

遷移金属錯体の機能に関する研究動向について

As to the Research Activities on the Transition Metal Complexes

荒木 孝 二*

Koji ARAKI

1. はじめに

鉄, 銅, コバルト, ニッケルをはじめとする遷移金属は部分的に電子が満たされた d もしくは f 殻を持ち, 一般にルイス酸性が高く, また異なる電子状態をとりやすい。このため, 電子の授受をともなう酸化還元反応や電子移動反応における遷移金属の役割は極めて重要であり, 生体内でのさまざまな酸化還元酵素の活性部位として, さらには工業的な酸化還元プロセスにおける触媒として多くの遷移金属が用いられている。現在, 有機化合物である配位子の分子設計をおこなうことにより, 遷移金属の持つ高い活性を利用したさまざまな機能性金属錯体の開発が行われており, 配位化学の重要な一分野となっている。

本調査では, オーストラリアで開かれた XXVIIIth International Conference on Coordination Chemistry (ICCC) 会議に出席して, 遷移金属錯体が示すさまざまな機能に関する現在の研究の進展状況を把握すること, および日豪共同プロジェクトとして進められている遷移金属触媒を用いた高圧水素化法による石炭液化のパイロットプラントの視察を調査の対象とした。

2. I C C C

この国際会議は, 金属錯体の合成, 構造, 反応性から生物無機化学の分野までを含む配位化学全般を対象としており, 毎年もしくは一年おきに開催される。27回目の今回は, オーストラリア東海岸のほぼ真ん中に位置するクィンズランド州 Gold Coast で開催された。州都ブリスベンから車で約 1 時間南に下った Gold Coast は, 名前のおり美しい砂浜が続くオーストラリアの代表的な保養地で, 冬でも上着の必要がないほど暖かい。会議は, 初冬の 7 月 2 日から 6 日間にわたって開かれたが, 前後にいくつかのサテライト・ミーティングがあり, 世界各国から 600 名近い参加者があるという盛会であった。会場のホテルは, 客室・コンベンション・ホールともに申し分のない立派なものだったが, なんとゴールド・コースト唯一のカジノまで併設されているのには驚いた。会議は, 各セクションに分かれて朝 8 時半から午後 3 時まで

の講演, そしてその後夕刻までポスターセッションが続くという密度の濃いものであり, 電子移動反応に関する T.J. Mayer 教授の興味深い講演, 人混みの中での活発な議論が続くポスター会場など, 得ることの多い会議であった。特に我々が報告したコバルト錯体から酸素分子への電子移動に関して, Duke 大学の Crumbliss 教授と討論できたのは, 幸いであった。この会議に出席して強く感じたことは, 金属を中心としたいわゆる伝統的な配位化学が変わりつつあるということである。生物無機化学という新しい分野が認識されてから 20 年の間に, 生体内の金属の機能解析とその再構築という作業をとおして, より積極的に有機分子である配位子を設計してさまざまな錯体機能を発現させようという試みが大きな流れの一つとなっている。その結果, 従来無機化学にあまり縁のなかった有機化学者の役割が増しており, 有機化学者にとって楽しみな分野が開けているのはありがたいことである。

また, 会議に付きものの banquet は, ざっと見て 200 人以上の人が参加しており, 豪華な料理を囲んで, 前回のポルトガルでの会議で知己を得た人や今回初めて会った人などと楽しく有意義な時間を過ごすことができた。

3. 石炭液化プラント

石油危機にともなう石油価格の上昇を契機に, 近い将来枯渇する石油の代替資源として, 同じ化石資源でありながら埋蔵量が豊富で安価な石炭が注目を集め出した。石炭を大規模に液化する技術が開発されると, 石油の代替エネルギー源や化学工業原料としての利用が可能となる。石炭は, 石油と比べて炭化が進んでおり, 縮合した多環構造を多く持つため水素(H)/炭素(C)の比率が小さい。石炭を液化するためには, 縮合多環芳香環を水素化してより H/C 比の大きな炭化水素に変える必要がある。一般に良質な石炭とされる無煙炭や歴青炭は, 石炭化度(乾燥石炭中の炭素の重量%)が 90% を越えるため, 液化原料としては不適であり, 主に石炭化度の低い褐炭が液化原料として使用される。

