

*Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2023*

# 微粒子合成化学・講義

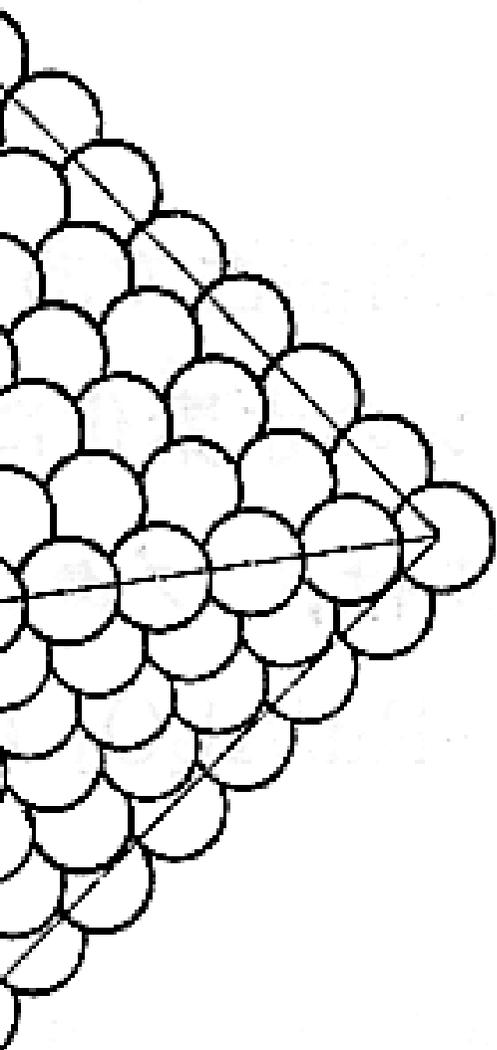
**<http://www3.tagen.tohoku.ac.jp/~mura/kogi/>**  
**E-mail: [mura@tohoku.ac.jp](mailto:mura@tohoku.ac.jp)**

多元物質科学研究所 村松淳司

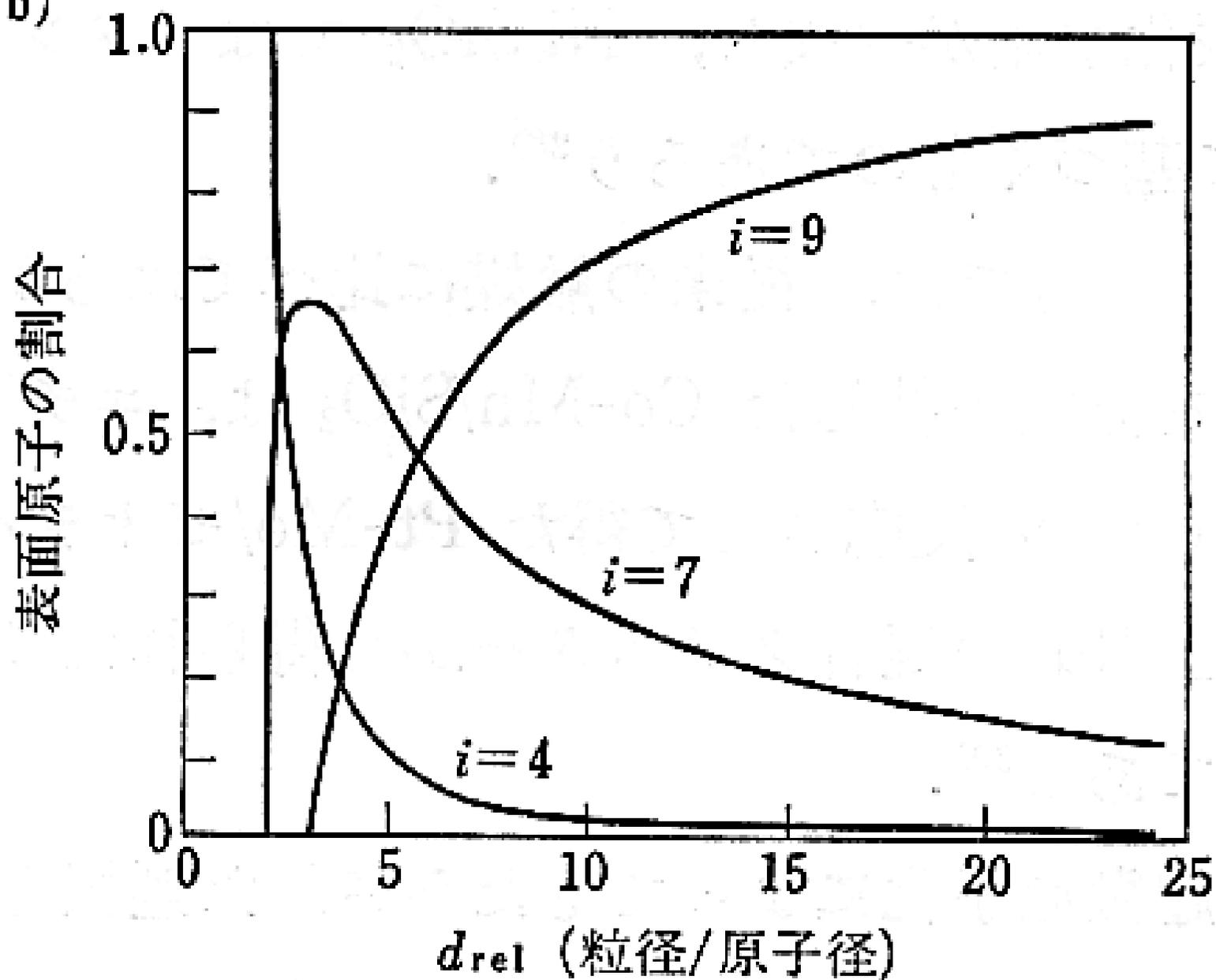
# 講義計画

4月11日	第1回 講義紹介・物理化学の本質について
4月18日	第2回 生活の周りのナノ粒子・コロイド
4月25日	第3回 生活の周りのナノ粒子・コロイド
5月9日	第4回 微粒子の分散・凝集
5月16日	第5回 微粒子の分散・凝集
5月23日	第6回 DLVO理論－詳説
5月30日	第7回 DLVO理論－詳説
6月6日	第8回 単分散粒子の合成理論
6月13日	第9回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月20日	第10回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月27日	第11回 触媒とは？
7月4日	第12回 吸着現象と触媒
7月11日	第13回 触媒反応の基礎と環境触媒
7月18日	第14回 単分散粒子合成と触媒調製法
<del>7月25日</del>	<del>第15回 微粒子合成化学</del> 休講

# 触媒反応の基礎



(b)



## 金属表面原子の構造と数.

微粒子合成化学

# 構造敏感・構造鈍感

## 構造鈍感

- 表面積が大きくなる効果のみ現れる

## 構造敏感

- 触媒活性は粒径に依存
  - 粒径が小さいほど大きい
  - 粒径が大きいほど大きい
  - ある粒径で最大となる

表 1 ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

<b>I 型</b> (TOF は粒径に依存しない)	
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b)</sup>
$\triangle, \square + \text{H}_2 \rightarrow \wedge, \vee$	Pt/SiO <sub>2</sub> , Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8 + \text{H}_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d)</sup>
<b>II 型</b> (TOF は粒径が小さいほど大きい)	
$\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>e)</sup> , Pt-black <sup>f)</sup>
$\wedge + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$	Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \wedge$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>h)</sup>
$\text{C}-\text{C}-\text{C} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}-\text{C}-\text{C} + \text{CH}_4$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>i)</sup>
$\wedge + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>j)</sup>
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>k)</sup>
<b>III 型</b> (TOF は粒径が小さいほど小さい)	
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>l)</sup>
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>m)</sup>
$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>n)</sup>
$\square + \text{H}_2 \rightarrow \wedge$	Ph/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>o)</sup>
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	Ni/SiO <sub>2</sub> <sup>p)</sup>
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_m$	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>q)</sup> , Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>r)</sup>
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Rh/SiO <sub>2</sub> <sup>s)</sup>
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	Fe/MgO <sup>t)</sup>
<b>IV 型</b> (TOF はある粒径で最大となる)*	
$\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$	Pd/C, Pd/SiO <sub>2</sub> (13 Å) <sup>u)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8$	Ni/SiO <sub>2</sub> (12 Å) <sup>v)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8$	Rh/SiO <sub>2</sub> (18 Å) <sup>w)</sup>

\* ( ) 内は最大の TOF を与える粒径。

文献) : a) *Adv. Catal.*, 20, 153, b) *J. Catal.*, 5, 111 (1966), c) *J. Catal.*, 6, 92 (1966); 85, 530 (1984), d) *J. Catal.*, 5, 471 (1966), e) *J. Phys. Chem.*, 70, 2257 (1966), f) *J. Phys. Chem.*, 67, 841 (1963), g) *J. Catal.*, 56, 21 (1979), h) 5th I.C.C., 695 (1972), i) *J. Catal.*, 11, 35 (1968), j) 4th I.C.C., 286 (1971), k) *Chem. Lett.*, 1983, 265, l) 日化, 1979, 1646, m) *J. Catal.*, 53, 366 (1978), n) *J. Catal.*, 53, 414 (1978), o) *J. Catal.*, 68, 419 (1981); 87, 27 (1984), p) *J. Catal.*, 65, 335 (1980), q) *J. Catal.*, 51, 386 (1978); 75, 251 (1982); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 938 (1984), r) *J. Catal.*, 85, 78 (1984), s) *Chem. Lett.*, 1984, 1607, t) *J. Catal.*, 37, 513 (1975), u) 日化, 1984, 1011, v) 5th I.C.C., 671 (1972), w) *J. Catal.*, 69, 180 (1981).

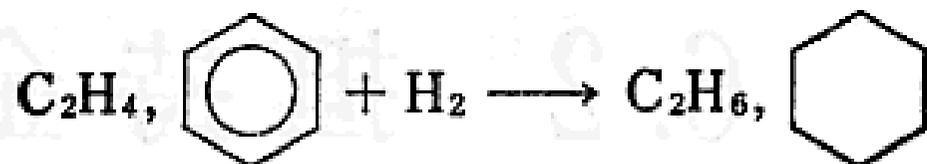
# 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

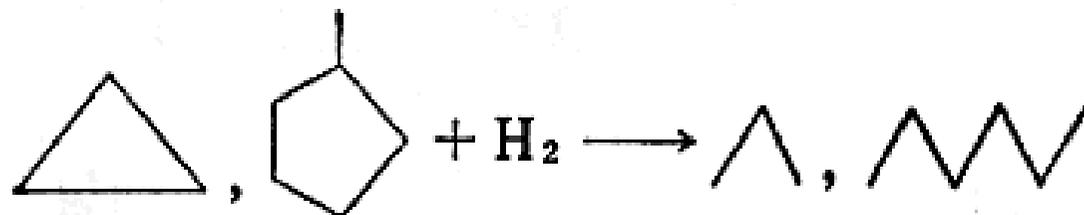
**I 型** (TOF は粒径に依存しない)



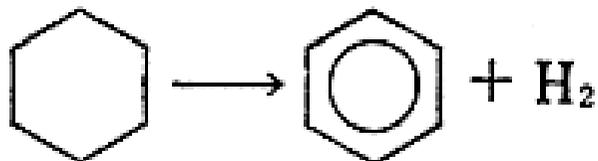
Pt/SiO<sub>2</sub><sup>a)</sup>



Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>b)</sup>



Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>c)</sup>

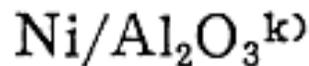
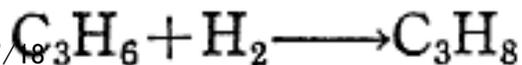
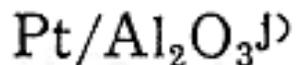
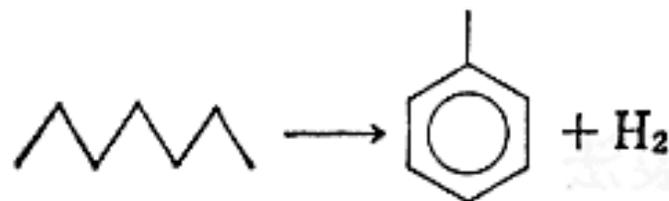
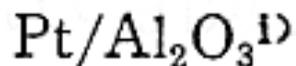
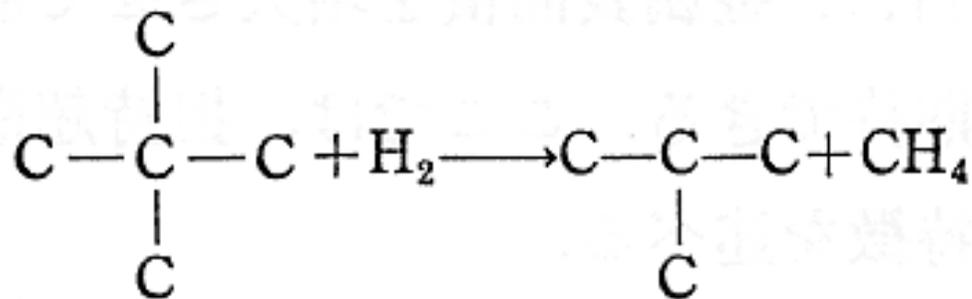
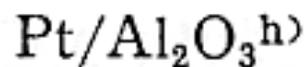
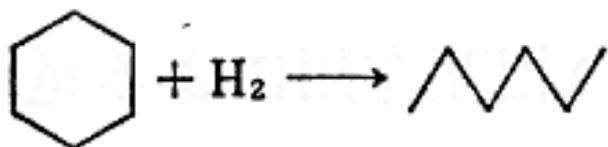
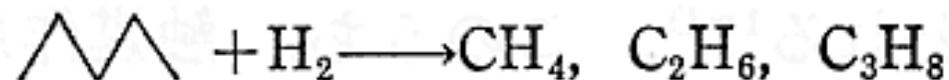
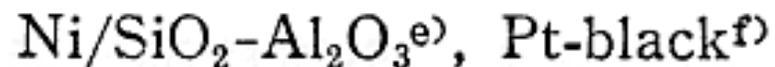
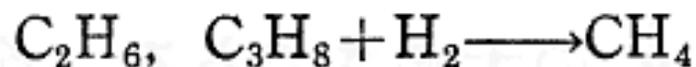


Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>d)</sup>

# 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

II 型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)



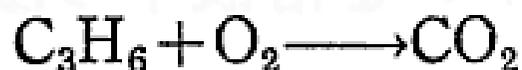
## 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

III型 (TOF は粒径が小さいほど小さい)



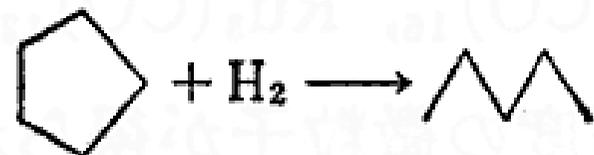
Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>l)</sup>



Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>m)</sup>



Pt/SiO<sub>2</sub><sup>n)</sup>



Ph/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>o)</sup>



Ni/SiO<sub>2</sub><sup>p)</sup>



Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>q)</sup>, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>r)</sup>



Rh/SiO<sub>2</sub><sup>s)</sup>

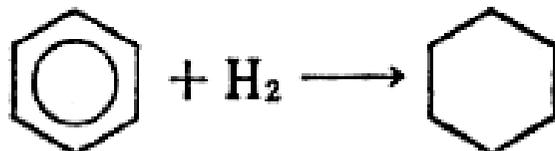
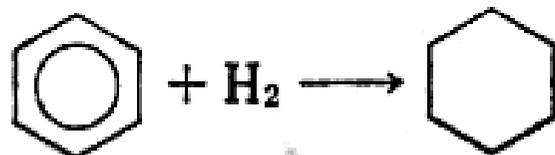
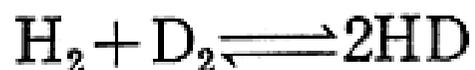


Fe/MgO<sup>t)</sup>

# 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

IV型 (TOF はある粒径で最大となる)\*



Pd/C, Pd/SiO<sub>2</sub> (13 Å)<sup>w)</sup>

Ni/SiO<sub>2</sub> (12 Å)<sup>v)</sup>

Rh/SiO<sub>2</sub> (18 Å)<sup>w)</sup>

# 吸着と触媒反応

# 吸着が始まり

## ■ 物理吸着

– 弱い吸着：必ず自然界にある

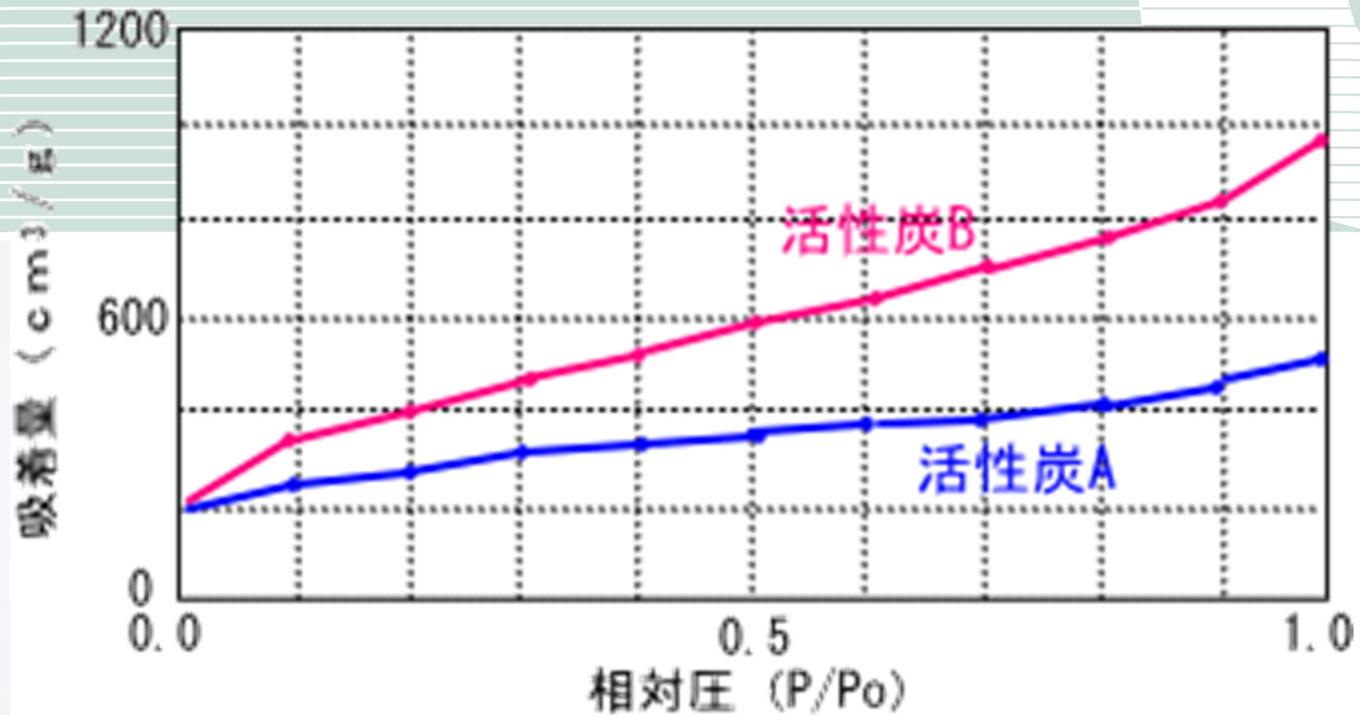
## ■ 化学吸着

– 強い吸着：化学結合を伴う

Table 化学吸着と物理吸着

吸着特性	化学吸着	物理吸着
吸着力	化学結合	ファン・デル・ワールス力
吸着場所	選択性あり	選択性なし
吸着層の構造	単分子層	多分子層も可能
吸着熱	10～100 kcal/mol	数kcal/mol
活性化エネルギー	大きい	小さい
吸着速度	遅い	速い
吸着・脱離	可逆または非可逆	可逆
代表的な吸着の型	ラングミュア型	BET型

