平成７年度

MACH

国際研究協力事業

国際共同研究シーズ発掘のための
ＦＳ調査

バイオテクノロジーによる環境対策技術
未利用炭化水素資源の有効利用技術
環境調和型触媒開発技術

成 果 報 告 書

平成８年３月

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED NT

新エネルギー・産業技術総合開発機構
産業技術研究開発部

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible electronic image products. Images are produced from the best available original document.

ま　え　が　き

本事業は、通商産業省　工業技術院の補助を受けて平成３年度から「国際研究協力補助事業」として新エネルギー・産業技術総合開発機構が進めている事業である。

本事業は、産業技術に関する研究開発を国際的に協調しつつ総合的、計画的かつ効率的に行うことにより、わが国の産業技術の向上を図り、併せて産業技術の分野における国際交流の進展を図ることを目的としている。

近年、我が国は、多くの産業分野において最先端の研究開発を積極的に実施してきており、海外においても我が国との共同研究を望む声が多い。その要請に応えることは資源小国でハイテク大国である我が国が国際社会に貢献する道である。

このような背景の下、共通の課題や制約を有し、また技術的にも相互補完性の期待される諸外国と共同して研究開発にあたることは、資金面及び技術的ポテンシャル面における相乗効果が期待される。共同研究の効果を最大限に発揮するためには、プロジェクトのシーズ発掘・プロジェクトの形成段階から諸外国と共同して推進していくことが有効である。

本調査は、このような認識に立って、我が国の直面する重要な課題について共通の問題意識及び技術的補完手段を有する諸外国とシーズ発掘段階から国際協力を行うことにより、効果的に国際研究協力プロジェクトを実施していくことを目的し、本年度は次の３技術について調査を実施した。

「バイオテクノロジーによる環境対策技術」

「石油コークスの高度処理技術」

「環境触媒に関するテーマ探索」

平成８年３月

新エネルギー・産業技術開発機構

目　　次

Ⅰ　本調査目的等

第１章　調査目的 …… 2

第２章　調査内容 …… 2
（１）調査対象テーマ及び調査対象国 …… 2
（２）調査項目 …… 2

第３章　調査の背景 …… 3

第４章　調査体制 …… 4

第５章　実施方法等 …… 6
（１）ＮＥＤＯ海外事務所を通じた調査 …… 6
（２）国内調査 …… 6
（３）現地調査 …… 7

Ⅱ　バイオテクノロジーによる環境対策技術査（重質油汚染対策への生物界面活性剤適用性調査）

はじめに …… 11

第１章　微生物界面活性剤の特性と利用 …… 12

１．１　生物界面活性剤 …… 12
１．１．１　グリコリピド …… 12
１．１．２　アシルポリオール …… 13
１．１．３　リポペプチド …… 14
１．１．４　微生物界面活性剤の役割と用途 …… 14
１．１．５　環境対策技術としての意義 …… 14

１．２　微生物界面活性剤の機能－炭化水素分解 …… 15
１．２．１　ＢＦの機能 …… 15
１．２．２　炭化水素分解促進の例 …… 15
１．２．３　まとめ …… 17
１．３　生物界面活性剤生産菌 …… 28
１．３．１　ラムノリピド生産菌 …… 28

1．3．2　トレハロースリピド生産菌 ……28
1．3．3　ソホロリピド生産菌 ……29
1．3．4　マンノシルエリトリトールリピド生産菌 ……29
1．3．5　その他の糖脂質生産菌 ……29
1．3．6　脂肪酸系界面活性剤生産菌 ……29
1．3．7　リポペプチド系界面活性剤生産菌 ……29
1．3．8　ポリマー系界面活性剤生産菌 ……30

1．4　界面活性剤の分解促進機能 ……32
1．4．1　生物分解における界面活性剤の役割 ……32
1．4．2　市販合成界面活性剤や生物界面活性剤に関する研究 ……34
1．4．3　微生物脂質や蛋白成分との界面活性剤の適合性や相互作用 ……35
1．4．4　溶解した炭化水素化合物の微生物への利用性 ……35
1．4．5　界面活性剤の促進効果のモデルによる評価 ……35
1．4．6　汚染現場への適用への視点 ……36

第2章　重質油分解促進への応用 …… 38

2．1　可溶化 ……38
2．1．1　石油開発における微生物の利用 ……38
（1）石油増進採取法 ……38
（2）ＭＥＯＲ ……39
2．1．2　ＭＥＯＲに期待される効果と問題点 ……39
（1）期待される効果 ……39
（2）バイオサーファクタントの役割 ……39
（3）ＭＥＯＲの問題点 ……40
2．1．3　ＭＥＯＲ研究の動向 ……40
（1）研究の歴史 ……40
（2）海外における研究状況 ……41
（3）わが国における研究状況 ……41

2．2　ＰＡＨ (Poly Aromatic Hydrocarbon)の分解促進 ……46
2．2．1　浄化方式による効果 ……46
（1）浄化方式の分類 ……46
（2）浄化方式によるＢＳの効果 ……48
（3）バイオサーファクタントの油分解への可能性 ……54
2．2．2　ＰＡＨの定義 ……56
2．2．3　バイオサーファクタントの適用例とその効果 ……58
（1）バイオサーファクタントの種類による効果 ……58
（2）糖脂質系バイオサーファクタント ……58
（3）リポペプチド系バイオサーファクタント ……60
（4）ポリマー系バイオサーファクタント ……61

（5）脂肪酸系バイオサーファクタント ……61
（6）その他 ……61
2．2．4　バイオサーファクタントを重質油分解に応用する際の課題 ……62

2．3　遺伝子操作の可能性 ……64
2．3．1　はじめに ……64
2．3．2　バイオサーファクタントの生合成系概要 ……64
2．3．3　生合成系の調節機構概要 ……65
（1）誘導 ……65
（2）抑制 ……65
（3）窒素源、金属イオンによる調節 ……66
2．3．4　バイオサーファクタント生合成系酵素および遺伝子 ……66
（1）*Pseudomonas aeruginosa* ：ラムノリピッド(rhamnolipid) 生産菌 ……66
（2）*Bacillus subtilis*：サーファクチン(surfactin) 生産菌 ……72
（3）*Acinetobacter calcoaceticus* RAG1:エマルザン(emulsan) 生産菌 ……74
（4）*Serratia marcescens* ……74
（5）*Acinetobacter calcoaceticus* RA57 ……74
（6）*Pseudomonas oleovarans* ……74

おわりに ……79

III　未利用炭化水素資源の有効利用技術（石油コークスの高度処理技術に関する調査）

第1章　石油コークス、石油ピッチの製造プロセス……85

1．1　石油コークスの製造法……85
1．1．1　Delayed Coker ……85
（1）プロセスの概要 ……85
（2）製造方法 ……86
1．1．2　Fluid Coker ……88
（1）プロセスの概要 ……88
（2）製造方法 ……88
1．1．3　コンタクトコーキング ……89
1．1．4　ＡＣＴＩＶプロセス (Asphalt Coking Treatment in Vacuum) ……89
（1）プロセス概要 ……89
1．1．5　その他プロセス ……90

1．2　石油ピッチの製造法 ……90
1．2．1　Eureka Process－ユリカ工業（袖ケ浦） ……90
（1）プロセスの概要 ……91

1．2．2 Cherry Process-P (Comprehensive Heavy Ends Reforming Refinery) ··91
（1）プロセスの概要 ··91
1．2．3 Cherry Process-T (Comprehensive Heavy Ends) －大阪ガス ··92
1．2．4 その他プロセス ··92

1．3 前処理法 ··93
1．3．1 ＶＲＨＣ（減圧残油の水素化脱硫） ··93
1．3．2 ＳＤＡ（残油の溶剤脱瀝） ··93
1．3．3 ＡＳＣＯＴプロセス ··93
1．3．4 ＬＣ-Fining （ 残油の低分解水素化分解） ··93

1．4 後処理法 ··93

1．5 世界のコーカー設備 ··94
1．5．1 世界のコーカー設備能力 ··94
1．5．2 コーカーの新増設計画 ··99

1．6 アメリカにおける石油コークスの設備動向 ··99

第2章 石油コークスの産業分野での利用状況 ··101

2．1 内外における石油コークスの用途の概況 ··101
2．1．1 国内の利用状況 ··101
（1）主要業種別の石油コークスの消費量 ··102
（2）石油コークスの用途別需要量 ··104
（3）国内における最近の石油コークス需要量 ··107
（4）硫黄含有量による利用状況 ··107
2．1．2 海外の状況 ··108
（1）地域別の特徴 ··109
（2）各国の特徴 ··110
2．1．3 アメリカおける利用状況 ··112

2．2 石油コークスの品質 ··114
2．2．1 生コークス ··115
2．2．2 「か焼」コークス ··118
2．2．3 需要業界別の要求品質 ··119
2．2．4 Ｃ重油、石炭との性状比較 ··119

2．3 主要用途の需要推移と将来動向 ··120
2．3．1 電極用コークス原料 ··120
（1）電極の需要推移 ··120
（2）造黒鉛電極の需要量が全炭素製品に占める割合 ··121

（3）窯業・土石製品工業における石油コークスの消費量 …… 121
（4）アルミ電極用コークスの一般性状 …… 122
（5）人造黒鉛電極用コークスの一般性状 …… 122
2．3．2　バインダー、粘結材 …… 123
2．3．3　燃料用 …… 124
2．3．4　セメントキルン燃料用 …… 124
2．3．5　鉄鋼業用 …… 130
（1）鉄鋼業における石油コークス消費量 …… 130
（2）鉄鋼業における石油コークス消費状況 …… 130
（3）鉄鋼製品製造および各種製造工程における石油コークスの消費量推移 …… 130
2．3．6　化学工業 …… 134
（1）化学工業における石油コークス消費量 ……

第3章　石油コークスの内外における需給動向 …… 136

3．1　国内における需給動向 …… 136
3．1．1　供給 …… 136
（1）国内生産 …… 136
（2）輸入量と輸入先 …… 136
3．1．2　需要 …… 137
（1）国内需要 …… 137
（2）輸出量 …… 137
3．1．3　需給バランス …… 138
3．1．4　電極用コークスの需給状況 …… 139

3．2　世界における需給動向 …… 140
3．2．1　地域別石油コークスの生産量、消費量 …… 140
3．2．2　国別の石油コークスの生産量、消費量 …… 141
（1）国別の石油コークスの生産量、消費量の推移 …… 141
（2）アメリカの生産動向 …… 142
（3）世界の石油コークス生産量 2000 年予測 …… 143

3．3　世界における石油コークスの輸出入の推移 …… 144
3．3．1　世界各国の輸出入量 …… 144
（1）世界各国の輸出量 …… 144
（2）世界各国の輸入量 …… 145
3．3．2　アメリカの輸出入 …… 145

3．4　石油コークスの輸入価格 …… 148
3．4．1　アメリカにおける価格形成 …… 148
（1）価格形勢の経緯 …… 148
（2）価格形成に関する現在の考え方 …… 149

3．4．2　日本における生石油コークス価格の決定メカニズム …… 150
3．4．3　生石油コークスの輸入価格 …… 150
3．4．4　石油コークスの品質別価格 …… 154
（1）硫黄分による価格変化 …… 154
（2）「か焼」石油コークスの価格 …… 156
3．4．5　今後の価格見通し …… 157
3．4．6　他の燃料との価格比較 …… 158
3．4．7　石油コークス、石炭、重油の格差 …… 161

3．5　石油コークスの商取引と物流関係 …… 161
3．5．1　商取引 …… 161
3．5．2　物流 …… 162

第4章　鉄鋼業における石炭コークスの需給動向 …… 164

4．1　鉄鋼業における石炭コークスの消費推移 …… 164

4．2　鉄鋼業における石炭コークスの消費内訳 …… 165

4．3　石炭コークスの消費において、鉄鋼業が主要業種に占める位置付け …… 165

4．4　鉄鋼業が消費する全燃料のうち石炭コークスが占める割合 …… 166

第5章　新規分野における利用可能性 …… 169

5．1　石油コークス燃焼技術 …… 170
5．1．1　石油コークスの燃焼性 …… 170
（1）着火温度 …… 170
（2）着火安定性 …… 171
（3）燃焼速度 …… 172
（4）火炉の形式 …… 173
（5）排ガス特性 …… 173
（6）バナジュウムアタック …… 177
（7）石油コークスボイラのトータルシステム …… 178
（8）石油コークス転換の経済性 …… 178
（9）石油コークス使用上のトラブル事例とその対策 …… 179
(10) 石油コークスボイラの課題 …… 181
5．1．2　石油コークスの燃焼技術 …… 183
（1）微粉燃焼 …… 183
（2）スラリー燃焼 …… 187
（3）流動床燃焼 …… 188
（4）セメントキルン燃焼 …… 195

5．1．3　酸素富化燃焼 …… 197
（1）酸素富化燃焼 …… 197
（2）酸素製造技術 …… 200
（4）酸素富化空気の経済性 …… 203
（5）酸素富化燃焼の応用例 …… 203
5．1．4　純酸素燃焼 …… 205
（1）CO_2 ベースの酸素燃焼の概要 …… 206

5．2　石油コークスのガス化技術 …… 210
5．2．1　プロセスの概要 …… 210
5．2．2　ガス化反応機構 …… 212
5．2．3　要素技術 …… 213
（1）ガス化方式の概要 …… 213
（2）ガス精製方式 …… 217
（3）その他の装置 …… 217
5．2．4　主要ガス化プロセス（噴流床のガス化方式） …… 218
（1）Shell 法ガス化プロセス …… 218
（2）Texaco 法ガス化プロセス …… 229
（3）Prenflo 法ガス化プロセス …… 237
（4）その他開発中のガス化プロセス …… 239
5．2．5　主要ガス化プロセス（噴流床ガス化方式）の課題 …… 240
（1）主要ガス化プロセス（噴流床ガス化方式）の比較 …… 240
（2）今後の噴流床ガス化炉技術に関する課題 …… 240
（3）今後の開発計画 …… 242

第6章　コーカーフィードの性状とコークス生成機構 …… 244

6．1　原料調整によるコークス収率と硫黄分の低下の可能性 …… 244

6．2　コークス生成機構 …… 248

第7章　従来型コーカーの改良によるコークス収率の低減の可能性 …… 250

7．1　運転条件の変更による収率変化 …… 250
（1）コークドラム温度 …… 250
（2）コークドラム圧力 …… 251
（3）リサイクル比 …… 251
（4）Shot Coke の生成抑制 …… 251

第8章　技術開発に関する今後の方向 …… 252

8．1　供給サイドからの技術開発 …… 253

8．2　利用サイドからの技術開発 …… 254
（1）燃料としての利用 …… 254
（2）燃料以外の用途 …… 255

IV　環境調和型触媒開発の技術に関する調査

1．　まえがき …… 260

2．　第2回ＥＵ－ＪＡＰＡＮワークショップ開催概要 …… 261

3．　燃料のアップグレーディング（Catalytic Upgrading of Fuels）討議内容 … 262
3．1　はじめに …… 262
3．2　プロジェクトの目的 …… 263
3．3　トピックス …… 263
3．4　組織 …… 264

4．燃料のアップグレーディング講演の要旨 …… 265

U-1　Prof.B.Delmon (Univ.Catholique de Louvain, Belgium)
"Recent advances in the hydropurification of petroleum products
(The remote control)" …… 266

U-2　Prof.I.Mochida (Kyushu Univ.,Japan)
"Chemistry involved in the catalytic upgrading of petroleum
products,problems and approaches …… 270

U-3　Dr.D.Sanfilippo (Snamprogetti,Italy)
"Slurry processes for heavy residues hydrogenations" …… 274

W-2　Mr.Y.Yamazaki (Petroleum Enegy Center,Japan)
"Catalytic upgrading of fuels (Technologies developed by NOC/NPRC)" … 278

5．ポスターセッション発表要旨 …… 282

E-5　Dr.D.Chadwick (Imperial College, UK)
"Catalysis for deep HDS using binary oxide supports …… 284

E-6　Dr.M.Breysse (Inst. Recherches sur la Catalyse, CNRS, France)
and Prof.G.Perot (Univ. de Poitiers, France)
"Ruthenium sulfide dispersed in Y zeolites, effect of the sulfidation
method and catajytic properties for the conversion of nitrogen

containing molecules" ---- 287

E-7 Prof. B. Lucke (Inst. fur Angewandte Chemie, Germany)
"Extended characterization of VPO catalysts. Ⅰ. Acid sites and the mechanism of the ammoxidation reaction, Ⅱ. Formation and function of an NH_3-VPO catalyst" ---- 290

E-8 Prof. I.Vasalos (Aristotelian Univ. of Thessaloniki, Greece)
"Catalysts and catalytic processes for the production of transportation fuels" ---- 292

J-6 Prof. K. Segawa (Sophia Univ., Japan)
"TiO_2-coated on Al_2O_3 support prepared by CVD method for HDS catalysts" ---- 293

J-7 Prof. K. Fujimoto (Univ. of Tokyo, Japan)
"Spillover effect in catalytic upgrading" ---- 295

J-8 Prof. M.Yamada (Tohoku Univ., Japan)
"Activation mechanism of Co-Mo/Al_2O_3 hydrodesulfurization catalyst" -- 297

J-9 Mr.T.Kitahara (Cosmo Oil,Japan)
"Investigation of catalyst combination for resid hydroconversion process" ---- 299

J-10 Dr.T.Takatsuka (Chiyoda Corp., Japan)
"A role of asphaltene cracking in bottom conversion" ---- 301

J-11 Dr.I.Saito (Natl. Inst. for Resources & Envionment)
"Comparative evaluation of oil soluble metal compounds as catalysts for upgrading of tarsand bitumen" ---- 303

1. 本調査目的等

Ⅰ　本調査目的等

目　　次

第１章　調査目的 …… 2

第２章　調査内容 …… 2

（１）調査対象テーマ及び調査対象国 …… 2

（２）調査項目 …… 2

第３章　調査の背景 …… 3

第４章　調査体制 …… 4

第５章　実施方法等 …… 6

（１）ＮＥＤＯ海外事務所を通じた調査 …… 6

（２）国内調査 …… 6

（３）現地調査 …… 7

Ⅰ　本調査目的等

第1章　調査目的

近年、我が国は、多くの産業分野において最先端の研究開発を積極的に実施してきており、海外においても我が国との共同研究を望む声が多く、その要請に応えることは我国が国際社会に貢献する道である。

本調査は、このような認識に立って、我が国の直面する重要な課題について共通の問題意識及び技術的補完手段を有する諸外国とシーズ発掘段階から国際協力を行うことにより，効果的に国際研究協力プロジェクトを実施していくことを目的とする。

第2章　調査内容

平成7年度においては、米国・欧州等と共同研究の可能性のある下記3テーマの調査を実施する。

（1）調査対象テーマ及び調査対象国

調査対象テーマ	バイオテクノロジーによる環境対策技術	石油コークスの高度処理技術	環境触媒に関するテーマ探索
調査対象国	欧州	米国	欧州

（2）調査項目

① 調査対象国における国際研究協力ニーズ

上記3テーマについて

・調査対象国政府機関のヒアリング

・国際研究協力のニーズの確認

② 調査対象国における研究体制

・研究開発に携わっている研究者の質、量

・研究機関の設備等

③ 調査対象国における研究状況

・現在の研究課題

・研究開発進捗状況

④ 国際研究協力の可能性評価

・調査対象テーマにおける研究課題

・日本と相手国との研究分担

⑤ 国際研究協力事業の共同研究開発計画の策定

・全体計画の策定

・予算計画の策定

・実施体制の策定

産業技術研究開発部国際共同研究課は、平成元年度から国際研究協力事業として、対先進国からの要請で表 1-1　に示すように事業を実施してきているが、「国際共同研究シーズ発掘のためのＦＳ調査」は、平成３年度から開始された。

表 1-1　国際研究協力事業

年度 項目（相手先）	元	1	2	3	4	5	6	7	8	9	備考
・ヘビーオイル・オイルサンド油等の水素化改質精製技術の研究開発（カナダ）	←	—	—	→							石特
・メタノール自動車低温始動性向上に関する研究開発（米国）		←	—	—	—	→					石特
・微小重力環境を利用した高度燃焼技術創出に関する研究開発（ドイツ）			←	—	—	—	→				石特
・産業基盤技術共同研究開発（米国）							←	—	—	→	石特
・環境調和型燃焼技術に関する研究開発（欧州）				←	—	—	—	—	—	→	石特
・国際共同研究シーズ発掘のためのＦＳ調査			←	—	—	—	—	—	—	—	石特
・エネルギー資源有効利用技術研究国際化調査								←	—	—	石特

国際研究協力事業は、図 1-1　に示すような国内外における実施体制を組み上げ、国際共同研究のシーズを十分調査し相手国の研究体制が共同研究が出来る体制にあることも十分確認しなければならない。

本調査は、この視点に立って、相手国のニーズを確認するのみでなく、プロジェクト開始において相手国との共同研究体制が十分に整えられるように調整を実施することも目的にしている。

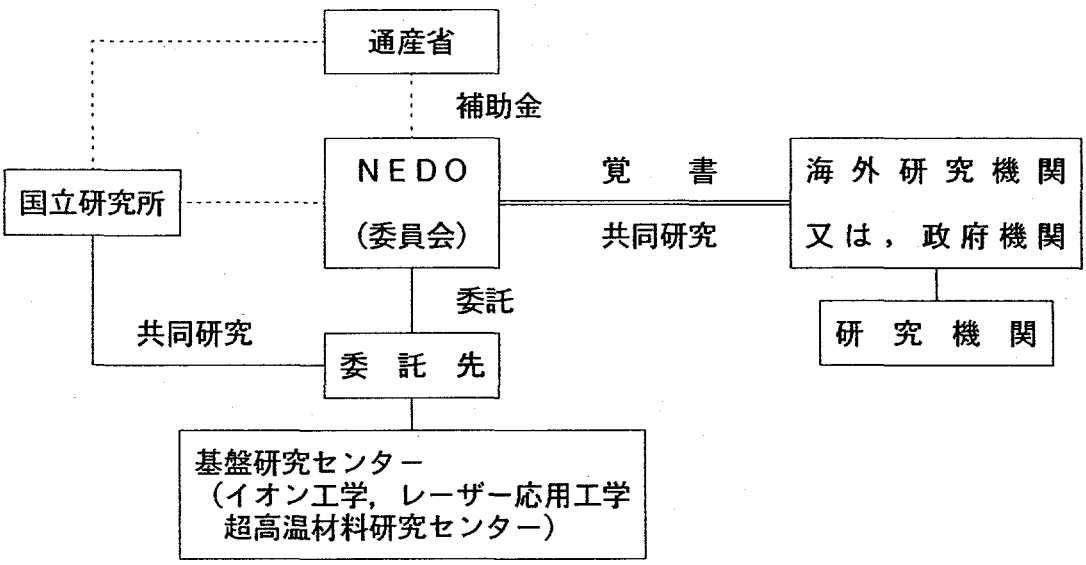


図 1-1　国際研究協力事業の実施体制

第4章　調査体制

調査体制は、産・官・学の学識経験者からなる「ＦＳ調査委員会」が方針の決定・結果の評価等行い、そのワーキンググループとしての「ＦＳ推進委員会」が国内外の調査テーマ関連機関のヒアリング調査，及び文献等による調査・分析・評価を実施した。テーマごとに設置したＦＳ調査委員会の構成員については、表 1-2　に示す。

ＦＳ推進委員会の構成は，表 1-3　に示す。ただし、研究状況の現状調査については、効率良く実施するため，現状の研究開発状況のデータを多く有している外部の調査機関を用いた。また、想定される研究の相手国の調査については、現地に調査団を派遣し、当該諸国の研究機関との間でヒアリング調査及び討議を行った。

表 1-2　ＦＳ調査委員会

役　職	氏　　名	所　属　及　び　職　位
委員長	竹平　勝臣	物質工学工業技術研究所　機能表面化学部長
委　員	野村　宏次	(財) 石油産業活性化センター　技術開発部長
委　員	山田　興一	東京大学　工学部　地球環境工学講座　教授
委　員	石谷　　久	東京大学　大学院工学系研究科　地球システム工学専攻　教授
委　員	藤元　　薫	東京大学　大学院工学系研究科　応用化学専攻　教授
委　員	加部　利明	東京農工大学　工学部　教授
委　員	請川　孝治	資源環境技術総合研究所　企画室長
委　員	漆川　芳國	資源環境技術総合研究所　首席研究官
委　員	瀬川　幸一	上智大学　理工学部長

表 1-3　ＦＳ推進委員会

	役　職	氏　　名	所　　属　　及　　び　　職　　位
バイオ利用環境対策推進委員会	委員長	漆川　芳國	資源環境技術総合研究所　首席研究官
	委　員	中村　和憲	生命工学工業技術研究所　統括研究調査官
	委　員	古米　弘明	茨城大学　工学部　都市システム工学科　助教授
	委　員	田岡　　映	（株）ジャパンエナジー　医薬・バイオ事業部 バイオ部長
	委　員	湯川　英明	三菱化学（株）筑波研究所　生物化学研究室長
	委　員	帆秋　利洋	大成建設（株）技術研究所　生物工学研究部 微生物研究室係長
	委　員	辻　　博和	（株）大林組　技術研究所　環境生物研究室　室長
炭化水素ＦＳ調査推進委員会	委員長	請川　孝治	資源環境技術総合研究所　企画室長
	委　員	加部　利明	東京農工大学　工学部　教授
	委　員	葭村　雄二	物質工学工業技術研究所　機能表面化学部 表面設計研究室長
	委　員	三宅　幹夫	北陸先端科学技術大学院大学　材料科学研究科 教授
	委　員	山崎　由廣	日本石油（株）中央技術研究所　エネルギー研究室 主管研究員
	委　員	嶋崎　　彰	出光興産（株）研究開発部千葉オフィス　部長付
	委　員	大滝　俊武	（株）ジャパンエナジー　企画部　主席技師長
	委　員	大塚俊之助	昭和シェル石油（株）開発部　担当課長
	委　員	菊池　和廣	コスモ石油（株）技術部　主事
	委　員	斉藤　俊輔	三菱石油（株）開発研究所　部長
	委　員	永井　慎一	東燃（株）新事業開発部　課長
	委　員	大橋　武治	興亞石油（株）技術部　主事

表 1-3　ＦＳ推進委員会（つづき）

	役　職	氏　　名	所　　属　　及　　び　　職　　位
環境調和型触媒開発推進委員会	委員長	瀬川　幸一	上智大学　理工学部長
	委　員	藤元　　薫	東京大学　大学院工学系研究科　応用化学専攻　教授
	委　員	山田　宗慶	東北大学　工学部　分子化学工学科　教授
	委　員	持田　　勲	九州大学　機能物質科学研究所　教授
	委　員	西嶋　昭生	物質工学工業技術研究所　機能表面化学部 表面解析研究室長
	委　員	斉藤　郁夫	資源環境技術総合研究所　ヘテロ分子工学研究室長
	委　員	野村　宏次	（財）石油産業活性化センター　技術開発部長
	委　員	山崎　由廣	日本石油（株）中央技術研究所　エネルギー研究室 主管研究員
	委　員	北原太美男	コスモ石油（株）技術部　主事
	委　員	高塚　　透	千代田化工建設（株）環境技術開発センター 部長代理
ＮＥＤＯ 担　　当		石村　　猛 原谷　裕三	産業技術研究開発部　国際共同研究課　主査 同　　上

第５章　実施方法等

調査は、図 1-2　に示すように、海外現地調査は、ＮＥＤＯ海外事務所等を利用し、事前調査を実施するとともに、推進委員会及びＮＥＤＯ職員で構成した調査団と、ＮＥＤＯ海外事務所職員により実施した。また、国内調査は、ＮＥＤＯ職員自らも調査を実施した。

（１）ＮＥＤＯ海外事務所を通じた調査

ＮＥＤＯ海外事務所を活用し、調査対象国のニーズ、研究体制及び研究状況について調査を実施した。

（２）国内調査

ａ．文献調査

文献を収集し、分析を行い、技術開発動向について調査を実施した。

ｂ．国内関係機関ヒアリング調査

石油及び触媒メーカー、研究機関等の聞き取り調査を実施した。

ｃ．推進委員会による解析検討

産・官・学の学識経験者からなる推進委員会を設置し、本調査の計画、実施及び調査結果の解析検討を実施した。本委員会は計 10 回、開催した。

（3）現地調査

調査対象国における研究開発の方向性及び、研究協力の可能性を評価するとともに共同研究計画について検討するため、現地に調査団を派遣し、当該諸国の研究機関との間でヒアリング、ディスカッションを実施した。

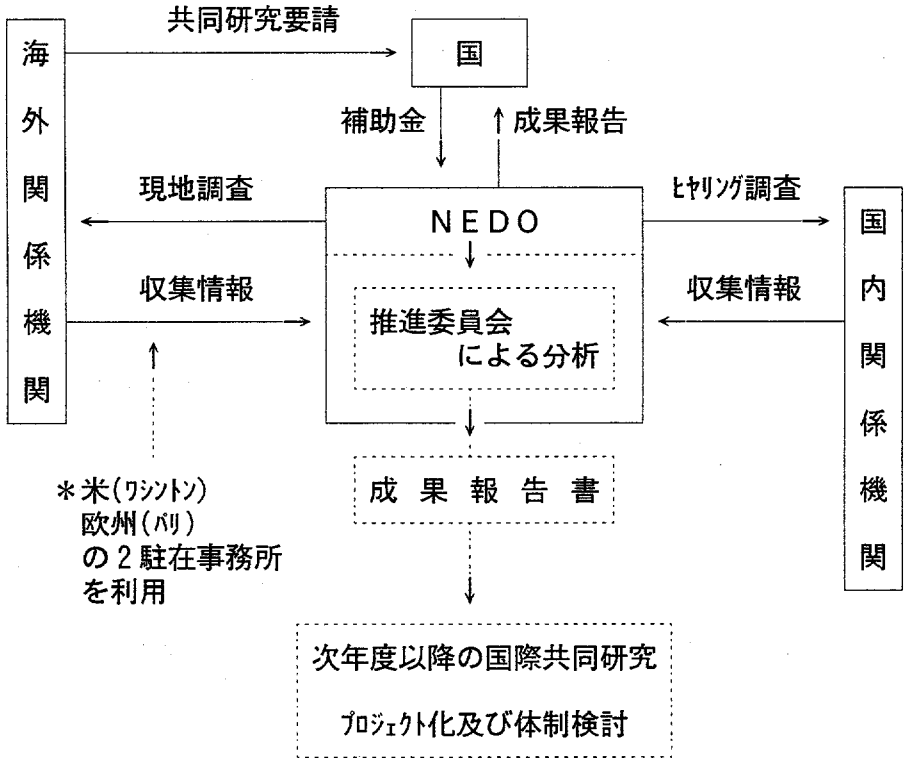


図 1-2　ＦＳ調査体制

II　バイオテクノロジーによる環境対策技術査
（重質油汚染対策への生物界面活性剤適用性調査）

II　バイオテクノロジーによる環境対策技術査
（重質油汚染対策への生物界面活性剤適用性調査）

目　　次

はじめに ……11

第１章　微生物界面活性剤の特性と利用……12

１．１　生物界面活性剤……12
１．１．１　グリコリピド ……12
１．１．２　アシルポリオール ……13
１．１．３　リポペプチド ……14
１．１．４　微生物界面活性剤の役割と用途 ……14
１．１．５　環境対策技術としての意義 ……14

１．２　微生物界面活性剤の機能－炭化水素分解 ……15
１．２．１　ＢＦの機能 ……15
１．２．２　炭化水素分解促進の例 ……15
１．２．３　まとめ ……17

１．３　生物界面活性剤生産菌 ……28

１．３．１　ラムノリピド生産菌 ……28
１．３．２　トレハロースリピド生産菌 ……28
１．３．３　ソホロリピド生産菌 ……29
１．３．４　マンノシルエリトリトールリピド生産菌 ……29
１．３．５　その他の糖脂質生産菌 ……29
１．３．６　脂肪酸系界面活性剤生産菌 ……29
１．３．７　リポペプチド系界面活性剤生産菌 ……29
１．３．８　ポリマー系界面活性剤生産菌 ……30

１．４　界面活性剤の分解促進機能 ……32
１．４．１　生物分解における界面活性剤の役割 ……32
１．４．２　市販合成界面活性剤や生物界面活性剤に関する研究 ……34
１．４．３　微生物脂質や蛋白成分との界面活性剤の適合性や相互作用 ……35
１．４．４　溶解した炭化水素化合物の微生物への利用性 ……35

1．4．5　界面活性剤の促進効果のモデルによる評価 ……35
1．4．6　汚染現場への適用への視点 ……36

第2章　重質油分解促進への応用 ……38

2．1　可溶化 ……38

2．1．1　石油開発における微生物の利用 ……38
（1）石油増進採取法 ……38
（2）ＭＥＯＲ ……39
2．1．2　ＭＥＯＲに期待される効果と問題点 ……39
（1）期待される効果 ……39
（2）バイオサーファクタントの役割 ……39
（3）ＭＥＯＲの問題点 ……40
2．1．3　ＭＥＯＲ研究の動向 ……40
（1）研究の歴史 ……40
（2）海外における研究状況 ……41
（3）わが国における研究状況 ……41

2．2　ＰＡＨ (Poly Aromatic Hydrocarbon)の分解促進 ……46

2．2．1　浄化方式による効果 ……46
（1）浄化方式の分類 ……46
（2）浄化方式によるＢＳの効果 ……48
（3）バイオサーファクタントの油分解への可能性 ……54
2．2．2　ＰＡＨの定義 ……56
2．2．3　バイオサーファクタントの適用例とその効果 ……58
（1）バイオサーファクタントの種類による効果 ……58
（2）糖脂質系バイオサーファクタント ……58
（3）リポペプチド系バイオサーファクタント ……60
（4）ポリマー系バイオサーファクタント ……61
（5）脂肪酸系バイオサーファクタント ……61
（6）その他 ……61
2．2．4　バイオサーファクタントを重質油分解に応用する際の課題 ……62

2．3　遺伝子操作の可能性 ……64

2．3．1　はじめに ……64
2．3．2　バイオサーファクタントの生合成系概要 ……64

2．3．3　生合成系の調節機構概要 ……65
（1）誘導 ……65
（2）抑制 ……65
（3）窒素源、金属イオンによる調節 ……66
2．3．4　バイオサーファクタント生合成系酵素および遺伝子 ……66
（1）*Pseudomonas aeruginosa* ：ラムノリピッド(rhamnolipid) 生産菌 ……66
（2）*Bacillus subtilis*：サーファクチン(surfactin) 生産菌 ……72
（3）*Acinetobacter calcoaceticus* RAG1:エマルザン(emulsan) 生産菌 ……74
（4）*Serratia marcescens* ……74
（5）*Acinetobacter calcoaceticus* RA57 ……74
（6）*Pseudomonas oleovarans* ……74

おわりに ……79

はじめに

「バイオテクノロジーによる環境対策技術」委員会では平成５年度から６年度にかけて、近年世界的に注目され、各国においてその技術開発が急がれている、微生物を利用した有害物質汚染環境の浄化手法「バイオレメディエーション技術」に関して調査を行った。この調査では、平成５年度にバイオレメディエーション技術の概要及び米国における研究開発状況を調査し、バイオレメディエーション分野における今後の研究開発課題を明らかにした。そして、米国における調査から、我が国が今後国際共同研究として行うにふさわしい、課題として嫌気性微生物を利用する有機塩素化合物汚染環境のバイオレメディエーションを提案した。さらに、平成６年度には嫌気性微生物による環境汚染物質の分解研究を中心に欧州における研究状況の調査を行い、２年間におけるまとめとして、有機塩素化合物汚染環境の嫌気バイオレメディエーション技術開発課題及び国際共同研究の相手となりうる欧米の研究機関に関する報告を行った。

平成７年度には、有機塩素化合物と並んで、問題にされている原油を含めた石油系炭化水素による汚染環境のバイオレメディエーションに関して今後の技術開発課題の調査を行った。

原油の流出や石油系炭化水素の地下浸透による環境汚染は早くから世界各国で深刻な問題となっており、その対策が進められている。微生物を用いる方法は最も有望な方法として、これまで多くの研究が行われてきた。その結果、通常の方法では石油中の軽質成分は十分分解されるが、重質成分、特に発ガン性が疑われている多環芳香族類が残存することが明らかにされ、その解決のために一層のブレークスルーが必要とされている。残存する理由の一つとして重質成分は土壌などの環境媒体に強く吸着されるため微生物と接触しないためと考えられている。そのため、合成界面活性剤や有機溶媒を用いて吸着した物質を溶かし出し、微生物によって分解させることが検討され、その有効性が報告されているが、毒性や二次汚染の懸念からその使用は問題視されている。微生物の生産する生物界面活性剤は多くの場合、毒性が低く、生分解性であるため、合成界面活性剤に替わるものとして、近年、急速に研究が進展しており、その実用化の時期も近いと思われる。

本調査では、内外の微生物界面活性剤を生産する微生物及び界面活性剤の機能・用途等の開発現状を調べ、汚染土壌環境で有効に機能する微生物界面活性剤の研究開発課題を検討した。

１．微生物界面活性剤の特性と利用

１．１　生物界面活性剤

界面活性剤とは同一分子内に疎水性残基と親水性残基を併せ持つもので、水－油系ではその両方と混じることが出来（両親媒性）るため、その界面でさまざまな作用を引き起こす。その作用の本質は界面に働いている物理的力（表面張力）を減少させることである。この作用は、水－油系だけでなく、空気－水、固体－液体界面でも同様に働く。結果として界面活性剤は、可溶化、乳化、分散、湿潤、発泡、エマルジョン破壊、腐食防止、粘性低下などの機能を示す。

生物界面活性剤（ＢＦ）は微生物によって合成される両親媒性物質であり、同様の機能を示す。ＢＦでは通常、結合する親油性残基は１乃至２の飽和、不飽和、水酸化炭化水素鎖或いは側鎖脂肪酸である。ＢＦは、それ故、グリコリピド、アシルポリオール、リポペプチド（アシルペプチド）、脂肪酸、リンリピドあるいは中性リピドのいづれかに属し、その構造は多岐にわたってる。このうち、グリコリピド、アシルポリオール、リポペプチドがＢＦとしてよく利用され、研究されている。これらの構造と生成については以下にHommel[1]によるレビューを引用する。

１．１．１　グリコリピド

グリコリピドには、ラムノースリピド、セロビオースリピド、ソホロースリピド（図１，２）等があり、糖部分と脂肪酸はグリコシド（エーテル結合で C-1 原子と）結合している。ソホロースリピドは *Candida* 属のある株にだけ現れ、ソホロースは C-1 位でヒドロキシ脂肪酸と結合し、大抵６and/or６'がアセチル化されている。*Candida bogoriensis* の均一な陰イオン性リピドの脂肪酸部分は 13-ヒロドロキシドコサエン酸である(図1a)[2]。その他のソホロシドはω- や主に「ω-1」-ヒドロキシ脂肪酸を含んでいる。これらの脂肪酸は用いられる疎水性の炭素源の組成によって鎖長、不飽和度、側鎖が異なる[3]。そして、植物油で生育した後では、数種のソホロリピドからなる水より重い混合物のオイルになる。これら陰イオン乃至中性（ラクトン化した）ソホロシド（図１b,c）はさらに脂肪酸部分の飽和、不飽和の差、ラクトン化(1,6';1,6";1,4")、アセチル化（6',6";6';6")位の違いによって分かれる[4]。個々のソホロリピドの数は非代謝性（non-methabolized）有機酸やアミノ酸を加えることによって減少し、主な２種のラクトン化リピドが生成した粗結晶グリコリピドの 95%を占めるようになる[5]。

陰イオン性セロビオースリピドは、β-D-セロビオースが２'と６位で短鎖の脂肪酸でエステル化され、C-1 位でウスティラギン酸（15,16-dihydroxy- or 2,15,16-trihydroxyhexadecanoic acid 図２b）とβ-グルコシド結合している。これはグルコースと植物油で生育した真菌 *Ustilago maydis* PRL-617 株の上澄みから分離された[6]。

Ustilago maydis ATCC 14826 株からも同様のリピドが Frautz[7] らによって報告されている。

Pseudomonas aeruginosa 株の生産するラムノリピドの糖部分は１乃至２のβ-hydroxy-

decanoic acid ユニットとグリコシド結合した1乃至2のラムノース(6-deoxy-L-mannose)ユニットからなっている[8]。休止細胞では、種々の構成要素の組み合わせが報告されている。この場合より親水性の di-rhamnosyl mono-β-D-hydroxydecanoic acid とrhamnosyl mono-β-D-hydroxy-decanoic acid (cf.図6) が生成している。Yamaguchi[9] らは構造の異なるラムノリピドを報告している。このラムノリピドではデセン酸部分がモノ-およびジ-ラムノシルユニットの2'及び2"位にそれぞれ結合している。

海洋微生物 *Alcaligenes* sp.MM1 株はグルコースリピドを生産する。これは4つのβ-hydroxydecanoate からなる脂肪酸サブユニットがグルコースの C-1 位とグルコシド結合している。

1．1．2　アシルポリオール

アシルポリオールは主に *Actinomycetes* の生産物として知られる。トレハロースミコレートでは、トレハロースは6 and/or 6'位(図3a)で、非ヒドロキシ脂肪酸及びミコール酸といわれる長鎖α-アルキル-β-ヒドロキシ脂肪酸とエステル結合している。他に、ヒドロキシグループの短鎖脂肪酸 and/or ミコール酸との（トレハロースの）エステル化も知られている：例えば *Rhodococcus aurantiacus* の 2,3,6'-トリミコレート、このミコール酸はC_{62-74} のポリ不飽和酸のみである[10]；n-アルカンで生育した *Rhodococcus erythropolis* のα，α-トレハロース- 2,3,4,2'-テトラエステル(図3b)、これはデカノイル2、オクタノイル1、サクシノイル残基 (residues) 1からなる[11]。しかし、n-アルカンで生育した *Mycobacterium paraffinicum* (Batrakov et al.1981) の同じ残基を持つリピド、あるいは *Rhodococcus erythropolis* の生産するサクシノイルトレハロースリピド[12]は、2,3,6,2'位で結合している；さらに土壌分離菌のコリネ型細菌 51T7 株は、炭化水素で生育時に短鎖脂肪酸（C_{8-11}）とのテトラエステルを生産するが、その位置は 2,3,4,2'である[13]。*Arthrobacter* sp S11 株のテトラエステルは 3,4,2'- 位に3つの脂肪酸（C_{8-14}）と2位に1つのサクシノイル基を持つ[14]。

Mycobacterium smegnatis ATCC 356 株のペンタサッカライドは2つのトレハロースユニットを持つが、その1つは2つのピルビン酸ケタール残基とC_{14} からC_{22} の脂肪酸を含んでいる[15]。7つの脂肪酸とスクシナートと結合した同様のペンタサッカライドが、n-アルカン生育後の *Nocardia corynebacteroides* SM 1 株（2つのトレハロースミコレートに加えて）で報告されている[16]。

ペンタサッカライドのα,α-トレハロースユニットは、そのサッカライド生合成の前駆体であることを示唆しているが、*Rhodococcus erythropolis* の生産するテトラエステルと同じ位置にある。トレハロースミコレートの他に(beside)、多数の他の糖ミコレートが *Nocardia* やその関連微生物[17]および *Arthrobacter* sp DSM 2567 株[18]の細胞壁成分あるいは細胞外成分として見いだされている。*Arthrobacter paraffineus* KY4303 株と数種の関連する細菌はスクロース及びフルクトースのモノ及びジーミコレートをそれぞれの糖で生育するとき生産する[19]。一方 n-アルカンで生育後はトレハロースモノ- およびジ-ミコレートが得られている。

その他知られているアシルポリオールに、*Schizonella melanogamma*[20]および異なる *Candida* sp.[21] から得られたジアシルマンノシルエリスリトールがあり、図3c に示す。

種々の型の生物界面活性剤の混合物が主に炭化水素 and/or ケロシンで生育した*Coryne-bacterium* spp. や関連のバクテリアで報告されている[22]。これらは遊離のコリノミコール酸、リポペプチド、リンリピド、中性リピド及び脂肪アルコールを含む。

コリノミコール酸はリポペプチドのような前記の証明されたいくつかの化合物の親油性骨格(backbone)を含むと見なされている。アルカンに生育したコリネ型細菌 H13 株がペプチドートレハロースリピドを分泌することが報告されている[23]。

1．1．3　リポペプチド

生物界面活性剤の中で、アシルペプチドやリポペプチドは最も興味あるグループである。疎水性部分の主要型は、限られた炭素原子数の範囲内で密接に関連した同位体群となっている種々のβ-ヒドロキシあるいはアミノ-脂肪酸である[24]。一つのアミノ酸の D- と L-同位体の両方が分子を構成することがある。ペプチドのアミノ酸配列は強固に保存された部分であるが、アミノ酸配置の保存配列を変えずに種々のアミノ酸の置換が起こることが知られている。最も知られたリポペプチドはサーファクチンのように *Bacillus* 属の株から分離された（図４）。*Bacillus* sp.のアシルペプチドは①イチュリングループ（L-Asx-D-Tyr-D-Asn-LLDL 配列のオクターアミノ酸環を持つβ－アミノ－脂肪酸);②オクタペプチンとポリミキシングループ（アミノ酸配列内に環状結合を持つ－含まれるペプチドの 8-10 アミノ酸残基の内最大で７だけ－そして、2,4-ジアミノ酪酸の存在を伴う）、そして③ラクトングループ（その中に脂肪酸の遊離水酸基と C-末端アミノ酸とのエステル結合を含む－ 5-11 のアミノ酸がラクトン形成に関与する）に分けられる。

1．1．4　微生物界面活性剤の役割と用途

これらのＢＦは、1)炭化水素等の基質の取り込み促進、2)細胞膜成分、3)細胞膜構造の制御、4)ある種の輸送担体、5)生存競争のための抗生物質、6)抗菌物質、7)細菌ファージのレセプター、8)病原菌の媒介因子、9)感染促進因子、10)エネルギー貯蔵物質などの役割を果たしており、これらの性質を利用してさまざまの産業で使用されている。表１に主な産業別用途を示す。

1．1．5　環境対策技術としての意義

ＢＦの環境対策技術としての応用は、主にその可溶化能に基づいている。その意義はＢＦが化学合成界面活性剤に比較して、基本的に毒性が低いこと及び易生分解性であることである[26]。この事が、物質の使用にあたって環境汚染や健康への配慮が必要とされる今日の時代において決定的な意味を持っており、化学合成界面活性剤は将来的にＢＦへの転換を迫られると予想されている。その他、ＢＦはその構造および物理的性質が多様であること、微生物によって再生可能であること、遺伝子操作などによる修飾可能性があることなど化学合成界面活性剤にない可能性と利点を持っている。これらの構造と機能の研究から、高効率かつ環境受容性の高いＢＦの開発が進むと予想される。将来ＢＦに代替されると予想されている産業として、農業、建築・建設、食品・飲料、工業クリーニング、皮革、製紙・金属産業、繊維、化粧品、製薬、石油・石油化学産業などがあげられているが、この代替を可能にするには①ＢＦ生産菌の代謝制御のための高度な知識と能力、②生産ＢＦ

回収のためのプロセス技術の改良が課題とされている[27]。

1．2　微生物界面活性剤の機能－炭化水素分解

1．2．1　ＢＦの機能

炭化水素分解に対するＢＦの機能は炭化水素の細胞内への輸送を促進することである。分解するには、細胞と炭化水素が接触する必要があるが、その形態は：

1）水相に溶けている炭化水素と細胞の相互作用－これは炭化水素が低分子で溶解性であるケースで起こり、炭化水素と細胞は完全接触する。

2）細胞より大きな炭化水素油滴と細胞の直接接触－このケースは部分接触であり、接触面での拡散あるいは能動輸送によって分解し、界面活性剤によって接触面積を拡大すると分解速度が促進される。

3）細胞より小さな可溶化ないし擬可溶化した炭化水素油滴と細胞の相互作用－このケースは微少化した油滴による接触面積の拡大が起こり、接触面での拡散あるいは能動輸送によって分解が起こる。

ＢＦの効果が発揮されるのは　2）のケースであると考えられる[28]。

2）のケースではＢＦは単に補助的な役割を果たしているのではなく炭化水素の分解にとって必須の因子となっている。Chakrabarty は界面活性剤を生産できない変異株はアルカン類を炭素源として利用できず、増殖培地にＢＦを加えると分解能を回復することを報告している[29]。同様に、Kochら[30]はトランスポゾン Tn5-GM でヘキサデカンを炭素源として利用しないようにした *Pseudomonas aeruginosa* PG201の変異株にラムノリピドを加えてヘキサデカン資化能が回復することを示した。

また、Millerらは炭化水素が分解されにくいのは輸送酵素が無いためなのか、微生物細胞内に進入できないためなのかをあきらかにするため、*Pseudomonas* 分離菌を用い、オクタデカン（C_{18}）とヘキサトリアコンタン（C_{36}）をフォスファチジルコリン二重層（リポソーム）内に封入したものとしないものについて増殖速度を比較した。その結果、いずれも封入した方が増殖速度は速くなった。とくに、ヘキサトリアコンタンでは菌の親和性(Ks)は封入していないものに比べて 40 倍以上高くなった(2,698mg/l to 41mg/l)(図４)。また、リポソーム添加量が高いほど増殖速度は高くなった[31]。これは、ＢＦの機能の本質が炭化水素の微生物細胞への取り込みの促進であり、結果として分解酵素との親和性を高め、分解を促進することを示している。

1．2．2　炭化水素分解促進の例

以下に、ＢＦの炭化水素分解促進作用とその機構を示唆した幾つかの例を示す。

Chakrabarty[29]は *Pseudomonas aeruginosa* SB30 の生産するグリコリピドをアラスカでのエクソンバルディス号からの流出油バイオレメディエーションに用いた。ＢＦの効果は温度に依存し 70 度で最大となった。水のみと比べて温度に関われず約２倍高かった。

Oberbremerら[32]は幾つかのグリコリピドの炭化水素分解効果を調べた。トレハロース-6,6'-ジコリノミコレート、ソフォロリピド、セルビオースリピド、ラムノリピド、トレハロース-2,3,4,2'-テトラエステルは炭化水素分解の馴化時間を短縮し、分解率も高まっ

た。加えたＢＦは炭化水素分解後、分解された。

Zhangら[33]は *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 をりん酸制限下で培養して得たラムノリピドを用いてオクタデカンの分散性と分解性を調べた。300mg/l のラムノリピドはオクタデカンの分散性を１万倍以上高めた(0.009 to >250mg/l)(図５)。この時 1500mg/l のオクタデカンが 84 時間で 20%無機化されたが、ラムノリピド無添加での無機化率は５%であった。

Churchillら[34]は親油性製剤(Inipol EAP 22) とラムノリピドの炭化水素取り込み促進効果を評価した。細胞への取り込み効果のみを評価するため、数種の純粋菌(*Pseudomonas putida, oleovorans* and unknown) を用いた。炭化水素分解酵素を誘導させ、既に分解能力を持った菌を用いて試験した。Inipol EAP 22 は尿素のオレイン酸乳化物、ラウリルりん酸塩、乳化安定剤（2-ブトキシ-1-エタノール）を含むミクロエマルジョンである。両物質とも難水溶性炭化水素、ヘキサデカンやオクタデカン、の分解速度を著しく促進し、ＢＦの効果を示したが、水溶性の芳香族炭化水素であるトルエンや 2-メチルナフタレンの分解速度促進効果は見られなかった。

同様に Jainら[35]はＢＦ生産性 *Pseudomonas aeruginosa* UG2 による実験で、他の炭化水素に比べて水溶性の 2-メチルナフタレンの分解が促進されないことを示した。これらのことは、炭化水素分解に対するＢＦの機能が炭化水素の可溶化にあることを裏付けているが、Zhangら[36]はラムノリピドの効果として分散性の他、細胞の粘着性が高まることを報告している。彼らはオクタデカン分解能を持った *Pseudomonas aeruginosa* 4 株を用いてラムノリピドの細胞疎水性（油への粘着性）とオクタデカンの分解への影響を調べた。２株は低粘着性で分解速度が低く、他の２株は高粘着性で分解速度も高い菌を使用した。結果、オクタデカンの生物利用性（bioavailability) はオクタデカンの水相分散性と細胞疎水性の両方に依存した。低粘着性で分解速度の遅い株ではラムノリピドはオクタデカンの分散性を高めると同時に細胞の粘着性を高め生分解能が向上した（図６）。高粘着性で分解速度の高い株ではラムノリピドの添加効果は低かった。

Zhangら[37]はまた、純粋菌(*Pseudomonas*) を用い、極性の異なるラムノリピド、酸型とメチルエステル型、の分解促進効果をヘキサデカンとオクタデカンを基質として調べ、ラムノリピドはフリーの酸型よりメチルエステル型の方が取り込み促進効果が高いと報告している。そしてＢＦの分解速度促進効果は：

(1) 炭化水素の溶解性と分散性を高める。

(2) 細胞表面を高疎水性に誘導して微生物細胞と炭化水素の親和性を変化させる。

ことであるとしている。

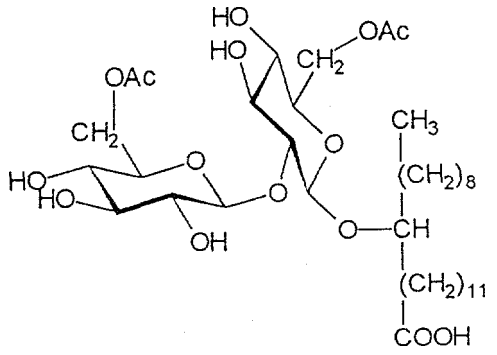
ＢＦの効果はその両親媒性、粘着性によるものの他にＢＦが化学合成界面活性剤に比べて巨大分子からなるという特徴にも関わっている。Thangamantら[38]は陰イオン性ラムノリピドの多相系（水相、有機相、土壌相）での分配効果を陰イオン性界面活性剤（ABS)と比べ、ラムノリピドのモル可溶化比（MSR ; Molar Solubilization Ratio) は ABS より 20 倍高い結果を得た。これはラムノリピドが SDS や ABS と比べて大容量で低密度のミセルを形成するため、ラムノリピドはより多くのヘキサデカンをそのミセル内に取り込むことが出来たとしている。ABS の鎖長はヘキサデカンより短いので ABS ミセル内へのヘキサデカンの溶解は制限される。

さらに、ミセル生成促進剤、ピロリン酸、の効果を示す例がある。Scheibenbogenら[39]は *Pseudomonas aeruginosa* UG2 株からのラムノリピドと幾つかの化学合成界面活性剤を用いて土壌カラムに負荷した炭化水素類の除去（溶出）実験を行い、濃度に比例して除去率は高くなる結果を得ている。この時、0.1%のピロりん酸（ミセル生成促進剤）を添加すると脂肪族、芳香族炭化水素の除去率が向上（56%,73%）した。ピロりん酸は特に芳香族成分の溶出に効果的であった。化学合成界面活性剤の中では Triton X-100(２%）がラムノリピドと同程度（43%,71%）の効果を示した（図７）。

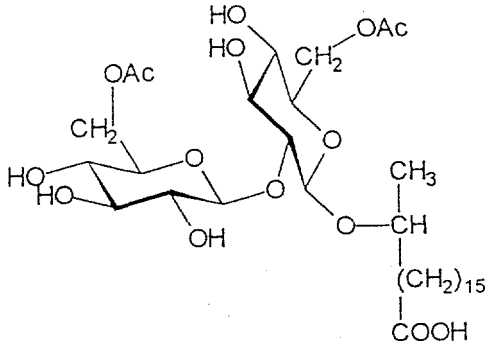
以上生物界面活性剤の炭化水素分解促進機能を中心に述べたが、化学合成界面活性剤の分解促進効果についても多くの研究がなされており、Rouseら[40]によってＢＦの効果を含めて詳細にレビューされている（表２）。

１．２．３　まとめ

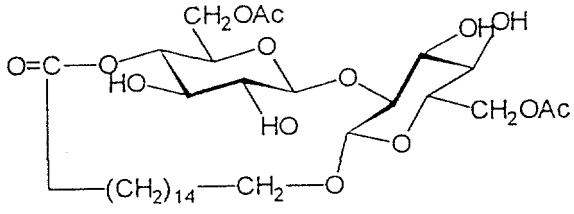
①生物界面活性剤（ＢＦ）は基本的に低毒性で生分解性であるため、将来化学合成界面活性が使用されている多くの分野でこれに代替する可能性を持っている。
②難水溶性の炭化水素の微生物による分解にとってＢＦは必須である。
③水溶性の炭化水素の分解には必ずしも必要ではなく、阻害性を示すことがある。
④ＢＦの分解促進作用の本質はミセル内への炭化水素の取り込みによる可溶化である。
⑤ＢＦは炭化水素を可溶化するとともに細胞膜の粘着性を高め、炭化水素の取り込みを促進し、分解酵素との親和性を高める。
⑥フリーの酸型よりもエステル型のＢＦが細胞膜の粘着性を高める効果は強い。
⑦ＢＦは巨大で低密度のミセルを生成するので化学合成界面活性剤より炭化水素の可溶化能が高い。
⑧ミセル生成促進剤（ピロリン酸など）の併用は炭化水素の可溶化率を高める。
⑨ＢＦの単独使用は現段階では経済的ではない。実用化を図るにはＢＦ生産性の向上と生産ＢＦ回収のためのプロセス技術の改良が必要である。



(a)

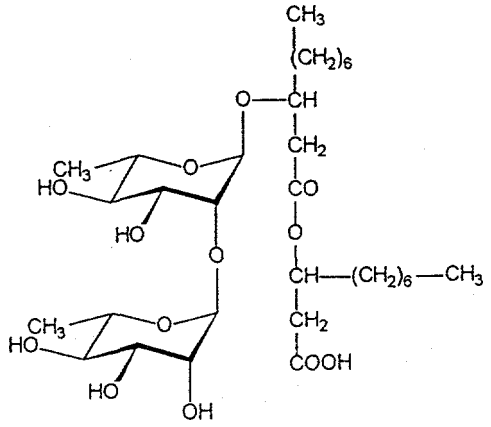


(b)

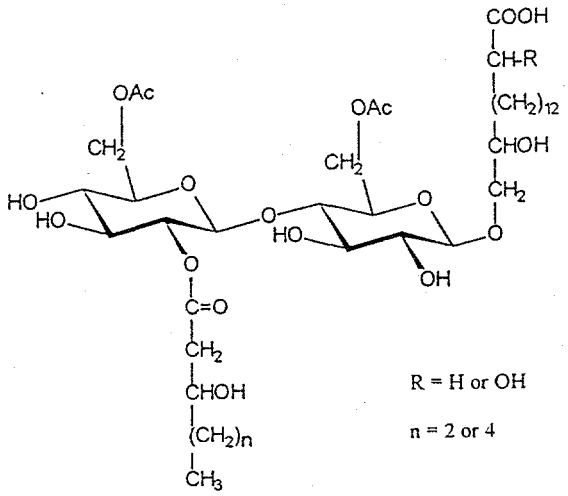


(c)

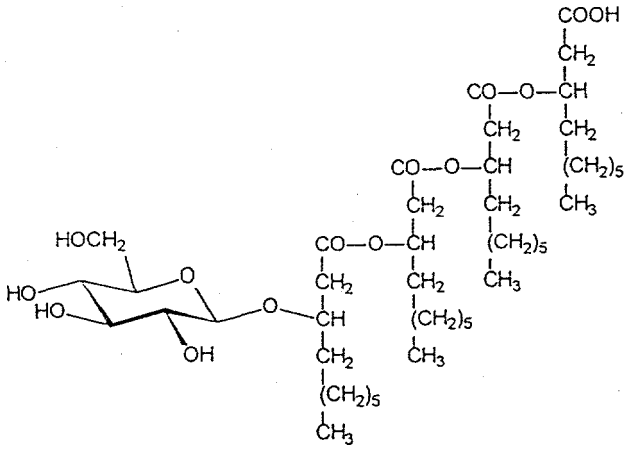
図1　Sophorose lipids from (a) *Candida bogoriensis*, (b) *Candida bombicola* (acidic from) and (c) *Candida apicola* (lactonized)



(a)

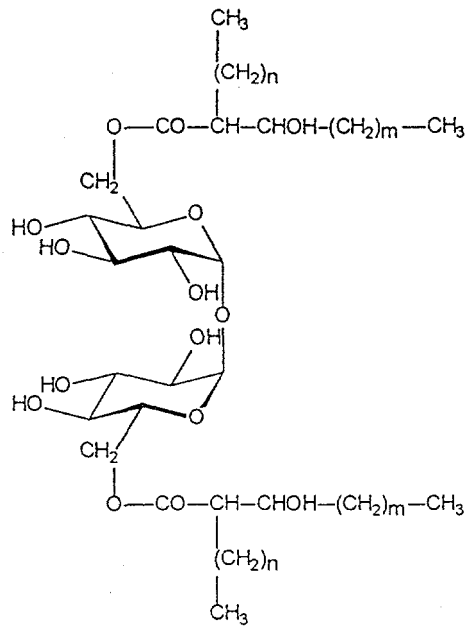


(b)



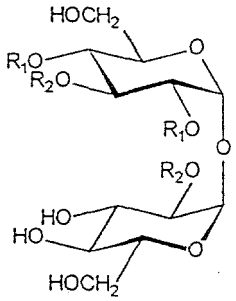
(c)

図2 Glycolipids from (a) *Pseudomonas aeruginosa*:rhamnolipid RHI,(b) *Ustilago maydis*:cellobiose lipid,and (c) *Alcaligenes sp*:glucose-lipid



(a)

m + n = 27 · 31

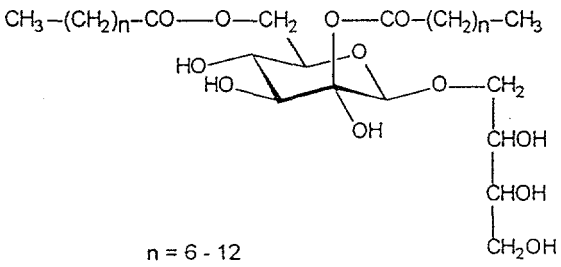


(b)

R_1 = $CO(CH_2)_mCH_3$ and $CO(CH_2)_2COOH$

R_2 = $CO(CH_2)_nCH_3$

m = 6 n = 8



(c)

n = 6 - 12

図3 Acylpolyols from *Rhodococcus erythropolis*:(a) trehalose dicorynomycolate, (b) trehalose tetraester and from *Schizonella melanogamma*:mannosyl erythritol

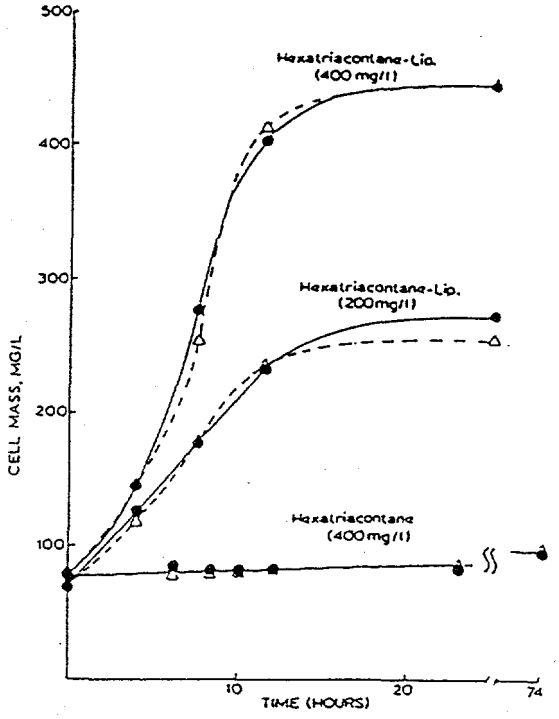


FIG. 3. Growth of the *Pseudomonas* sp. on unmodified and liposome-encapsulated (-Lip.) *n*-hexatriacontane. Symbols: ●, growth as determined by protein increase; △, growth as predicted by nonlinear regression.

図4．リポソーム非封入及び封入(-lip)n-ヘキサトリアコンタンの *Pseudomonas sp.* の増殖

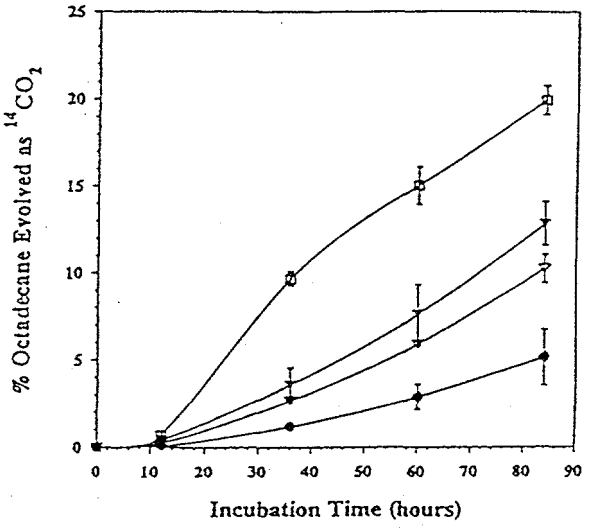


FIG. 7. Effect of rhamnolipid concentration on the mineralization of octadecane by *P. aeruginosa* ATCC 9027. A mixture of [^{14}C]octadecane (1.55 g/liter) and rhamnolipid was incubated in mineral salts medium with *P. aeruginosa* ATCC 9027 with gyratory shaking (200 rpm) at 23°C. Mineralization was measured as described in Materials and Methods. Symbols: ●, no rhamnolipid; ▽, rhamnolipid at 100 mg/liter; ▼, rhamnolipid at 125 mg/liter; □, rhamnolipid at 300 mg/liter.

図5．*Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 によるオクタデカンの無機化に対するリピドの効果

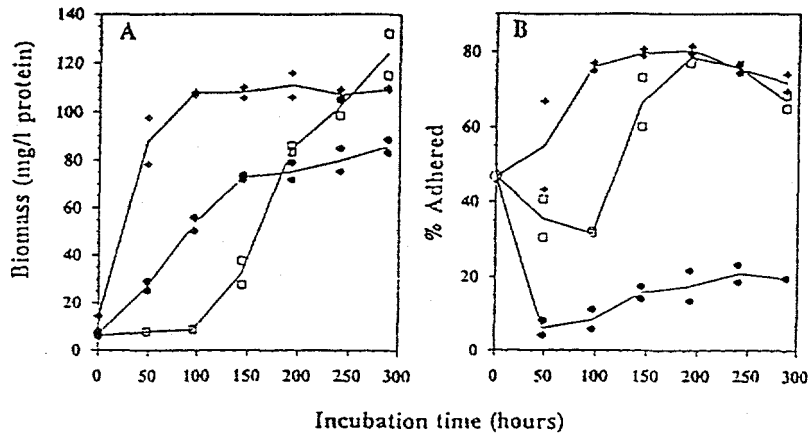


FIG. 4. Effect of rhamnolipid on the development of cell hydrophobicity and biodegradation of octadecane by *P. aeruginosa* ATCC 9027. A mixture of octadecane (3.9 mM) and rhamnolipid in mineral salts medium was inoculated with *P. aeruginosa* ATCC 9027, and the resulting mixture was incubated with gyratory shaking (200 rpm) at 23°C. (A) Amounts of protein were determined as a measure of biodegradation; (B) cells were assayed by the BATH test to determine hydrophobicity as described in Materials and Methods. ○, time point zero measured with cells precultured in Kay's minimal medium before dilution in the minimal salts medium used in the experiment; ●, no rhamnolipid; □, 1.2 mM rhamnolipid; ✦, 7.6 mM rhamnolipid.

図6　細胞疎水性の増進と *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 によるオクタデカンの分解に対するラムノリピドの効果

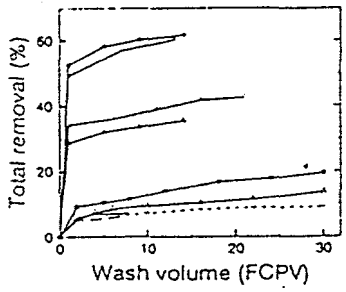


Fig. 1. Typical trends of octadecane removal from soil columns by non-recirculating washing solutions. Each curve represents washing of an independent soil column by the indicated solution. Washing by the Triton X-100 solution and the UG2 biosurfactant solutions 0·08% rhamnose, 0·08% rhamnose + 0·1% pyrophosphate and 0·3% rhamnose + 0·1% pyrophosphate was performed in a different set of experiments from the other solutions. RLs = rhamnolipid biosurfactants produced by *P. aeruginosa* UG2, expressed as % rhamnose; py = pyrophosphate solution. Symbols: (- - - -) water; (△) casein; (□) Tween 60; (○) Triton X-100; (■) 0·05% RLs; (▲) 0·08% RLs; (●) 0·08% RLs + 0·1% py; (×) 0·3% RLs + 0·1% py.

