位置の流体の温度$T_a\,(<T_1)$も一定に保たれている。板の温度分布が定常状態にあるとき，以下の問いに答えよ。ただし，板は十分に薄いため，板の温度Tはxのみの関数と考えてよい。また，熱伝導については，フーリエの法則が成り立つとする。

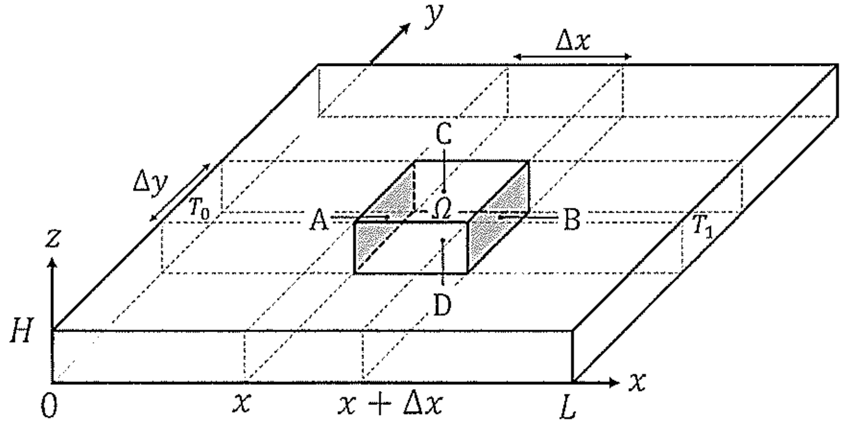


図 Ⅲ

問１　図中の領域Ω(幅Δx，厚さH，奥行きΔyの直方体領域)に注目する。x軸に垂直な面 A と B を通して，領域Ωに単位時間あたりに出入りする熱量の総量 Q_d を適切な記号を用いて表せ。

問２　流体と接する板上面 C と下面 D (z軸に垂直な面)を通して，領域Ωから流体へ出ていく熱量の総量 Q_t を適切な記号を用いて表せ。

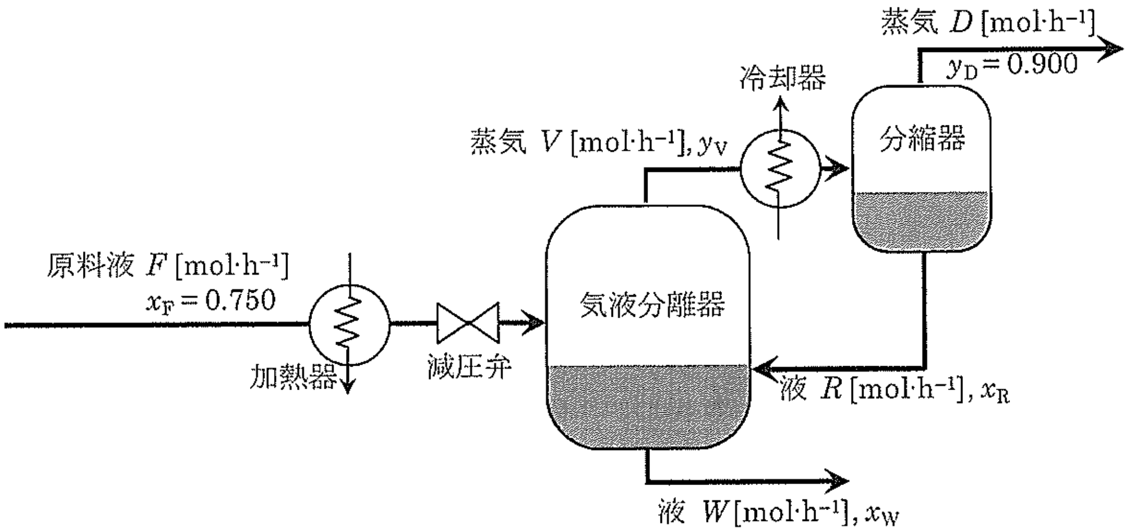
問３　$T(x)$に対する微分方程式を導け。

問４　問３で求めた微分方程式を解け。

問５　単位時間あたりに，$x=0$にある面積$H\Delta y$の面から板の中に入る熱流量をQ_0, $x=L$にある面積$H\Delta y$の面から板の外へ出る熱流量を Q_L, 奥行きΔy, 幅Lの上下２つの面（それぞれ面積ΔyL）を通して板から流体に出ていく熱流量を Q_w とするとき，Q_0，Q_L，Q_w の間に成立する関係式を導け。