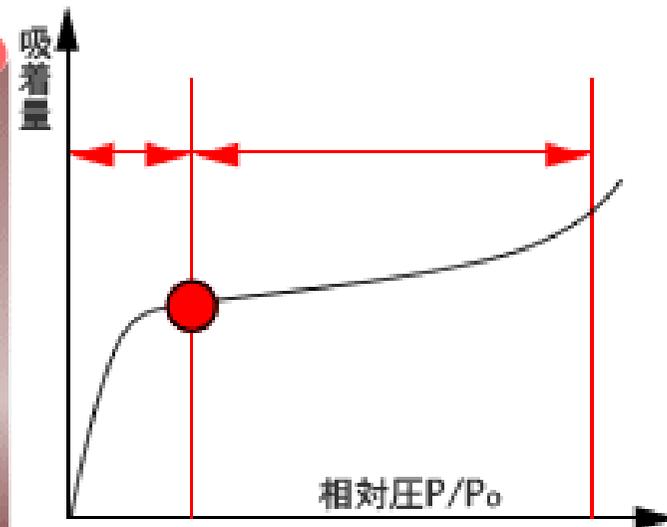
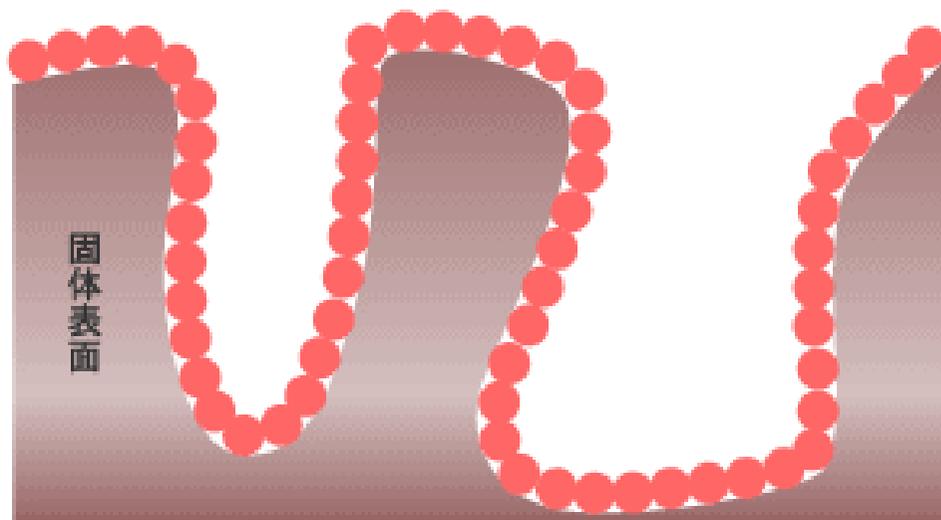
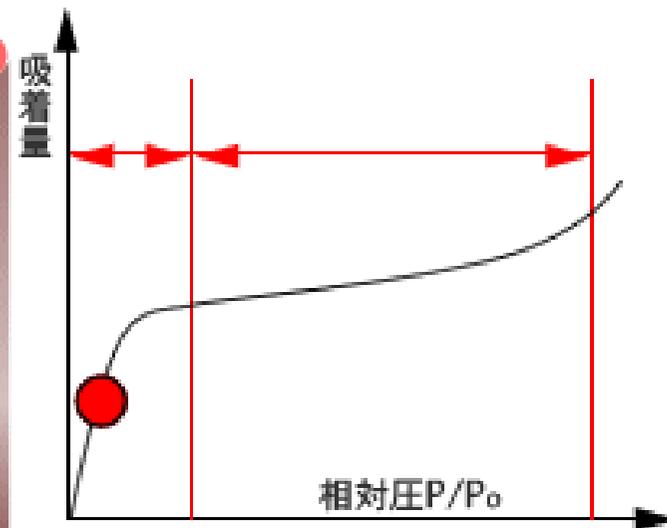
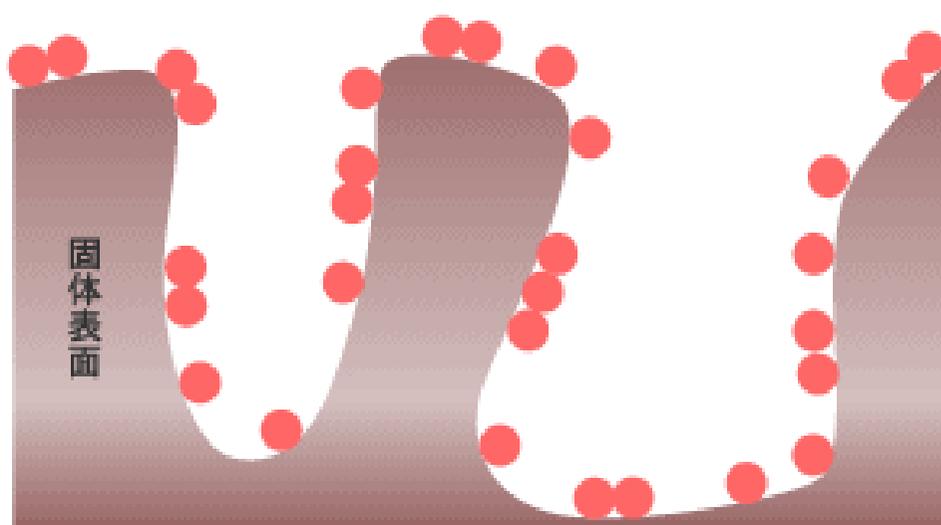
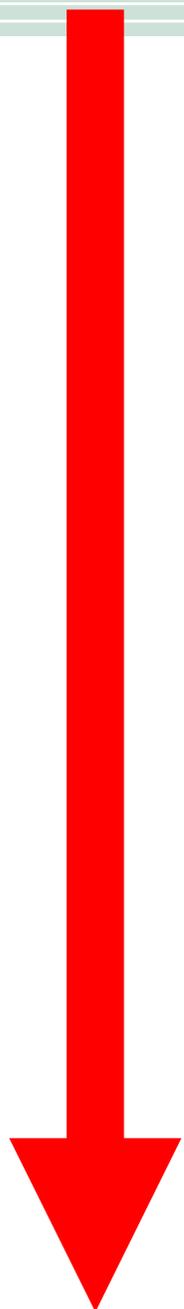
# 物理吸着



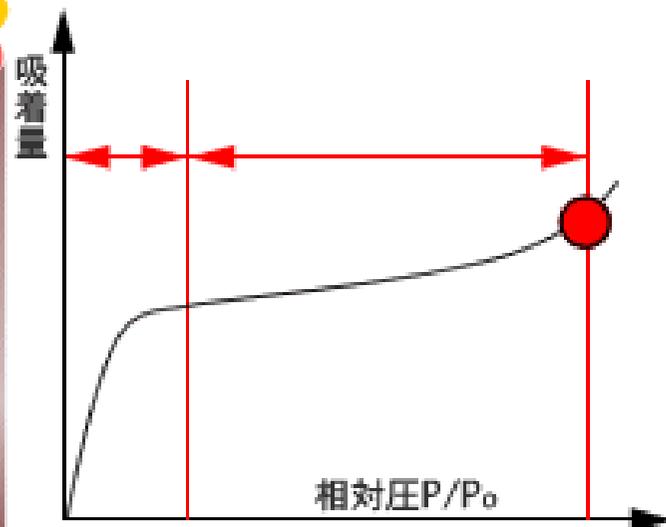
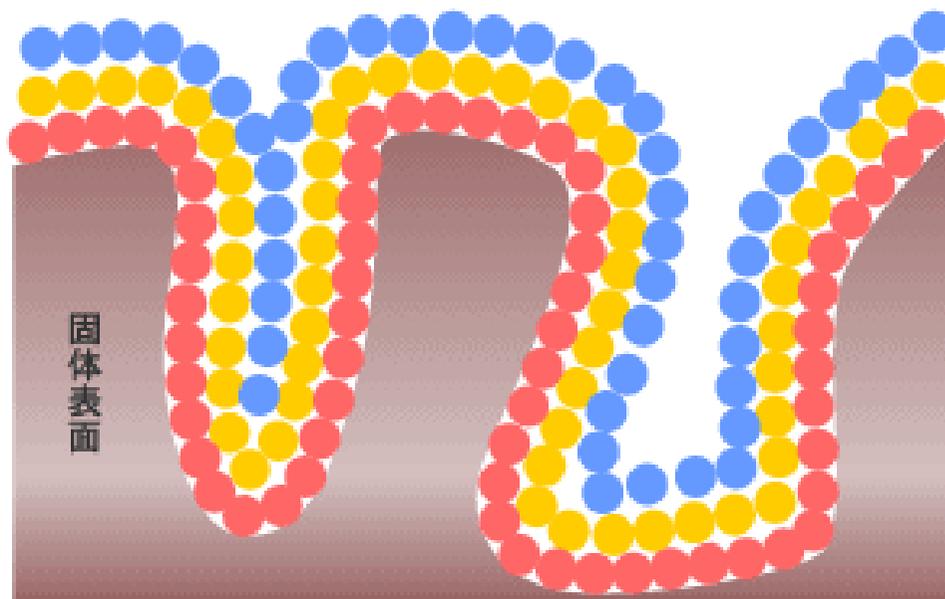
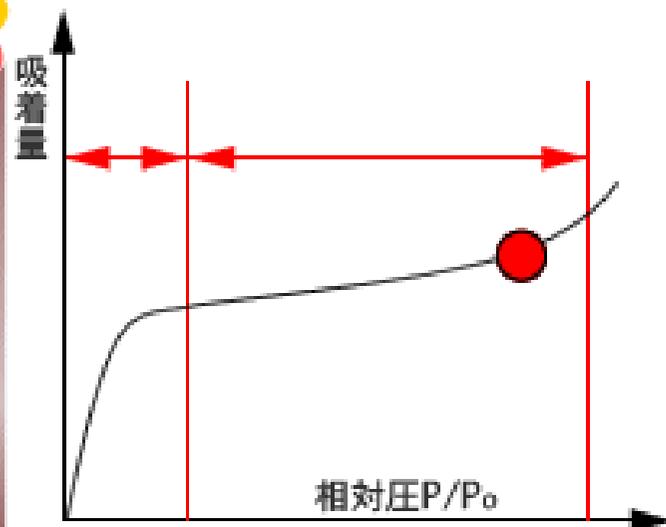
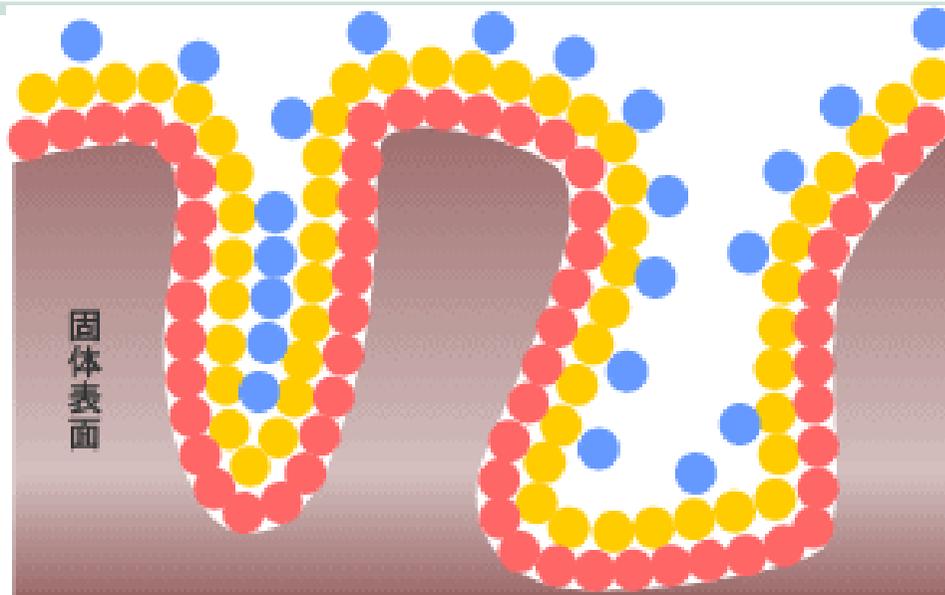
活性炭の吸着等温線

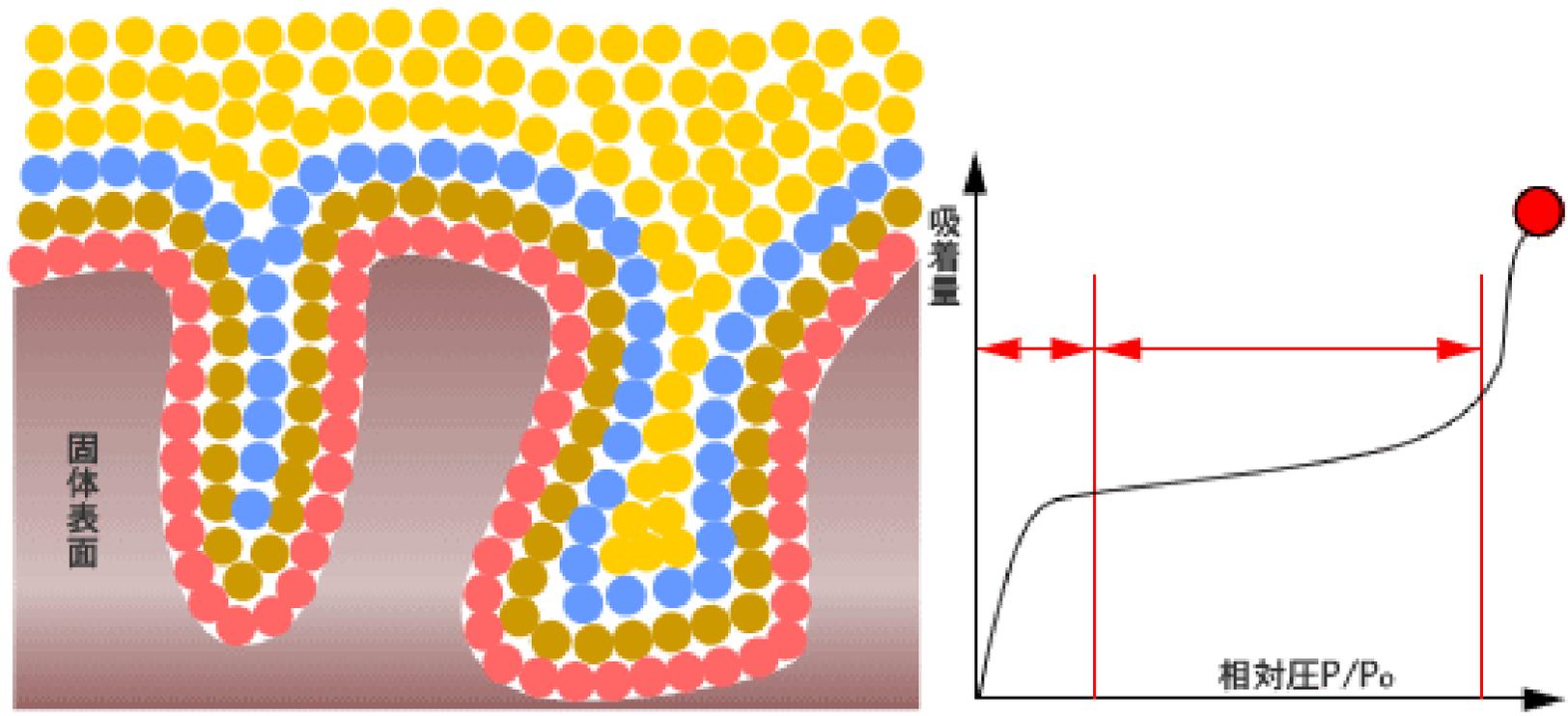
試料	比表面積 (m²/g)	細孔容積 (ml/g)		平均細孔直径	資料質量 (g)
		BET法			
		メソポア 10_3000 Å	ミクロポア <10 Å		
1 活性炭A	1050	0.56	0.36	30	0.200
2 活性炭B	1600	1.48	0.27	35	0.210

# 物理吸着



# 物理吸着





# 物理吸着

BETの式：一定温度で吸着平衡状態であるとき、  
吸着平衡圧Pと、その圧力での吸着量Vの関係

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left( \frac{C - 1}{V_m C} \right) \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

- 但し、
- $P_0$ ： 飽和蒸気圧
  - $V_m$ ： 単分子層吸着量、気体分子が固定表面で単分子層を形成した時の吸着量
  - $C$ ： 吸着熱などに関するパラメータ  $> 0$

この関係式は  $P/P_0$ ： 0.05～0.35の範囲でよく成立する

# 化学吸着

# 化学吸着

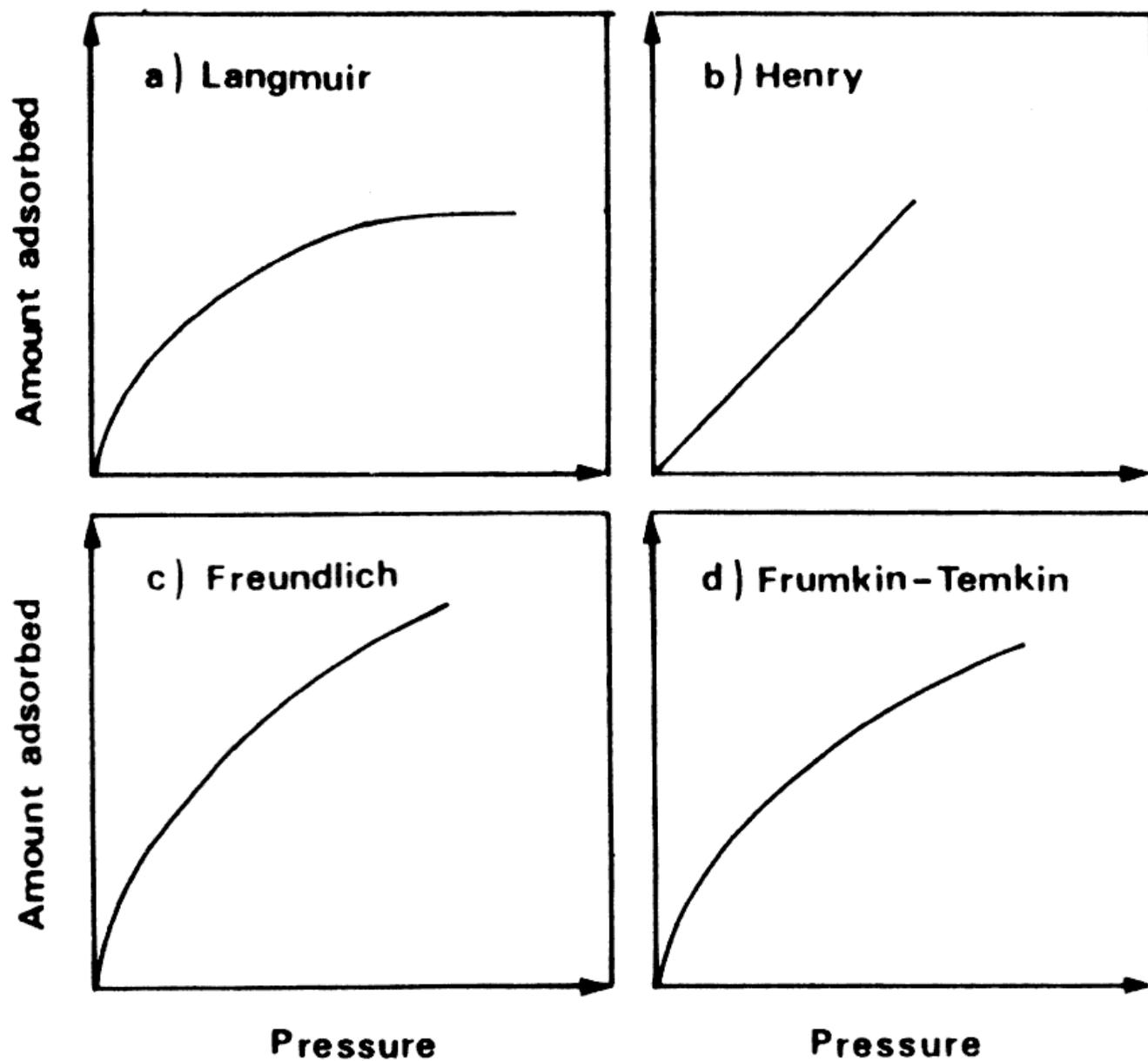
## ■ 解離吸着



## ■ 非解離吸着



# 吸着等温線



# 吸着等温式

- Langmuir

$$v = \frac{abp}{1 + ap}$$

$$v = \frac{ab\sqrt{p}}{1 + a\sqrt{p}}$$

$$\theta / (1 - \theta) = ap$$

$$\theta / (1 - \theta) = a\sqrt{p}$$

$p$ : 吸着平衡圧

$v$ : 吸着量

$b$ : 飽和吸着量

$\theta = v / b$

- Henry

$$\theta = ap$$

$\theta \ll 1$  のときに相当

- Freundlich

$$v = ap^{1/n} \quad (1 < n < 10)$$

- Frumkin-Temkin

$$v = A \ln Bp$$

# 吸着等温式

## ■ Langmuir

- ほとんどの化学吸着が該当する
- 吸着熱は吸着量に無関係であるのが理論であるが、必ずしも理論には合わない場合がある

## ■ Henry

- 直線的に吸着量が増加する式だが実際にはLangmuir型の一部とされている場合が多い

## ■ Freundlich

- 吸着熱は  $\ln v$  (吸着量) と直線関係にある
- 中間部分はLangmuir型に近いので見極めが難しい

## ■ Frumkin-Temkin

- 金属鉄上へのアンモニアや窒素吸着で提出された特殊なケース
- 吸着熱は吸着量とともに直線的に減少する

# 化学吸着

## Langmuir式 (理論式)

$$\frac{d\theta}{dt} = k_f(1-\theta)C_A - k_b\theta \quad (1)$$

$k_f$ ,  $k_b$ , 吸着および脱着反応速度定数

$$\theta = q/q_m \quad (2)$$

$q_m$ , 飽和吸着量

平衡状態において  $dq/dt = 0$  なので

$$q = q_m\theta = q_m \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad (3)$$