図7　循環させていない洗浄液による土壌カラムからのオクタデカンの代表的流出パターン

表１．生物界面活性剤の産業用途[25)]

応　用　分　野	生 物 界 面 活 性 剤
ファインケミカル	
乳化、分散剤	トレハロースリピド
湿潤、浸透剤	コリノミコール酸
特殊色素	スピクリスポリン酸
帯電防止剤	
高分子材料	
製薬	
免疫活性化剤	コード因子
血栓可溶化剤	サーファクチン
胆石可溶化剤	胆汁酸
抗生物質	ソホロリピド
薬物キャリアー	ラムノリピド
農業	
殺虫剤	レシチン
生化学	
蛋白可溶化剤	スコースリピド
リポゾーム物質	リン脂質
化粧品	
スキンモイスチャライザー	ソホロリピド
スキンケア	エマルサン
発汗防止	アガリシン酸
食品添加物	
発泡剤	サポニン
乳化剤	レシチン
安定化剤（製パン）	マンノシルエリスリトールリピド

表2　化学物質の微生物分解に対する界面活性剤の効果

Pseudomonas sp.	グラム陰性	SLS	陰イオン		PCBs	乳化	促進
P. aeruginosa	グラム陰性	Tween 20 Noigen EA 141	非イオン	> CMC	ヘキサデカン		促進
P. aeruginosa	グラム陰性	Tween 20 and 80 Span 20 and 80 Noigen EA 120 Noigen EA 141 Noigen ES 120	非イオン	> CMC	アルカン混合物	乳化	促進
P. aeruginosa	グラム陰性	Noigen ET 120 Plysurf A219B	非イオン	> CMC	アルカン混合物	乳化	阻害
P. aeruginosa	グラム陰性	Tween 20	非イオン	> CMC	ヘキサデカン	乳化	促進 (グルコースで、阻害なし)
P. aeruginosa	グラム陰性	Triton X-100 Brij 35	非イオン	~CMC	ヘキサデカン		促進
P. aeruginosa and *Ochrobactrum anthropi*	グラム陰性	Neodol	非イオン	> CMC	デカン、テトラデカン		促進
P. paucimobilis	グラム陰性	Tween 80	非イオン	> CMC	フルオランセン		促進
Acinetobacter and *Pseudomonas*	グラム陰性	SDS	Anionic	< CMC (1 g/l)	ケロシン		阻害
Acinetobacter and *Pseudomonas*	グラム陰性	CTAB	陽イオン	> CMC (1 g/l)	ケロシン		阻害
Acinetobacter and *Pseudomonas*	グラム陰性	Tween series and Span 20	非イオン	> CMC (1 g/l)	Model oil (alkanes)	中間HLBで最大の効果	促進
Acinetobacter lwoffi	グラム陰性	Triton X-100	非イオン	~ CMC	ヘキサデカン		促進
Achromobacter delmarvae	グラム陰性	Tween 20	非イオン	> CMC	アルカン混合物	乳化	阻害なし (グルコースで、阻害なし)
Corynebacterium equi and *C. hydro-carboclastus*	グラム陽性	Tween 20	非イオン	> CMC	アルカン混合物	乳化	阻害なし (グルコースで、阻害なし)
Mycobacterium sp.	グラム陽性	Tween series	非イオンs	~ CMC (0.1 g/l)	フェナンスレン	中間HLBで最大の効果	促進
Mycobacterium sp.	グラム陽性	Commercial series	非イオンs	> CMC	PAHs	高 HLBs (15-17)	阻害 (酢酸塩と同結果)
Mycobacterium sp.	グラム陽性		非イオンs	> CMC	PAHs	低 HLBs (< 15)	阻害 (酢酸塩と同結果)
Arthrobacter	グラム陽性	Triton X-100	Norionic	> CMC	ヘキサデカン	溶媒中の基質	阻害
Arthrobacter	グラム陽性	Triton X-100	非イオン	> CMC	ナフタレン	溶媒中の基質	促進
Torulopsis bombicola	酵母	Commercial series	非イオンs		ヘキサデカン	HLB 範囲3.6 to 19.5	促進なし
Candida lipolytica	酵母	Span 20 and 80 Tween 20 and 80 Toriton X-100	非イオンs	~ CMC	ドデカン	乳化	促進
C. lipolytica	酵母	Triton X-100	非イオン	~100xCMC	ドデカン	乳化	阻害
C. lipolytica	酵母	Tween 20	非イオン	> CMC	アルカン混合物	乳化	阻害なし (グルコースで、阻害なし)
C. tropicalis	酵母	Tween 20	非イオン	> CMC	アルカン混合物	乳化	阻害 (グルコースで、阻害なし)
C. tropicalis	酵母	Mix including Tween 85	Mix	> CMC	ヘキサデカン	乳化	促進
C. guillermondii	酵母	Scourol 400	非イオンs	< CMC (0.05% v/v)	アルカン混合物		阻害
C. albicans, C. guilliermondii, C. krusei, C. lipolytica, C. parapsilosis, C. tropicalis, and *Picha farinosa*	酵母	POES lauryl, strearyl and oleyl esters POES straryl and oleyl ethers	非イオン	> CMC	アルカン混合物	中間HLBで最大の効果	促進 (POES lauryl ether で阻害)

Note: SLS = sodium ligninsulfonate, Spans's = fatty acid esters of sorbitan, Tween's = poly-oxyethylene derivatives of sorbitan fatty acid esters, Briji's = alkylethoxylates, Marlipa = (1 013 / 90) alkylethoxylate (C13E8), Triton X-100 = alkyl (octyl) phenyl polyethoxylate (C8PE9.5), Triton X-102 = alkyl (octyl) phenyl polyethoxylate (C8PE12), Tergitol NP-10 = nonylphenylethoxylate, CTAB = cetyl (hexadecyl) trimethyl ammonium bromide, SDS = sodium dodecyl sulfate, Alfonic = (810-60) ethoxilate (C8-14, E4.5), Novel II = (1412-56) ethoxylate (C12-14, E5.6), Neodol = ethoxylated alcohol, Noigen EA 120 = polyethylene glycol alkylaryl ether, Noigen EA 141 = polyethylene glycol alkylaryl ether (nonylphenyl), Noigen ES 120 = polyethylene glycol ester (monooleate), Noigen ET 120 = polyethylene glycol oleyl ether, Piysuri A219B = polyoxyethylene alkyl ether phosphate, Scourol 400 = polyoxyethylene oleyl ether, POES = polyoxyethylene sorbitan, PCBs = polychlorinated biphenyls, PAHs = polycyclic aromatic hydrocarbons, HCB = hexachlorobenzene, CMC = critical micelle concentration, HLB = hydrophile - lipophile balance.

C. intermedia	酵母	POES lauryl, streayl and oleyl esters/ethers	非イオンs	> CMC	アルカン混合物		促進なし
C. rugosa and *C. petrophilum*	酵母	Tween 20 Span 60	非イオンs	> CMC < CMC	ヘキサデカン		阻害なし (グルコースで阻害なし)
C. tropicalis, C. guilliermondii, Pichia miso, and *Mycotorula japonica*	酵母	Tween 20 Span 60	非イオンs	> CMC	ヘキサデカン		阻害 (<CMC 阻害なし) (グルコースで阻害なし)
Mycotorula japonica	酵母	Tween 20	非イオン	> CMC	アルカン混合物	乳化	阻害 (グルコースで阻害なし)
混合菌	PAH 分解菌	SDS	陰イオン	> CMC < CMC	フェナンスレン		阻害
混合菌	PAH 分解菌	Commercial series	非イオンs	> CMC	PHAs	低 HLB (<15) で最も阻害	促進、阻害
混合菌	PAH 分解菌	Bruij 30, Tergitol NP-10, Triton X-100	非イオンs	> CMC	フェナンスレン	土壌／水系(土壌なしと同じ結果)	阻害 (<CMC 阻害なし) (グルコースで阻害なし)
混合菌	PAH 分解菌	Commercial series	非イオンs	> CMC	フェナンスレン	土壌／水系	阻害 (<CMC 促進なし)
混合菌	嫌気池底泥菌	Bruij 30	非イオン	> CMC	HCB	嫌気脱塩素	阻害 (<CMC 阻害なし)
混合菌	嫌気池底泥菌	Tweens 80 and 85	非イオンs	> CMC	HCB	嫌気脱塩素	阻害 (<CMC 促進なし)
混合菌	土壌菌	Alfonic and Novel II	非イオンs	< CMC	フェナンスレン 、ビフェニル	土壌系	促進、阻害
混合菌	土壌 HC 分解菌	Alfonic and Novel II	非イオンs	< CMC	フェナンスレン 、ビフェニル	低有機物含量帯水層砂	促進
混合菌	土壌微生物	Novel II	非イオン	< CMC	フェナンスレン、ビフェニル	土壌カラム	促進
混合菌	土壌微生物	Corexit	分散剤	5% v/v	潤滑油	土壌系－低混合	促進なし
混合菌	土壌微生物	Corexit	分散剤	5% v/v	潤滑油	スラリーリアクタ	促進
混合菌	活性汚泥	BDOW series	分散剤	1 to 7% v/v	原油	淡水、海水系	促進、阻害
混合菌	海洋細菌	Commercial series	分散剤	1.25% v/v	原油	海水培養	促進、阻害
混合菌	HC 分解菌	Emulsan	ヘテロ多糖		原油中のアルカン、芳香族	乳化	阻害
分離菌	グラム陽性、陰性	Emulsan	ヘテロ多糖		原油中のアルケン	乳化	阻害
分離菌	グラム陽性、陰性	Emulsan	ヘテロ多糖		原油中の宝庫族	乳化	阻害なし 、促進
Pseudomonas sp.	グラム陰性土壌細菌	Liposome	二重層リン脂質	> CMC	C18 、C36アルカン	長期には阻害	促進
P. aeruginosa	グラム陰性	生物界面活性剤	ラムノリピド	> CMC	ヘキサデカン	*P. aeruginosa*に特異的	促進 (グルコースで、阻害なし)
P. testosteroni	グラム陰性	生物界面活性剤			PCBs		促進
Acinetobacter lwoffi and *P. aeruginosa*	グラム陰性	生物界面活性剤	脂質		ヘキサデカン	脂質が脂肪酸に分解	促進
Acinetobacter lwoffi	グラム陰性	生物界面活性剤	長鎖脂肪酸 (C16-18)		ヘキサデカン		促進
Acinetobacter lwoffi	グラム陰性	生物界面活性剤	短鎖脂肪酸		ヘキサデカン		阻害
Torulopsis bombicola	酵母	生物界面活性剤	ソホロリピド		ヘキサデカン	*T. bombicola*に特異的	促進 (溶解性基質で、阻害なし)
Rhodococcus aurantiacus	グラム陰性	生物界面活性剤	グリコリピド	> CMC	アルカン	表面張力低下	促進
混合菌	活性汚泥	生物界面活性剤	ガソリンで生産		ガソリン		阻害なし
混合菌	活性汚泥	生物界面活性剤	グルコースで生産		ガソリン		阻害
混合菌	土壌微生物	生物界面活性剤	グリコリピド	> CMC	アルカン－芳香族混合物	低HLBsで分解促進	促進

Note: SLS = sodium ligninsulfonate, Spans's = fatty acid esters of sorbitan, Tween's = poly-oxyethylene derivatives of sorbitan fatty acid esters, Briji's = alkylethoxylates, Marlipa = (I 013 / 90) alkylethoxylate (C13E8), Triton X-100 = alkyl (octyl) phenyl polyethoxylate (C8PE9.5), Triton X-102 = alkyl (octyl) phenyl polyethoxylate (C8PE12), Tergitol NP-10 = nonylphenylethoxylate, CTAB = cetyl (hexadecyl) trimethyl ammonium bromide, SDS = sodium dodecyl sulfate, Alfonic = (810-60) ethoxilate (C8-14, E4.5), Novel II = (1412-56) ethoxylate (C12-14, E5.6), Neodol = ethoxylated alcohol, Noigen EA 120 = polyethylene glycol alkylaryl ether, Noigen EA 141 = polyethylene glycol alkylaryl ether (nonylphenyl), Noigen ES 120 = polyethylene glycol ester (monooleate), Noigen ET 120 = polyethylene glycol oleyl ether, Piysuri A219B = polyoxyethylene alkyl ether phosphate, Scourol 400 = polyoxyethylene oleyl ether, POES = polyoxyethylene sorbitan, PCBs = polychlorinated biphenyls, PAHs = polycyclic aromatic hydrocarbons, HCB = hexachlorobenzene, CMC = critical micelle concentration, HLB = hydrophile - lipophile balance.

(参考文献：1．1～1．2)

1) Hommel R.K., Biochemistry of Microbial Degradation, Kluwer Academic Publishers,C. Ratledge (ed.), 63-87 (1994)
2) Esders T.W. and Light R.J., J. Lipid Res., 13, 663-671 (1972)
3) Tulloch A.P., Glicolipid Methodology, L.A. Witting (ed.), 329-344 (1976)
4) Asmer H.J., et al, J. Am. Oil. Chem. Soc. 65, 1460-1466 (1988)
Weber L., et al., Carbohydrate Res., 206, 13-19 (1990)
5) Stuewer O., et al, J. Biotechnol. 6, 259-269 (1987)
6) Bhattacharjee S.S., et al, Carbohydrate Res., 13, 235-246 (1970)
7) Frautz B., et al, Biotechnol. Lett., 11, 757-762 (1986)
8) Syldatk C., et al, Z. Naturforschung 40c, 61-67 (1985)
9) Yamaguchi M., et al, Chemical Ind. 17, 741-742 (1976)
10) Tomiyasu I. et al. FEBS Lett., 203, 239-242 (1986)
11) Ristau E. and Wagner F., Biotechol Lett., 5, 95-100 (1983)
12) Uchida Y. et al. Agric. Biol. Chem., 53, 757-761 (1989)
13) Martin M. et al, Carbohydrate Lett., 220, 93-100 (1991)
14) Saadat S. and Ballou C.E., J. Biol. Chem., 258, 1813-1818 (1983)
15) Schulz D., et al. Z. Naturforschung, 46c, 197-203 (1991)
Passeri A., et al. Z. Naturforschung, 46c, 204-209 (1991)
16) Powalla M., et al. Appl. Microbiol. Biotechol., 31, 473-479 (1989)
17) Ioneda T., et al. Zbl. Bakt. Suppl. 11, 401-406 (1981)
18) Goebbet U., et al. J. Am. Oil Chem. Soc. 65, 1519-1525 (1988)
19) Itoh S. and Suzuki T., Agric. Biol. Chem., 36, 2233-2235 (1974)
20) Deml G., et al. Phytochemistry 19, 83-87 (1980)
21) Kawashima H., et al. J. Ferment. Technol., 61, 143-148 (1983)
22) MacDonald C.R., et al. Appl. Environ. Microbiol., 41, 117-123 (1981)
Duvnjak Z. and Kosaric N., Biotechol. Lett., 7, 793-796 (1985)
23) Singer M.E., Microbes and Oil Recovery. Int. Bioresources J., J.E. Zajic and E.C. Donaldson (ed)1, 19-38 (1985)
24) Vater J., Progr. Collid. and Polymer Sci. 72, 12-18 (1986)
25) 北本　大、油化学、41, 839-845 (1992)
26) Bertrand J.-C., et al, Res. Microbiol., 145, 53-56 (1994)
27) Fiechter A., Trends Biotechnol., 10, 208-217 (1992)
28) Mueller-Hurtig R., et al, Surfactant Sci. Ser., 48, 447-469 (1993)
29) Chakrabarty A.M., Trends in Biotechnol., 3, 32-38 (1985)
30) Koch A.K., et al, J. Bacteriology, 173, 4212-4219 (1991)
31) Miller R.M. and Bartha R., Appl. Environ. Microbiol., 55, 269-374 (1989)
32) Oberbremer A., et al, Appl. Microbiol. Biotechnol., 32, 485-489 (1990)
33) Zhang Y. and Miller R.M., Appl. Environ. Microbiol., 58, 3276-3282 (1992)

34) Churchill S.A., et al, J. Environ. Qual., 24, 19-28 (1995)
35) Jain D.K., et al., J. Industrial Microbiology, 10, 87-93 (1992)
36) Zhang Y. and Miller R.M., Appl. Environ. Microbiol., 60, 2101-2106 (1994)
37) Zhang Y., and Miller R.M., Appl. Environ. Microbiol., 61, 2247-2251 (1995)
38) Thangamant S. and Shreve G.S., Environ. Sci. Technol., 28, 1993-2000 (1994)
39) Scheibenbogen K., et al, J. Chem. Tech. Biotechnol., 59, 53-59 (1994)
40) Rouse J.D., et al, Critical Rev. Environ. Sci. & Technol., 24, 325-370 (1994)

1．3　生物界面活性剤生産菌

1960 年代に始まった炭化水素を発酵原料として用いる、いわゆる石油発酵の研究の過程で、炭化水素を資化できる微生物の多くが界面活性作用を有する各種の有機化合物を生産していることが明かとなった[1]。（1．1）に概説されているように、生物によって生産される界面活性剤は、グリコリピドを中心として、アシルポリオール、リポペプタイド、脂肪酸、リン脂質など多様であり、生産に係わる微生物も、酵母などの真核微生物から各種の細菌まで幅広く存在する。

これまでに知られている界面活性剤が、どのような微生物によって生産されるかについては、表1に示されるとおりであり[2]、また、（1．1）で詳しく説明したので、ここでは主に、生物界面活性剤の利用を目的としてその生産性について検討した結果を中心に北本の総説[2]から抜粋し紹介したい。

1．3．1　ラムノリピド生産菌

ラムノリピド生産菌としては、*Pseudomonas* 属細菌に関する研究が多い。*Pseudomonas* 属細菌の中には炭化水素資化能の高いものが多く、これらの細菌の多くがラムノリピドなどの糖質系界面活性剤を生産する。Wagnerらは、*Pseudomonas* 属細菌のラムノリピド生産条件について検討し、特に培地中の窒素を制限することによってその生産性が増加することを明らかにした。最適な条件では、培養液中のラムノリピド濃度は、12g/l 程度にまで達し、休止菌体を利用することによって更に増収が可能であることを報告している[3]。Fiechterらは、*P.aeruginosa* DSM 2659 によるパイロットスケールでの連続生産について検討し、2.25g/l の濃度のラムノリピドを 80g/l/day で生産すること可能であるとしている[4]。遺伝子工学的手法による高生産性変異株の取得についても検討されている[5]。

1．3．2　トレハロースリピド生産菌

Mycobacteria の細胞表層物質として見いだされたトレハロースリピドは、界面活性作用のみならず、免疫賦活作用、抗微生物活性など多くの生物活性を持つ。*Mycobacteria* 以外にも、*Arthrobacter* 属細菌や *Rhodococcus* 属の細菌が生産することが明らかにされている。*A.paraffineus* KY 4303 は培養液中に、1.3 g/l の濃度でトレハロースリピドを蓄積することが Suzukiら[6]によって報告されている。Wagnerらは、*R. erythropolis* DSM 43215 が、炭化水素培地を用いることにより、ミコール酸を側鎖に持つトレハロースリピドを生産し、培養条件を変えるとコハク酸を側鎖に持つスクシノイルトレハロースリピドを生産することを報告している[7]。

R.erythropolis DSM 43215 株の界面活性剤生産性は、窒素制限培養で著しく増加し、休止菌体を利用することにより更に増加する。培地中の界面活性剤濃度は最終的に、16g/l 程度にまで増加させることが可能と報告されている[3]。

高アルカリ条件下で生育可能な炭化水素資化性細菌として分離された *R.erythropolis* SD 74 株は、新規なスクシノイルトレハロースリピドを 15g/l の収率で生産することが、Uchidaらにより報告されている[8,9]。本菌株の生産性は、2％のNaCl 濃度下で培養を行うと更に増加し、40g/l にまで達する。

1．3．3　ソホロリピド生産菌

ソホロリピド生産菌としては、酵母の一種である *Torulopsis* が知られている。*T.bombicola* はグルコース培地でソホロリピドを生産することが、Gorin によって明らかにされたが[10]、その後、炭化水素資化性の *T.bombicola* KSM-36 が炭化水素培地を用いることにより、100g/l 以上のソホロリピドを生産することが Inoueらによって明らかにされた[11]。このソホロリピドからは各種の誘導体が調整され、化粧品原料として利用されている。

T.bombicola IMET 43747 はグルコースとサフラワー油の混合基質から結晶状のソホロリピドを 90g/l の濃度にまで生産することが報告されている[12]。このソホロリピドはグラム陰性細菌やかびに対して強い生育阻害作用を示すことも明らかにされている。

1．3．4　マンノシルエリトリトールリピド生産菌

この糖脂質は、はじめ *Ustilago* 属細菌によりグルコース培地中に 10g/l 程度生産される油状物質として報告された[13]。その後、アルカン資化性の *Candida* 属の酵母も生産することが明らかにされ[14]、変異株を用いた実験では、35g/l の収率が得られている。

Kitamotoら同様に、樹液から分離された *C.antarctica* T-34 が油脂類から新規なマンノシルエリトリトールリピドを 40g/l の収率で生産することを明らかにした[15,16]。この酵母の休止菌体を用いることにより、生産性は更に増加し、半連続的な生産も可能であることを明らかにしている[17]。

1．3．5　その他の糖脂質生産菌

これまでに述べてきた糖脂質以外の糖脂質を生産する微生物としては、セロビオースリピド（ウスチラジン酸）を生産する *Ustilagomydis* が[18]、また、オリゴ糖（5糖）リピドを生産する *Nocardiacorynebacteroides* が[19]知られている。

1．3．6　脂肪酸系界面活性剤生産菌

Corynebacterium lepus はコード因子のアシル基部分であるコリノミコール酸を炭化水素培養液中に遊離型で分泌することが、Cooper等によって明らかにされたが[20]、コリノミコール酸の同族体は既に化学合成され、その特性が調べられている。

Penicillium spiculisporum は、グルコース培地から 100g/l の高収率でスピクリスポール酸を生産する[21]。スピクリスポール酸は生分解性が高く、毒性も低い上、洗浄効果も合成界面活性剤よりも優れていることから、その利用が検討されているが、生産コストの面ではまだ問題が多い。

1．3．7　リポペプチド系界面活性剤生産菌

Bacillus 属細菌により、数種の環状リポペプチドが生産されることが知られているが、その中でも、アシル化環状ヘプタペプチドであるサーファクチンは、血栓溶解作用等の優れた生物活性を示すことから、詳しく検討されている。*Bacillussubtilis* の変異株はサーファクチンを1g/l 以上生産するが、限外ろ過膜を利用することによって 51.8g/l まで精製度を上げることができる[22,23]。*Bacillussubtilis* もサーファクチンを生産する

が、サーファクチン生合成遺伝子のクローニングによる解析についても検討が始まっている[24]。*Bacilluslicheniformis* JF-2 は、サーファクチン類似物質のライケシンを生産する[25]。この菌株は、耐熱性、耐塩性があり、しかも嫌気性環境でも増殖ができることから、石油の強制回収に利用できる可能性もある。

この他、環状ペプチドのビスコシンを生産する細菌として、*Pseudomonas fluorescens* が[26]、また、非イオン性の環状デプシペプチドを生産する細菌として *Serratia marcescens*[27] が知られている。

1．3．8　ポリマー系界面活性剤生産菌

Acinetobacter calcoaceticus RAG-1 は、乳化安定化作用の大きなリポ多糖のエマルザンを、エタノール培地から1～5g/l 程度生産する[28]。エマルザンは、N-アセチルガラクトサミン、N-アセチルヘキソサミンウロン酸等で構成された多糖に脂肪酸が結合した高分子量のリポ多糖である。*Corynebacterium hydrocarboclastus* は蛋白質ー脂質ー多糖複合体を5～6g/l 程度生産する[29]。これらのポリマー系界面活性剤は、流出油処理や石油貯槽の洗浄等への利用が考えられている。

Candida lipolytica は、乳化作用を持つ多糖複合体、リポサンを2g/l 程度生産することが[30]、また、*Pseudomonas fluorescens* 378 株は、分子量 100万程度の生産することが[31]明らかにされている。*Rhodococcus* 属の細菌も界面活性作用の大きなグリコリポペプチドを生産する[32]。

(参考文献：1．3)

1) 中原忠篤、バイオサイエンスとインダストリー、47, 499(1989)
2) 北本大、油化学、41, 839(1992)
3) Wagner, F. et al, The 3rd European Congress on Biotechnology, Vol.1,p.3(1984)
4) Reiling, H.E. et al, Appl. Environ. Microbiol., 51, 985(1986)
5) Koch, A. K. et al, Bio/Technology, p.1335(1988)
6) Suzuki, T. et al, Agric. Biol. Chem., 33, 1619(1969)
7) Kretschmer, A. et al, Appl. Environ. Microbiol.,44, 864(1982)
8) Uchida, Y, et al, Agric. Biol. Chem., 53, 757(1989)
9) Uchida, Y, et al, Agric. Biol. Chem., 53, 765(1989)
10) Gorin, P.G.A. et al, Can. J. Chem., 39, 846(1961)
11) 木村義晴、油化学、36, 748(1987)
12) Konig, S. et al, Tenside Surf. Det.,28, 362(1991)
13) Boothroyd, B. et al, J. Biochem. Physiol.,34, 10(1956)
14) Kawashima, H. et al, J. Ferment. Technol.,61, 143(1983)
15) Kitamoto, D. et al, Agric. Biol. Chem., 54, 31(1990)
16) Kitamoto, D. et al, Agric. Biol. Chem., 54, 37(1990)
17) Kitamoto, D. et al, Biotechnol. Lett.,14, 305(1992)
18) Frautz, B. et al, Biotechnol. Lett.,8, 757(1986)
19) Kim, J.S. et al, J. Biotecnology, 13, 257(1990)
20) Cooper, D.G. et al, J. Am. Oil. Chem. Soc., 58, 77(1981)
21) Tabuchi, T. et al, J. Ferment. Technol.,55, 43(1977)
22) Mulligan, C.N. et al, Appl. Microbiol. Biotechnol., 31, 486(1989)
23) Mulligan C.N. and Gibbs, B.F., J. Chem. Tech. Biotechnol.,47, 23(1990)
24) 森川正章等、日本農芸化学会誌講演要旨集、66, 559(1992)
25) McInerney, M.J. et al, J. Ind. Microbiol.,5, 95(1990)
26) Laycock, M.V. et al, J. Agric. Food Chem.,39, 483(1991)
27) Matsumura, T. et al, FEBS Microbial. Lett., 61, 243(1989)
28) Gutnick, D.L. and Shabtai, Y., Biosurfactants and Biotechnology, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, P.211(1987)
29) Zajic, J.E. et al, Biotechnol. Bioeng., 19, 1285(1977)
30) Cirigliano, M.C. and Carman, G.M., Appl. Environ. Microbiol., 48, 747(1984)
31) Person, A. et al, Appl. Environ. Microbiol.,56, 686(1990)
32) Finnerty, W.R. and Singer, M.E., Interfacial Phenomena in Biotechnolgy and Materials Processing, Elsevier Science Publishers, B. V., Amsterdam,p.75(1988

1．4　界面活性剤の分解促進機能

1．4．1　生物分解における界面活性剤の役割

原油の前処理に乳化剤を添加することは、生物分解に促進的にも働くことが知られている。数多くの有機物の生物分解に及ぼす界面活性剤の効果に関する研究が行われており、対象基質の生物的な分解、酸化速度、微生物増殖によって、その促進効果が評価されている。しかしながら、炭化水素のような難分解性の基質でも微生物の代謝速度に対して十分量溶解しているとすれば、基質溶解が律速とはならず、添加による効果は現れないことにもなる。したがって、ここで議論する界面活性剤の添加は、対象とする有機基質が疎水性炭化水素であるため、その溶解性の低さを解消したり、生成物輸送や利用性を向上することを期待しているものである。

界面活性剤は、上述のように難溶解性物質である疎水性炭化水素の水溶液中での濃度を増加させるためには有効なものであり、液相中の濃度増加によって、対象とする難溶解性物質の微生物分解が向上することが容易に推測できる。それは、混合しない液体同士の界面の増加によって分解能を有する微生物への基質としての親和性が向上するとも言い換えられれる。しかしながら、その親和性が必ずしも微生物によって良い効果をもたらすわけでなく、かえって基質と微生物との物理的な接触を界面活性剤が妨げることも報告されている。このように、生物界面活性剤は炭化水素系の汚染物質の乳化機能と可溶化機能があるものの、すべての場合において汚染物質の生物分解に促進的に働くとはかぎらない。

まず、界面活性剤の乳化機能や可溶化機能に関連して、これを利用して炭化水素を除去したり、回収することが可能となる例が挙げられる。実際に、生物界面活性剤を含む培養液を用いて、残留油分の回収率を合成の界面活性剤と比較しながら検討されている事例も多く、ＥＯＲ（Enhanced Oil Recovery）や油汚染土壌からの回収への利用が可能なことがす
でに示されている。そして、多数の生物界面活性剤を生産する微生物がスクリーンされ、その培養液のろ過液と土壌と混合した炭化水素の可溶化が調べられている。この乳化機能と可溶化機能が、汚染物質の生物分解においてどのように係わるかを表３にまとめた。

表３　生物分解における界面活性剤の役割

界面活性剤の種類	役割や機能
市販の合成界面活性剤 生物界面活性剤	乳化機能（エマルジョンの形成） 可溶化機能（物質の溶存化） 微生物との接触界面面積の増大 難溶解性物質の溶解度の増大
分解促進への影響	微生物への基質親和性、アクセス性、利用性の増大 微生物活性への阻害（膜内輸送、酵素反応への影響など

表3にも示したように、界面活性剤は市販の合成物と微生物自体が生産する界面活性剤に分類される。微生物により生産していること自体が、界面活性剤が有効な役割を持つことを意味しており、その生産によってその微生物が基質へのアクセス性の向上などの便益を受けない限り、そのような無駄な生産（基質やエネルギーを必要とする反応）を行うことはないと考えられ、またそれが無駄な反応となる微生物が生態系のなかで生き残らないとも言えよう。

阻害性については、微生物と対象基質の物理的な接触を乳化剤が妨げていることによるものと思われる。ただし、アルカンと芳香族においてその影響が異なることも報告されており、分解対象の基質の取り込みには別々の微生物が関与していることが予想される。また、その阻害が微生物の混合培養系で、純粋培養系より著しいことから、混合培養系における微生物間の競合効果やその他の相互作用によって、生物分解過程に悪影響が現れることが想定される。

生物界面活性剤だけでなく、市販の界面活性剤でも炭化水素化合物の水への溶け込み促進効果を有するものもあるが、時として阻害となることも報告されている。阻害の機構については、未解明の部分が多く、最大限に阻害を抑制しながら、分解促進効果を誘導する技術や手法は未確立である。したがって、市販の界面活性剤の汚染修復の利用には注意が必要となり、ここで生物界面活性剤の利用の有効性や妥当性を議論する必要があることにつながる。また、汚染物質が可溶化あるいは乳化された後の生物分解性については、溶解濃度の上昇により細胞内への濃度勾配的な輸送には有利となるものの、対象物質の膜を通した輸送は単純な拡散ではなく、膜内物質と関係しているため、あくまで炭化水素化合物などの汚染物質ごとに、その生物分解性としてではなく、現段階では生物利用性として界面活性剤の促進機能を評価する必要があると思われる。

表4　界面活性剤による微生物への利用性の向上

対象物質の濃度レベルの増加による向上
→ 全体的な基質摂取の促進効果
基質の分散効果による向上（溶解の有無に関係なく）
→ 汚染現場での微生物分解領域の拡大効果
基質の細胞内への輸送促進による向上
→ ミクロレベルでの基質摂取の促進効果

微生物への利用性の向上は、対象とする炭化水素のような分解対象物質の「溶解性」、「分子量（サイズ）」、「イオン性」などの物性に依存することが考えられる。また、分解する微生物の種類、特に細胞膜などの構造やそれ自体の対象基質への親和性のレベルにも依存する。しかしながら、表4に示すように一般に対象物質が溶解しやすくなるため、微生物細胞へ摂取される基質濃度の上昇が、利用性を高めることの第一の促進効果である。また、直接的に摂取可能な溶解した状態での濃度レベルを増加させることだけでなく、完全に相分離した状態から乳化したりすることで微生物の存在する領域全体に対象物質を分散させることも重要な効果である。これは、第一の効果である溶解した状態で分散する必

要はなく、微細な粒子の状態でも微生物の存在する領域に分散することで分解可能な微生物の活躍の場が増加する効果である。さらに、ミクロレベルでは、界面活性剤によるミセルへの基質の取り込みが、結果的に細胞内への輸送を促進することも利用性を向上させている可能性がある。

以上のように、未解明な部分があるものの、炭化水素のような難溶解性の有機物を生物的に分解する場合には、界面活性剤の添加や生物界面活性剤の生成を誘導することが分解促進につながることは明らかである。以下には、市販合成界面活性剤をも含め、生物界面活性剤に関する研究動向や生物分解に関する研究事例を Rouse J.D. et al., (1994) と Banat, I.M. (1995) を参照しながら取りまとめる。

1．4．2　市販合成界面活性剤や生物界面活性剤に関する研究

様々な界面活性剤や乳化剤を単独添加条件あるいは混合添加条件で、炭化水素化合物の乳化効果や、それを基質とした微生物増殖への効果を調べた実験研究がある。例えば、酵母を対象微生物として、合成と生物界面活性剤の両者を混合したものに良い結果が得られた報告もあり、単独添加による個別の効果とともに、複合的な効果を評価することも重要である。

界面活性剤の乳化や可溶化の効果を調べるために、物理的なエマルジョンのサイズも顕微鏡で計測している研究もある。炭化水素の溶解濃度を化学分析することとともに、エマルジョンとして存在する量やその粒径も測定することも重要である。その後の関連研究において、酵母がサブミクロンサイズの炭化水素を摂取して増殖していることが確認されており、微生物による利用と物理的な存在形態の測定結果が組み合わされることで、促進の効果をより定量的に評価可能となる。

一方、界面活性剤の阻害性に関する研究も行われている。それは、界面活性剤が溶菌物質と物理・化学的に類似性を有している視点から行われている。すなわち、合成洗剤には生物学的な膜と非常に強い親和性を有しているものがあり、それらのうち小さなサイズの洗剤のミセルは膜内にも浸透して、膜の溶解を引き起こす可能性がある。上述のように、生物膜との相互作用を抜きにして、界面活性剤による微生物分解や生物利用性の向上を検討することには限界があるものと推察される。

また、界面活性剤の効果を評価する場合に、グルコースのような分解利用されやすい物質での添加効果と、汚染物質である炭化水素について評価をともに行うことで、はじめて界面活性剤自体の分解促進効果や阻害を評価できるものと思われる。

次に、界面活性剤の添加濃度に関する視点が重要となる。界面活性剤の効果を最大限に誘導するための濃度を検討する上で、界面活性剤によってミセルが形成される限界濃度であるＣＭＣ(Critical Micelle Concentration) 値とを関係づけることにより整理することが試みられている。例えば、混合培養系に関してはＣＭＣ値以上の濃度条件では阻害性の傾向が伺える。ＣＭＣ値以上という高い界面活性剤濃度条件では、ＨＣの溶解性と表面張力低減の効果が大きいことが明らかであるだけに、この阻害性は重要な関心事である。言い換えれば、阻害性を除くために低濃度での研究が必要となる。界面活性剤自体の毒性であることを認識して最適添加濃度を検討する必要がある。例えば、ラムノ脂質を添加する実験において、グルコースでは分解に影響がないものの、ヘキサデカン添加系ではその

増殖が促進された微生物種もあることが明らかとなっている。そして、このラムノ脂質濃度と効果には、ＣＭＣ濃度以上の領域において相関性がある。したがって、すべての微生物に効果があるわけではなく、また効果の現れる濃度領域もミセル形成と係わっていることが推察できる。

１．４．３　微生物脂質や蛋白成分との界面活性剤の適合性や相互作用

ある種の界面活性剤には、元来毒性があることは十分に予想されていることである。例えば、非イオン性の界面活性剤である Triton X-100 は細胞膜を破壊することが知られている。

また、イオン性の界面活性剤である CTAB や SDS なども溶菌効果がある。イオン性の界面活性剤は一般に非可逆的に細胞膜と結合して阻害性を示すことになる。

微生物には、細胞膜や細胞壁を構成するものとして脂質とともに蛋白質が結合した形で存在している。その蛋白質が例えば酵素であれば一層、市販の界面活性剤は化学的に相互作用を持ち、結果として微生物の基質変換や基質輸送に影響することが考えられる。また、液相中の生物界面活性剤や細胞外酵素は、市販の合成界面活性剤と相互作用を持ちミセルとして取り込まれたり効果的に機能しない状態になることが考えられる。さらには、阻害的に影響することもありうる。ただし、細胞外酵素は石油中の炭化水素の直接的な分解段階に関与するものとは考えられない。それらは、それ以外の非溶解性の有機化合物の分解の役割を有している。

また、長鎖脂肪酸（C_{16} からC_{18}）の添加がヘキサデカン基質での増殖を刺激する一方で、逆にC_{8} からC_{12} の脂肪酸では阻害的に機能する報告もある。このような、脂肪酸や脂肪添加による効果は、細胞膜に取り込まれる機能と関わっており、乳化機能とともに、基質となるヘキサデカンの細胞内への輸送を向上させていることと関連している。

１．４．４　溶解した炭化水素化合物の微生物への利用性

炭化水素の水相中の存在量はミセル形成により増加するものの、その炭化水素の実際に溶解している量は減少している。その減少は、水相中では炭化水素はミセルでの状態でいる方が熱力学的に有利であるために起こる。実質的には、溶解している濃度レベルは、生物分解活性が誘導される限界濃度レベルより高いと考えられるため、さほど問題にならないと考えられる。さらに、一旦炭化水素がミセルに取り込まれても、溶解状態とこのミセル中での状態の間の分配によって支配されているため、溶解状態の炭化水素が減少すればミセルから即座に供給されることになり、微生物酸化代謝に重大な形で影響するとは考えられない。ただし、ある微生物にとっては代謝に影響するほど低い状態になる可能性も残されている。また、脂質のミセルの場合炭化水素の溶解、溶出がさほど早くないこともありえるため、間接的に微生物の代謝活性に悪影響をもつことも考えられる。この場合には、ミセル形成を調整する界面活性剤の添加量のコントロールが重要となることが想定される。しかしながら、現段階では定量的に上記の影響を評価するには至っていない。

１．４．５　界面活性剤の促進効果のモデルによる評価

生物界面活性剤ではないが、非イオン性の界面活性剤（Neodol：アルキル基C_{12} からC_{15} を持つ ethoxylated アルコール）を用いた液状炭化水素の微生物分解性を、グラム

陰性の細菌を用いて評価したところ、細菌の増殖向上が観察され、その増殖過程を炭化水素化合物を制限基質とした Monod 型で整理することができると報告されている。したがって、このケースでは対象物質の溶解性の向上により単純に濃度の増加効果が合われたものと思われる。

炭化水素化合物の分解プロセスモデルに関しては、その分解速度が上記のように、Monod 型で表現できるとした場合、濃度自体の評価をどのように考えるかが問題となる。例えば、純粋に溶解している濃度として評価するか、あるいは微粒ミセルとして存在しているものを含めて全体濃度として評価するかなどが考えられる。現実には、測定方法で評価しやすい濃度をモデルの変数とするべきであると考えられる。言い換えれば、両濃度が線形関係にあれば、実際に分解速度や微生物の増殖過程が制限している要因としてどちらを使用しても、モデル式の動力学定数が線形的に変わるだけでありモデル予測精度は変化しない。

界面活性剤添加濃度や種類の違いよる、分解促進効果はアクセス性の向上、すなわち親和性の向上が最も重要であると考えられるため、飽和定数の影響として評価可能とも言えよう。すなわち、飽和定数の低下により、分解促進を評価できるものと思われる。しかしながら、界面活性剤の存在により、細胞膜や細胞壁へ悪影響が及ぶ場合には、阻害(毒性)の動力学をも検討する必要性もある。

1．4．6　汚染現場への適用への視点

油汚染現場の海水から単離された多くの細菌が、ヘキサデカンなどの炭化水素を分解できることがわかっており、外部からの微生物導入が必ずしも必要ではないことが知られている。また、現場において生物界面活性剤の存在が関係していることが表面張力測定から明かになっており、分解を促進していることが報告されている。したがって、窒素やリンのような栄養塩類を汚染海域に供給することにより原油中の炭化水素を減少させることができることも知られている。したがって、汚染現場（土壌汚染、海域の汚染など）の土着の微生物をいかに有効に利用するかが現実には重要な視点となるものと思われる。もちろん、対象物質によっては外部からの微生物の持ち込みや、生物界面活性剤など分解促進に役立つような微生物の導入が有効となるケースもあるとも考えられる。

上記の微生物の導入に関連して、回収した生物界面活性剤のみの添加効果を検討した事例がある。その実験研究では、生物界面活性剤を生成する細菌が存在しない状態で、別途回収した生物界面活性剤を添加した実験を行い、汚染土壌に元来生息している微生物により分解が促進されるデータを得ている。この分解率が、生物界面活性剤を生成する細菌を直接利用した場合の分解率とさほど変わらないことから、上記のように、土着の微生物の活用が重要であることが伺える。また、同時に汚染土壌に元来生息していない細菌には、外部から導入されるため対象汚染現場環境への適合性の低さがあったり、その生存能力に限界があることが考えられる。

次に、現場での分解除去を検討するレベルでは、分解反応自体の解明以上に、土壌などの反応領域での対象物質の存在形態や存在領域（濃度分布）が重要となる。たとえ、これらの状態が定量的に評価できたとしても、対象物質が懸濁して存在してその周辺に微生物が付着して分解過程が進行する形式であれば、すでにフラスコのような実験室レベルのデ

ータを表現するためのモデル化ではなく、別のモデル化が必要となる。例えば、前述のMonod 型ではなく、Monod 型の速度式における基質濃度を（基質濃度／菌体濃度）に置き換えた Contois 型を用いる必要があるかもしれない。あるいは、飽和定数が菌体濃度に依存するとしてモデル化することも考えられる。

さらに、対象物質自体による基質阻害がある場合には、最適な溶解濃度が存在することも考えられるため、阻害を含めた濃度依存性を表現することが必要となる。現場では、分解に関与する微生物の量や種類などを特定することができず、厳密な速度定数を決定するのが困難であると思われる。また、分解過程で生産される中間物質も多種にわたるケースが想定される。したがって、微生物濃度が既知である実験レベルでの分解速度定数が直接的に適用できないことや、分解経路を考慮した逐次反応や微生物共存系でのモデル評価も検討する余地があると思われる。

一般に、地下土壌に存在する汚染物質を対象に、界面活性剤により溶解や乳化の促進を行うことを想定する場合、やはり炭化水素は土壌粒子の周辺だけでなく土壌粒子内にも存在していることが考えられる。したがって、全体の浄化プロセスを考える場合には、フラスコレベルでの汚染物質自体の分解速度の評価以上に、界面活性剤をいかに対象物質の存在する領域まで輸送して、可溶化を促進できるかが問題となる。したがって、分解モデルの精度を向上する以上に、そのような可溶化速度や乳化速度と上記の分解速度との関係でどちらが律速となるのかが重要となるので、栄養塩類などの環境条件をいかに整えるかによって、現場に存在する微生物にいかに効率よく生物界面活性剤の生産を誘導させるかを検討することが重要であると考えられる。

（参考文献：1．4）

Rouse J.D. et al.(1994): " Influence of Surfactants on Microbial Degradation of Organic Compounds ", Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 24 (4), pp325-370

Banat, I.M.(1995): " Biosurfactants Production and Possible Uses in Microbial Enhanced Oil Recovery and Oil Pollution Remediation ", A Review, Bio-resource Technology, 51 p1p-12

2．重質油分解促進への応用

2．1　可溶化

2．1．1石油開発における微生物の利用

石油の生産において、外部からエネルギーを加えず、油田の内部圧力だけで採油を行った場合（一次回収）には、通常地中に存在する石油の 20～30％程度しか回収できないと言われている。重質原油は比重、粘度が高いためその流動性が悪く、回収率は更に低下する。これに対して、石油貯留層へ地上から，水やガス等を用いて油層の排油エネルギーを増大させ、石油の回収率を向上させることを二・三次回収あるいは増進回収（Enhanced Oil Recovery：ＥＯＲ）と言う。新規油田の開発が困難になっていく状況にあってＥＯＲ技術による既存油田からの生産量増大が非常に重要になってきている。

このＥＯＲ技術に微生物を利用しようという試みがあり、微生物ＥＯＲまたはＭＥＯＲ(Microbial Enhanced Oil Recovery) と呼ばれている。石油の回収率が低下する最大の原因は、油層が存在する岩盤の微細な孔隙内に油が浸み込んでいて、油の粘度が高いため、水を圧入しても油が移動しにくいことである。また油層自体が必ずしも均一でないため、チャネリングによって水による掃攻効率が低下すること、などの理由による。ＭＥＯＲでは、微生物が生産するバイオサーファクタント、バイオポリマー、ガスなどの代謝物によって油の移動性を改善したり、微生物そのものによって浸透性の高い油層をプラッギングし掃攻効率を向上させることを期待している。究極的には、地下の油層に微生物を注入し、安価な栄養源を加え放置することによって、他の方法より低いコストで効果を上げることが期待されている。ＭＥＯＲについては、世界各国でこれまで研究やフィールドテストが行われているが、解決すべき課題が多く、まだ実用化レベルには至っていない。本章では、バイオサーファクタントの応用という観点から、ＭＥＯＲの技術開発状況について調査した結果を述べる。

（1）石油増進採取法

図１に石油増進採取法の分類を示した。

熱攻法は、油層に熱エネルギーを注入し、温度上昇により油の流動性を改善し回収率を向上させるものである。熱エネルギーの投入方法によって、水蒸気攻法、熱水攻法、火攻法等に分けることができる。水蒸気攻法は技術的なリスクが少なく、油層に与えるダメージも少ないことから、最も広範に利用されており商業化に近いものもある。

ガスミシブル攻法は炭酸ガス等のガスを油層に注入し、ガスの溶解による原油の膨潤や、油とガスが一相になるミシブル状態の形成によって油の流動性を改善し回収率の向上を図るものである。

ケミカル攻法は油層に化学物質を注入する方法である。界面活性剤攻法は界面活性剤を注入し、水と油間の界面張力を低下させ回収率を改善する方法である。ポリマー攻法はポリマー溶液を用いて水の流動性を調節し、水押しした時の油の取り残しを防止する方法である。これらの方法はいずれも注入するケミカルのコストが高くつき経済性が無いため、研究は下火になってきていると言われている。

（2）ＭＥＯＲ

これらの物理・化学的な方法に対して、微生物を利用する方法を微生物ＥＯＲもしくはＭＥＯＲと言う。ＭＥＯＲには、微生物を地上で培養して石油回収に有用な代謝物を抽出し、これをケミカル攻法の材料に利用する地上培養法と、微生物を地下の油層中に注入し、微生物の増殖によって得られる代謝物等を利用して油の回収率を改善する地下培養法がある。地上法の代表的なものとして、*Xanthomonas* 属の微生物が生産するバイオポリマーを挙げることができる。このポリマーはザンサンガムと呼ばれており、ポリアクリルアミド等の合成ポリマーに比べて優れた性能を持っており、ポリマー攻法で用いられている。地下培養法は、フィールドテストが行われているが、まだ多くの課題が残されており実用化には至っていない。今後、より優れた性能を持つ微生物（例えば油の回収率を上げると共に原油の改質等が可能な微生物）が発見されれば、地下培養法が主流になる可能性を持っていると考えられる。

２．１．２　ＭＥＯＲに期待される効果と問題点

（1）期待される効果

ＭＥＯＲの内、地下培養法に期待される効果をまとめると以下の様になる。

1）比較的大きい孔隙や亀裂内で微生物が増殖しやすい性質を利用し、チャネリングを起こしやすい箇所を選択的にプラッギングし掃攻率を向上させる。

2）微生物が生産する界面活性物質によって、油ー水界面張力を低下させたり、岩石表面の濡れ性を変化させたりして、油の流動性を改善したり、置換率を向上させる。

3）微生物が生産する水溶性ポリマーによって、水の流動性を低下させ、水による掃攻効率を向上させる。

4）微生物が生産するガスによって油層圧力を高め回収を容易にする。もしくは微生物代謝によって生成する炭酸ガスが原油に溶解して、油を膨潤させたり、ミシブル状態を形成することによって、流動性や置換率を向上させる。

5）微生物が生産する低分子の有機酸が油層の岩石を浸食し、孔隙率や浸透性を改善する。

6）微生物の作用によって、原油を低分子化、軽質化したり、脱硫、脱金属等の改質を行う。

上記の内、地上培養法では２），３）が主体となる。地下培養法の場合は、これらの効果が各々単独に現われるのではなく、複合的な効果が期待される。

（2）バイオサーファクタントの役割

油層中の油は油層岩の微細な孔隙に存在する。孔隙の大きさは１～10μｍ である。バイオサーファクタントの役割は、水ー油間の界面張力を低下させ、孔隙中の油の流動性を改善することである。油層は、特有の温度（30～150℃）、圧力（～250atm）、ｐＨ(3～10)、塩分濃度(0.1～10％）を持っており、バイオサーファクタントにはこのような多様な条件下で効果を発揮することが求められる。

合成界面活性剤とバイオサーファクタントがことなる点は、後者は石油起源の物質ではないので、そのコストが石油とリンクしないことであり、将来の石油の枯渇した状況を想定すると、バイオサーファクタントに期待する点は多いと思われる。

（3）ＭＥＯＲの問題点

地上培養法の場合は、利用しようとする微生物代謝物（バイオサーファクタント、バイオポリマー等）のコストパフォーマンスが問題となる。菌体を分離セずに使用できればその分コストを下げることができるため有利になる。

一方、地下培養法にはコスト面で多くの利点が期待されるが、油層内で微生物を増殖させるにはいくつかの問題点がある。

（a）培養条件

前節で述べたように、油層は各々特有の温度、圧力、ｐＨ、塩分組成等の条件を持っており、これらの多様な条件に適合して生育可能な微生物を探さなければならない。あらかじめ油層の全ての条件を調べることは困難であるため、微生物の生育条件はある程度の幅があることが求められる。また、油層中には酸素は殆ど存在しないので、嫌気的もしくは通性嫌気的条件で生育可能な微生物であることが必要である。

（b）栄養源

通常微生物と共に何らかの栄養源を油層中に供給しなければならない。現在は安価な栄養源としてモラセス（廃糖蜜）を用いる方法が研究されているが、供給量によっては無視できないコストになる。原油そのものを栄養源にすることのできる微生物がいれば都合が良いが、通常は炭化水素の代謝には酸素が必要とされており、油層中に酸素を供給することは困難である。

（c）その他

油層中の岩石内の孔隙は１～10μm 程度であり、油はこの中に存在しており、微生物はこの孔隙内で増殖しかつ油層中を移動できなければならない。微生物による油層の選択的プラッギングはＭＥＯＲの有効な方法として検討されているが、油層全体が閉塞することは大きな問題となる。また、硫酸還元菌のような嫌気性菌が発生すると、油送パイプ等の腐食が起きる。通常、油層に加える水はこれを防ぐため塩素で滅菌すると言われているくらいである。従って、油層に微生物を加える場合は、事前にこのような問題が生じないことを十分に確認しておく必要がある。

２．１．３　ＭＥＯＲ研究の動向

（１）研究の歴史

微生物を油層に注入し石油の増産をしようというＭＥＯＲの概念は、1926 年にBeckmanによって最初に提案された。その後、ZobellはＡＰＩ(American Petroleum Institute)で組織されたプロジェクトで、1943 年から 1953 年にかけて、石油の成因に関する微生物の役割や石油に対する微生物の作用に関する組織的な研究を行った。Zobellの初期の研究では、硫酸還元菌 *Desulufovibrio hydrocarboclasticus* を用いて界面活性剤等の代謝物や微生物の分解作用を利用して、原油の粘度を低下させようと試みたが、油層中での微生物の作用が遅すぎて効果は期待できなかった。その後、他の微生物を用いて油層中にモラセスを注入する方法を提案し、現在のＭＥＯＲの原形がつくられていった。

1950 年から 1960 年代にかけて、米国、ソ連、東欧諸国でＭＥＯＲのフィールドテストを含む研究が行われた。効果があると報告されたものもあるが、当時の原油価格が低かったため、経済効果が見い出せずその後研究はやや停滞した。

1970 年代に入り原油価格の上昇と共に研究が再開された。特に米国では、ＤＯＥ（米国エネルギー省；Department of Energy）が中心となり、基礎的な研究が行われている。

（２）海外における研究状況

米国の石油生産の 60～70％は一日当たりの生産量が 10BPD(1600l/d) 以下の小規模油田からのものである。米国エネルギー省では、これらの油田の保護と増産を目的として、ＭＥＯＲの研究を補助している。研究の詳細は省略するが、米国国立石油エネルギー研究所 (National Institute fo Petroleum and Energy Research)、ミシガン大学、オクラホマ大学、テキサス大学、ミシシッピー大学、ＩＮＦＬ(Idaho National Engineering Laboratory)等で研究が行われている。

（３）わが国における研究状況

わが国では石油公団石油開発技術センター（ＴＲＣ）で、1987 年からＭＥＯＲの基礎的な研究を実施している。これまでに、油層や油田近傍の土壌から多くの微生物を採取し、ＭＥＯＲに有効と思われる特性を有する微生物を分離している。これらの研究で、ＭＥＯＲに有効な微生物のスクリーニング手法や微生物の評価システムを確立し、その成果に基づいて、近々フィールドテストを行う計画があると聞いている。

（参考文献：２．１）

1) 榎本兵治、資源（素材 '93（秋季大会）、11～14
2) 占部滋之、ペトロテック、Vol.15,No.9(1992),33～37
3) Rebecca S Bryant, Developments of Industrial Microbiology, Vol.30, p255～267

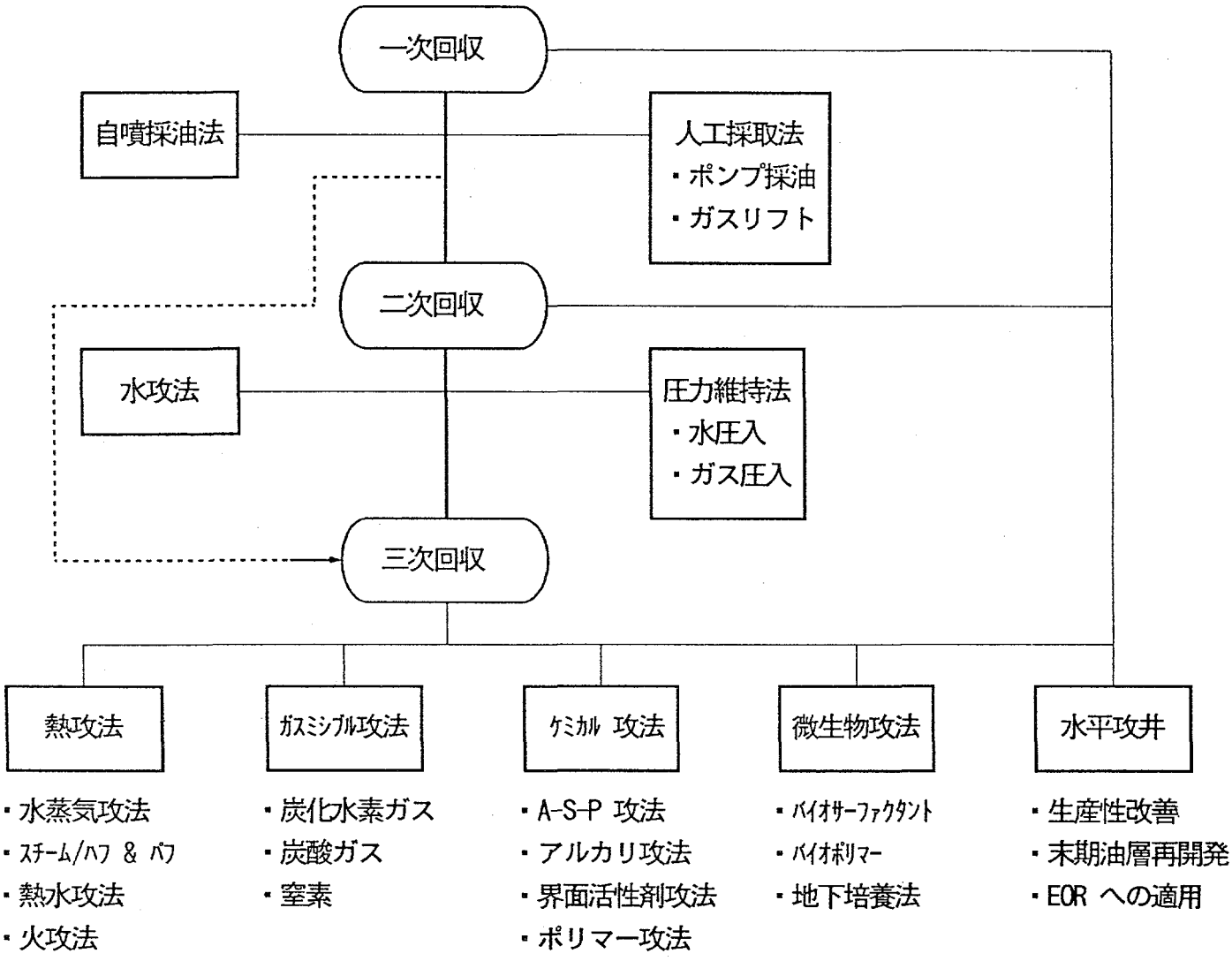


図1　石油回収メカニズム

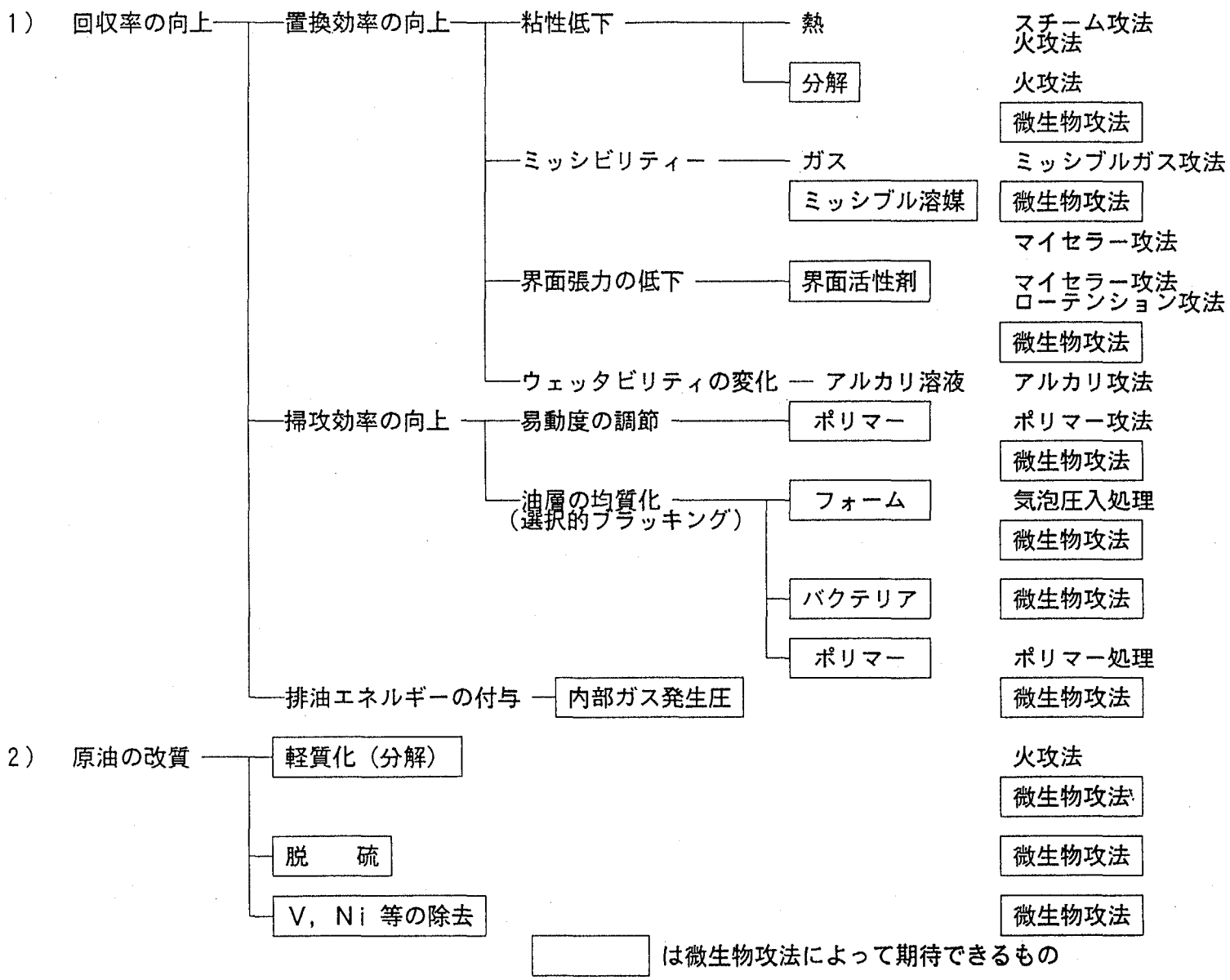


図2　ＥＯＲおよび原油改質における微生物の主な機能と役割

図3 MICROBIAL FLOODING

Recovery by this method utilizes the effect of microbial solutions on a reservoir. The reservoir is usually conditioned by a water preflush, then a solution of microorganisms and nutrients is injected. As this solution is pushed through the reservoir by drive water, it forms gases and surfactants that help to mobilize the oil. The resulting oil and product solution is then pumped out through production wells.

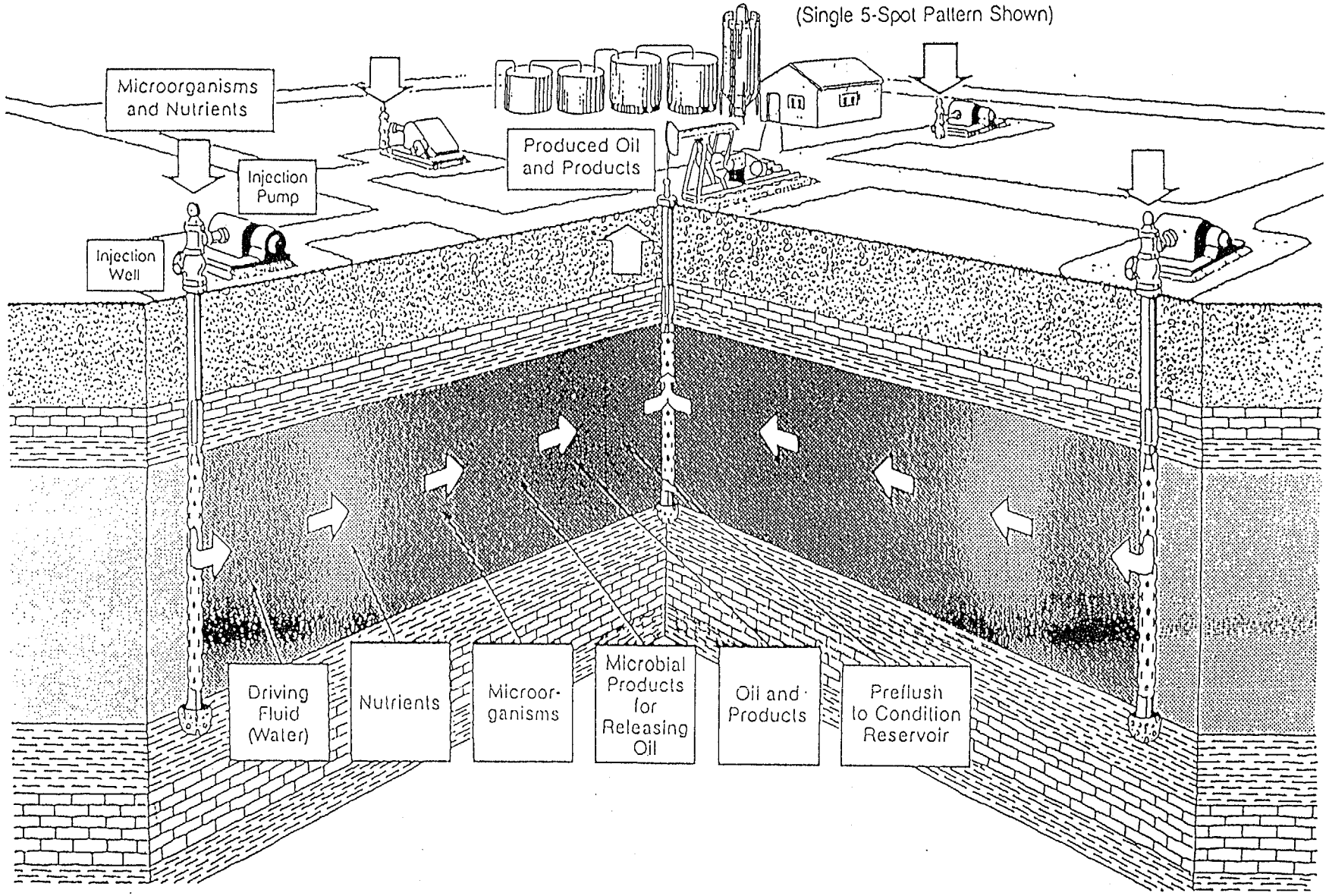
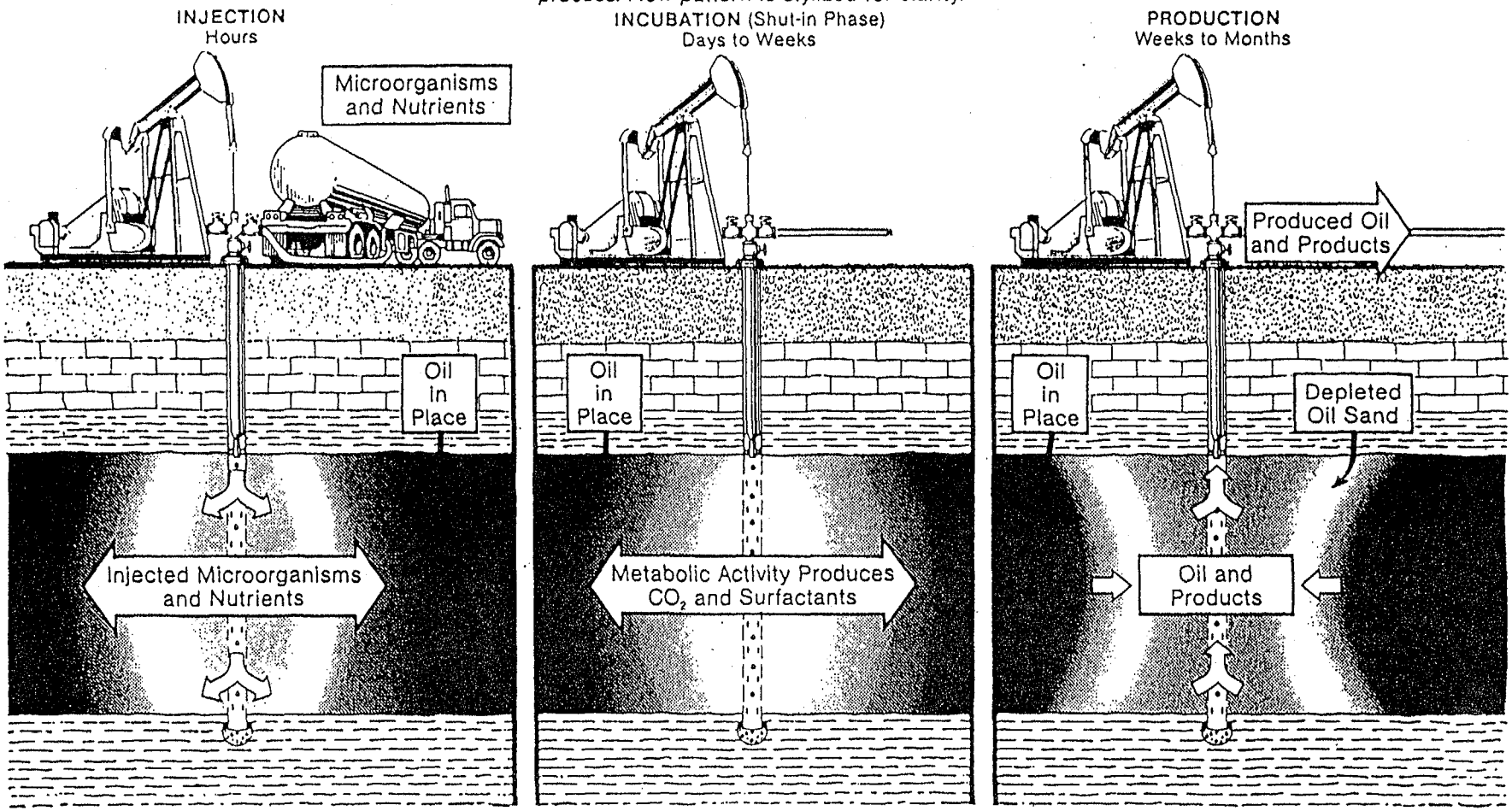


図4 CYCLIC MICROBIAL RECOVERY

A solution of microorganisms and nutrients is introduced into an oil reservoir during injection. The injection well is then shut in for an incubation period allowing the microorganisms to produce carbon dioxide gas and surfactants that help to mobilize the oil. The well is then opened and oil and products resulting from the treatment are produced. This process may be repeated.

Schematic portrays one well during the 3 phases of this process. Flow pattern is stylized for clarity.