問題IV （１００点）

比揮発度α が一定値 2.10 で与えられる 2 成分系の気液分離を考える。図 IV に示すように，モル分率 $x_F = 0.750$ の低沸点成分を含む混合液を，加熱，減圧後に気液分離器に流量 F [mol・h^{-1}]で供給する。気液分離器を出た蒸気は分縮器で一部凝縮され，凝縮液は流量 R [mol・h^{-1}]で気液分離器へ戻される一方で，残った蒸気は低沸点成分のモル分率 $y_D = 0.900$，流量 D [mol・h^{-1}]で回収する。気液分離器の下部からは，低沸点成分のモル分率 x_W，流量 W [mol・h^{-1}]で液を排出する。なお，図中では，それぞれの流れの流量と低沸点成分のモル分率を変数で示している。気液分離器と分縮器では気液平衡が成立しているとして，以下の問いに答えよ。なお，有効数字は 3 桁とする。



図IV

問１　$x_W = 0.700$ のとき，流量比 R/D を求めよ。

問２　流量比 R/D の下限値を求めよ。

問３　x_W と流量比 R/D の関係を，x_W の範囲を明らかにした上で，その特徴がわかるように図示せよ。

問４　気液分離器から出た蒸気を分縮させずそのまま取り出す場合，$y_D = 0.900$ は実現できない。その理由を説明せよ。

問題 V　（１００点）

溶液体積 V の等温回分吸着装置を用いて微量吸着質の溶液中の濃度を低減する。吸着操作時間 t における溶液単位体積あたりの溶質の質量を溶質濃度 C と定義する。また，吸着剤単位質量あたりに吸着されている吸着質の質量を平均吸着量 q_{m} と定義する。q_{m} に平衡な仮想濃度 C^* と q_{m} との関係は，定数 a を用いて $q_{\mathrm{m}}=aC^*$ で与えられるものとする。装置内は完全混合であり，新しい吸着剤を質量 m 投入して吸着操作を開始する。C を初期濃度 C_0 の半分にまで減少させるための吸着操作時間が t_{h} であるとき，以下の問いに答えよ。

問１　任意の操作時間における C を V，m，C_0，q_{m} を用いた式で表せ。

問２　吸着速度が式(1)で与えられるとして，$\mathrm{d}q_{\mathrm{m}}/\mathrm{d}t$ を吸着量 q_{m} の関数として表せ。式中の K_{F}，S はそれぞれ総括物質移動係数，吸着剤単位質量あたりの吸着剤外表面積である。

$$\mathrm{d}q_{\mathrm{m}}/\mathrm{d}t=K_{\mathrm{F}}S(C-C^*) \qquad (1)$$

問３　$K_{\mathrm{F}}S$ を t_{h}，V，m，a を用いた式で表せ。

問４　C を C_0 の30%にまで減少させるための吸着操作時間が t_{h} の２倍であった。ma/V の値を求めよ。

問題 VI　（１００点）

減圧された静止流体中に平行平板電極が水平に設置されており，下部電極に付着している粒子 1 個の帯電および挙動を粒子の上昇速度の経時変化に着目して解析する。ここでは，以下の条件を前提とする。電極に定電圧を印加すると一様な静電場が形成され，電極と接する粒子は，その電極と同符号に帯電が進む。粒子が受ける下向きの力，すなわち重力と付着力に対して，上向きの静電気力が上回ると，粒子は浮揚して終末速度に漸近する。粒子は球形であり，移動粒子に作用する流体抵抗には，ストークス則にカニンガムの補正係数を入れて適用する。粒子径を D_{p}，粒子密度を ρ_{p}，気体の密度と粘度をそれぞれ ρ と μ，カニンガムの補正係数を Cc，粒子の速度を v，粒子の終末速度を v_{t}，電界強度を E ，移動粒子が保持する電荷を q，浮揚開始直前の粒子の付着力を F_{a}，浮揚開始後の経過時間を t，重力加速度を g とおき，$\rho_{\mathrm{p}} >> \rho$ として，以下の問いに答えよ。

問 1　下部電極に付着している粒子が浮揚して終末速度に至るまでの粒子の速度 v を浮揚開始後の経過時間 t の関数として，粒子の運動方程式から導出せよ。

問 2　粒子が終末速度 v_{t} の 99 %に達する時間 t_{99} を粒子径 D_{p} の関数として求めよ。

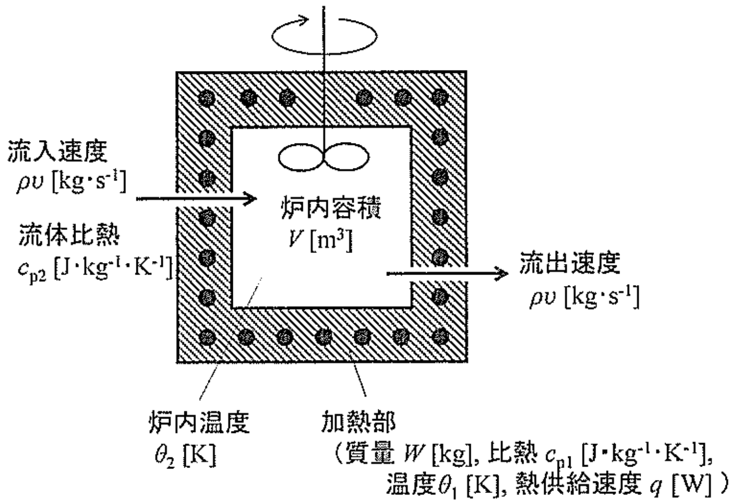
問 3　移動粒子が保持する電荷 q を終末速度 v_{t} の関数として求めよ。