$K_A$ , 吸着定数

# 化学吸着

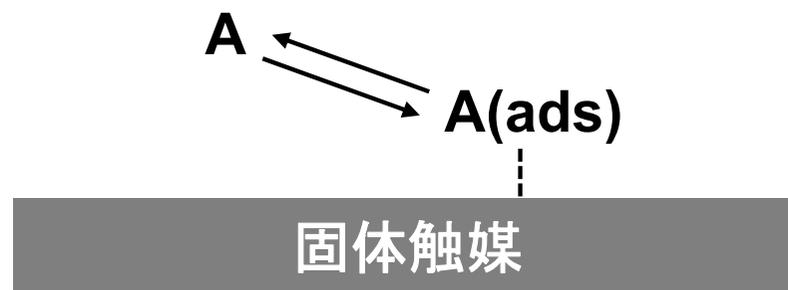
## ・Freundlich式(実験式)

$$q = kC_A^n \quad (4)$$

$k$ ,  $n$ , フロインドリッヒ定数;  $C_A$ , 吸着質の平衡濃度  
(※吸着質(adsorbate): 吸着される物質のこと)

# 触媒表面への吸着の重要性: 物理吸着と化学吸着

固体触媒表面での反応が進行するためには, 基質が触媒表面に化学吸着・活性化されることが大前提.

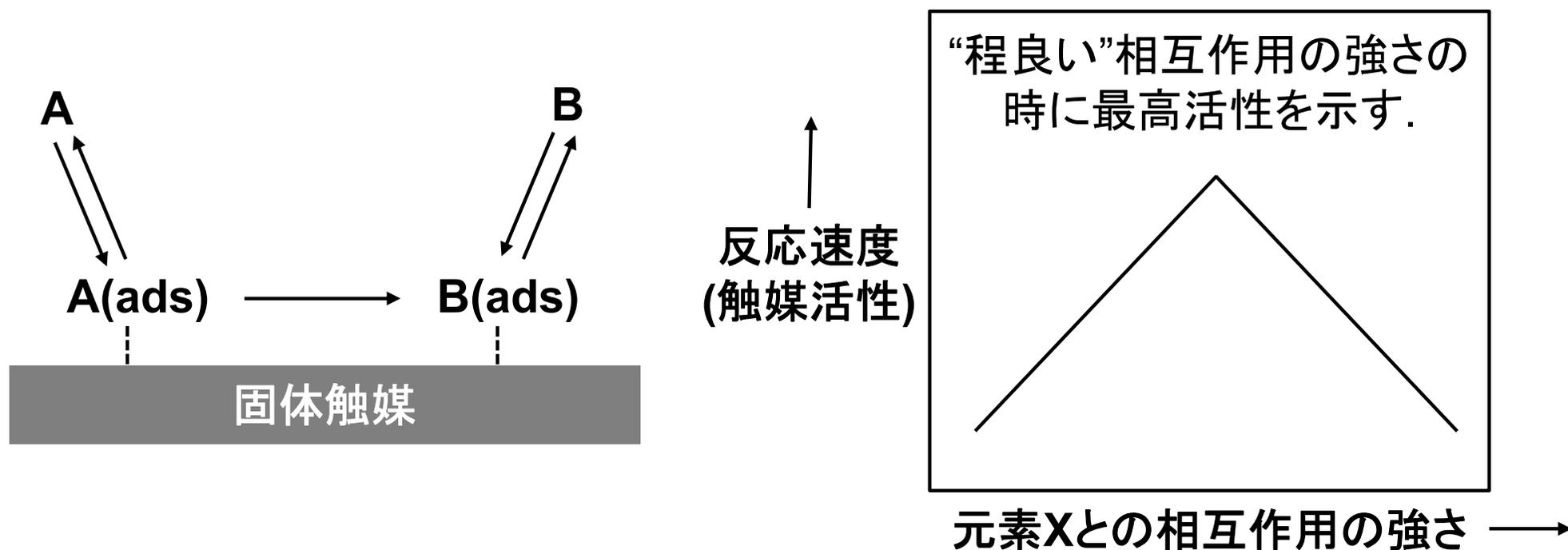


	物理吸着(Physisorption)	化学吸着(Chemisorption)
吸着の強さ	弱い ( $\Delta H_{\text{ads}} = < -10 \text{ kcal mol}^{-1}$ )	強い ( $\Delta H_{\text{ads}} = -10 \sim 100 \text{ kcal mol}^{-1}$ )
駆動力	van der Waals力	化学結合
吸着の形式	単層吸着, 多層吸着	単層吸着
可逆性	可逆	可逆, 不可逆

# 触媒表面への吸着の重要性: 火山型活性序列

固体触媒反応が進行するためには, 基質が触媒表面に化学吸着・活性化されることが大前提.

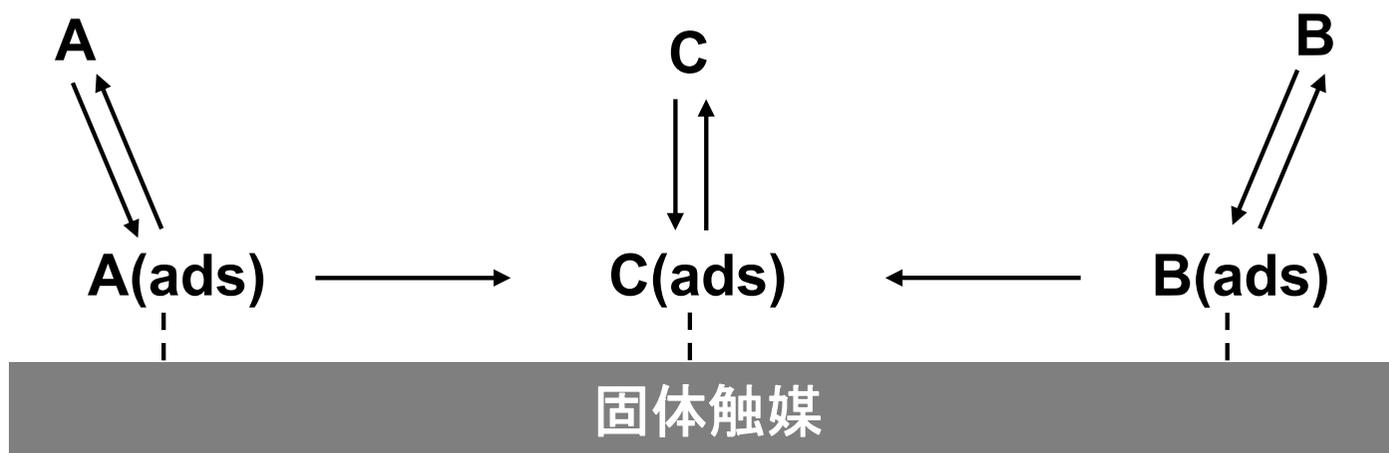
1. 基質の吸着について: 弱すぎると反応が起こらない.
  2. 生成物の脱着について: 強すぎると次の反応が起こらない(=被毒).
- 往々にして, 火山型活性序列(Volcano plot)になる.



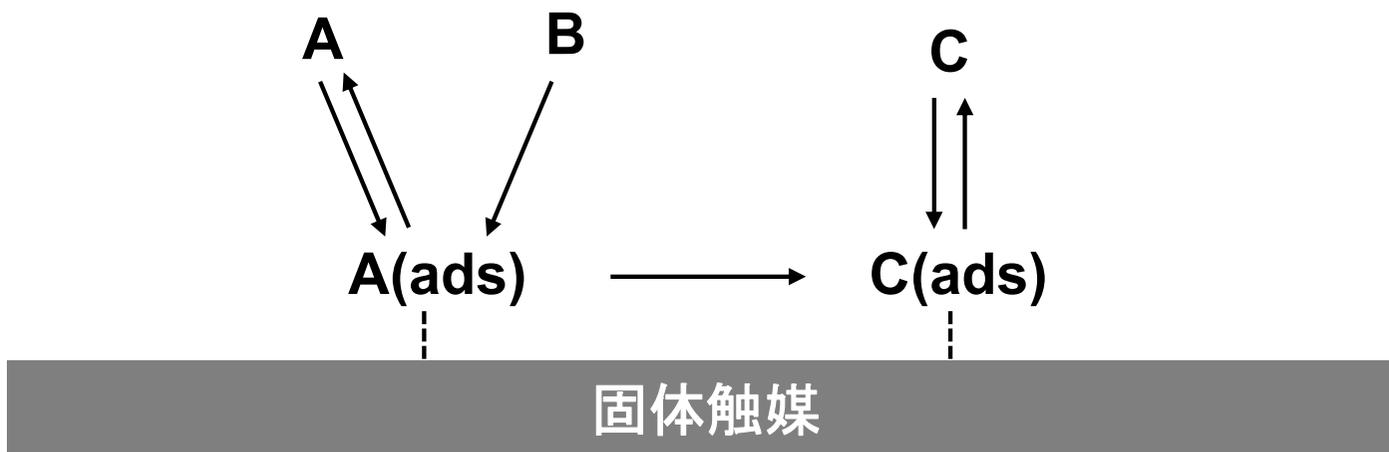
# 吸着を考慮した分子間反応のメカニズム: L-H機構とE-R機構

基質Aと基質Bとの反応(分子間反応)は, おおよそ以下の2つの機構で説明される.

1. Langmuir-Hinshelwood機構: AもBも触媒上に吸着・活性化される.



2. Eley-Rideal機構: 触媒上に吸着・活性化されたAにBが衝突して反応が進む.

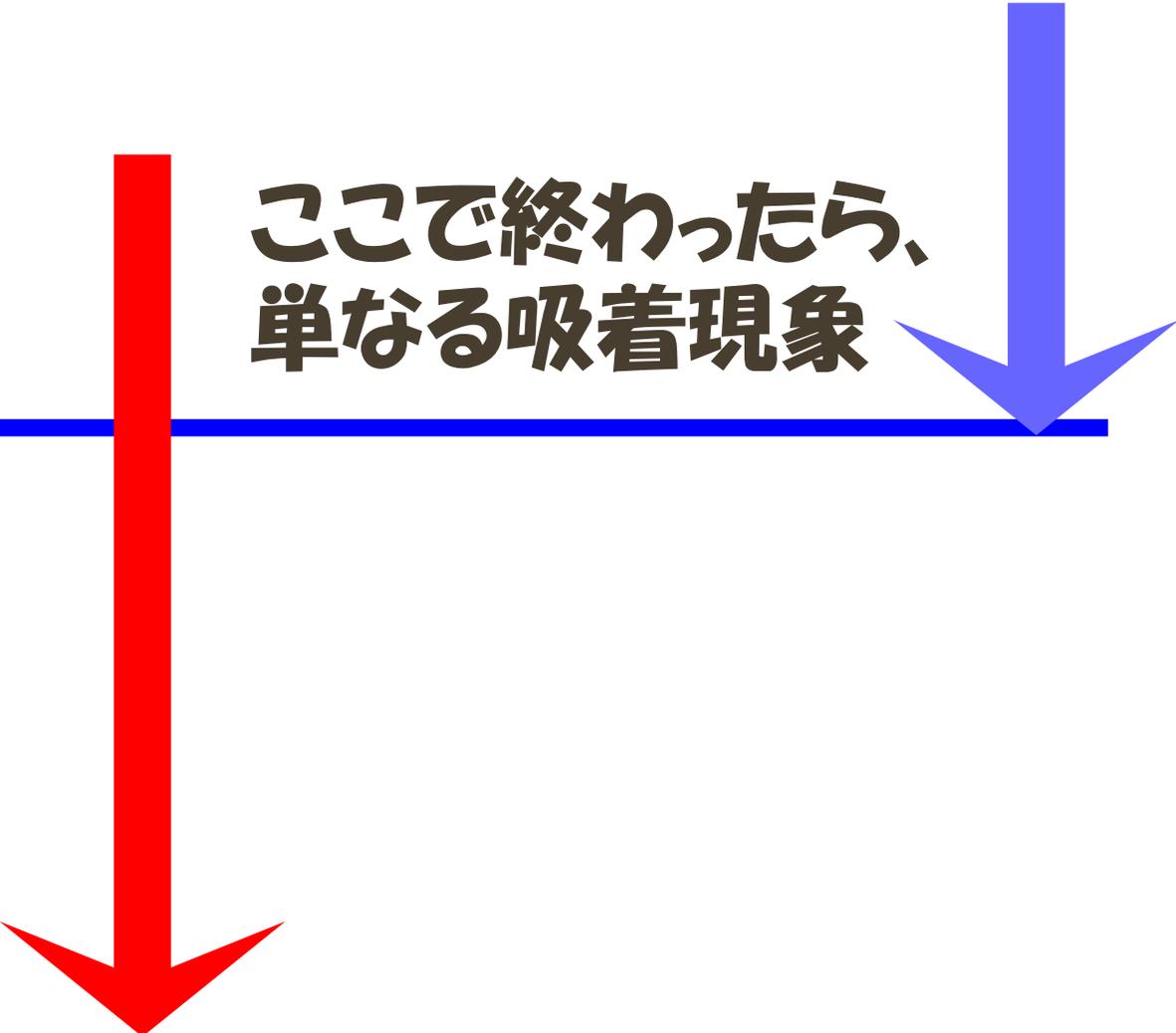


# 吸着から表面反応へ

# 触媒反応

- 物理吸着
- 化学吸着
- 表面反応
- 脱離

ここで終わったら、  
単なる吸着現象

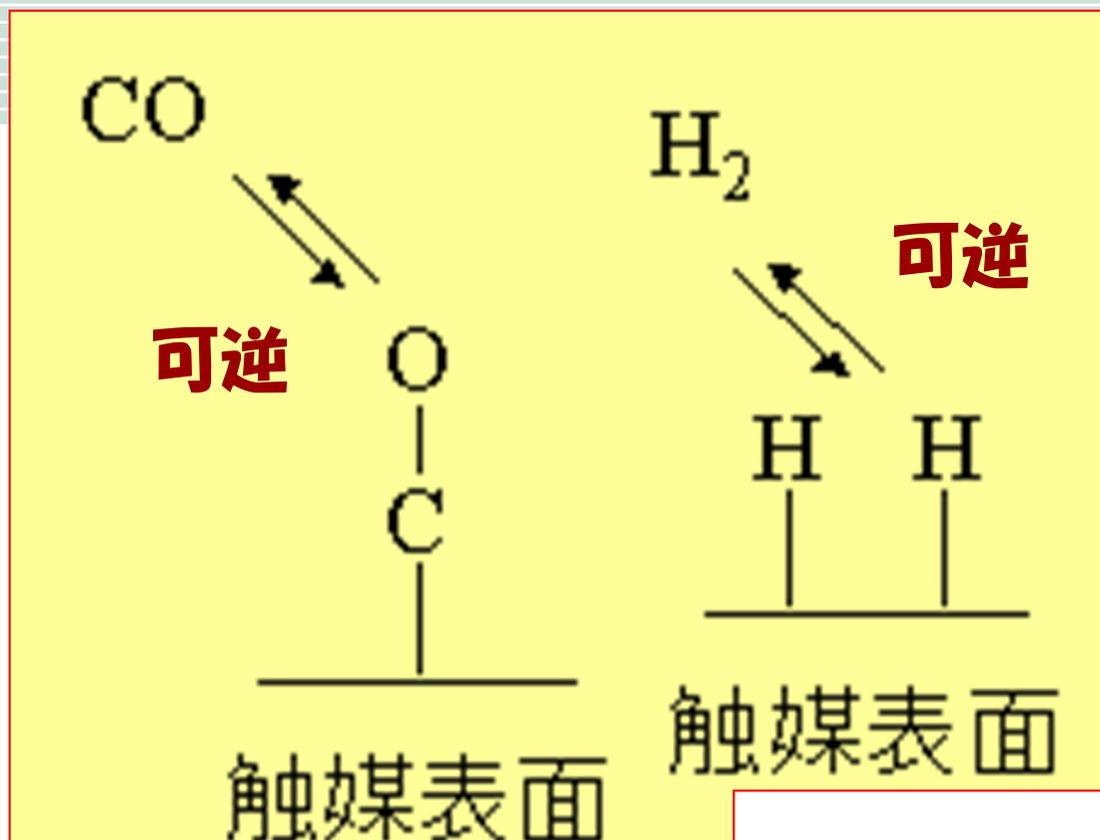


# 例：メタノール合成反応

- 合成ガスからメタノールを合成する反応



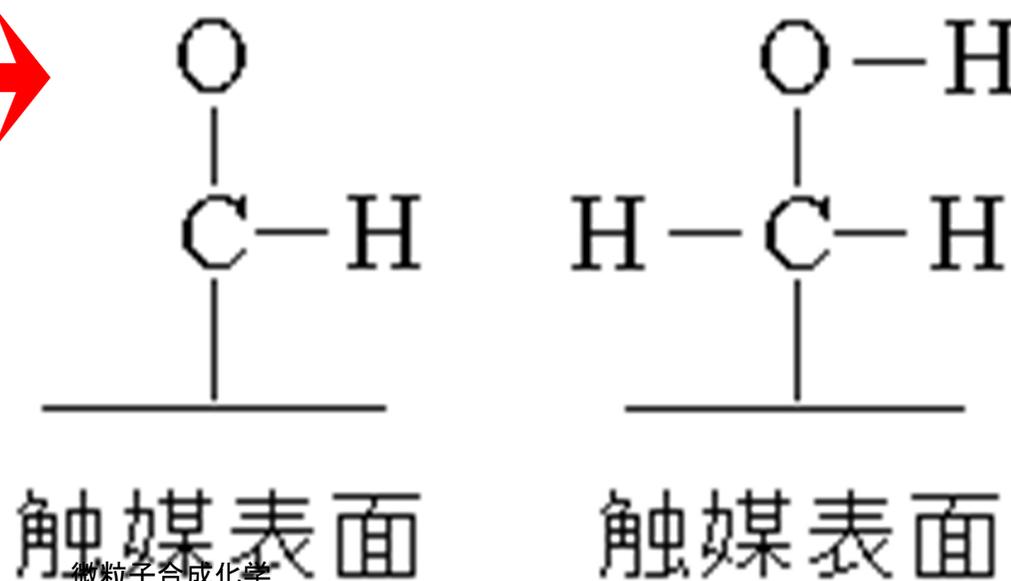
ポイントはC=O間の非解離。H-H間の解離



物理吸着  
→ 化学吸着

**CH<sub>3</sub>OH**

不可逆  
表面反应



# 表面反応

- **不可逆過程が多い**
  - 逆反応が圧倒的に不利な場合
- **表面反応が律速段階になる場合が多い**
  - 表面反応にも多くの段階がある
  - どこが律速段階か、は、アレニウスプロットで知ることができる