2．2　ＰＡＨ（Poly Aromatic Hydrocarbon）の分解促進

2．2．1　浄化方式による効果

（1）浄化方式の分類

油で汚染した土のバイオレメディェーションを処理方式で分類すると、汚染現場で直接処理する in situ treatment（原位置処理法）と、汚染土を掘り出して施設内で処理する ex situ treatment に大別される。

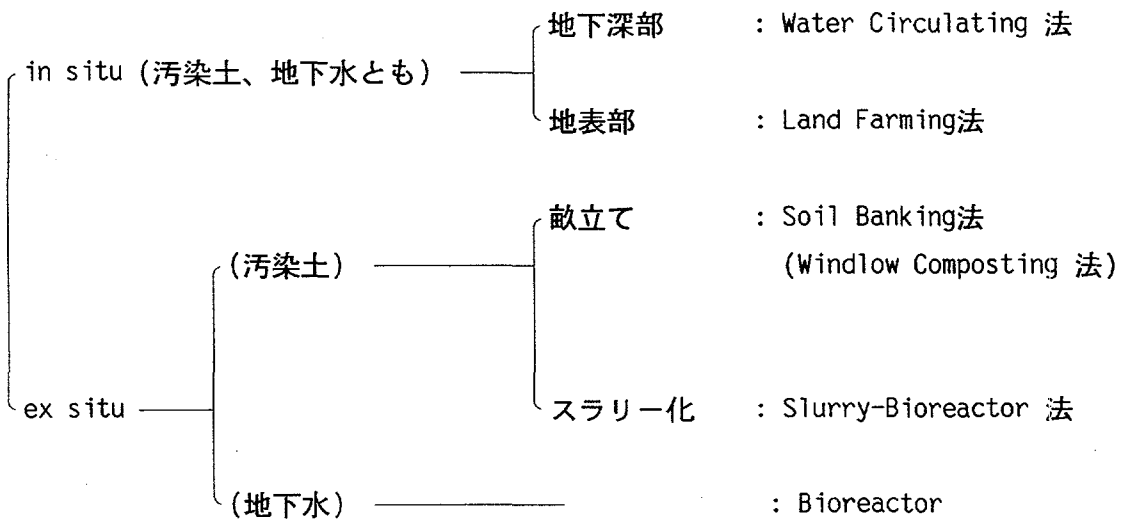


図５　油汚染土のバイオレメディェーションの処理方式による分類

（a）in situ treatments

土を移動できない場合は、現位置処理法が用いられる。

現位置処理法では、汚染位置に栄養や空気（酸素）を供給することが必要である。特に、無機栄養分に比べて酸素は急速に消費されるため、空気（酸素）が制限要因となり易い。空気の供給は、汚染濃度が比較的低い塩素系有機物質に比べて、汚染濃度が高い油汚染土では、特に重要である。その主たる方法としては、通気した水を循環する方法と土を天地返しする方法がある。前者は地下深部にある汚染土の処理に、後者は地表部にある汚染土の処理に採用される。

（イ）Water circulating ；水の循環で酸素を供給する方法

地中からホンプアップした地下水を地上で曝気して、再度地中に戻す方法が一般的である。汚染位置が深い場合あるいは建物の下にある場合などに採用される。具体的には、製油所・ガソリンスタンド・化学工場などでの汚染土の浄化に採用されている。この方法は空気と同時に、分解菌やその栄養も供給できるという意味で、有効である。

ところで、この曝気方法では、水に対する酸素の溶解度が低いことが欠点である。この代替として、過酸化水素水の添加が採用されている。Meierらの実験によれば、過酸化水素水 100mg/L でも土壌菌の生育は５％程度抑制されるに過ぎないとしている。

（ロ）Land Farming 法 ；天地返しで酸素を供給する方法

汚染土を掘り返し、天地返しを行なう。この方法の採用は表層にある汚染土の処理に限

られている。畑作農業と同時に、栄養を混合し、必要があれば潅漑し、耕うんを行う方法である。広い土地の表面が汚染している場合に採用される。

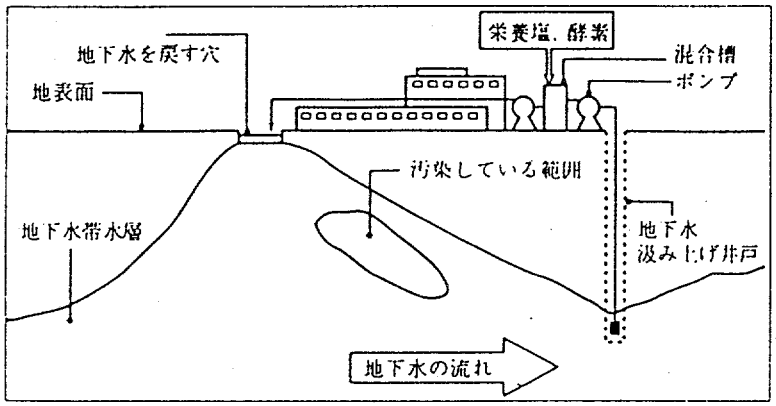


図6　原位置処理法の模式図（汚染位置が深い場合で地下水を利用した浄化処理を表している）

（b）ex situ treaments

（イ）Soil Banking法 (Winnow Composting 法, Soil Piling 法)

汚染土を施設に持ち込み、通気や水、栄養塩添加の処理を実施する。この方法は有機廃棄物、特に石油で汚染された土の浄化に、以前から採用されている。この方法では、先の Land Farming 法と同様に、天地返しが一般に行われている。耕うんを行なわない方法では、処理土の下部に散気管を配管し空気を圧入する方式がとられる。

石油由来の種々の炭化水素はこの方法で効率良く分解されてきており、他の塩素系有機物質などに対しても有効と考えられる。処理に要する時間は汚染物質の生分解性や温度に依存するが、現地管理では十分なエアレーションと適切な水分状態の維持が重要である。

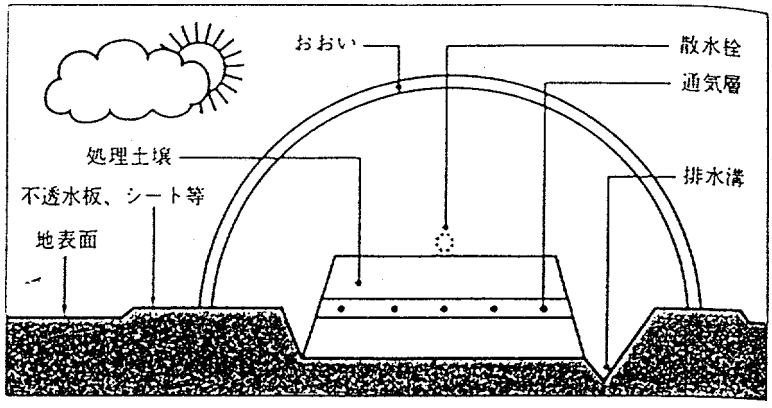


図7　Ex situ treatment の一つ(Soil Banking による汚染土壌処理)

（ロ）Slurry Bioreactor法

掘り出された汚染土をスラリーの形で処理槽の中で処理する方式である。

この方法は処理条件の制御がもっとも容易であり、効率よく短期間での分解が可能であると考えられるが、大規模に実施された事例は報告されていない。

（2）浄化方式によるＢＳの効果

油汚染土のバイオレメディエーションにおいて、まずもって油成分が分解菌に接触する必要がある。さらには油成分が菌体に取り込まれる必要がある。この接触機会を容易にし、且つ取り込みを促進するものとしてサーファクタントの適用が検討されている。

その効果は、先に示した各浄化方式によって大きく異なるであろう。油成分と菌との接触の面から見れば、in situ の water circulating 法がもっともその機会が少なく、その分解速度を律速している可能性があり、サーファクタントの効果が期待される。逆に、slurry reactor 法では、その接触機会がもっとも多く、接触機会だけから見ればサーファクタントの効果は少ないかもしれない。しかし、水系であることからサーファクタントの効果が油成分の挙動に容易に発揮され、分解速度を高める可能性が大きい。また、水の動きから考えると、soil banking 法と比較して water circulating 法の方がサーファクタントにとって好ましく、その添加効果が期待できる。

そこで、in situ の water circulating 法と ex situ の soil banking 法、slurry reactor 法の３つの方式について、論述することとする。

（イ）Soil Banking法

Bio Treatment 社の Ellisらは、石油工場の油汚染土の表層土を２m 掘削し、約 2000m^3 を対象として、Soil Banking 法で環境修復の試験工事を行ない、その際に界面活性剤を使用している。　図９　に示すように、12,980mg/kg の油含有量（赤外吸光法）が、34週間の処理で、90%以上分解され、1,273mg/kg　に処理している。

掘削した汚染土をポリエチレンシート上に 60cm 厚に捲きだし、定期的にspading し、エアレーションと混合を行なっている。また、上部をポリエチレンシートで被って養生して、温度を 25 ℃に維持し、土壌水分は 15%に管理している。土中のＮ・Ｐは常時に管理するとともに、界面活性剤と当該地区から選抜した分解菌（６種）については、工事期間中に３回添加している。

界面活性剤は 50 種類以上の中から、油の分散能力・低毒性・生分解性などの面から選抜し、Cyanamid 社の cyanamer P70 ともう１種類を１：１で使用している。

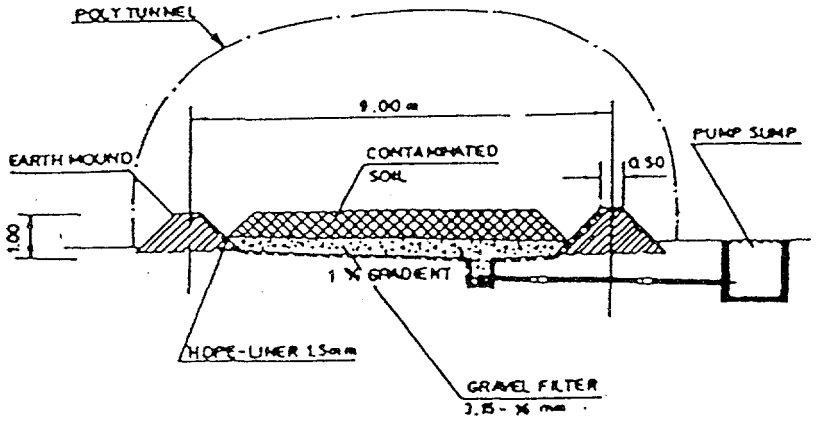


図８　試験的 Soil Banking 法の模式図

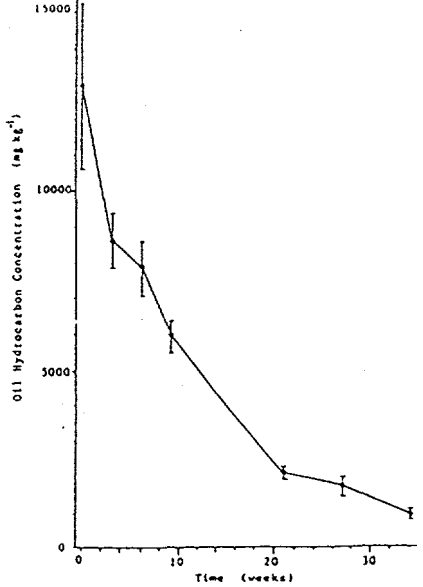


図9 Soil Banking 法 による炭化水素の分解

Approximately 200m³ of contaminated soil was subjected to treatment with nutrients, surfactant and microbes. Mean values of 99 samples are indicated with 95% confidence limits.

なお、分解菌・窒素・界面活性剤などの組み合わせは、図10 に示すような室内試験の結果にもとずいて決定している。この結果からは、初期においては窒素・分解菌の添加効果が顕著であり、界面活性剤の効果は特に現れていない。しかしながら、界面活性剤の添加効果は処理期間が 10 週以降で油濃度が 1000～500mg/kgと低くなった状態で現れている。

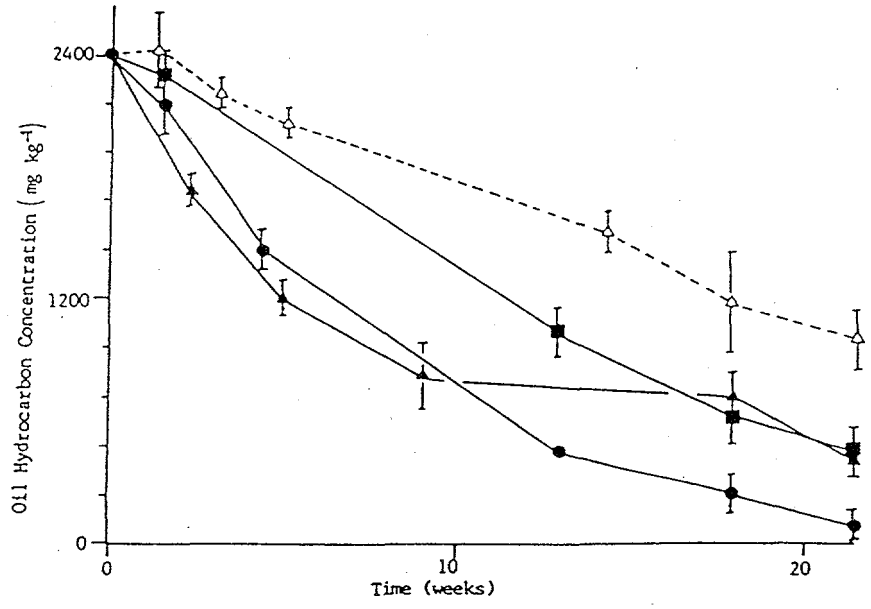


図10 オイル分解に対する栄養塩、分解質、サーファクタント添加の効果

(Oil hydrocarbon concentration is indicated on a day weight basis as mean values of 4 replicates per treatment with 99% confidence intervals. The soil was contaminated refinery clayey loam and was incubated at 15℃ at 15%(w/w) moisture. The treatments consisted : △ control(moistening and regular mixing only); ■ nutrient addition only; ▲ isolate 004/2 + nutrient; ● isolate 015/3 + 004/1 + nutriens + surfactant(1000mg/kg). Nutriens were added as 92mg/kg-N and 44mg/kg-P with 70mg/kg organic supplement. Microorganisms were added as washed cells.)

（ロ）in situ water circulating法

Ellisらは、先に報告した soil banking 法の試験工事に加えて、油汚染土の in situ の処理も行い、15 週で油含有量を 185mg/kg から 26mg/kg に処理している。

その規模は 10m×20m で、深さは8m である。土質は 0.5～1.5m が silty clay, 1.5～2.5m が sandy clay, 3～8m が gravel であり、地下水位は－2.5～3.0m である。

Water circulating の方法は，地下水を8m 深の井戸から、30m³/hr のバキュウムポンプ2台でポンプアップし、この地下水を 50m³ のリアクタータンクを経て、地表の gravel トレンチから再度浸透させる方法である。現地盤の減水深は大略 0.21～0.7m/hr である。

地上のリアクタータンクからは処理土のC：N：P比が 70:5:1 を維持するように有機と無機の栄養をさらに界面活性剤（先の報告の cyanamer P70）とを分解菌の添加に先んじて添加している。分解菌としては当該地区の汚染土から選抜した分解菌を工事期間中に4回供給している。

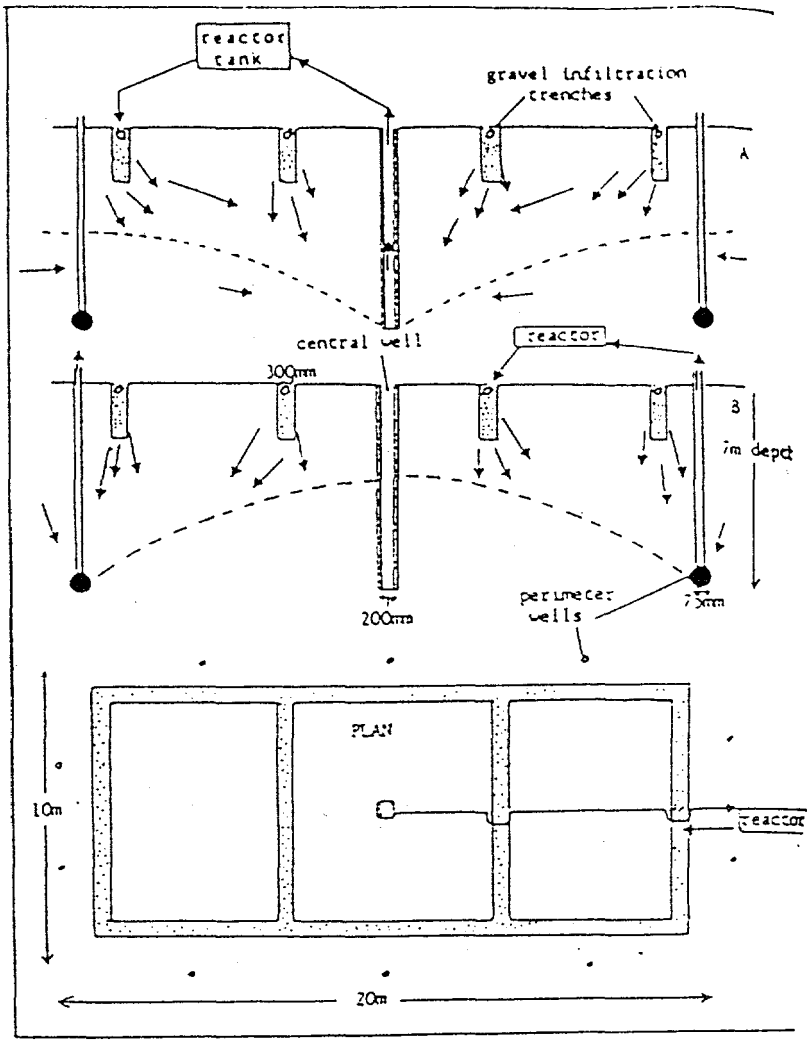


図11　In-situ 注入、抽出循環システム

In section the zones of influence are shown: A:-during normal pumping out through the central well, B:-when the system was reversed and liquid was pumped out using the perimeter wells.

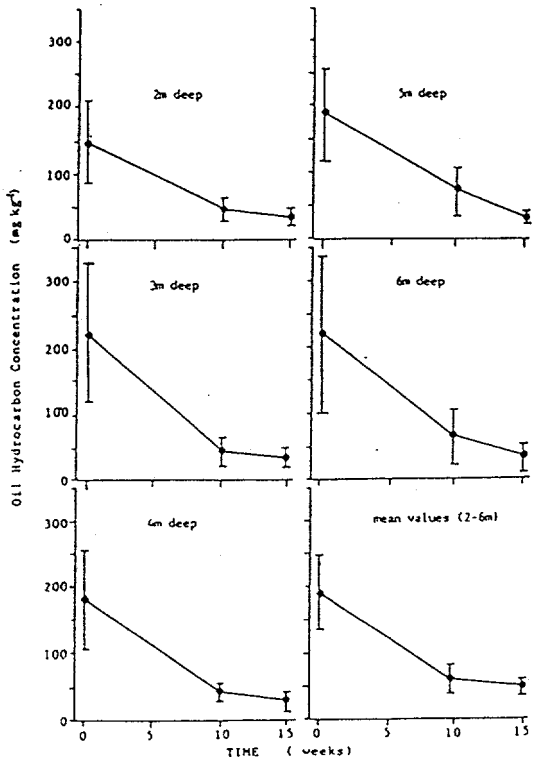


図12　製油所土壌の in-situ 処理

Figures indicate the mean concentrations of oil hydrocarbonsat various depths(20 samples per depth) and the overall mean
(100 sampling points).Error bars indicate 95% confidence limits.

まだ、in situの処理でバイオサーファクタントが採用されたとの報告はない。これを想定して、Hurtig らは Fixed Bed Soil Columns で実験を行なっている。カラムに約1,800gの土をいれ、下半分を9g の油で人工的に汚染させ（約10g/kgの汚染濃度)、約1l の液を 4.8 か 14.4cm/hrの線速度で循環している。循環液の DO 濃度は過酸化水素水を添加して4mg/l以上を維持するようにし、この循環液にバイオサーファクタントを添加して、その効果を検討している。

循環液に酸素が制限される条件下では、油分解は進まず、サーファクタントの添加効果もない。これに対して、酸素が十分であれば油分解速度は 1.37g/kg-soil/dayとなり、さらに、バイオサーファクタントを添加すると、8日後で分解率も 37%から cellubiose 添加で 48%になり、分解速度も 1.78g/kg-soil/dayとなっている。

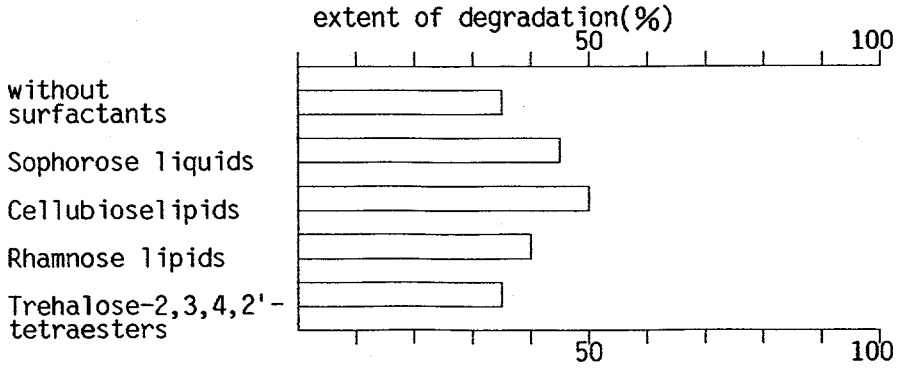


図13　固定床カラムでの分解率に対する生物界面活性剤の影響

(after 8 days without oxygen limitation)
表1　モデル油分解速度、液の初期界面張力、移動性に対する
グリコリピドの添加効果

	HLB	initial surface tension (mN/m)	rate of degradation (oilg/kg-contam.soil dry weight/day)	mobilization (% of residual oil in the upper soil)
Without surfactants	-	65.2	1.37	48
Sophorose liquids	6.9	33.7	1.71	53
Cellubioselipids	8.0	31.5	1.78	58
Rhamnose lipids	9.5	36.6	1.53	46
Trehalose-2,3,4,2'-tetraesters	10.0	38.0	1.30	52

（ハ）スラリーリアクター

Rittmanらは、潤滑油の生物分解に際し、合成分散剤 Corexit 7664 の効果を検討し、汚染土に直接添加して分解する場合は効果がないが、汚染土のスラリーに添加した場合には効果があったと報告している。このように、原油などの疎水性有機物の汚染土を水系すなわちスラリーリアクターで処理する場合には分散剤の効果が大きいと考えられる。

Oberbremerらは、人工の油汚染土約 135g/kg（構成: テトラデカン・ペンタデカン48%, トリメチルシクロヘキサン20%, フェニルデカン10%, ナフタレン6.5%, プリスタン5.5%）を用い、10%の土懸濁液で glycolipid 系バイオサーファクタント5種類の効果を検討している。なお、バイオサーファクタントの添加濃度は 200mg/l である。

図14 に示すように、炭化水素は第1段階としてまず溶解度の比較的高いナフタレンが分解され、引き続いて第2段階としてその他の溶解度の低い炭化水素が分解される。バイオサーファクタントの添加はこの第1段階の順応期間を 35 時間から 17～23 時間に、さらに第2段階の順応期間を 21 時間から0～8時間に短縮している。このような分解時間の短縮に加えて、バイオサーファクタントの添加は分解程度も大きくしている。そして、酸素制限下では、分解速度を 16.3 から 23.8～39.0g hydrocarbon/kg-soil/day に上げ、酸素制限がない状態では、分解速度を 25.7 から 46.5g/kg-soil/dayに上げている。

なお、上述の分解速度は、先の（ロ）で示した Fixed Bed Soil Columns のそれと比較して、1オーダー大きい値であり、スラリーリアクター法の有用性を示唆している。

ところで、Van Dykeらは、これらのバイオサーファクタントを精製することは高価であり、培養した菌と生成物のすべてを添加することによっても可能であると報告している。

さて、バイオサーファクタント生成菌を油汚染土に添加し、土中でサーファクタントを生成させることも考えられる。この方法については、Jainらの実験がある。図 に示すように、*Pseudomonas aeruginosa* UG2 の生成するバイオサーファクタントを 0.1mg/g-soil 添加することはヘキサデカン・テトラデカン・プリスタンの分解促進に効果があったが、UG2 細胞を 10× 6～8 N/g-soil 添加しても効果がなかったと報告している。
原因は不明であるが、菌自体が新しい土環境で生育できなかったのか、使用した炭化水素の複合した毒性によるものかなどの検討が必要であるとしている。

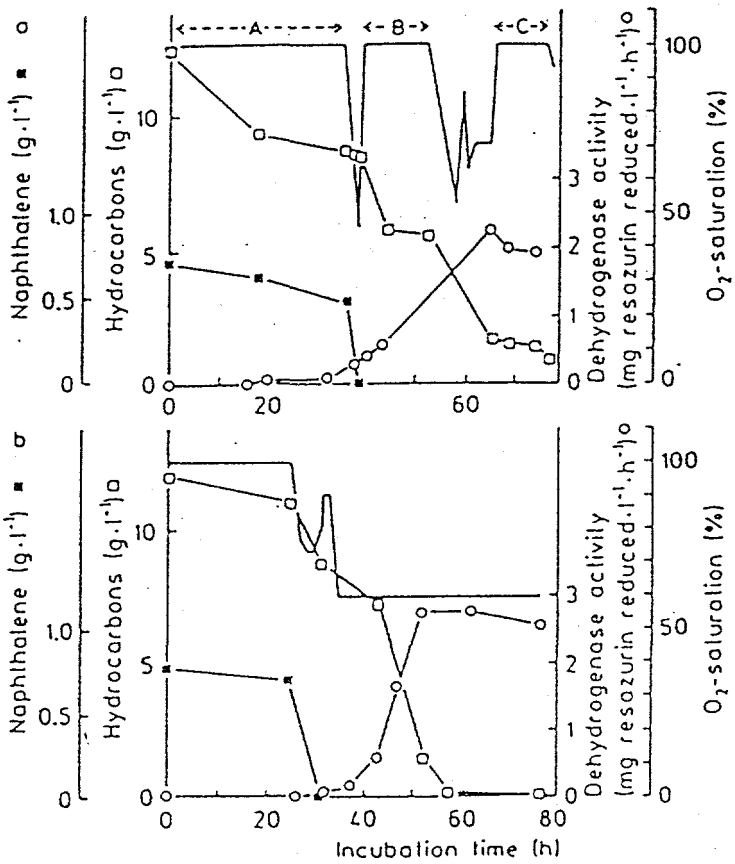


図14　酸素非制限下でのサーファクタント無添加(a)、ソフォロースリピド添加(b)におけるモデル油の分解

表2　分解効率に対するグリコリピドの影響

Cultivation	Hydrocarbon elimination		HLB*	Degradation capacity (g hydrocarbon kg soil^{-1} d^{-1}
	Durance (h)	Degree (%)		
(Under oxygen-limited conditions)				
Without surfactant	114	81	—	16.3
Trehalose-6,6'corynomycolate	71	93	4.05	37.2
Sophorose lipids	75	97	6.87	39.0
Cellubiose lipids	79	99	8.0	32.3
Rhamnose lipids	77	94	9.5	28.6
Trehalose-2,3,4,2'-tetraester	94	95	10.02	23.8
(Without any oxygen limitation)				
Without surfactant	79	89	—	25.7
Sophorolipids	57	95	6.87	46.5

* HLB is the hydrophilic-lipophilic balance: 20x (molecular weight of the hydrophilic part/molecular weight of the whole molecule)

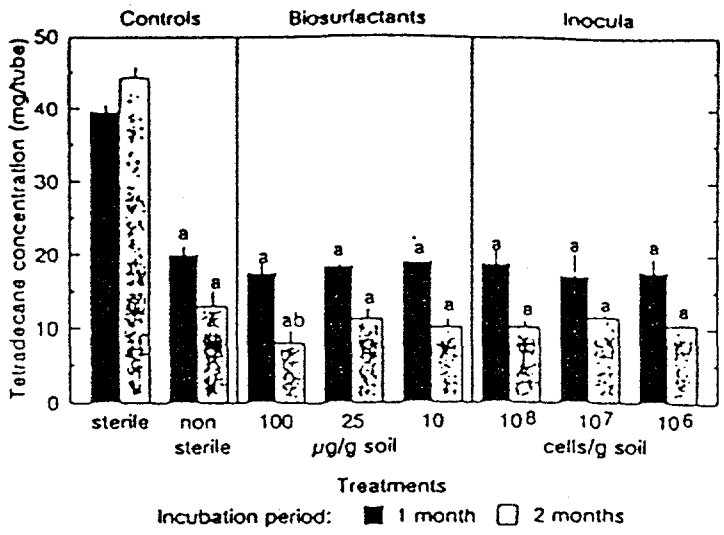


図15　土壌中でのテトラデカン分解に対する *P. aeruginosa* UG2 または生物界面活性剤の添加効果

Error bar represents 1 S.D. about the mean. Symbols: (a)values were significantly different from sterile controls at $P< 0.05$; (b)values were significantly different from non-sterile controls at $P< 0.05$

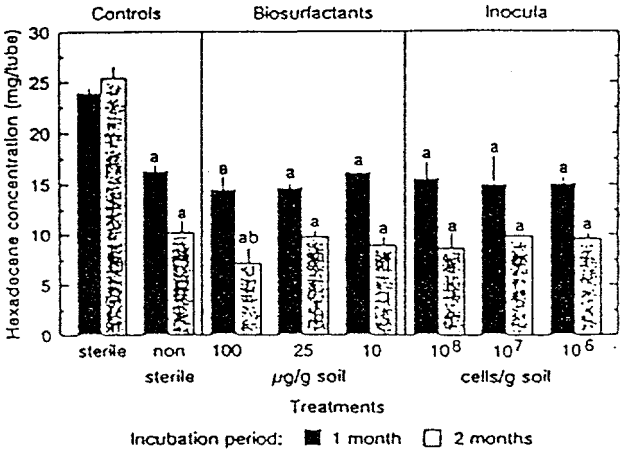


図16　土壌中でのヘキサデセン分解に対する *P. aeruginosa* UG2 または生物界面活性剤の添加効果 (Symbols as in Fig.15)

（3）バイオサーファクタントの油分解への可能性

バイオサーファクタントの実用化は検討が始められた段階であるが、その製造コストを考慮すれば、処理の難しい in situ のバイオレメディエーションで実用化されていくものと考えられる。しかしながら、サーファクタントとしての機能を十分に発揮できる処理法はスラリーリアクター方式であろうと判断され、その分解速度が処理設備のコストに見合うものとなった段階においては、この方式にも適用されるものと期待される。

その際、バイオサーファクタント生成菌の一つである *Pseudomonas aeruginosa* は緑膿菌であり、バイオサーファクタントの使用にあったては、環境への影響には十分考慮する必要があろう。

（参考文献：2．2．1）

1) American Petroleum Institute, Field Study of Enhanced Subsurface Biodegradation of hydrocarbons Publ.4448 (1987)

2) B.Ellis, M.T.Balba, P.Theile, Environmental Technology, Vol.11, p.443～455, (1993)

3) R.Muller-Hurtig, R.Meier, R.Kidervater, F.Wagner, Dechema Biotechnology Conferences 3, p.969～972 (1989)

4) B.Rittmann, N.Johnson; Water Science and Technology, Vol.21, p.209～219 (1989)

5) A.Oberbremer, R.Muller-Hurtig, F.Wagner, Applied Microbiology and Biotechnology, p.485～489 (1990)

6) Van Dyke, H.Lee, S.Gulley, J.trevors , Journal of Industrial Microbiology, Vol.11, p.163～170 (1993)

7) K.Jain, H.Lee, J.Trevors, Journal of Industrial Microbiology, Vol.10, p.87～93 (1992)

２．２．２　ＰＡＨの定義

原油の主要成分である炭化水素は、その化学構造によって図17 のように分類されている。４大組成分の主たる差異は分子量の範囲ではなくて、水素・炭素原子数比（H/C）や、比重、粘性（粘度）の違いである。一般に飽和分、芳香族分、レジン、アスファルテンの順でH/Cは低下していき、比重、粘度は上昇する。各組成分でみると、たとえば芳香族分の中ではそれを構成している炭化水素化合物の分子量が増大すれば、粘度、比重、融点および沸点が上昇していく(図18)。

芳香族分以上の重質組成分には、二重結合をもった芳香族環がみられるようになる。ここで、多環芳香族（ＰＡＨ）とは、一般的に３環以上の芳香環（ベンゼン環）をもった化合物を称す。原油中に含まれるＰＡＨでは、４環以上の化合物は極めて少ないことが特徴として挙げられる。芳香族分においては、概ね４個以上の縮合芳香族環に比較的短い側鎖分子が付加した形になっている。

fraction	structural formula	MW	ratio of each fraction(%)
saturates	paraffinic Saturates / naphthenic Saturates	300 - 2, 000	26. 8
aromatics		300 - 2, 000	46. 7
resins	OH, N H	500 - 50, 000	22. 3
asphaltens	OH, COOH, O, N, sheet of cyclic aromatics	1, 000 - 100, 000	4. 2

図17　原油を構成する４大成分の性質

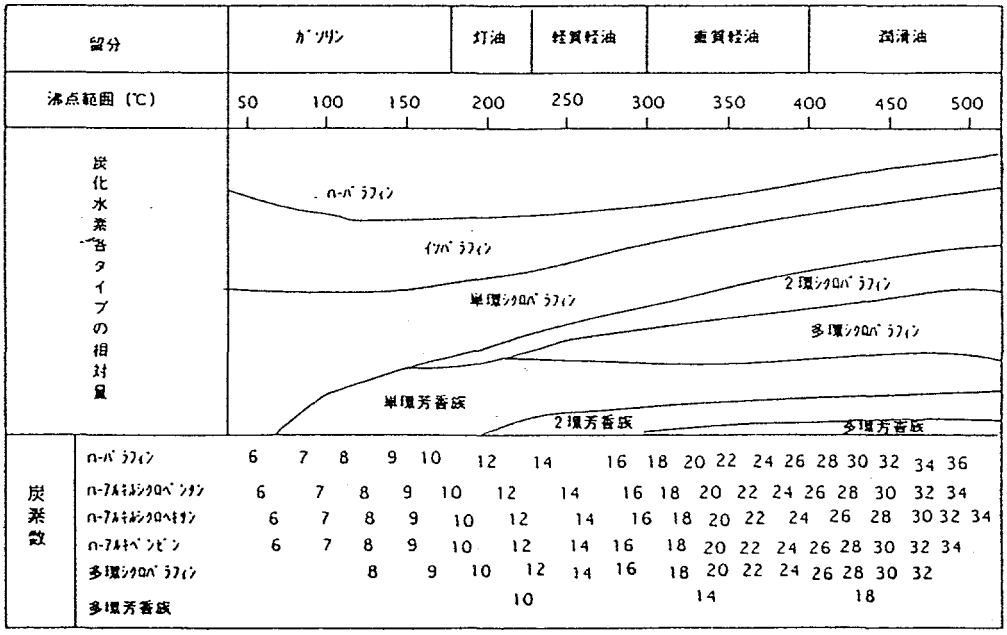


図18　原油留分における炭化水素タイプの分布および沸点－ 炭素数の関係

レジンは芳香族分の構造が更に複雑化した縮合芳主体のものからなるが、ベンゼン環以外に一部は五員環も入り込んでおり、酸素、窒素、硫黄などが単体あるいは官能基の形で存在している。アスファルテンは、レジンが層状に積み重なって、それらが部分的に鎖状炭化水素で結合された構造を有する。従って、いわゆる重質油と称されるものの大部分がＰＡＨで構成されていることになる。ＰＡＨとして、その構造が明らかなものは、フェナンスレン、アントラセン、ペリレン、フルオレンセン、クリセン、フェナントラキノン、フェナジン、ベンゾピレン、アントラキノンなどである（図19）。

なお、ＰＡＨの生分解機構に関しては、不明な点が多い。フェナンスレンならびにアントラセンに関しては、その芳香環開裂に関わる代謝経路が図20，21 のように推定されている(Smith,1990)。

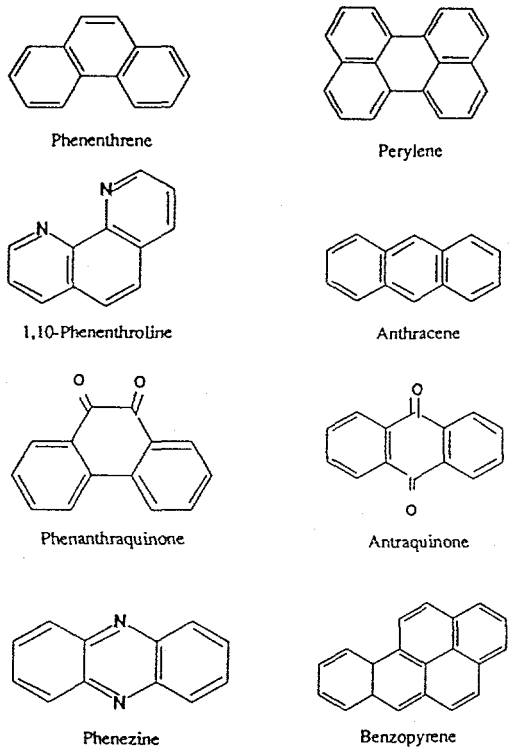


図19　代表的なＰＡＨ

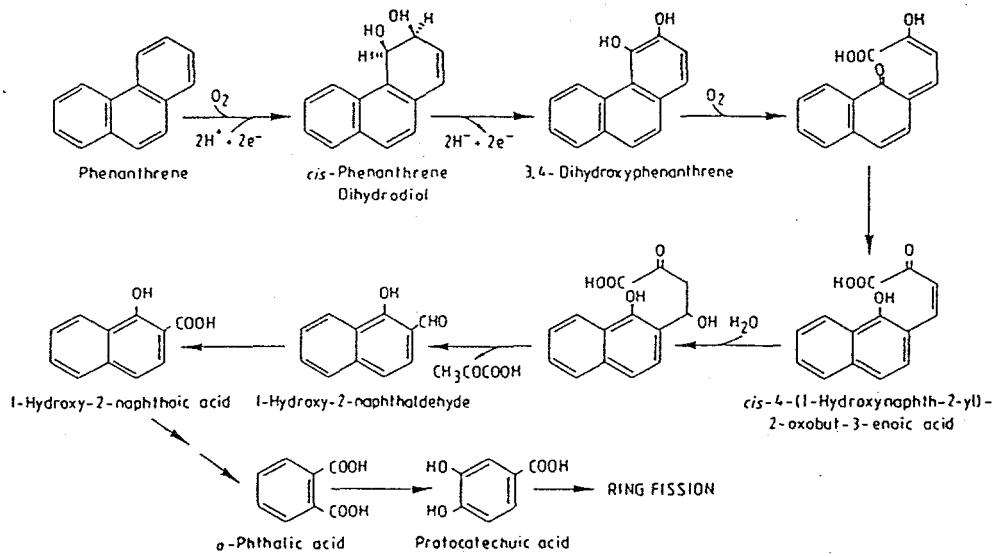


図20 Various proposed steps the biodegradation of phenanthrene.

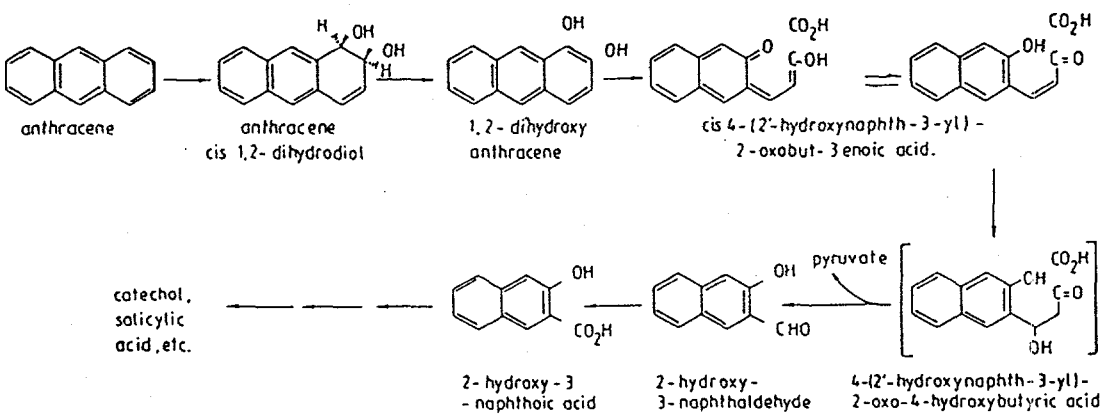


図21 Various proposed steps the biodegradation of anthracene.

2．2．3　バイオサーファクタントの適用例とその効果

（1）バイオサーファクタントの種類による効果

重質油に多く含まれるＰＡＨは、疎水性であると同時に、環境変異原や有毒物質として認められていることから、このＰＡＨの分解促進化が環境浄化ならびに公衆衛生上重要であると指摘されている。なお、実験室レベルでは、すべてのＰＡＨが微生物によって生分解を受けることが確認されている(Cerniglia, 1992)。ところが、重質油を含んだ原油のバイオレメディエーションは、多くの場合、物理的な要因によって生分解能に制約を受ける。とくに、細孔を有した砂や岩石の場合、原油成分が細孔内部に浸透・吸着しているケースが多く、これらは直接微生物と接触出来ないため生分解を受けにくいという報告もある(Vigon, 1989)。このようなケースにおいて、バイオサーファクタントの表面張力の低下効果による乳化・分散化は、原油と微生物との接触効率を高めるため、生分解を容易にさせるものと考えられている。そこで、本章では各種バイオサーファクタントを用いた重質油の生分解の促進効果について、バイオサーファクタントの種類別に過去の報告を調査した結果について以下にまとめる。

（2）糖脂質系バイオサーファクタント

Banatは、砂中に含まれる原油の可溶化におけるグリコリピッドの効果について化学合成した界面活性剤との比較を行っている（表３）。砂充填カラムに 35%の残留原油が、0.1%ＳＤＳでは溶出効果はないが、１% spolene と１% petroleum sulfonate を添加することで、それぞれ 63%と 58%にまで溶出率が高まっている。また、*Rhodococcus* ST-5 の培養上清（グリコリピッド含有）と thermophilic *Bacillus* AB-2 の培養上清(ラムノリピッド含有)、ならびに Pet 1006 の培養上清を添加した場合、いずれも溶出効果は高まり、回収された残留原油は 80%以上を示している。

表３　砂からの軽質原油残渣の溶出分離に対するサーファクタントの効果
(Abu-Ruwaida,et al., 1991; Banat et al., 1991; Banat, 1993)

Surfactant	Surface Tension (mN/m)	Residual Oil (%)	Recovered Redidual oil (%)
0.1%SDS	27.1	35	0.0
1% Spolene	28.0	33	63.0
1% Petroluem sulfonate	27.5	33	58.0
ST-5(from Abu-Ruwaida et al.,1991)	27.6	35	80.0
Pet 1006(from Banat et al.,1991)	29.0	35	95.0
AB-2(from Banat,1993)	29.0	35	95.0

（a）ソホロリピッド

Oberbremerらは、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、1,2,4-トリメチルサイクロヘキサン、プリスタン、フェニルデカン、およびナフタレンから構成されたモデル石油のバイオレメディエーションにおける各種糖脂質系のバイオサーファクタントの影響を調べた(1990)。その結果、モデル石油の分解率に対して酸素の制限の有無に関わらず、ソホロースリピッドに高い効果が見られている（表２参照）。ただし、ＰＡＨに対する効果については不明である。

（b）ラムノリピッド

Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027 の生産するラムノリピッドによる*in-vitro* でのオクタデカンの乳化効果について検討した結果、これらはpHと培養時の振とう速度に依存していること、また低濃度のラムノリピッドの方が高濃度の時よりも分散効果が高いことを明らかにしている(Zhang, 1992)。

ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、フルオレン、2,2',5,5'-テトラクロロビフェニル、3,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニルを含んだ土のラムノリピッドによる除去（洗浄・溶出）効果について報告している（Van Dyke, 1993a)。使用した土は砂ロームとシルトロームの２種類について検討した結果、蒸留水のみの場合 10%以下の溶出率であったのに対し、5g/lのラムノリピッドを添加した場合、砂ロームで 40～80%、シルトロームで 25～70%にまで溶出効果が高まっている。ただし、逆にこのような高濃度のラムノリピッドを添加した際、ラムノリピッドの土への吸着が生じている。

同様の結果が Scheibenbogen らによって報告されている(1994)。彼らは脂肪族と芳香族炭化水素混合物の砂ロームからの溶出率について検討している。水のみの場合、脂肪族 8.9%、芳香族 7.2%の除去率が、0.08%のラムノリピッドを添加することで、それぞれ 36%と 40%にまで溶出効果が高まっている。さらに0.1%のピロリン酸をラムノリピッドに混ぜて添加することで、それぞれ 56%と 73%にまで溶出率が高まっている。

（c）トレハロースリピッド

トレハロースジコリノマイコレートは、*Rhodococcus erythropolis* によって生産されるバイオサーファクタントであるが (M-Hurtig,1993)、土壌中原油の分解速度に明らかにその効果が見られている（表４）。van Bernemは、化学合成の界面活性剤(Finasol OSR-5)とバイオサーファクタント (trehalose-6,6'-dicorynomycolates) を用いて、原油汚染土

壌中のＰＡＨの６ケ月間に渡る分解効果について報告している(1984)。その結果、トレハロースジコリノマイコレートを１g/l 添加した場合、原油中のＰＡＨは６ケ月間で完全に分解されている（図22)。

表４　トレハロースジコリノミコレートあるいはグリコリピド生産株 *Rhodococcus erythropolis* 添加後の分解特性

Cultivation	Degradation rate[f] (g oil/g sdw/d)	Elimination of hydrocarbons(%)	Mineralized C atoms(%)
Soil[a]	30.3	93.0	29
Soil,Di[b]	49.7	98.5	28
Soil,aut,Rh.er.[c]	29.5	96.0	26
Rh.er.[d]	43.5	90.0	30
Soil,Rh.er.[e]	45.2	> 99.0	39

[a]Soil as inoculum.
[b]Soil and purified trehalose dicorynomycolates(Di).
[c]Soil and autoclaved(aut) biomass of *Rhodococcus erythropolis*(Rh.er.) with trehalose dicorynomycolates bound to the cells.
[d]Autoclaved soil and *Rhodococcus erythropolis*.
[e]Soil and *Rhodococcus erythropolis*.
[f]The degradation capacity was determined up to an elimination of 90% of the hydrocarbon mixture.

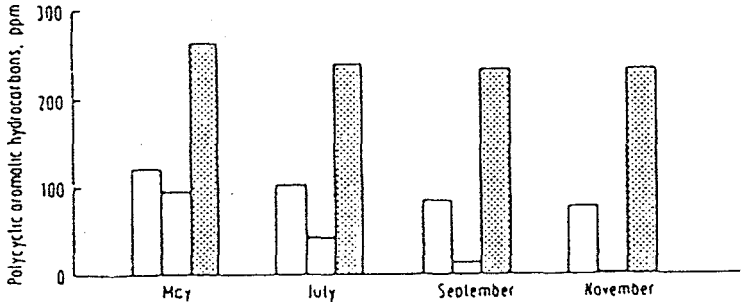


図22　潮湿地汚染土壌からの原油の除去

2 m² Field contaminated:10x with 1 L Aramco crude oil; 10x with Aramco oil supplemented with 1g/L trehalose dicorynomycolates: 10x with 1 L Aramco oil and afterwards 10x with 100mL Finasol OSRS in 1 L seawater.

（３）リポペプチド系バイオサーファクタント

地下 1,500m の油田から単離された好熱性・好塩性細菌 *Bacillus licheniformis* BAS50 は、好気的条件ないし嫌気的条件においてもライケンシンを生産する(Yakimov, 1995)。

本バイオサーファクタントは５％のＮａＣｌ 濃度下、35～45℃の温度条件で最も効率的に生産される。この重質油分解への効果については調べられていないが、サウジアラビアのオイルポンドのように直射日光の強い高温環境での利用、すなわち重質油の分散化ならびに分解への効果が期待される。

（4）ポリマー系バイオサーファクタント

Corynrbacterium hydrocarboclastus の生産する蛋白質-脂質-多糖複合体(5-6g/L)のポリマーは、重質油の粘性を低下させるため、流出油の処理のみならず、石油貯槽の洗浄等への利用が提案されている(Zajic, 1977)。

また、*Rhodococcus* 属菌は、非常に大きな界面活性効果を有するトレハロースグリコリピッドを生産し、この物質は、コサーファクタントの存在下において表面張力（対ウンデカン）を 6×10^{-5} mN/m まで低下させ、重質油に対して最高 99%もの減粘を示している(Finnerty, 1988)。また同様に、岩孔中に浸透した重質油の 20%を本バイオサーファクタントによって回収できたと報告している。

（5）脂肪酸系バイオサーファクタント

コリノミコール酸やスピクリスポール酸が、脂肪酸系バイオサーファクタントの代表といえるが、これらの重質油分解への効果に関しては調べられていない。

（6）その他

Arthrobacter calcoaceticus RAG-1 の生産するポリアニオン系ヘテロポリサッカライド、通称エマルサン(emulsan) は、原油の分散能力に優れているが、原油の分解能を 50～90%阻害することが知られている(Reisfeld, 1972)。

化学合成された界面活性剤に関しての報告もある。*Pseudomonas paucimobilis* は、フルオランセンを生分解できるが、培地に Tween 80 を添加することで、その分解率は向上している(Mueller, 1990)。このフルオランセンを単一炭素源として増殖した菌体は、アントラキノン、ベンゾフルオレン、ビフェニル、クリセン、およびピレンといった多くの芳香族化合物を酸化できる。

Scheibenbogenら(1994)は、脂肪族と芳香族炭化水素の混合物の砂ロームからの溶出率について検討した。水のみの場合、脂肪族 8.9%, 芳香族 7.2%の除去率が、2%Triton X-100 を添加すると、それぞれ 43%と 71%にまで溶出率が高まり、2% Tween 60 を添加すると、同 7.9%と 32%にまで溶出している。比較として 0.08%ラムノリピッドに 0.1%ピロリン酸を加えた場合、それぞれ 56%と 73%であった。

Volkering(1995)らは、非イオン性の化学合成界面活性剤、Triton X-100,Tergitol NPX,Brij 35, および Igepal CA-720 に関して、ＰＡＨの可溶化の効果について検討している。結晶状のナフタレンとフェナンスレンは、これらの界面活性剤の添加によって、水溶液への可溶化に著しい効果をもたらすことを報告している(図23, 図24)。すなわち、ナフタレンとフェナンスレンの溶解度の制限がこれらの生分解性を支配しているため、界面活性剤の添加によって、これらの物質の溶解量を増すことが生分解能の促進化に有効であると結論づけている。なお、これらの界面活性物質は、10g/lの濃度まで微生物に対する毒性はなかったと報告している。従って、界面活性物質の添加は、土壌のバイオレメディエーション技術に有効であることを提案している。

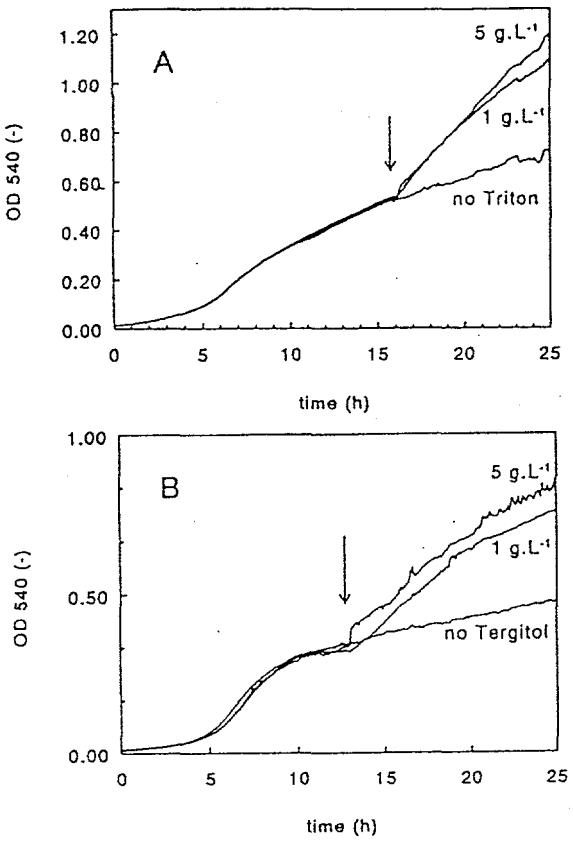


図23 Effects of adding Triton X-100(A) and Tergitol NPX(B) on the growth of strain 8909N on crystalline naphthalene.The surfactant concentrations used are indicated on the figure: the arrows indicate when surfactant was added.OD 540,optical density at 540nm.

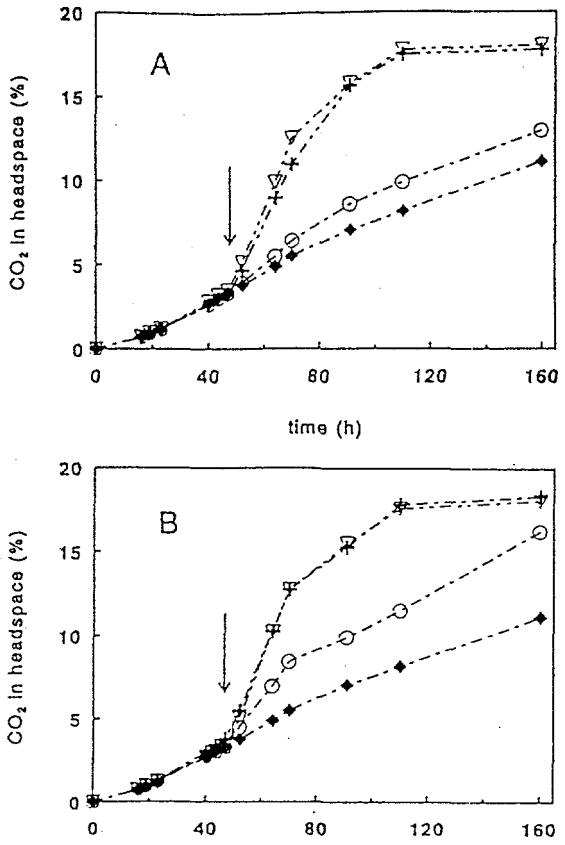


図24 Effects of adding Triton X-100(A) and Tergitol NPX(B) on CO_2 production by strain 8803F growing on crystalline phenanthrene.Symbols: ◆,no surfactant, ○,0.1g/l;＋,1g/l;▽,5g/l.The arrows indicate when surfactant was added.

2．2．4　バイオサーファクタントを重質油分解に応用する際の課題

バイオレメディエーション技術における、バイオサーファクタントを用いた際の重質油の乳化効果とそれに引き続く分解効果に関しては、対象とする原油組成や濃度等の汚染状況や気/液界面、油/液界面、固/液界面といった物理的条件によっても異なる。また、固相(soil bioremediation) に着目した場合においても、土もしくは砂や岩といった地質的な条件によってもバイオサーファクタントの効果は異なることが予測される。さらに、in-vitroでのバイオサーファクタントの性質がそのままin-situで同じ効果を発揮するか否かに関しても不明である。実際にバイオサーファクタントをバイオレメディエーションへ応用する際には、以上の点を踏まえてバイオサーファクタントの選定を行うことが必要と思われる。また、土着菌(indigenous microorganisms) 自体にバイオサーファクタント生産能を有した菌が棲息していることも念頭に置いて置く必要がある。

（参考文献：2．2．2～2．2．4）

Banat, I.M., Bioresource Technology, (1995) 51: 1.

Cerniglia, C.E., Biodegradation, (1992) 3: 351.

Finnerty, W.R., M.E. Singer, Interfacial Phenomena in Biotechnology and Materials Processing, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam,(1988),p.75

Finnerty, W.R., Curr. Opin. Biotechnol, (1994) 5: 291.

M-Hurtig, R., et al., Surfactant Sci. Ser., (1993) 48: 447.

Mueller J.G., et al., Appl. Environ. Microbiol., (1990) 56: 1079.

Oberbremer, A., et al., Appl. Microbiol. Biotechnol., (1990) 32: 485.

Reisfeld, A., et al., Appl. Microbiol., (1972) 24: 363.

Rossini, F.D., and B.J. Mair, 5th World Petrol.Cong.Proc.Sect.Ⅴ, Paper 18, New York, (1959)

Scheibenbogen, K., et al., J. Chem. Tech. Biotech., (1994) 59: 53.

Smith M.R., Biodegradation, (1990) 1: 191.

Van Bernem, K.-H., Senckenbergiana Marit., (1984) 16: 13.

Van Dyke,M.I., et al., Can. J. Microbiol., (1993a) 39: 1071.

Van Dyke,M.I., et al., J. Ind. Microbiol., (1993b) 11: 163.

Yakimov, M. M., et al., Appl. Environ. Microbiol., (1995) 61: 1706.

Vigon, B.W., and A.J. Rubin, J. Water Pollut. Control Fed., (1989) 61: 1233.

Volkering, F., et al., Appl. Environ. Microbiol., (1995) 61: 1699.

Zahng, Y., et al., Appl. Environ. Microbiol., (1992) 58: 3276.

Zajic, J.E., et al., Biotechnol. Bioeng., (1977) 19: 1285.

2．3　遺伝子操作の可能性

2．3．1　はじめに

現在、界面活性剤は、工業製品の中でも使用量の多い化学物質の一つであり、そのほとんどが石油化学製品由来の合成品である。最近では、環境問題がクローズアップされ、生分解性が高く、自然に優しい素材の開発が進められ、微生物由来のバオサーファクタントも見直されてきている。バイオサーファクタントの研究は、1960 年代後半からの炭化水素発酵の研究途上、微生物が比較的多量に界面活性物質を生産することが見出されてから始まったが、生産性およびコスト的な問題から、特殊な用途を除き、これまでに既存の化学合成界面活性剤の代替え品とはなり得ていない状況であった。しかし現在では、最近の遺伝子組み換え技術の飛躍的な進歩により、生産性の大幅な向上が期待できる。そこで本章では、主な微生物由来バイオサーファクタント生産に関与する生合成系酵素および遺伝子についての研究動向について報告する。

2．3．2　バイオサーファクタントの生合成系概要

バイオサーファクタントは、分子内に親水性基と疎水性基を併せ持つ両親媒性物質である。親水性基としては、糖、ペプチド、有機酸等が、疎水性基としては、脂肪酸、ステロール、テルペノイド等が知られている。バイオサーファクタントは、その親水性基の構造から、表１のように分類されている。

表１　微生物により生産されるバイオサーファクタント

バイオサーファクタント	微生物
糖脂質系	
ラムノリピッド	*Pseudomonas* 属[1]
トレハロースリピッド	*Rhodococcus* 属[2)3)]
ソホロリピッド	*Torulopsis* 属[4)5)]
セロオリゴ糖リピッド	*Ustilago* 属[6]
オリゴ糖リピッド	*Rhodococcus* 属[7]
マンノシルエリスリトールリピッド	*Candida* 属
脂肪酸系	
コリノミコール酸	*Corynebacterium* 属[8]
スピクルスポール酸	*Penicillium* 属[9]
アガリチン酸	*Polyporus* 属
ポリマー系	
エマルザン（リポ多糖）	*Acinetobacter* 属[10]
リポザン　（リポ多糖）	*Candida* 属[10]
タンパク質-脂質-多糖複合体	*Corynebacterium* 属[11]
リポペプチド系	
サーファクチン	*Bacillus* 属[12]
ビスコシン	*Pseudomonas* 属[13]
セラウェッチン	*Serratia* 属[14]
オルニチンリピッド	*Pseudomonas* 属[11]
リン脂質系	*Thiobacillus* 属[15]

バイオサーファクタントの多くは、炭化水素などの疎水性基質を分散させ、微生物菌体との接触面積を広げたり、菌体表層での物質移動を促進したりする作用があると考えられていた。しかし、糖質等の水溶性基質からのバイオサーファクタントの生産も多く報告されていることから、乳化分散剤以外の生理的機能の存在が推定されている。これまでに知られているその他の機能としては、病原菌の動物細胞や植物組織への付着・分散、抗菌あるいは抗生物質、菌体内貯蔵物質、細胞膜成分、ファージレセプター、菌体内物質輸送担体などが挙げられる。従って、各種バイオサーファクタントの生合成系およびその調節制御系は、それぞれ異なっていると推定されるが、生合成系は大略下記の4パターンに分類可能と考えられる。

a)親水性基と疎水性基が、各々独立して *de novo* 合成された後に結合する。

b)親水性基が *de novo* 合成され、疎水性基は基質由来の物質が導入される。

c)疎水性基が *de novo* 合成され、親水性基は基質由来の物質が導入される。

d)親水性基、疎水性基とも基質由来の物質から合成され結合する。

2．3．3　生合成系の調節機構概要

一般に、バイオサーファクタントは、特定の生育条件下において生成されることから、その生合成系は、何らかの調節を受けていると推定される。生合成系の調節機構としては、以下の3種類の機構が報告されているが、その詳細はほとんどの場合解明されておらず、今後の研究成果が待たれる。

（1）誘導

微生物の培養時に、水不溶性基質が誘導物質となりバイオサーファクタントが生産される。例えば、*Torulopsismagnoliae* は、長鎖脂肪酸、炭化水素、グリセリドを基質として培養することによりソホロリピッドを生産する[16]。*Rhodococcus erythropolis* は、炭化水素で培養することによりトレハロースリピッドを生産する[17,18]。また、*Pseudomanas aeruginosa* SB-30 は、アルカンで培養することにより glycolipid-EMW を生産する[19]。

（2）抑制

カタボリック抑制（catabolic repression）は、微生物によるバイオサーファクタント生合成系において重要な調節機構となっている。

Acinetobacter calcoaceticus では、有機酸添加により、炭化水素からのバイオサーファクタント生産が抑制される[20]。また、*Arthrobacterparaffineus* では、グルコース添加により炭化水素からのバイオサーファクタント生産が抑制される[21]。同様な現象が、*Pseudomanas aeruginosa* によるラムノリピッド（rhamnolipid）生産[22]や、*Candida lipolytica* によるリポザン（liposan）生産においても報告されている[23]。

調節因子としては、n-アルカンの酸化に関与する因子が単離されている[24]。この調節因子は、グルコース、グリセロール、パルミチン酸を基質とした場合には生成されない。一方、*Bacillus subtilis* によるサーファクチン（surfactin）生産[25,26]、*Pseudomanas* sp. によるラムノリピッド（rhamnolipid）生産[27]は、いずれもグルコースを基質とした場合のみに生成され、むしろ炭化水素の添加によりバイオサーファクタント生成は阻害されている。

（3）窒素源、金属イオンによる調節

窒素源とバイオサーファクタント生産性との関係について数例報告されている。*Arthrobacter paraffineus* では、アンモニア塩、尿素が窒素源として適している[28]。*Pseudomonas aeruginosa* RC-II では、ラムノリピッド生産と glutamine synthetase との関係が報告されている[29]。ラムノリピッド生産は窒素源濃度に影響を受け、窒素源を制限することによりラムノリピッド生産は正の調節を受け、添加により負の調節を受ける[30~33]。

同様な例として、*Rhodococcus erythropolis* では、窒素源を制限することによりグリコリピッドの生産性が向上し[34]、*Acinetobacter calcoaceticus* RAG では、アミノ酸欠乏状態にすることによりエマルザン（emulsan）生産が向上する例が挙げられる[35]。

金属イオンによる調節系としては、*Pseudomonas* sps.において、マグネシウム、カルシウム、カリウム等のイオンを制限することによりバイオサーファクタント生産性の向上が示されている[36]。同様な例として、*Pseudomonas fluorescence* では、鉄イオンを制限することにより生産性が向上する[35, 37]。これに対し *Bacillus subtilis* では、鉄及びマンガンイオンの添加が、生産性向上となることが報告されている[25]。いずれの場合も詳細な機構については解明されていない。

2．3．4　バイオサーファクタント生合成系酵素および遺伝子

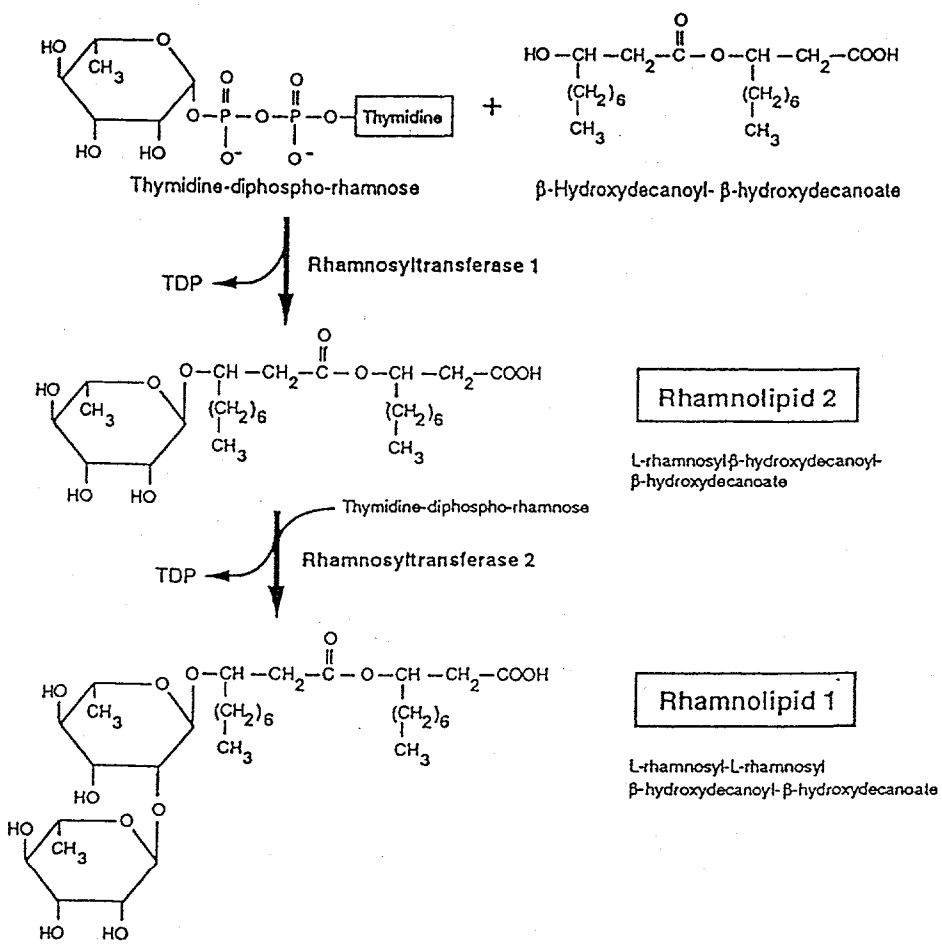
バイオサーファクタントの生合成経路、および関連酵素を解明するために、各種突然変異株が解析され、その一部については遺伝子レベルでの研究が報告されている。以下に各バイオサーファクタント生産微生物に関する研究動向を記す。

（1）*Pseudomonas aeruginosa*：ラムノリピッド（rhamnolipid）生産菌

（a）生合成経路

P. aeruginosa により生産されるラムノースを構成成分とする糖脂質系バイオサーファクタント、ラムノリピッドは、1949 年に初めてJarvis & Johnsonによって報告され[38]ラムノリピッド1(L-rhamnosyl-L-rhamnosyl-β-hydroxydecanoyl-β-hydroxydecanoate)とラムノリピッド2(L-rhamnosyl-β-hydroxydecanoyl-β-hydroxydecanoate)の2種類の構造が明らかにされている[8]。

生合成系については、[^{14}C]-酢酸、[^{14}C]-グリセロールなどの放射性化合物を用いたトレーサー研究が行われ[39-41]、Burgerらにより図1の経路が提唱されている[42,43]。ラムノリピッドの合成は、2ステップの糖転移反応（glycosyl transfer reaction）から成り、各々の中間体に特異的な2種類のラムノース転移酵素(rhamunosyltransferase) が存在する。thymidine-diphospho-rhamnose (TDP-rhamnose) がラムノース基供与体（rhamnosyl donor）となり、β-hydroxydecanoyl-β-hydroxydecanoate または L-rhamnosyl- β-hydroxydecanoyl-β-hydroxydecanoate が受容体（rhamnosyl acceptor）となってラムノリピッドが合成される。



Thymidine-diphospho-rhamnose (*TDP-rhamnose*) acts as a donor substrate in two sequential rhamnosyltransferase reactions. β-Hydroxydecanoyl-β-hydroxydecanoate and L-rhamnosyl-β-hydroxydecanoyl-β-hydroxydecanoate are the acceptor substrates (modified according to Burger *et al.*, 1963).