問 4　浮揚開始直前の粒子の付着力 F_{a} を終末速度 v_{t} の関数として求めよ。

問 5　下部電極に付着している粒子が浮揚した後の特徴的な挙動を記せ。粒子が上部電極に接した後の状態も含めて時系列にしたがって箇条書きで示せ。

問題 VII　（１００点）

右図のような加熱炉内の温度を制御したい。加熱炉内に温度 θ_0 [K], 密度 ρ [kg・m^{-3}]の流体を体積流量 υ [m^3・s^{-1}] で供給する。流体は非圧縮性であり，ρ は一定とみなせる。また，流体の流出流量は υ に等しい。加熱部の温度は θ_1 [K] であり，炉内の温度は θ_2 [K] である。炉内は完全混合とみなせ，流出する流体の温度は θ_2 に等しいとする。このとき，加熱部と炉内流体のエネルギー収支をそれぞれ考える。加熱部のエネルギー収支式は熱供給速度を q [W]（ >0 ）とし，輻射熱を無視できるとすると以下の式で表せる。



図VII

$$W c_{p1} \frac{\mathrm{d}\theta_1}{\mathrm{d}t} = q - UA(\theta_1 - \theta_2) \quad (1)$$

ここで，W [kg]，c_{p1} [J・kg^{-1}・K^{-1}] は加熱部の質量および比熱を表す。U [W・m^{-2}・K^{-1}] は総括伝熱係数，A [m^2] は内表面積である。したがって，$UA(\theta_1 - \theta_2)$は加熱部から炉内流体への伝熱速度 [W] を表している。一方，炉内流体のエネルギー収支は以下の式で表せる。

$$\boxed{\text{あ}} \frac{\mathrm{d}\theta_2}{\mathrm{d}t} = \boxed{\qquad\text{い}\qquad} \quad (2)$$

ここで，V [m^3] は炉内容積，c_{p2} [J・kg^{-1}・K^{-1}] は流体の比熱であり，これらは定数とみなせるとする。

この加熱炉の内部温度θ_2を制御変数，熱供給速度 q を操作変数とする制御系を設計することを考える。この制御系に関する以下の問いに答えよ。ただし，加熱炉全体としては断熱とする。また，θ_0 は θ_1，θ_2 よりも小さく一定とみなせ，UAも一定とみなせるとする。

問１ 式(2)中 $\boxed{\text{あ}}$ $\boxed{\text{い}}$ に入る記号，式を答えよ。

（次頁へつづく）

問２ ある定常状態における θ_1, θ_2, q を $\theta_1^*, \theta_2^*, q^*$ とし，その定常状態からの変化を $\Delta\theta_1$, $\Delta\theta_2$, Δq とする。$\Delta\theta_1$, $\Delta\theta_2$, Δq をラプラス変換した関数をそれぞれ $\Delta T_1(s)$, $\Delta T_2(s)$, $\Delta Q(s)$とするとき，式(1)(2)をラプラス変換することで $\Delta T_1(s), \Delta T_2(s), \Delta Q(s)$の間の２つの関係式を導け。

問３ 問２で求めた２つの関係式から $\Delta T_1(s)$を消去し，$\Delta Q(s)$から $\Delta T_2(s)$への伝達関数 $G_P(s)$を導け。また，$G_P(s)$が振動系であるか非振動系であるかを示せ。

問４ 炉内温度 θ_2 をフィードバックし，設定温度 θ_2^S との偏差 $\varepsilon(t) = \theta_2^S - \theta_2$ に対して比例制御（比例ゲイン：K_P）を行う。設定値から $\Delta T_2(s)$への閉ループ伝達関数を導出し，θ_2 の設定値をステップ状に $\Delta\theta_2^S$ 変更したときのオフセットを求めよ。

問５ 設定温度 θ_2^S をある定常状態 $\theta_2^{S*} = \theta_2^*$から一定の速度 a [K･s^{-1}] で上昇させるフィードバック制御を行う。偏差 $\varepsilon(t) = \theta_2^S - \theta_2$ に対して PI 制御（比例ゲイン：K_P, 積分時間：T_I ）を行うとき，設定値から偏差への閉ループ伝達関数を導出し，時間が十分に経過した後の偏差を式で表せ。