# 例：メタノール合成

- 合成ガスからメタノールを合成する反応



**CO**ガス→**CO**(化学吸着)

**H<sub>2</sub>**ガス→ **H<sub>2</sub>**(化学吸着)→**2H**(解離吸着)

**CO**(吸着)+**H**→**CHO**(吸着) <律速段階>

**CHO**(吸着)+**H**→**CH<sub>2</sub>O**(吸着)

**CH<sub>2</sub>O**(吸着)+**H**→**CH<sub>3</sub>O**(吸着)

**CH<sub>3</sub>O**(吸着)+**H**→ **CH<sub>3</sub>OH**(吸着)

**CH<sub>3</sub>OH**(吸着)→(脱離)**CH<sub>3</sub>OH**

# 活性化エネルギー

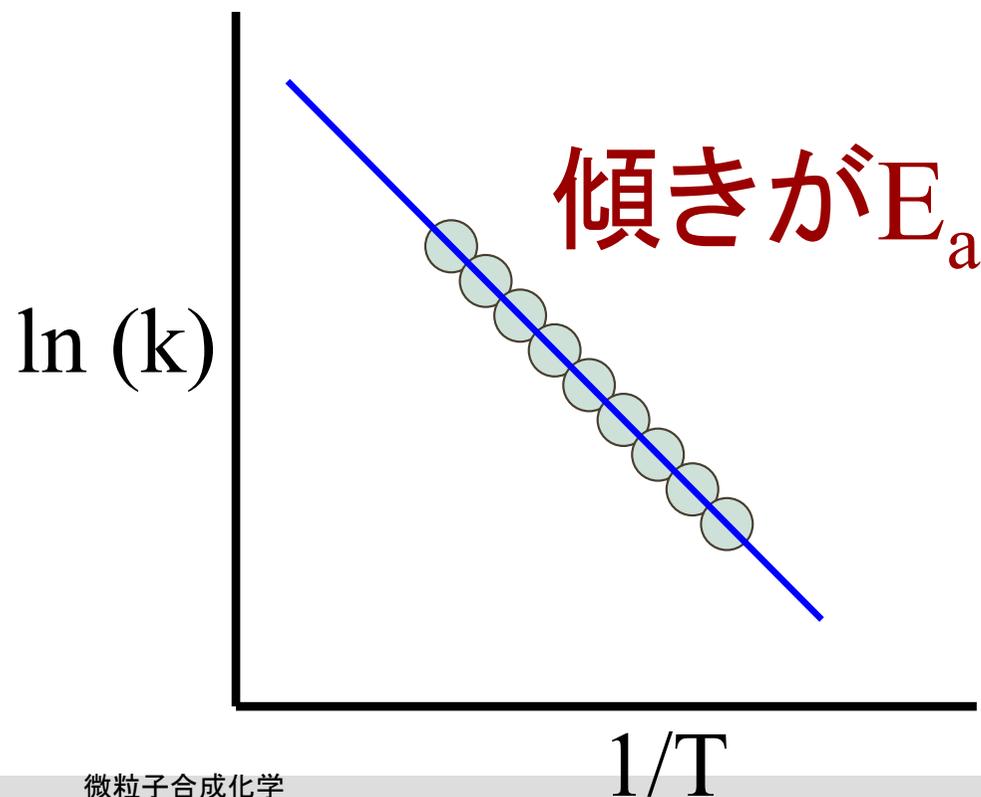
- **アレニウスの式**  
**反応速度定数  $k$**

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

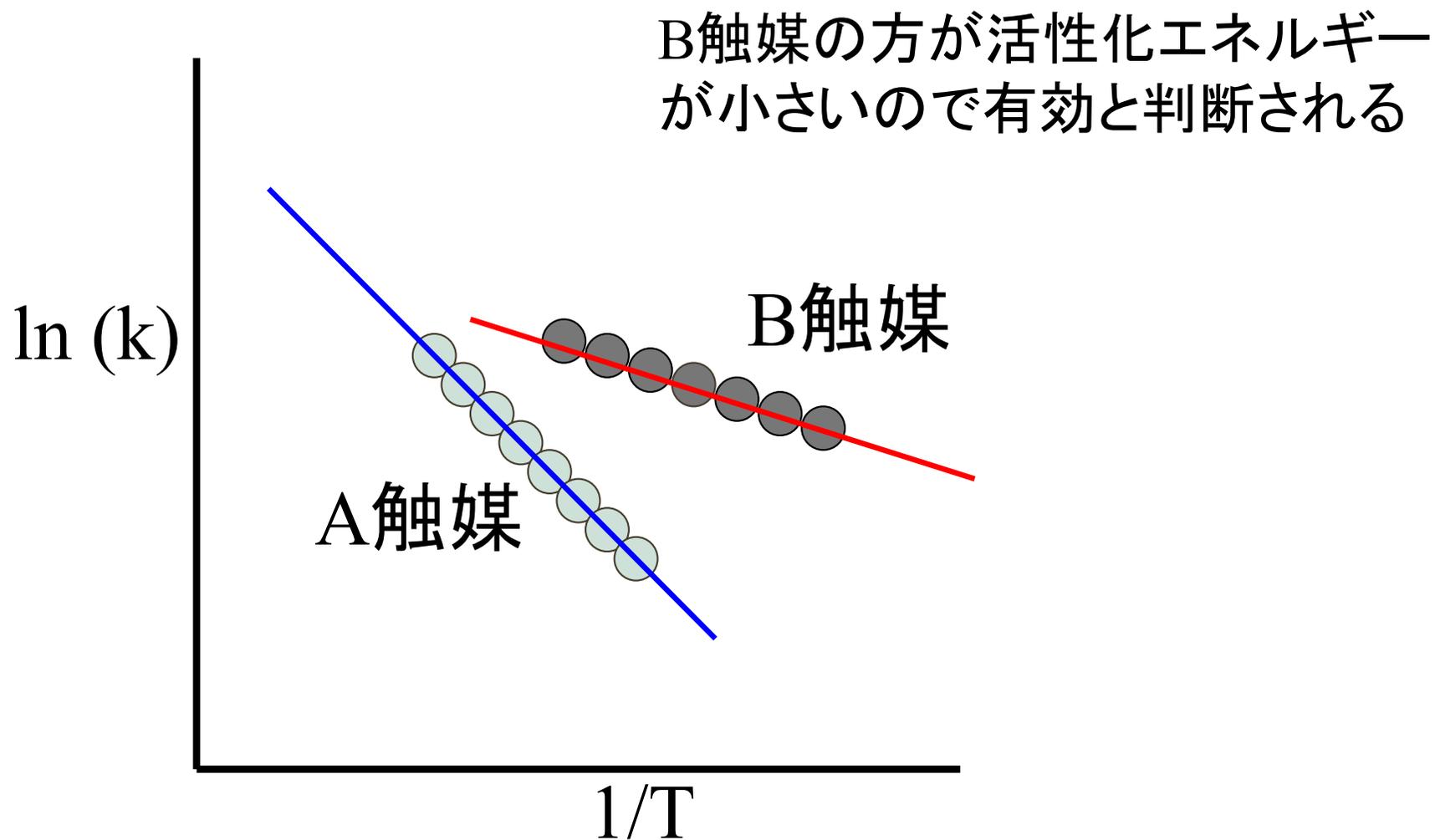
- ここで、 $A$  は頻度因子、 $E$  は活性化エネルギーである。この式は異なる温度での速度定数がわかれば、活性化エネルギーを求めることを示している。
- アレニウスの式は、ボルツマン分布の式と同じ形をしていることが重要である。活性化エネルギーは、反応が起きる途中の、中間体になるためのエネルギーであるが、その中間体の存在する割合が、反応速度を支配していると言っていることを示している。
- 反応速度の解析は、様々な物質が共存するような反応において、反応のメカニズムを解明する上で、重要となる

# 見かけの活性化エネルギー

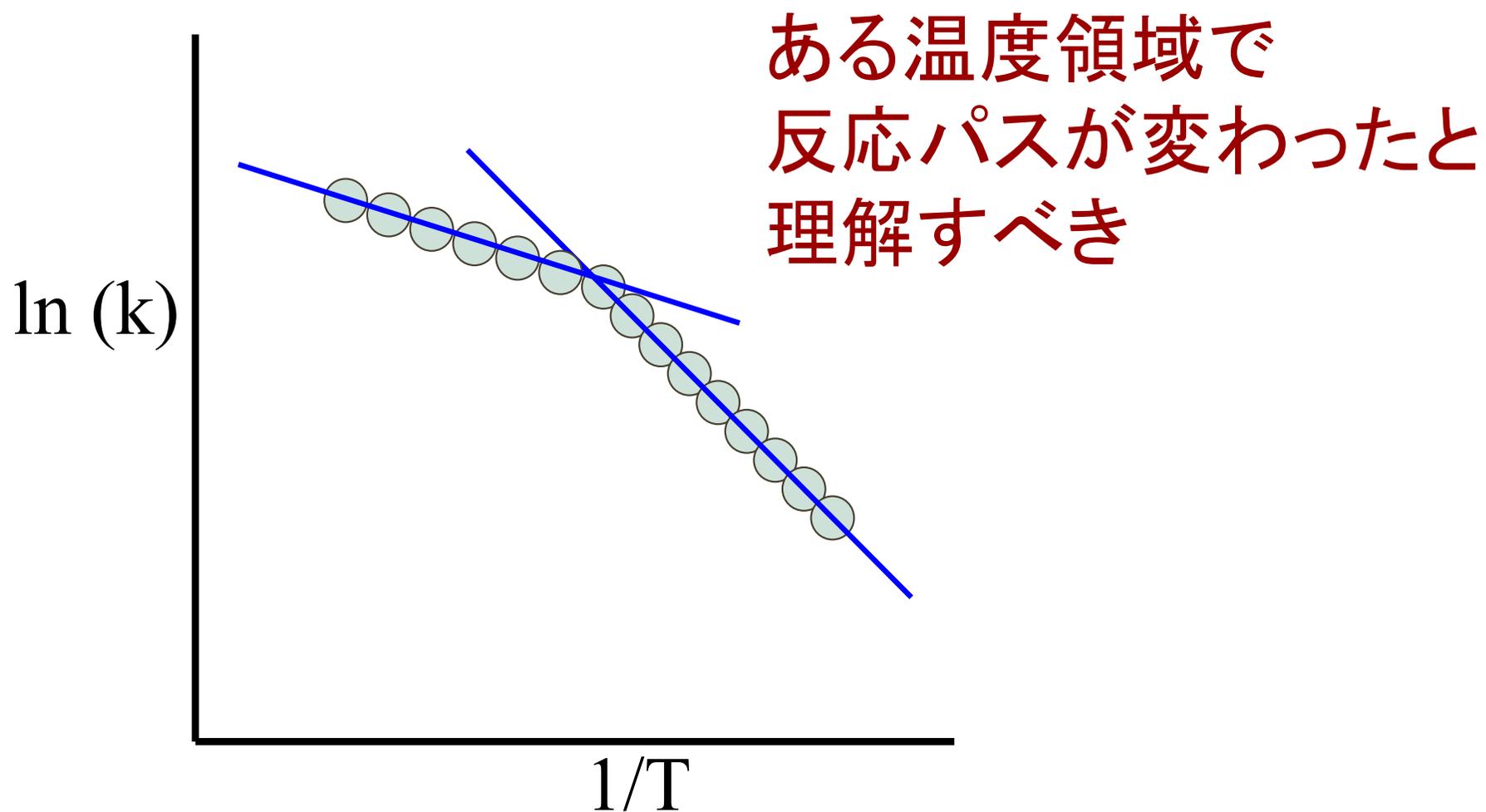
- 実験データから、 $\ln(k)$ =y軸、と $1/T$ =x軸のプロットをすると、傾きが $E_a$ =活性化エネルギーとなる