図1　ラムノリピッドの生合成

（b）突然変異株の解析

ラムノリピッドの生産系を解明する目的で、各種変異株が誘導され解析されている。

P. aeruginosa KY-4025 株から誘導された変異株 PU-1 株は、n-パラフィンを基質として培養した場合、親株に比べ生育が悪くなり、ラムノリピッドの生産量も 1/10 に低下した[44]。この変異株の培養液に、ラムノリピッドを添加すると生育が良くなることから、ラムノリピッド生合成系の何れかが変異したものと推定された。

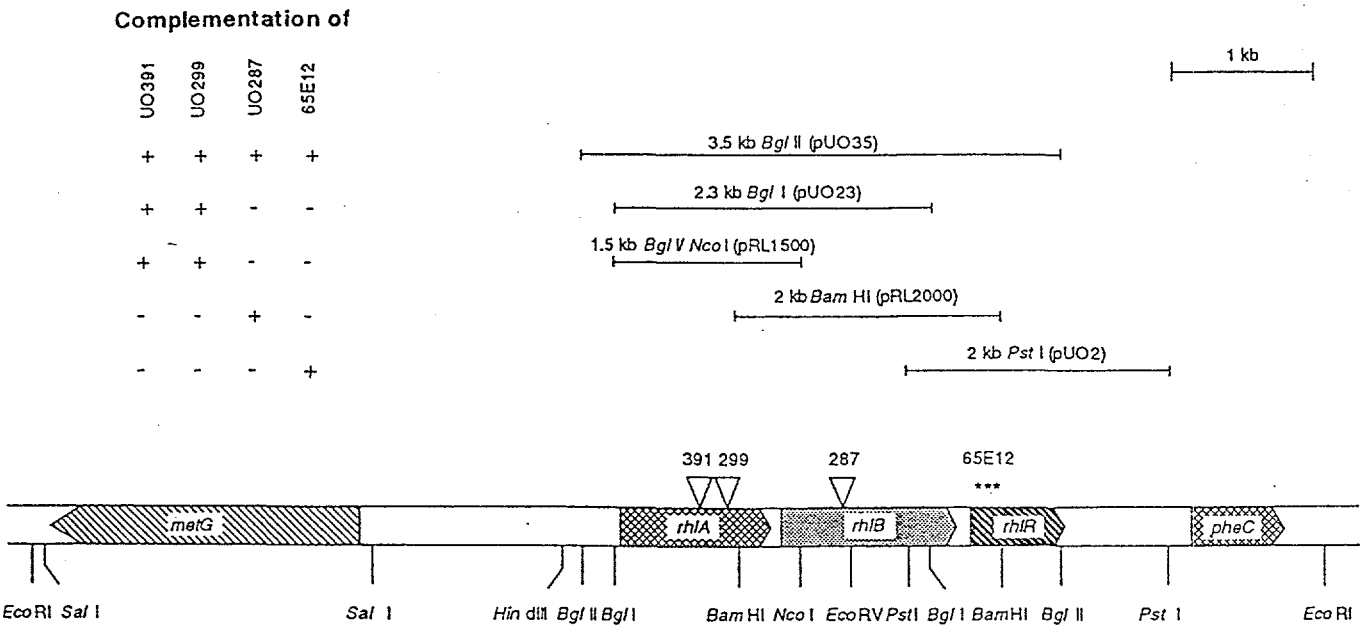
P. aeruginosa PG-201 からは、ヘキサデカン(C_{16})を唯一の炭素源として利用することができない変異株 Tn-5-GM が誘導されている。また、ラムノリピッドを菌体外に生産することができず、ヘキサデカン(C_{16})を取り込むことができない変異株、65E12 株、59C7 株も得られている。両変異株の培地に、ラムノリピッドを添加すると、ヘキサデカンを炭素源として生育が可能となった[45]。突然変異部位の DNA 解析により、65E12 株では rhamnosyl transferase に変異が生じていると推定されている。

パラフィンオイルから分離された *P. aeruginosa* SB1 株は、多量のバイオサーファクタントを生産し、偶数の直鎖アルカン、油田パラフィンや蠟燭ロウを炭素源およびエネルギー源として活発に生育する。SB1 株から誘導された変異株 SB3 は、バイオサーファクタントの生産能力を欠き、液体炭化水素を利用して生育することができないが、外部より

乳化剤（emulsifier）を添加することにより生育が可能となる[46]。しかし、SB3 株は、固体炭化水素を炭素源とすると、親株である SB1 株と同じ界面活性物質を産生し、生育することが可能であった。

（c）生合成系遺伝子

ラムノリピッド生産菌である *P. aeruginosa* の染色体 DNA にトランスポゾンを挿入した各種変異株の変異箇所を解析することにより、ラムノリピッド合成に関わる酵素遺伝子および発現調節遺伝子が単離されている（図２）。



Map of the *rhl* locus containing the *rhlABR* genes involved in rhamnolipid biosynthesis of *P. aeruginosa*. The *rhl* locus is located between the *metG* and *pheC* genes at around 38 min of the 75 min map of the *P. aeruginosa* chromosome. The sites of transposon insertions in the UO287, UO299, and UO391 mutant strains are indicated by *triangles*. The mutation site in the 65E12 mutant strain is marked by *asterisks*. The DNA fragments necessary for genetic complementation of the four mutant strains are shown and the relevant restriction sites are indicated.

図２　ラムノリピッドの生合成系遺伝子マップ

前述の、ヘキサデカンを利用して生育できない *P. aeruginosa* の変異株、65E12 株は、ラムノリピッドを生産せず、酵素抽出液中からの rhamnosyltransferase-1 活性を検出できなかったことから、生合成系の遺伝子が変異していることが推定された[47]。その後の変異部位の染色体 DNA の解析により、65E12 株は、ラムノリピッド合成系の調節遺伝子（*rhlR*: 転写活性化因子(transcriptional activator）であることが判明した[41]。その後、染色体 DNA 上の *rhlR* 遺伝子周辺が調べられ、２種類の遺伝子（*rhlRAB*）がオペロンを形成していることが確認された。*rhlRA* 遺伝子がコードする RhlA タンパク質は、分子量 32.5kDa、シグナル配列を有することからペリプラズムに存在し、*rhlB* 遺伝子がコードする RhlB タンパク質は、分子量 47kDa、膜タンパク質に特徴的なアミノ酸配列を有することから、細胞膜中に存在すると推定されている[48]。また、*rhlA* 遺伝子のプロモータ配列上流には、調節タンパク質 RhlR の結合部位と見られる配列も存在していた。更にその後の解析により、*rhlR* 遺伝子の下流にもう一つの調節遺伝子、*rhlI*の存在が確認され、*P. aeruginosa* における rhamnosyltransferase 遺伝子の発現調節系のモデルが提唱された（図３）[49]。

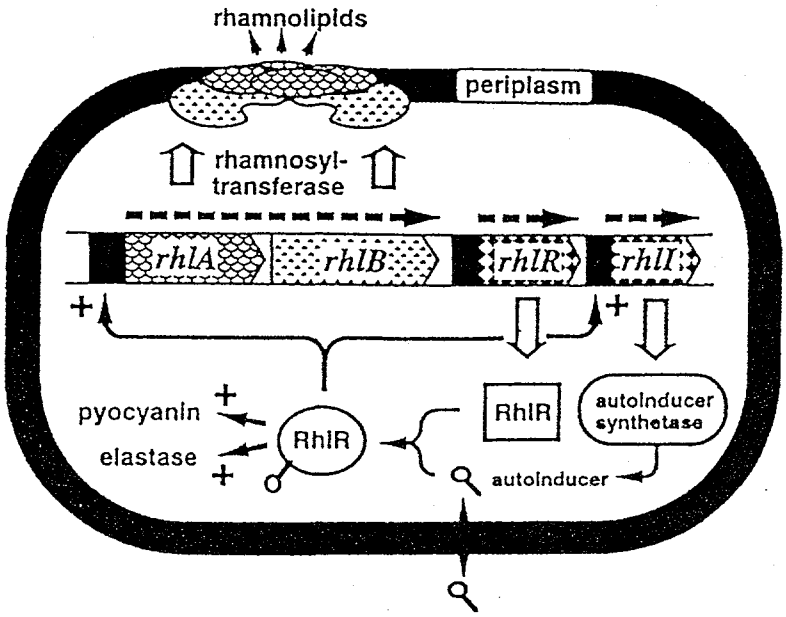
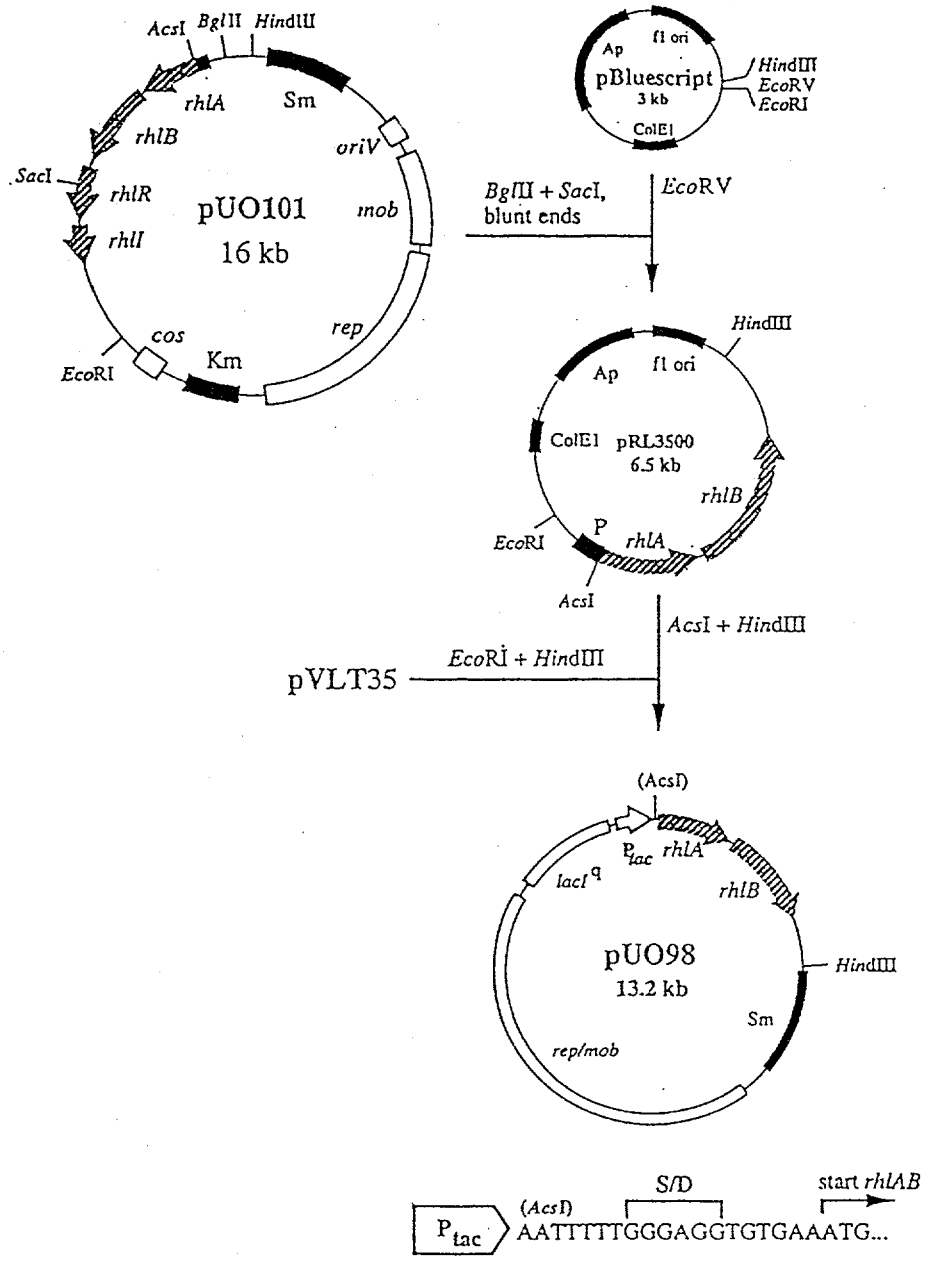


図３　rhamnosyltransferase遺伝子の発現調節モデル

遺伝子組換え菌によるラムノリピッド生産の研究として、上記 *P. aeruginosa* PG201 由来 rhamnosyltransferase の構造遺伝子 *rhlAB* を、各種宿主にて発現させる試がなされている[50]。宿主としては、*P. aeruginosa* PG201, *Pseudomonas fluorescens* ATCC15453, *Pseudomonas oleovorans* GPo1, *Pseudomonas putida* KT2442, *Escherichia coli* DH5αが用いられている。*rhlRI* 遺伝子による調節系が機能するラムノリピッド遺伝子クラスター全体を含む発現プラスミド（pUO101、図４参照）を用いて組み換えた結果、異種の宿主では*P. fluorescens* を宿主とした場合に 25g/l のラムノリピッドが生産された(表２)。また、rhamnosyltransferase の構造遺伝子 *rhlAB* のみを、tac プロモーターによる発現プラスミド（pUO98、図４参照）を用いて組み換えた結果、*P. putida* KT2442 を宿主とした場合に、最も多量（0.6g/l）のラムノリピッドが生産された（表３）。このときの生産性は 24mg/l/hr であった（図５）。一方、*E. coli* を宿主とした場合は、rhamnosyl-transferse 活性は確認されたものの、ラムノリピッドは生産されていなかった（表２）。これは、*E. coli* では、ラムノリピッドの構成成分の一つである脂肪酸が供給されないためと推定さる。このような結果から、今後、宿主の選定、*rhlAB* 遺伝子の高発現化、培養の最適化などにより、遺伝子組換え菌による工業的生産が十分可能と考えられる。

バイオサーファクタントを安価に生産することを目的とし、Kochら[51]は、*E. coli* 由来の *lacZY*(β-galactosidase及びlactose permease) 遺伝子を *P. aeruginosa* の染色体 DNA 中に挿入、発現させ、ラクトース資化能を賦与させ、ラクトース及びチーズ・ホエーからラムノリピッドを生産させることに成功している。



Construction of the plasmids pUO101 and pUO98 harboring genes relevant for rhamnolipid biosynthesis. A 5.8-kb *Eco*RI-*Hin*dIII DNA fragment containing the *rhlABRI* gene cluster was cloned into the broad-host-range vector pJRD215, resulting in pUO101. Expression of the *rhlAB* genes in pUO101 is driven by the native *rhlA* promoter (shown in black), which is positively regulated by the gene products of *rhlR* and *rhlI*. A 3.5-kb *Bgl*II-*Sac*I fragment was isolated from pUO101, and the ends were blunted with T4 DNA polymerase (15) before ligation of this fragment into the *Eco*RV site in pBluescript SK+ (20), yielding pRL3500. A 3.1-kb *Acs*I-*Hin*dIII DNA fragment from pRL3500 containing the promoterless *rhlAB* rhamnosyltransferase genes was cloned downstream of the *tac* promoter in pVLT35 with the *Eco*RI and *Hin*dIII sites of its polylinker, resulting in pUO98. Note that *Eco*RI and *Acs*I generate ligation-compatible ends, which are lost after ligation; therefore, the *Acs*I site is shown in parentheses. The exact fusion of the *tac* promoter to the *rhlAB* genes is depicted below the pUO98 map. S/D, Shine-Dalgarno sequence.

図4　rhamnosyltransferase遺伝子の発現プラスミド

表2　異種宿主におけるラムノリピッド遺伝子クラスターの発現

Rhamnosyltransferase activity and rhamnolipid formation in pseudomonads and in *E. coli* harboring the *P. aeruginosa rhlABRI* gene cluster on plasmid pUO101[a]

Strain	Rhamnosyltransferase activity (U ml^{-1})[b]	Rhamnolipid formation (g $liter^{-1}$)
P. aeruginosa		
PG201(pUO101)	24 ± 4	2.2 ± 0.4
PG201(pJRD215)	18 ± 4	1.6 ± 0.4
P. fluorescens		
ATCC 15453(pUO101)	4.0 ± 0.5	0.25 ± 0.03
ATCC 15453(pJRD215)	1.2 ± 0.5	0.06 ± 0.03
P. oleovorans		
GPo1(pUO101)	0.7 ± 0.2	<0.02
GPo1(pJRD215)	<0.5	<0.02
P. putida		
KT2442(pUO101)	1.9 ± 0.4	<0.02
KT2442(pJRD215)	<0.5	<0.02
E. coli		
DH5α(pUO101)	<0.5	<0.02
DH5α(pJRD215)	<0.5	<0.02

[a] The cells were cultivated for 7 days in nitrogen-limited GS minimal medium with 2% glycerol as the C source. M9 medium containing 0.5% glucose was used for *E. coli*.

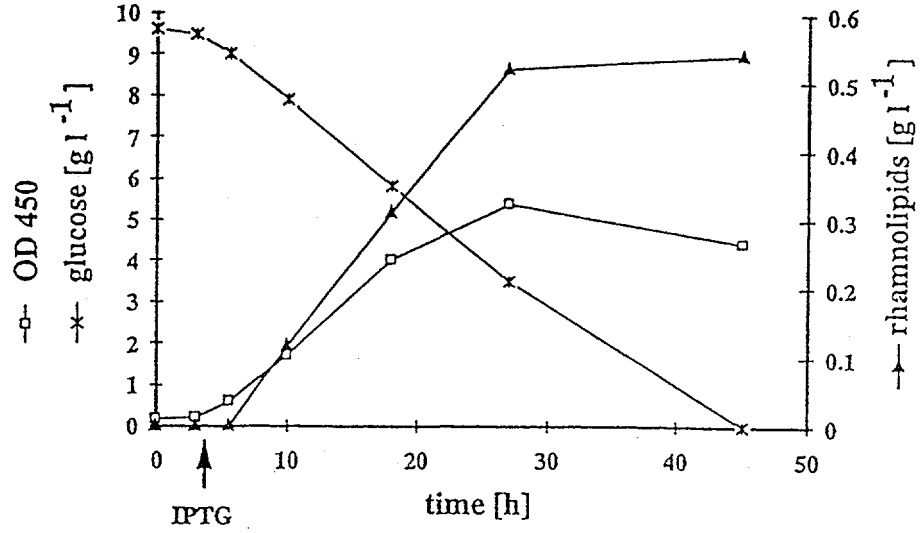
[b] One unit of rhamnosyltransferase activity corresponds to the incorporation of 1 nmol of rhamnose from TDP-rhamnose into rhamnolipids h^{-1} (1, 12).

表3　*rhlAB* 遺伝子の高発現化

Rhamnosyltransferase activity and rhamnolipid formation in recombinant strains harboring the *P. aeruginosa rhlAB* genes under *tac* promoter control on plasmid pUO98[a]

Strain	Rhamnosyltransferase activity (U ml^{-1})	Rhamnolipid formation (g $liter^{-1}$)
P. aeruginosa PG201(pUO98)	15 ± 3	0.15 ± 0.05
P. fluorescens ATCC 15453(pUO98)	<0.5	<0.02
P. oleovorans GPo1(pUO98)	<0.5	<0.02
P. putida KT2442(pUO98)	45 ± 5	0.60 ± 0.15
E. coli DH5α(pUO98)	2.5 ± 0.5	<0.02

[a] The cells were grown in Luria-Bertani medium supplemented with 1% glucose. The expression of the *rhlAB* genes was induced during the exponential growth phase (optical density at 450 nm of 0.3 to 0.7) by the addition of 3 mM IPTG, and the cells were cultivated for 19 h after induction.



Growth, rhamnolipid production, and glucose consumption of *P. putida* KT2442(pUO98). The strain was cultivated in Luria-Bertani medium containing 1% glucose in shake flasks at 30°C. The expression of the *rhlAB* genes was induced by the addition of 3 mM IPTG. OD 450, optical density at 450 nm.

図5　*rhlAB* 遺伝子組換え菌によるラムノリピッドの生産

（2）*Bacillus subtilis* ：サーファクチン（surfactin）生産菌

界面活性化作用および抗菌作用を有するサーファクチン（surfactin）は、7アミノ酸からなるペプチドと脂肪酸から構成される環状リポペプチド（図6）であり、*B. subtilis* により生産[52)53)]される。

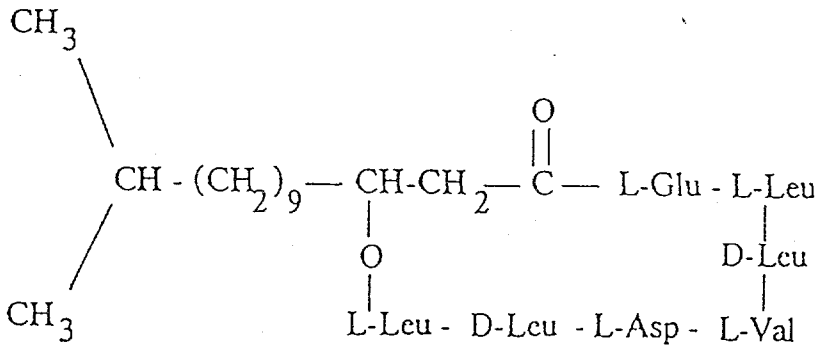


図6　サーファクチンの構造

（a）生合成経路

サーファクチンの構成成分であるペプチドと脂肪酸部分との結合メカニズムについては、ほとんど解明されていない。ペプチド部分の生合成は、[^{14}C]-ラベル化アミノ酸を前駆体としたサーファクチン生成反応により、下式のようなＡＴＰ-無機リン酸置換反応により生成されると推定されている[54]。

$$\text{ATP} + \text{アミノ酸} \longleftrightarrow \text{AMP-アミノ酸} + \text{PPi} \quad (1)$$

$$\text{AMP-アミノ酸} + \text{X} \longleftrightarrow \text{X-アミノ酸} + \text{AMP} \quad (2)$$

このようなリボソーム非依存性のペプチド生成は、*Bacillus* 属が生成するペプチド系抗生物質であるグラミシジンＳ（gramicidin S）と類似しており、multienzyme によりペプチドが生成するとされている[54]。[^{14}C]-ラベル化酢酸を用いた反応では、サーファクチンの脂肪酸部分と、ペプチド部分のロイシンに一部ラベル体が取り込まれていることが確認されている[54]。

（b）生合成系遺伝子

サーファクチン生成遺伝子は、Nakanoらにより、トランスポゾン Tn917 をサーファクチン生産菌 *B. subtilis* ATVV21332 の染色体 DNA に挿入し、サーファクチン非生産変異株を分離することにより単離された[55]。変異株は、赤血球を懸濁させた寒天培地上にて、溶血ゾーン非形成株として効率的に分離された。Tn917の挿入部位の解析により、サーファクチン生産に必要な３遺伝子、*sfp*, *srfA*, *srfB*(後に、an eraly competence gene として単離された *comA* と同一であることが判明）が特定化された[56]。

ほぼ同時期に、Mulliganらは、*B. subtilis* ATCC21332 株を紫外線照射することにより、サーファクチン生産性が３倍向上した変異株を分離し、*B. subtilis* マーカー株(IA28)とのプロトプラスト融合法により、変異部位が遺伝子地図上の *argC4* と *hisA1* の間に存在することを報告した[57]。

（イ）*sfp* 遺伝子

sfp 遺伝子は染色体上の *srfA* 遺伝子の近傍に存在し、204 または 217 アミノ酸（翻訳開始コドンが２箇所あり、２通りの open-reading frame が可能）から成ることが判明した。このアミノ酸配列は、既知の蛋白質とのホモロジーが低く、新規な蛋白質と推定された。サーファクチン非生産変異株の *sfp* 遺伝子配列を決定したところ、５塩基対(bp)が異なっており、１bpが挿入されていることが判明した。この非生産変異株は、*srfA* 遺伝子と srfB 遺伝子を保有しており、正常な *sfp* 遺伝子を導入することによりサーファクチン生産能が相補されたことから、*sfp* 遺伝子がサーファクチン生産に必須であることが推定された[55]。

（ロ） *srfA* 遺伝子

srfA 遺伝子は、25kbp以上の巨大なオペロンを形成しており、その一部がクローニングされ、DNA 配列は tyrocidine synthetase１の一部と類似していた。*srfA* 遺伝子の発現レベルは生育相により異なり、対数増殖期では低く、定常期に入ると著しく高くなることが確認されている。*srfA* 遺伝子産物の詳細は解明されていないが、サーファクチン生産のみならず、胞子形成や competence development にも関与することが推定されている[58]。

（ハ）*srfB* 遺伝子

srfB 遺伝子は、染色体上の *aroG* 遺伝子と *ald* 遺伝子との間に存在し、上記 *sfp* 遺伝子や *srfA* 遺伝子とは異なる位置に存在する。1.5kbp の全塩基配列を決定したところ、early competence 遺伝子として既に報告されていた *comA* 遺伝子と同一であることが判明した。*srfB* 遺伝子に変異を導入すると、*srfA* 遺伝子の発現が著しく低下することから、*srfB* 遺伝子産物は、サーファクチン生産の転写レベルにおいて正の調節機能を担っていると推定された[59]。その後、*comA*(*srfB*) 遺伝子のコードするタンパク質は、two component regulatory protein の respons regulator タンパク質と類似した、DNA 結合タンパク質であると推定されている[60]。

一方、森川ら[61]は、サーファクチン生産菌を新たにスクリーニングし、*Bacillus pumilus* A-1 株を分離した。次いで、サーファクチン生産に関与する遺伝子の単離を試み、制限酵素 *Hind*III で染色体より切り出される 2 kbp の DNA 断片を特定化した。この DNA 断片の単離は、A-1 株を NTG (nitrosoguanidine) 処理して得られたサーファクチン非生産変異株を宿主とした相補試験により、サーファクチン生産能を賦与し得る DNA 断片として取得された。この DNA 断片は、3 種類の ORF (ORF1,2,3) を有しており、そのうち ORF3 がサーファクチン生産に必要であることが判明した。ORF3は、699bp からなり、233 アミノ酸 (25kDa) をコードしており、*psf*-1 遺伝子と名付けられた。アミノ酸配列は、*B. brevis* 由来のグラミシジンＳの生合成系オペロン中に存在する *orfX* 遺伝子（機能未知）とホモロジーが高いが、機能については不明である。

（3）*Acinetobacter calcoaceticus* RAG1: エマルザン (emulsan) 生産菌

NTG (nitrosoguanidine) 処理により CTAB (cetyltrimethl ammonium bromide) 耐性変異株を取得することにより、生育速度が早く、エマルザン生産性が 3 倍向上した株が得られている[62]。CTAB 耐性の賦与により、陽イオン性界面活性剤であるエマルザンへの耐性も向上したためと推定されている。

（4）*Serratia marcescens* ：

菌体表層の疎水性に影響する各種因子が見出されている[63]。これらの因子としては、菌体外物質、菌体結合物質とに大別できる。serraphobinは、菌体表層および培養液上清から得られる70kDaの蛋白質であり、菌体表層の疎水性に関与し、培養液中のヘキサデカン油滴への結合に必要な因子である[64]。serrata molide は、濡れ剤 (wetting agent) の役割を果たすアミノリピッドである[65]。serrata molide 非生産変異株では、菌体表層の疎水性部位がブロックされており、菌体表層の親水性が高まっていた[52]。

（5）*Acinetobacter calcoaceticus* RA57:

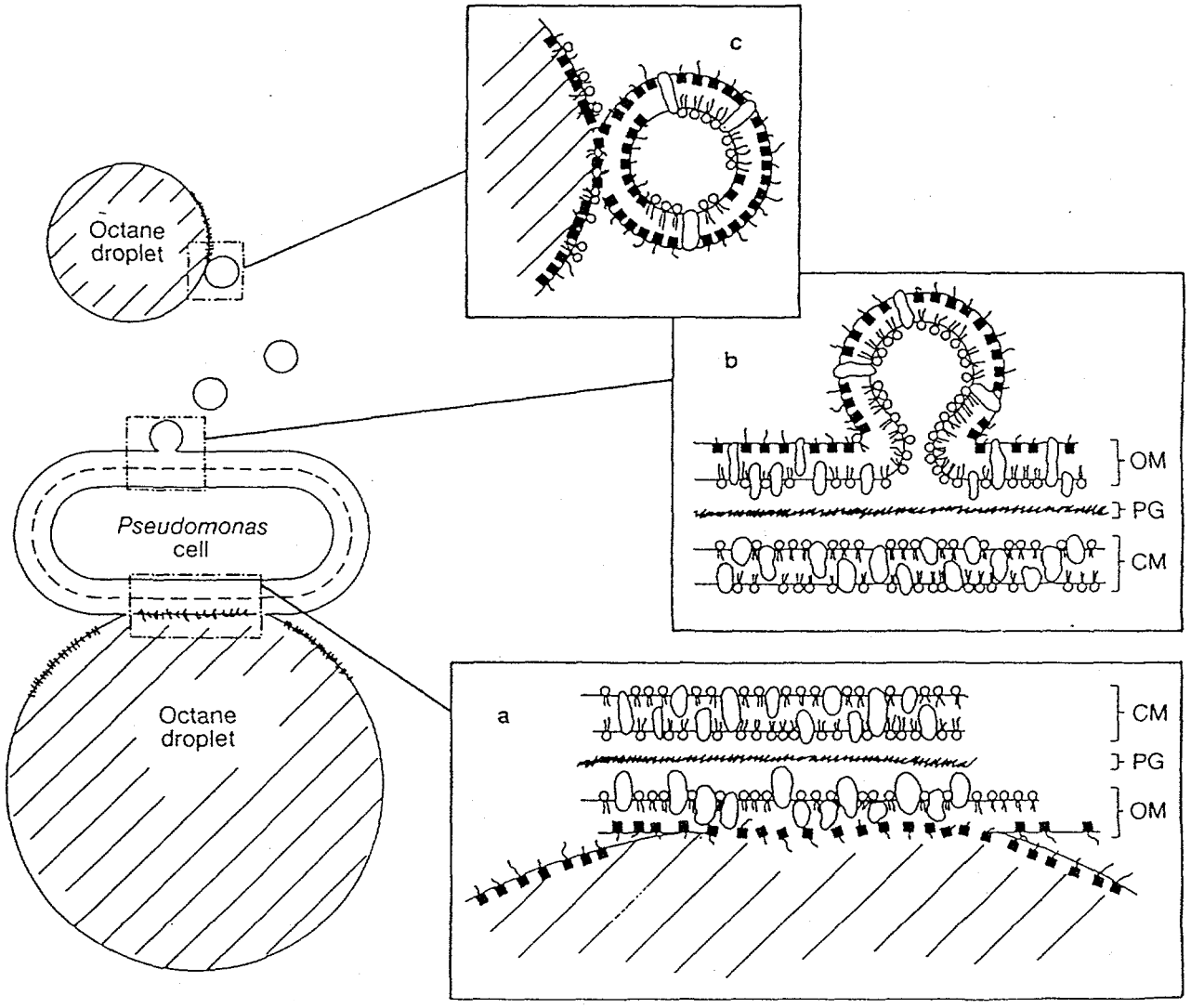
oil sludge に生育。4 種類のプラスミドを有する。その内のプラスミド pSR4(20kb) には、炭化水素を基質として生育する際に必須となる蛋白質がコードされており、菌体表層と基質との親和性に関与すると推定されている[66]。

（6）*Pseudomonas oleovarans* :

アルカンを基質として利用するシステムが、OCT プラスミド上の *alk*ABC 遺伝子としてコードされている。この遺伝子産物は、アルカン末端の hydroxylation 及び deydrogenationに関与する[67]。OCT プラスミドの存在により、炭素数 6 ～12 のアルカン資化が可能となる。

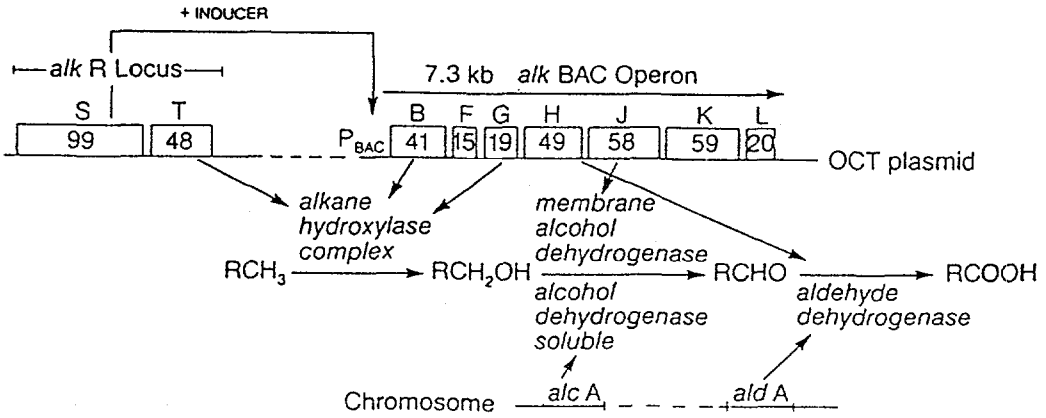
P. oleovorans が乳化剤（emulsifer）として放出する外膜リポ多糖により、アルカン油滴を取り込むモデルが提唱されている（図７）[68]。

*alk*ABC 遺伝子、および調節因子である *alk*R 遺伝子（図８）[68]を、異種の宿主である *Pseudomonas putida*、*Escherichia coli* R に導入、発現させると、これらの組み換え菌はいずれも n-オクタンを唯一の炭素源、エネルギー源として生育が可能となった[69]。



Model for the interaction of alkane droplets and P. oleovorans. *During growth on alkanes,* P. oleovorans *releases an emulsifier which is related to outer-membrane lipopolysaccharides (LPS)[40,41]. The interaction of an alkane droplet with a bacterial cell (a) results in the partitioning of membrane components from the cell envelope into the apolar droplet. Consequently, alkane droplets become water-soluble. An alternative model (b) is that emulsifiers are excreted as part of outer membrane vesicles which interact with alkane droplets. This again results in the transfer of amphiphilic macromolecules such as LPS to the alkane droplet (c) which is consequently coated with an outer layer of hydrophilic sugar chains, to become water-soluble. CM, cytoplasmic membrane, containing phospholipids and proteins ; PG, peptidoglycan layer; OM, outer membrane; containing lipopolysaccharides in addition to phospholipids and proteins.*

図７　*Pseudmonas oleovorans* のアルカン油滴への吸着モデル



Genetics of alkane oxidation by P. oleovorans. P. oleovorans *utilizes aliphatic hydrocarbons with a combination of OCT plasmid and chromosomally encoded enzymatic activities. The plasmid localized* alk *genes are organized in two transcription units:* alkB–L *and* alkST. *The polypeptides encoded by both operons have been identified in* E. coli[28,29]. *The expression of* alkB–L *is positively regulated by the 99 kDa product of the* alkS *gene*[29,53].

図8　*alk* 遺伝子群

バイオサーファクタントを生産する微生物としては、表1に示したように多数報告されているが、生合成系についてはほとんど解明されておらず、関連する遺伝子についての研究は、バクテリアについて数例が報告されているのみである。最も多くの研究がなされているバイオサーファクタントの一つであるラムノリピッドの場合であっても、1949 年に初めてJarvis & Johnsonによって報告され[23]、1960 年代には Burger らにより生合成系が提唱されたが[28,29]、遺伝子レベルでの研究は、ごく最近になって報告され始めたに過ぎない。サーファクチンの場合も、生合成に関与する遺伝子の一部が単離されているものの、今日になってもまだ完全に解明されるに至っていない状況である。

今後、生分解性を有するバイオサーファクタントのニーズが高まるにつれ、その他のサーファクタントの生合成系および関連遺伝子についての研究が急速に進むと考えられる。

（参考文献：2．3）

1) Koch, A.K., J.Bacteriol., 173, 4212 (1991).
2) Uchida, Y., Agric.Biol.Chem., 53, 765 (1989).
3) Singer, M.E.V., Can.J.Microbiol., 36, 746 (1990).
4) Kimura, Y., Yukagaku, 36, 748 (1987).
5) Hommel, R.H., Biodegradation, 1, 107 (1990).
6) Boulton, C.A., "Microbial lipids", C.Ratledge and S.G.Wilkins (Eds), Vol.2, Academic Press, p.669 (1989).
7) Kim, J.S., J.Biotechnology, 13, 257 (1990).
8) Lang, S. and Wagner, F., "Biosurfactants and Biotechnology", ed.by Kosaric, N., et al., pp.21-45, M.Dekker Inc., New York (1987).
9) Tabuchi, T., J.Ferment.Technol., 55, 43 (1977).
10) Gutnick, D.L., Soc.Trans., 15, 22S (1987).
11) Cirigliano, M.C., Appl.Enviorn.Microbiol., 48, 747 (1984).
12) Mulligan, C.N., Appl.Microbiol.Biotechnol., 31, 486 (1989).
13) Laycock, M.V., J.Agric.Food.Chem., 39, 483 (1991).
14) Matsuyama, T., J.Bacteriol., 174, 1769 (1992).
15) Haferburg, D., Adv.Biochem.Engin./Biotechnol., 33, 53 (1986).
16) Tulloch, A.P., et al., Can. J. Chem., 40, 1326 (1962).
17) Rapp, P., et al., J. Gen., Microbiol., 115, 491 (1979).
18) Oberbremer, A. and Huritig, R.M., appl. Microbiol. Biotechnol., 31, 582, (1989).
19) Chakrabarty, A.M., Trends Biotechnol.,3, 32 (1985).
20) Neufeld, R.J., et al., J. Ferment. Technol., 61, 315 (1983).
21) Duvnjak, Z., et al., Biotechnol. Bioengi., 24, 165 (1982).
22) Hauser, G., J. Biol. Chem., 233, 287 (1958).
23) Cirigliano, M.C., Appl. Environ. Microbiol., 48, 747 (1984).
24) Hisatsuka, K., Agric. Biol. Chem., 41, 445 (1977).
25) Cooper, D.G., Appl. Environ. Microbiol., 42, 408 (1981).
26) Mulligan, C.N., Appl. Microbiol. Biotechnol., 31, 486 (1989).
27) Parra, J.L., J. Am. Oil Chem. Soc., 66, 141 (1989).
28) Duvnjak, Z., Microbial Enhanced Oil Recovery, edite by E. Rapp, D.G. Cooper, T.R. Jask and N. Kosaric (Pennwell Books, Tulsa, Oklahoma)1983]
29) Mulligan, C.N., Appl. Environ. Microbiol., 55, 3016 (1989).
30) Guerra-Santos, L., Appl.Environ.Microbiol., 48, 301 (1984).
31) Ramana, K.V., J.Chem.Technol.Biotechnol., 45, 249 (1989).
32) Syldatk, C., Biotechforum, 1, 53 (1984).
33) Syldatk, C., Naturforsch, 40c, 1 (1985).
34) Ristau, E., Biotechnol. Lett., 5, 95 (1983).

35) Rubinovits, C., J. Bacteriol., 152, 126 (1982).
36) Guerra-Santos, L., Appl. Microbiol. Biotechnol.,24, 443 (1986).
37) Persson, A., Appl. Environ. Microbiol., 56, 686 (1990).
44) Itoh, S., Agric.Biol.Chem., 36, 2233 (1972).
45) Koch, A.K., J.Bacteriol., 173, 4212 (1991).
46) Chakrabarty, A.M., Trends Biotechnol., 3, 32 (1985).
38) Jarvis, F.G. and Johnson, M.J., J.Am.Chem.Sci., 71, 4124 (1949).
39) Hauser, G., J.Bacteriol., 68 645 (1954).
40) Hauser, G., J.Biol.Chem., 224, 91 (1957).
41) Hauser, G., J.Biol.Chem., 233, 287 (1958).
42) Burger, M.M., J.Biol.Chem., 238, 2595 (1963).
43) Burger, M.M., Methods Enzymol., 8, 441 (1966).
47) Ochsner, U.A., J.Bacteriol., 176, 2044 (1944).
48) Ochsner, U.A., J.Biol.Chem., 269, 19787 (1994).
49) Ochsner, U.A. and J.Reiser, Proc.Natl.Acad.Sci.USA., 92, 6424 (1995).
50) Ochsner, U.A., Appl.Environ.Microbiol., 61, 3503 (1995).
51) Koch, A.K., Biotechnology, 6, 1335 (1988).
52) Arima, K., Biochem.Biophys.Res.Commun., 31, 488 (1968).
53) Berheimer, W., J.Gen.Microbiol., 61, 361 (1970).
54) Kluge, B., FEBS Lett., 231, 107 (1988).
55) Nakano, M.M., J.Bacteriol., 170, 5662 (1988).
56) Nakano, M.M., Crit.Rev.Biotechnol., 10, 223 (1990).
57) Mulligan, C.N., Appl.Microbiol.Biotechnol., 31, 486 (1989).
58) Nakano, M.M., J.Bacteriol., 173, 1770 (1991).
59) Nakano, M.M., J.Bacteriol., 171, 5347 (1989).
60) Weinrauch, Y., J.Bacteriol., 171, 5362 (1989).
61) Morikawa, M., J.Ferment.Bioengineer., 74, 255 (1992).
62) Shabtai, Y., Apll.Environ.Microbiol., 52, 146 (1986).
63) Rosenberg, M., J.Bacteriol., 160, 480 (1984).
64) Bar-Ness, R., J.Gen.Microbiol., 135, 2277 (1989).
65) Bar-Ness, R., J.Bacteriol., 170, 4361 (1988).
66) Rusansky, S., Appl.Environ.Microbiol., 53, 1918 (1987).
67) Kok, M., J.Biol.Chem., 264, 5442 (1989).
68) B.Witholt., Tibtech, 8, 46 (1990).
69) Baptist, J.N., Biochim.Biophys.Acta., 69, 40 (1963).

おわりに

バイオテクノロジーの環境浄化技術への応用は最も華々しい成果の期待できる分野の一つである。それは自然の浄化作用の本質が自然界に生息している微生物による分解であり、バイオテクノロジーによってその作用を増強し、自由に制御できれば環境汚染の問題はなくなると期待されるからである。

環境バイオテクノロジーの最大の標的は有害化学物質である。本調査においても有機塩素化合物及び重質油を対象にした。前者におけるバイオテクノロジーの応用はめざましい進展を示している。多くの分解微生物が分離され、分解遺伝子の解析がなされた。そして、環境中での分解微生物の挙動の追跡、分解機能の増強、新規分解機能の付与など有害化学物質の処理に必要な基礎的技術が発展した。しかし、これらの技術開発は、主に、分解に酸素を使用する好気性微生物が対象にされ、酸素を使用しない嫌気性微生物による分解に対しては遅れている。テトラクロロエチレン等の有機塩素化合物は好気性微生物では分解されないため、嫌気性微生物の利用技術の開発が必要である。本調査では有機塩素化合物の嫌気性微生物による分解技術の現状と課題を調査し、この技術が、環境現場における分解現象の把握、分解菌の検索・分離の段階にあること、分解に関わる遺伝子の解析や組み替え技術などバイオテクノロジーの基礎技術はまだほとんど進んでいないこと、そのため、相対的に遅れているわが国が海外の研究機関と共同研究を行うには適当な課題であること、を示した。

原油の軽質部分の微生物による分解技術はほぼ一般に受け入れられるまでになっているが、重質油部分の分解技術はまだ試行錯誤の段階にある。通常、研究の流れは分解菌の検索・分離、そしてバイオテクノロジーによる改良と進むが、重質油の場合はバイオテクノロジーの実際の応用にとってもう一つの重要な問題、極端に水に溶けにくく、土壌に強く吸着されるため微生物が利用しにくいこと、がある。従って、重質油の分解には、分解の前に可溶化という段階が必要になる。本調査では、石油系炭化水素分解における生物界面活性剤の効果と応用の現状を調べ、難水溶性の炭化水素の分解には界面活性剤が必須であること、外部からの活性剤の添加はリアクター系では分解促進効果を示すが、汚染原位置では常に促進的であるわけではないこと、一部の生物界面活性剤は遺伝子組み替え菌によって工業的に生産可能な段階に達しつつあるが、全体として生合成系遺伝子の解明はほとんど進んでいないこと、などを示した。

以上の調査を通して、菌の大量培養、酵素（遺伝子操作）利用などを基礎としたいわゆるバイオテクノロジーの環境への応用は、社会的受容性の問題を抜きにしても、直線的に進展するものではなく、むしろ環境微生物生態の理解という逆方向の研究の必要性を示したといえる。新規の微生物は既存の微生物環境に飲み込まれることが多く、その機能を発揮させるには、既存微生物生態系との共存が必要とされるからである。このため、実際の環境現場における調査、実験研究が今最も望まれる。

III　未利用炭化水素資源の有効利用技術
(石油コークスの高度処理技術に関する調査)

III　未利用炭化水素資源の有効利用技術
（石油コークスの高度処理技術に関する調査）

第1章　石油コークス、石油ピッチの製造プロセス……85

1．1　石油コークスの製造法……85
1．1．1　Delayed Coker……85
（1）プロセスの概要……85
（2）製造方法……86
1．1．2　Fluid Coker……88
（1）プロセスの概要……88
（2）製造方法……88
1．1．3　コンタクトコーキング……89
1．1．4　ＡＣＴＩＶプロセス（Asphalt Coking Treatment in Vacuum）……89
（1）プロセス概要……89
1．1．5　その他プロセス……90

1．2　石油ピッチの製造法……90
1．2．1　Eureka Process－ユリカ工業（袖ケ浦）……90
（1）プロセスの概要……91
1．2．2　Cherry Process-P（Comprehensive Heavy Ends Reforming Refinery）……91
（1）プロセスの概要……91
1．2．3　Cherry Process-T（Comprehensive Heavy Ends）－大阪ガス……92
1．2．4　その他プロセス……92

1．3　前処理法……93
1．3．1　ＶＲＨＣ（減圧残油の水素化脱硫）……93
1．3．2　ＳＤＡ（残油の溶剤脱瀝）……93
1．3．3　ＡＳＣＯＴプロセス……93
1．3．4　ＬＣ-Fining　（残油の低分解水素化分解）……93

1．4　後処理法……93

1．5　世界のコーカー設備……94
1．5．1　世界のコーカー設備能力……94
1．5．2　コーカーの新増設計画……99

1．6　アメリカにおける石油コークスの設備動向……99

第２章　石油コークスの産業分野での利用状況 …… 101

２．１　内外における石油コークスの用途の概況 …… 101
２．１．１　国内の利用状況 …… 101
（１）主要業種別の石油コークスの消費量 …… 102
（２）石油コークスの用途別需要量 …… 104
（３）国内における最近の石油コークス需要量 …… 107
（４）硫黄含有量による利用状況 …… 107
２．１．２　海外の状況 …… 108
（１）地域別の特徴 …… 109
（２）各国の特徴 …… 110
２．１．３　アメリカおける利用状況 …… 112

２．２　石油コークスの品質 …… 114
２．２．１　生コークス …… 115
２．２．２　「か焼」コークス …… 118
２．２．３　需要業界別の要求品質 …… 119
２．２．４　Ｃ重油、石炭との性状比較 …… 119

２．３　主要用途の需要推移と将来動向 …… 120
２．３．１　電極用コークス原料 …… 120
（１）電極の需要推移 …… 120
（２）造黒鉛電極の需要量が全炭素製品に占める割合 …… 121
（３）窯業・土石製品工業における石油コークスの消費量 …… 121
（４）アルミ電極用コークスの一般性状 …… 122
（５）人造黒鉛電極用コークスの一般性状 …… 122
２．３．２　バインダー、粘結材 …… 123
２．３．３　燃料用 …… 124
２．３．４　セメントキルン燃料用 …… 124
２．３．５　鉄鋼業用 …… 130
（１）鉄鋼業における石油コークス消費量 …… 130
（２）鉄鋼業における石油コークス消費状況 …… 130
（３）鉄鋼製品製造および各種製造工程における石油コークスの消費量推移 …… 130
２．３．６　化学工業 …… 134
（１）化学工業における石油コークス消費量 ……

第３章　石油コークスの内外における需給動向 …… 136

３．１　国内における需給動向 …… 136
３．１．１　供給 …… 136
（１）国内生産 …… 136
（２）輸入量と輸入先 …… 136
３．１．２　需要 …… 137
（１）国内需要 …… 137
（２）輸出量 …… 137
３．１．３　需給バランス …… 138
３．１．４　電極用コークスの需給状況 …… 139

３．２　世界における需給動向 …… 140
３．２．１　地域別石油コークスの生産量、消費量 …… 140
３．２．２　国別の石油コークスの生産量、消費量 …… 141
（１）国別の石油コークスの生産量、消費量の推移 …… 141
（２）アメリカの生産動向 …… 142
（３）世界の石油コークス生産量 2000 年予測 …… 143

３．３　世界における石油コークスの輸出入の推移 …… 144
３．３．１　世界各国の輸出入量 …… 144
（１）世界各国の輸出量 …… 144
（２）世界各国の輸入量 …… 145
３．３．２　アメリカの輸出入 …… 145

３．４　石油コークスの輸入価格 …… 148
３．４．１　アメリカにおける価格形成 …… 148
（１）価格形勢の経緯 …… 148
（２）価格形成に関する現在の考え方 …… 149
３．４．２　日本における生石油コークス価格の決定メカニズム …… 150
３．４．３　生石油コークスの輸入価格 …… 150
３．４．４　石油コークスの品質別価格 …… 154
（１）硫黄分による価格変化 …… 154
（２）「か焼」石油コークスの価格 …… 156
３．４．５　今後の価格見通し …… 157
３．４．６　他の燃料との価格比較 …… 158
３．４．７　石油コークス、石炭、重油の格差 …… 161

３．５　石油コークスの商取引と物流関係 …… 161
３．５．１　商取引 …… 161
３．５．２　物流 …… 162

第４章　鉄鋼業における石炭コークスの需給動向 …… 164

４．１　鉄鋼業における石炭コークスの消費推移 …… 164

４．２　鉄鋼業における石炭コークスの消費内訳 …… 165

４．３　石炭コークスの消費において、鉄鋼業が主要業種に占める位置付け …… 165

４．４　鉄鋼業が消費する全燃料のうち石炭コークスが占める割合 …… 166

第５章　新規分野における利用可能性 …… 169

５．１　石油コークス燃焼技術 …… 170
５．１．１　石油コークスの燃焼性 …… 170
（１）着火温度 …… 170
（２）着火安定性 …… 171
（３）燃焼速度 …… 172
（４）火炉の形式 …… 173
（５）排ガス特性 …… 173
（６）バナジュウムアタック …… 177
（７）石油コークスボイラのトータルシステム …… 178
（８）石油コークス転換の経済性 …… 178
（９）石油コークス使用上のトラブル事例とその対策 …… 179
(10) 石油コークスボイラの課題 …… 181
５．１．２　石油コークスの燃焼技術 …… 183
（１）微粉燃焼 …… 183
（２）スラリー燃焼 …… 187
（３）流動床燃焼 …… 188
（４）セメントキルン燃焼 …… 195
５．１．３　酸素富化燃焼 …… 197
（１）酸素富化燃焼 …… 197
（２）酸素製造技術 …… 200
（４）酸素富化空気の経済性 …… 203
（５）酸素富化燃焼の応用例 …… 203
５．１．４　純酸素燃焼 …… 205
（１）CO_2 ベースの酸素燃焼の概要 …… 206

５．２　石油コークスのガス化技術 …… 210
５．２．１　プロセスの概要 …… 210
５．２．２　ガス化反応機構 …… 212
５．２．３　要素技術 …… 213

（1）ガス化方式の概要 …… 213
（2）ガス精製方式 …… 217
（3）その他の装置 …… 217
5．2．4　主要ガス化プロセス（噴流床のガス化方式） …… 218
（1）Shell 法ガス化プロセス …… 218
（2）Texaco 法ガス化プロセス …… 229
（3）Prenflo 法ガス化プロセス …… 237
（4）その他開発中のガス化プロセス …… 239
5．2．5　主要ガス化プロセス（噴流床ガス化方式）の課題 …… 240
（1）主要ガス化プロセス（噴流床ガス化方式）の比較 …… 240
（2）今後の噴流床ガス化炉技術に関する課題 …… 240
（3）今後の開発計画 …… 242

第6章　コーカーフィードの性状とコークス生成機構 …… 244

6．1　原料調整によるコークス収率と硫黄分の低下の可能性 …… 244

6．2　コークス生成機構 …… 248

第7章　従来型コーカーの改良によるコークス収率の低減の可能性 …… 250

7．1　運転条件の変更による収率変化 …… 250
（1）コークドラム温度 …… 250
（2）コークドラム圧力 …… 251
（3）リサイクル比 …… 251
（4）Shot Coke の生成抑制 …… 251

第8章　技術開発に関する今後の方向 …… 252

8．1　供給サイドからの技術開発 …… 253

8．2　利用サイドからの技術開発 …… 254
（1）燃料としての利用 …… 254
（2）燃料以外の用途 …… 255

1．石油コークス、石油ピッチの製造プロセス

1．1　石油コークスの製造法

石油コークスは石油重質留分を 500℃以上で熱分解を行った場合に生成する炭素を主体とする残渣であると一般に定義づけられている。その製造プロセスには石油コークスを副産品とする場合と主製品として製造する場合とがある。

1．1．1　Delayed Coker

本プロセスは原料油を加熱炉で加熱しコークドラムに装入して、ここで分解反応を起こさせてコークス化する方法である。世界最初の Delayed Coker は 1930 年に Standard Oil Co. Indiana が建設した 10,000BSD の設備である。

Delayed Coker の装置は多くのエンジニアリング会社が技術開発を行っており、その主なものは下記の通りである。

Foster Wheeler Corp.

M.W. Kellogg Co.

Lummus Co.

Union Oil Co. Calfornia

Universal Oil Products Co.

この他、Blaw-Knox Co. が本質的には Delayed Coker と同じであるが、Decarbonizing Procssを発表し、また、Hoechst A.G. も Coking Process を発表している。

Delayed Coker はセミバッチ方式であるが、Lummus Co. が完全連続化した Continuous Contact Coking を開発して、Shamrock Oil & Gas Corp. が採用し稼働させたが、その後の採用はなかった。

Delayed Coker を建設する目的は、重質油を処分してガソリンを増産することであったが、その後炭素原料を得るための装置としての意味合いを含むようになった。炭素原料としては、黒鉛電極原料用の高品質コークスを初めアルミ工業用の電極原料用、鋳物用などがを製造する場合に利用されるが，その場合コーカーに張り込む原料油はそれぞれに製品品質に適した油種が選択される。

しかし、このように炭素原料を目的として設置された設備は非常に少なく、多くは重質油から軽質留分を増産することを目的としたプロセスである。

（1）プロセスの概要

原料油中の炭素分を固定して、生コークス（Green Coke）を得ると共に、ＬＰＧ、軽質ナフサ、重質ナフサ、軽油などの留出油を生産する方式である。原料油として一般に常圧残油、減圧残油、熱分解タール、接触分解重質油、コールタールピッチからギルソナイトまで殆どの重質油を処理できるが、黒鉛電極原料用の高品質コークスを製造する場合には、低硫黄、低重金属のミナス系、ジュリー系や芳香族成分が多いＦＣＣデカント油が選択使用される。

一般に生コークスはそのまま燃料として使用または販売されるが、電極用として選択さ

れた原料油で製造された生コークスは更に「か焼」される。一般にはアルミ工業用の電極の製造に利用されるが、針状結晶が析出するような運転条件で製造された針状コークスは製鉄用のＵＨＰ級の電極製造用にされる。

（2）製造方法

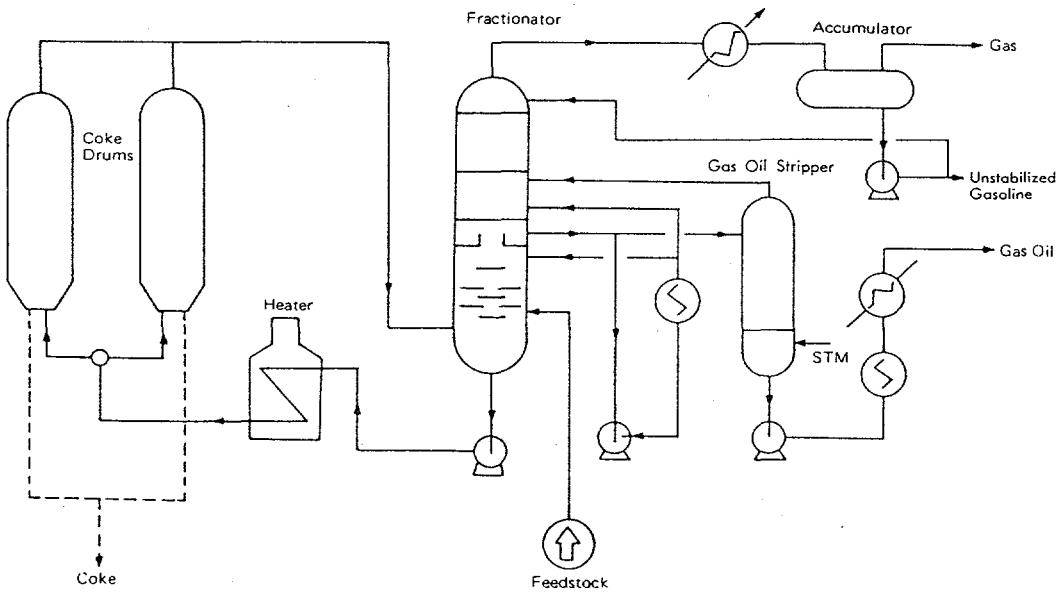
原料油はフラクショネーターに張り込まれ、次にリサイクル油と一緒に加熱炉に導入される。加熱管内では殆ど反応が行われないように 460℃～520℃の短時間で加熱され、片方のコークドラムに装入される。コークドラムの圧力は１～７kg/cm^{2}である。このコークドラムにおいて分解反応を起こさせてコークス化する。このコークドラム内がコークスで満たされると、それまで受入れ準備がなされていた他のコークドラムに加熱炉出口油を切替える。コークスがたまった方のコークドラムは冷却され、コークス切り出し設備によって下部よりコークスを取り出す。このように、コークドラム内に生成したコークスを交互にドラムを切替えて取り出す半連続式で行われる。生成されたガスおよびガソリンはガス回収部とスタビライザーで精製され製品となり、分解油の重質留分は重油に、分解軽油留分はＦＣＣ原料もしくは重油にブレンドされる。

1931 年に実用化されて以来、加熱炉、コークドラムの設計、コークドラムからコークスを抜き出す方法など種々改良されて現在のプロセスになっている。

運転条件で重要な因子は温度、時間、圧力である。温度と時間は共に増加すると分解はシビア側に移るが、圧力については複雑に影響する。

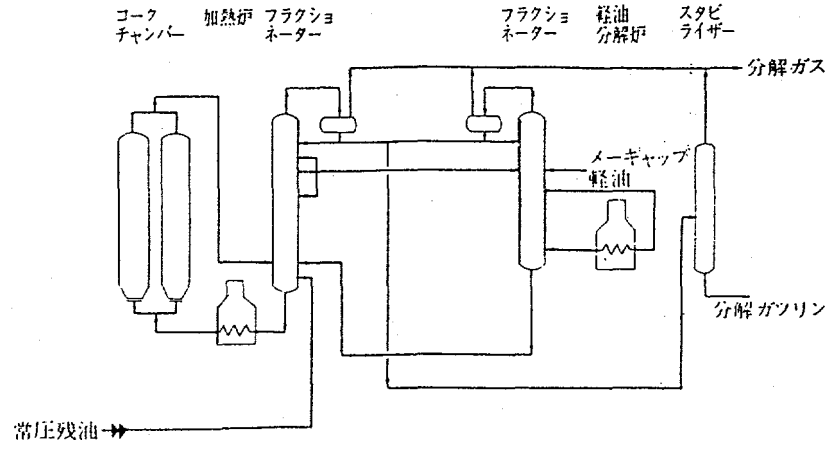
Delayed Coker は燃料用コークス製造を目的とする場合と炭素原料用コークス製造を目的とする場合がある。図 1-1 に燃料用コークス、図 1-2 に炭素材料用コークスのプロセスフローを示す。

燃料用コークス製造の場合は、原料油の硫黄分やメタル分の含有量に余り制限はなく、通常原料油として残留炭素分 20～30wt% 、硫黄分は最大４wt% 、メタル分 50～100ppmの残油が使用されている。



出典： RAROP[1)]

図１－１．Delayed Coker フローダイヤグラム



出典：石油学会誌[2)]

図１－２　CONOCO 法 Delayed Cokerフローダイヤグラム

一方、炭素原料用コークスを製造する目的の場合には使用される原料油は目的に適したものが選択され、また設備的にも付加される部分がある。鉄鋼電極用のニードルコークスを製造する目的の CONOCO 法では Delayed Coker と熱分解装置とを組み合わせたプロセスにしている。生成する軽油留分ならびにメークアップ軽油は熱分解加熱炉を通して分解し、そこで生成する熱分解タール分を直留重質油と共にコーキング加熱炉に張り込む。コークドラムは普通の Delayed Coker と全く同じものである。原料油としては、一般に低硫黄常圧残油が使用され、製品はガス、ガソリン、コークスであり、軽油留分は全て分解される。

コークス中の硫黄分と原料油中の硫黄分の関係は、原油の種類と分解条件によって変化するので、関係式といったものはないが、表 1-1 に示す関係かある。

原料油の硫黄分に対して 1.4 ないし 1.9 倍した数値がコークス中の大体硫黄分の数値になる。

表１－１　原料油とコークスの硫黄分の関係　（単位：wt%）

原油	コーカー原料油中の硫黄分	コークス中の硫黄分
Kuwait	4.8	5.5
Venezuella	2.76	4.2
California	1.60	1.2
Illinois	0.60	2.2
Mid Continent	0.38	0.63

国内では下記の会社が Delayed Coker を企業化している。

・興亜石油（麻里布）　（UOP 低圧コーキング）　1960 年生産開始
　製鋼用人造黒鉛電極用コークス，燃料用生コークス
　　第１コーカー　1989年　廃棄
　　第２コーカー　1989年　現在　装置能力　7,500 BSD
　　第３コーカー　1989年　現在　装置能力　10,000 BSD
・ペトロコークス（水島）　（CONOCO　式）　1969 年生産開始

製鋼用人造黒鉛電極用コークス，燃料用生コークス

生石油コークス生産能力　186,900 t/y(原料油処理能力 12,000BSD)

・ジャパンエナジー（水島）（CONOCO　式）　　1993 年生産開始

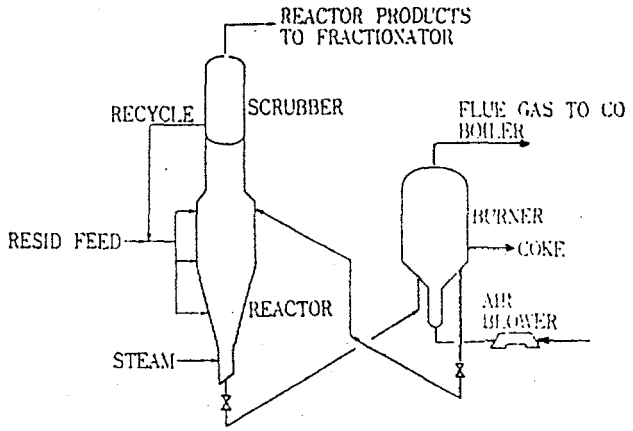
燃料用生コークス　1995年　　装置能力　26,000BSD

1．1．2　Fluid Coker

本プロセスは流動床技術を応用して、接触作用のない粗い粒状の固体を流動状で使用した全連続化されたプロセスである。Exxon R & E により開発され、1954 年に最初の実装置が稼働した。

（1）プロセスの概要

プロセス内で生成した石油コークスの小さな粒が主要機器の間を流動状態で循環させ、同時に熱媒体の役目もする。予熱のための炉や精製したコークス処理のための複雑な機器を必要とせず、コークスは配管を通じて流動状で貯槽に輸送できる。図 1-3 に ERE 式の Fluid Coker の Flow Diagram を示す。



出典：石油学会誌

図１－３　Fluid Coker フローダイヤグラム

（2）製造方法

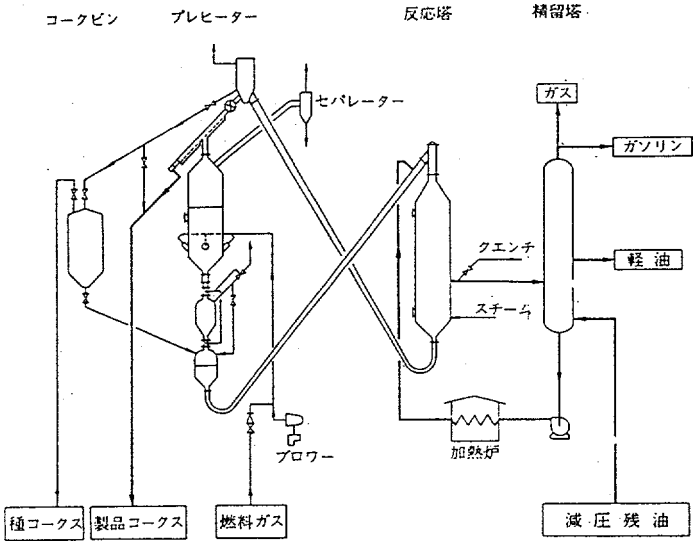
コークス粒子が流動している反応塔に原料油が張り込まれ、分解生成したコークスはこの粒子上に沈積する。反応塔上部のスクラバーで、生成物から同伴コークス粒子と重質分が分離され、リサイクルスラリーとして反応塔に循環される。スクラバーを出た生成物は精留塔でガス、ナフサ、分解軽油に分留される。コークスが付着したコークス粒子は、反応塔底部のストリッパーで油分を除去された後、Uベンドを通って燃焼室に入る。燃焼室では下部より空気を送り流動状態でコークスの一部を燃焼させる。コークス粒子は高温となって反応塔に戻り反応熱を供給する。燃焼されたコークスは反応塔で生成するコークスの約 20～30％である。

反応圧力はほぼ常圧で、反応温度は 480～560℃、燃焼温度は 590～650℃である。原料油の 15～25％のナフサ、40～60％の軽油とコークスおよびガスが得られる。コークス収率を低下させ、軽油収率を増加させると共に、コークス品質を向上させる目的で直接脱硫装置をコーカーの前処理用として利用することが注目されている。

東亜石油が川崎で Flexicoker (処理能力 24,000BSD) を 1976 年に稼働させているが、この Flexicoker は Fluid Coker により生産されたコークスを連続ガス化する設置を付属させている装置で、最終製品として石油コークスはない。

1．1．3　コンタクトコーキング[3)]

Lummus Co. が完全連続化を目的に開発したプロセスである。Fluid Coker と同様に種コークスを使用する方法で、コークスの収率は低いが、その性状、形状から用途が制限される。このプロセスは余り採用されていない。



出典：石油学会誌

図1－4　コンタクトコーキング

1．1．4　ＡＣＴＩＶプロセス (Asphalt Coking Treatment in Vacuum)

日本鉱業㈱が開発したプロセスであり、石油系残油を低圧下でコーキングして粘結性の高い人造炭を製造すると共にアスファルテン分および重金属類を含まない高沸点分解留出油を高収率で製造することを特徴とする。本プロセスは、原料油を軽質油、スチームと共に反応器に吹き込むことにより生成分解油、分解ガスの蒸気分圧を下げて反応を行い、さらに反応終了後、軽質油、スチームを冷却を兼ねながら反応器に吹き込み、残留している低重縮合物をストリッピング除去することを特徴としている。

（1）プロセス概要[4) 5) 6) 7) 8)]

プロセスフローは基本的にはディレードコーキング方式を採用しており、２基の反応器を交互に使用して 400～450℃の範囲で減圧残油を所定時間コーキングし、種々の揮発分の人造粘結炭を任意につくり分ける。また、生成した人造粘結炭の冷却、反応器よりの取り出し方法なども従来のディレードコーキング方式と同様に行うことができるが、揮発分２５％以上の高流動性人造粘結炭はバブル操作におり、連続的に系外に取り出すことも可能である。反応器内における人造粘結炭の揮発分は±４％以内と非常に狭い範囲分布しており、かなり均一な製品を得ることができる。

1．1．5　その他プロセス，

・VEBA 社の LTC Process (Low Temperature Carbonization)

・川崎製鉄法（溶剤脱れきアスファルトを原料とする人造粘結材の製造法）

・石油残油にルイス酸触媒、脱水素剤を添加してコーキングし粘結炭を製造する方法[9)10)]

・ Paccal Process オーストラリアの Petroleum and Chemical Corp. 反応器において（残油の分解）－（生成コークスの再生）を繰り返すサイクリック熱分解法[11)]

1．2　石油ピッチの製造法

1．2．1　Eureka Process－ユリカ工業（袖ケ浦）

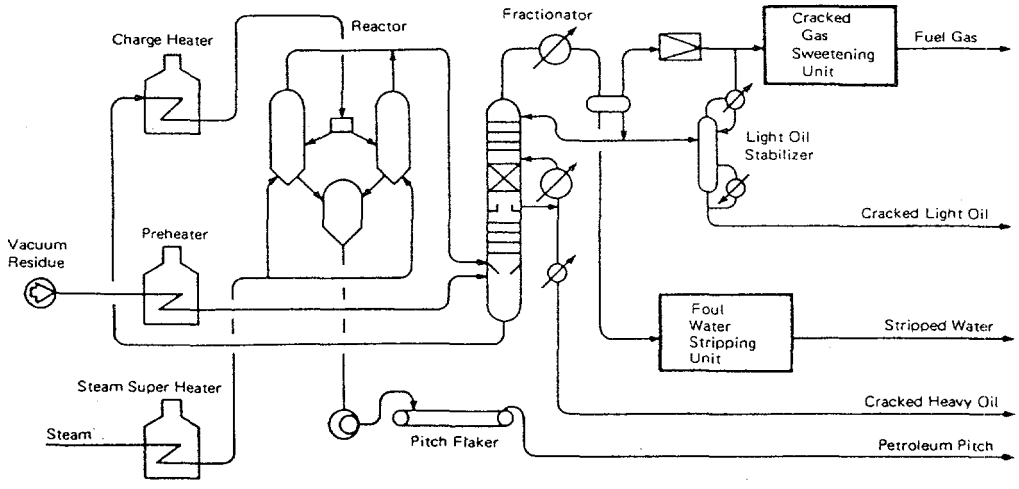
減圧残油を原料として鉄鋼用コークス・バインダーを 1976年から商業生産を開始し、現在も操業を継続している。