京都大学大学院工学研究科
修士課程

平成３１年度入学資格試験問題
化学工学専攻

（平成３０年８月２０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９頁である。問題の頁数が揃っているかどうかを確かめよ。
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）

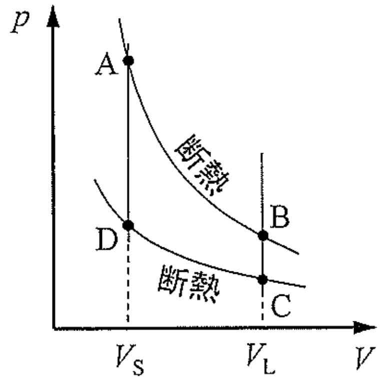


図１　オットーサイクル

図１に示す p-V 線図上の A→B→C→D(→A)のサイクルによって作動する熱機関を考える。これはガソリンエンジンの理想型モデルであり，オットーサイクルと呼ばれる。A→B および C→D は断熱可逆過程，B→C および D→A は定容過程である。

作動流体は物質量 n の理想気体とする。用いる高温熱源の温度は A 点での温度 T_A，低温熱源の温度は C 点での温度 T_C で，いずれも一定である。定圧および定容モル熱容量 C_P および C_V は一定としてよい。以下の問いに答えよ。

問題文中と図中の記号，熱容量比γ，および気体定数 R は定義せずに解答に用いてよい。それ以外の記号を用いる場合はその定義を示せ。

問１　過程 A→B の，体積 V_S から V_L への断熱可逆膨張過程について，次式が成立することを証明せよ。

$$T_A V_S^{\gamma-1} = T_B V_L^{\gamma-1}$$

問２　過程 A→B において作動流体になされる仕事 w_{AB} を，温度 T_A，T_B により表す式を導け。

問３　過程 B→C，すなわち体積 V_L 一定のもとで，温度 T_C の低温熱源を用いて作動流体を温度 T_B から T_C まで冷却する過程での，作動流体のエントロピー変化 ΔS_{BC} および低温熱源のエントロピー変化 ΔS_L を導け。また，低温熱源と作動流体を含めた系のエントロピー変化が正になることを証明せよ。

問４　この熱機関の効率を

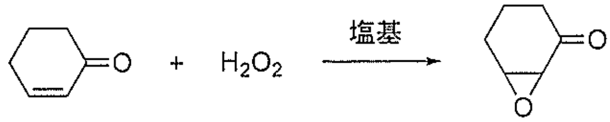
$$\eta = \frac{(\text{作動流体が外界になした正味の仕事})}{(\text{作動流体が高温熱源から得た熱量})}$$

と定義する。ηを V_S，V_L，γにより表す式を導け。

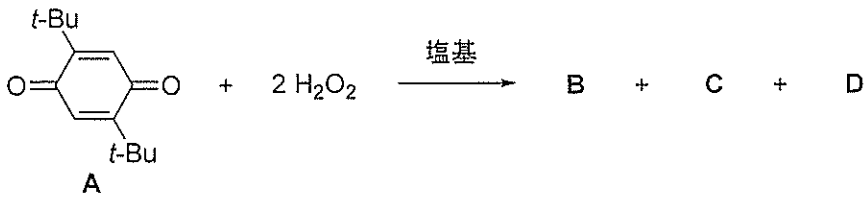
問題 II　（１００点）

問１　以下の文章（イ）および（ロ）を読み，（１）～（３）に答えよ。

（イ）　cyclohexene のエポキシ化には，一般に *m*-chloroperoxybenzoic acid などの過酸が用いられる。一方，2-cyclohexen-1-one の炭素－炭素二重結合は，カルボニル基に隣接しているために cyclohexene の二重結合よりも電子不足である。このような炭素－炭素二重結合のエポキシ化には，塩基性条件下で過酸化水素を作用させる方法がよく用いられる。



（ロ）化合物 **A** に塩基性条件下で２当量の過酸化水素を作用させると，２つの炭素－炭素二重結合の両方がエポキシ化され，３つの立体異性体の混合物が生成する。このうち，１つの立体異性体はアキラルであり，残りの２つはキラルである。アキラルな立体異性体を **B**，キラルな立体異性体を **C** と **D** とする。



アキラルな立体異性体 **B** のような化合物は，立体化学の観点から $\boxed{\text{i}}$ 化合物と呼ばれる。また，アキラルな立体異性体 **B** とキラルな立体異性体 **C** は立体化学の観点から互いに $\boxed{\text{ii}}$ の関係にあり，キラルな立体異性体 **C** とキラルな立体異性体 **D** は互いに $\boxed{\text{iii}}$ の関係にある。