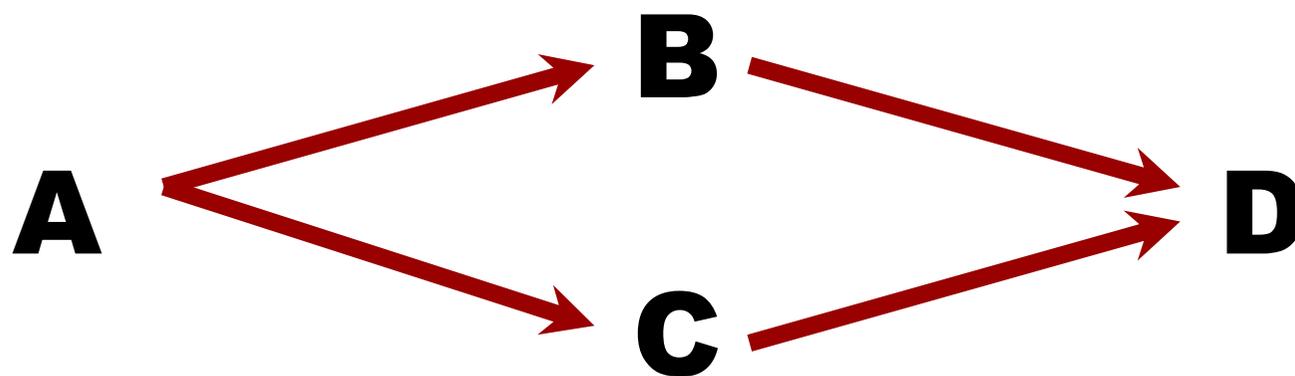
# 触媒の働き



# 活性化エネルギーが変わる？



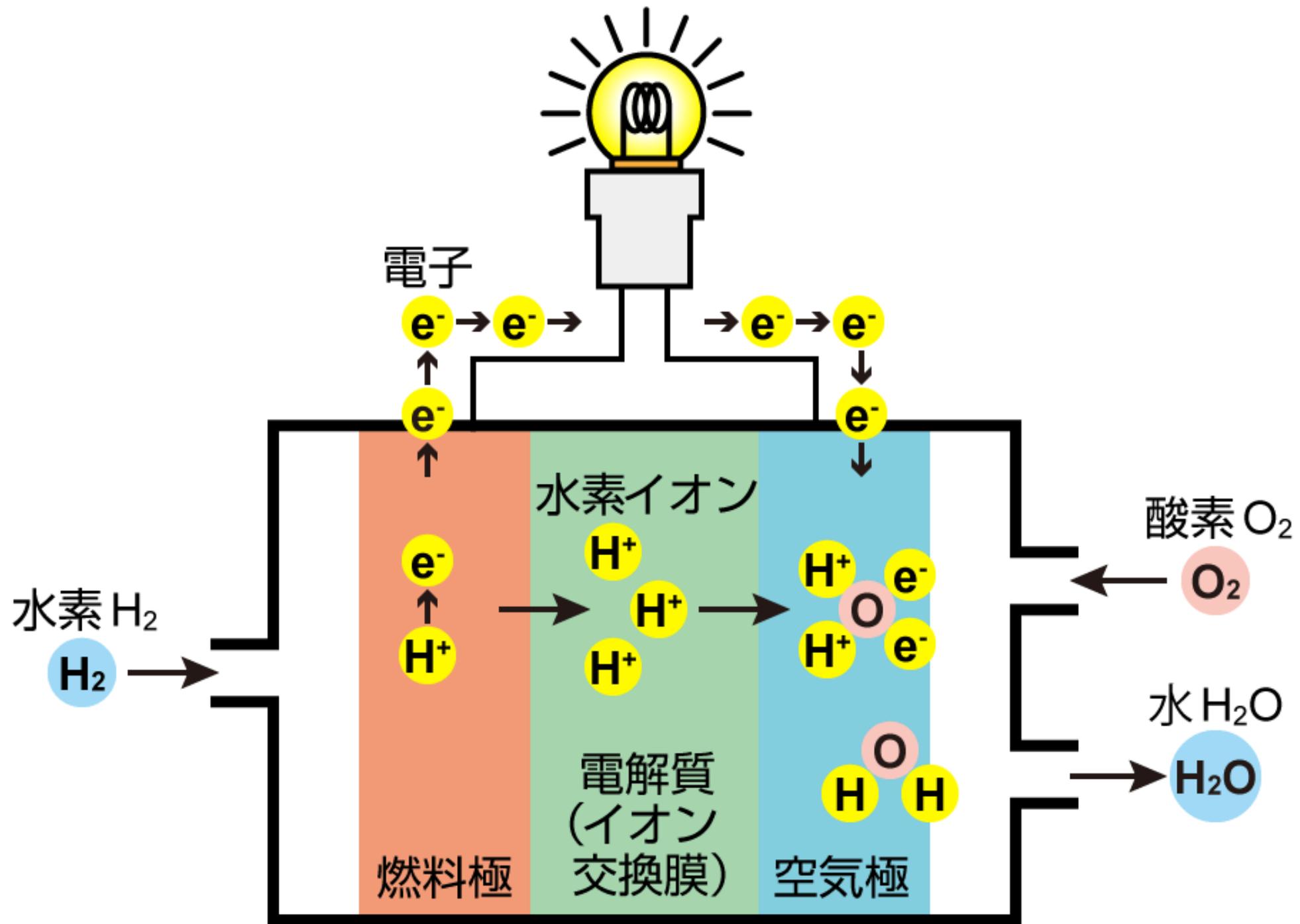
# 反応のパス



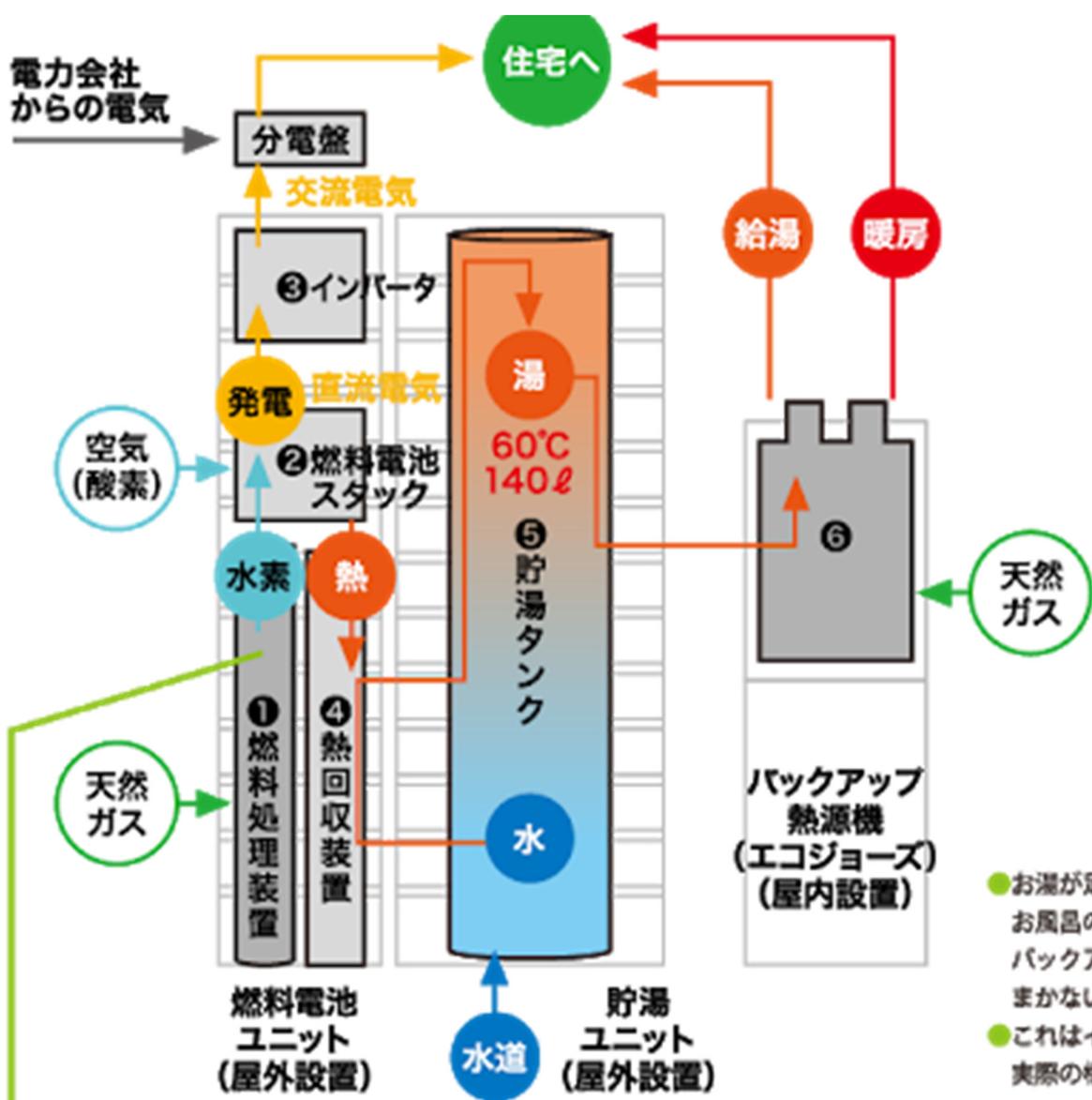
律速段階が変わると活性化エネルギーは変わる

# 触媒は 社会に貢献する

## 燃料電池の仕組み

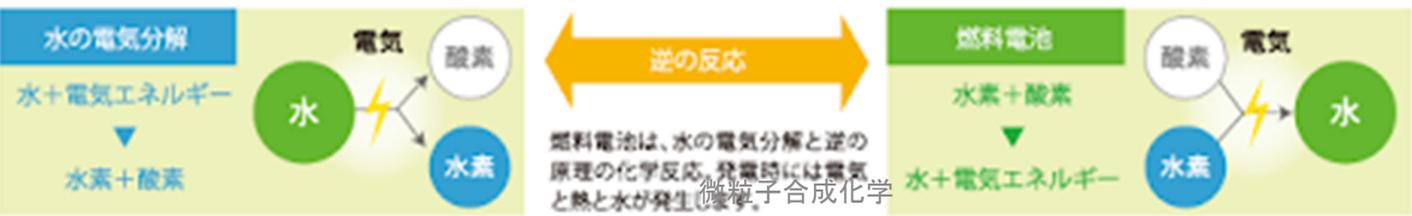


# 家庭用燃料電池 エネファーム



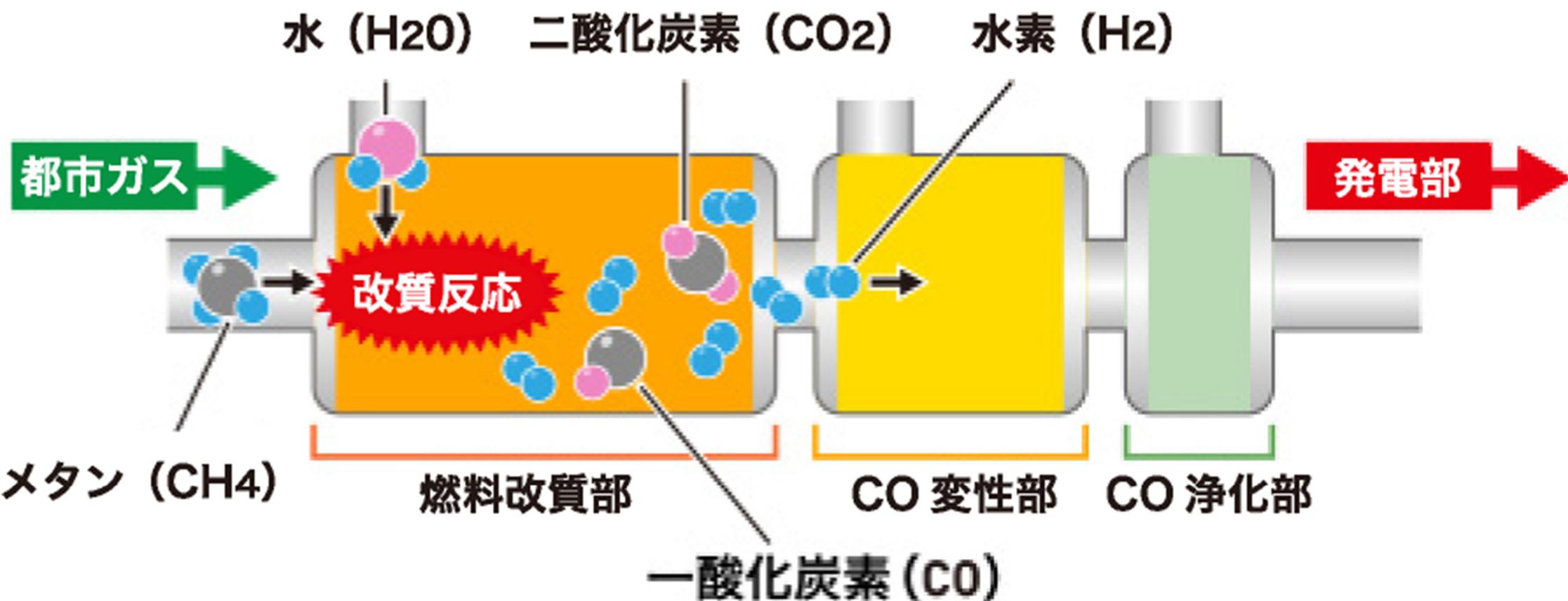
- お湯が足りなくなったときやお風呂の追いだき・暖房はバックアップ熱源機でまかないます。
- これはイメージ図です。実際の構造とは異なります。

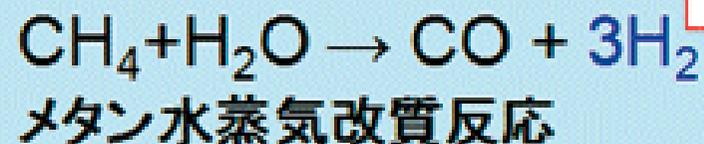
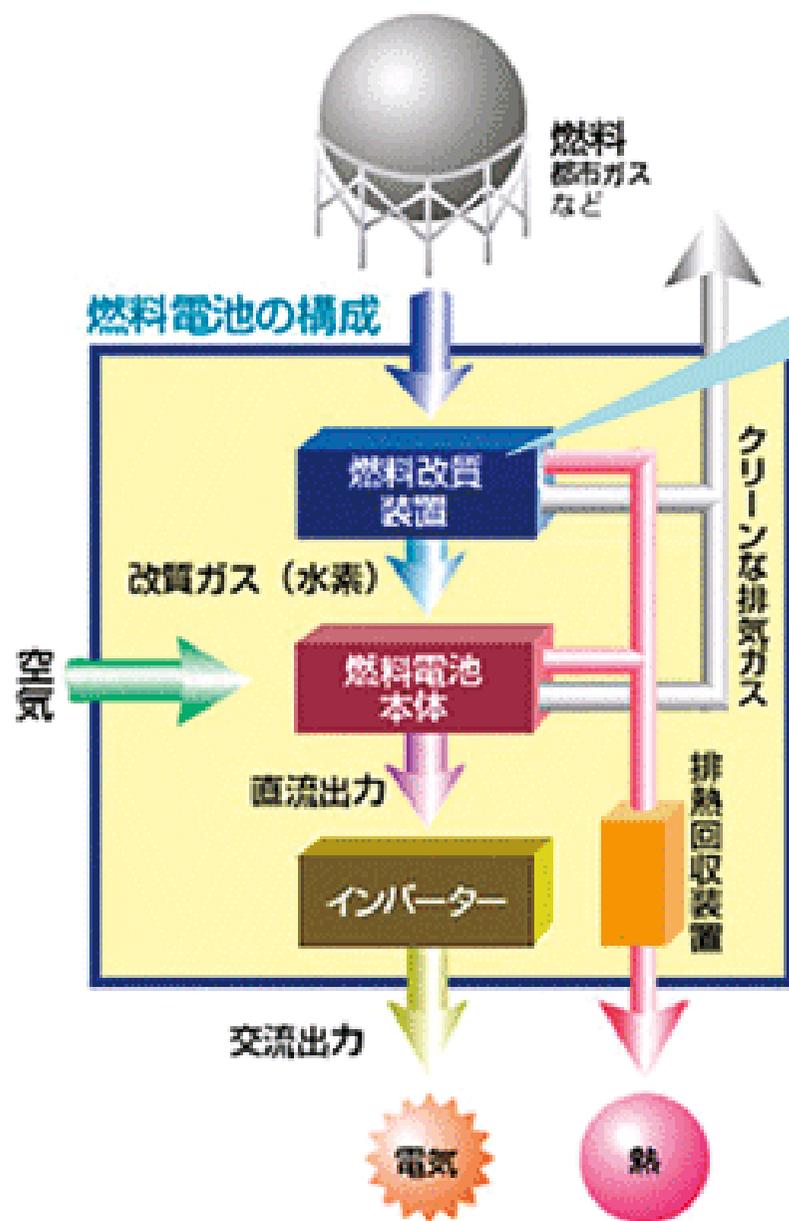
● エネファームで発電する仕組み



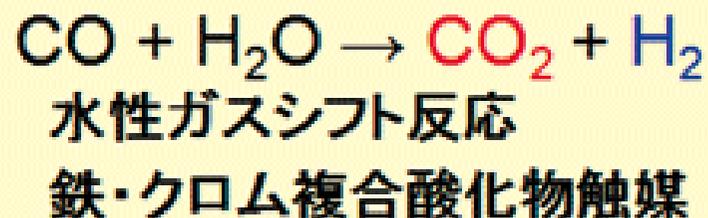
家庭用燃料電池  
エネファーム内での  
触媒反応

# 1. 燃料改質部でメタンに水を加え改質反応





800~900°C



≈ 500°C

CO &lt; 5%



≈ 200°C

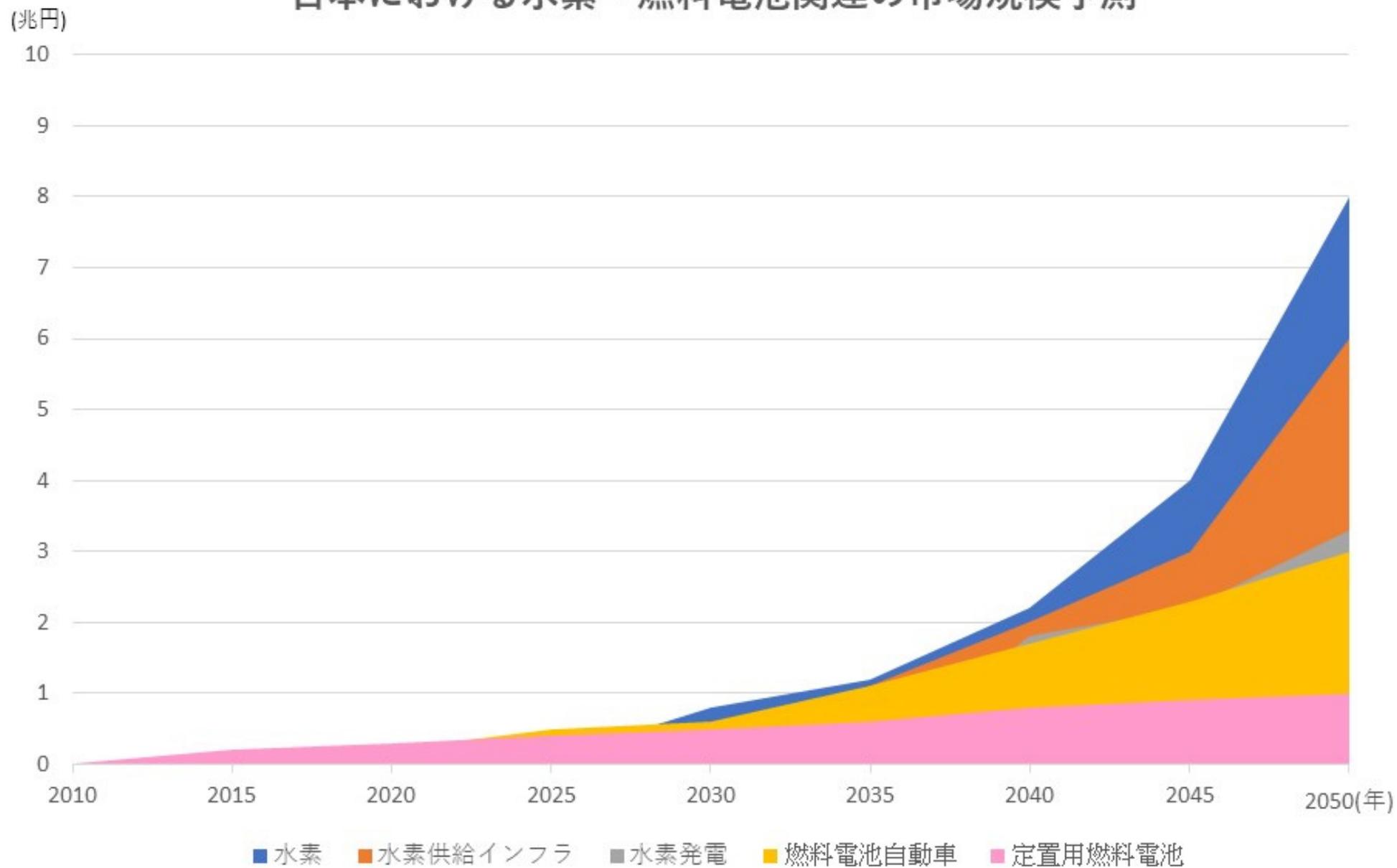
CO &lt; 20 ppm

燃料電池

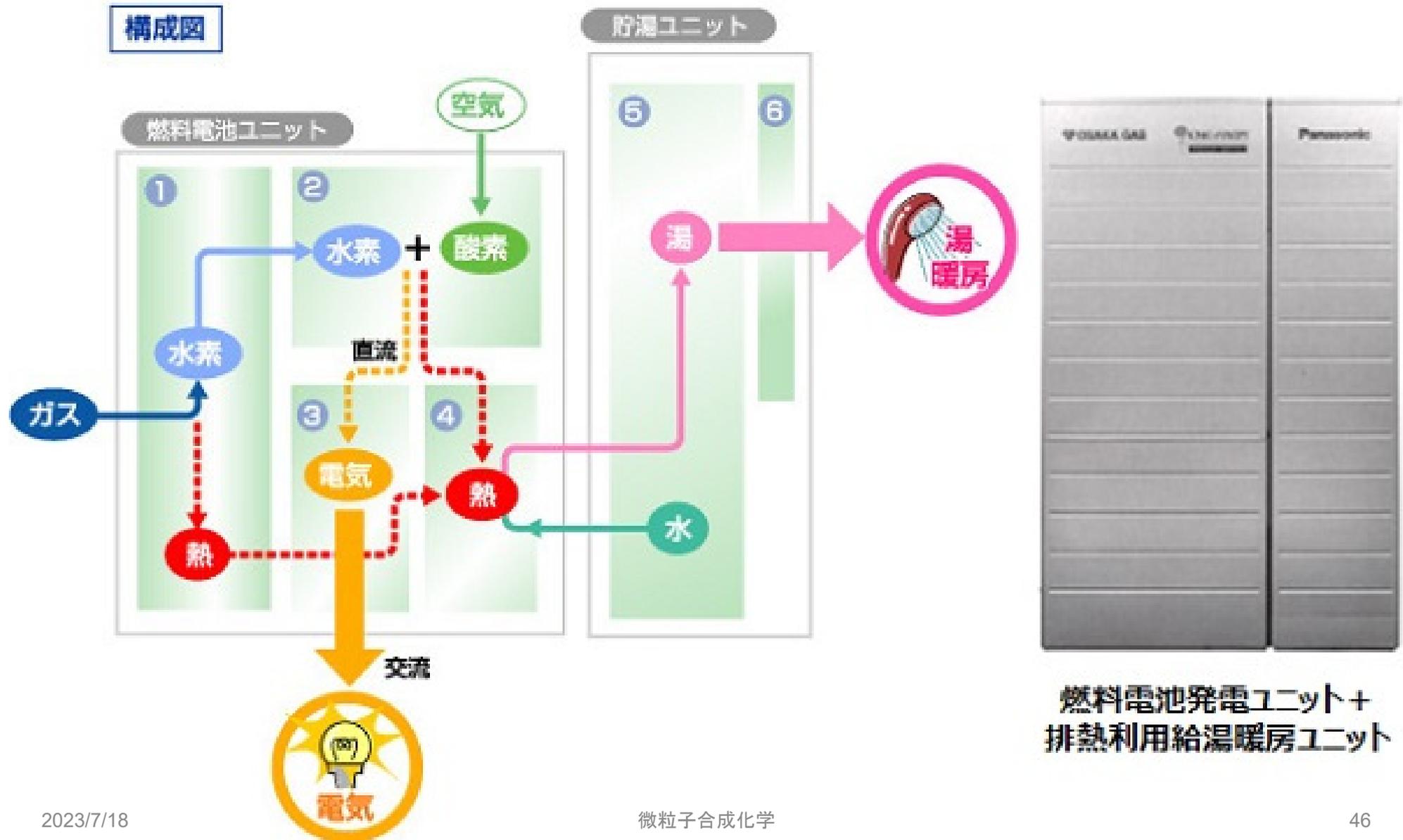
≈ 80°C

	固体高分子形 (PEFC)	りん酸形 (PAFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)
原料	都市ガス、LPG等	都市ガス、LPG等	都市ガス、 LPG、 石炭等	都市ガス、LPG等
作動気体	水素	水素	水素、一酸化 炭素	水素、一酸化炭素
電解質	陽イオン交換膜	りん酸	炭酸リチウム 炭酸カリウム	安定化ジルコニア
作動温度	常温～約90℃	約200℃	約650℃	約700～1000℃
発電出力 発電効率 [LHV]	～50kW (35～40%)	～1000kW (35～42%)	1～10万kW (45～ 60%)	1～10万kW (45～65%)
開発状況	実用化	実用化	研究段階	実用化
用途と段階	家庭用、小型業務用、自動車用、 携帯用、導入普及段階	業務用、工業用、 導入普及段階	工業用、 分散電源用実 証段階 (1MWプラ ント開発)	家庭用、工業用、 分散電源用 導入普及段階 (数kWモジュール開発)