呉羽化学㈱が開発した熱分解法の一種で、中東系減圧蒸留残油を原料とし、約 70%の分解油と約 25%の石油ピッチを生成する。

原料油はほぼ常圧下で約 500℃に加熱され、反応塔で熱分解と重縮合反応が行われ、分解油は精留塔で、ガス、分解軽質油、分解重質油、リサイクル油に分離される。生成される石油ピッチはコークス製造用粘結材として良品質を備えている。

（1）プロセスの概要[12)]

原料油は管式加熱炉によって 350℃位に予熱され蒸留塔塔底に入る。ここで原料油は分解油の高沸点留分と混合され、更に管式加熱炉によって 500℃近くまで昇温され反応器に供給される。一方、反応熱供給および分解油のストリッピング用として、10kg/cm²G スチームを加熱炉において 600～700℃まで加熱する。反応は常圧下の 400～450℃で行われる。2時間連続して原料油の供給を行いながら反応を進行させ、さらに1時間重縮合反応の目的値への到達を待つというセミバッチ方式の反応である。原料供給工程の連続化のために反応器は2基以上が用意される。反応が終了点に達したとき、水を吹き込みピッチを急冷し反応を停止する。反応器は底部にスチーム吹き込みノズルのついた槽型である。スチームのバブリングによって液が攪拌され、物質および熱の移動が行われる。



出典：　RAROP[1)]

図1－5　EUREKA プロセスフローダイヤグラム

ピッチは重力で受槽に抜き出される。受槽からギャーポンプで抜き出され冷却ベルトに送られたピッチは冷却固化されフレーク状となる。

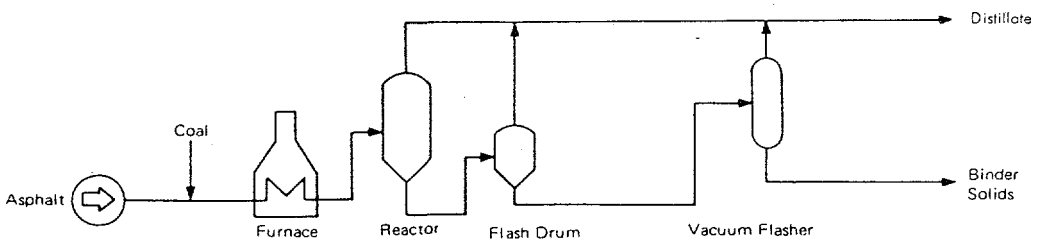
一方、分解油と分解ガスおよび水蒸気はガス状で蒸留塔に入る。蒸留塔では塔底へ同伴ピッチと高沸点留分、中段で重質分解油、塔頂へ軽質分解油とスチームに分留される。同伴ピッチと高沸点留分は原料油と混合され反応器へとリサイクルされる。重質分解油はその潜熱をプロセススチームとして回収された後サイドカットされ脱硫装置の原料油となる。

軽質油とスチームは凝縮され油－水分離槽で分離される。軽質油はスタビライザーで、C_4 留分以下をガスとして回収した後、水素化脱硫装置の原料油となる。分解ガスは圧縮機で昇圧後、硫化水素、メルカプタン類を除去して燃料ガスとして加熱炉で使用される。凝縮水は硫化水素、油分およびＣＯＤ成分を除去してから放流する。

１．２．２　Cherry Process-P (Comprehensive Heavy Ends Reforming Refinery)

本プロセスは大阪ガス㈱が開発したプロセスであり、重質油の熱処理時に発生するコーク(またはコークプレカーサー）を重質油に予め添加した石炭粉上に析出させ、加熱炉、反応器などへのコーキングを抑制して、運転上のコークトラブルを回避する方法である。

得られたバインダーは粘着炭の代替に、固形分は粘結炭の代替となる。さらに粒状活性炭としての活用も可能である。本プロセスの反応条件はビスブレーカーとディレードコーカーとの中間領域に位置し、液相で連続的に重質化反応を行わせる。熱分解油中のメソカーボンは石炭粉末を核としてその上に析出して固体カーボンとなり顆粒状炭素を生成する。結局、生成物は顆粒状炭素、バインダーピッチ、留出油、ガスである。顆粒状炭素は粘着炭の代替に、固形分は粘結炭の代替更には粒状活性炭など炭素材料として種々の用途に利用される可能性がある。



出典：RAROP[1)]

図１－６　CHERRY-P プロセスフローダイヤグラム

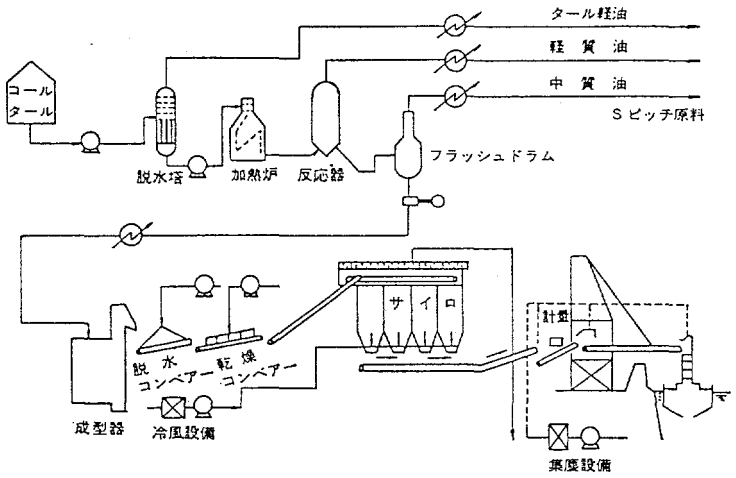
（１）プロセスの概要

先ず、原料アスファルトに数％の石炭粉末を添加した後、加熱炉で 450℃前後に加熱する。加熱された液は反応器内で加圧下、２～３時間の熱処理を受ける。その後、液はフラッシュドラムへ導かれ、断熱フラッシュで軽質油分を留出させる。フラッシュドラム残液はピッチ状のバインダー分および固形分を含むスラリーで、両者の分離が必要な場合は固形分離器で処理するが、通常は混合されたスラリーとして次の工程に送られる。フラッシ

ュドラムからのスラリーは減圧ドラムへ送り、一部留出油を留去し、軟化点を希望値に調整後、固化して製品とする。反応器、フラッシュドラムおよび減圧ドラムからの留出油は通常の方法で分留してそれぞれ製品とする。

1．2．3　Cherry Process-T (Comprehensive Heavy Ends) －大阪ガス

原料コールタール中には水分が約５％含まれているので、脱水塔に送り脱水する。脱水されたタールはフィードポンプで加圧送出され、製品ピッチと熱交換した後、加熱炉に送られる。加熱炉で 400～450℃に昇温されコールタールは連続式反応器内において 10～20kg/㎠G の圧力下で所定の反応を受け、易重合性成分が重縮合する。反応タールはフラッシュドラムに入り、油分が蒸発し、製品ピッチが得られる。フラッシュドラムでは、操作圧力およびストリッピングスチームの吹き込み量の調整により製品の軟化点を調整する。フラッシュドラムで気化した蒸気は凝縮させて中質油を得る。この油分がＳピッチ製造用の原料油となる。フラッシュドラムで得た液状製品ピッチは原料コールタールとの熱交換による熱回収後、成型器に入り、水によって棒状に成型固化される。



出典：化学工学

図１－７　Cherry-T　プロセス製造工程

本プロセスからの製品ピッチは、原料をそのまま熱処理するので、従来法では留出していた油分中の不安定成分が重縮合反応にあずかってピッチになり、収率が高い。収率は原料コールタール当たり 60%に及んでいる。また。製品ピッチの品質が優れ(電気比抵抗小、抗析力・抗圧力大) 、軟化点をかなり広い範囲でコントロールできる。

1．2．4　その他プロセス

・Ashland Petroleum Company （アメリカ Kentucky 州 ）
　現在世界における分解油(FCC DO)を原料とした唯一の工業的実例である
・Croda （イギリス）
・石油残油に適当な処理を行ってバインダーを製造する方法[13)14)15)]

上記のプロセスの他に、常圧蒸留、減圧蒸留、溶剤脱瀝、熱分解および接触分解、ナフ

サクラッキング（エチレンタール）などの残渣油も副生ピッチとして利用されている。

なお、石油コークスをコークス製造過程で脱硫する方法を林[16]が提案している。この林式石油コークスの脱硫法は下記の通りである。

特定の化学薬品の水スラリーを硫黄含有量の約2倍程度、加熱入口前に装入し、従来のコークス化技術で処理する。この方法により、硫黄の各種有害作用を阻止し、コークスとガスの生成量を半分にすることができる。例えば、硫黄 2.6%のC重油に硫黄と2倍量の化学薬品を混合すると、コークス中の硫黄分は 10 分の1以下になる。硫黄により炭化水素の分解と重縮合のラジカル反応を停止させる。

1．3　前処理法

石油コークスの製造装置は各種重質残油から中間留分とコークスを得るために使用されるが、その目的によってコーカーの前に種々のプロセスを組み合わせた前処理装置を設置して運転される場合がある。コークスの品質（低硫黄、低金属）の向上および軽質留分の収率向上のために前処理として次のプロセスが設置されている。

ＶＲＨＣ　（減圧残油の水素化脱硫）
ＲＤＳ　（常圧残油の直接脱硫）
ＳＤＡ　（残油の溶剤脱瀝）
Lc-Fining　（残油の低分解水素化分解）
その他　　最終炭素製品の品質向上のための原料油の留分範囲の調整

1．3．1　ＶＲＨＣ（減圧残油の水素化脱硫）

減圧残油をマイルドに水素化分解し、その分解残油を Delayed Coker で熱分解することにより総合的に減圧残油の分解率を上げ、低硫黄コークスを製造する[17]。

1．3．2　ＳＤＡ（残油の溶剤脱瀝）

Delayed Coker 原料を溶剤脱瀝して脱瀝油を回収し、残りのアスファルトを Delayed Coker で処理することによりガスオイルの回収率を上げる。

1．3．3　ＡＳＣＯＴプロセス[18]

San Joaquin 減圧残油について、Delayed Coker 単独の場合に比較して液収率（分解油＋ＤＡＯ）が約 12%増加して、コークス収率は約 20%減少している。

1．3．4　ＬＣ- Fining （ 残油の低分解水素化分解）

重質油または残油をＬＣ-Fining で低分解して重質分解油を Delayed Coker 原料とする。全体として軽質留分の増量を図ると共に、コークスの品質を上げる（電極用コークス）。

1．4　後処理法

コーカーの後処理には、処理する対象が生成される分解留分とコークスの場合の2つに

分けられる。分解留分の場合は、更に分解設備の原料になる場合と精製してブレンドして最終製品にする場合がある。コークスの場合は、品質向上の他にコークスを他に利用する装置がある。

・分解留分の後処理

分解設備　　FCC　VGOHC

精製設備　　水素精製

・コークスの後処理[19)20)21)22)23)]

脱硫　　コークスを直接水素にて脱硫（パイロット研究）[19)]

脱硫　　超臨界技術による脱硫（研究開発）

脱硫　　水素化脱硫（研究開発）　九州大学　持田教授　，興亜石油[20)]

部分酸化　　燃料ガス

ガス化　　水素，化学原料

1．5　世界のコーカー設備

1．5．1　世界のコーカー設備能力

全世界におけるコーカー設備は最近増加の傾向にある。1995 年の年頭における設備能力を Oil & Gas J. および The Pace Consultants Inc.，の資料をベースに纏めると、表 1-2 に示す通りである。原料油処理能力で約 2,800×10^3BSD あり、これは原油処理能力の約４％に相当し、石油コークス生産能力としては約 44,900×10^3t/y である。そのうちアメリカ生産量は約 26,000×10^3t/y と全世界の 60％を越える割合を占め、第２位のロシアの 3,400×10^3t/y（全世界の８％）を大きく引き離している。続いて、アルゼンチン、中国、ドイツの 1,500×10^3t/y、ルーマニアの 1,300×10^3t/y、イギリスの 1,100×10^3t/y であり、日本は 880×10^3t/y（全世界の２％）で第９位に位置している。また世界全体で採用されているコーカープロセスは　Delayed 法が 88.2％と圧倒的な地位を占めている。

表１－２(1) 世界の国別のコーカー設備能力

国　　名	Delayed	Fluid Flexi	設　備　能　力　* 原料油処理BSD	コークス10^3t/y	コークスt/d
Japan	57,000	20,400	77,400	878	1,725
United States	1,528,720	167,700	1,696,420	26,036	82,370
Argentina	99,400	0	99,400	1,531	3,140
Brazil	48,420	0	48,420	746	1,440
Canada	14,800	21,600	36,400	561	7,215
Republic of China	-	-	-	1,472	4,460
C.I.S.	220,401	0	220,401	3,393	5,500
Czechoslovakia	-	-	-	46	140
Egypt	16,470	0	16,470	254	540
Germany	94,193	0	94,193	1,450	3,585
India	36,525	0	36,525	562	840
Indonesia	32,580	0	32,580	502	1,000
Italy	45,000	0	45,000	693	2,000

表１－２(2) 世界の国別のコーカー設備能力

国　　名	Delayed	Fluid Flexi	設　備　能　力 * 原料油処理BSD	コークス10^3t/y	コークスt/d
Korea	19,000	0	19,000	293	1,000
Kuwait	54,000	0	54,000	832	1,870
Mexico	10,000	53,000	63,000	970	450
Myanmar	5,200	0	5,200	80	120
Netherlands	0	36,660	36,660	-	-
Norway	23,500	0	23,500	362	500
Poland	-	-	-	48	145
Romania	86,839	0	86,839	1,338	2,540
Spain	29,500	0	29,500	454	1,325
Syria	18,200	0	18,200	280	530
Taiwan	13,560	0	13,560	209	920
United Kingdom	70,000	0	70,000	1,078	2,090
Venezuela	0	52,100	52,100	802	100
Yugoslavia	-	-	-	48	145
合　　計	2,523,308	351,460	2,874,768	44,918	125,690

* : The Pace Consultants Inc. 資料，その他は Oil & Gas J.(1995 1. 1)
コークス生産能力(t/y) ＝原料油量(BSD)×0.159×0.98×0.30×330
＝原料油量(BSD)×15.426
原料油の比重: 0.98，コークス収率: 30wt%，稼働日数 330日

次に、世界の会社別のコーカー設備能力(1995.1.1 現在) を表 1-3 に纏めた。

表１－３(1) 世界の会社別のコーカー設備能力

会　社　名	製油所	種類	設　備　能　力 BSD	10^3t/y	* t/d
(日　本)			77,400	878	1,725
ジャパンエナジー	水島	Delayed	26,000	400	900
ペトロコークス	水島	Delayed	12,000	185	375
興亜石油	麻里布	Delayed	19,000	293	450
東亜石油	川崎	Flexi	20,400	-	-
(アメリカ)			1,696,420	26,036	82,370
Amoco Oil Co.	Whiting	Delayed	28,500	439	1,250
Amoco Oil Co.	Texas City	Delayed	34,200	527	1,810
Amoco Oil Co.	Yorktown	Delayed	15,200	234	650
Atlantic Richfield Co.	Carson	Delayed	58,000	893	2,500
Atlantic Richfield Co.	Femdale	Delayed	49,000	755	2,500
C/G Group	Seadrift	Delayed	-	112	339
BP Oil Corp.	Belle Chasse	Delayed	21,600	333	860
BP Oil Corp.	Lima	Delayed	21,000	323	725
BP Oil Corp.	Toledo	Delayed	18,000	277	620
Chevron U.S.A. Inc.	El Paso	Delayed	2,400	37	140
Chevron U.S.A. Inc.	Salt Lake City	Delayed	7,200	111	370
Chevron U.S.A. Inc.	El Segundo	Delayed	62,000	930	4,000
Chevron U.S.A. Inc.	Pascagoula	Delayed	71,000	1,093	4,340
Citgo Petroleum Corp.	Lake Charles	Delayed	54,900	845	4,200
Citgo Ref & Chemical Inc.	Corpus Christi	Delayed	30,150	464	2,000

表１－３(2) 世界の会社別のコーカー設備能力

会社名	製油所	種類	設備能力 BSD	設備能力 10^3t/y	設備能力 * t/d
Clark Oil & Refining Corp.	Port Arthur	Delayed	33,000	508	1,850
Clark Oil & Ref. Corp.	Hartford	Delayed	13,000	200	870
Coastal Ref.& Market.Inc.	Corpus Christi	Delayed	12,000	185	870
Crown Central Pet. Corp.	Houston	Delayed	11,250	173	460
Conoco Inc.	Lake Charles	Delayed	65,000	1,001	3,150
Conoco Inc.	Ponca City	Delayed	21,500	331	870
Conoco Inc.	Billings	Delayed	13,000	200	750
Derby	Wichita	Delayed	-	83	250
Exxon Co. U.S.A.	Billings	Fluid	7,300	112	490
Exxon Co. U.S.A.	Benicia	Fluid	25,500	393	1,250
Exxon Co. U.S.A.	Baton Rouge	Delayed	90,000	1,386	5,200
Exxon Co. U.S.A.	Baytown	Flexi	31,000	-	-
Farmland Industries Inc.	Coffeyville	Delayed	14,000	216	750
Frontier Ref. Co.	Cheyenne	Delayed	9,500	146	380
Hunt Ref. Co.	Tuscaloosa	Delayed	12,000	185	460
Koch Ref. Co.	Rosemount	Delayed	65,000	1,001	2,940
Koch Ref. Co.	Corpus Christi	Delayed	14,000	216	370
La Gloria Oil & Gas Co.	Tyler	Delayed	5,400	83	225
Landmark	Fruita	Delayed	-	61	185
Lyondell Petchem. Co.	Houston	Delayed	42,000	647	1,950
Marathon Oil Co.	Robinson	Delayed	24,200	373	926
Mobil Oil Corp.	Joliet	Delayed	38,900	599	2,700
Mobil Oil Corp.	Torrance	Delayed	46,000	708	2,500
Mobil Oil Corp.	Chalmette	Delayed	31,400	484	1,950
Mobil Oil Corp.	Paulsboro	Delayed	21,100	325	1,300
Mobil Oil Corp.	Beaumont	Delayed	40,700	627	2,300
National Cooperative Refinery Assoc.	McPherson	Delayed	20,800	320	705
Powerine Oil Corp.	Santa Fe Sprihgs	Delayed	9,600	148	550
Shell Oil Co.	Martinez	Flexi	21,400	-	-
Shell Oil Co.	Norco	Delayed	20,500	316	1,000
Star Enterpprise	Delaware City	Fluid	40,500	624	2,060
Star Enterprise	Port Arthur	Delayed	54,000	832	2,360
Sun Co. Inc.	Talsa	Delayed	7,200	111	280
Texaco Ref. & Market. Inc.	Bakersfield	Delayed	20,000	308	715
Texaco Ref. & Market. Inc.	Wilmington	Delayed	68,700	1,058	1,770
Texaco Ref. & Market. Inc.	El Dorado	Delayed	68,700	1,058	675
Texaco Ref. & Market. Inc.	Anacortes	Delayed	25,000	385	1,325
Tosco Ref. Co.	Martinez	Fluid	42,000	647	1,400
Ultramar Refining	Wilmington	Delayed	24,000	370	1,300
Unocal Corp.	Wilmington/Carson	Delayed	46,800	721	2,400
Unocal Corp.	San Francisco/ Sata Maria	Delayed	42,210	650	1,090
Unocal Corp.	Rodeo	Delayed	-	485	1,470
Uno-Ven Co.	Lemont	Delayed	25,110	387	2,020
		Delayed	1,528,720 (90.1%)	24,260	77,170
		Fluid	167,700 (9.9%)	1,776	5,201
		Total	1,696,420 (100.0%)	26,036	82,370

表１－３(3) 世界の会社別のコーカー設備能力

会社名	製油所	種類	設備能力 BSD	設備能力 10^3t/y	設備能力 * t/d
(Argentina)			99,400	1,531	3,140
Esso SAPA	Campana	Delayed	25,200	388	790
Yacimientos Petroliferos	La Plata	Delayed	39,000	601	900
Yacimientos Petroliferos	Lujan de Cuyo	Delayed	35,200	542	1,450
(Brazil)			48,420	746	1,440
Petroleo Brasileiro SA	Cubatao	Delayed	32,700	504	1,440
Petroleo Brasileiro SA	Duque de Caxias	Delayed	15,720	242	-
(Canada)			36,400	561	7,215
Petro-Canada Products Inc.	Edomonton	Delayed	6,500	100	365
Imperial Oil Ltd.	Samia	Fluid	21,600	333	365
Consumers' Cooperative Refineries Ltd.	Regina	Delayed	8,300	128	270
Suncor	Ft Mcmurray	Delayed	-	-	3,300
Syncrude	Mildrid Lake	Fluid	-	-	2,500
Husky	Lloydminister	Delayed	-	-	415
(Republic of China)					4,460
State	Anging	Delayed	-	-	330
State	Baling	Delayed	-	-	450
State	Fushum	Delayed	-	-	790
State	Jinzhou	Delayed	-	-	760
State	Jinling	Delayed	-	-	540
State	Maoming	Delayed	-	-	330
State	Qilu	Delayed	-	-	480
(Republic of China)					
State	Taging	Delayed	-	-	450
State	Zhenhai	Delayed	-	-	330
(C.I.S.)			220,401	3,393	5,500
Novo-Baku		Delayed	38,529	593	
Atyrau		Delayed	13,720	211	
Pavlodar		Delayed	11,277	174	
Angarsk		Delayed	11,217	173	
Novo-Kuibyshev		Delayed	28,192	434	
Omsk		Delayed	13,908	214	
Perm		Delayed	13,532	208	
Volgograd		Delayed	24,809	382	
Krasnovodsk		Delayed	28,568	440	
Kherson		Delayed	12,028	185	
Nadvormaja		Delayed	6,954	107	
Fergana		Delayed	17,667	272	
(Czechoslovakia)					140
State	Bratislava	Delayed	-	-	140
(Egypt)			16,470	254	540
Suez Oil Processing Co.	El Suez	Delayed	16,470	254	540
(Germany)			94,193	1,450	3,585
Esso AG Ingolstadt	Karlsrule	Delayed	21,000	323	1,375
OMV Deuschland GmbH	Burghauben	Delayed	27,500	424	770
Veba Oel/Ruhr Oel GmbH	Gelsenkirchen	Delayed	28,000	431	1,050
Wintershall AG	Lingen	Delayed	17,693	272	390

表1－3(4) 世界の会社別のコーカー設備能力

会社名	製油所	種類	設備能力 BSD	設備能力 10^3t/y	設備能力 * t/d
(India)			36,525	562	840
Bongaigaon Refnery & Petchemicals Ltd.	Bongaiganon	Delayed	9,675	149	165
Indian Oil CL	Barauni	Delayed	20,000	308	500
Indian Oil CL	Digboi	Delayed	850	13	35
Indian Oil CL	Guwahall	Delayed	6,000	92	140
(Indonesia)			32,580	502	1,000
(Pertamina)	Dumai	Delayed	32,580	502	1,000
(Italy)			45,000	693	2,000
(Praoil)	Gela	Delayed	45,000	693	2,000
(Korea)			19,000	293	1,000
(Kukdond Oil CL)	Daesan	Delayed	19,000	293	1,000
(Kuwait)			54,000	832	1,870
Kuwait National Pet. Co.	Mina	Delayed	54,000	832	1,870
(Mexico)			63,000	970	450
(Petroleos Mexicanos)	Ciudad Madero	Fluid	8,000	123	450
		Delayed	10,000	154	-
	Salamanca	Fluid	4,000	62	-
	Tula	Fluid	41,000	631	-
(Myanmar)			5,200	80	120
Myanma Petrochemical Enterprise	Thanlyin	Delayed	5,200	80	120
(Netherlands)			36,660	-	-
Esso Netherland	Rotterdam	Flexi	36,660	-	-
(Norway)			23,500	362	500
Statoil Division	Mongstad	Delayed	23,500	362	500
(Poland)					145
State	Plock	Delayed	-	-	145
(Romania)			86,839	1,338	2,540
Astra SA	Ploiesti	Delayed	8,600	132	250
Darmanesti Refinery	Darmanesti	Delayed	8,800	136	300
Petrobrazi SA	Ploiesti	Delayed	39,000	601	1,070
Petromidia SA	Midia	Delayed	13,100	202	490
Petrotel SA	Ploiesti	Delayed	11,480	177	270
Rato SA	Onesti	Delayed	5,859	90	160
(Spain)			29,500	454	1,325
Repsol Petroleo SA	La Coruna	Delayed	13,500	208	500
Repsol Petroleo SA	Puertollano	Delayed	16,000	246	825
(Syria)			18,200	280	530
Homs Refinery Co.	Homs	Delayed	18,200	280	530
(Taiwan)			13,560	209	920
Chainese Petroleum Corp.	Kaohsiung	Delayed	13,560	209	920
(United Kingdom)			70,000	1,078	2,090
Conoco Ltd.	South Killingholme	Delayed	70,000	1,078	2,090
(Venezuela)			52,100	802	100
Lagoven-Judibana	Falcon	Fluid	52,100	802	100
Yugoslavia					145
State	Sisak	Delayed	-	-	145

* : The Pace Consultants Inc.資料　その他は Oil & Gas J. 1992 1. 1

1．5．2　コーカーの新増設計画

世界における今後のコーカー新増設は、表 1-4 に示すように、アメリカを中心に計画が進められており、2000 年には合計約 700万t/y の増加となる予定である。

表１－４　コーカーの新設計画予定

国　名	会社名	場　所	ｺｰｸｽ生産能力 (10^3t/y)	時　期
アメリカ	Diamond Shamrock	Mckee, TX	250	未　定
	Lyonddell Citgo	Houston, TX	1,000	1996:4Q
	Shell	Martinez, CA	700	1996:3Q
	Shell/Pemex	Deer Park, TX	1,200	1995:4Q
	Trans America	Goodhope, LA	1,000	1995:2Q
カナダ	Ultramar	Quebee City	270	1996:4Q
メキシコ	Pemex	Cadereyla	800	1997
ベネズエラ	Maravan	Punta Cardon	1,130	1996:3Q
ブラジル	Petrobas	Paulina	300	2000
	Petrobas	Paulina	300	2000
チリ	Pelrox	Concepcion	120	1995
合　計			7,070	

1．6　アメリカにおける石油コークスの設備動向

アメリカの石油コークスの生産能力は、前述のように、1995 年初において原料油張り込み量 1,696×10^3BSD (コークス生産量 26,036×10^3t/y、82,370t/d)である。製油所の数ではコークス生産設備を保有しているのは 56 ケ所で全体製油所の 33%に過ぎない。

これら 56 製油所の原油処理能力は全体の原油処理能力に対しては約 56%に当たり、コークス生産設備を保有する製油所は二次設備を所有する中型から大型製油所であると言える。また、地域的にはＰＡＤＤ－３が 21 製油所と最も多く、次にＰＡＤＤ－５の 15 製油所である。アメリカにおいて採用されている石油コークス製造技術は Delayed, Fluid および Flexicoker の３種類であるが、表 1-5 に示すように Delayed 方式が最も多い。

表１－５　石油コークス製造技術の採用内訳

技　術	原料油処理能力BSD	コークス生産能力 t/d
Delayed	1,528,720 (90.1%)	77,170
Fluid	115,300 (6.8%)	5,200
Flexi	52,400 (3.1%)	0
Total	1,696,420 (100.0%)	82,370

原料油処理能力でみた場合のアメリカ企業のトップ 10 社のランキングは、表 1-6 に示す通り、原料油処理能力が 10万BSD を越える企業は Texaco, Mobil, Exxon, Chevron, Atlantic の５社である。

表１－６　アメリカにおける石油コークスのトップ企業 10 社

企　業　名	製油所数	ﾌﾟﾛｾｽ種類	処理能力	備　考	
Texaco Ref. & Market. Inc.	4	Delayed	182,400		
Mobil Oil Corp.	5	Delayed	178,100		
Exxon Co. U.S.A.	4	Total	153,800	Delayed	90,000
				Fluid	32,800
				Flexi	31,000
Chevron U.S.A. Inc.	4	Delayed	142,600		
Atlantic Richfield Co.	2	Delayed	107,000		
Conoco Inc.	3	Delayed	99,500		
Star Enterpprise	2	Total	94,500	Delayed	54,000
				Fluid	40,500
Unocal Corp.	2	Delayed	89,010		
Amoco Oil Co.	3	Delayed	77,900		
Koch Ref. Co.	2	Delayed	79,000		
BP Oil Corp.	3	Delayed	60,600		

(参考文献)

1) Heavy Oil Processing Handbook 1991 RAROP
2) 岩村一正，石油学会誌，vol.20, (3), 72 (1977)
3) Oil & Gas J. Vol.16, 200 (1953)
4) 石油学会誌，Vol.17, (10), 879 (1974)
5) 石油学会誌，Vol.17, (10), 885 (1974)
6) Bulletin of The Japan Petroleum Institute, Vol.17, (1), 14 (1975)
7) Bulletin of The Japan Petroleum Institute, Vol.17, No.2 ,181(1975)
8) Bulletin of The Japan Petroleum Institute Vol.17, No.2,188 (1975)
9) 日特公開　昭 48-79,801 (1973, 10, 26)
10) 日特公　昭 49-1,922 (1974, 1, 17)
11) Hydrocarbon Processing, 127, Jan. (1974)
12) 化学装置, Vol.23, No. 1, 140 (1981)
13) 燃料協会誌，Vol.52, No.556 , 652 (1973)
14) 燃料協会誌，Vol.51, No.544, 639 (1972)
15) 日特公開　昭 47-27,205 (1972, 10, 27)
16) 林　喜世茂　(化学技術誌 MOL Vol18, (6), 51-56 (1980)
17) Energy Progress, Vol.5, No.1 , 61 (1985)
18) Energy Progress, Vol.5, No.4 , 239 (1985)
19) Eric L. Tolleson, et al., 記事連番 0061
Department of Chemical and Pet.Engineering, Univ. of Calgary
20) H0297B Extended Abstr Program Bienn Conf Carbon
vol. 18th (1987) p.44-45 (1987)
21) Elejc. M., for Submission to JPI Lecture Meeting (Tokyo) (1980)
22) 吉岡将喜ら　アロマティックス，Vol.38, No. 7,8 , 15 (1986)
23) Clauson, F.A. The Joint AICHE-IMIQ Energy Mwwting (Acapulco)p.2404(1980)

2．石油コークスの産業分野での利用状況

2．1　内外における石油コークスの用途の概況

石油コークスは初めて生産された当初は廃棄物的な存在であり、特定の用途はなかったが、その品質が石炭に比べてカロリーが高いこと、およびこれを更に「か焼」するとにより炭素分の高い製品が得られることなどから、その商品価値が見直されてきた。

その用途は燃料用と原料用に大別することができるが、燃料用の需要が大半を占めている。石油コークスは他燃料の既存分野に割り込んで市場を広げたために、その需要量は石炭など他の競合燃料の事情によって大きな影響を受ける宿命にある。

内外における石油コークスの利用状況は、石油コークスを国産しているか、また輸入に依存しているかの事情によって多少相違しているが、その過半量を燃料用として利用していることは共通しており、燃料以外の用途については各国はそれぞれ特色を持っている。

わが国においては、最初はコークス装入炭配合用やカーバイト用等の原料用途およびセメント用が中心であった。第２次石油危機以降、石油代替燃料として石炭など固体エネルギーが見直された結果、石油コークスは 1975 年頃よりボイラ用燃料として使用され始め、現在では燃料用が 70%以上を占めるに至っている。

2．1．1　国内の利用状況

石油コークスはその品質によって使い分けがされている。コーカー設備から生産されたそのままの生コークスのうち硫黄分、重金属分の含有量が少ないものは、さらに「か焼」（カルサイン）されて工業用炭素材、電極、金属炭化物原料用に利用される。また硫黄分の比較的高いもの（一般用）は生コークスのままで燃料用に利用されている。その用途は燃料用とそれ以外（原料用、冶金用、炭素材料用）の２つ大別することができる。

現在、工業的に利用されている具体例は次に挙げるようなものである。

生コークス

- 合金鉄製錬用炭材
- 電炉または転炉操業の加炭材
- 鉄鉱石焼結用炭材
- 鋳物用コークス配合材（硫黄分２～５%程度のもの）
- 製鉄用コークス配合材（硫黄分３%以下のもの）
- 化学合成用
- セメント焼成用
- 主要産業のボイラ燃料用
- 火力発電用（燃料用）

「か焼」コークス

- アルミ製錬電極　　使用原単位　0.4 t/アルミ製錬電極t
- 人造黒鉛電極　　使用原単位　1.1 t/人造黒鉛電極t
- 酸化チタン製造用（還元剤）

石油コークスは現在のところ道路用には利用されていない。上記の利用例に示すように、石油コークス独自の使用分野を持たず、それらの多くは競合製品の既存分野へ代替品として進出したものである。アルミ製錬用電極用はかってはピッチコークスが使用されていたが、第２次大戦以降アメリカでは「か焼」石油コークスに置き変わった。しかし、その逆の例として、次のような例もある。人造黒鉛電極の用途は「か焼」石油コークスが独占していた数少ない分野であったが、現在国内ではピッチコークスが市場に参入してきて、国内需要の約半分のシェアを占めるに至っている。

石油コークスは、表 2-1 に示す通り、各分野で競合しており、競合品との価格差によって需要量が変動する。

表２－１　石油コークスと競合する製品とその業界

用途別の競合炭素素材	主要業界	競合炭素材
コークス配合用炭素材	鉄鋼	原料炭／一般炭／無煙炭
火力発電用燃料	電力	一般炭／Ｃ重油
セメント焼成用燃料	セメント	一般炭
カーバイト焼成用炭素材	化学	無煙炭／石炭コークス
燃料用	各産業	一般炭／Ｃ重油
「か焼」石油コークス用原料	アルミ・鉄鋼	石炭ピッチ

（１）主要業種別の石油コークスの消費量

石油コークスの国内主要業種の消費量合計は、最近は毎間約３～４％の伸びを示しており、1994 年は初めて 400万t 台に乗り、約 4,123,000t になっている。

主要産業において消費されている石油コークスを "燃料用" と "原料＋その他" 用の２つに分け、その消費動向を纏めると、表 2-2 に示す通りである。

表２－２　主要業種における石油コークスの燃料用消費量の推移　（単位:10^3t）

	燃料用＋燃料以外	燃料用				燃料用以外			
	合計(1)	ボイラ用	直接加熱用	計(2)	(2)/(1)	原料用	その他	計(3)	(3)/(1)
1982	1,473	11	608	619	42.1	764	89	853	57.9
1983	2,595	60	1,824	1,884	72.6	665	46	711	27.4
1984	2,101	226	1,196	1,422	69.1	593	57	650	30.9
1985	2,055	729	887	1,616	78.6	402	37	439	21.4
1986	2,857	1,288	966	2,254	78.9	551	52	603	21.1
1987	2,996	1,386	932	2,318	77.0	666	23	689	23.0
1988	2,855	1,420	788	2,208	77.4	633	13	646	22.6
1989	3,119	1,399	827	2,226	71.3	888	6	894	28.7
1990	3,169	1,460	807	2,267	71.5	896	6	902	28.5
1991	3,258	1,502	776	2,278	70.0	974	5	979	30.0
1992	3,374	1,582	911	2,493	73.9	874	8	885	26.1
1993	3,954	1,699	1,270	2,969	75.1	978	7	985	24.9
1994	4,123	1,681	1,507	3,188	77.3	927	8	935	22.7

出典：石油等消費動態統計年報[1)]

1983 年以降、石油コークスの燃料用はその増加が原料用の増加を大きく上回る傾向に

あり、その消費比率は全体の 80%に近くなっている。燃料用としては、産業ではボイラ用と直接加熱用があるが、その比率は業種によって大きく相違している。各主要産業において利用している消費量の推移は表 2-3 に示す通りであり、窯業・土石が古くからトップの座を占めている。その他は化学工業、化学繊維、紙・パルプ産業と続いているが、最近では化学工業が他の産業に比較して高い伸びを示している。

燃料用以外の用途としては、原料用、加炭剤、還元剤などがあるが、主要業種別で見ると（表 2-4）化学工業、窯業・土石産業と鉄鋼産業の 3 分野で構成され、かつては燃料用と同程度の消費量であったことがあるが、燃料用の伸びが著しかったために、消費率は低下の一途を辿り、最近では 30%台を割り込み 20%台の前半にまでに低下している。

表２－３　燃料用石油コークスの主要産業別消費量推移　（単位:10^3t）

	消費量合計 *	化学繊維	染色整理繊物	パルプ・紙板紙	石油製品	ゴム製品	非鉄金属地金	機械工業	輸送機械	化学工業	窯業・土石	鉄鋼業
1982	619	-	-	-	-	-	94	4	-	15	593	20
1983	1,884	22	-	-	-	-	92	5	-	110	1,829	59
1984	1,422	102	-	8	-	-	126	-	-	90	1,337	35
1985	1,616	279	13	90	11	-	129	-	-	167	1,081	40
1986	2,254	404	27	182	29	-	155	-	-	474	1,202	58
1987	2,318	420	34	216	33	-	74	1	1	568	1,139	80
1988	2,208	419	32	233	25	-	67	1	1	567	1,010	84
1989	2,226	394	30	263	27	-	66	1	1	534	1,001	92
1990	2,267	383	32	282	27	-	62	1	1	550	1,060	53
1991	2,278	386	30	290	29	12	54	1	1	603	1,000	65
1992	2,493	363	30	271	34	12	100	-	-	692	1,161	98
1993	2,969	344	29	255	30	12	111	-	-	874	1,521	156
1994	3,188	256	30	285	32	-	94	-	-	911	1,505	410

表２－４　燃料用以外の石油コークスの主要産業別消費量　（単位:10^3t）

	消費量合計 *	化学繊維	染色整理繊物	パルプ・紙板紙	石油製品	ゴム製品	非鉄金属地金	機械工業	輸送機械	化学工業	窯業・土石	鉄鋼業
1982	853	-	-	-	-	-	86	4	-	342	295	348
1983	711	-	-	-	-	-	43	5	-	374	241	325
1984	650	-	-	-	-	-	50	-	-	328	261	288
1985	439	-	-	-	-	-	29	-	-	334	259	90
1986	603	-	-	-	-	-	38	-	-	412	259	167
1987	689	-	-	-	-	-	11	-	-	528	210	217
1988	646	-	-	-	-	-	5	-	-	571	207	114
1989	894	-	-	-	-	-	3	-	-	564	200	413
1990	902	-	-	-	-	-	2	-	-	618	264	286
1991	979	-	-	-	-	-	-	-	-	635	303	283
1992	885	-	-	-	-	-	-	-	-	582	292	218
1993	985	-	-	-	-	-	-	-	-	656	325	250
1994	935	-	-	-	-	-	-	-	-	633	318	227

上表の各業種の消費量数値は調査対象事業所において他の事業所から受け入れた分と事業所内で他の燃料から転換した分の合計である。

* 上表の消費量合計の数値はそれら転換分を削除したものである。従って、各業種の消費量の和は合計値と一致しない。　出典：石油等消費動態統計年報[1)]

（2）石油コークスの用途別需要量

これまで石油コークスの用途を燃料とそれ以外の用途に分けて主要業種別の状況を述べたが、国内の統計資料は、前述した石油等消費動態統計（主要産業のみを対象にしており国内の総合計ではない）以外に、公式には発表されていない。そこで、それらに関連する内外資料を検索または訪問調査により入手したのでその結果を下記の通り示す。しかしながら、調査対象範囲の相違や調査方法の違いから、記載されている数値は異なっている。

石油等消費動態統計	表 2-5
ＩＥＡ Statistics: Oil and Gas Information	表 2-6
Coal Market Survey	表 2-7
日本コークス協会誌（三菱商事発表数値）	表 2-8
関係商事資料	表 2-9

（a）石油等消費動態統計

前述の表 2-5 で示したに石油等消費動態統計は石油コークスの消費量を主要業種の事業所別に纏めたものである。従って、調査対象にした業種の石油コークスの消費量であり、国内消費量を全部網羅されていない。

表２－５　業種別石油コークス消費量（事業所ベース）（単位:10^3t）

	消費量合計 *	化学繊維	染色整理	パルプ・紙	石油製品	ゴム製品	非鉄金属	機械工業	輸送機械	化学工業	窯業・土石	鉄鋼業
			理繊物	板紙			地金					
1982	1,473	-	-	-	-	-	94	4	-	358	890	368
1983	2,595	22	-	-	-	-	92	5	-	484	2,070	383
1984	2,101	99	-	8	-	-	126	-	-	417	1,594	323
1985	2,055	269	13	90	11	-	129	-	-	418	1,333	130
1986	2,857	390	27	181	29	-	155	-	-	670	1,444	224
1987	2,996	407	34	215	33	-	74	-	-	881	1,333	297
1988	2,855	402	32	233	25	-	67	-	-	913	1,200	198
1989	3,119	361	30	264	26	-	66	1	-	889	1,192	505
1990	3,169	344	32	282	26	-	62	1	-	940	1,308	339
1991	3,258	345	30	291	27	12	54	1	-	1,074	1,287	347
1992	3,374	324	30	271	31	12	100	-	-	1,112	1,436	316
1993	3,954	308	29	255	27	12	111	-	-	1,344	1,819	401
1994	4,123	257	30	285	32	10	94	-	-	1,543	1,824	637

上表の各業種の消費量数値は調査対象事業所において他の事業所から受け入れた分と事業所内で他の燃料から転換した分の合計である。

* 上表の消費量合計の数値はそれら転換分を削除したものである。従って、各業種の消費量の和は合計値と一致しない。　　出典：石油等消費動態統計年報[1)]

石油コークスの主要な需要業種は、表 2-5 に示すように、①窯業・土石産業、②化学工業、③鉄鋼業の３業種で 90%以上を占めている。国内主要業種の消費量の合計は、年々増加の傾向にあり、1994 年は 400万ｔ台になっている。

（b）ＩＥＡ Statistics: Oil and Gas Information[2)]

ＩＥＡは、国内消費の状況に関する統計結果を表 2-6 に示すように発表している。これによると、燃料以外の利用率が低く、利用の大部分が産業分野で占められいるが、電力などエネルギー分野では余り利用されていない。発表されている消費量の数値は、石油等

消費動態統計値に比較して、調査対象範囲の差を考慮に入れても、割合に高いものになっている。

表２－６　国内の石油コークスの用途別需要推移　（単位：10^3t)

	1973	1980	1991	1992	1993	1994
Total Consumption	2,112	2,702	4,584	4,411	5,073	4,826
%	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)
Transformation	-	-	-	1,737	1,714	-
				(39.4)	(33.8)	(-)
Energy	-	-	29	34	30	-
%	(0.0)	(0.0)	(0.6)	(0.8)	(0.6)	(-)
Transport	-	-	-	-	-	-
Industry	2,112	2,702	4,555	2,640	3,329	
%	(100.0)	(100.0)	(99.4)	(59.9)	(65.6)	(-)
Others	-	-	-	-	-	-
Non-Energy Use	-	-	98	94	89	-
%			(2.1)	(2.1)	(1.8)	(-)

出典：ＩＥＡ Statistics[2)]

（c）Coal Market Survey

この資料は（株）エネルギー経済センターが各種エネルギー統計年報のデータから推定して発表しているものである。消費量は石油等消費動態統計値に近いが、若干小さい数値になっている。

表２－７　産業界の石油コークス需要実績推移(1988～1994年度)

年　　度	1990	1991	1992	1993	1994
鉄鋼	351	335	350	350	393
製鉄業	276	283	279	299	324
製鉄化学	75	52	71	51	69
ガス・コークス	590	543	488	514	420
コークス業	275	284	245	299	287
ガス業	315	259	243	215	133
アルミ業	20	20	20	20	20
化学業など	300	300	300	300	300
原料系用					
小計	1,261	1,198	1,158	1,184	1,133
セメント焼成用	531	494	666	886	889
高炉(PCI) 吹き込み用	56	82	119	196	474
ボイラ燃料	1,735	1,729	1,674	1,626	1,416
紙・パルプ	287	287	258	269	291
化学繊維	348	342	316	295	198
セメント業	228	220	242	246	227
化学などその他業種	872	880	858	816	700
その他燃料	300	200	200	200	100
燃料系用					
小計	2,622	2,505	2,659	2,908	2,879
合　　計	3,883	3,703	3,817	4,092	4,012

出典：Coal Market Survey[3)]

（d）三菱商事の試算値

三菱商事が日本コークス協会誌に発表した試算値である。表 2-8 に示すように 1991 年までしか発表されていないが、ボイラ燃料用が増加している傾向がわかる。

表２－８　国内の用途別石油コークス需要推移　　(単位:10^3t)

歴年	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991
輸入量	3,675	3,284	3,323	3,882	3,876	4,157	4,391	4,029	4,300
用途									
鉄鋼	487	337	172	287	186	195	682	380	500
ガス・コークス	740	619	769	525	501	586	613	630	600
アルミ	34	36	44	-	-	-	-	-	-
カーバイド	285	218	251	217	117	180	178	130	130
セメント	1,999	1,265	834	939	782	819	779	730	730
ボイラ燃料	130	799	1,483	1,887	2,290	2,377	2,139	2,159	2,370
合計	3,675	3,284	3,323	3,882	3,876	4,157	4,391	4,029	4,300

出典：日本コークス協会誌（三菱商事）[4]

（e）関係商事資料

表２－９　国内の用途別石油コークス需要推移　　(単位: 10^3t)

用途＼歴年		1990	1991	1992	1993	1994
Steel	Coke	270	260	200	240	360
	PCI	70	80	110	170	730
	S. Total	340	340	310	410	1,090
Gas/Coke		650	650	600	600	400
Cement	Kiln	540	490	620	890	900
	Boiler	230	220	230	250	250
	S. Total	770	715	850	1,140	1,150
Boiler		1,600	1,650	1,550	1,700	1,400
Others		700	750	700	800	600
Grand Total		4,060	4,100	4,010	4,650	4,640
Import		2,503	3,650	3,320	3,820	4,120

関係商事資料

そこで、これら諸資料を参考にして、総合的に判断して纏めたものを表 2-10 に示す。

表２－１０　国内の石油コークス消費量推移（調整値）

用途＼歴年	1990	1991	1992	1993	1994
鉄鋼業	280	280	250	340	520
窯業・土石	1,070	1,060	1,180	1,490	1,490
化学工業	690	880	910	1,100	1,260
機械工業	0	0	0	0	0
非鉄金属・地金	50	40	80	90	70
ゴム製品	0	10	10	10	10
石油製品	20	20	30	20	20
紙・パルプ・板紙	230	240	220	210	240
染色整理繊物	30	20	20	20	20
化学繊維	280	280	270	250	210
ガス・コークス	650	650	600	600	600
* その他	350	350	250	250	250
合計	3,650	3,830	3,820	4,380	4,690

* Trader Inventory など　　諸資料より推定

（３）国内における最近の石油コークス需要量

最近の国内の需給状況は、需要量が約 500万ｔに対して国内生産量が 65万ｔ程度に過ぎず、大半をアメリカからの輸入に依存している。この頃はコストダウンを目的として、特に鉄鋼業、セメント業において、コークスの導入が活発化している。1994 年度の需給状況（推定値）は表 2-11 に示す通りである。

表２－１１ 1994 年度の需給状況（推定値）
（単位:10^3t）

用途	合計
燃料用	3,050
ボイラ	(1,850)
セメント	(1,200)
カルサイン用	310
その他用	1,490
鉄鋼	(910)
ガス／コークス	(230)
その他	(350)
合計	4,850

（４）硫黄含有量による利用状況

硫黄含有量によって、石油コークスがどのように使い分けされているかを 1994 年の需要から推定した。表 2-12 に示すように、ＨＳ，ＭＳおよびＬＳの区分ではＭＳが 58%と最も多く、ＬＳが 12%と低い値になっている。また、鉄鋼を除いて各産業が用途に対して硫黄レベルの異なる品種を使い分けていることが判る。

さらに、硫黄レベル３%以下の品種について、硫黄レベル毎に需要量の変動を示すと、表 2-13 のように、需要は硫黄分が 2.5%～3.0%に偏っていることがわかる。

表２－１２　硫黄含有量別の需要量内訳（推定値）（単位:10^3t）

	ＨＳ (S:3% ↑)	ＭＳ (S:1.5～3%)	ＬＳ (S:1.5%↓)	合　計
Merchant Coke producer	0	100	300	400
鉄鋼	0	1,090	0	1,090
セメント	320	800	30	1,150
ボイラ	920	290	190	1,400
その他	150	410	40	600
合　計	1,390	2,690	560	4,640
(%)	30.0	58.0	12.0	100.0

出典：関係商事

表２－１３　硫黄含有量別の需要量

硫黄分レベル	需要量 10^3 t/y
0.2 - 0.6 %	150 - 200
0.8 - 1.5	300 - 350
1.5 - 2.0	250 - 300
2.0 - 2.5	400 - 500
2.5 - 3.0	1,500 - 1,800

出典：関係商事

２．１．２　海外の状況

海外における石油コークスの消費状況を地域別、国別に纏め表 2-14 および表2-15 に示した。

表２－１４(1) 石油コークスの用途別消費量の推移（地域別）（単位:10^3t）

	1973	1980	1991	1992	1993	1994
ＯＥＣＤ total						
Total Consumption	24,489	28,536	43,055	46,475	46,252	46,121
%	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)
Transformation	1,444	968	2,036	2,361	4,121	-
%	(5.9)	(3.4)	(4.7)	(5.1)	(8.9)	(-)
Energy	13,099	15,020	20,309	21,174	21,708	-
%	(53.5)	(52.6)	(47.2)	(45.6)	(46.9)	(-)
Transport	-	-	-	-	-	-
Industry	9,946	12,468	20,477	22,764	20,299	-
%	(40.6)	(43.7)	(47.6)	(49.0)	(43.9)	(-)
Others	-	90	233	176	124	-
%	(0.0)	(0.3)	(0.5)	(0.3)	(0.3)	(-)
Non-Energy Use	5,860	6,807	9,790	12,482	11,540	-
%	(23.9)	(23.9)	(22.7)	(26.9)	(25.0)	(-)

出典：ＩＥＡ Statistics[2)]

表２－１４(2) 石油コークスの用途別消費量の推移（地域別）（単位:10^3t)

	1973	1980	1991	1992	1993	1994
North America						
Total Consumption	17,958	18,198	24,618	28,532	27,734	27,086
	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)
Transformation	500	162	654	905	1,105	-
%	(2.8)	(0.9)	(2.7)	(3.2)	(4.0)	(-)
Energy	12,494	13,490	16,202	16,968	17,395	-
%	(69.6)	(74.1)	(65.8)	(59.5)	(62.7)	(-)
Transport	-	-	-	-	-	-
Industry	4,964	4,546	7,762	10,659	9,234	-
%	(27.6)	(25.0)	(31.5)	(37.3)	(33.3)	(-)
Others	-	-	-	-	-	-
%	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(-)
Non-Energy Use	4,964	4,392	7,449	10,362	9,057	-
%	(27.6)	(24.1)	(30.3)	(36.3)	(32.7)	(-)
Pacific						
Total Consumption	2,162	2,877	5,702	5,392	6,205	6,122
%	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)
Transformation	-	-	-	-	1,714	-
					(27.7)	(-)
Energy	-	-	486	501	536	-
%			(8.5)	(9.3)	(8.6)	(-)
Transport	-	-	-	-	-	-
Industry	2,162	2,877	5,216	4,891	3,955	(-)
%			(91.5)	(90.7)	(63.7)	(-)
Others	-	-	-	-	-	-
Non-Energy Use	50	175	702	641	697	-
%	(2.3)	(6.1)	(12.3)	(11.9)	(11.2)	(-)
OECD Europe						
Total Consumption	4,369	7,461	12,735	12,551	12,313	12,913
%	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)
Transformation	944	806	1,382	1,456	1,302	-
%	(21.6)	(10.8)	(10.9)	(11.6)	(10.6)	(-)
Energy	605	1,530	3,621	3,705	3,777	-
%	(13.8)	(20.5)	(28.4)	(29.5)	(30.7)	(-)
Transport	-	-	-	-	-	-
Industry	2,820	5,035	7,499	7,214	7,110	-
%	(64.6)	(67.5)	(58.9)	(57.5)	(57.7)	(-)
Others	-	90	233	176	124	-
%		(1.2)	(1.8)	(1.4)	(1.0)	(-)
Non-Energy Use	846	2,240	1,639	1,479	1,786	-
%	(19.4)	(30.0)	(12.9)	(11.8)	(14.5)	(-)

出典：ＩＥＡ Statistics[2)]

（１）地域別の特徴

先ず、地域別にその利用状況についてみると、下記の特徴が挙げられる。

・ＯＥＣＤ全体の消費量は North America が一番高く、利用する分野も North America における傾向が大きく影響している。

・燃料用以外の利用は North America が 24～36%と最も高く，Pacific が２～12%と

最も低い。

・North America はエネルギー分野における利用度が高い。

・Pacific と Europe は産業分野での利用が 50%以上であるが、North America では 25～37%である。

（2）各国の特徴

・ヨーロッパ諸国では燃料用以外の利用率がアメリカより低い。カナダは、量的にはアメリカより少ないが、利用率ではアメリカを抜いて全世界のうち最も高い。

・エネルギー分野での利用率はアメリカとイギリスが 60～80%と高い数値を示している。ドイツ、イタリアは 20～30%と欧米の中では比較的低い利用率となっている。

表２－１５(1) 石油コークスの用途別消費量の推移（米国） （単位:10^3t)

	1973	1980	1991	1992	1993	1994
米　国						
Total Consumption	17,264	16 058	21,786	25,427	24,255	23,768
%	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)
Transformation	500	162	654	905	1,105	-
%	(2.9)	(1.0)	(3.0)	(3.6)	(4.6)	(-)
Energy	12,430	12,595	14,677	15,315	15,581	-
%	(72.0)	(78.4)	(67.4)	(60.2)	(64.2)	(-)
Transport	-	-	-	-	-	-
%	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(-)
Industry	4,334	3,301	6,455	9,207	7,569	-
%	(25.1)	(20.6)	(29.6)	(36.2)	(31.2)	(-)
Others	-	-	-	-	-	-
%	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(-)
Non-Energy Use	4,334	3,301	6,455	9,207	7,569	-
%	(25.1)	(20.6)	(29.6)	(36.2)	(31.2)	(-)

出典： ＩＥＡ Statistics[2)]

表２－１５(2) 石油コークスの用途別消費量の推移（イギリス） （単位:10^3t)

	1973	1980	1991	1992	1993	1994
イギリス						
Total Consumption	-	567	1,197	1,308	1,848	1,826
%		(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)
Transformation	-	-	-	-	-	-
%		(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(-)
Energy	-	467	1,043	1,047	1,070	-
%		(82.4)	(87.1)	(80.0)	(57.9)	(-)
Transport	-	-	-	-	-	-
%		(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(-)
Industry	-	100	154	261	778	-
%		(17.6)	(12.9)	(20.0)	(42.1)	(-)
Others	-	-	-	-	-	-
%		(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(-)
Non-Energy Use	-	100	154	261	778	-
%		(17.6)	(12.9)	(20.0)	(42.1)	(-)

出典： ＩＥＡ Statistics[2)]

表２－１５(3) 石油コークスの用途別消費量の推移（フランス）（単位:10^3t)

	1973	1980	1991	1992	1993	1994
フランス						
Total Consumption	395	1,507	2,248	2,329	1,854	1,771
%	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)
Transformation	-	-	155	243	167	-
%		(0.0)	(6.9)	(10.4)	(9.0)	(-)
Energy	-	-	899	907	875	-
%		(0.0)	(40.0)	(38.9)	(47.2)	(-)
Transport	-	-	-	-	-	-
%		(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(-)
Industry	395	1,507	1,194	1,179	812	-
%	(100.0)	(100.0)	(53.1)	(50.6)	(43.8)	(-)
Others	-	-	-	-	-	-
%	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(-)
Non-Energy Use	-	-	264	141	121	-
%	(0.0)	(0.0)	(11.7)	(6.1)	(6.5)	(-)

出典: ＩＥＡ Statistics[2)]

表２－１５(4) 石油コークスの用途別消費量の推移（ドイツ）（単位:10^3t)

	1973	1980	1991	1992	1993	1994
ドイツ						
Total Consumption	2,180	1,940	2,256	2,226	2,357	2,236
%	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)
Transformation	804	589	938	877	822	-
%	(36.9)	(30.4)	(41.6)	(39.4)	(34.9)	(-)
Energy	265	456	568	553	629	-
%	(12.2)	(23.5)	(25.2)	(24.8)	(26.7)	(-)
Transport	-	-	-	-	-	-
%	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(-)
Industry	1,111	895	750	796	906	-
%	(50.9)	(46.1)	(33.2)	(35.8)	(38.4)	(-)
Others	-	-	-	-	-	-
%	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(-)
Non-Energy Use	-	87	5	5	-	-
%	(0.0)	(4.5)	(0.2)	(0.2)	(0.0)	(-)

出典: ＩＥＡ Statistics[2)]

表２－１５(5) 石油コークスの用途別消費量の推移（イタリア）（単位:10^3t）

	1973	1980	1991	1992	1993	1994
イタリア						
Total Consumption	727	1,339	3,232	2,997	2,802	2,891
%	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)
Transformation	77	159	243	276	170	-
%	(10.6)	(11.9)	(7.5)	(9.2)	(6.1)	(-)
Energy	340	209	572	606	609	-
%	(46.8)	(15.6)	(17.7)	(20.2)	(21.7)	(-)
Transport	-	-	-	-	-	-
%	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(-)
Industry	310	971	2,417	2,115	2,023	-
%	(42.6)	(72.5)	(74.8)	(70.6)	(72.2)	(-)
Others	-	-	-	-	-	-
%	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(-)
Non-Energy Use	310	604	293	129	90	-
%	(41.6)	(45.1)	(9.1)	(4.3)	(3.2)	(-)

出典：ＩＥＡ Statistics[2)]

表２－１５(6) 石油コークスの用途別消費量の推移（カナダ）　（単位:10^3t）

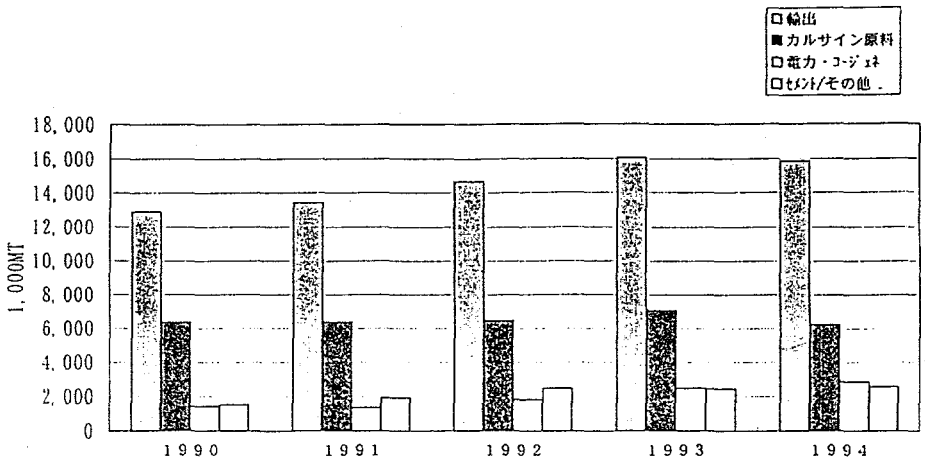
	1973	1980	1991	1992	1993	1994
カナダ						
Total Consumption	694	2,140	2,832	3,105	3,400	3,218
%	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(100.0)
Transformation	-	-	-	-	-	-
Energy	64	895	1,525	1,653	1,814	-
%	(9.2)	(41.8)	(53.8)	(53.2)	(53.4)	(-)
Transport	-	-	-	-	-	-
%	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(-)
Industry	630	1,245	1,307	1,452	1,586	-
%	(90.8)	(58.2)	(46.2)	(46.8)	(46.6)	(-)
Others	-	-	-	-	-	-
%	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(-)
Non-Energy Use	630	1,091	994	1,155	1,409	-
%	(90.8)	(51.0)	(35.1)	(37.2)	(41.4)	(-)

出典：ＩＥＡ Statistics[2)]

２．１．３　アメリカおける利用状況

アメリカでは 1950 年の頃は約 80%が燃料向けであったが、1989 年にはその比率が約 10%までに低下した。その理由は、①クリーンな石油系燃料油，天然ガスが出現して石炭と共に市場からの後退を迫られ、②環境規制の強化のために低硫黄石炭に切替えが実施されたことが挙げられる。しかし、この国内の需要減少をエネルギー価格の高い地域や環境規制がアメリカより厳しくない外国への輸出増加で補った。また、③アルミニウムおよび鉄鋼用の炭素材料など、付加価値の高い用途が市場が開発され、新しい分野に進出を果たした。しかし、付加価値の高い用途には品質（低硫黄分、低金属分）に制限があり、燃料向け用途は未だ重要な位置づけにある。

これまでの用途別需要の推移は、図 2-1、表 2-16 に示す通りである。



出典：関係商社

図２－１　アメリカの石油コークスの需要量推移

表２－１６　アメリカの石油コークスの需要量内訳（単位:10^3t）

	1990	1991	1992	1993	1994
輸出	12,929	13,449	14,691	16,059	15,866
カルサイン原料	6,383	6,403	6,486	7,072	6,278
電力・コジェネ	1,447	1,371	1,834	2,494	2,866
セメント/ その他	1,541	1,930	2,495	2,450	2,585
合計	22,300	23,153	25,506	28,075	27,595
在庫増減	104	446	-584	-423	128

出典：関係会社

硫黄含有量別にその用途をみると、高金属分で４％以上硫黄分のコークスはヨーロッパにおいては石炭に混合して燃料用に使用されている。低硫黄分（2.5%以下）で高金属分のコークスは日本、ヨーロッパにおいては鉄鋼市場に Low-volatility coking coal の代替として使用される。アメリカでは価格面で石炭との競争力がなく、鉄鋼市場では使用されていない。低硫黄・低金属のコークスはカルサインされて、アルミニウム製造の電極用にされている。

1990 年以降、アメリカは石油製品需要の軽質化と処理原油の重質化からコーカー能力は増強され、コーカーの品質は低下する傾向にある。

今後のアメリカにおける生コークスの需要は国内ではセメント向け、それに輸出に依存すると考えられている。輸出はヨーロッパと日本の燃料用としての利用が期待（ヨーロッパでは全固体燃料の使用量に対して未だ１％以下しか使用されていない）されている。

一方、今後追加生産される石油コークスは高硫黄分（５～６％）、高金属含有量、ショット（粉砕性の悪いコークス）率の上昇など品質の低下が予測されるので、これらの石油コークスを国内で消費するために、石油コークス専焼のコージェネレーションが新設し、自国内における消費促進を図っている。

最近、アルミ電極向けカルサイン用生コークスの需要が増大しており、アメリカのガル

フ地区の複数の製油所ではコーカー原料油を切り換えて従来の燃料用生コークスからカルサイン用生コークスの生産に重点を置いているとのこのである。

2．2　石油コークスの品質

石油コークスは使用される用途によって市場より必要される性状は異なる。それぞれユーザーおよびメーカーにスペックがあり、試験法についても各社によって異なっている。

主な項目は次の通りである。

見掛け密度、真比重、固定炭素、揮発分、付着水分、硫黄分、金属分、灰分、粉砕強度、粒強度、熱膨張係数、ヤング率、電気抵抗、酸化安定度、異方性、粒度

石炭に比べて高硫黄分で低揮発分であるが、灰分が極めて少なくカロリーが高いのが特徴である。

形状からショットコークスとスポンジコークスに分かれる。これは原料油、運転条件に起因する。ショットコークスはスポンジコークスに比べＨＧＩ(Hardgrove Index) が低い。

また、高硫黄分のコークスはショットコークスである場合が多い。

石油コークスは硫黄含有量によってＨＳ、ＭＳおよびＬＳの３種に分類される。

表２－１７　硫黄含有量別生石油コークスの性状

Ｌ／Ｓ	(硫黄分％：１．５　以下　)
Ｍ／Ｓ	(硫黄分％：１．５～３．０)
Ｈ／Ｓ	(硫黄分％：３．０　以上　)

その他のスペックは次の通りである。

灰分	0.5 % Max. (dry basis)
揮発分	10-15 %
ＨＧＩ	50 Min. (Hardgrove Index 粉砕性 100に近い程粉砕され易い)
粒度	0×10MM(Fine), 0×25MM(Fine), 0×150MM(ROC)

石油コークスには、コーカーから副生したままの生コークス（Green Coke または Raw Coke）と生コークスの揮発分を除去し固定炭素含有率を高める目的でロータキルンなどで 1,200～1,350℃で「か焼」したコークス（Calcined Coke）の２種類がある。

表２－１８　生コークスと「か焼」コークスの性状

	生石油コークス	「か焼」石油コークス
固定炭素　wt%	80 ～ 94	99 ～ 99.5
灰分　wt%	0.1 ～ 1.0	0.25 ～ 0.5
揮発分　wt%	6 ～ 15	0.23 ～ 0.5
硫黄分　wt%	0.5 ～ 6	0.5 ～ 5
付着水分　wt%	4 ～ 8	0.04 ～ 0.1
真比重　g/ml	1.3 ～ 1.6	2.0 ～ 2.2
見掛け比重　g/ml	0.6 ～ 1.1	1.2 ～ 1.4
金属分　ppm		2.06 ～ 2.12
V	10 ～ 1,000	3 ～ 400
Ｎｉ	-	40 ～ 50

なお、生石油コークスと「か焼」石油コークスはさらに品質的に次の通りに分類されている。

2．2．1　生コークス

L/S（S：2% max）：中国、アルゼンチン、ミャンマー、インドネシア、アメリカ

M/S（S：2～3%）：アメリカ

H/S（S：3% min）：アメリカ

アメリカでは生産段階で得られたS：0.8～4.0%のものをブレンドしてL/S(2%max)とM/S（3% max）の2種類のグレードで販売している。

低硫黄分コークスは窒素分を多く含み（2.0～3.0wt%）、高硫黄分コークスよりむしろ高いレベルである。アメリカの製油所別の生コークスの性状を表 2-19 に纏めた。

表2－19(1) アメリカの製油所別の生コークスの性状（企業別）

(1995.First Quarter)

会　社　名	製油所	Type	Sulfur wt %	V A PPM	Vols wt %	HGI
Amoco Oil Co.	Texas City	sponge	5.00	1,000	11	80
Amoco Oil Co.	Whiting	sponge	4.60	500	12	80
Amoco Oil Co.	Yorktown	sponge	4.00	1,300	12	80
Atlantic Richfield Co.	Carson	sponge	3.00	340	10	50
Atlantic Richfield Co.	Femdale	sponge	2.90	266	10	60
BP Oil Corp.	Belle Chasse	sponge	0.93	50	10	86
BP Oil Corp.	Lima	sponge	2.10	220	10	80
BP Oil Corp.	Toledo	sponge	2.99	302	10	66
Chevron U.S.A. Inc.	El Paso	sponge	1.86	150	12	77
Chevron U.S.A. Inc.	El Segundo	sponge	2.20	475	13	68
Chevron U.S.A. Inc.	Pascagoula	sponge	5.80	1,050	12	78
Chevron U.S.A. Inc.	Port Arther	sponge	3.95	350	11	77
Chevron U.S.A. Inc.	Salt Lake City	sponge	2.00	27	10	90
Citgo Refining	Corpus Christi	Sponge Shot	3.70	1,500	10	45
Citgo Refining	Lake Charles	Sponge Shot	4.40	1,400	10	57
Clark Oil & Refining Corp.	Hartford	shot	5.50	1,400	10	80
Coastal Ref.& Market. Inc.	Corpus Christi	sponge	3.85	800	12	102
Conoco Inc.	Lake Charles	shot	4.75	1,400	10	43
Conoco Inc.	Lake Charles	sponge	2.10	276	10	35
Conoco Inc.	Lake Charles	needle	0.50	80	9	-
Conoco Inc.	Ponca City	sponge	2.30	300	10	70
Conoco Inc.	Billings	shot	4.75	650	10	43
Crown Central Pet. Corp.	Houston	sponge	1.30	175	11	75
Exxon Co. U.S.A.	Baton Rouge	sponge	3.96	262	10	79
Exxon Co. U.S.A.	Baytown	flexicoke	2.50	32,000	1	28
Exxon Co. U.S.A.	Baytown	bedcoke	2.50	2,500	4	28
Exxon Co. U.S.A.	Billings	fluid	6.00	1,000	6	28
Exxon Co. U.S.A.	Benicia	fluid	3.25	600	4	28
Farmland Industries Inc.	Coffeyville	sponge	2.30	325	11	65
Frontier Ref. Co.	Cheyenne	sponge	5.50	525	10	71
Hunt Ref. Co.	Tuscaloosa	Sponge Shot	4.70	1,630	12	42
Koch Ref. Co.	Rosemount	shot	5.30	475	11	50
Koch Ref. Co.	Corpus Christi	sponge	1.28	350	11	77
La Gloria Oil & Gas Co.	Tyler	sponge	1.90	59	11	48
Lyondell Petchem. Co.	Houston	Sponge Shot	4.00	1,700	11	45

表２－１９(2) アメリカの製油所別の生コークスの性状（企業別）

会　社　名	製油所	Type	Sulfur wt %	V A PPM	Vols wt %	HGI
Marathon Oil Co.	Robinson	sponge	1.91	240	9	65
Mobil Oil Corp.	Beaumont	Sponge Shot	5.10	1,050	11	60
Mobil Oil Corp.	Chalmette	shot	5.10	1,350	11	50
Mobil Oil Corp.	Joliet	sponge	5.00	600	13	70
Mobil Oil Corp.	Paulsboro	sponge	5.10	750	14	70
Mobil Oil Corp.	Torrance	Sponge Shot	1.35	490	11	48
National Cooperative Refinery Assoc.	McPherson	sponge	2.80	450	11	65
Powerine Oil Corp.	Santa Fe Sprihgs	sponge	2.75	900	11	65
Seadrift Coke L. P.	Seadrift	Needle	0.60	4	4	-
Shell Oil Co.	Martinez	flex/bed	2.00	30,000	3	-
Shell Oil Co.	Norco	sponge	2.00	110	8	70
Star Enterpprise	Delaware City	fluid	6.25	1,100	5	30
Star Enterprise	Port Arthur	sponge	6.75	375	11	60
Sun Co. Inc.	Tulsa	sponge	1.75	245	13	80
Texaco Ref. & Market. Inc.	Bakersfield	shot	1.10	325	10	59
Texaco Ref. & Market. Inc.	Wilmington	shot	2.50	590	11	40
Texaco Ref. & Market. Inc.	El Dorado	shot	3.75	300	11	60
Texaco Ref. & Market. Inc.	Anacortes	sponge	3.20	370	10	55
The Needle Coker Co.	Lemount	needle	0.50	3	6	71
Tosco Ref. Co.	Martinez	fluid	2.40	600	6	30
Ultramar Refining	Wilmington	sponge	2.70	600	13	55
Unocal Corp.	Carson	Sponge Shot	2.05	550	11	47
Unocal Corp.	Rodeo	sponge	0.80	360	12	95
Unocal Corp.	Sata Maria	sponge	4.50	1,850	13	90
Uno-Ven Co.	Lemont	sponge	4.00	1,800	11	85

出典： The Pace Consultants Inc.