今回訪れた石炭液化プラントは, オーストラリア南端に近いビクトリア州 Latrobe 渓谷内にある。Latrobe 渓谷

*東京大学生産技術研究所 第 4 部



Morwellの褐炭露天掘

は、州都メルボルンの東方およそ150kmに位置し、車で約2時間の距離であった。この渓谷には、厚さ100~200mの褐炭層が70kmに渡って地表近くを走っており、推定埋蔵量2兆トン、そしてその1/4は容易に採掘できるとされている。実際に渓谷中のYallourn, Morwell, Loy-Yangといったところでは、褐炭層が地表を走っており、大規模な露天掘りが行われている。そのひとつのMorwellの露天掘りの現場を見学した。早朝、州のビジター・センターで説明を受けたあと、採掘現場を真下に見下ろすところまで車で案内された。眼前には棚状に掘り下げられた一辺1kmをこえる長方形の黒い盆地が広がっており、その平らな底では豆粒のような大型ダンプが採掘機で削りとられた褐炭を、向こう側斜面のベルトコンベアまで運んでいる。案内してくれたのは中年の陽気な人で、“eight days”を[ait daiz]と発音するオーストラリアなまりで数々の話を聞かせてくれた。晴れた肌寒い初冬の朝、ベルトコンベアの行き着く先で黒い煙を吐き出しているMorwell石炭火力発電所のこと、自然発火を防ぐために採掘現場で水を散布していること、数年前の火災のことなど、興味深い話を聞きながらスケールの大きい眼下の盆地をながめていると、地中深くから石炭を掘り出し、煙の排出規制も厳しい日本との国情の違いを改めて感じさせられた。

さて、掘り出された、というより削りとられた石炭は約60%の水分を含み、輸送効率が悪い・自然発火するなどの理由から遠距離輸送には適さず、そのためほとんどがLatrobe渓谷内で火力発電用などに消費される。日豪両国政府共同の褐炭液化プロジェクトを進めるために設置されたBCLV (Brown Coal Liquefaction (Victoria) PTY. LTD.) のパイロット・プラントも、Morwellの採掘場の近くに位置している。このプラントでの石炭液化の方法は、基本的に高圧水素化法であり、高温高圧条件で石炭を直接水素化する方法である。具体的には、運び込まれた褐炭を粉碎し、溶媒と混ぜてスラリー状にし、高温高圧で水素ガスによる第一次の水素化をおこなう。

蒸留で気体、ナフサ、中質油性分を取り出し、残った重質油を再び水素化してナフサや中質油に変えるというプロセスを行い、液化の効率を上げている。水素化の際に用いる触媒は、第一次では使い捨ての安価な鉄系触媒、二次ではより高活性の固定床型触媒が用いられる。プラントは、1985年に一次水素化プラントが完成、1988年から二次水素化プラントと組み合わせて操業が行われている。一次および二次の水素化により、1トンの褐炭から約1バレル(159ℓ)の液化燃料を得ることができ、現在150トン/日の褐炭処理能力を有している。高温高圧という厳しい操作条件が要求されるため、さまざまな問題点が生じるようである。特に、石油プラントのように気液系を扱うのではなく、固液混合系であるスラリー状のものを扱う点が最大の問題であり、添加した触媒や灰分などをろ過するという単純操作でトラブルが生じるという話は、日頃実験室スケールでしかものを扱わない我々にとって考えさせられる話であった。現在では、ほぼこのようなスケールアップに伴う問題も解決され、連続操業が可能となっている。

商業化の際は、10万トン/日程度のプラントを目標としているが、1バレル当たり20ドル前後という現在の原油価格には太刀打ちできず、このプロジェクトはパイロット・プラントまでで終わる運命にある。

現在、世界中で稼働している商業プラントは、南アフリカのSASOLプラントだけであり、石炭をガス化($\text{CO} + \text{H}_2$)したのち、ニッケル系触媒を用いたFisher-Tropsch反応で炭化水素に変換して液体燃料を得ている。SASOLプラントの成功は、原油の輸入が困難という南アフリカの特異な国際環境が大いに影響している。しかし、原油の埋蔵量には限りがあるので、原油価格の上昇は近い将来不可避であり、それを見越した研究はアメリカを始めとして世界中で進められている。現在、石炭をすべて液体燃料として取り出すのではなく、より小さな規模で、それぞれの地域の需要にあわせてガスから液化燃料、タールまでの生成物を得ることを目的とした穏やかな石炭のガス化(mild gasification)法が注目されている。このプラントのように、石炭を基本的にはすべて液化しようという高圧水素化法が実用化されるのは、より石油事情がひっ迫してからであろう。科学技術のもつ経済的側面の難しさを示すものといえるが、このパイロット・プラント操業で蓄積されたさまざまな技術が、近い将来再び役に立つことは間違いないだろう。

最後に、石炭液化プラント視察の際にお世話になった方々、およびこの調査の機会を与えていただいた生産技術奨励会に感謝致します。

(三好研究助成報告書 1990年8月10日受理)