## 日本における水素・燃料電池関連の市場規模予測



# 家庭用燃料電池 エネファーム



# 家庭用燃料電池 エネファーム

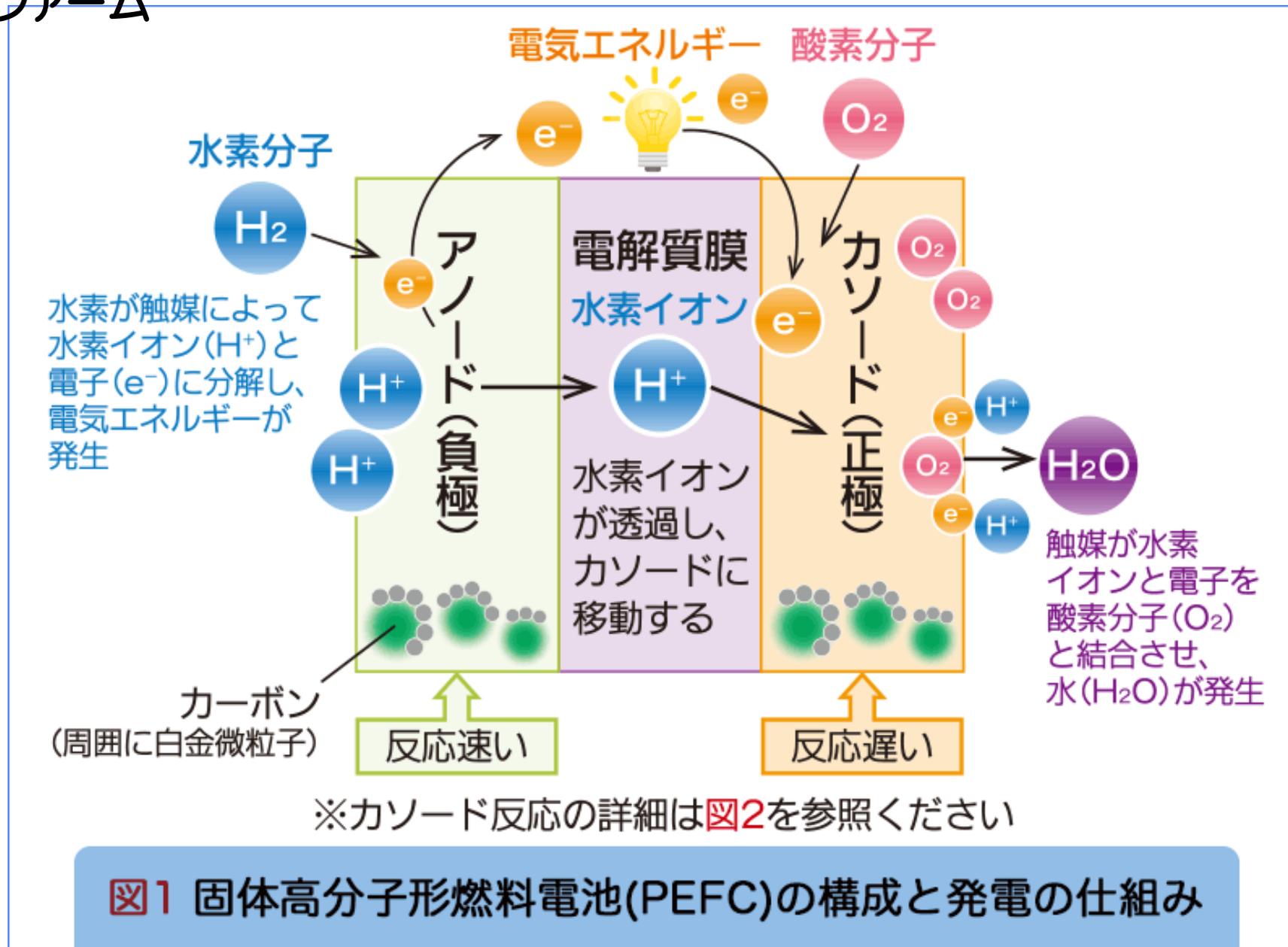
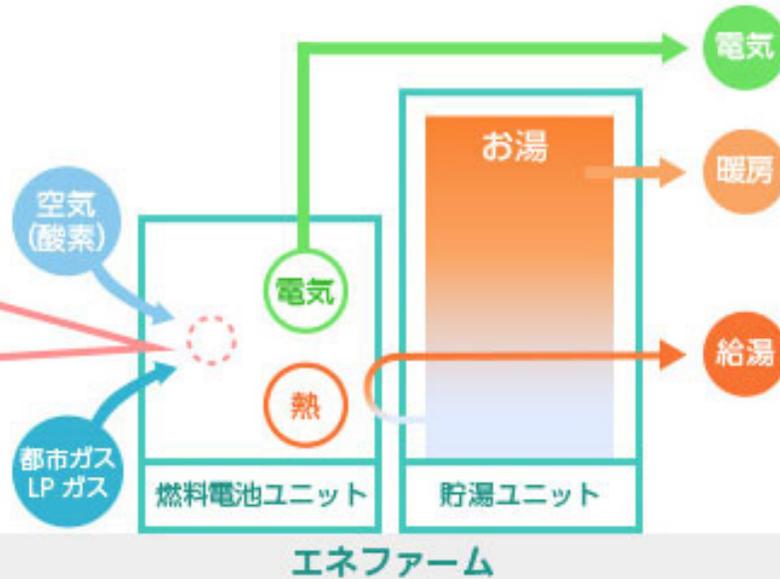
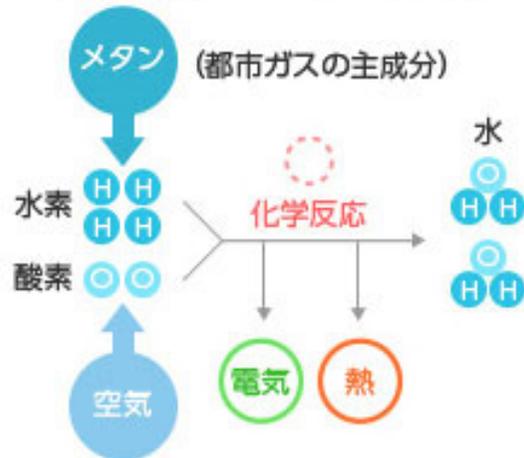


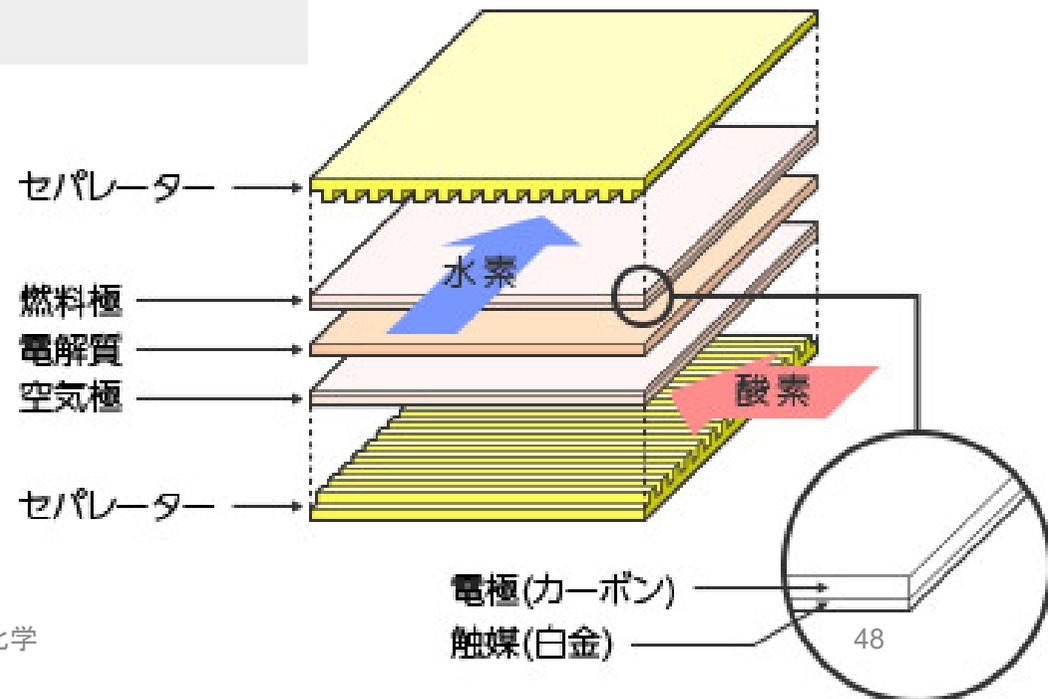
図1 固体高分子形燃料電池(PEFC)の構成と発電の仕組み

## 燃料電池の化学反応

「水の電気分解」と逆の原理です。

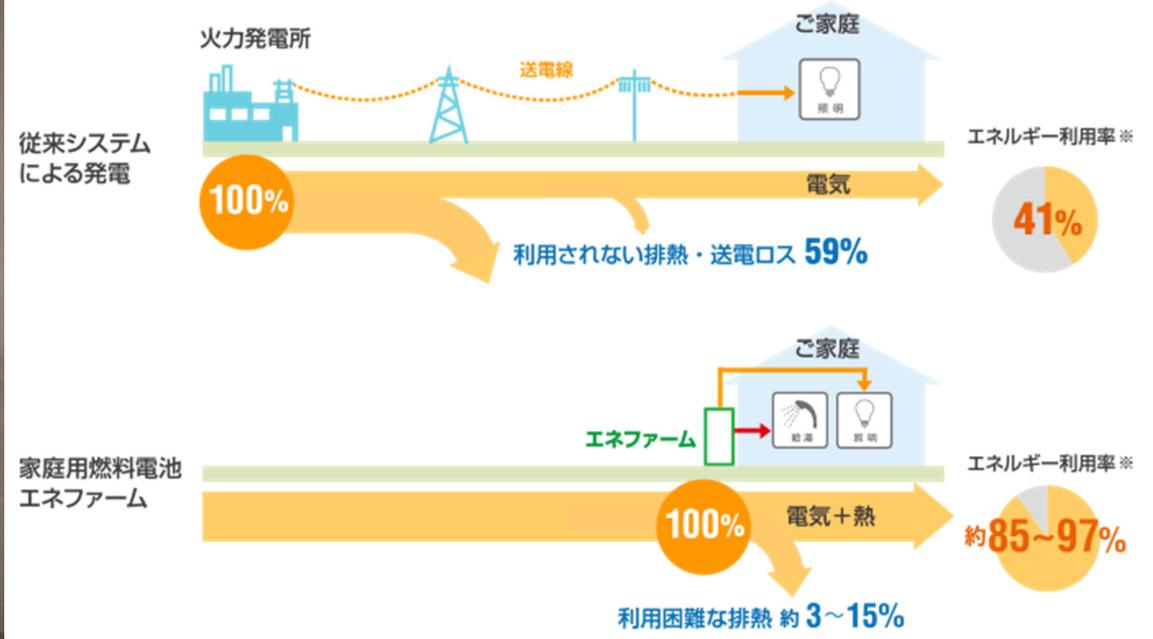
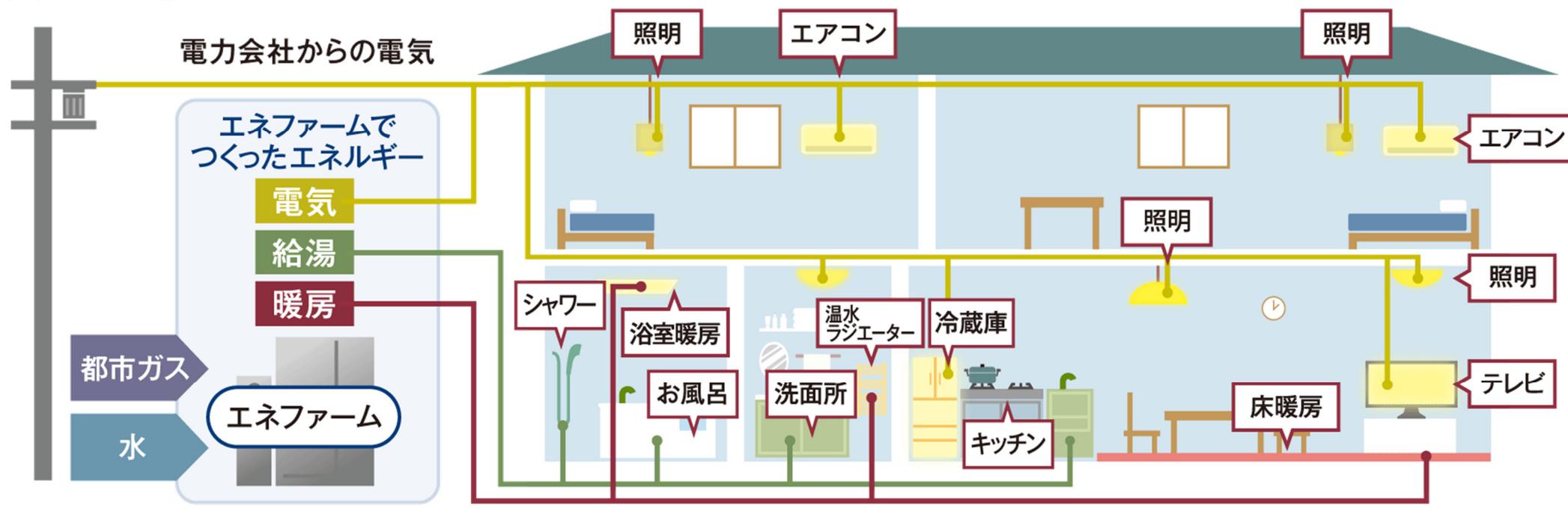


## 家庭用燃料電池 エネファーム



# 家庭用燃料電池 エネファーム

エネファームのある住宅イメージ



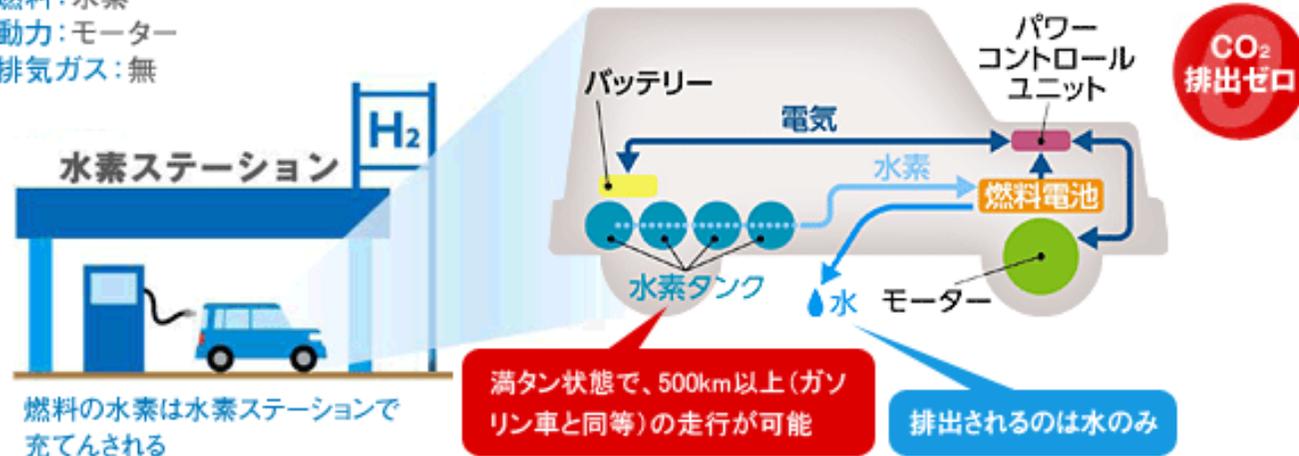
※ LHV (高位発熱量: 燃料を燃焼させた時に生成する水蒸気の凝縮潜熱を発熱量に含めない発熱量) 基準。  
 エネファーム製造メーカー公表値より。  
 エネファームの数値は、機種によって異なります。