（１）2-cyclohexen-1-one が塩基性条件下で過酸化水素によってエポキシ化される反応の機構を，電子の流れを示す曲がった矢印を用いて説明せよ。

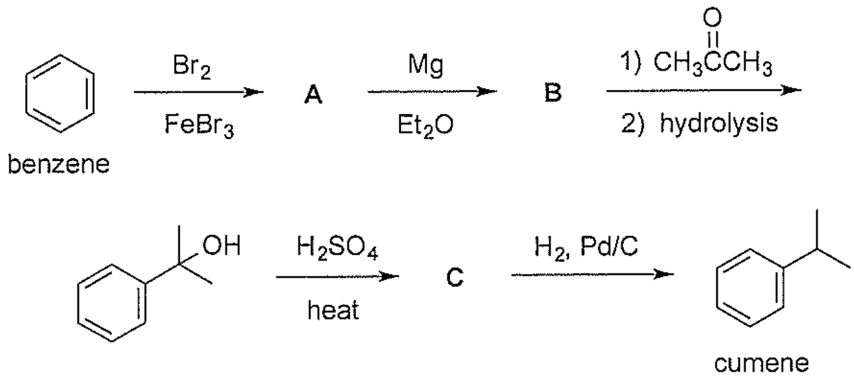
（２）アキラルな立体異性体 **B** の構造を，立体化学がわかるように記せ。

（３）（ロ）の文章中の空欄 $\boxed{\text{i}}$ ～ $\boxed{\text{iii}}$ にあてはまる適切な用語を答えよ。

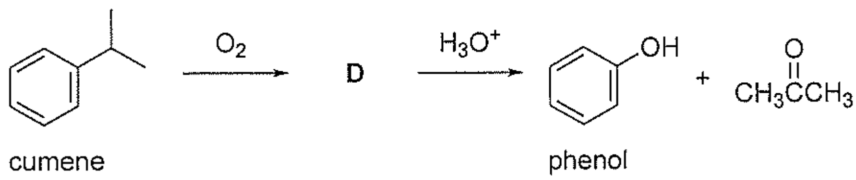
（次頁へ続く）

問２　以下に示す合成経路①～③に関し，（１）～（４）に答えよ。

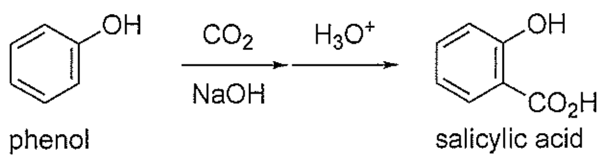
合成経路①



合成経路②



合成経路③



（１）合成経路①は，benzene から化合物 **A**，**B** および **C** を経由して cumene を合成する方法である。化合物 **A** ～ **C** の構造式を記せ。

（２）benzene から出発して合成経路①より短い行程で cumene を合成する方法を示せ。

（３）合成経路②は，cumene から化合物 **D** を経由して phenol を合成する方法である。化合物 **D** の構造式を記せ。

（４）合成経路③は，phenol と二酸化炭素から salicylic acid を合成する反応である。この反応の機構を，電子の流れを示す曲がった矢印を用いて説明せよ。

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)　$4t - x\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -4 \quad (t \geq 0),$　　初期条件 $x(0) = 0$

(2)　$\dfrac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + 4\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + 4x = 4\cos 2t,$　　境界条件 $x(0) = 0,\ x\left(\dfrac{\pi}{2}\right) = \pi$

問２　$x^2 + 2axy + y^2 = 1\ (0 < a < 1)$ で表される楕円について以下の問いに答えよ。

(1)　行列 $A = \begin{pmatrix} 1 & a \\ a & 1 \end{pmatrix}$ の固有値，固有ベクトルを求めよ。

(2)　(1)の結果を用いてAを対角化せよ。

(3)　この楕円をx-y平面上に図示せよ。ただし，長軸，短軸の半径，およびそれらが座標軸となす角度を明記すること。

問３　ガウス平面上に図１のような円弧C_1，線分C_2，C_3がある。以下の問いに答えよ。

(1)　円弧C_1を積分経路とした以下の積分を求めよ。ただし $z = x + iy$ である。

(i)　$\displaystyle\int_{C_1} z\,\mathrm{d}z$　　　(ii)　$\displaystyle\int_{C_1} \frac{\mathrm{d}z}{z}$