次に、アメリカの製油所別の生コークスを硫黄分の多い順に並べると、表 2-20 に示す通り、その含有量は 6.75～0.50wt% と広い範囲に渡っている。

表２－２０(1) アメリカの製油所別の生コークスの性状 (S content 順)
(1995.First Quarter)

会　社　名	製油所	Type	Sulfur wt %	V A PPM	Vols wt %	HGI
Star Enterprise	Port Arthur	sponge	6.75	375	11	60
Star Enterpprise	Delaware City	fluid	6.25	1,100	5	30
Exxon Co. U.S.A.	Billings	fluid	6.00	1,000	6	28
Chevron U.S.A. Inc.	Pascagoula	sponge	5.80	1,050	12	78
Clark Oil & Refining Corp.	Hartford	shot	5.50	1,400	10	80
Frontier Ref. Co.	Cheyenne	sponge	5.50	525	10	71
Koch Ref. Co.	Rosemount	shot	5.30	475	11	50
Mobil Oil Corp.	Beaumont	Sponge Shot	5.10	1,050	11	60
Mobil Oil Corp.	Chalmette	shot	5.10	1,350	11	50
Mobil Oil Corp.	Paulsboro	sponge	5.10	750	14	70
Mobil Oil Corp.	Joliet	sponge	5.00	600	13	70

表２－２０(2) アメリカの製油所別の生コークスの性状 (S content 順)

会 社 名	製油所	Type	Sulfur wt %	V A PPM	Vols wt %	HGI
Amoco Oil Co.	Texas City	sponge	5.00	1,000	11	80
Conoco Inc.	Lake Charles	shot	4.75	1,400	10	43
Conoco Inc.	Billings	shot	4.75	650	10	43
Hunt Ref. Co.	Tuscaloosa	Sponge Shot	4.70	1,630	12	42
Amoco Oil Co.	Whiting	sponge	4.60	500	12	80
Unocal Corp.	Sata Maria	sponge	4.50	1,850	13	90
Citgo Refining	Lake Charles	Sponge Shot	4.40	1,400	10	57
Amoco Oil Co.	Yorktown	sponge	4.00	1,300	12	80
Lyondell Petchem. Co.	Houston	Sponge Shot	4.00	1,700	11	45
Uno-Ven Co.	Lemont	sponge	4.00	1,800	11	85
Exxon Co. U.S.A.	Baton Rouge	sponge	3.96	262	10	79
Chevron U.S.A. Inc.	Port Arther	sponge	3.95	350	11	77
Coastal Ref.& Market. Inc.	Corpus Christi	sponge	3.85	800	12	102
Texaco Ref. & Market. Inc.	El Dorado	shot	3.75	300	11	60
Citgo Refining	Corpus Christi	Sponge Shot	3.70	1,500	10	45
Exxon Co. U.S.A.	Benicia	fluid	3.25	600	4	28
Texaco Ref. & Market. Inc.	Anacortes	sponge	3.20	370	10	55
Atlantic Richfield Co.	Carson	sponge	3.00	340	10	50
BP Oil Corp.	Toledo	sponge	2.99	302	10	66
Atlantic Richfield Co.	Femdale	sponge	2.90	266	10	60
National Cooperative Refinery Assoc.	McPherson	sponge	2.80	450	11	65
Powerine Oil Corp.	Santa Fe Sprihgs	sponge	2.75	900	11	65
Ultramar Refining	Wilmington	sponge	2.70	600	13	55
Exxon Co. U.S.A.	Baytown	flexicoke	2.50	32,000	1	28
Exxon Co. U.S.A.	Baytown	bedcoke	2.50	2,500	4	28
Texaco Ref. & Market. Inc.	Wilmington	shot	2.50	590	11	40
Tosco Ref. Co.	Martinez	fluid	2.40	600	6	30
Conoco Inc.	Ponca City	sponge	2.30	300	10	70
Farmland Industries Inc.	Coffeyville	sponge	2.30	325	11	65
Chevron U.S.A. Inc.	El Segundo	sponge	2.20	475	13	68
BP Oil Corp.	Lima	sponge	2.10	220	10	80
Conoco Inc.	Lake Charles	sponge	2.10	276	10	35
Unocal Corp.	Carson	Sponge Shot	2.05	550	11	47
Chevron U.S.A. Inc.	Salt Lake City	sponge	2.00	27	10	90
Shell Oil Co.	Martinez	flex/bed	2.00	30,000	3	-
Shell Oil Co.	Norco	sponge	2.00	110	8	70
Marathon Oil Co.	Robinson	sponge	1.91	240	9	65
La Gloria Oil & Gas Co.	Tyler	sponge	1.90	59	11	48
Chevron U.S.A. Inc.	El Paso	sponge	1.86	150	12	77
Sun Co. Inc.	Tulsa	sponge	1.75	245	13	80
Mobil Oil Corp.	Torrance	Sponge Shot	1.35	490	11	48
Crown Central Pet. Corp.	Houston	sponge	1.30	175	11	75
Koch Ref. Co.	Corpus Christi	sponge	1.28	350	11	77
Texaco Ref. & Market. Inc.	Bakersfield	shot	1.10	325	10	59
BP Oil Corp.	Belle Chasse	sponge	0.93	50	10	86
Unocal Corp.	Rodeo	sponge	0.80	360	12	95
Seadrift Coke L. P.	Seadrift	Needle	0.60	4	4	-
Conoco Inc.	Lake Charles	needle	0.50	80	9	-
The Needle Coker Co.	Lemount	needle	0.50	3	6	71

出典： The Pace Consultants Inc.

2．2．2　「か焼」コークス

「か焼」コークスは次の２種類に分類される。

- Regular grade coke: 主としてアルミ電極用に使用される。
- Needle coke:　組織が繊維状で、熱ならびに電気伝導性が高くかつ熱膨張係数の少ないコークスを言う。ＵＨＰ電極の原料として利用されている。

表 2-21～表 2-25 に輸入品、国産品、各種製造法による品質を示す。

表２－２１　石油コークス品質

	輸入品	国産品
固定炭素	87～90	86～90
灰分	0.3～1.0	0.3～1.0
揮発分	10～13	11～14
全硫黄分	1～5	0.5～0.6
付着水分	4～8	4～8
発熱量　Kcal/kg	8,500	8,500

出典：コールノート

表２－２２　石油コークス品質

	レギュラー	ニードル
比重	2.04～2.12	2.12～2.15
熱膨張係数×10^{-6}/℃	2.0～4.0	0.6～1.3
灰分　％	0.2～0.5	0.1　以下
硫黄分　％	1.0～1.5	0.2～1.0
ﾊﾞﾅｼﾞｳﾑ ppm	20～500	3～5

出典：燃料便覧

表２－２３　ディレード生石油コークスの標準品質

	輸入品(A)	輸入品(B)	国産品
固定炭素　％	87～90	87～90	86～89
灰分　％	0.3～1.0	0.3～1.0	0.3～1.0
揮発分　％	10～13	10～13	11～14
全硫黄分　％	1～1.4	4～5	0.5～0.6
付着水分　％	4～8	4～8	4～8
発熱量　Kcal/kg	8,500	8,500	8,500

表２－２４　ディレードか焼石油コークスの標準品質

固定炭素　％	99.0～99.5
灰分　％	0.25～0.35
揮発分　％	0.23～0.26
全硫黄分　％	1.00～1.15
付着水分　％	0.04～0.08
珪素＋鉄分　％	0.08～0.13
真比重	2.03～2.06

表２－２５　フルード生石油コークスの標準品質

固定炭素　％	93～96
灰分　％	0.5↓
揮発分　％	4～7
全硫黄分　％	3～4
発熱量　Kcal/kg	7,900～8,000
サイズ（ﾒｯｼｭ）％	
＞　4	6
＞　80	30
＞ 100	52
＞ 200	95

２．２．３　需要業界別の要求品質

表２－２６　需要業界別の石油コークス要求品質

	鉄　鋼	ガ　ス	セメント	ボイラ
硫黄分　％	2～3	1～3	5	1～6
微粉	HGI 40 ↓	—	HGI 40 ↓	HGI 40 ↓
粗粉	石炭と混合	石炭と混合	ｷﾙﾝ で混合	—
灰分　％	—	—	—	0.5 ↓
揮発分　％	—	—	—	10～14
ﾊﾅｼﾞｭｳﾑ　ppm	—	—	—	800 ↓

２．２．４　Ｃ重油、石炭との性状比較

石油コークスを燃料として使用する場合に競合品となるＣ重油と石炭の性状を石油コークスと比較し、表 2-27 に示した。

表２－２７(1) 石油コークス・Ｃ重油・石炭の性状比較

	石油コークス フルード	石油コークス ディレード	Ｃ重油	石　炭（大同炭）
燃料の状態	固　体	固　体	液　体	固　体
比重　15/4° C	-	-	0.948	-
動粘度　cSt @ 100 °	-	-	18	-
@ 300 °	-	-	-	-
軟化点　° C	-	-	-	-
元素分析				
炭素	92.9	91.5	84.8	77.9
水素	2.1	3.6	12.0	4.5
硫黄	2.5	2.7	3.0	0.7
窒素	2.2	1.6	0.22	0.9
酸素	0	0	0	7.0
残留炭素　wt%	-	-	11.7	-

出典：火力原子力発電

表２－２７(2) 石油コークス・C重油・石炭の性状比較

	石油コークス フルード	石油コークス ディレード	C重油	石炭 (大同炭)
工業分析 wt%				
水分（全水分）	0.3 (6.6)	0.6(7.6)		2.9
灰分	0.5	0.2	< 0.1	8.9
揮発分	3.9	9.7	-	28.2
固定炭素	95.6	90.1	-	60.0
バナジウム wt ppm	1,000	-	77	-
ナトリウム wt ppm	200	-	27	-
高発熱量 kcal/kg	8,000	8,680	10,350	7,450
燃料比（固定炭素/揮発分）	24.5	9.3	-	2.1
ハードグローブ指数	17	63	-	52
自然発火・粉塵爆発	極めて安全	安　全	-	危　険

出典：火力原子力発電

２．３　主要用途の需要推移と将来動向

これまでの需要推移と将来の動向を石油コークスの主要用途別に推測する。

２．３．１　電極用コークス原料

（１）電極の需要推移

電極を固型電極と連続自焼式電極ペーストに分け、更に固型電極を人造黒鉛電極、電解板、炭素電極に細分して、1983 年からの需要推移を表 2-28 に示す。生産量、出荷量とも電極全体のなかに占める人造黒鉛電極の割合は 80%以上と非常に高い。

表２－２８(1) 固型電極と連続自焼式電極ペーストの需要推移　（単位:t）

	人造黒鉛電極	電解板	炭素電極	計	連続自焼式電極ペースト	電極合計
1983 生産量	191,387	6,685	39,710	237,782	79,122	316,904
消費量	970	-	23,717	24,687	51,628	76,315
出荷量	191,618	7,030	17,112	215,760	21,537	237,297
1984 生産量	207,467	7,031	52,616	267,114	82,392	349,506
消費量	965	-	23,340	24,305	54,673	78,978
出荷量	207,216	7,092	27,210	241,518	23,679	265,197
1985 生産量	214,061	6,281	43,439	263,781	71,595	335,376
消費量	1,342	-	17,264	18,606	46,439	65,045
出荷量	207,933	6,033	28,051	242,017	20,583	262,600
1986 生産量	187,338	6,372	28,515	222,225	49,580	271,805
消費量	1,161	-	9,104	10,265	29,492	39,757
出荷量	186,665	6,497	19,979	213,141	16,077	229,218
1987 生産量	160,448	7,192	27,351	194,991	34,344	229,335
消費量	553	-	1,442	1,975	20,209	22,184
出荷量	170,989	7,327	28,020	206,335	12,624	218,959
1988 生産量	163,329	6,483	29,295	199,107	38,529	237,636
消費量	245	-	6	251	22,394	22,645
出荷量	165,812	6,551	28,331	200,694	12,624	213,318

表２－２８(2) 固型電極と連続自焼式電極ペーストの需要推移　(単位:t)

	人造黒鉛電極	電解板	炭素電極	計	連続自焼式電極ペースト	電極合計
1989 生産量	145,727	5,259	31,495	182,481	39,125	221,606
消費量	1,896	-	79	1,975	22,342	24,317
出荷量	144,768	4,864	32,169	181,801	13,205	195,006
1990 生産量	153,862	4,903	20,214	178,979	35,900	214,879
消費量	2,075	-	8	2,083	21,233	23,316
出荷量	150,935	5,274	20,282	176,491	11,561	188,052
1991 生産量	146,756	2,008	16,478	165,242	34,132	199,374
消費量	1,994	-	5	1,999	20,894	22,893
出荷量	144,329	1,965	16,415	162,709	10,206	172,915
1992 生産量	145,340	831	15,109	161,280	24,470	185,750
消費量	1,572	-	8	1,580	14,488	16,068
出荷量	144,684	871	14,731	155,821	9,188	165,009
1993 生産量	146,786	*12,411		159,197	23,453	182,650
消費量	2,053	*	5	2,058	14,037	16,095
出荷量	144,684	*12,413		157,097	7,546	164,643
1994 生産量	137,421	*13,877		151,298	20,326	171,624
消費量	2,137	*	2	2,139	13,352	15,491
出荷量	135,229	*13,689		148,918	5,902	154,820

＊電解板と炭素電極の合計　　出典：窯業・建材統計年報[6)]

（２）造黒鉛電極の需要量が全炭素製品に占める割合

表 2-29 に全炭素製品の出荷量の中に占める人造黒鉛電極の出荷量の割合を示す。その割合は 60～70%の範囲である。

表２－２９　全炭素製品と人造黒鉛電極の出荷量内訳　(単位:t)

	全炭素製品 輸出向け	国内向け	合計 ①	人造黒鉛電極 輸出向け	国内向け	合計 ②	②÷①
1983	117,338	151,525	268,863	84,258	107,360	191,618	71.3%
1984	143,905	156,534	300,439	98,968	108,248	207,216	69.0
1985	142,747	155,646	298,393	101,257	106,676	207,933	69.7
1986	132,726	129,777	262,503	97,964	88,701	186,665	71.1
1987	146,559	111,557	258,116	99,960	71,028	170,988	66.2
1988	127,230	134,328	261,559	81,328	84,484	165,812	63.4
1989	110,356	138,213	248,569	61,097	83,671	144,768	58.2
1990	97,545	144,542	242,087	61,861	89,074	150,935	62.3
1991	82,631	144,094	226,727	55,284	89,045	144,329	63.7
1992	85,460	129,820	215,280	61,081	79,138	140,219	65.1
1993	83,025	126,557	209,582	62,074	82,610	144,684	69.0
1994	80,497	121,562	202,059	56,896	78,333	135,229	66.9

出典：窯業・建材統計年報[6)]

（３）窯業・土石製品工業における石油コークスの消費量

窯業・土石製品工業のうちで、炭素製品は石油コークスを原料として使用する量は比較的多い分野であるが、その使用割合としてみると、表 2-30 に示すように、年によって大きく変化するが、4.5～21%の範囲にある。

表２－３０　窯業・土石製品工業における石油コークスの消費量推移
（一次投入）　（単位:t）

	全窯業・土石製品 (1)	炭素製品			
		原料用 (2)	(2)/(1)	その他 (3)	合計 (2) + (3)
1982	889,533	187,408	21.1%	413	187,821
1983	2,069,504	120,806	5.8	4,509	125,315
1984	1,594,448	152,562	9.6	2,369	154,931
1985	1,332,981	155,149	11.6	1,091	156,240
1986	1,444,285	126,646	8.8	676	127,322
1987	1,332,941	101,664	7.7	595	102,259
1988	1,200,274	102,230	8.5	195	102,425
1989	1,192,221	91,934	7.7	708	92,642
1990	1,307,918	98,450	7.5	1,735	100,185
1991	1,287,043	97,543	7.6	495	98,038
1992	1,435,777	94,365	6.6	2,541	96,906
1993	1,819,121	89,495	4.9	3,421	92,916
1994	1,787,059	80,985	4.5	3,168	84,153

出典：石油等消費動態統計年報[1)]

（４）アルミ電極用コークスの一般性状

表２－３１　アルミ電極用コークスの一般性状

	生コークス	「か焼」コークス
揮発分　wt %	12	0.5 ～0.6
金属分　ppm max		
シリコーン	200 ～ 300	200 ～ 300
鉄	300	300
バナジウム wt ppm	200 ～ 250	200 ～ 250
硫黄分　wt %　max	2.5 ～ 4.0	2.5 ～3.0
かさ密度　g/cc min	-	0.8

出典:　Oil & Gas J.[7)]

（５）人造黒鉛電極用コークスの一般性状

表２－３２　人造黒鉛電極用「か焼」コークスの一般性状

	「か焼」コークス
熱膨張係数 CTE 10^{-7}/ ℃	1.0　～　4.0
硫黄分　wt %	0.3　～　0.5
かさ密度　g/cc	0.85　～　0.91
真比重　g/cc	2.12　～　2.14

2．3．2　バインダー、粘結材

石油系ピッチは出発原料である重質油の種類あるいは熱処理条件によって性状はきく変化する。石炭系と比較すると、表 2-33 に示すように、軟化点が高く、炭化率が低いという点はあるが、石炭系ピッチの代替として使用されている。

表２－３３　バインダーピッチの性状

石　炭　系		石　油　系	
粘着力が強い	○	軟化点が高い	×
ＱＩが高い	○	ＱＩが低い	○
炭化率が高い	○	炭化率が低い	×
Ｃ／Ｈ比が高い	○	発癌性物質が少ない	○
高密度	○	ＣＴＥが低い	○
発癌性物質が多い	×		

石油系ピッチの国内唯一の工業化製品であるユリカピッチは流動性、軟化温度、揮発分などが原料炭中の粘結成分のそれに似ているので、製鉄用特殊粘結材として使用されている他に、灰分が少ないこと、ディレードコークスに比較して揮発分が多く、着火性、燃焼性に優れていることから、補助燃料を使用せずに重油なみに燃焼できるボイラ燃料として利用されている。

一般に石油系ピッチの用途は下記のものがある。

・人造黒鉛電極、電解板、アルミ製錬電極等の電極用

・製鉄コークス配合用、成型炭素材用、耐火煉瓦用

世界におけるバインダーピッチの需給は、表 2-34 に示すように、需要は増加傾向にあるが、生産能力はアジア、ロシア、C&S America などが増加するが、アメリカ、ヨーロッパの能力が減少し、世界全体としては却って減少すると予測されている。

表２－３４　バインダーピッチの需給実績および予測　（単位:10^3t）

	生産能力			需要量		
	1989 年	1995 年	2000 年	1989 年	1995 年	2000 年
USA	520	400	370	441	425	435
Canada	70	100	100	173	255	310
C&S America	121	120	150	203	274	364
West Europe	984	850	850	381	390	380
Australia	110	150	150	150	165	222
Japan	410	400	350	4	4	4
Asia	254	300	300	115	130	142
Middle East	0	0	0	45	80	125
Africa	100	100	100	78	104	105
CIS	600	610	650	450	670	600
China	100	100	100	60	60	60
Total	3,419	3,430	3,370	2,190	2,747	3,107

出典: MRC レポート

2．3．3　燃料用

石油コークスは硫黄含有量によって下記のように分類される。

L／S　　（硫黄分％：0．5～1．5）
M／S　　（硫黄分％：1．5～2．5）
H／S　　（硫黄分％：3．5　以上）

燃料用としては、硫黄分が比較的高いものが使用されている。主要な需要先はセメント産業と一般ボイラ向けが大部分を占めている。粉状に粉砕された状態で使用される場合が多い。その利用方法としてアメリカでは、①石炭あるいは石油との混焼，②高硫黄石油コークスを流動床で使用，この2方法が主体である。

国内の主要業種が燃料として石油コークスを消費している量は、前述の表 2-2 に示したように、1994 年でボイラ用が 1,681千ｔ、直接加熱用が 1,507千ｔの合計 3,188千ｔである。

石油コークス製造業者が自家消費する量は、表 2-35 に示すように、3万t/y 程度で、生産量に対しては約 10%に相当する。主にボイラ燃料として使用されているが、アメリカの製油所内では下記の用途に利用されている。

Steam generation　　specially designed utility boiler
　　fluidized bed boiler
Gasification

表２－３５　石油コークスの自家消費燃料
（単位：t）

	生産量 (1)	消費 (2) (精製用燃料)	(2)/(1) ×100
1985	283,677	11,203	3.9%
1986	282,708	30,635	10.8
1987	268,946	33,145	12.3
1988	343,860	25,453	7.4
1989	307,212	29,145	9.5
1990	314,496	27,040	8.6
1991	310,880	28,869	9.3
1992	299,891	33,874	11.3
1993	603,107	30,023	5.0
1994	669,063	32,096	4.8

出典：エネルギー生産・需給統計年報[5)]

2．3．4　セメントキルン燃料用

窯業・土石製品工業において石油コークスが燃料用として消費される量は表 2-36 に示す通りである。

そのうちボイラ用として使用される割合は、増加の傾向があり、最近では石油コークス使用量の合計に対して約 25%前後となっている。

表２－３６　窯業・土石製品工業において燃料用としての消費量

(単位:10^3t)

	受　入	消　費						払出	在庫
		ボイラ用	ボイラ以外に使用したもの 原料用	直接加熱用	その他	計	合　計		
1982	964	11	294	582	1	878	890	9	214
1983	2,136	42	235	1,787	6	2,028	2,070	6	279
1984	1,555	163	241	1,174	20	1,434	1,597	5	266
1985	1,423	239	251	842	8	1,101	1,340	31	309
1986	1,381	303	245	899	14	1,157	1,460	0	230
1987	1,299	314	198	825	12	1,035	1,350	2	177
1988	1,205	320	199	690	8	897	1,217	4	161
1989	1,275	262	195	739	5	938	1,200	8	229
1990	1,350	317	260	743	4	1,008	1,324	74	216
1991	1,411	313	300	687	3	990	1,303	64	260
1992	1,557	382	288	779	4	1,070	1,452	49	314
1993	1,845	435	324	1,086	1	1,411	1,846	41	274
1994	1,868	437	316	1,069	2	1,387	1,824	23	293

出典：石油等消費動態統計年報[2)]

セメント製造の各工程における石油コークスの消費量推移を次の各表に示す。

全製造工程[2)]　　表 2-37

焼成工程[2)]　　表 2-38

焼成工程以外[2)]　　表 2-39

・石油コークス焚きボイラの稼働状況

化学工業、化学繊維工業、紙・パルプ産業、セメント産業および石油精製において現在運転中、建設中、成約済みの石油コークス焚きボイラの状況は表 2-40 に示す通りである。

表2－37　セメント製造におけるエネルギー使用量の推移
（一次投入エネルギー）

		1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
計（原油換算）	kl	8,417,892	7,805,469	7,014,678	6,576,416	6,410,174	6,673,402	7,003,337	7,349,341	7,777,497	7,908,437	7,938,682	8,120,782
石油系燃料（原油換算）	kl	2,122,010	1,443,574	1,104,746	1,235,773	1,159,142	966,408	1,047,127	1,068,709	1,047,332	1,133,989	1,483,774	1,534,796
揮発油	kl	189	189	190	181	193	179	181	168	163	159	148	155
灯油	kl	1,314	1,460	1,398	1,420	1,439	1,977	1,526	947	1,184	1,693	2,305	2,184
軽油	kl	9,456	9,804	8,082	7,932	7,441	6,745	6,508	6,397	7,486	7,020	7,212	7,389
重油計	kl	302,175	229,406	176,323	210,330	209,899	252,410	307,238	322,050	318,220	314,831	385,320	398,993
A	kl	x	3,721	3,352	5,760	6,852	16,152	24,477	23,904	25,685	28,220	25,764	24,795
B	kl	x	905	861	1,395	1,456	1,649	3,064	8,958	7,554	7,835	8,418	8,079
C	kl	297,886	224,720	172,109	203,175	201,591	234,609	279,697	289,188	284,981	278,776	351,138	366,119
炭化水素油	kl	45,546	31,193	26,985	28,556	57,070	12,260	x	x	48,130	15,484	16,068	50,784
液化石油ガス	t	46	48	34	29	82	42	22	31	577	373	1,173	1,183
石油コークス	t	1,744,851	1,158,213	881,451	975,343	869,603	737,913	760,047	769,420	708,735	845,003	1,141,603	1,141,192
非石油系燃料（原油換算）	kl	5,586,782	5,713,080	5,339,958	4,825,172	4,764,401	5,188,304	5,422,300	5,717,377	6,145,356	6,193,191	5,954,496	6,080,514
石炭	t	7,927,485	8,370,725	7,822,253	7,083,133	6,679,742	7,487,761	8,217,130	8,697,828	9,329,015	9,388,017	9,043,627	9,236,745
石炭コークス	t	106,845	51,392	49,144	30,453	41,532	38,106	24,139	12,940	12,214	19,920	4,806	2,916
ピッチコークス	t	－	x	x	x								
コークス炉ガス	1000m^3	x	x	6,946	x	x	10,400	x	x	11,502	14,549	13,290	15,818
高炉ガス	1000m^3						x	x	x	704	841	917	940
転炉ガス	1000m^3						x	x	x	18,194	25,138	24,477	21,541
都市ガス（A）	1000m^3	x	x	36	x	x	x	x	x	5	－	－	
都市ガス（B）	1000m^3	x	x	24	x	x							
電力	1000kwh	7,732,718	7,075,961	6,214,914	5,620,299	5,304,979	5,564,616	5,727,454	6,042,360	6,275,177	6,251,606	5,381,824	5,436,340
蒸気	t	x	x	20,240	18,730	18,867	19,252	20,461	21,407	20,040	1,816	726	584

出典　石油等消費動態統計年報（製造工業）　通商産業大臣官房調査統計部編

表２－３８　セメント製造のうち焼成工程におけるエネルギー消費量の推移
（一次投入エネルギー）

		1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
計（原油換算）	kl	7,344,018	6,777,865	6,027,913	5,612,621	5,399,093	5,617,923	5,850,007	6,117,671	6,545,097	6,608,760	6,655,459	6,823,467
石油系燃料（原油換算）	kl	1,829,718	1,138,676	786,292	880,307	767,122	543,331	603,583	611,884	596,057	659,490	949,053	984,033
揮発油	kl						9	-	-	-	7	10	12
灯油	kl	x	x	-	-		52	4	2	6	44	134	113
軽油	kl						351	73	7	-	7	153	71
重油計	kl	73,858	71,819	65,363	79,491	54,738	58,824	85,767	98,634	95,538	79,354	95,542	83,617
A	kl	3,239	x	x	x	x	x	x	x	7,325	8,588	6,096	5,294
B	kl	-	x	x	x	x	x	x	x	6,187	6,280	6,908	7,492
C	kl	70,619	69,454	63,147	74,960	50,723	52,609	77,051	84,387	82,026	64,486	82,538	70,833
炭化水素油	kl	x	x	x	24,094	52,550	7,984	x	x	43,096	10,701	12,078	46,739
石油コークス	t	1,706,355	1,033,039	692,422	771,525	654,108	514,154	545,501	541,962	489,384	614,119	908,919	920,844
非石油系燃料（原油換算）	kl	5,514,298	5,639,191	5,241,621	4,732,315	4,631,970	5,074,592	5,246,422	5,505,787	5,947,041	5,949,569	5,706,405	5,839,437
石炭	t	7,826,742	8,266,707	7,682,534	6,950,831	6,791,284	7,682,846	7,961,867	8,370,837	9,042,297	9,037,029	8,684,499	8,889,329
石炭コークス	t	106,732	51,389	49,028	30,431	41,181	38,106	23,476	11,674	12,113	19,805	4,806	2,916
ピッチコークス	t	-	x	x	x								

出典　石油等消費動態統計年報（製造工業）　通商産業大臣官房調査統計部編

表２－３９　セメント製造のうち焼成工程以外におけるエネルギー消費量の推移
（一次投入エネルギー）

		1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
計（原油換算）	kl	1,073,874	1,027,602	986,765	963,796	1,011,079	1,055,478	1,153,329	1,231,669	1,234,400	1,299,776	1,283,223	1,297,312
石油系燃料（原油換算）	kl	292,293	304,903	318,454	355,466	392,466	423,076	443,541	456,824	451,274	474,798	534,720	550,762
揮発油	kl	189	x	190	181	193	170	181	168	163	152	138	143
灯油	kl	x	x	1,398	1,420	1,431	1,925	1,522	945	1,176	1,649	2,171	2,071
軽油	kl	9,456	x	x	7,932	7,139	6,394	6,435	6,390	7,486	7,013	7,059	7,318
重油計	kl	228,857	157,587	110,960	130,839	155,161	193,586	221,471	223,416	222,682	235,477	289,778	315,374
A	kl	x	x	x	x		-	x	x	18,360	19,632	19,668	19,501
B	kl	x	x	x	x		-	x	x	1,367	1,555	1,510	587
C	kl	227,267	155,266	108,962	128,215	150,866	182,000	202,646	204,801	202,955	214,290	268,600	295,286
炭化水素油	kl	-	-	-	4,462	4,520	4,276	x	x	5,034	4,783	3,990	4,045
液化石油ガス	t	46	48	34	29	x	42	22	31	577	373	1,178	1,183
石油コークス	t	38,496	125,174	180,029	203,818	215,495	223,759	214,546	227,458	219,351	230,884	232,684	220,348
非石油系燃料（原油換算）	kl	72,484	73,888	98,336	92,858	132,430	113,713	175,877	211,590	189,318	243,623	248,089	241,078
石炭	t	100,743	104,018	139,719	132,302	188,458	164,915	255,263	308,991	286,718	350,988	359,128	347,416
石炭コークス	t	113	3	116	22	351	-	633	1,286	101	115	-	-
コークス炉ガス	1000m^3	x	x	6,946	x	8,703	10,400	x	x	11,502	14,549	13,290	15,818
高炉ガス	1000m^3						-	-	x	704	841	917	940
転炉ガス	1000m^3						-	-	x	18,194	25,138	24,477	21,541
都市ガス（A）	1000m^3	x	x	x	x		x	x	x	5	-	-	
都市ガス（B）	1000m^3	x	x	x	x								
電力	1000kwh	7,732,718	7,075,961	6,214,914	5,620,299	5,304,979	5,564,616	5,727,454	6,042,360	6,275,177	6,251,606	5,381,824	5,436,340
蒸気	t	x	x	20,240	18,730	18,867	19,252	20,461	21,407	20,040	1,816	726	584

出典　石油等消費動態統計年報（製造工業）　通商産業大臣官房調査統計部編

表２－４０　石油コークス焚きボイラの稼働状況

業種	会社	工場	都道府県	No.	蒸発量 (t/h)	燃焼方式	製造者	転換/運開の年月	年間所要量 (千トン)
化学	新日本化学	小名浜	福島県	1	57	微粉炭	川崎重工業	1984 - 10	40
	東ソー	南陽第二発電所	山口県	2	410	微粉炭	石川島播磨重工業	1974 - 12	150
				3	410	微粉炭	石川島播磨重工業	1982 - 10	
				4	600	微粉炭	石川島播磨重工業	1989 - 6	
		四日市	三重県	1	430	微粉炭	石川島播磨重工業	1992 - 10	300
				2	430	微粉炭	石川島播磨重工業	1985 - 8	
	呉羽化学	錦	福島県	4	320	微粉炭	川崎重工業	1985 - 7	80
	住友化学工業	千葉第二	千葉県	3	305	微粉炭	三菱重工業	1986 - 4	80
	昭和電工	川崎	神奈川県	1	150	微粉炭	バブコック日立	1986 - 4	40
	鶴崎共同電力	鶴崎	大分県	2	380	微粉炭	バブコック日立	1983 - 10	10
	三井東圧化学	名古屋	愛知県	2	110	微粉炭	石川島播磨重工業	1986 - 9	40
	三菱化成	黒崎	福岡県	1	250	微粉炭	三菱重工業	1968 - 7	25
				2	350	微粉炭	三菱重工業	1970 - 1	
	住友ゴム	名古屋	愛知県	1	40	微粉炭	日立造船	1985 - 6	10
	赤穂海水化学	赤穂	兵庫県	1	67	微粉炭	タクマ	1985 - 3	40
	武田薬品	光	山口県	2	100	微粉炭	三菱重工業	1986 - 9	45
	ニチゴーケミカル	本社工場	熊本	1	34	微粉炭	三菱重工業	1985 - 7	20
	化学小計			17	4,443				880
化学繊維	小松製練	根上	石川県	1	65	微粉炭	よしみね	1985 - 4	30
	クラレ	西条	愛媛県	10	90	微粉炭	三菱重工業	1984 - 9	40
		岡山	岡山県	6	70	微粉炭	三菱重工業	1985 - 12	140
			岡山県	7	70	微粉炭	三菱重工業	1985 - 12	
			岡山県	10	100	微粉炭	三菱重工業	1985 - 1	
	ユニチカ	岡崎	愛知県	7	70	微粉炭	バブコック日立	1984 - 6	30
	日本エクスラン	西大寺	岡山県	4	50	微粉炭	汽車製造	1985 - 12	60
				5	70	微粉炭	汽車製造	1984 - 3	
	三菱レイヨン	大竹	広島県	5	95	微粉炭	三菱重工業	1984 - 4	2
		富山	富山	7	75	微粉炭	三菱重工業	1985 - 11	50
	興人	八代	熊本県	5	46	微粉炭	汽車製造	1983 - 2	30
		佐伯	大分県	3	47	微粉炭	三菱重工業	1985 - 12	20
	東邦レーヨン	徳島	徳島県	1	45	微粉炭	三菱重工業	1985 - 12	30
	ダイワボウレーヨン	益田	島根県	3	50	微粉炭	三菱重工業	1984 - 10	30
	化学繊維小計			14	943				462
紙パルプ	中越パルプ工業	二塚	富山県	1	110	微粉炭	川崎重工業	1984 - 10	50
				2	100	微粉炭	バブコック日立	1988 - 4	70
	丸住製紙	川之江	愛媛県	3	80	微粉炭	三菱重工業	1985 - 11	50
	新王子製紙	呉	広島県	4	80	微粉炭	三菱重工業	1986 - 6	50
	紙パルプ小計			4	370				220
セメント	小野田セメント	藤原	三重県	5	97	微粉炭	石川島播磨重工業	1984 - 4	50
		津久見	大分県	5	115	微粉炭	石川島播磨重工業	1984 - 4	200
				6	115	微粉炭	石川島播磨重工業	1984 - 4	
		大船渡	岩手県	4	90	微粉炭	石川島播磨重工業	1984 - 4	40
	日本セメント	佐伯	大分県	4	63	循環流動床	三菱重工業	1989 - 1	10
	セメント小計			5	480				300
石油精製	興亜石油	麻里布	山口県	9	85	微粉炭	三菱重工業	1964 - 9	40
合計				41	6,321				1,902

注：年間所要量は、石油コークスおよび競合燃料であるC重油等の市況により変化する。

出典：Coal Market Survey[3)]

2．3．5　鉄鋼業用

（1）鉄鋼業における石油コークス消費量

表２－４１　鉄鋼業における石油コークス消費量
（一次投入）　（単位:t）

	鉄鋼製品 ①～⑧合計	高炉 ①	フェロアロイ ②	転炉 ③	電気炉 ④	鋳鋼品 ⑤	その他鉄鋼製品 ⑥	コークス ⑦	その他の製品 ⑧
1982	368,269	-	3,295	-	5,602	70	2,221	255,316	101,763
1983	383,307	-	9,204	-	7,240	72	802	245,964	120,025
1984	323,394	56	5,839	-	7,753	68	129	236,225	73,324
1985	129,749	-	3,965	-	8,431	50	131	71,375	45,797
1986	224,337	5,572	5,547	39	8,685	41	91	155,217	49,145
1987	296,674	45,342	11,210	-	9,405	52	52	203,814	26,799
1988	197,676	42,507	12,433	-	13,220	69	53	99,877	29,517
1989	504,688	40,973	10,934	-	13,484	55	45	397,165	42,032
1990	339,012	22,813	9,964	-	16,036	45	64	268,170	21,920
1991	347,455	51,587	9,947	-	15,982	52	74	267,002	2,811
1992	315,930	80,152	10,390	-	17,437	36	57	204,044	3,814
1993	401,399	137,084	11,004	-	15,264	33	34	234,926	3,054
1994	636,643	397,005	10,308	-	11,434	36	27	215,458	2,375

出典：石油等消費動態統計年報[2)]

（2）鉄鋼業における石油コークス消費状況

表２－４２　鉄鋼業における石油コークス消費状況　（単位:10^3）

	受入	消費						払出	在庫
		ボイラ用	ボイラ以外に使用したもの 原料用	直接加熱用	その他	計	合計		
1982	537	-	345	20	3	368	368	180	97
1983	510	-	322	59	3	383	383	130	76
1984	367	-	285	35	3	323	323	59	43
1985	183	-	89	40	1	130	130	10	75
1986	389	-	166	58	1	224	224	82	158
1987	342	-	216	80	1	297	297	125	70
1988	322	-	114	84	0	198	198	78	112
1989	727	-	413	92	0	505	505	107	215
1990	380	-	284	53	2	339	339	107	138
1991	427	-	280	65	3	347	347	103	101
1992	443	-	216	98	2	316	316	95	126
1993	560	-	248	156	2	401	401	110	169
1994	769	-	225	410	2	637	637	122	170

出典：石油等消費動態統計年報[2)]

（

3）鉄鋼製品製造および各種製造工程における石油コークスの消費量推移

鉄鋼製品製造における石油コークス消費量の推移[2)]　表 2-43

銑鉄製造における石油コークス消費量の推移[2)]　表 2-44

高炉における石油コークス消費量の推移[2)]　表 2-45

表２－４３　鉄鋼製品製造における石油コークス消費量の推移
（一次投入エネルギー）

		1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
計（原油換算）	kl	49,453,706	53,693,333	53,688,029	50,092,441	49,668,026	56,465,732	57,881,540	58,347,448	58,283,458	54,551,200	55,011,936	55,230,202
石油系燃料（原油換算）	kl	3,071,950	3,222,012	2,947,099	2,813,441	2,897,901	3,313,435	3,633,435	3,716,003	3,464,117	3,279,216	3,135,591	3,385,373
揮発油	kl	259	263	236	238	204	224	234	247	234	243	242	239
灯油	kl	427,602	408,277	323,914	307,538	321,770	360,407	384,407	385,979	380,002	353,915	371,077	347,255
軽油	kl	55,899	52,680	41,941	34,740	30,618	29,298	28,750	29,757	30,103	28,114	27,192	27,184
重油計	kl	1,898,846	2,034,223	1,886,088	1,802,865	1,772,802	2,057,621	2,156,696	2,295,706	2,074,203	1,927,655	1,764,602	1,810,772
A	kl	335,832	355,562	403,348	367,433	402,756	507,613	630,668	659,840	637,714	579,373	570,184	583,320
B	kl	78,054	78,046	71,989	63,327	55,206	33,229	15,983	10,857	8,280	6,309	6,207	7,150
C	kl	1,484,960	1,600,615	1,410,751	1,372,105	1,314,840	1,516,779	1,510,045	1,625,009	1,428,209	1,341,973	1,188,211	1,220,302
炭化水素油	kl	x	162	－	－	－							
液化石油ガス	t	385,820	394,852	414,748	466,194	504,125	557,350	712,217	673,259	642,865	616,867	587,685	578,441
石油系炭化水素ガス	1000m^3	x	144,431	98,662	3,367	116	127	130	126	121	120	147	283
石油コークス	t	17,318	13,845	12,577	19,975	66,061	68,282	65,491	48,922	77,642	108,072	163,419	418,810
非石油系燃料（原油換算）	kl	41,911,850	45,829,405	46,128,709	43,098,721	42,713,683	48,699,503	49,664,877	49,964,923	50,051,732	46,777,232	47,442,351	47,480,449
コークス製造用炭	t	35	20,736	201,324	598,332	583,769	377,356	584,517	1,006,242	1,542,736	1,277,453	1,580,824	1,860,263
石炭	t	688,047	1,054,404	1,498,725	2,028,602	2,561,872	2,921,368	4,133,257	5,471,183	6,607,651	7,032,947	7,099,730	7,962,570
石炭コークス	t	40,910,304	44,705,803	44,592,319	40,908,848	39,925,430	43,197,625	42,792,386	41,273,189	39,788,575	36,549,920	36,462,545	35,339,077
タール	t	309,315	273,822	214,539	188,027	143,897	180,272	200,960	138,631	152,424	142,876	157,935	162,209
コークス炉ガス	1000m^3	8,334,217	8,865,860	8,556,007	7,793,580	7,710,479	8,501,169	8,470,690	8,653,067	8,584,660	8,032,659	8,085,953	8,032,559
高炉ガス	1000m^3	57,843,061	63,075,497	64,564,132	59,607,279	59,804,058	63,759,129	64,842,139	65,293,304	64,923,164	61,280,503	63,168,953	63,081,597
転炉ガス	1000m^3	4,060,324	4,279,149	4,080,869	3,786,056	3,836,669	4,314,424	4,573,706	4,473,595	4,467,683	4,082,500	4,193,237	4,161,643
電気炉ガス	1000m^3	108,111	137,668	93,541	55,484	52,315	55,882	66,176	45,578	53,889	15,512	9,395	6,298
天然ガス	1000m^3	x	3,699	4,316	2,066	2,978	3,163	3,337	9,143	13,553	10,523	10,412	10,641
液化天然ガス	t	363,684	375,040	382,752	362,744	361,034	376,683	403,868	471,690	498,437	504,930	463,753	474,172
都市ガス（A）	1000m^3	98,381	108,438	129,634	116,386	123,089	116,799	156,434	188,839	222,383	237,470	422,927	489,321
都市ガス（B）	1000m^3	76,370	93,605	122,453	110,143	108,805	109,878	157,878	193,656	223,869	238,888	424,292	498,446
酸素	1000m^3	4,869,724	5,689,875	5,852,223	5,306,193	5,511,815	6,265,431	5,637,706	7,011,530	7,203,112	6,469,722	6,825,898	7,174,224
電力	1000kwh	48,857,130	50,737,206	50,412,651	45,691,455	44,534,611	47,888,108	49,296,324	50,192,273	51,279,498	48,344,714	47,681,246	46,867,148

出典　石油等消費動態統計年報（製造工業）　通商産業大臣官房調査統計部編

表２－４４　銑鉄製造における石油コークス消費量の推移
（一次投入エネルギー）

		1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
計（原油換算）	kl	30,174,900	33,060,965	33,264,878	31,136,405	30,737,112	35,334,193	35,781,604	35,825,517	35,765,097	33,264,806	33,537,328	33,575,009
石油系燃料（原油換算）	kl	41,626	105,962	50,499	51,214	71,738	247,290	266,767	356,869	169,993	135,307	158,504	428,605
灯油	kl	7	-	-	6	-							
軽油	kl	413	295	-	-	-							
重油計	kl	3,519	62,729	26,308	33,906	16,148	182,316	206,132	301,810	99,285	35,509	15,091	41,143
A	kl	3	157	1,217	698	748	912	23	957	1,129	1,039	1,301	2,104
B	kl	19	1	3	-	-							
C	kl	3,497	62,571	25,088	33,208	15,400	181,404	205,209	300,853	98,156	34,470	13,790	39,039
液化石油ガス	t	10,526	5,100	5,008	7,527	7,398	11,656	8,307	12,490	13,459	18,570	12,809	14,347
石油系炭化水素ガス	1000m^3	x	31,384	15,658	351	-							
石油コークス	t	-	56	-	5,572	45,342	42,507	40,973	22,813	51,587	80,152	137,084	397,005
非石油系燃料（原油換算）	kl	29,873,954	32,689,247	32,957,887	30,859,313	30,457,275	34,828,884	35,259,601	35,209,699	35,323,580	32,865,421	33,119,413	32,882,171
コークス製造用炭	t	-	20,346	194,933	551,096	571,198	368,179	569,623	997,669	1,486,666	1,277,439	1,577,542	1,860,187
石炭	t	278,299	586,926	929,841	1,281,272	1,827,511	2,003,449	2,765,413	3,726,779	4,705,945	5,190,411	5,187,800	5,707,785
石炭コークス	t	35,921,941	39,066,620	39,028,866	35,975,788	35,031,342	37,712,098	37,137,981	35,782,852	34,494,636	31,613,375	31,529,719	30,416,703
タール	t	300,000	263,114	202,680	159,726	121,771	155,450	179,773	115,730	130,704	119,233	134,446	136,592
コークス炉ガス	1000m^3	1,651,672	1,834,755	1,637,606	1,243,353	1,127,186	1,414,115	1,562,921	1,745,895	1,690,089	1,419,774	1,449,423	1,433,881
高炉ガス	1000m^3	27,399,054	29,588,899	30,157,363	28,586,406	27,918,193	29,613,729	29,598,473	29,379,448	30,110,205	28,393,988	28,392,793	28,517,466
転炉ガス	1000m^3	1,018,880	1,104,252	1,094,170	1,071,569	1,175,119	1,212,242	1,556,187	1,398,306	1,307,804	1,170,887	1,190,163	1,149,332
電気炉ガス	1000m^3	-	-	-	-								
液化天然ガス	t	3,722	-	-	-	-	-	1,929	2,966	-	-	-	
都市ガス（A）	1000m^3	1,581	-	-	-	-	-	38	418	820	2,142	13,169	12,260
都市ガス（B）	1000m^3	759	-	-	-	-	-	36	396	778	2,036	12,534	12,801
酸素	1000m^3	68,558	413,155	591,287	373,602	509,842	815,429	1,007,650	1,224,380	1,417,584	1,294,328	1,451,094	1,773,160
電力	1000kwh	2,834,434	2,904,758	2,803,489	2,468,907	2,274,609	2,775,222	2,745,276	2,785,193	2,920,486	2,840,355	2,790,207	2,842,053

出典　石油等消費動態統計年報（製造工業）　通商産業大臣官房調査統計部編

表２－４５　高炉における石油コークス消費量の推移
（一次投入エネルギー）

		1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
計（原油換算）	kl	30,125,028	33,027,284	33,183,028	31,112,138	30,719,600	35,313,425	35,758,286	35,798,703	35,733,688	33,236,242	33,509,164	33,535,439
石油系燃料（原油換算）	kl	41,300	105,670	50,261	50,983	71,142	246,834	266,276	356,309	169,259	134,635	157,614	426,925
灯油	kl	7	-	-	6	-							
軽油	kl	413	295	-	-	-							
重油計	kl	3,208	62,441	26,063	33,669	15,815	181,865	205,644	301,252	99,558	34,840	14,207	39,478
A	kl	3	41	975	461	415	461	435	399	402	370	417	439
C	kl	3,205	62,400	25,088	33,208	15,400	181,404	205,209	300,853	98,156	34,470	13,790	39,039
液化石油ガス	t	10,526	5,100	5,008	7,527	7,398	11,656	8,307	12,490	13,459	18,570	12,809	14,347
石油系炭化水素ガス	1000m^3	x	31,384	15,658	351	-							
石油コークス	t	-	56	-	5,572	45,342	42,507	40,973	22,813	51,587	80,152	137,084	397,005
非石油系燃料（原油換算）	kl	29,829,665	32,661,197	32,881,883	30,839,147	30,442,592	34,810,744	35,239,168	35,185,844	35,294,817	32,839,314	33,093,567	32,845,814
コークス製造用炭	t	-	20,346	194,933	551,096	571,198	368,179	569,623	997,669	1,487,666	1,277,439	1,577,542	1,860,187
石炭	t	278,299	586,926	858,947	1,281,272	1,827,511	2,003,449	2,765,413	3,726,779	4,705,945	5,190,411	5,186,398	5,684,376
石炭コークス	t	35,860,781	39,027,914	38,990,265	35,948,169	35,011,815	37,689,788	37,113,107	35,753,606	34,460,033	31,582,427	31,500,889	30,396,806
タール	t	300,000	263,114	202,680	159,726	121,771	155,450	179,773	115,730	130,704	119,223	134,446	136,592
コークス炉ガス	1000m^3	1,651,672	1,834,755	1,637,606	1,243,353	1,127,186	1,414,115	1,562,921	1,745,895	1,690,089	1,419,774	1,449,245	1,433,428
高炉ガス	1000m^3	27,399,054	29,588,899	30,157,363	28,584,743	27,911,890	29,604,832	29,586,082	29,366,893	30,089,082	28,370,673	28,367,933	28,491,859
転炉ガス	1000m^3	1,018,880	1,104,252	1,094,170	1,071,569	1,715,199	1,212,242	1,556,187	1,398,306	1,307,804	1,170,887	1,190,062	1,149,023
電気炉ガス	1000m^3	-	-	-	-								
液化天然ガス	t	3,722	-	-	-	-	-	1,929	2,966	-	-	-	
都市ガス（A）	1000m^3	1,581	-	-	-	-	-	38	418	820	2,142	13,131	12,140
都市ガス（B）	1000m^3	759	-	-	-	-	-	36	396	778	2,036	12,499	12,673
酸素	1000m^3	68,308	412,882	591,076	373,364	509,735	815,429	1,007,650	1,224,380	1,477,584	1,294,320	1,451,111	1,757,692
電力	1000kwh	2,776,970	2,846,442	2,742,222	2,426,594	2,247,214	2,751,825	2,719,520	2,759,398	2,899,862	2,821,158	2,774,803	2,825,516

出典　石油等消費動態統計年報（製造工業）　通商産業大臣官房調査統計部編

2．3．6　化学工業

（1）化学工業における石油コークス消費量

表2－46　化学工業における石油コークス消費量
（一次投入）　（単位：t）

	化学薬品 (1)+(2)+(3) +(4)+(5)+(6)	石油化学製品 (1)	ｱﾝﾓﾆｱ誘導品 (2)	ｿｰﾀﾞ工業製品 (3)	活性炭 (4)	高圧ガス (5)	その他製品 (6)
1982	357,656	x	x	-	-	-	x
1983	484,079	x	x	-	-	-	x
1984	417,688	x	x	-	-	-	x
1985	418,233	x	x	-	-	-	x
1986	669,867	118,288	47,342	61,928	-	-	429,041
1987	881,146	134,973	124,300	81,414	-	-	527,624
1988	913,080	131,192	163,200	81,550	-	-	520,629
1989	888,849	135,272	182,556	57,463	-	x	473,815
1990	940,200	153,526	203,628	78,329	-	x	486,559
1991	1,074,481	166,159	x	113,078	-	488	540,686
1992	1,111,915	164,591	230,617	140,311	597	597	559,402
1993	1,343,769	191,670	287,716	165,889	977	463	683,256
1994	1,329,341	208,703	250,256	168,269	929	606	688,078

出典：石油等消費動態統計年報[2)]

表2－47　化学工業における石油コークス消費内容　（単位：10^3t）

	受入	消費					払出	在庫
		ボイラ用	ボイラ以外に使用したもの 原料用	直接加熱用	その他	計	合計	
1982	499	-	342	15	-	358	358	117	117
1983	669	-	373	110	1	454	484	187	115
1984	526	-	325	90	3	418	418	151	73
1985	786	134	330	33	4	367	501	126	233
1986	977	442	408	32	4	444	885	61	263
1987	1,199	500	524	68	4	596	1,096	73	294
1988	1,210	508	569	59	2	530	1,138	101	264
1989	1,181	486	564	48	-	612	1,098	118	229
1990	1,246	522	618	28	-	646	1,168	121	187
1991	1,378	550	635	53	-	688	1,238	70	259
1992	1,328	600	580	92	2	673	1,274	56	255
1993	1,615	707	652	167	4	824	1,531	55	286
1994	1,593	757	627	154	5	786	1,543	43	294

出典：石油等消費動態統計年報[2)]

(参考文献)

1) 石油等消費動態統計年報　平成６年度版
2) ＩＥＡ Statistics: Oil and Gas Information 1992, 1993, 1994
3) Coal Market Survey (株) エネルギー経済センター 1996 年度版
4) 日本コークス協会　vol.23, No.5, 16 (1992)
5) エネルギー生産・需給統計年報　平成６年度版
6) 窯業・建材統計年報　平成６年度版
7) Oil & Gas J.　Vol.80, No.43, 145 (1982)

3．石油コークスの内外における需給動向

3．1　国内における需給動向

3．1．1　供給

（1）国内生産

国内では興亜石油、ジャパンエナジーおよびペトロコークスの3社が生コークスを、または興亜石油およびペトロコークスの2社がカルサインコークスを生産している。その生産量は、表 3-1 に示すように、ジャパンエナジーが生産を開始した 1993 年に、それまでの年間 30万ｔ台から一挙に年間約 67万ｔに増加している。

表3－1　石油コークスの生産、消費、出荷の推移　　（単位:t）

	生産量	受入 販売部門	受入 転入	消費（精製用燃料）	販売部門	転送	その他自家使用	品種振替	在庫
1983	166,211	-	-	-	168,908	-	-	-	6,569
1984	216,494	-	-	-	217,614	-	-	-	5,419
1985	283,677	272	-	11,203	264,662	-	28	3	59,722
1986	282,708	-	-	30,635	248,810	-	1	-	16,361
1987	268,946	-	-	33,145	237,452	-	4	-	14,706
1988	343,860	-	-	25,453	308,640	-	919	-	24,468
1989	307,212	475	-	29,145	281,180	-	-	-	21,829
1990	314,496	380	-	27,040	293,725	-	-	-	15,941
1991	310,880	-	-	28,869	280,654	-	-	-	17,286
1992	299,891	-	-	33,874	265,640	-	-	-	17,668
1993	603,107	987	-	30,023	557,875	-		-	33,860
1994	669,063	970	-	32,096	637,668	-	-	-	34,130

出典：エネルギー生産・需給統計年報

（2）輸入量と輸入先

石油コークスの輸入量は近年では毎年4百万ｔ台を維持しており、その大部分がアメリカからの輸入であるが、中東およびアジア地域からも少量であるが輸入している。輸入の大部分が生コークスであるが、そのうち年間約3万ｔ程度がカルサインコークスであり、その輸入先は中国、インドネシア、ドイツ、オランダ、アメリカなどである。

わが国で輸入している石油コークスの輸入量の推移を輸入先別に表 3-2 に示す。

表３－２　日本の石油コークスの輸入先別輸入量の推移

Imports by Country of Origin　　(単位：10^3t)

輸　入　先	1989	1990	1991	1992	1993	1994
OECD	3,781	3,321	3,935	3,863	4,081	3,748
Australia	-	-	-	-	-	-
Belgium	-	-	-	-	-	-
Canada	8	63	87	95	198	220
Denmark	-	-	-	-	-	-
Finland	-	-	-	-	-	-
France	-	-	-	-	-	-
Germany	1	1	1	1	-	-
Greece	-	-	-	-	-	-
Ireland	-	-	-	-	-	-
Italy	-	-	-	-	-	-
Japan	-	-	-	-	-	-
Netherlands	-	-	-	-	-	-
Norway	-	-	-	-	-	-
Spain	-	-	-	-	-	-
Sweden	-	-	-	-	-	-
Turkey	-	-	-	-	-	-
United Kingdom	-	-	-	-	-	-
United States	3,772	3,257	3,847	3,767	3,882	3,528
Other OECD	-	-	-	-	-	-
Latin America	-	42	-	-	1	-
Non-OECD Europe	-	-	-	-	-	-
Former USSR	66	-	-	-	6	-
Kuwait	332	329	-	22	40	39
Indonesia	36	95	63	50	72	69
Singapore			-	-	-	-
South Korea	-	-	141	116	178	207
Other Asia	83*	144*	26	23	36	24
China	115	146	180	134	188	188
Africa	-	-	-	-	-	-
Non-Specified/Other	-	-	-	-	-	-
Total Imports	4,413	4,077	4,345	4,208	4,598	4,275
Total OPEC	368	424	63	72	112	108

*　South Korea分を含む　　出典：IEA Statistics

３．１．２　需要

（１）国内需要

国内における需要は前章で既に述べた通りである。石油コークス消費量推移は表 2-10 に示した。

（２）輸出量

日本の輸出は、表 3-3 に示すように、年間 10万ｔ前後の僅かな量である。輸出先は大体固定しており、ＯＥＣＤと非ＯＥＣＤが半々である。

表３－３　日本の石油コークスの輸出先別輸出量の推移
Exports by Country of Destination　　(単位：10^3t)

輸　出　先	1973	1980	1991	1992	1993	1994
OECD	48	36	24	32	37	48
Australia	-	-	-	-	-	-
Austria	-	-	-	-	-	-
Belgium	-	-	-	-	-	-
Canada	-	-	-	-	-	-
Denmark	-	-	-	-	-	-
Finland	-	-	-	-	-	-
France	-	-	-	-	-	-
Germany	-	-	-	-	-	-
Greece	-	-	-	-	-	-
Ireland	-	-	-	-	-	-
Italy	10	15	10	19	15	24
Luxembourg	-	-	-	-	-	-
Netherlands	13	6	10	8	16	15
New Zealand	-	-	-	-	-	-
Norway	-	-	-	-	-	-
Portgal	-	-	-	-	-	-
Spain	-	-	-	-	-	-
Sweden	-	-	-	-	-	-
Switzerland	-	-	-	-	-	-
Turkey	-	-	-	-	-	-
United States	25	15	4	5	6	9
Other OECD	-	-	-	-	-	-
Latin America	-	-	-	1	22	20
Non-OECD Europe	-	-	-	-	-	-
Former USSR	36	31	19	45	51	47
Middle East	-	-	-	-	-	-
Asia	5	17	27	18	22	20
China	-	2	1	-	1	3
Africa	-	-	-	-	-	-
Non-Specified/Other	-	-	-	-	1	-
Total Expor	89	86	71	96	112	118
Total Non-OECD	41	50	47	64	75	70

出典：IEA Statistics

３．１．３　需給バランス

1993 年に国内生産が増産された以降も、国内需要の 90%前後を輸入に依存しており、輸入量の調整によって国内需給バランスがとられている。国内の需給バランスに関してはＯＥＣＤが発表している表 3-4(1) と入手した諸資料から作成した表 3-4(2) を示すが、それらはそれ程の大差はみられない。1993 年には、需要の増加分より国内生産と輸入の合計が需要を上回り供給過剰となったが、1994 年は輸入が減少して略バランスしている。

表３－４(1) 需給バランスの推移　　(単位:10^3t)

	1990	1991	1992	1993	1994
Refinery Output(1)	314	311	300	603	670
Imports (2)	4,077	4,345	4,208	4,798	4,275
Exports (3)	86	71	96	112	118
(1)+[(2)-(3)]	4,305	4,585	4,412	5,289	4,827
Total Consumption	4,311	4,584	4,341	5,073	4,826

出典: IEA Statistics

表３－４(2) 需給バランスの推移　　(単位:10^3t)

	1990	1991	1992	1993	1994
生産量	314	311	300	603	669
輸入量	4,030	4,300	4,160	4,567	4,244
合計	4,344	4,611	4,460	5,170	4,913
需要量	3,650	3,830	3,820	4,380	4,690
輸出量	86	71	96	111	118
合計	3,736	3,901	3,916	4,491	4,808

内外諸資料より作成

３．１．４　電極用コークスの需給状況

アルミ製錬用電極用はかってはピッチコークスが使用されていたが、第２次大戦以降アメリカでは「か焼」石油コークスに置き変わった。日本国内ではピッチコークスが主に使用されていたが、石油危機以降アルミ製錬の経済性が悪化し、設備を極端に縮小したために、石油コークスの需要は殆ど無くなっている。（カソードブロック用のみ）

また、人造黒鉛電極用には「か焼」石油コークス・メーカーが独占していたが、日本国内では新たにピッチコークス・メーカーが参入してきて、現在では国内需要の約半分のシェアに達している。人造黒鉛電極の生産量は現在年間約 15万ｔであるので、その原料である針状コークスの需要量は人造黒鉛電極の生産量と等量（石油コークスから人造黒鉛電極を製造する原単位は１t/t）の年間約 15万ｔである。この針状コークスの需要は石油およびピッチコークス・メーカー４社の国内生産で供給している。

今後の人造黒鉛電極用コークスの国内需要は、国内における電炉鋼が新たに平板製品への進出などで伸びは考えられるが、一方では電炉の電極消費の原単位向上があり、それらが相殺して 2000 年までは現在と余り変化しないか、あるいは若干減少するとの見方が強い。しかし、中国を含めたアジア地域（特にインド、韓国、台湾、マレーシア）の需要の増加が考えられることから、わが国にとっては電極の輸出増加による電極用コークス需要増が多少期待できる。

3．2　世界における需給動向

石油コークスは大部分が石油精製の副産物であるので、その供給は処理原油の品質、ガソリン需給など石油コークスの需要サイドとは余り関係のない分野に大きく影響を受ける。

石油コークス・メーカーとしては、石油コークスの販売価格を他の競合品価格に対して適当な格差を設定することにより、石油コークスの需要量の変動を吸収している。特に、世界最大の生産国であるアメリカの石油事情が世界の石油コークスの需給の与える影響は大きい。

3．2．1　地域別石油コークスの生産量、消費量

地域別に石油コークスの生産量、消費量をみると、表 3-5 に示すように、アメリカを含むＯＥＣＤと北アメリカはアジアとヨーロッパに比較すると市場規模が大きい。各地域の動向を纏める下記の通りである。

- 石油コークスの生産量は各地域とも増加の傾向を示しており、北アメリカはＯＥＣＤ全体の約 85%を占めている。
- アジアとロッパは主にアメリカからの輸入により需要に応じている。
- 北アメリカは各地域への輸出により国内需要をバランスさせている。

表３－５　ＯＥＣＤ全体　　（単位：10^3t）

	1973	1980	1991	1992	1993	1994
OECD total						
Refinery Output (1)	25,694	29,226	46,870	48,897	51,137	51,427
Imports (2)	6,082	9,188	13,581	12,927	12,920	13,747
Exports (3)	6,842	9,551	16,245	15,213	18,059	18,224
(1)+ [(2)- (3)]	24,934	28,863	44,206	46,611	45,998	46,950
Total Consumption	24,489	28,536	43,055	46,475	46,252	46,121
North America						
Refinery Output (1)	24,283	25,905	39,615	41,689	43,391	43,449
Imports (2)	457	1,022	1,152	1,238	1,265	1,431
Exports (3)	6,353	8,987	15,588	14,427	17,212	17,435
(1)+ [(2)- (3)]	18,387	17,940	25,179	28,500	27,373	27,445
Total Consumption	17,958	18,198	24,618	28,532	27,734	27,086
Pacific						
Refinery Output (1)	215	254	771	746	1,109	1,276
Imports (2)	1,963	2,649	5,160	4,887	5,468	5,177
Exports (3)	16	27	71	96	112	118
(1)+ [(2)- (3)]	2,162	2,876	2,860	5,537	6,465	6,335
Total Consumption	2,162	2,877	5,702	5,392	6,205	6,122
OECD Europe						
Refinery Output (1)	1,196	3,067	6,484	6,462	6,637	6,702
Imports (2)	3,662	5,517	7,269	6,802	6,187	7,139
Exports (3)	473	537	586	690	735	671
(1)+ [(2)- (3)]	4,385	8,047	13,167	12,574	12,089	13,170
Total Consumption	4,369	7,461	12,735	12,551	12,313	12,913

出典：IEA Statistics

3．2．2　国別の石油コークスの生産量、消費量

（1）国別の石油コークスの生産量、消費量の推移

国別の石油コークスの生産量、消費量の推移は、表 3-6 に示すように、それぞれ特徴がある。世界最大の生産・消費国であるアメリカは輸出によって需給バランスをとっているが、イギリスを除くその他の諸国は輸入によって需給バランスをとっていることがわかる。イギリスのみが自国内で需給バランスをとっている。また、日本は自国内の生産が少ないのにもかかわらず消費量はアメリカに次ぐ第２位に位置している。

表３－６　国別の石油コークスの生産量、消費量の推移　（単位：10^3t）

	1973	1980	1991	1992	1993	1994
アメリカ						
Refinery Output(1)	24,009	24,749	37,686	39,598	41,048	41,088
Imports (2)	-	-	146	145	125	125
Exports (3)	6,353	8,987	15,578	14,341	17,121	17,313
(1)+[(2)-(3)]	17,656	15,762	22,254	25,402	24,255	23,768
Total Consumption	17,264	16 058	21,786	25,427	24,255	23,768
イギリス						
Refinery Output(1)	-	948	1,598	1,582	1,691	1,626
Imports (2)	-	-	-	-	-	-
Exports (3)	-	-	-	-	-	-
(1)+[(2)-(3)]		948	1,598	1,582	1,691	1,626
Total Consumption	-	567	1,197	1,308	1,848	1,826
フランス						
Refinery Output(1)	-	-	899	907	875	900
Imports (2)	426	1,722	1,312	1,027	979	1,174
Exports (3)	3	-	-	-	14	3
(1)+[(2)-(3)]	423	1,722	2,211	1,934	1,840	2,071
Total Consumption	395	1,507	2,248	2,329	1,854	1,771
ドイツ						
Refinery Output(1)	779	1,085	1,574	1,561	1,626	1,735
Imports (2)	1,820	1,207	1,168	1,178	1,214	1,071
Exports (3)	446	348	469	522	479	486
(1)+[(2)-(3)]	2,153	1,944	2,273	2,217	2,361	2,320
Total Consumption	2,180	1,940	2,256	2,226	2,357	2,236
イタリア						
Refinery Output(1)	417	542	1,273	1,217	1,227	1,343
Imports (2)	331	821	1,956	1,776	1,593	1,622
Exports (3)	23	24	-	-	14	26
(1)+[(2)-(3)]	725	1,339	3,229	2,993	2,806	2,939
Total Consumption	727	1,339	3,232	2,997	2,802	2,891
カナダ						
Refinery Output(1)	274	1,156	1,929	2,091	2,264	2,261
Imports (2)	457	1,022	1,006	1,093	1,140	1,306
Exports (3)	-	-	10	86	91	122
(1)+[(2)-(3)]	731	2,178	2,925	3,098	3,313	3,445
Total Consumption	694	2,140	2,832	3,105	3,400	3,218

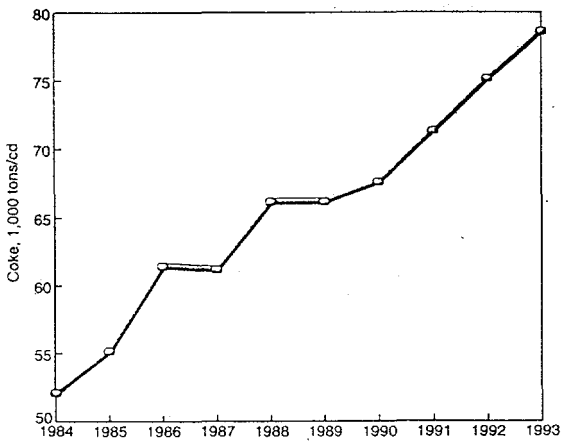
出典：IEA Statistics

（2）アメリカの生産動向

アメリカの全生産量は 1994 年で約 28百万ｔ(Face Consaltans Inc の資料、表 3-6 の数値は過大）であり、毎年新規コーカーの稼働により着実に伸びており、この傾向は今後も継続されていくものと推定される。生産量の約 60%の 17百万ｔが輸出されている。

近年アメリカ国内においても安価な石油コークスに対する関心が強まり、ボイラ用、セメント用の燃料需要が伸びているが、生産量の伸びの方が大きいため輸出量は増加している。日本はアメリカ生産コークスの最大の輸入国で、1994 年で約４百万ｔである。

過去 10年間におけるアメリカの製油所での原油処理量の増加は 1.57百万BSD（13%増）であるのに対して、コークス生産量は約 51%増加している。図 3-1 の 1984 年以降のアメリカの生産量の推移をみるように、 1986 年～1990 年に多少停滞したものの、急激な増加傾向を示している。



出典: Oil & Gas J.