# 燃料電池自動車



## 燃料電池自動車 (FCV)

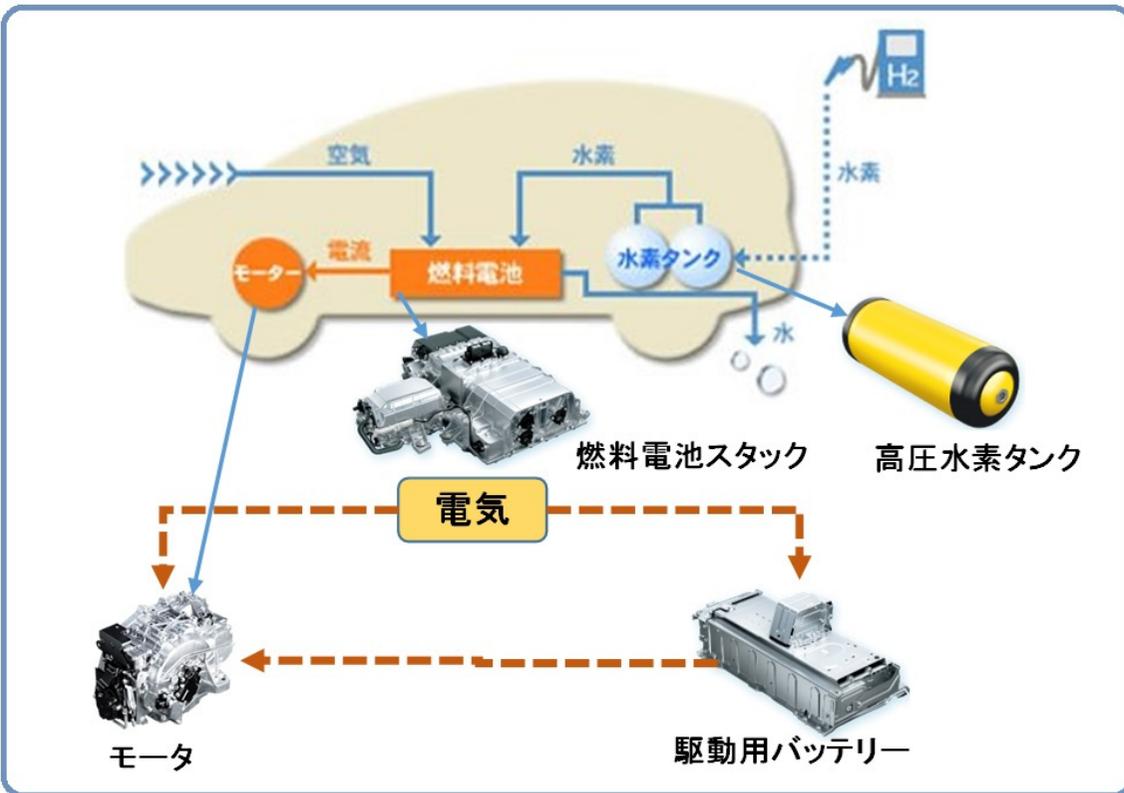
燃料: 水素  
 動力: モーター  
 排気ガス: 無



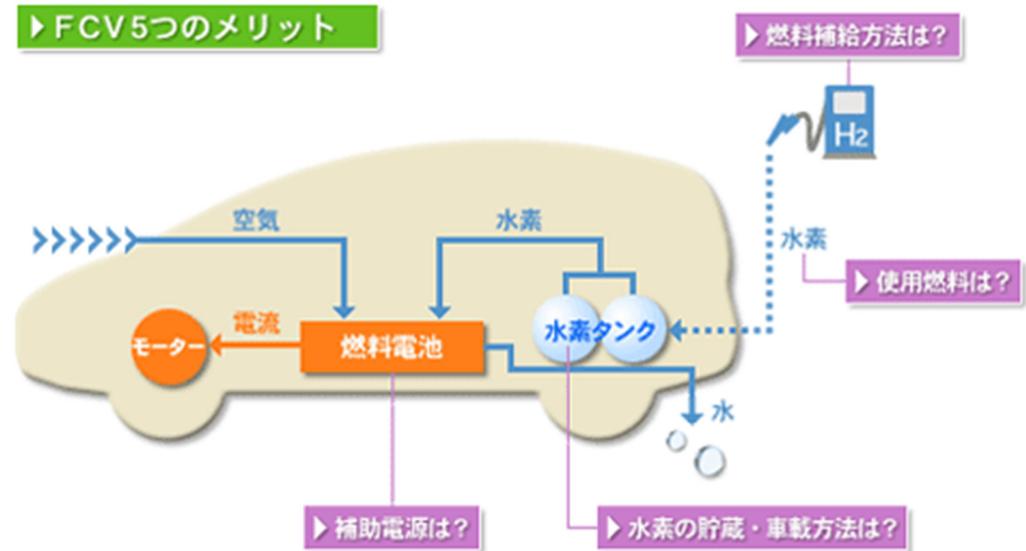
燃料の水素は水素ステーションで  
 充てんされる

満タン状態で、500km以上 (ガソリン車と同等) の走行が可能

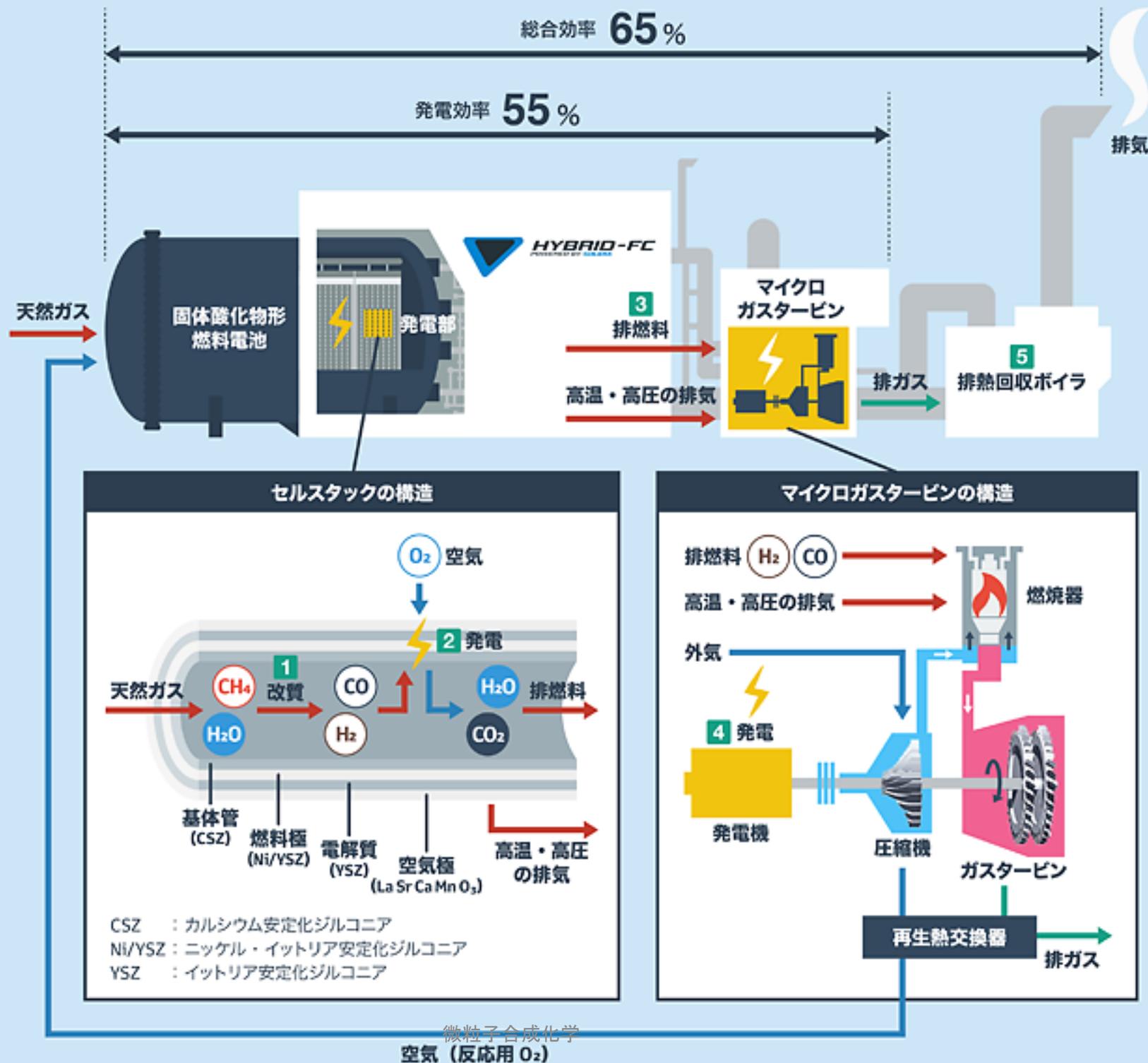
排出されるのは水のみ

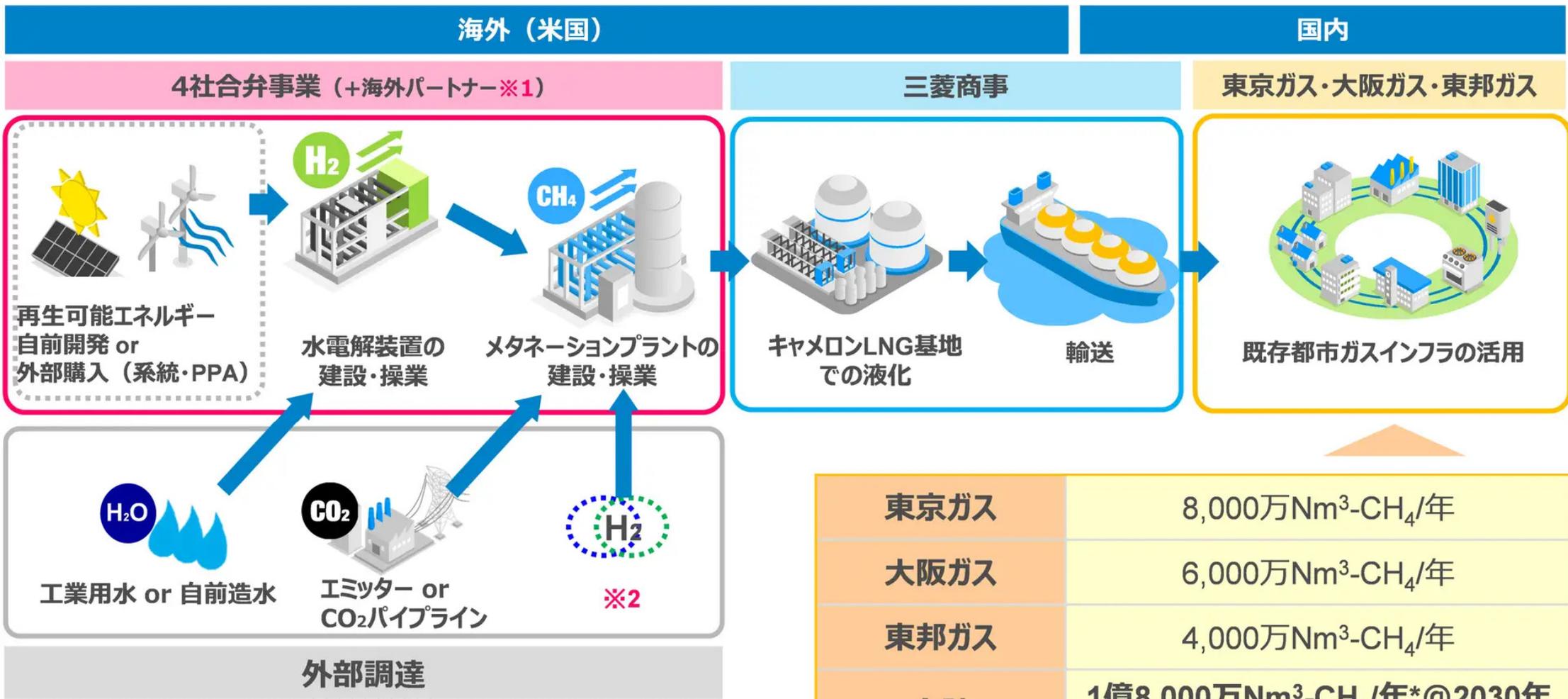


### ▶FCV5つのメリット



# 大規模な 燃料電池発電

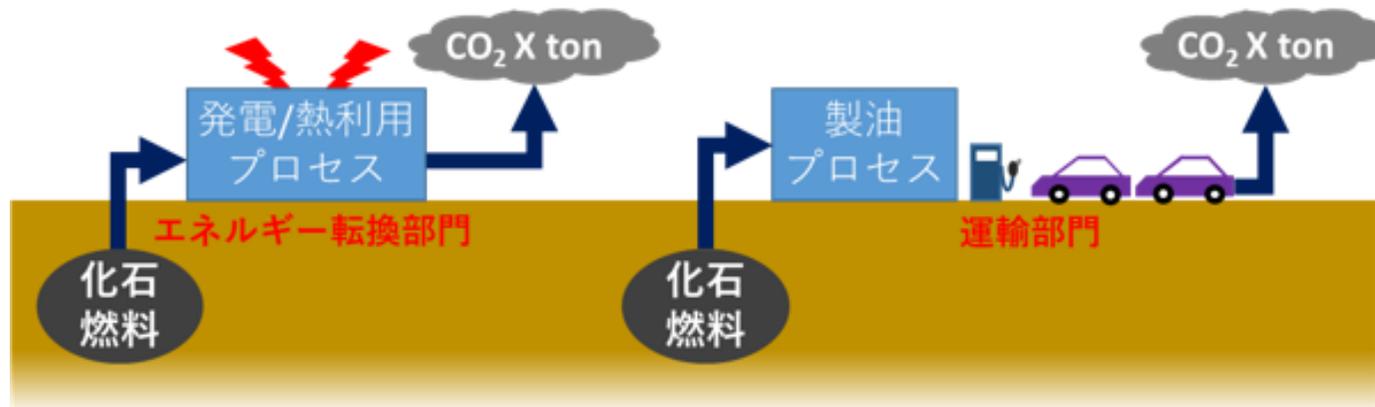




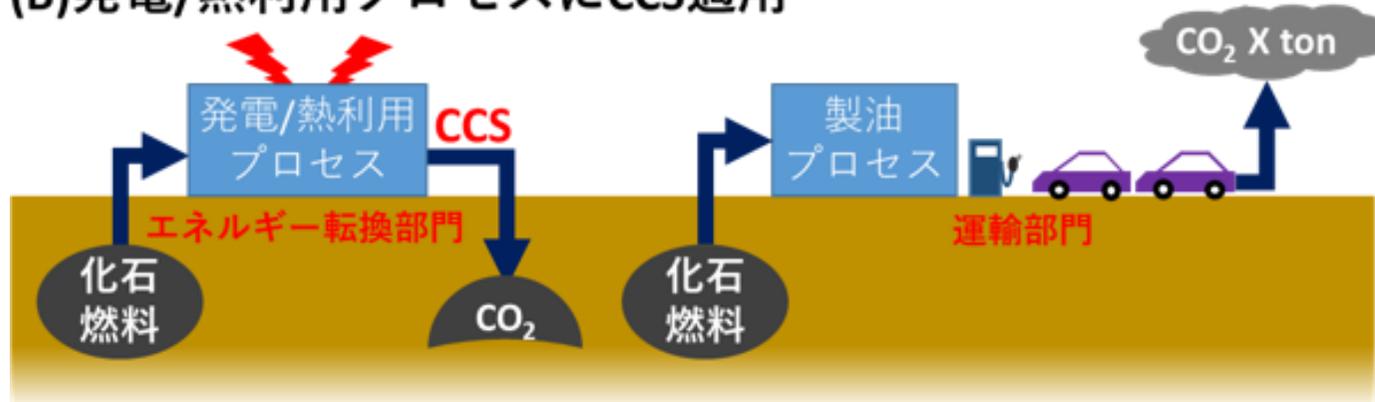
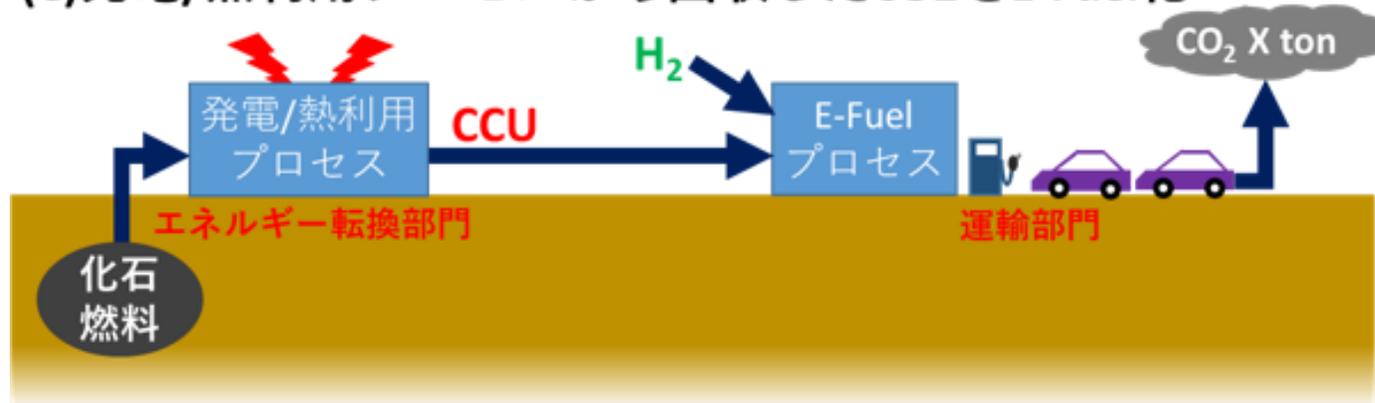
※1 必要に応じて海外パートナーの招聘も検討  
 ※2 水素の外部調達も検討 (特に立上げ期はブルー・グリーンとも対象)

\*東京ガス、大阪ガス、東邦ガスの都市ガス需要合計 (足元の実績値) の1%に相当

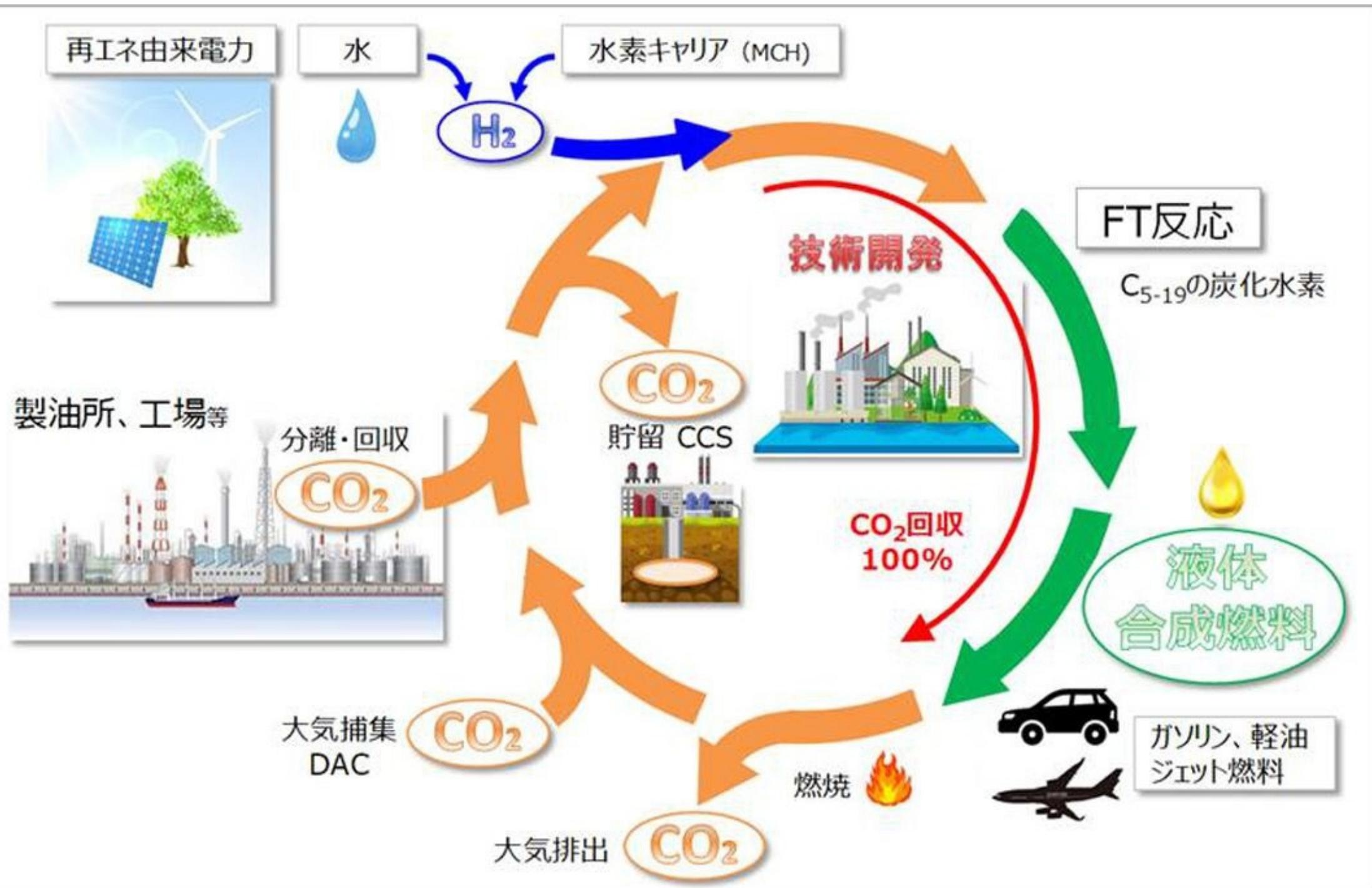
## (A) 発電/熱利用プロセスと製油プロセス



## (B) 発電/熱利用プロセスにCCS適用

(C) 発電/熱利用プロセスから回収したCO<sub>2</sub>をE-Fuel化

# e-fuel

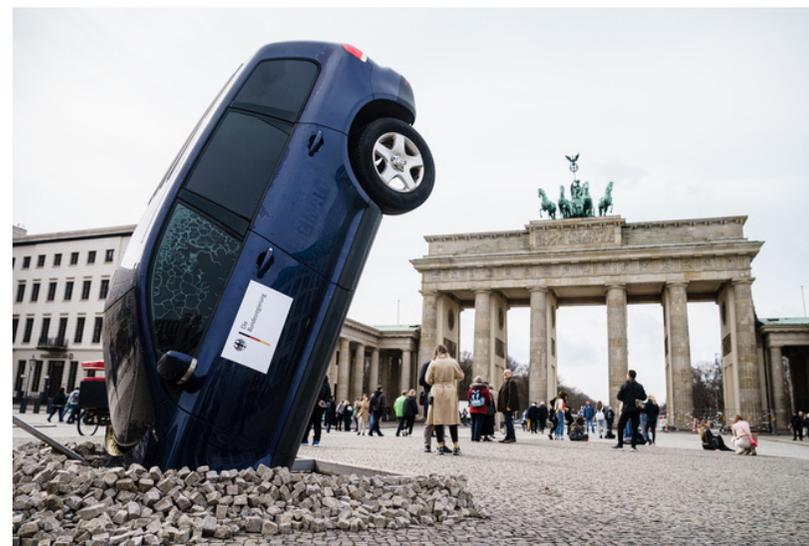


# e-fuel

## EU容認で関心高まる合成燃料 (e-fuel) の可能性

欧州連合 (EU) は2023年3月28日のエネルギー相会議で、エンジン車の新車販売を2035年から禁止するとしていた方針を転換し、「合成燃料」の使用を条件に販売継続を認めることで合意した。合成燃料とは、工場や発電所などから排出された二酸化炭素と、水素から作られる液体燃料である。特に再生可能エネルギー由来の水素で作った合成燃料はe-fuel (イーフェューエル) と呼ばれる。