(2)　複素積分の値は被積分関数の特異点を横切らないように経路を変えても変わらない。この性質を利用して，$C_2 + C_3$を積分経路とした$1/z$の積分について考えることで，以下の積分値を求めよ。

$$\int_0^1 \frac{\mathrm{d}x}{x^2 + 1}$$

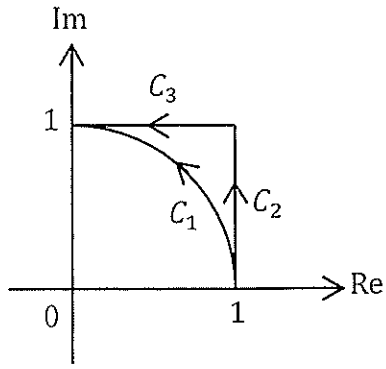


図１　積分経路

問題 Ⅳ　（１００点）

押し出し流れ反応器(PFR)を用いて，以下の式で表される気相可逆反応を行う。

$$\mathrm{A} \rightleftarrows \mathrm{C}; \qquad r = k_1 C_\mathrm{A} - k_2 C_\mathrm{C}, \quad \Delta H_\mathrm{R} < 0 \tag{1}$$

$$k_1 = k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_{10} = 8.95\times10^{6}\ \mathrm{s^{-1}}, \quad \frac{E_1}{R} = 13800\ \mathrm{K} \tag{2}$$

$$k_2 = k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad k_{20} = 5.00\times10^{10}\ \mathrm{s^{-1}}, \quad \frac{E_2}{R} = 20800\ \mathrm{K} \tag{3}$$

ただし，r は反応速度 [$\mathrm{mol\ m^{-3}\ s^{-1}}$]，$k_1, k_2$ は反応速度定数，k_{10}, k_{20} は頻度因子，E_1, E_2 は活性化エネルギー，R は気体定数，T は温度 [K]，ΔH_R は反応エンタルピー [$\mathrm{J\ mol^{-1}}$]であり，$C_\mathrm{A}, C_\mathrm{C}$ は成分 A, C のモル濃度 [$\mathrm{mol\ m^{-3}}$] である。

成分 A と不活性成分 I のみからなる混合物を供給しており，反応器入口における成分 A のモル濃度は $C_{\mathrm{A}0}$ で，温度は T_0 である。以下の問いに答えよ。ただし，理想気体を仮定してよい。また，系は等圧とみなせるものとする。

問１　次の文章はこの反応の平衡と速度を説明するものである。$\boxed{\text{あ}}$ ～ $\boxed{\text{か}}$ に入る適切な語句を答えよ。

この反応は $\boxed{\text{あ}}$ 反応であるから，温度が $\boxed{\text{い}}$ ほど平衡は生成物側に寄っている。そのため，成分 C の平衡収率を高くするには，反応器出口温度を $\boxed{\text{う}}$ する必要がある。一方，反応速度を高くするためには反応器内の温度を $\boxed{\text{え}}$ する必要がある。ただし，正反応よりも逆反応の方が活性化エネルギーが $\boxed{\text{お}}$ ため，温度を $\boxed{\text{か}}$ しすぎると逆反応が優勢となり，成分 C の正味の生成速度はかえって低下する。すなわち，混合物の組成に応じて，成分 C の正味の生成速度を最大とする温度が存在する。

問２　成分 A の反応率が x_A，温度が T の場合の，成分 A と成分 C のモル濃度 $C_\mathrm{A}, C_\mathrm{C}$ を x_A, T, $C_{\mathrm{A}0}$, T_0 を用いて表せ。

問３　成分 A の平衡反応率が 0.600 以上となる温度の条件を求めよ。

問４　成分 A の反応率が x_A の条件で成分 C の正味の生成速度が最大となる温度を T_opt とすると，T_opt と x_A は次式の関係を満たす。

$$T_\mathrm{opt} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln\left(\dfrac{k_{20}}{k_{10}} \dfrac{E_2 - RT_\mathrm{opt}}{E_1 - RT_\mathrm{opt}} \dfrac{x_\mathrm{A}}{1 - x_\mathrm{A}}\right)} \tag{4}$$

$x_\mathrm{A} = 0.100$ の点において，正味の成分 C の生成速度が最大となる温度を求めよ。

（次頁へ続く）

問５　この反応器を設計するために必要な反応流体に関する方程式を示せ。ただし，管壁での熱流束は総括伝熱係数（総括熱伝達係数）U と冷媒温度 T_s を用いて表してよい。速度論的収支が示されていればよく，式変形する必要はない。問題文中にない記号は定義して用いよ。