図３－１　アメリカにおける石油コークス生産量の推移

石油コークスの生産量をＰＡＤＤ別にみると、表 3-7 に示すように、1993 年においてはＰＡＤＤ－３がアメリカ全体の 44%と最も多く、次にＰＡＤＤ－５、ＰＡＤＤ－２と続きＰＡＤＤ－１とＰＡＤＤ－４は合計しても５%に満たない。

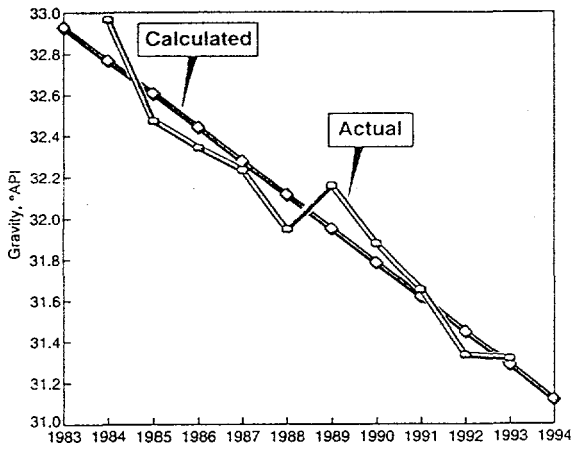
表３－７　ＰＡＤＤ別生産量の推移　（単位：tons/cd)

PADD	1989	1990	1991	1992	1993
1	2,350	2,560	3,330	3,525	3,665 (4.7%)
2	13,910	14,135	14,785	15,340	15,335 (19.5%)
3	29,320	29,080	30,570	32,545	34,500 (44.0%)
4	965	940	1,000	1,440	1,660 (2.1%)
5	19,460	20,710	21,525	22,080	23,270 (29.7%)
合　計	66,005	67,425	71,210	74,930	78,430 (100.0%)

出典: U.S. Bureau of Mines

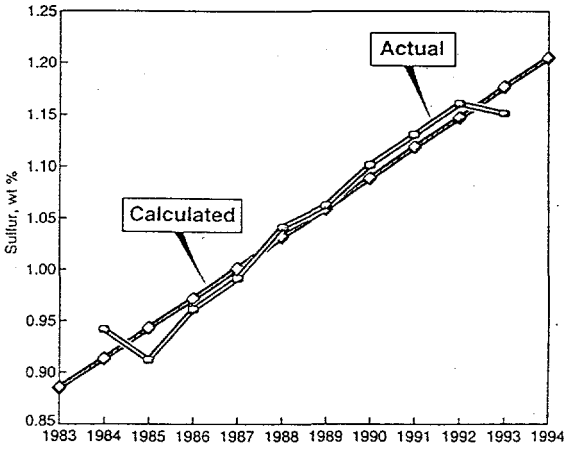
今後は処理原油の重質化が、図 3-2 に示すように、これまでの傾向が継続され、残油から輸送用燃料油の生産をするために、今後予定されているコーカー設備の新増設の計画が実際に稼働すると、石油コークスの生産量は 90,000t/cd(29,700千t/y) に達すると推

定される。



出典: Oil & Gas J.

図３－２　アメリカにおける処理原油のＡＩＰの推移



出典: Oil & Gas J.

図３－３　アメリカにおける処理原油硫黄含有量の推移

今後生産される石油コークスの品質に関しては、図 3-3 に示すように、処理原油の硫黄含有量はこれまでと同様に増加すると考えられ、今後 10年間の燃料グレードのコークスの硫黄分は平均 4.5%から 5.5%に増加するものと推定される。

低硫黄分のコークスはカンサス州とオクラハマ州で生産されているが、この両州での燃料コークスの硫黄分の平均は 2.26～2.60%で推移すると推定される。また、高硫黄分のコークスはカリフォルニア州とルイジアナ州、テキサス州の両州のガルフ沿岸地域の製油所で生産されているが，この３地域にて生産される燃料コークスの硫黄分は 4.30～4.95%と推定される。

（３）世界の石油コークス生産量 2000 年予測

The Pace Consultants 社は 2000 年における世界の石油コークス生産量を、下記に示すように、生コークスベースで 49,000千t/y に達すると予測している。

1994年　需要量 ($\times 10^3$t:Green Coke Base)　1994 年　生産量　37,000$\times 10^3$t

・カルサインコークス用	10,600	(33.0%)	1995 年　生産量予測41,000$\times 10^3$t
アルミニウム	(8,500)		2000 年　生産量予測49,000$\times 10^3$t
酸化，チタン，鉄鋼産業等	(2,100)		
・冶金、Silicon Carbide	2,600	(8.1%)	
計	13,200	41.1%	
・燃料用、産業用	18,300	57.0%	
	0.600	1.9%	
・合計	32,100	100.0%	

3．3　世界における石油コークスの輸出入の推移

3．3．1　世界各国の輸出入量

（1）世界各国の輸出量

最近の世界全体の輸出量は、表 3-8 に示すように、年間 13百万t 程度で余り大きな変化を見せていない。アメリカは世界の総輸出量の 80%以上を占めており、世界全体の供給源となっている。

表３－８　世界各国の石油コークスの輸出量の推移
Imports by Country of Origin　　(単位：10^3t)

輸出国	1989	1990	1991	1992	1993	1994
OECD	14,255	13,670	12,649	12,003	11,378	11,089
Australia	-	15	6	76	-	-
Belgium	203	178	160	143	182	222
Canada	42	142	181	139	230	248
Denmark	5	-	-	-	27	8
Finland	-	-	-	-	-	-
France	-	-	19	3	6	-
Germany	173	235	241	253	180	180
Greece	-	-	-	-	-	-
Ireland	5	-	-	-	-	-
Italy	-	20	13	21	13	22
Japan	36	20	3	27	19	19
Luxembourg	5	4	-	-	-	-
Netherlands	260	244	294	210	98	197
Norway	-	-	3	7	25	20
Spain	303	6	4	2	22	11
Sweden	-	-	-	1	4	33
Switzerland	-	-	-	-	-	-
Turkey	-	-	-	-	-	-
United Kingdom	256	301	270	309	178	209
United States	10,708	9,930	11,390	10,771	10,389	9,920
Other OECD			65	41	5	-
Latin America	1,508	160	252	323	128	129
Non-OECD Europe	9	-	1	2	5	83
Former USSR	143	1,684	184	176	178	31
Middle East	332	330	-	22	40	55
Asia	145	249	315	253	353	375
China	119	152	180	146	196	210
Africa	2	-	-	-	3	2
Non-Specified/Other	1	-	-	2	639	1,773
Total Imports	14,255	13,670	13,581	12,927	12,920	13,747
Total OPEC	1,690	435	71	173	180	218

出典：IEA Statistics

（2）世界各国の輸入量

表 3-6 に世界各国の石油コークスの輸入量の推移を示す。世界の中で石油コークスを最も多く輸入する国は日本で、次にヨーロッパ諸国であるが，最近スペインの輸入量が増大している。また、カナダも比較的大きな輸入国になりつつある。

表３－９　世界各国の石油コークスの輸入量の推移

Exports by Country of Destination　　(単位：10^3t)

輸入国	1989	1990	1991	1992	1993	1994
OECD	14,651	13,721	14,576	13,651	16,286	16,137
Australia	768	561	681	727	698	695
Austria	28	28	32	11	12	2
Belgium	1,370	1,186	1,338	1,248	1,374	1,757
Canada	1,157	976	822	942	972	1,098
Denmark	92	72	114	93	333	297
Finland	67	61	58	11	95	91
France	482	471	453	462	427	730
Germany	192	168	203	155	273	197
Greece	235	252	213	184	301	133
Ireland	38	29	33	52	91	71
Italy	2,054	2,362	1,899	1,583	1,765	1,689
Japan	3,559	2,930	3,969	3,325	3,797	3,402
Netherlands	1,879	1,735	1,968	1,494	1,488	1,900
New Zealand	108	89	91	84	99	92
Norway	196	127	195	106	13	115
Portgal	44	-	1	56	43	86
Spain	1,583	1,565	1,135	1,017	1,530	1,776
Sweden	41	58	51	130	81	262
Switzerland	93	93	77	85	42	45
Turkey	171	539	813	1,318	1,973	880
United Kingdom	438	384	414	477	609	479
United States	56	36	16	91	110	131
Other OECD						
Latin America	392	370	410	410	540	501
Non-OECD Europe	134	211	211	70	214	148
Former USSR	107	125	77	91	59	82
Middle East	257	438	411	379	341	443
Asia	278	229	274	298	396	399
China	90	2	1	-	1	3
Africa	189	191	228	261	209	489
Non-Specified/Other	12	-	57	53	13	22
Total Exports	16,110	15,287	16,245	15,213	18,059	18,224
Total NOn-OECD	1,459	1,566	1,669	1,562	1,773	2,087

出典：IEA Statistics

3．3．2　アメリカの輸出入

アメリカの輸入は、表 3-10 に示すように、僅かな量である。輸出は、表 3-11 に示すように、最近増加の傾向にあり、 1993 年には 17百万t 台に達している。こらはコークスの生産量が国内需要の伸びを上回っているためである。輸出は国内生産量に対しては平

均で 60%前後となっている。輸出相手国としては日本，Turkey，Italy，Spain，Belgium，Netherlands，Canada の７ケ国で約 75%を占めており、そのなかでも日本が最大の輸入国である。ＰＡＤＤ別に 1993 年の輸出をみると、ＰＡＤＤ－３が 26,705t/cd，ＰＡＤＤ－５が 22,545t/cd，その他のＰＡＤＤ合計が 2,445t/cdとなっている。

今後は、各国においてコーカー設備の新増設が増加することから、アメリカの輸出は減少する傾向にあると考えられる。

表３－１０　アメリカの石油コークスの輸入先別輸入量の推移
Imports by Country of Origin　　(単位：10^3t)

輸入先	1973	1980	1991	1992	1993	1994
OECD	66	95	99	46	32	28
Australia	-	-	-	-	-	-
Belgium	-	-	-	-	-	-
Canada	34	79	93	44	32	32
Denmark	-	-	-	-	-	-
Finland	-	-	-	-	-	-
France	-	-	-	-	-	-
Germany	-	-	-	-	-	-
Greece	-	-	-	-	-	-
Ireland	-	-	-	-	-	-
Italy	-	-	-	-	-	-
Japan	28	14	3	-	-	-
Netherlands	4	2	3	2	-	-
Norway	-	-	-	-	-	-
Spain	-	-	-	-	-	-
Sweden	-	-	-	-	-	-
Turkey	-	-	-	-	-	-
United Kingdom	-	-	-	-	-	-
United States	-	-	-	-	-	-
Other OECD	-	-	-	-	-	-
Latin America	-	33	47	75	83	76
Non-OECD Europe	-	-	-	-	-	-
Former USSR	-	-	-	-	-	-
Middle East	-	-	-	-	-	-
Asia	21	5	-	13	-	6
China	-	-	-	11	10	15
Africa	-	-	-	-	-	-
Non-Specified/Other	1	-	-	-	-	-
Total Imports	88	133	146	145	125	125
Total OPEC	21	5	-	13	-	6

出典：IEA Statistics

表３－１１　アメリカの石油コークスの輸出先別輸出量の推移
Exports by Country of Destination　　(単位:10^3t)

輸出先	1989	1990	1991	1992	1993	1994
OECD	14,090	13,084	14,014	12,909	15,540	15,425
Australia	768	661	681	727	698	695
Austria	-	-	-	-	-	-
Belgium	1,359	1,171	1,332	1,212	1,342	1,720
Canada	1,157	976	822	929	940	1,098
Denmark	92	72	114	93	332	297
Finland	55	61	58	11	95	42
France	411	351	315	315	292	616
Germany	187	165	198	146	246	192
Greece	235	252	213	184	301	133
Ireland	-	-	33	52	56	69
Italy	2,030	2,342	1,888	1,545	1,742	1,660
Japan	3,559	2,930	3,969	3,325	3,797	3,402
Netherlands	1,640	1,455	1,713	1,228	1,248	1,669
New Zealand	108	89	91	84	99	92
Norway	196	125	195	97	6	101
Portgal	44	-	-	50	32	81
Spain	1,583	1,565	1,132	1,013	1,506	1,766
Sweden	41	54	51	130	79	259
Switzerland	25	1	-	-	10	-
Turkey	171	539	813	1,318	1,971	878
United Kingdom	429	375	396	450	586	446
Other OECD	-	-	-	-	-	-
Latin America	392	370	410	404	532	499
Non-OECD Europe	97	176	175	31	164	102
Former USSR	71	94	58	31	6	20
Middle East	257	438	411	379	327	418
Asia	273	212	247	280	362	379
China	90	-	-	-	-	-
Africa	189	183	225	250	190	470
Non-Specified/Other	-	-	38	42	-	-
Total Exports	15,459	14,557	15,578	14,341	17,121	17,313
Total Non-OECD	1,369	1,473	1,564	1,432	1,581	1,888

出典: IEA Statistics

アメリカが輸出する石油コークスを品質別にわけると、表 3-12 に示すように、ＨＳはメキシコ湾岸、中東部で生産され輸出割合は約 58%でメキシコ湾岸、東海岸から輸出されている。また、ＬＳおよびＭＳは西部で生産され輸出割合は約 42%で西海岸から輸出されている。

表３－１２　アメリカの石油コークスの品質別輸出割合、生産地、輸出港（1994年）

	輸出割合	生産地	輸出港
ＨＳ	57.9 %	メキシコ湾岸 中東部	メキシコ湾岸 東海岸
ＬＳ＋ＭＳ	42.1 %	西部	西海岸

３．４　石油コークスの輸入価格

アメリカは世界で最大の生産能力を持ち生産量の約 60%以上を輸出しているので、アメリカの輸出価格は世界の石油コークスの価格形成に非常に大きな影響力を持っている。わが国においてもアメリカからの輸入価格が国内販売価格のベースとなっている。

石油コークスの価格は原油のように先物市場はなく、また石炭のようなベンチマーク価格も存在しない。一般的には買手と売手の間の都度交渉によって決定されている。

３，４．１　アメリカにおける価格形成

（１）価格形勢の経緯

アメリカにおける価格形成のこれまでの経緯をみると、初期ではコーカー装置から併産されるコークスの評価は、仮にゼロとみてもコーカー装置の主体的な生産品である軽質留分の付加価値向上のみで採算が合うようにする考え方であった。従って、製油所としては、コークスの付加価値を上げることは二の次で、先ずは廃棄処分するという邪魔もの扱いであり、特定の業者が引き取って処分するという恰好であった。その後、これら業者の長年の努力が実って高付加価値利用がなされるようになり、石油コークスは他の燃料との代替品として位置付けられるようになった。

石油コークスと競合する炭素材および燃料は表 2-1（第２章で既に記載）に示したように、広い分野に関連している。

生石油コークスの場合を例にしてその競合製品との相関性を時系列的にみると、生石油コークスはアルミ地金、粗鋼の動向とは直接的な相関性は薄く、寧ろその他の競合製品に強く影響されてきた。

(a) 第一段階（～1964 年)---- 単独の動き

生石油コークスの生産量が未だ少なく、アルミ製錬用および電極製造用が用途の大半を占めていた。これらには他の炭素材で代替できないために、独自の価格形成ができた。

(b) 第二段階（1965～1973 年)---- 弱粘結炭、無煙炭との競合

1965 年頃から第一次コーカー建設ラッシュが始まり、「か焼」用以外にも外販する必要が生じてきた。生石油コークスの価格の下落に伴って弱粘結炭、無煙炭よりも有利になってきたので、日本、ヨーロッパの鉄鋼ミルが一斉に配合を始めた。また、カーバイト、合金メーカーも無煙炭との価格差がなくなったために、生石油コークスの低灰分を評価して生石油コークスを使用し始めた。

(c) 第三段階（1974～1981 年)---　一般炭との競合

石油危機による石油製品の価格上昇により、一般炭への燃料転換が進み、同時に生石油コークスの固体燃料としての評価が固まりつつあった。生石油コークスの価格は一般炭と上下しながら同一水準で推移した。

(d) 第四段階 (1982～)

原油の重質化および重油の需要減退より第二次コーカー建設ラッシュが始まり供給力が増大したが、生石油コークスの品質が低下する傾向がでてきた。 その結果、石炭価格との格差が拡がってきた。

(2) 価格形成に関する現在の考え方

石油コークスは石油精製の副産品（ガソリン製造の副産品）であるので、その価格については基本的に最終需要家の経済性と競合品の価格、需給バランスにおいて決定される。そのなかの主要因としては、欧州のセメント業における石炭価格との競合が挙げられ、C&Fで石炭に比べてメリットある価格レベルで設定される。

石油コークスは一般的にはスポットの取り引が主体であるが、アメリカの大手シッパーは長期かつ大量に使用する顧客に対して、石炭にリンクした形での価格フォーミュラの導入も行っている。価格フォーミュラの設定次第では常に競合燃料に対して一定のメリットがユーザー側に出るように価格設定が行われている。

このように、電力やセメントのような大口、安定ユーザーに対しては石炭価格に比較してデイスカントとなるような価格が設定される。デイスカントの度合いは、最低でもユーザーが2種類の燃料を使うために必要な投資のコストを迅速に（3年以内）回収できるに十分なレベルとされている。アメリカ国内における生石油コークスのマーケットは、コークスの品質面も考慮され、下記の順序で評価されている。すなわち、下部になるに従って低い評価となり、価格も当然下部になるに従って安くなる。

< Hierarchy of Petroleum Coke Markets>
Domestic Calcining
Japanese Carbide
European Steel
Japanese Gas/Foundry
Japanese Fuel
European Fuel
Domestic Fuel

上記のそれぞれのマーケットは表 3-13 に示す市場の成長性や代替品の価格により大きく影響され、上位のマーケットの需要量が減少する場合には余剰分は下位のマーケットに

表3－13 Critical Growth Factors in Coke Markets

Market (1)	Market Growth (2)	Substitutes (3)
Domestic Calcining	Aluminum Industry	Pitch Coke
Japanese Carbide	Economic Trends	Anthracite Coal
European Steel	Economic Trends	Blast Furnace Coal
Japanese Gas/Foundry	Economic Trends	Foundry Coal
Japanese Fuel	Energy Avaiability & Price	Steam Coal
European Fuel	Coal Avaiability	Steam Coal
Domestic Fuel	Substitution for Natural Gas & Coal	Natural Gas & Coal

順繰りに進出することになる。それに伴って各段階の石油コークスの価格も影響を受けることになる。

3．4．2　日本における生石油コークス価格の決定メカニズム

日本も前述のアメリカの場合と同様に、石油コークスの価格形成は石炭など競合燃料と比較してカロリー等価で炉前価格が安くなるような考え方をとっている。実際的にはアメリカからの輸入価格がベースとなっている。品質、ロットの大きさ、供給の安定性、生産地または荷揚げ地からに距離などの相違から同一製品でも炉前価格では高低がある。

3．4．3　生石油コークスの輸入価格

1993 年から 1995 年７月までの生石油コークスの平均輸入価格を月別にＣＩＦ価格とカロリー当たり価格を纏めると表 3-14 に示す通りである。ＣＩＦ価格とカロリー当たり価格は円ベースでは低下の傾向を示している。月別には円高の影響もあって上下の変動をしている。

表３－１４　生石油コークスの輸入価格の推移

	為替ﾚｰﾄ ¥/$	CIF 平均価格 ¥ / t	$/MMBTU	¥/MKcal
1993年 3月	117.95	4,849	1.22	0.571
4	115.05	4,982	1.28	0.584
5	110.81	5,046	1.35	0.594
6	107.97	4,384	1.20	0.514
7	108.16	5,742	1.57	0.674
8	105.38	4,947	1.39	0.581
9	104.37	4,940	1.40	0.580
10	105.79	5,235	1.47	0.617
11	107.80	4,978	1.37	0.586
12	108.35	5,838	1.60	0.688
1994 1	111.79	5,044	1.34	0.594
2	109.23	5,177	1.41	0.611
3	105.04	5,272	1.49	0.621
4	104.47	4,716	1.34	0.555
5	103.07	4,230	1.22	0.499
6	104.29	4,681	1.33	0.550
7	99.55	4,319	1.29	0.510
8	99.57	4,638	1.38	0.545
9	99.25	4,540	1.36	0.536
10	98.97	4,561	1.37	0.538
11	97.41	4,132	1.26	0.487
12	99.22	4,682	1.40	0.551
1995 1	100.25	4,610	1.36	0.541
2	99.19	4,423	1.32	0.520
3	94.49	5,081	1.59	0.596
4	86.99	4,667	1.59	0.549
5	83.75	4,585	1.62	0.538
6	84.96	4,383	1.53	0.516
7	85.46	4,833	1.68	0.570

石油コークス発熱量：8,500 kcal/kg　　出典：TEX レポート

輸入石油コークスは国別には、表 3-15 に示すように、硫黄含有レベルが異なっており、従って国別価格は前記の表 3-14 に示した平均価格と異なっている。 1993 年と1994 年の国別価格を纏めたものを表 3-16 に示した。

表３－１５　輸入石油コークスの国別硫黄分レベル

	硫黄レベル　wt%
アメリカ	1.0～5.0
カナダ	3.0～4.5
中国	0.5～1.5
インドネシア	0.5
ミャンマー	0.5
台湾	7.0
クウェイト	3.0
韓国	5.5～6.0

表３－１６(1) 1993年,1994 年（歴年）生石油コークスの輸入価格

	1993 年			1994 年		
	数　量	単　価		数　量	単　価	
	MT	¥	US$	MT	¥	US$
中　国	160,815	9,234	82.68	161,626	7,668	74.70
オランダ	-	-	-	72	65,486	637.89
インドネシア	72,402	9,665	86.53	67,297	8,678	84.54
ミャンマー	16,639	11,076	99.17	11,214	9,298	90.57
北朝鮮	5,839	7,181	64.29	11,742	3,803	37.05
韓　国	192,332	4,059	36.34	202,813	3,921	38.19
クウェート	39,601	4,823	43.18	38,811	5,802	56.51
カナダ	198,399	3,775	33.80	221,045	4,145	40.37
ドイツ	358	67,573	605.00	273	64,857	631.77
スイス	2	468,500	4,194.65	-	-	-
アメリカ	3,880,450	4,885	43.74	3,528,690	4,439	43.24
合　計	4,566,837	5,061	45.31	4,243,583	4,617	44.98

出典：貿易統計

表３－１６(2) 1994 年の輸入生石油コークス月別価格推移

(単位：①；¥/t　②; US$/t)

	1月	2月	3月	4月	5月	6月
韓　国						
①	4,254	4,371	4,006	4,170	3,902	-
②	38.05	40.01	38.14	39.91	37.86	-
中　国						
①	-	9,533	6,311	9,445	8,156	8,747
②	-	87.27	60.08	90.40	79.13	83.87
ｲﾝﾄﾞﾈｼｱ						
①	11,328	-	9,483	8,963	-	8,721
②	101.34	-	90.28	85.79	-	83.63
ﾐｬﾝﾏｰ						
①	-	10,912	-	-	-	-
②	-	99.90	-	-	-	-
ｸｳｪｰﾄ						
①	5,802	-	-	-	-	-
②	51.90	-	-	-	-	-
ドイツ						
①	64,500	-	64,224	65,000	65,000	65,000
②	576.97	-	611.43	622.19	630.64	623.26
ロシア						
①	-	-	-	-	-	-
②	-	-	-	-	-	-
カナダ						
①	4,693	-	-	4,236	-	-
②	41.98	-	-	40.55	-	-
アメリカ						
①	5,008	4,992	5,045	4,697	4,164	4,092
②	44.80	45.71	48.03	44.96	40.40	39.24
オランダ						
①	-	-	-	-	62,500	-
②	-	-	-	-	606.38	-
スイス						
①	-	-	-	-	-	-
②	-	-	-	-	-	-
台　湾						
①	-	-	-	-	-	-
②	-	-	-	-	-	-
北朝鮮						
①	-	-	-	-	-	-
②	-	-	-	-	-	-
合　計						
①	5,044	5,177	5,272	4,716	4,230	4,681
②	45.12	47.39	50.19	45.14	41.04	44.88

出典：TEX レポート

表３－１６(3) 1994 年の輸入生石油コークス月別価格推移

(単位：①；¥/t　②; US$/t)

	7月	8月	9月	10月	11月	12月	平　均
韓　国							
①	-	3,645	-	3,595	3,677	4,215	3,921
②	-	36.60	-	36.33	37.75	42.48	38.19
中　国							
①	7,396	7,476	7,715	7,156	6,998	8,362	7,668
②	74.30	75.08	77.74	72.31	71.84	84.27	74.70
ｲﾝﾄﾞﾈｼｱ							
①	-	-	8,191	8,198	-	-	8,678
②	-	-	82.53	82.83	-	-	84.54
ﾐｬﾝﾏｰ							
①	-	-	-	-	7,767	-	9,298
②	-	-	-	-	79.73	-	90.57
ｸｳｪｰﾄ							
①	-	-	-	-	-	-	5,802
②	-	-	-	-	-	-	51.51
ドイツ							
①	65,000	-	-	-	65,457	-	64,857
②	652.94	-	-	-	671.98	-	631.77
ロシア							
①	-	-	-	-	-	-	
②	-	-	-	-	-	-	
カナダ							
①	3,529	4,278	3,900	-	3,981	-	4,145
②	35.45	42.96	39.29	-	40.87	-	40.37
アメリカ							
①	4,223	4,793	4,221	4,325	3,878	4,343	4,439
②	42.42	48.13	42.53	43.70	39.81	43.77	43.24
オランダ							
①	65,000	-	67,353	67,353	-	-	65,486
②	652.94	-	678.62	680.54	-	-	637.89
スイス							
①	-	-	-	-	-	-	
②	-	-	-	-	-	-	
台　湾							
①	-	-	-	-	-	-	
②	-	-	-	-	-	-	
北朝鮮							
①	-	-	3,803	-	-	-	3,803
②	-	-	38.32	-	-	-	37.05
合　計							
①	4,319	4,638	4,540	4,561	4,132	4,682	4,617
②	43.38	46.58	45.74	46.08	42.42	47.19	44.98

① ：¥/t　②: US$/t

出典：TEX レポート

3．4．4　石油コークスの品質別価格

アメリカにおいては石油コークスは品質によって下記の用途に分類され、価格は主にそれぞれの競合品価格との関連で決定される。

Hierarchy of Petroleum Coke markets	競　合　品
Domestic Calcining	Pitch Coke
Japanese Carbide	Anthracite Coal
European Steel	Blast Furnace Coal
Japanese Gas/Foundry	Foundry Coal
Japanese Fuel	Steam Coal
European Fuel	Steam Coal
Domestic Fuel	Natural Gas/Steam Coal

生石油コークスの品質を規定する項目は種々あるが、そのなかで最も重要な項目となるものは硫黄分である。

（1）硫黄分による価格変化

最近の輸入品を硫黄含有量レベル別にC＆F価格を整理すると表 3-17 に示す通りになる。硫黄分の最高レベルと最低レベルとでは 4,000円/t の格差がある。硫黄分以外で価格に影響するものは重金属の含有量である。

表3－17　S含有量による価格変化

S含有量レベル	用　　途	価　　格　（C＆F） $/Mt　　* ¥/Mt
0.2 - 0.6	Foudry Coke	85 - 95　　8,500 - 9,500
0.8 - 1.5	Foudry/ B.F. Coke Carbon Raiser Calcine Coke	70 - 75　　7,000 - 7,500
1.5 - 2.0	B.F. Coke Limestone Calcine Boiler	60 - 65　　6,000 - 6,500
2.0 - 2.5	B.F. Coke Boiler	55 - 60　　5,500 - 6,000
2.5 - 3.0	P.C.I. Boiler Cement	45 - 50　　4,500 - 5,000

* 100 ¥/$

わが国に輸出している各国別の石油コークスの硫黄分レベルは、表 3-18 に示すように、アメリカは高硫黄分のものが多く、中国、インドネシア、ミャンマーは低硫黄分のみである。従って、表 3-16 で示した各国からの輸入価格も硫黄分レベルを反映したものになっている。

表３－１８　石油コークス輸出国の硫黄分レベル(1994 年推定)

	硫黄分 wt %	生産量10^3t	輸出量10^3t
アメリカ	1.0～6.0	27,700	
	LS (2% max)	3,900	LS+MS
	MS (3% max)	7,000	6,700
	* HS (3% min)	16,800	9,400
中国	0.5～1.5	1,800	300
インドネシア	0.5	250	130
ミャンマー	0.5	50	10

* S Max 7.8 wt%

次に、アメリカからの輸入石油コークスを、ＨＳ，ＬＳ，ＭＳに分けてその価格推移をみると、表 3-19 に示す通り、ＨＳとＬＳの価格差は 1990～1993 年では３千円/t 以上あったものが、 1993 年～1994 年では 1.5千円/t とその価格差は縮まっている。

表３－１９(1) ＨＳとＬＳの価格推移（アメリカ）

	為替	HS				LS			
		FOB	fraight	C&F	C&F	FOB	fraight	C&F	C&F
	¥/$	$/t	$/t	$/t	¥/t	$/t	$/t	$/t	¥/t
1990 2Q	156.30	28.50	23.63	52.13	8,148	51.50	23.63	75.13	11,743
3Q	146.25	28.00	18.13	46.13	6,747	51.50	18.13	69.63	10,183
4Q	131.87	30.50	23.75	54.25	7,154	50.50	23.75	74.25	9,791
1Q	134.76	29.00	25.81	54.81	7,396	51.00	25.81	76.81	10,351
平　均	142.30	29.00	22.83	51.83	7,375	51.10	22.83	73.93	10,520
1991 2Q	139.31	21.50	24.94	46.44	6,470	48.50	24.94	73.44	10,231
3Q	137.47	17.00	27.88	44.88	6,170	48.50	27.88	76.38	10,500
4Q	130.53	16.50	27.25	43.75	5,711	47.00	27.25	74.25	9,692
1Q	129.43	13.00	22.50	35.50	4,595	37.00	22.50	59.50	7,701
平　均	134.19	17.00	25.64	42.64	5,722	45.25	25.64	70.89	9,513
1992 2Q	131.37	10.50	21.10	31.60	4,151	34.00	21.10	55.10	7,238
3Q	125.92	6.00	19.20	25.20	3,173	32.00	19.20	51.20	6,447
4Q	123.97	6.50	22.30	28.80	3,570	31.00	22.30	53.30	6,608
1Q	122.09	8.00	24.50	32.50	3,968	31.00	24.50	55.50	6,776
平　均	125.84	7.75	21.78	29.53	3,716	32.00	21.78	53.78	6,768
1993 2Q	111.02	13.50	26.10	39.60	4,396	33.00	26.10	59.10	6,561
3Q	106.59	19.50	23.50	43.00	4,583	35.00	23.50	58.50	6,236
4Q	109.14	19.00	22.80	41.80	4,562	33.00	22.80	55.80	6,090
1Q	108.85	19.00	20.70	39.70	4,321	32.00	20.70	52.70	5,736
平　均	108.65	17.75	23.28	41.03	4,458	33.25	23.28	56.53	6,142
1994 2Q	103.94	16.50	22.20	38.70	4,022	29.00	22.20	51.20	5,322
3Q	99.46	16.50	24.30	40.80	4,058	29.00	24.30	53.30	5,301
4Q	98.53	16.50	26.00	42.50	4,188	31.50	26.00	57.50	5,665
1Q	97.98	15.50	29.00	44.50	4,360	34.50	29.00	63.50	6,222
平　均	99.98	16.25	25.38	41.63	4,162	31.00	25.38	56.38	5,637

FOB :　メキシコ湾　　出典: Face 資料より作成
fraight : パナマックス1-1 ベース(ガルフ～日本)

表３－１９(2)　ＭＳの価格推移

	為　替	ＭＳ			
		FOB	fraight	C&F	C&F
	¥/$	$/t	$/t	$/t	¥/t
1990 2Q	156.30	43.00	23.63	66.63	10,414
3Q	146.25	42.00	18.13	60.13	8,794
4Q	131.87	41.00	23.75	64.75	8,539
1Q	134.76	41.00	25.81	66.81	9,003
平　均	142.30	41.75	22.83	64.58	9,190
1991 2Q	139.31	40.50	24.94	65.44	9,116
3Q	137.47	40.50	27.88	68.38	9,400
4Q	130.53	36.50	27.25	63.75	8,321
1Q	129.43	29.00	22.50	51.50	6,666
平　均	134.19	36.60	25.64	62.24	8,352
1992 2Q	131.37	27.00	21.10	48.10	6,319
3Q	125.92	24.00	19.20	43.20	5,440
4Q	123.97	24.00	22.30	46.30	5,740
1Q	122.09	23.50	24.50	48.00	5,860
平　均	125.84	24.60	21.78	46.38	5,836
1993 2Q	111.02	25.50	26.10	51.60	5,729
3Q	106.59	27.00	23.50	50.50	5,383
4Q	109.14	26.00	22.80	48.80	5,326
1Q	108.85	25.50	20.70	46.20	5,029
平　均	108.65	26.00	23.28	49.28	5,354
1994 2Q	103.94	24.00	22.20	46.20	4,802
3Q	99.46	24.00	24.30	48.30	4,804
4Q	98.53	26.50	26.00	52.50	5,173
1Q	97.98	29.50	29.00	58.50	5,732
平　均	99.98	26.00	25.38	51.38	5,137

FOB ：キシコ湾　　出典：Face 資料より作成
fraight: パナマックス1-1 ベース（ガルフ～日本）

（2）「か焼」石油コークスの価格

「か焼」石油コークスの輸入量、および価格の推移を表 3-20 に示した。

表３－２０(1) 1993年,1994 年（歴年）「か焼」石油コークスの輸入量

	1993 年			1994 年		
	数　量	単　価		数　量	単　価	
	MT	¥	US$	MT	¥	US$
中国	24,666	11,642	104.23	24,251	12,237	119.20
インドネシア	29	27,966	250.39	-	-	-
ミャンマー	5,442	10,191	91.24	5,700	8,888	86.58
ドイツ	305	59,134	528.45	331	46,698	454.88
オランダ	40	72,500	649.12	-	-	-
アメリカ	261	62,138	556.34	180	77,339	753.35
スイス	-	-	-	8	175,375	1,708.31
合　計	30,743	12,379	110.83	30,470	12,412	120.91

出典：TEX レポート（貿易統計）

「か焼」石油コークスの価格はコスト的には、概略下式のように計算される。

生石油コークス価格×2.5 ＝「か焼」石油コークス価格

生石油コークスから「か焼」石油コークスへの得率は一般に 75～80%であり、これに燃料費および固定費を計算すると、係数は 2.5 となる。輸入価格は、輸入する国によって価格は大きな差がある。これは品質あるいはロットの関係と思われる。

表３－２０(2) 1994年の輸入「か焼」石油コークス月別価格推移

		1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月
中国	①	22,848	7,331	10,238	25,774	-	29,300	-
	②	204.39	67.11	97.47	246.71	-	280.95	-
ﾐｬﾝﾏｰ	①	-	-	-	8,888	-	-	-
	②	-	-	-	85.08	-	-	-
ｵﾗﾝﾀﾞ	①	-	-	-	-	62,500	-	-
	②	-	-	-	-	606.38	-	-
ﾄﾞｲﾂ	①	42,947	42,282	-	55,056	46,253	-	40,053
	②	384.18	387.09	-	527.00	448.76	-	402.34
ｱﾒﾘｶ	①	-	-	-	-	193,762	-	-
	②	-	-	-	-	1,879.91	-	-
ｽｲｽ	①	-	-	-	-	-	-	171,333
	②	-	-	-	-	-	-	1,721.08
合計	①	38,077	7,593	10,238	11,264	78,521	29,300	57,955
	②	340.61	69.51	97.47	107.82	761.82	280.95	582.17

		8月	9月	10月	11月	12月	平　均
中国	①	-	28,362	26,269	22,726	-	12,237
	②	-	285.76	265.42	233.31	-	119.20
ﾐｬﾝﾏｰ	①	-	-	-	-	-	8,888
	②	-	-	-	-	-	86.58
ｵﾗﾝﾀﾞ	①	-	-	-	-	-	-
	②	-	-	-	-	-	-
ﾄﾞｲﾂ	①	-	43,056	43,167	-	58,774	46,698
	②	-	433.81	436.16	-	592.36	454.88
ｱﾒﾘｶ	①	61,448	49.550	58.843	62,169	-	77,339
	②	617.14	499.24	594.56	638.22	-	753.35
ｽｲｽ	①	-	177,800	-	-	-	175,375
	②	-	1,791.44	-	-	-	1,708.31
合計	①	61,448	39,038	28,663	23,671	58,774	12,412
	②	617.14	393.33	289.62	243.00	592.36	120.91

① ：¥/t　②：US$/t　　出典：TEX レポート

３．４．５　今後の価格見通し

アメリカでは今後高硫黄品ＨＳが多く生産されるので、ＬＳ品およびＭＳ品は供給量が制限されて長期的には強含みで推移し、ＨＳとＬＳの価格差は拡大すると考えられる。

生石油コークスは、硫黄分が高くなると、低揮発性に起因して難燃性になることから、燃料用としては、一般炭に比してその分割引かれたかたちでの価格設定が行われていくで

あろう。

3．4．6　他の燃料との価格比較

石油コークスの価格と低硫黄C重油（ＬＳＣ）、高硫黄C重油（ＨＳＣ）、原油、ＬＰＧ、一般炭および原料炭などの価格との比較を行ったのが表 3-21 、図 3-4（C＆F価格）と表 3-22 、図 3-5（C＆Fカロリー等価）である。

表 3-21 、図 3-4 に示す各燃料のC＆F価格の比較では、各燃料の価格の変動はＬＰＧを除き各燃料とも大局的には同様な動きをしていることがわかる。表 3-22 、図 3-5 に示すC＆Fカロリー等価では各燃料の価格変動はC＆F価格の場合に較べて余り変わらないが、各燃料間の価格差に変化がでて接近し、順位が逆転してきている。石油コークス価格についてみると、調査対象とした燃料のなかで常に低価格にあり、特に一般炭に対しても格差は認められる。しかし、その格差は 1993 年に 0.3¥/Mkcal であったが、1995 年には 0.1¥/Mkcal に縮小されている。

石油コークス、重油、石炭の価格は基本的には世界のエネルギー事情の変動によって影響を受けて同様な動向を示すが、影響の受け方の違い、それぞれの特殊事情によるタイムラグがあり、燃料によっては一時は特殊の動向が表れることがあるが、いずれはバランスしていくと思われる。

表３－２１(1) 各種燃料との比較（C＆F価格）

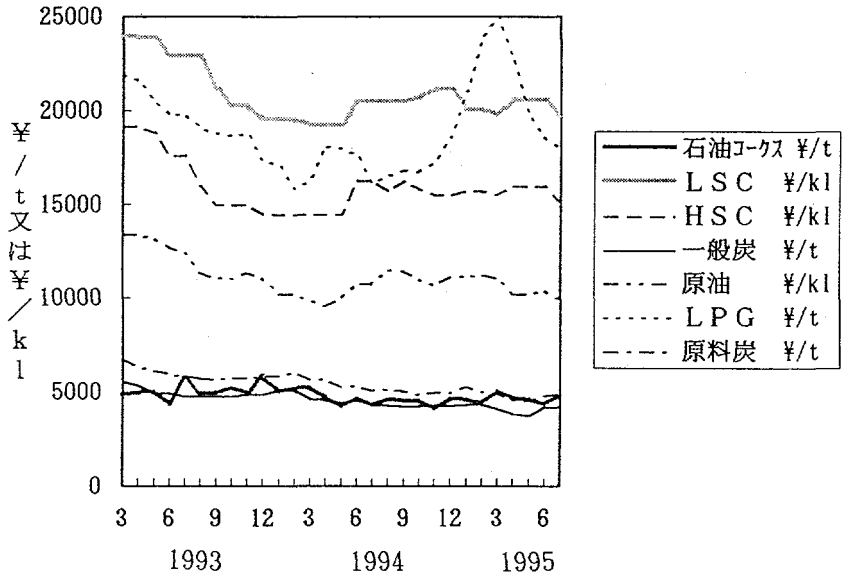
	平　均　価　格　（C＆F価格）							
	為替ﾚｰﾄ ¥/$	石油ｺｰｸｽ ¥/t	ＬＳＣ ¥/kl	ＨＳＣ ¥/kl	原　油 ¥/kl	ＬＰＧ ¥/t	一般炭 ¥/t	原料炭 ¥/t
1993年								
3	117.95	4,849	23,920	19,150	13,366	21,917	5,576	6,781
4	115.05	4,982	23,920	19,150	13,376	21,600	5,355	6,382
5	110.81	5,046	23,860	18,800	13,166	20,518	4,944	6,144
6	107.97	4,384	22,930	17,550	12,693	19,744	4,921	6,011
7	108.16	5,742	22,930	17,550	12,354	19,825	4,766	5,853
8	105.38	4,947	22,930	15,950	11,336	19,036	4,774	5,748
9	104.37	4,940	21,130	14,950	11,044	18,817	4,750	5,681
10	105.79	5,235	20,300	14,950	11,016	18,660	4,750	5,727
11	107.80	4,978	20,300	14,950	11,356	18,776	4,864	5,757
12	108.35	5,838	19,510	14,450	11,056	17,310	4,847	5,863
1994年								
1	111.79	5,044	19,510	14,450	10,245	17,082	5,077	5,861
2	109.23	5,177	19,510	14,450	10,187	15,826	5,077	6,087
3	105.04	5,272	19,260	14,450	9,853	16,246	4,633	5,664
4	104.47	4,716	19,260	14,450	9,571	18,069	4,571	5,655
5	103.07	4,230	19,260	14,550	9,980	17,979	4,410	5,271
6	104.29	4,681	20,480	16,250	10,708	17,582	4,564	5,310
7	99.55	4,319	20,480	16,250	10,736	16,136	4,342	5,082
8	99.57	4,638	20,480	15,650	11,442	16,542	4,312	5,163
9	99.25	4,540	20,480	16,250	11,420	16,831	4,246	5,026

表３－２１(2)　各種燃料との比較（C＆F価格）

平均価格（C＆F価格）								
	為替ﾚｰﾄ ¥/$	石油ｺｰｸｽ ¥/t	ＬＳＣ ¥/kl	ＨＳＣ ¥/kl	原油 ¥/kl	ＬＰＧ ¥/t	一般炭 ¥/t	原料炭 ¥/t
1994年								
10	98.97	4,561	20,700	15,800	10,976	16,722	4,280	4,870
11	97.41	4,132	21,140	15,450	10,630	17,233	4,306	4,979
12	99.22	4,682	21,140	15,450	11,128	18,575	4,270	4,936
1995年								
1	100.25	4,610	20,050	15,700	11,130	21,026	4,348	5,317
2	99.19	4,423	20,050	15,700	11,224	23,904	4,357	5,018
3	94.49	5,081	19,800	15,500	11,033	24,949	4,134	4,952
4	86.99	4,667	20,530	15,950	10,237	22,628	3,866	4,575
5	83.75	4,585	20,530	15,950	10,185	19,653	3,775	4,544
6	84.96	4,383	20,530	15,950	10,417	18,603	4,221	4,789
7	85.46	4,833	19,740	15,100	9,919	17,895	4,188	4,902

出典：TEX レポート

	比重	発熱量 (kcal/kg)		比重	発熱量 (kcal/kg)
石油ｺｰｸｽ	-	8,500	原油	0.870	9,250
ＬＳＣ	0.954	9,800	一般炭	-	6,074
ＨＳＣ	0.954	9,800	原料炭	-	7,600
ＬＰＧ	0.550	12,000			



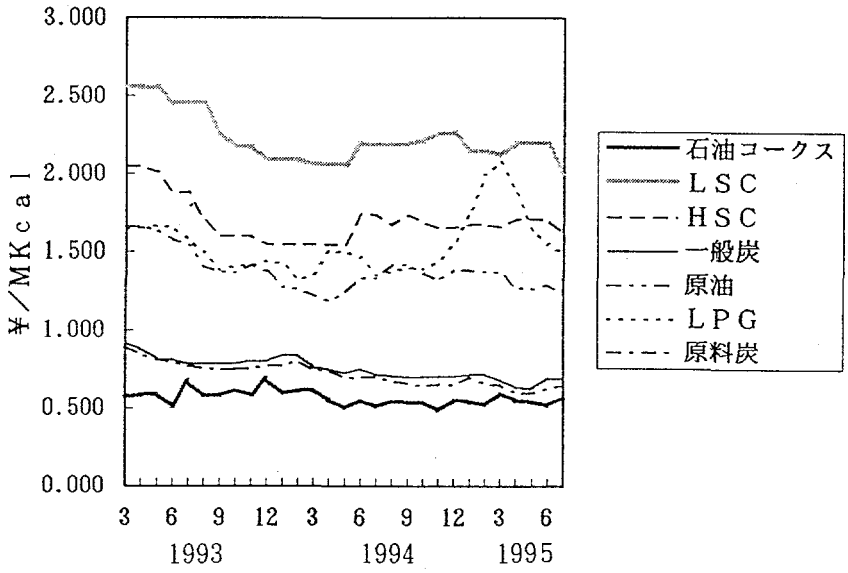
出典：TEX レポート資料より作成

図３－４　各種燃料との比較（C＆F価格）

表３－２２　各種燃料との比較（Ｃ＆Ｆカロリー等価）（単位：¥/MKcal）

	為替¥/$	石油ｺｰｸｽ	ＬＳＣ	ＨＳＣ	原　油	ＬＰＧ	一般炭	原料炭
1993年								
3	117.95	0.571	2.559	2.048	1.661	1.647	0.918	0.892
4	115.05	0.584	2.559	2.048	1.662	1.652	0.882	0.840
5	110.81	0.594	2.552	2.011	1.636	1.670	0.814	0.808
6	107.97	0.514	2.453	1.877	1.577	1.654	0.810	0.790
7	108.16	0.674	2.453	1.877	1.535	1.570	0.785	0.770
8	105.38	0.581	2.453	1.706	1.409	1.492	0.786	0.756
9	104.37	0.580	2.260	1.599	1.372	1.387	0.782	0.748
10	105.79	0.617	2.171	1.599	1.369	1.413	0.782	0.754
11	107.80	0.586	2.171	1.599	1.422	1.410	0.801	0.758
12	108.35	0.688	2.087	1.546	1.374	1.443	0.798	0.771
1994年								
1	111.79	0.594	2.087	1.546	1.273	1.424	0.836	0.771
2	109.23	0.611	2.087	1.546	1.266	1.319	0.836	0.801
3	105.04	0.621	2.060	1.546	1.224	1.354	0.763	0.745
4	104.47	0.555	2.060	1.546	1.189	1.506	0.753	0.744
5	103.07	0.499	2.060	1.546	1.240	1.498	0.726	0.694
6	104.29	0.550	2.191	1.738	1.331	1.465	0.751	0.699
7	99.55	0.510	2.191	1.738	1.334	1.345	0.715	0.669
8	99.57	0.545	2.191	1.674	1.422	1.379	0.710	0.679
9	99.25	0.536	2.191	1.738	1.419	1.403	0.699	0.661
10	98.97	0.538	2.214	1.690	1.364	1.394	0.705	0.641
11	97.41	0.487	2.261	1.653	1.320	1.436	0.709	0.655
12	99.22	0.551	2.261	1.653	1.383	1.548	0.703	0.649
1995年								
1	100.25	0.541	2.144	1.679	1.383	1.752	0.716	0.700
2	99.19	0.520	2.144	1.679	1.374	1.992	0.717	0.660
3	94.49	0.596	2.118	1.658	1.371	2.079	0.681	0.652
4	86.99	0.549	2.196	1.706	1.272	1.886	0.636	0.602
5	83.75	0.538	2.196	1.706	1.266	1.638	0.622	0.598
6	84.96	0.516	2.196	1.706	1.294	1.550	0.695	0.630
7	85.46	0.570	2.004	1.615	1.233	1.491	0.689	0.645

出典：TEX レポート



出典：TEX レポート資料より作成

図３－５　各種燃料との比較（Ｃ＆Ｆカロリー等価）

3．4．7　石油コークス、石炭、重油の格差

石油コークスを燃料として使用する場合、石炭および重油と比較すると、表 3-23 に示すような長所、短所がある。表 3-22 で示した各燃料の価格差が表 3-23 の内容を正当に反映しているかは別として、石炭との比較に関しては灰捨て場が小規模で済むメリットと混合・混焼に要するコスト増とが相殺されるとすると価格差は僅少となる筈である。現在の価格格差が供給の安定性で若干石炭より劣る面があることを加味しても適当なものであるか今後の動向に留意する必要がある。

表３－２３　燃料として使用する場合の比較

	石油コークス	石　炭	重油の格差
貯炭場	○	○	×
灰捨て場	×	○	×
混合	○	×	×
混焼	○	×	×
排煙処理 横持ち費用 (大型船→小型船)	2,000～3000円/t		×
金属被毒	×	×	○

3．5　石油コークスの商取引と物流関係

3．5．1　商取引

アメリカからの輸入の場合、メーカーから直接ではなく、シッパーを通じて購入することになる。シッパーは、図 3-6 に示すように、複数の石油会社および製油所と契約を持っている。シッパーは大手では取扱量が 200～500万ｔで、物流面、販売面において効率化と安定化を担っている。シッパー間の競争が激しく、淘汰されて現在では大手５社程度に絞られている。

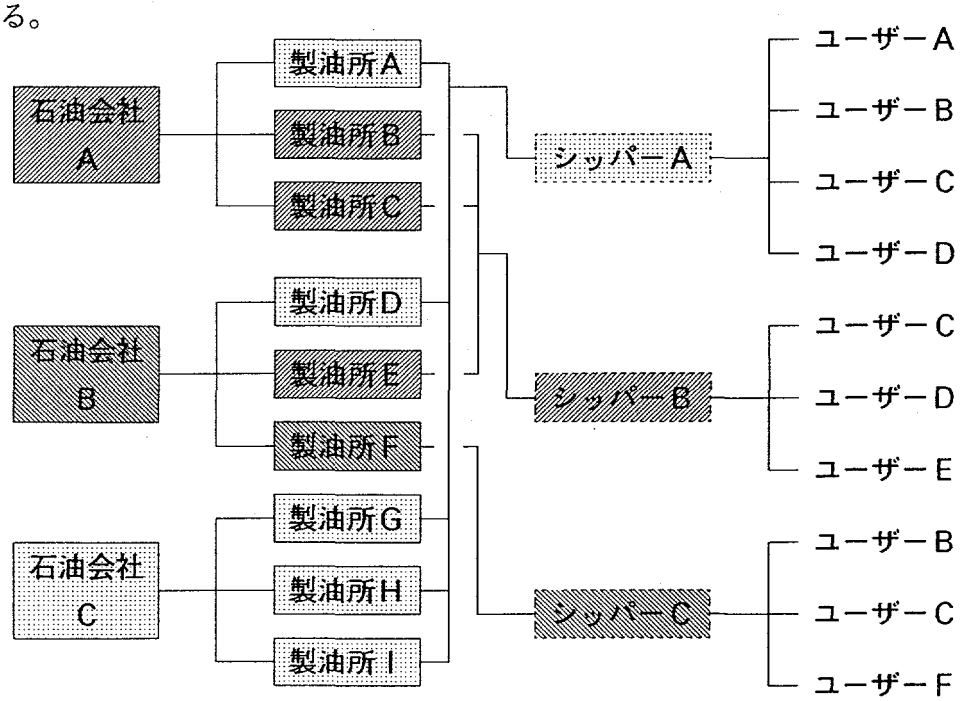


図３－６　石油コークスの商流図

輸出に関しては、シッパーとユーザー間では一般にフレームコントラクトとスポット契約であるが、日本向けについてはスポットが主流である。

3．5．2　物流

アメリカからの輸入の場合、日本までの海上輸送はフレートと荷役の関係から殆どがパナマックスサイズの船で行われている。日本までの航海日数は西海岸積みで約２週間、ガルフ積みで約１ケ月を要する。

日本における荷揚げは図 3-7 に示す全国コールセンター（海外中継基地）または下記の港で荷揚げされる。

苫小牧、室蘭、大船渡、鹿島、川崎、袖ケ浦、富山新港、名古屋、四日市、神戸、水島、宇部、下松　坂出、津久見、八代

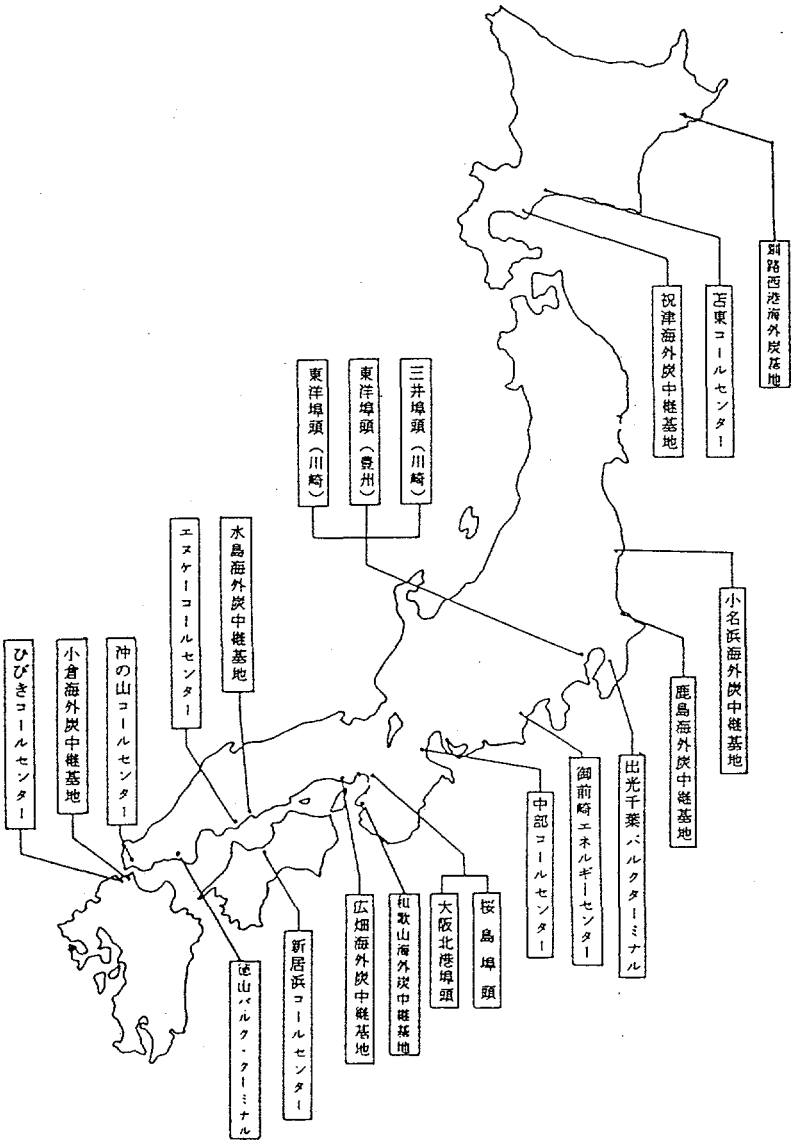


図３－７　全国コールセンター（海外中継基地）分布

荷揚げされた生石油コークスは通常は野積みの状態に粉塵防止のためにシート掛けをして保管される。最終ユーザーには、「はしけ」またはトラックで搬入される。そのコストは大体次の通りである。

・国内フレート　(船: 499 199 型)

瀬戸内　近辺	800 ¥/t
名古屋	1,100
関東	1,200
東北	2,000
北陸	1,400

・国内トラック　　1,200～1,400 ¥/t

4．鉄鋼業における石炭コークスの需要動向

4．1　鉄鋼業における石炭コークスの消費量推移

鉄鋼業における石炭コークスの消費量は、表 4-1 の示すように、最近減少の傾向にあり、1994 年には 35百万ｔ台になっている。部門別には、高炉が最も多く約 85%、次が約 10%の焼結鉱、フェロアロイの約１%と続いている。

表４－１(1)　鉄鋼業における石炭コークスの消費量推移（一次投入）（単位:t）

	鉄鋼製品合計	焼結鉱	ペレット	高炉	その他の炉	フェロアロイ
1982	42,881,934	4,570,996	16,237	37,208,203	60,152	649,963
1983	41,127,179	4,213,590	42,421	35,860,781	61,160	510,653
1984	44,871,877	4,708,373	39,068	39,027,914	38,706	567,193
1985	44,667,776	4,581,385	38,261	38,990,265	38,601	598,993
1986	40,960,146	4,034,655	27,890	35,948,169	27,619	500,253
1987	39,981,860	4,019,418	35,831	35,011,815	19,527	422,535
1988	43,236,944	4,586,967	34,192	37,689,782	22,316	473,297
1989	42,836,276	4,706,879	27,115	37,137,981	24,874	500,934
1990	41,337,035	4,555,537	22,525	35,782,852	29,246	491,331
1991	39,854,156	4,373,005	18,176	34,494,636	34,603	479,302
1992	36,604,031	3,953,959	24,556	31,613,375	30,948	436,776
1993	36,534,770	3,964,290	32,677	31,529,719	28,830	402,723
1994	35,428,384	4,016,722	40,097	30,396,806	19,897	383,981

出典：石油等消費動態統計年報

表４－１(2)　鉄鋼業における石炭コークスの消費量推移（一次投入）（単位:t）

	転炉	電気炉	鍛鋼品	鋳鋼品	圧延鋼管用	その他鋼製品	コークス	その他の製品
1982	11,271	109,078	-	2,407	930	42,784	3,544	206,548
1983	33,671	128,870	-	2,315	237	56,606	3,597	213,278
1984	96,171	162,687	-	2,164	830	62,697	15,057	151,017
1985	88,890	184,473	-	1,075	506	69,870	5,517	69,940
1986	94,999	187,558	2	375	299	87,029	9,223	42,075
1987	136,523	191,118	-	273	12	88,378	22,940	33,490
1988	121,206	171,010	-	225	9	98,621	7,693	31,626
1989	144,872	183,374	-	180	11	91,040	12,388	31,502
1990	146,915	185,735	-	190	8	88,096	26,025	37,821
1991	127,476	198,489	-	129	122	97,240	25,113	40,468
1992	141,501	205,413	-	50	99	174,191	16,357	37,754
1993	218,918	192,389	-	46	62	121,721	37,678	34,547
1994	153,557	170,716	-	78	43	157,180	59,266	30,041

出典：石油等消費動態統計年報

4．2　鉄鋼業における石炭コークスの消費内訳

鉄鋼業における石炭コークスの消費は、表 4-2 に示すように、ボイラ用には使用されておらず、直接加熱用が主体である。その他原料用に約１％が使用されている。

表４－２　鉄鋼業における石炭コークスの消費内訳（事業所ベース）（単位:10^3t）

	受　入	消費						払　出	在　庫
		合　計	ボイラ用	計	原料用	直接加熱用	その他		
1982	27,891	42,882	-	42,882	806	42,031	45	1,975	2,813
1983	25,994	41,127	-	41,127	710	40,364	53	1,836	2,053
1984	23,250	44,872	-	44,872	749	44,077	46	2,012	1,571
1985	21,455	44,668	-	44,668	649	43,967	52	1,741	1,537
1986	20,313	40,960	-	40,960	499	40,418	44	1,850	1,678
1987	17,470	39,982	-	39,982	435	39,505	42	2,003	1,353
1988	15,246	43,237	-	43,237	427	42,768	42	2,035	1,686
1989	15,164	42,836	-	42,836	575	42,212	50	1,905	1,704
1990	13,550	41,337	-	41,337	463	40,831	43	1,862	1,824
1991	12,653	39,854	-	39,854	471	39,352	31	2,091	1,839
1992	10,988	36,604	-	36,604	426	36,098	80	1,603	1,626
1993	11,291	36,535	-	36,535	374	36,070	90	1,859	1,285
1994	10,981	35,428	-	35,428	346	34,988	94	2,385	1,267

出典：石油等消費動態統計年報

4．3　石炭コークスの消費において、鉄鋼業が主要業種に占める位置付け

鉄鋼業は他の主要業種と比較して石炭コークスを桁違いに多量消費する産業で、表 4-3 に示すように、鉄鋼業での消費量が最近減少しているが、それでも主要業種の消費の 95% 以上を占めている。

表４－３　主要業種業における石炭コークスの消費量（一次投入）（単位:10^3t）

	＊ 業種合計	重複補正	化学工業	窯業・土石製品	ほうろう鉄器工業	鉄 鋼 業	非鉄金属工業	機械工業
1982	44,335		20,871	1,765	5	42,882	404	8,426
1983	42,482		19,667	1,585	3	41,127	366	8,117
1984	46,254		21,744	947	2	44,872	390	9,093
1985	46,072		20,903	888	2	44,668	352	9,063
1986	42,251		19,487	693	2	40,960	325	8,470
1987	41,264		18,841	634	1	39,982	300	8,614
1988	44,609		20,996	666	1	43,237	305	9,566
1989	44,240		19,614	658	0	42,836	319	8,628
1990	42,807		18,549	697	0	41,337	312	8,414
1991	41,408		17,867	738	0	39,854	323	8,321
1992	38,110		16,700	685	0	36,604	346	7,563
1993	37,959	23,779	16,593	611	0	36,535	303	7,529
1994	36,828		15,136	583	0	35,428	276	7,588

上表各業種の消費量は調査対象事業所において他の事業所から受け入れた分と事業所内で他の燃料から転換した分の合計。＊消費量合計の数値はそれら転換分を削除したもので、従って、各業種の消費量の和は合計値と一致しない。　出典：石油等消費動態統計年報

4．4　鉄鋼業が消費する全燃料のうち石炭コークスが占める割合

鉄鋼業では、表 2-43 に示したように、石炭コークス以外に多種の燃料を使用しているが、石炭コークスは全使用燃料中に約 50%前後（原油換算）を占める重要な燃料となっている。そのなかでも高炉および銑鉄製造工程では、表 2-44 および表 2-45 に示すように消費量も多く、全使用燃料中の割合は約 70%を占めている。また、焼結鉱製造工程では、表 4-4 に示すように消費量は少ないが、全使用燃料中の割合は約 80%である。ペレット製造工程では、表 4-5 に示すように消費量も、全燃料中に対する使用割合も低い。

鉄鋼製品製造における石炭コークス消費量の推移	表 2-43 参照
銑鉄製造における石炭コークス消費量の推移	表 2-44 参照
高炉における石炭コークス消費量の推移	表 2-45 参照
焼結鉱製造における石炭コークス消費量の推移	表 4-4　参照
ペレット製造における石炭コークス消費量の推移	表 4-5　参照

表４－４　焼結鉱製造における石炭コークス消費量の推移
（一次投入エネルギー）

		1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
計（原油換算）	kl	3,406,218	3,760,496	3,659,360	3,363,466	3,322,129	4,114,454	4,330,152	4,351,577	4,290,724	3,893,029	3,822,375	3,911,204
石油系燃料（原油換算）	kl	11,686	10,344	6,320	4,508	3,383	2,977	3,641	4,109	4,118	5,023	6,059	5,360
軽油	kl	-	-	-	-								
重油計	kl	6,649	6,002	3,147	2,483	1,695	1,165	1,852	2,161	2,475	3,630	4,647	3,392
A	kl	3	209	471	474	495	493	480	517	824	2,095	2,943	1,801
B	kl	222	333	323	203	97	113	134	182	185	139	93	44
C	kl	6,424	5,460	2,353	1,806	1,103	559	1,234	1,462	1,466	1,396	1,611	1,547
液化石油ガス	t	316	38	98	1,544	1,282	1,366	1,316	1,427	1,191	997	999	1,438
石油系炭化水素ガス	1000m^3	x	3,798	2,779	53	-							
非石油系燃料（原油換算）	kl	3,163,481	3,521,461	3,436,170	3,176,370	3,146,787	3,194,337	4,127,144	4,152,589	4,085,964	3,697,198	3,626,172	3,715,979
コークス製造用炭	t	-	-	6,079	46,885	10,053	4,771	4,009	7,155	56,007	-	-	
石炭	t	2,518	1,139	18,429	202,287	234,353	379,368	554,135	768,547	824,815	812,593	685,046	756,986
石炭コークス	t	4,213,590	4,708,373	4,581,385	4,034,655	4,019,418	4,586,967	4,706,879	4,555,537	4,373,005	3,953,959	3,964,290	4,016,722
タール	t	1,550	1,409	1,137	1,402	1,003	1,484	1,560	1,696	1,789	1,525	1,735	1,788
コークス炉ガス	1000m^3	198,773	199,966	178,241	142,065	122,528	148,863	158,875	160,594	158,160	144,650	148,525	148,262
高炉ガス	1000m^3	45,746	61,039	55,196	35,563	27,910	34,829	35,363	38,771	43,124	40,272	48,878	67,543
転炉ガス	1000m^3	24,219	23,453	29,783	19,537	22,559	35,167	34,259	27,493	25,183	22,309	19,584	20,082
電気炉ガス	1000m^3	4,509	4,707	5,168	3,968	3,306	4,221	3,833	3,091	2,655	181	-	
液化天然ガス	t	-	-	199	451	480	503	660	777	485	-	-	
都市ガス（A）	1000m^3	1,226	-	-	-	-	-	4	96	250	1,006	3,926	3,137
都市ガス（B）	1000m^3	588	-	-	-	-	-	4	92	238	979	3,195	3,269
電力	1000kwh	2,525,429	2,499,657	2,370,429	1,994,711	1,879,584	2,120,359	2,144,376	2,095,986	2,185,074	2,052,313	2,045,147	2,042,146

出典　石油等消費動態統計年報（製造工業）　通商産業大臣官房調査統計部編

表４－５　ペレット製造における石炭コークス消費量の推移
（一次投入エネルギー）

		1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
計（原油換算）	kl	91,051	89,931	98,154	85,684	90,996	107,177	102,795	96,441	96,642	95,312	108,818	108,949
石油系燃料（原油換算）	kl	822	776	1,013	829	1,109	3,607	2,732	1,628	3,578	2,887	2,085	2,524
重油計	kl	781	736	960	787	1,053	3,405	2,578	1,536	3,378	2,725	1,968	2,382
A	kl												
C	kl	781	736	960	787	1,053	3,405	2,578	1,536	3,378	2,725	1,968	2,382
非石油系燃料（原油換算）	kl	83,425	82,391	90,383	80,819	85,426	98,445	95,148	89,824	88,199	87,694	99,860	102,182
石炭	t	62,384	65,764	72,112	73,875	72,178	62,143	61,228	60,314	70,149	61,077	72,128	70,532
石炭コークス	t	42,421	39,068	38,261	27,890	35,831	34,192	27,115	22,525	18,176	24,556	32,677	40,097
タール	t												
コークス炉ガス	1000m^3	18,408	18,729	27,096	20,772	20,743	59,797	65,205	62,986	53,935	54,873	52,150	47,517
転炉ガス	1000m^3												
電力	1000kwh	74,390	73,946	73,905	44,125	48,754	54,972	52,885	53,671	52,335	50,850	52,416	45,630

出典　石油等消費動態統計年報（製造工業）　通商産業大臣官房調査統計部編

5. 新規分野における利用可能性

石油コークスのこれまでの利用は、①燃料としての利用、②原料、還元剤、電極など炭素材としての利用、の2つに大別される。しかし、わが国の石油コークスの利用状況を海外とを比較すると、日本は

(1) 電力産業などエネルギー分野における利用が少ない。

(2) 産業分野ではその多くが燃料として利用され、原料として利用率が低い。

の特徴があり、石油コークスの利用が全般的に海外より遅れている言わざるを得ない。

これは、これまで石油コークスの国内生産量が少なかったことにもよるが、今後はその増加が予測されることから、積極的に石油コークスの燃料利用および高付加価値的利用を検討する必要がある。

・燃料としての用途

燃料としての利用は、石油コークスを大量消費する最も近道的な利用方法である。日本では産業用ボイラの燃料として石油危機以降比較的多く利用されているが、電力業界など大型火力発電には現在使用されていない。これは石油コークスの大部分が輸入に依存しているという供給の安定性に問題はあること、また実用化に当たっての技術確立に石油危機当時に較べて積極性を欠いている面がなどが起因していると思われる。

現在、石油コークスを燃料とするための用途開発に関して、下記の事項が検討されている。

石油コークスをガス化、脱硫して複合発電技術

循環式流動床燃焼

石油コークスと重油スラリーの燃焼技術

石油コークスを燃料とする排煙処理技術を含む無公害型燃焼技術

石油コークスの高炉吹き込み技術開発

またこれとは別に、新たな方向として、石油コークスに酸素富化燃焼技術を利用して製鋼、非鉄、ガラスなどの高熱利用工業に進出する考え方も有力な方向であると考えられている。

石油コークスを燃料として利用する場合は、石油コークスを低価格にて評価できるようにコーカープロセスを技術改善すると同時に、石油コークスを他の競合燃料に対して競争力のある燃焼技術を効率的に開発する必要がある。これら両面からの新技術が開発されると、自ずから競合燃料との代替が促進され、大量消費に結び付けることができる。