合成燃料は製造技術やコストなどで課題を抱える。だが途上国を含めた世界の自動車の脱炭素化は、EVや燃料電池車の普及拡大だけでは難しい。合成燃料は既存のエンジン車だけでなく、航空機などEV化に向かない輸送機械にも利用できる。また、EVの中核部品として使われるレアメタルやレアアースの多くは中国、ロシア、南アフリカなど特定の国に偏在しているため、経済安全保障の観点からEV以外の技術開発を進める重要性が高まっている。



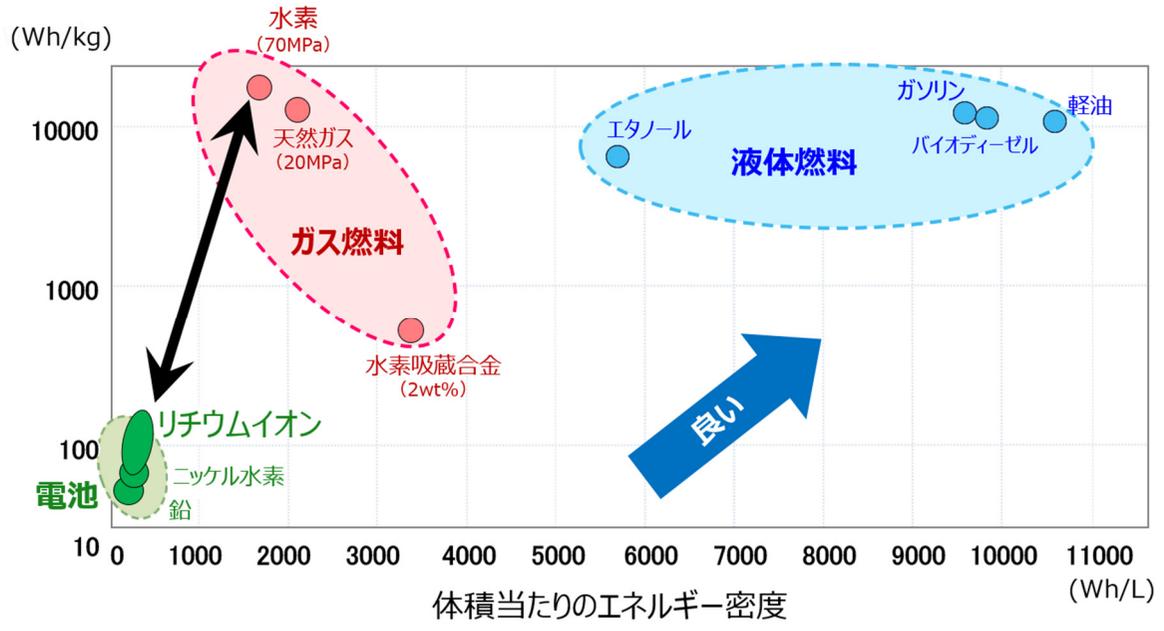
2023.3.26報道

# e-fuel

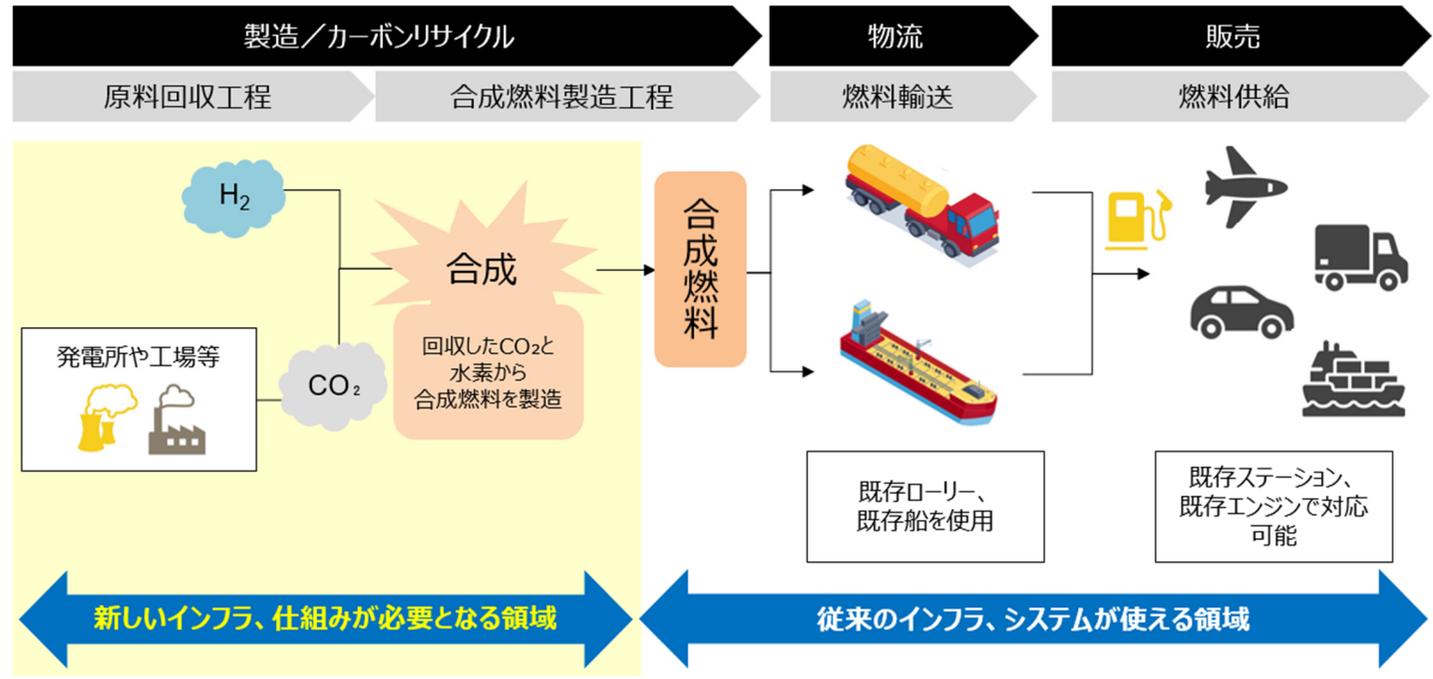
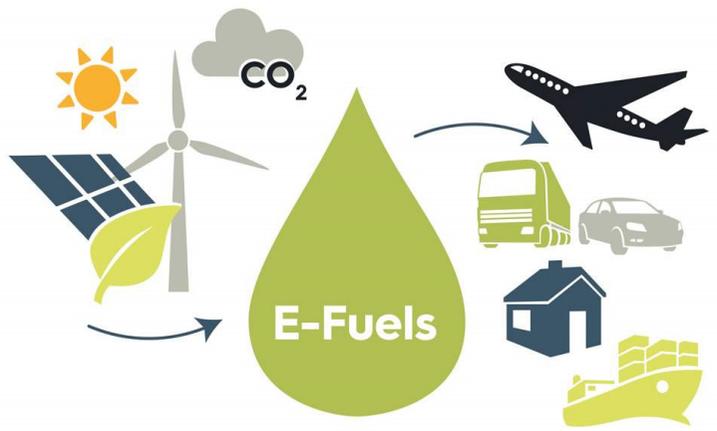
## 日本の自動車大手の電動化目標

	トヨタ自動車	2025年ごろまでに全車種に電動車モデルを設定。 25年に世界で電動車販売550万台
	日産自動車	23年度に国内の電動車販売比率を6割
	ホンダ	30年に世界販売の3分の2を電動車
	三菱自動車	30年に世界販売の5割を電動車
	SUBARU	30年までに電動車販売比率を4割以上、30年代前半に全てを電動車

重量当たりのエネルギー密度



## e-fuelの製造方法



# e-fuel FT合成の歴史

- 1902 Sabatier and Sendersen report that methane is formed from CO and hydrogen over Ni and Co catalysts.
- 1908 Orlov finds ethene from synthesis gas over NiPd catalysts.
- 1913 BASF patent for "Preparation of a liquid oil from synthesis gas", Co and Os catalysts.
- 1924 **Fischer** and **Tropsch** report about the preparation of hydrocarbons over an Fe catalyst, the catalyst deactivates rapidly. The first 4 plants are commissioned (200,000 t/year capacity),
- 1936 Pichler finds that by increasing the pressure to 15 bar, the lifetime of the catalyst increases
- 1944 9 plants and a total of 700,000 t/year; Co catalyst (Co, ThO<sub>2</sub>, MgO, Kieselguhr)
- 1955 **Sasol** I starts (combination of fixed and fluid bed reactors)
- 1994 **Shell** starts operating plant in Malaysia (SMDS process)
- 2005- Several large GTL processes under construction

- Developed during World War II in order to satisfy the demand for fuel with the abundant coal supply.
- High pressure hydrogenation of CO over metal or transition metal carbide catalysts.
- The process leads to oligomer like large saturated and mostly unbranched alkanes, as well as some oxygenates.
- **Fe, Co and Ru** are the most widely use catalysts.
- Alkali metal oxide promoters seem essential for good catalytic performance.
- The two main catalytic functions are
  - **CO bond activation and dissociation**
  - **Formation of C-C and C-H bonds**

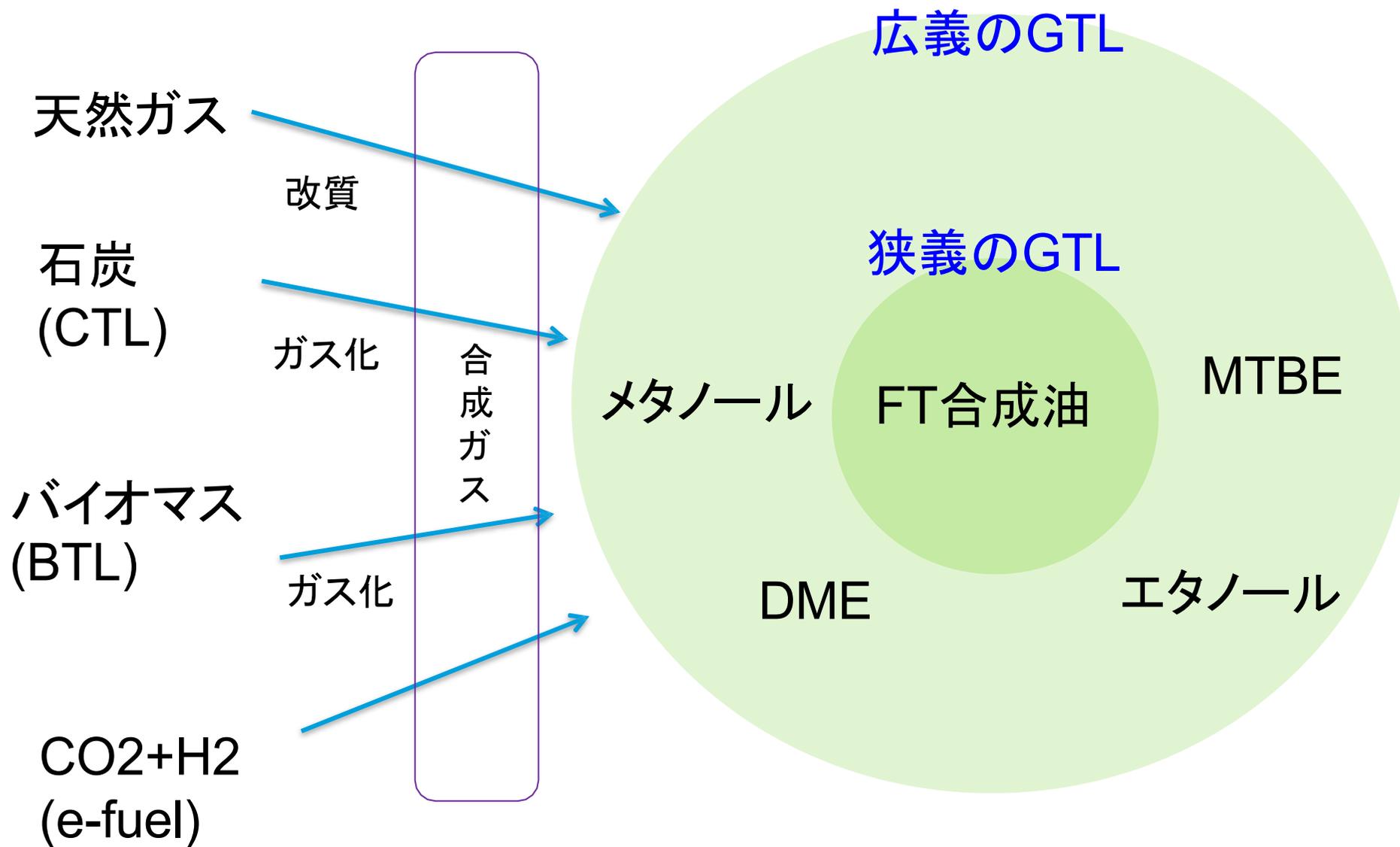


Prof. Franz Fischer

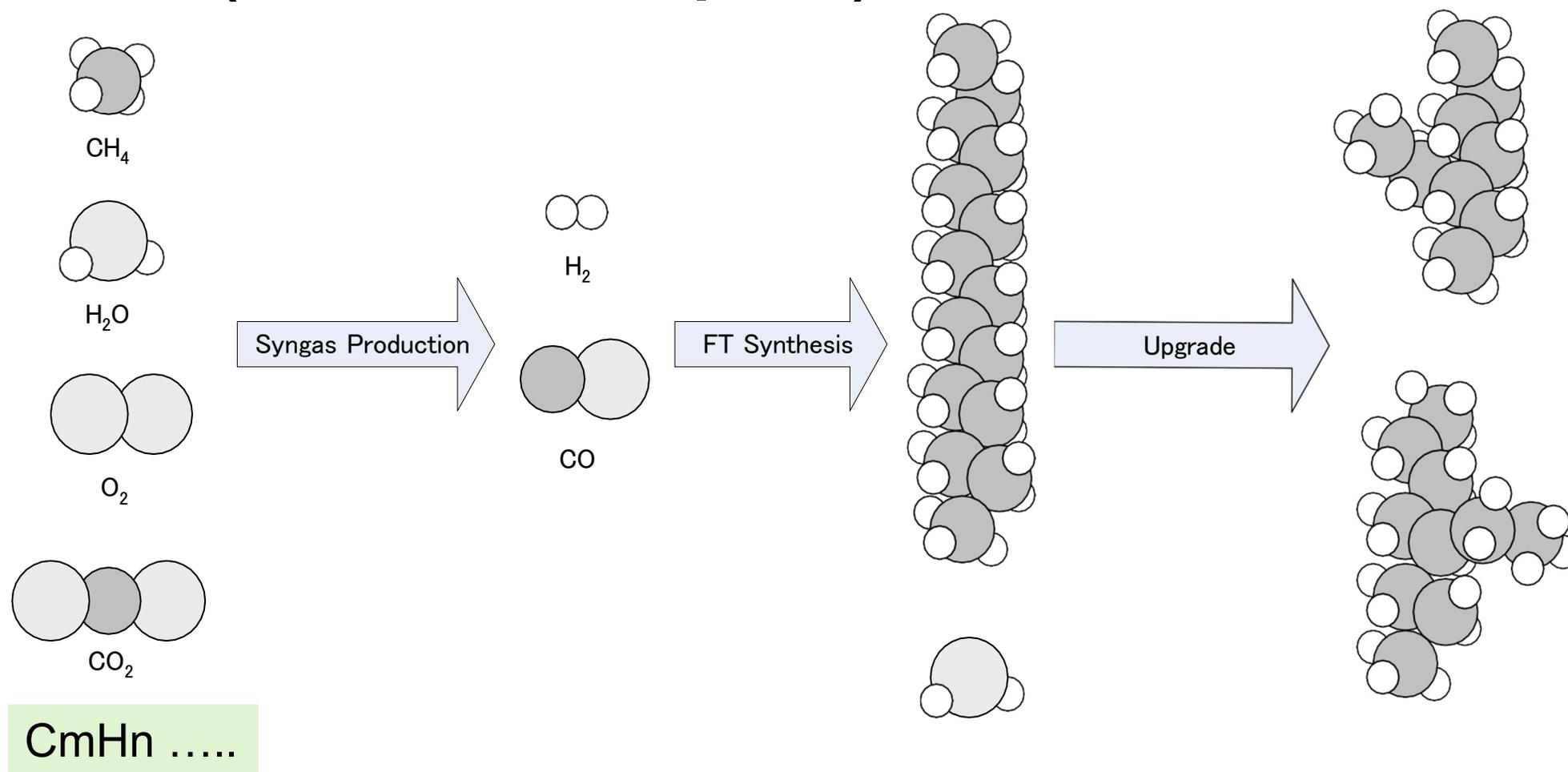


Dr. Hans Tropsch

# GTL(Gas To Liquid)



# GTL(Gas To Liquid)



GTL:天然ガス( $\text{CH}_4$ が主成分)から合成ガス( $\text{H}_2$ と $\text{CO}$ の混合ガス)を製造し、さらにFT合成により液体Hydrocarbonを作る技術  
 ⇒ 合成ガスは、バイオマスなどからも製造できる＝多様な原料が使える

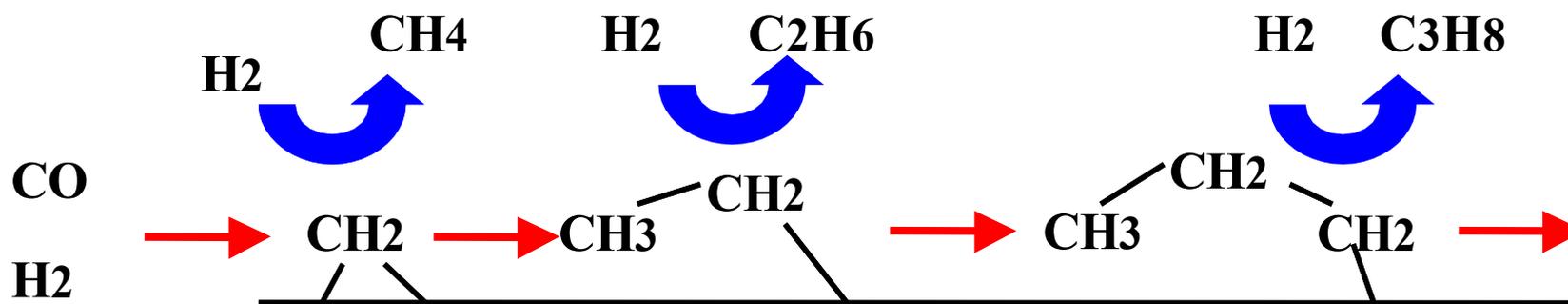
# FT合成反応

## ● FT反応

$$\text{H}_2/\text{CO}=2/1$$

発熱反応

除熱が重要



連鎖成長 (K<sub>p</sub>)

炭素鎖が増加する速度



水素化脱離 (K<sub>d</sub>)

水素化されて脱離する速度

# 微粒子合成化学のまとめ

- ▶ Physical Chemistry
  - ▶ 平衡論
    - ▶ DLVO理論
    - ▶ 急速凝集理論
  - ▶ 速度論
    - ▶ 触媒化学
- ▶ 単分散粒子合成
  - ▶ 3つの条件
- ▶ 社会に貢献する触媒
  - ▶ カーボンニュートラル, e-fuel