問６　与えられた原料組成と反応率，生産速度の条件の下，反応器体積をできるだけ小さくするためには，どのような工夫が考えられるかを定性的に説明せよ。

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。

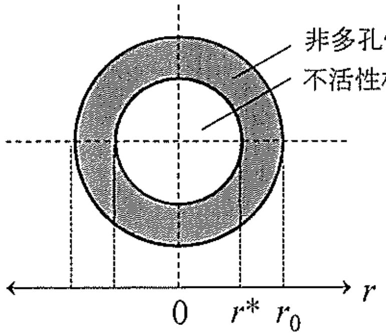


図1　球形粒子断面図

$$A\,(g)+B\,(s)\rightarrow C\,(g)\qquad ;\qquad -r_{As}=k_sC_A \qquad (1)$$

r_{As} は固体 B 表面での成分 A の反応速度 [mol m^{-2} s^{-1}], k_s は表面反応速度定数 [m s^{-1}], C_A は成分 A のモル濃度 [mol m^{-3}] である。固体 B は式 (1) の反応にともない消失し，生成物層は形成しない。この反応を，半径 r^* [m] の不活性な球形の核が非多孔性の固体 B の殻で覆われた図 1 に示すような半径 r_0 [m] の球形粒子を用いて行う。固体 B のモル密度を ρ_B [mol m^{-3}]，気相中の成分 A のモル濃度を C_{Ab} [mol m^{-3}] とし，ρ_B，C_{Ab} ならびに温度は一定であるとして，以下の問いに答えよ。

問 1　擬定常状態を仮定すると，反応時間 t [s] と球形粒子の半径 r [m] ($r^* \leqq r \leqq r_0$) の関係が式 (2) で表されることを示せ。k_{C0} は粒子半径 r_0 のときのモル濃度基準のガス境膜物質移動係数 [m s^{-1}] であり，粒子半径 r のときのモル濃度基準のガス境膜物質移動係数 k_C [m s^{-1}] は $k_C = k_{C0}\, r_0/r$ となるものとする。

$$t=\frac{\rho_B}{C_{Ab}}\left[\frac{r_0}{2k_{C0}}\left\{1-\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right\}+\frac{r_0}{k_s}\left(1-\frac{r}{r_0}\right)\right] \qquad (2)$$

問 2　粒子ひとつについての固体 B の反応率 x_B と r の関係式を示したうえで，反応律速のときの x_B と t の関係式を求めよ。

問 3　図 1 の粒子を連続気固反応器に供給して式 (1) の反応を実施する。この反応器の粒子の滞留時間分布関数 $E(t)$ [s^{-1}] は図 2 で表される。反応器には，成分Aを含むガスを大量に供給しているため，C_{Ab} は一定と見なせる。反応器出口での固体 B の平均反応率 $\bar{x}_B$ を求めよ。$k_s = 5.0\times10^{-2}$ m s^{-1}, $r_0 = 5.0\times10^{-3}$ m, $r^* = 3.0\times10^{-3}$ m, $\rho_B = 5.0\times10^4$ mol m^{-3}，$C_{Ab} = 2.0$ mol m^{-3} とし，反応は反応律速下で進行するものとする。

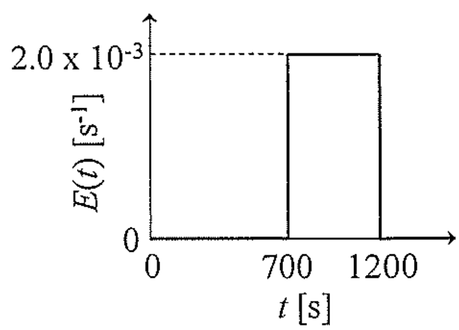


図2　粒子の滞留時間分布関数

問題 VI　（１００点）

4本の蒸留塔からなる図1に示す蒸留分離プロセスの省エネルギー化を考える。各塔のコンデンサーへ流入する塔頂蒸気の凝縮温度とリボイラーへ流入する塔底液の蒸発温度，およびコンデンサーとリボイラーで必要な除熱・加熱量は，表1のように与えられている。以下の問いに答えよ。

ただし，外部からの加熱には180 ℃の蒸気を，除熱には30 ℃の冷却水を利用できるとする。また，すべての熱交換において，熱交換温度差は10 ℃以上でなければならないとする。解答冊子の最後に付けたグラフ用紙に，解答を導くために用いた T-Q 線図を示すこと。

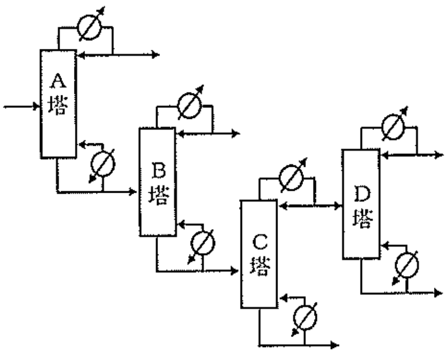


図1　4塔からなる分離プロセス

表1　各蒸留塔の操作条件

	温度［℃］		必要熱量［kW］	
	ｺﾝﾃﾞﾝｻｰ	ﾘﾎﾞｲﾗｰ	ｺﾝﾃﾞﾝｻｰ	ﾘﾎﾞｲﾗｰ
A塔	80	95	300	300
B塔	100	115	400	400
C塔	140	160	200	200
D塔	125	135	200	200

問1　コンデンサーへの流入蒸気を与熱流体，リボイラーへの流入液を受熱流体と考え，180 ℃蒸気の使用量を最少にするようにヒートインテグレーション（熱交換）を行なう。リボイラーでの加熱を全て180 ℃蒸気で行った場合に対して，最大何%の180 ℃蒸気を削減できるかを求めよ。

問2　蒸留塔では操作圧力を変えることにより，塔頂と塔底の温度を変化させることができる。全ての塔において，圧力を0.01 MPa上昇させると塔頂，塔底の温度はそれぞれ1.0 ℃上昇し，圧力の変化量と塔頂，塔底温度の変化量は比例関係にあると近似できるとする。図1中の1つの塔のみの圧力を上昇（減少はできないとする）させ，ヒートインテグレーションによる熱交換量をさらに増やしたい。180 ℃蒸気の利用量を最少とするには，どの塔の圧力をどれだけ上昇させることが望ましいか。塔名と圧力上昇量を求めよ。また，そのように圧力を上昇させてヒートインテグレーションを行うことで，リボイラーでの加熱を全て180 ℃蒸気で行った場合に対して，最大何%の180 ℃蒸気を削減できるかを求めよ。ただし，各塔の必要熱量は，圧力変化の影響を受けないと仮定してよい。

（次頁へ続く）

問3　180 ℃蒸気の使用量を減らすために，図2に示すヒートポンプシステム（以後，HPと略す）の設置を考えた。このHPでは，作動流体は，熱交換器Lで与熱流体から熱を受けて一定温度 T_1 で蒸発し，加圧されることにより温度 T_2 となる。そして，熱交換器Hにおいて一定温度 T_2 で凝縮し，熱交換器Lで受け取った熱と同量の熱を放出する。また，作動流体は $T_2 = T_1 + \Delta T$ [℃] となるように運転されるものとし，ΔT は50 ℃以下とする。図2に示すようにある塔の塔頂蒸気を熱源としてこのHPを作動させれば，問1で求めた以上の省エネルギーが達成できる可能性がある。

通常のヒートインテグレーションに加え，HPを1器導入して外部から加える180 ℃蒸気の利用量を最少にしたい。以下の問いに答えよ。ただし，問2のような圧力変更は行わないとする。

(1) 塔頂蒸気をHPの熱源とすべき塔とHPで得られた熱をリボイラーで受け取る塔を選び，180 ℃蒸気の利用量を最少にするために必要なHPでの熱交換量の最小値を求めよ。

(2) 上問(1)のHPを導入することにより，リボイラーでの加熱を全て180 ℃蒸気で行った場合に対して，最大何%の180 ℃蒸気を削減できるかを求めよ。

(3) 180 ℃蒸気の利用量が最少となる熱交換を行う際の ΔT の最小値を求めよ。

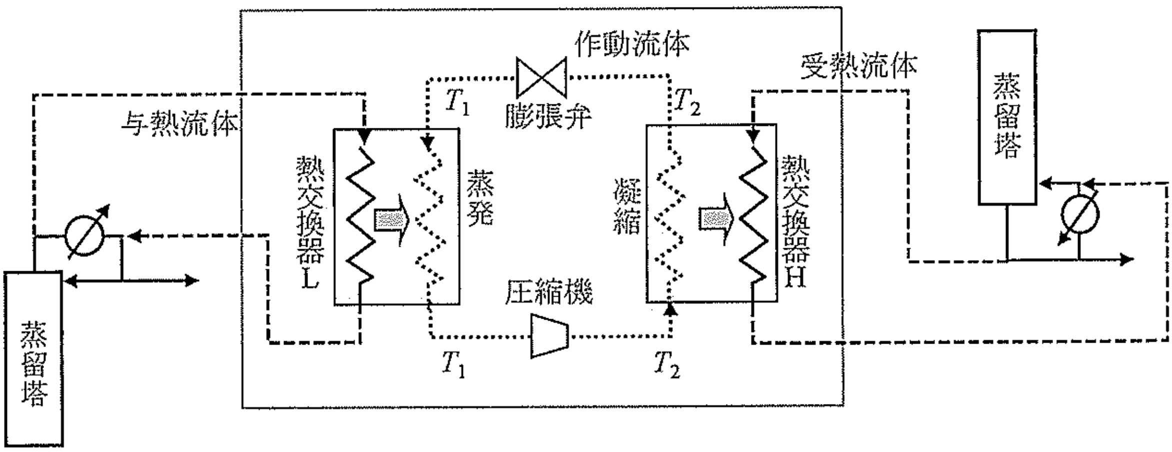


図2　ヒートポンプシステム