・燃料以外の用途

現在、人造黒鉛電極は石油コークスにとっては、付加価値も高く、且つ量的にも多量に消費している貴重な大口ユーザーである。しかし、粗鋼中における電炉鋼のシェアが今後も伸びるにしても、人造黒鉛電極の品質向上および電炉の改善、操業の合理化によって、人造黒鉛電極用石油コークスの将来需要はそれほど多くを望めない状態である。従って、今後は新たな需要を開拓する必要に迫られている。

石油コークスの付加価値を向上させる開発研究は既に進められており、炭素材料、炭素・セラミックス複合材料など非常に夢がある分野がある。

生コークスを用い炭素・セラミックス複合材料[1)]

生コークスを用い異方性黒鉛材料の試作[2)]

この他、超臨界流体を利用した新しい石油コークスの利用が考えられる。この利用は高い付加価値の向上はできるが、量的に多量に利用することは余り期待することは考えられない。しかし、石油コークス需要が少量であっても需要分野を広げて、多種類の製品の集計による量的拡大を図っていくことも必要であろう。

先に述べたように、日本は海外と比較して、燃料としての利用、原料その他高付加価値的利用とも遅れている言わざるを得ないので、海外においていかなる分野で石油コークスが利用されているかの海外事情を詳細に調査する必要があると考える。

5．1　石油コークス燃焼技術

5．1．1　石油コークスの燃焼性

石油コークスの燃焼性は一般炭と比較して下記に示すような特徴を持っている。

①灰分が非常に少ない（0.2～0.5%）

②発熱量が高い（8,000～8,500Kcal/kg）

③揮発分が少なく、燃焼性、着火性が悪い

④粒径が小さい

⑤窒素、硫黄分が高い

⑥粉砕性のよいもの（ディレードコークス）と悪いもの（フルードコークス）がある

⑦V、Naなどの金属を含有する（灰の溶融温度が低下、溶融灰が管壁に付着する）

このように、石油コークスは燃焼するに当たって石炭に比べて総体的に有利な面があること、また価格的に低位であることからも、石炭から石油コークスへの燃料転換が容易に行われる環境にある。

石油コークスを燃焼する場合に問題となる着火温度、着火安定性、燃焼速度、火炉の形式、排ガス特性、バナジュウムアタックなどの燃焼特性および石油コークスボイラのトータルシステム、経済性、事故事例とその対策などについて以下に述べる。

（1）着火温度

石油コークスは揮発分が低い（VM：4～13%）ために着火性が悪く、燃え難いという弱点があり、殆どの場合に補助燃料を必要とする。

着火温度は、図 5-1 に示すように、石炭が約 650℃であるのに対して石油コークスはディレードコークス（□）は約 780℃、フルードコークス（△）は約 900℃と高い。

また、燃焼性の評価に利用されるバーニングプロファイルをみると、図 5-2 に示すように、石油コークスは燃焼温度に対する重量減少速度変化の山型が各種石炭に比較して右側にある。バーニングプロファイルとは、一定量の燃料サンプルを取り、これを一定温度上昇速度で加熱した場合の重量減少速度を縦軸にその時の温度を横軸にとったカーブで、このカーブにより燃焼性や安全性の特徴を知ることができる。一般に、カーブの山型が左側にいくほど燃焼性がよいと評価され、この特性からも石油コークスの燃焼性は石炭より

も劣ると言える。

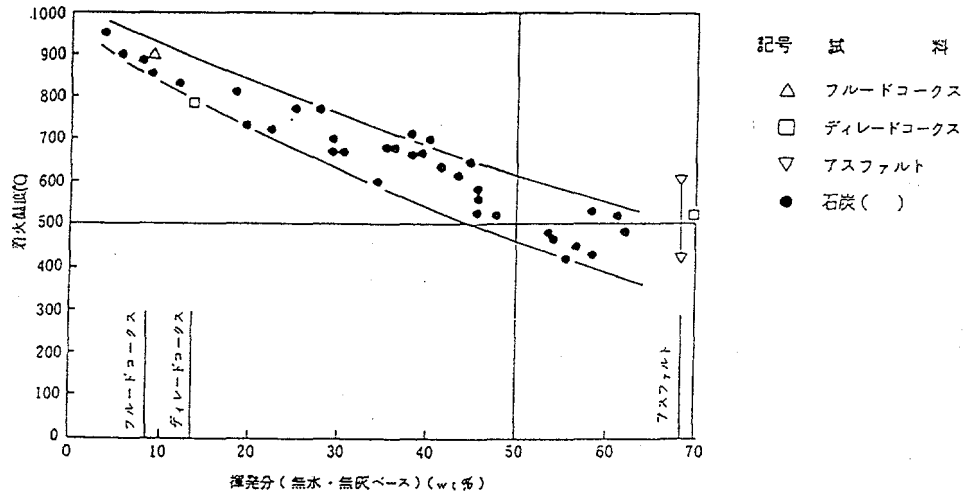


図５－１　着火温度

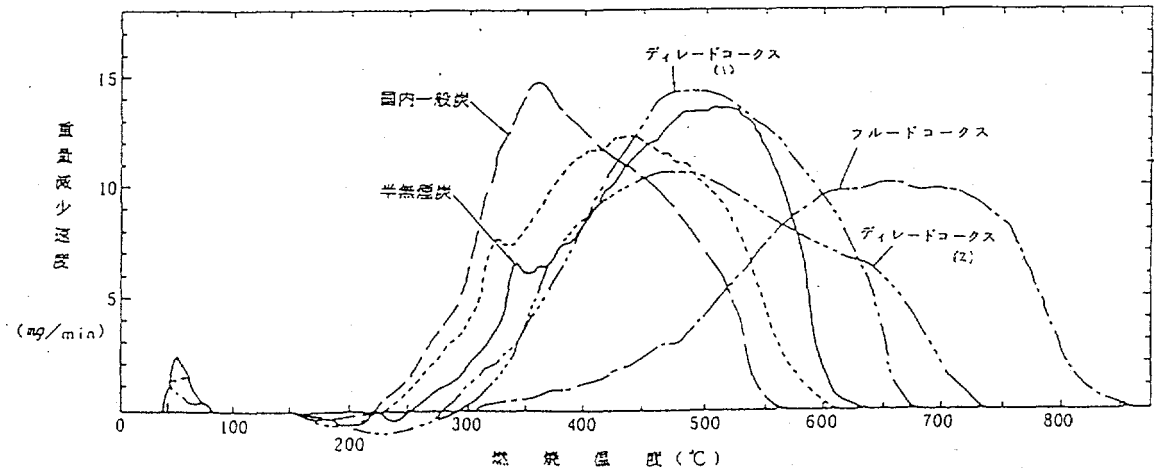


図５－２　石油コークスと各種石炭のバーニングプロファイル

（２）着火安定性

石油コークスは、前述のように、揮発分が少ないこと、着火温度が高いことから着火ゾーンがバーナ先端から相当離れた点にくることが予想される。

ただし、ボイラ負荷が比較的一定で着火が安定している場合は石油コークス専焼も可能であるが、産業用ボイラなど特有の大きな負荷変動を考えると、安定した火炎の得られる重油やガスなどで助燃を行い、着火の安定を図ることが必要である。助燃割合は燃焼方式、負荷によって異なるが、通常負荷で 10～20%、低負荷においては、図 5-3 に示すように、助燃量を更に増加する場合がある。

着火の安定性を図るためには、適正な空気および燃料の速度、適正な保炎性を持ったディフューザまたはスワラー、火炉とマッチングしたバーナ構造などが最も重要なポイントである。

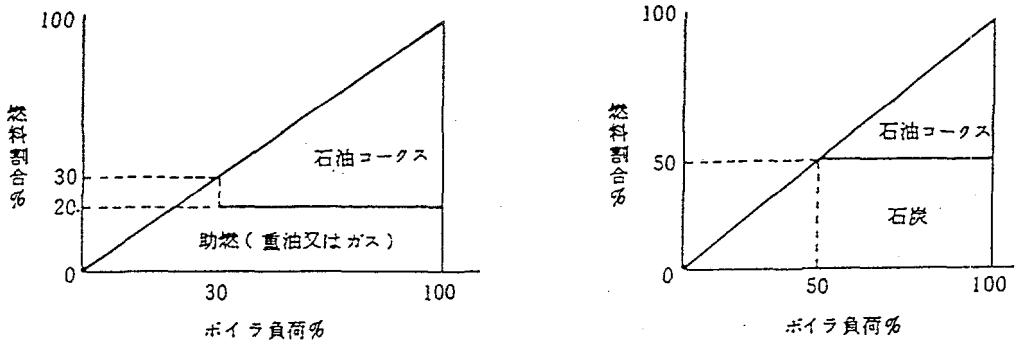


図５－３　負荷に対する助燃割合の一例

（３）燃焼速度

図 5-4 は燃焼速度とガス温度の関係を示したものである。石油コークスは揮発性が少ないため、1000℃以下の温度では燃焼速度は極端に遅いが、1100℃付近以上では石炭と同程度となる。

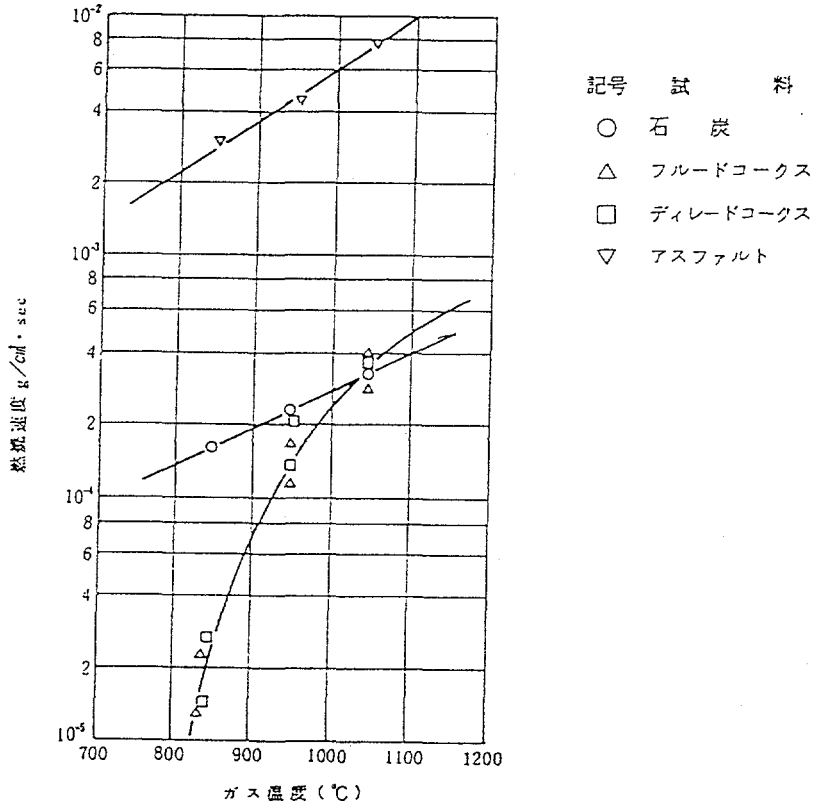


図５－４　燃焼速度とガス温度の関係

燃焼効率は粒子径、雰囲気温度、酸素分圧、滞留時間などに影響されるので、ボイラの火炉内で出来るだけ完全燃焼を図るためには、下記のような設計的配慮が必要である。

①粒子径をできるだけ細かくする。

②火炉出口のガス温度をいかなる負荷においても1000℃以上に保つ。

③火炉高さまたは火炉容積をできるだけ大きくとり、粒子が燃えきるのに必要十分な

滞留時間をとる。

④空気と燃料との混合を素早く、均一に行う。

（4）火炉の形式

バーナには、大きく分けると、図 5-5 に示すように、フロントファイアリング方式とコーナーファイアリング方式の２つがあり、燃焼性の悪い石油コークスを焚くためにはフレームトラベルを長くする必要がある。

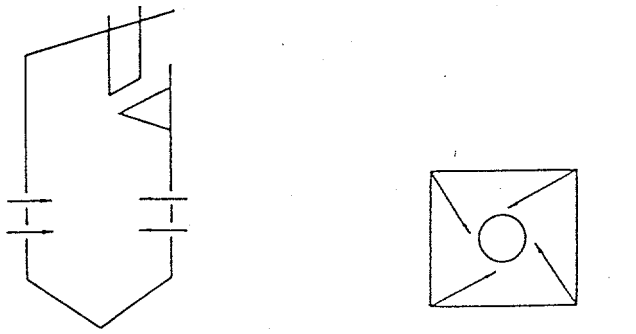


図５－５　火炉の形式

両方式とも石油コークス焚きの実績がある。最近ではフレームトラベルを長くするために、前炉方式も一部で採用されている。

（5）排ガス特性

（a）排ガスの性状

排ガスの性状は、表 5-1 に示すように、SO_2 およびSO_3 が重油焚きと石炭焚きの場合より多く含有している。

表５－１　各種燃料における排ガスの性状比較

			石　炭　焚	重　油　焚	石油コークス焚
ダスト性状	ダスト濃度 (g/Nm³)		10～30	0.1～0.3	2～3
	主成分		ﾌﾗｲｱｯｼｭ SiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3	未燃カーボン	未燃カーボン
	平均粒径 (μm)		10～20	5～10	15～20
	比　重(g/ml)	真	2～2.5	2	2
		嵩	0.6～0.8	0.2～0.3	0.2～0.4
	電気抵抗 (Ω-m)		10^{10}～10^{13}	10^3～10^5	10^4～10^5
ガス性状	SO_2 (ppm)		500 ～2000	LS ～500 HS 1000～2000	2000～3000
	SO_3 (ppm)		10～30	LS ～10 HS 20～30	20～50

（b）ダスト

排ガス中のダスト濃度は2～3g/Nm³ あり、石炭焚きより少ないが，重油焚きより多く、その主成分は未燃カーボンである。未燃分の生成量は、図 5-6 および図 5-7 に示すように、石油コークスの粉砕粒度に大きく影響をうける。

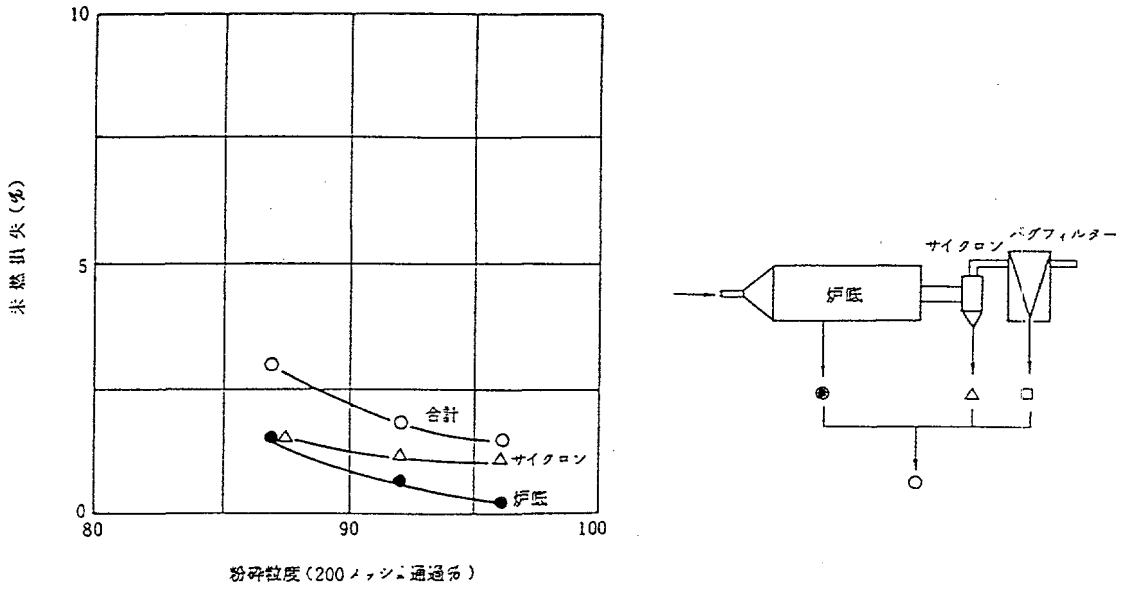


図５－６　石油コークスの粉砕粒度と未燃損失

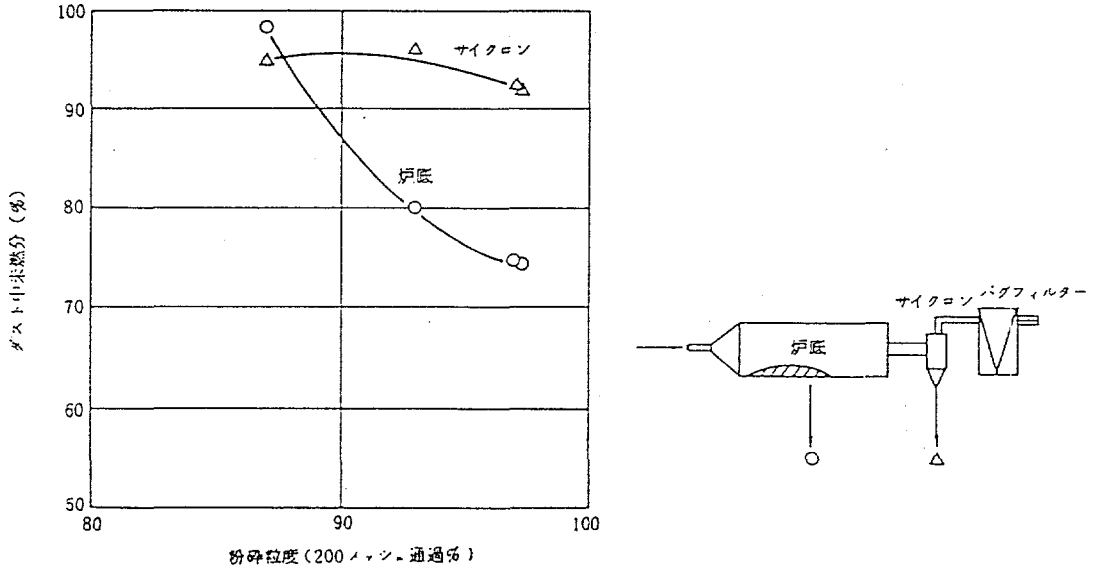


図５－７　石油コークスの粉砕粒度とダスト中未燃分

一般には、完全燃焼は不可能なので未燃分が煤塵として排出され、灰分の約 10倍量がダストとして排出される。

（c）NO_x（窒素酸化物）

NO_x 発生量は燃焼条件によって大きく影響される。図 5-8，図 5-9 および図 5-10 は重油混焼率、過剰空気量、2段燃焼と NO_x 発生量との関係を示したものである。

（タンゼンシャルバーナ）

供試燃料	：	石油コークス/C重油
微粉度（200メッシュ通過）	：	＞90%
負荷	：	100%

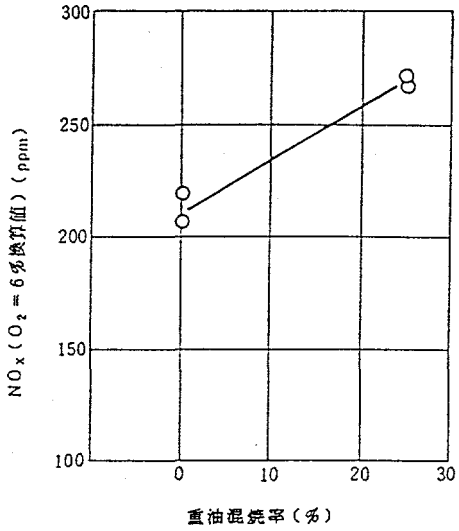


図５－８　重油混焼率と NO_x 発生量との関係

（フロントバーナ）

供試燃料	：	石油コークス
微粉度（200メッシュ通過）	：	＞90%
負荷	：	100%

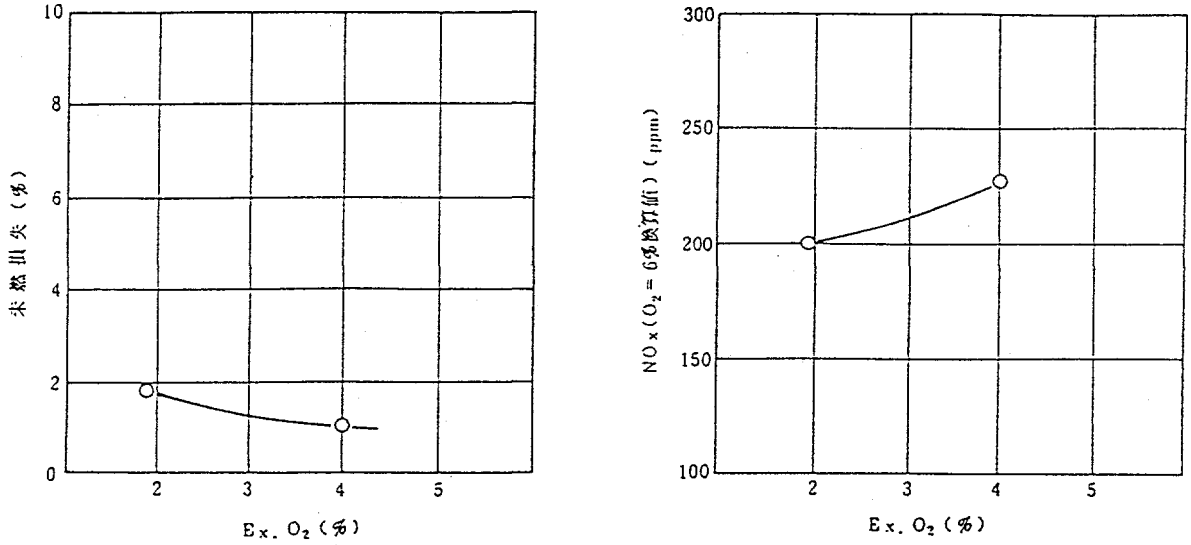


図５－９　過剰空気量と NO_x 発生量との関係

（タンゼンシャルバーナ）

供試燃料	：	石油コークス
微粉度（200メッシュ通過）	：	＞90％
負荷	：	100％
重油混焼率	：	21％

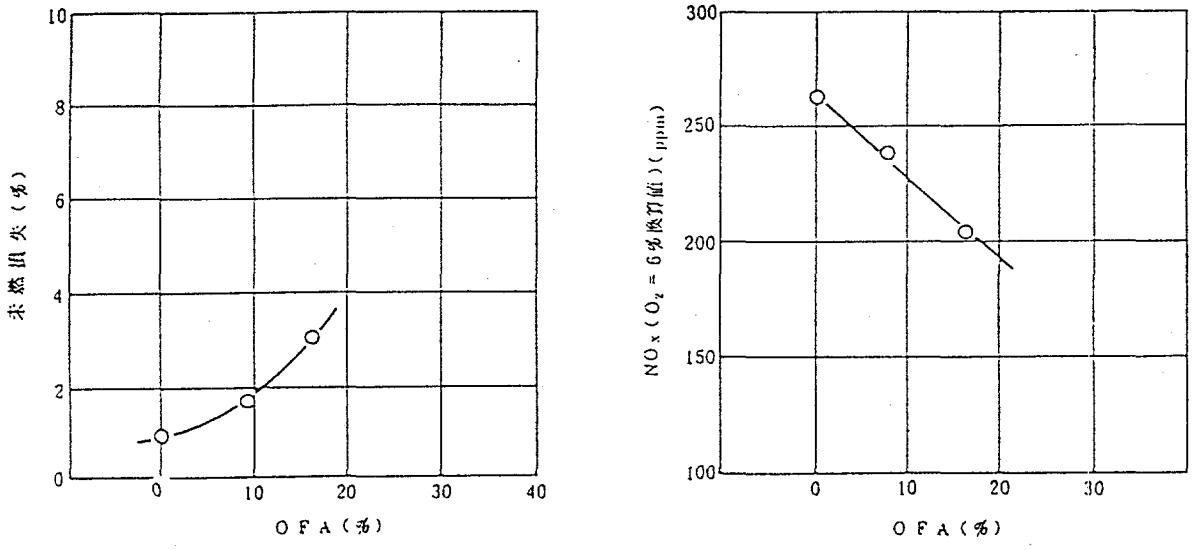


図５－１０　２段燃焼とＮＯｘ発生量との関係

低酸素燃焼など燃焼技術によるＮＯｘ発生量の低減対策は未燃分との関連で限度があるので、低ＮＯｘバーナの開発や石油コークスの粉砕度アップによる燃焼用空気のコントロール強化、場合によっては脱硝装置の設置などによる低減策を図る必要がある。

（ｄ）ＳＯｘ（硫黄酸化物）

ＳＯｘは燃料中に含まれる硫黄分に概略比例するため、ＳＯｘ規制値を満足させるためには脱硫装置が必要となる。

例えば、空気過剰率 25％でＳ分を５％含む石油コークスを専焼させた場合、出口ＳＯｘ濃度は 3050ppm(dry) となり、通常の脱硫装置の脱硫効率を 80～85％程度と考えると、脱硫装置出口ＳＯｘ濃度は 610～460ppm(dry) となり、場合によっては２段脱硫装置が必要となることもある。

また、塩化物は材料腐食の他に脱硫触媒性能を低下させるので対策が必要となる。

塩化物対策の１つとしてマグネシュウム塩を少量添加する方法があり、マグネシュウム源としてはドロマイトを石灰石に混合するなどの手法がある。

また、火炉出口ＳＯｘ濃度を低減させる方法として、ガスまたは重油との混焼比率を変えることが考えられる。

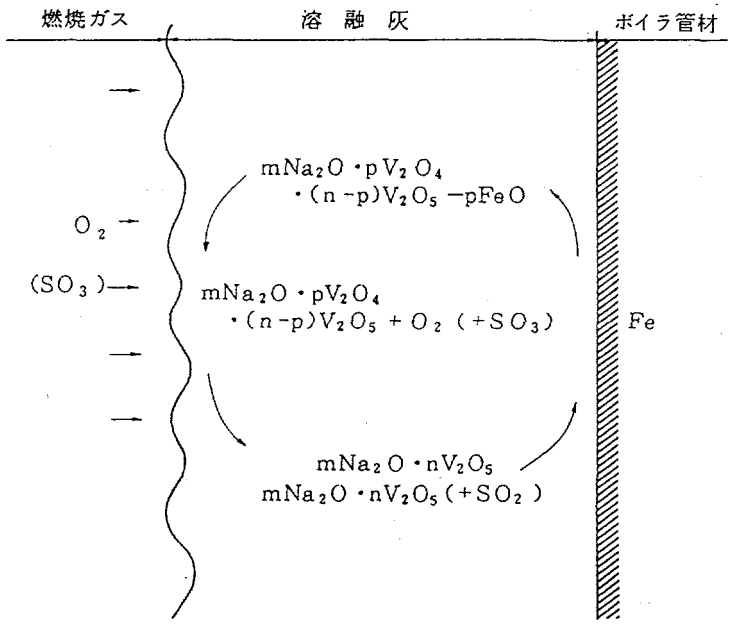
表 5-2 に脱硫装置の問題点とその対策を纏めた。

表５－２　石油コークス焚ボイラ用排煙脱硫装置の問題点とその対策

項　　目	脱硫装置への影響	対　　策
1)硫黄酸化物濃度が高い（約 2000～3000ppm）	・高脱硫率が要求される	・充填層高さを上げる ・吸収液ＰＨを高める
2)SO_3 濃度が高い	・脱硫出口硫酸ミスト量が多い	・NH_3 注入の採用 ・Wet ＥＰの採用および上記対策を考慮したトータルシステムの検討要す
3)ダスト濃度が高い（約　1～3 g/m³H）	・排水処理設備の負荷が大きくなる。 ・脱硫での除塵性能には限界がある	・集塵装置との適切な組み合わせの検討要す
4)ＨＦ，ＨＣｌ等のハロゲン類を含む	・燃料の性状によっては材質面で注意要す	・材質面での対策要す
5)ダスト中に重金属類を含む	・脱硫装置本体への影響はない ・燃料性状によっては排水排出基準に注意要す	・排水処理設備の強化

（6）バナジュウムアタック

石油コークスにはバナジュウムを多く含有するする場合には、そのアタックにより炉内の管壁に損傷を与えることがある。バナジュウムアタック化合物を含む石油コークスの腐食反応の機構は正確に解明されていないが、図 5-11 に示すように、溶融した灰がオキシジェンキャリヤとして金属表面または金属表面の保護酸化皮膜に及ぼす加速酸化腐食が大きな要因の一つであることは明確になっている。



出典：ＣＰＣ研究会

図５－１１　バナジュウムアタックの機構

燃焼炉の設計に当たって、灰分が溶融しないような運転条件を設定すると、高バナジュウム石油コークスの燃焼を２５年以上継続してもバナジュウムアタックされないことが実証されている。

（7）石油コークスボイラのトータルシステム

石油コークス焚ボイラのトータルシステムを図 5-12 に示す。

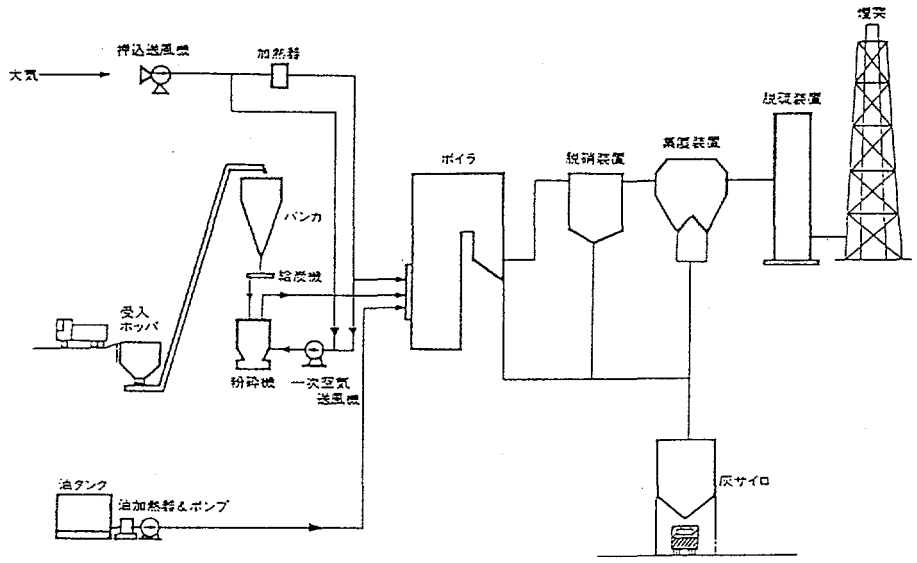


図５－１２　石油コークス焚ボイラのトータルシステム

（8）石油コークス転換の経済性

重油専焼ボイラから石油コークス混焼へ転換する場合、下記の設備追加および改造が必要になる。

・石油コークスの受入、搬送、貯蔵、粉砕設備
・ボイラおよび炉のバーナ取付け部の改造
・NO_x、SO_x、煤塵等の公害規制値との関連とその対策

これら投資の単純回収年数は１～２年である。100t/h ボイラの場合の試算例は次の通りである。

前提条件
・設備能力　　ボイラ蒸発量　100t/h
・燃　　料

	現状 2.5C重油	石油コークス混焼
使用量	42,300kl/年 （S：2.5%）	2.5C重油　12,700kl/年(30%) 4.5S石油コークス　33,800 t /年(70%) （S：換算 4.3%）
価　格	49,000円/kl(海岸工場)	2.5C重油　：49,000円/kl 石油コークス　：18,000円/t

・カロリーベース混焼比率　　C重油：石油コークス＝　30：70

・混焼デメリット

項目		金額 百万円	備考
変動費の増加	用役費	144	8MKWH×@18円/KWH
	人件費	10	2人× 500万円/人年
	脱硫費	48	薬品代他
	設備の修繕費	34	設備費× 0.04
	計	236	
設備投資	ボイラーの改造	110	既存排脱利用
	石油ｺｰｸｽ用バーナー	20	脱硝装置無し
	貯炭設備	220	
	粉砕機	140	投資の金利・償却コスト（8年償却）
	電気集塵機	120	
	設計・工事費他	250	860 百万円×0.18744= 161百万円/年
	計	860	

・試算結果

		混焼前	混焼後	価格差
メリット	価格	2.5C重油 49,000円/kl	2.5C重油 49,000円/kl 4.5S石油ｺｰｸｽ 18,000円/t	—
	燃料費(百万円/年)	2,073	1,231	842

デメリット	変動費の増加	固定費の増加	混焼デメリット
	236(百万円/年)	161(百万円/年)	397(百万円/年) (11,746円/t)

回収期間		
	年間回収額	606 百万円
	投資額	860 百万円
	単純回収年数 *	1.42年
	年間収益額	445 百万円

＊適用金利が各社にて異なるため金利分を除いた回収年数を採用

（9）石油コークス使用上のトラブル事例とその対策

これまでの使用実績からトラブルを纏めると次の通りである。

・ハンドリングトラブル

石油コークスの水分が 12～13%以上の場合、バンカーでの詰まり。

対策はハンマリング、棒、圧縮空気による閉塞除き

・スラッギングトラブル

石油コークスの溶融灰（スラグ）が付着

トラブル箇所　　スーパーヒーターチューブ、火炉水管壁など

表５－３　ボイラ火炉壁付着物の組成の一例

	石油コークス混焼	重油専焼
SiO_2	41.67	-
K_2O_2	18.37	-
TiO_2	1.21	-
Fe_2O_3	10.76	1.86
CaO	5.14	0.11
MgO	1.22	3.81
Na_2O	1.81	3.69
K_2O	0.88	-
V_2O_3	12.37	62.86
NiO	0.95	4.69

石油コークス混焼の場合はシリカ、アルミが多く、重油専焼の場合はバナジュウムが多いのが特徴である。これらは火炉内では溶融状態にある。対策はスラグ付着箇所の定期的清掃、低灰分石油コークスの使用、混炭設備上では炉底灰、未燃分の取り出し口の設置などである。

・コンベアベルト逆ソリトラブル

石油コークスの油分によるベルト表面の逆そりで使用不能。

対策は油分約 1.5%以下の石油コークスを使用。

・コークスパイプ詰まり発火トラブル

コークスパイプのＬ字管部の詰まり。

石油コークス中のピッチによる詰まりと考えられるので、揮発分 14%以下のものを使用または混炭、設備上ではＬ字管部のアール拡大。

・バーナ詰まり発火トラブル

石油コークスの着火位置がバーナの中に入り、バーナ閉塞、バーナ破損。

油分の多い石油コークスに起こるので、揮発分の低いものを使用する。また、搬送用空気温度の低下、混炭、設備上では逆火防止の出張り除去。

・粉砕能力低下トラブル

石油コークスのＨＧＩが高いのにかかわらず粉砕能力が低下する。

油分が多いため粉砕後再凝集、固着するためなので揮発分、油分の少ないものの使用、または混炭にする。

以上、使用上のトラブルは石油コークスに含まれる水分、油分、揮発分、重金属分に起因するものが大部分である。石油コークスの油分および揮発分はその含有量が低いために着火温度、着火安定性を悪くしているが、前述のトラブルの発生面では抑制の方向に効いている。

（１０）石油コークスボイラの課題

石油コークスのボイラ燃料への使用は、①発熱量が高い、②灰分が少ない、などの利点がある一方、③揮発分が少なく燃焼性、着火性が悪い、④硫黄分、シリカ・アルミ分を多く含有する、などの問題がある。実績は未だ浅いので、今後石油コークスが燃料として安定した位置を占めるには下記の問題点の解決が残されている。

排ガス処理（NO_x、SO_x、煤塵など）

未燃分の低減方法

溶融灰の火炉内付着問題

従って、これらの問題を解決すると共に燃焼技術、取扱方法（運搬、貯蔵、粉砕など）の改善やボイラ構造・材質の見直しが必要となる。

これらの問題解決のための具体的な課題としては、

・石油コークスの灰分および未燃分の炉体への影響

・微粉化による燃焼効率におよぼす影響

・石油コークスの混焼率増加による燃焼効率の向上

混焼率の増大につれてNO_x濃度は増加するが，低混焼率（60%）以下ではNO_x濃度の増加は僅かである。

火炎温度、排ガスO_2がNO_x濃度へ及ぼす影響は大きい。

安定した着火、燃焼を得るために必要な助燃量は入熱比ベースで５～10%あれば十分である。

石油コークスの燃焼性は一般炭と比較して長所または短所を持っているが、供給面では国内生産量は少なく、その殆どをアメリカからの輸入に依存していること、また製品品質にバラツキがあるなど、供給および品質の両面における安定性に問題点を残している。

（参考文献）

1) 小川一太郎，荻尾　剛，吉田久良，小林和夫，炭素 No.107，147 (1981)
2) 槌谷正俊，中川雅直，炭素 No.104，9 (1981)

（参考資料）

1) 野下ら、ボイラ研究、No.249，p.39(1991)
2) 伊藤ら、東ソー研究報告、vol.36，p.101 (1992)
3) 西川ら、火力原子力発電、vol.42,(11)，p.1,503 (1986)
4) 池辺ら、石川島播磨技法、vol.25,(１)，p.35 (1985)
5) 青木ら、石川島播磨技法、vol.26,(３)，p.200 (1986)
6) 田部井ら、工業加熱、vol.20,(６)，p.51 (1983)
7) 出口ら、鉄と鋼、vol.74,(９)，p.1,742 (1988)
8) 出口ら、鉄と鋼、vol.73,(15)，p.1,972 (1987)
9) 石河ら、住友重機械技法、vol.36，No.107，p.71 (1988)
10) 西部輝夫、紙パルプ技術協会年次講演会要旨集、vol.1987，p.39 (1987)
11) 西部輝夫、紙パルプ技報協誌、vol.42，No.1，p.66 (1988)
12) 大目ら、三菱重工技報、vol.25，No.1，p.14 (1988)
13) 横田ら、省エネルギー、vol.36，No.12，p.43 (1984)
14) 大目ら、三菱重工技報、vol.22，No.3，p.425 (1985)
15) 竹嶋ら、産業機械、No.441，p.13 (1987)
16) 鳥羽ら、公害、vol.21，No.3，p.169 (1986)
17) 大西博明、加工技術、vol.22，No.8，p.526 (1987)
18) 川田ら、鉄と鋼、vol.73，No.4，p.84 (1987)
19) 青木ら、火力原子力発電、vol.37，No.10，p.1,059 (1986)
20) 細野ら、火力原子力発電、vol.37，No.10，p.1,117 (1986)
21) 高野ら、北海道立工業試験場報告、No.287，p.33 (1988)
22) 高堂ら、省エネルギー、 vol.39，No.6，p.57 (1987)

5．1．2　石油コークスの燃焼技術

石油コークスの燃焼法には、①微粉燃焼（微粉専焼方式、混焼方式）、②石油コークス/水スラリー燃焼方式、③流動床燃焼方式、④ガス化方式など大別して４つの方式が採用されている。

（1）微粉燃焼

石油コークス → 乾式微粉砕 → 気流搬送 → 微粉燃焼

石油コークスを微粉砕機によって微粉砕して表面積を大きし、一次空気と共に燃焼炉へ吹き込み、二次空気と混合して燃焼させるもので、同時に助燃剤を添加して燃焼性の改善を図っている。

石油コークスを微粉専焼する場合には、揮発分が少ないことが最も留意する事項であり特別の設計が必要である。

多くの場合、石油、ガスまたは石炭と共に燃焼させるが，ここでは、石油と混合して燃焼させる方式に絞って述べる。

石油と混合して燃焼させる方式には、予め混合させてから燃焼させる湿式燃焼方式と石油コークスと重油を別々にバーナへ供給する乾式燃焼方式がある。

湿式燃焼方式：粗粒の石油コークスと重油を予め混合し、湿式ミルで粉砕して、サービスタンクに貯蔵する。バーナへの供給はポンプで圧送する。この方式は設備費は安価であるが、石油コークスの混焼率はカロリー比率で石油コークス/重油＝ 46/54程度が限度で、燃料費のメリットは少ない。

乾式燃焼方式：設備費は湿式燃焼方式より高価であるが、石油コークスの混焼率は広い範囲で自由に選定が可能で、条件がよければカロリー比率で石油コークス/重油＝ 80/20 程度までできる燃料費の低減メリットは大きい。石油コークスを粉砕後バーナに供給する方式の違いによりインダイレクト方式、ダイレクト方式とセミダイレクト方式の３つがある。

インダイレクト方式：乾燥、粉砕した微粉の石油コークスを空気と分離して一旦サイロに貯蔵する。しかる後に定量計量器で切り出して空気と混合してバーナで燃焼させる。

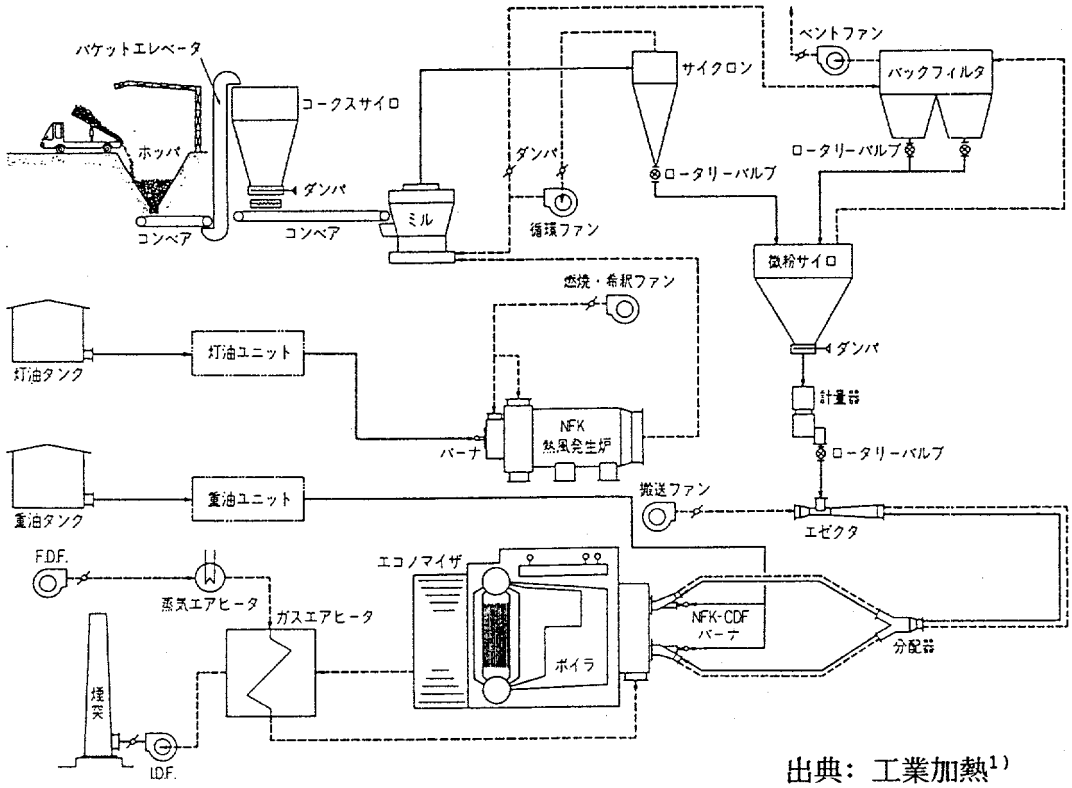
ダイレクト方式：予め計量された粗粒の石油コークスを乾燥、粉砕し、微粉の石油コークスを乾燥用空気と共に直接バーナに供給する燃焼システムである。

乾式燃焼のインダイレクト方式は、石油コークスと輸送空気の重量比（C/A）を広い範囲で選択でき、更に定量フィーダーと連動して各バーナゾーンごとの正確な制御ができるので、燃焼範囲が広く低負荷まで制御が可能である。　また、C/Aが大きく、制御性が優れていることから、NO_x の低減対策のが容易である。

図 5-13 に最も制御性が優れている乾式燃焼のインダイレクト方式のシステムを示す。

粗粒の石油コークスはホッパで受入れ、コンベアにより輸送、サイロに貯蔵する。サイロから振動フィーダで定量を切出し、ミルで乾燥、粉砕する。ミルは微粉サイロと連動して運転し、乾燥用熱源は低Ｓ燃料を使用して熱風発生炉より供給する。ミルで粒径 88 ミクロン残 10%以下、水分１%以下にしたコークスをミル上部のセパレータで分別し、サイクロンで空気とコークスを分離する。サイクロンを出た空気はバックフィルタを通過し、

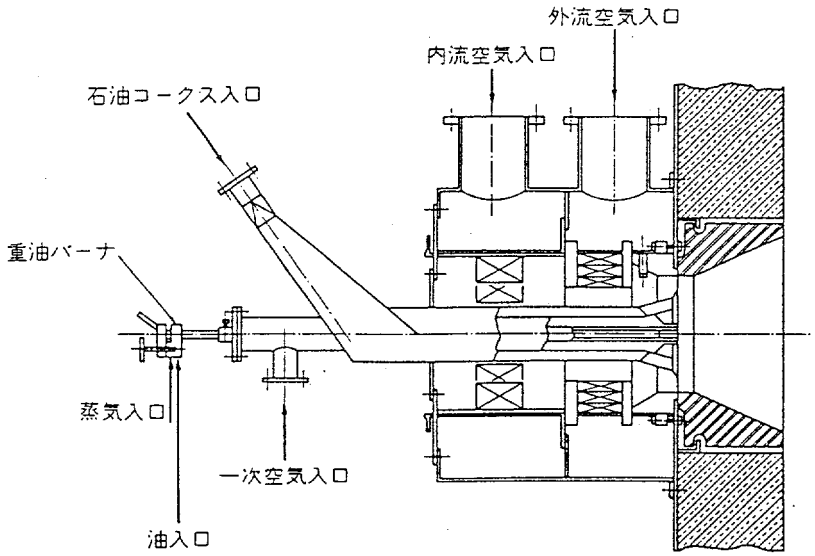
コークスを回収後に大気に放出する。また、空気の一部はミルへ循環する。乾燥した微粉コークスはサイロに貯蔵する。ボイラは予め重油やガスの専焼で起動し、石油コークス混焼への切り換えは石油コークスの定量計量器を運転開始して徐々に供給量を増加し、所定の混焼率に設定する。



出典：工業加熱[1)]

図５－１３　乾式燃焼のインダイレクト方式のシステム

次に、乾式燃焼のインダイレクト方式に使用される混焼バーナ（ＮＦＣ－ＣＤＦ型）を図 5-14 に示す。



出典：工業加熱[1)]

図５－１４　乾式燃焼のインダイレクト方式に使用される混焼バーナ

既設の重油ボイラを比較的小額の投資額で石油コークスを燃焼させる設備に改造して実施している例が多い。その2社の実例を図 5-15（A社）および図 5-16（B社）に示す。

なお、2社のボイラ概要、コークス銘柄、混焼比率および設備改造範囲は表 5-4 に示す通りである。

表5－4　ボイラ概要、コークス銘柄、混焼比率および設備改造範囲[2)]

	A　社	B　社
既設ボイラ概要		
ボイラ規格	自家発電用	自家発電用
使用燃料	C重油専焼	C重油
ボイラ形式	2胴水管 自然還流	強制還流式
コークス銘柄	テキサコ シェブロン チャップリン	テキサコ モービル
混焼比率	コークス 95% C重油　5%	コークス 85% C重油　15%
設備改造範囲		
コークス受入設備増設	○	○
コークス移送設備増設	○	○
コークス粉砕設備増設	○	○
ボイラ燃焼設備改造	直接燃焼方式	間接燃焼方式
ボイラ本体煤吹装置増設	○	○
ボイラ本体加熱蒸気管改造	○	○
ボイラ排ガス処理装置増設		○
排ガス処理装置増設	○	

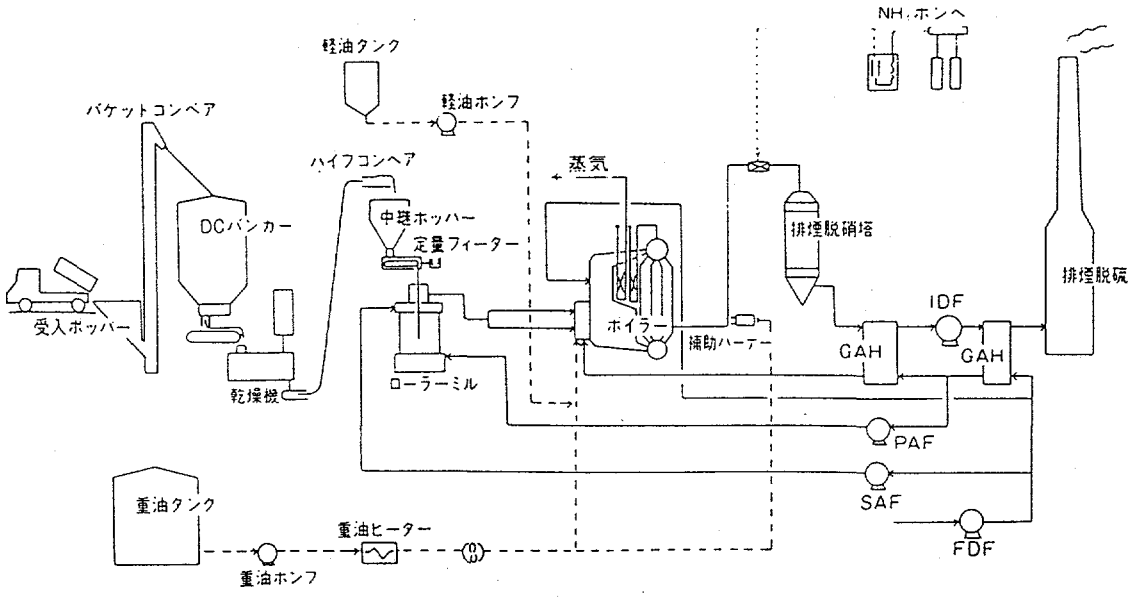


図5－15　A社の混焼設備フロー[2)]

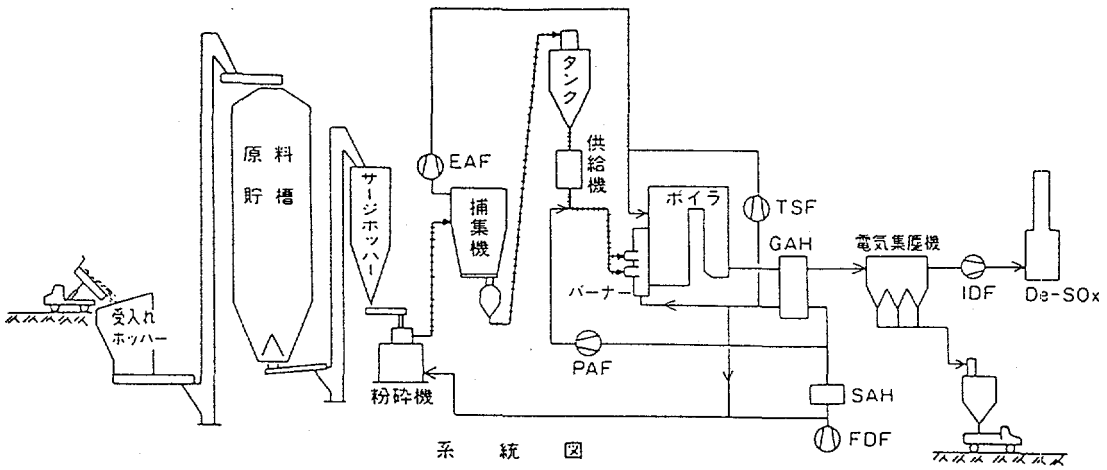


図５－１６　B社の混焼設備フロー[2)]

２社とも、炉内加熱部に溶融灰が付着して長期連続運転が困難になるトラブルが発生している。

石油コークス燃焼の留意点

・既設ボイラの加熱蒸気管および降水管の配列が碁盤目配列であること。
・予備ボイラを必ず保有すること。
・連続可能運転期間を３ケ月とし、清掃期間を５日間程度見込むこと。
・混焼比率はコークス 70%、重油 30%で計画し、設備能力に余裕を持たせること。
・粉砕機は性能のよいものを選択すること。

製油所内における実用例：

・ Process Fire Heater

石油コークスを直接使用する Process Fire Heater が Getty Oil の Delaware 製油所で初めて使用された(1954 年)。重油：石油コークスが 50 : 50

・コジェネレーション　coke-burning steam genaration ：

微粉燃焼の課題

微粉燃焼は微粉の粒径を細かくすることにより燃焼効率を上げることができる。

従来は 200メッシュ篩の通過が 70～80%（平均粒径 40μm 程度）であるが、これを 90%(平均粒径 25μm 程度）まで細かくする（高微粉化）こと、さらには平均粒径を 10μm 程度以下にする（超微粉化）ことが研究開発されている。これら微粉の超微粉化は空気過剰率を下げることができ、ボイラ効率の向上と火炉を小さくできる効果が期待できる。

また、微粉燃焼の効率を上げる方策として、微粉砕機に内蔵されている分級器の性能アップが課題となている。これは微粉の燃焼効率が微粉の平均粒径と共に粗粒（例えば 0.1～0.15mm）の量にも大きく影響されるためである。

（2）スラリー燃焼（石油コークス・水）

固体であるためにハンドリングが困難な石炭などは、水や重油を混合したスラリー燃料として利用されている。石油コークスのは揮発分が低く燃焼性に劣るので、水とのスラリーの燃焼の場合は適当な助燃剤または燃焼触媒を添加する必要がある。

重油とのスラリーに関しては湿式燃焼方式の項で既に記述したので、ここでは水とのスラリーに絞って述べる。

3㎜以下に粉砕した石油コークスに水を 25～30%添加し、分散剤、ＰＨ調整剤および安定化剤と共にボールミルに入れ、粉砕物の粒度が 150μm 以下約 98%となるように湿式粉砕し、スラリーを調整する。

スラリーの貯蔵安定性は２ケ月間分離せず、流動性が 1000mP・s 以下が目安とされている。スラリー性状および各種添加剤の調合割合は下記の通りである。

（a）スラリー性状

スラリー		濃度 wt% 73.2 ～ 75.4 粘度 cp 570 ～ 1020 粒度 150μm ↓ 96.3 ～ 99.6 ＰＨ 10.8 ～ 13.4
分散剤	種類 添加量	ポリオレフィン系　ポリアクリレート系 0.3%程度
ＰＨ調整剤	種類 濃度	ＮａＯＨ 0.05～0.1 %
安定化剤	添加率	0.1～0.2 %

（文献）矢野恭治，日本エネルギー学会講演要旨,1994 年 11 月 16 日

（b）燃焼性評価の試験結果

燃焼触媒を添加した石油コークス・水系のスラリーの燃焼試験を小型ボイラで実施した結果を図 5-17 に示す。触媒添加率 50ppm でもやや効果が認められるが、200ppm で効果が顕著である。試験したＢ、Ｃ、Ｅの３種の燃焼触媒の中でＥ触媒の効果が最も大きい。

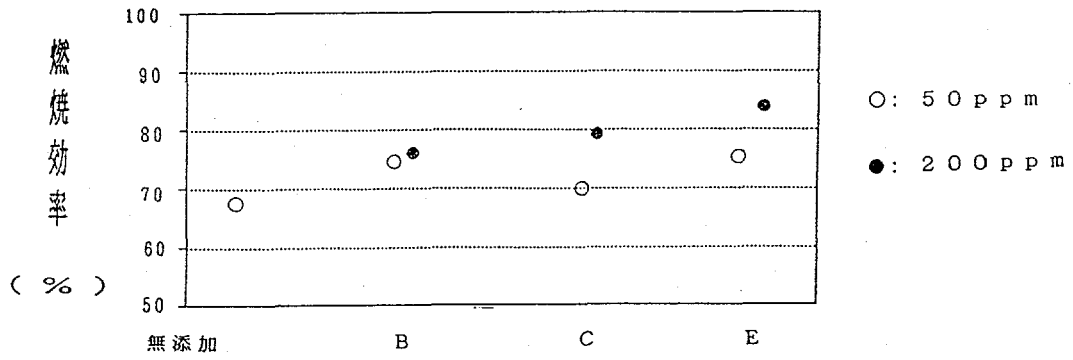
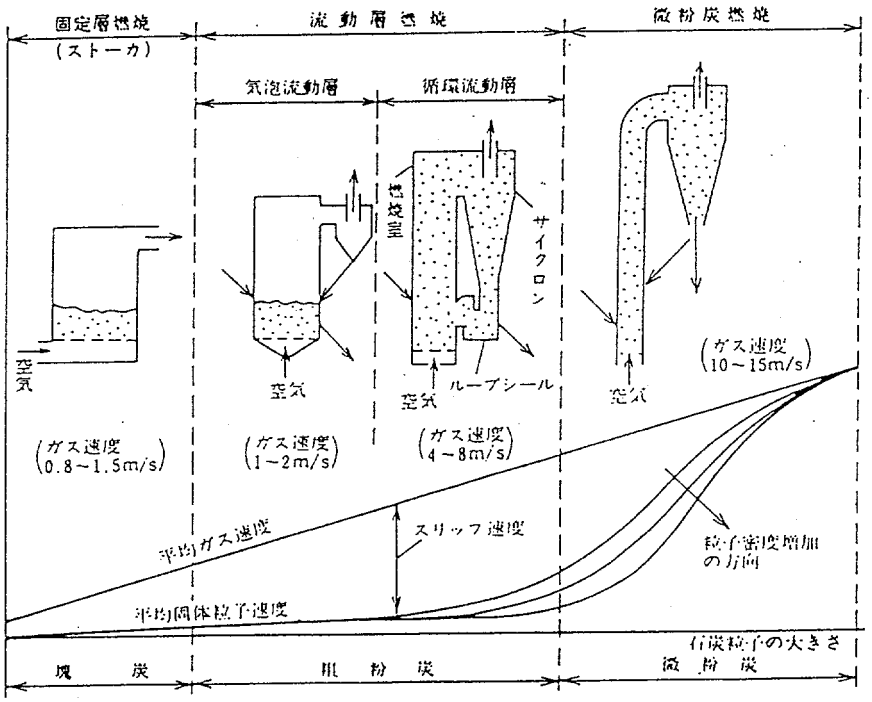


図５－１７　小型ボイラでの石油コークス・水系のスラリー燃焼試験[3)]

（3）流動床燃焼

流動床燃焼技術を適用した流動床ボイラは、その燃焼が常圧下で行われるか加圧下で行われるかるかによって、常圧流動床ボイラと加圧流動床ボイラに大別され、また流動床がバブリング（気泡）流動床か循環流動床かによっても分類される。

図 5-18 に各流動床の燃焼方式の比較を示す。左側のストーカ（固定層）燃焼では運ばれた固体燃料がそのまま殆ど運動せずに燃焼し、右側の微粉炭燃焼では粉砕機によって微粉化された固体燃料が燃焼ガスとほぼ同速度で運動しながら燃焼する。流動床燃焼はこの中間に位置付けられる。ストーカ燃焼に近い側の領域がバブリング流動床で、更に高速領域を応用したのが循環流動床ボイラである。



出典：日本鉄鋼協会[4)]

図５－１８　各流動床の燃焼方式の比較

近年脚光を浴びている高効率発電システムはバブリング型スーパーチャージド方式の加圧流動床燃焼発電（ＰＦＢＣ）である。ＰＦＢＣで使用されている加圧流動床ボイラでは、原料炭は石灰石（脱硫剤）と共に圧力容器（６～20気圧）内のボイラに投入され、加圧下で流動層状態で燃焼（約 850℃）され、同時に炉内脱硫（脱硫率 90%程度）が行われる。燃焼室内の伝導管により蒸気は加熱され高温高圧になる。常圧流動床ボイラは一般的に多炭種適用性（低品位炭も使用可能）が特徴である。加圧流動床ボイラは更に複合発電による発電効率の向上、加圧によるコンパクト化、敷地面積の縮小化などが可能となる。しかし、加圧流動床ボイラは大規模な圧力容器、外部とのシール機能など解決しなければならない技術的課題が多い。

流動床ボイラには特徴を整理すると下記の通りである。

・低品位または難燃焼性燃料まで幅広い燃料適合性を有する。

・粗粒子の使用が可能なので粉砕コストが低減できる。さらに、塊状のままで使用できるものも現れてきている。

・石灰石を投入することで炉内脱硫ができ排ガス中のSO_xを軽減できる。
（炉出口排ガス中のSO_xを約 100ppm 以下にすることが可能）

・燃焼温度を約 850℃位と比較的低温のためNO_xの発生が抑制される。
（炉出口排ガス中のNO_xを約 100ppm 以下にすることが可能）

・低温燃焼のために灰の溶融によるクリンカートラブルが少ない。

さらに、循環流動床ボイラは次のうような特徴を持っている。

・粒子循環により長い滞留時間がとれることから高い燃焼効率が得られる。

・燃焼室の中段から二次空気を吹き込む二段燃焼法の採用とチャーによる還元反応で低NO_x燃焼が可能となる。

・バブリング流動床ボイラで必要な未燃粒子再燃焼システムを必要としない。

・循環量を変動させることでボイラの負荷変動に対応できる。

上記の特徴のうち負荷変動、燃料種類、粉化要否などのフレキシビリティには形式（メーカー）によって大きな差がある。

流動床ボイラでは炉内へ直接石灰石を投入して下記の反応で脱硫を行う。

$$CaCO_3 \Leftrightarrow CaO + CO_2 \qquad \text{分解反応}$$

$$CaO + SO_2 + 1/2\,O_2 \Leftrightarrow CaSO_4 \qquad \text{脱硫反応}$$

炉温が低いと分解反応が起こりにくく、炉温が高くなると$CaSO_4$の解離が生じ、適正な温度範囲が存在する。

流動床ボイラにおける脱硫率はバブリング流動床ボイラに比べて循環流動床ボイラの方が石灰石の反応効率が高く、低いモル比で高い脱硫率が得られる。また、石灰石は石油コークスを燃焼させる場合にNO_xの生成を抑制する働きを持つ。脱硫率におよぼす二次空気率の影響は認められないが、NO_x排出濃度は二次空気率の増加に伴って減少する。燃焼温度が低いのでNO_xの殆どが燃料中のNからのNO_xであるが、二段燃焼の採用により低下させることも可能である。以上のように循環流動床ボイラはバブリング流動床ボイラに比べて公害対策、省エネルギーの面で有利である。

常圧循環流動床ボイラは既に多数の実績があり、簡便な負荷制御操作、迅速な負荷対応性、低公害性などの特徴を発揮しているが、それと同じ効果を加圧下で行わせるために現在常圧循環流動床ボイラの開発が進められている。加圧型では酸素分圧の増加によって燃焼速度が増加して炉内の流動床の単位容量熱負荷が高くなり、燃焼速度の増加と相まって局所加熱が生じ易くなる。この炉内の局部加熱の防止や負荷制御性の向上などに関して検討が進められている。

石油コークスは燃料として多くの長所はあるが、その反面、着火性、高硫黄分、高バナジウム分などの短所がある。循環流動床ボイラはこれら短所余り問題としない。石油コークスを循環流動床燃焼と微粉燃焼する場合を比較すると下記のように、石油コークスは循環流動床燃焼に適した燃料と言える。

項　　目	循環流動床燃焼	微粉燃焼
燃料前処理	乾燥、微粉砕等の前処理は不要（メーカー形式により、差あり）	乾燥、微粉砕機での粉砕が必要
着火保炎安定性	ベットの熱容量が大きいために着火と燃焼は安定している	揮発分が少ないので着火保炎は不安定で通常重油の助燃が必要
燃焼効率	燃料比が高いため未燃分が多い	燃料比が高いため未燃分が多い
高温腐食対策	特別なたいさく不要	腐食防止のため主蒸気温度を低めにする必要ありプラント効率が若干低くなる
脱硫性能	炉内脱硫が可能であるが石灰石の利用率は低い	専用の脱硫装置が必要であるが石灰石の利用効率は高い
負荷応答性	微粉燃焼より応答は遅い	循環流動床燃焼より速い
低NO_x性能	低NO_x燃焼が可能	NO_x規制が厳しい場合は脱硝設備が必要
煤塵発生量	バックフィルターまたはＥＰにて対応	ＥＰにて対応
灰その他排出物	脱硫石膏および未反応石灰と燃焼灰の混合物が大量に排出する	燃焼灰および脱硫副生物が別々に排出する

（ａ）国内における流動床ボイラの動向

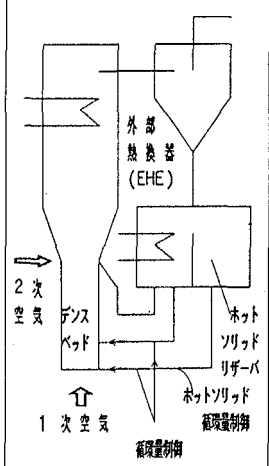
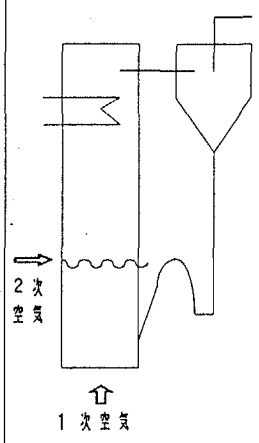
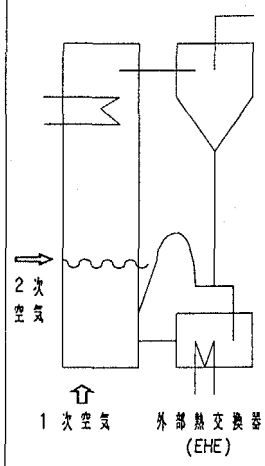
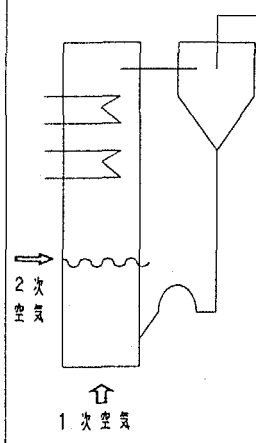
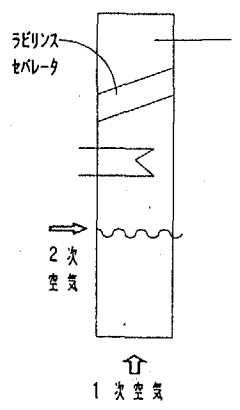
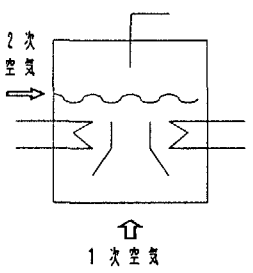
国内のボイラは石油専焼ボイラを改造して重油・石炭と石油コークス混焼にした例が多いが、最近の新設ボイラは石炭を主体とした多品種の燃料が使用可能な流動床ボイラが注目されている。1996 年１月現在での実績は 24基（建設中３基を含む）である。

循環流動床ボイラには種々の形式がその多くは欧米で開発されているが、国内のメーカーはそれぞれ海外エンジニアリング会社と技術提携を結んでいる。それらの提携関係は次の通りである。

社　　名	提　携　先	提携年	商　品　名	実　績
三井造船	バッテル研究所(米国)	1984年	三井造船循環流動床ボイラ	17基
フォスターウイラ・バイロパワ	フォスターウイラ・エネジー(米国)	1986年	バイロパワー循環流動床ボイラ	118基
三菱重工業	ルルギ（ドイツ）	1986年	三菱ルルギ循環流動床ボイラ	48基
新日本製鉄	タンベラパワー(米国)	1987年	NSC循環流動床ボイラ	20基
石川島播磨重工業	フォスターウイラ(米国)		IHIーフォスター循環流動床ボイラ	12基
川崎重工業	ルルギ・レチェズバブコック(ドイツ)	1988年	サーコフルイド	11基
NKK	シュタインミラー(ドイツ)	1990年	内部循環型流動床ボイラ	3基
日立造船	シュタインミラー(ドイツ)	1990年	高髙張型循環型流動床ボイラ	3基
荏原製作所	独自開発	－	内部循環流動床ボイラ	2基
タクマ	Generator(スウェーデン)	1992年	－	16基
日本製鋼所	Combution Power Co.	1994年	FI CIRC TM	14基

各社の技術内容は、表 5-5 に示すように、運転面、安全面、メンテナンス面においてそれぞれ特徴を出しているが、三井造船のもの以外はすべて炉内負圧運転は不可能となっている。

表 5-5　流動層ボイラ型式の比較

比　較　項　目	三井造船/ ＭＳＢＦ	アルストローム・パイロパワ （新日鉄/TANPELLA も同型式）	三菱重工 （ＩＨＩINTREX付も同型式）	川崎重工	ＮＫＫ，日立造船	荏原製作所
1．技術提携先/ 提携年	BATTELE-RSC（アメリカ） 1984 年	新日鉄:TANPELLA(フィンランド) 1987 年	三菱重工:LURGI（ドイツ） 1986 年 IHI:FOSTER WHEELER(アメリカ)	DEUTSCHE BABCOCK（ドイツ） 1988 年	STEINMULLER(ドイツ) 1990 年	—
2．基本システム構成						
3．特　　徴	基本的に燃焼と伝熱の機能を分離したシステムで、幅広い運転条件の変化に、自動または容易な操作で対応可能。また、唯一炉内負荷運転を採用し安全性およびメンテナンス性を優先している。	ＥＨＥを持たない循環流動層ボイラでシンプルな構成としている。	ＥＨＥを設けた循環流動層ボイラでベットは濃度が高い。	バブリング型と循環型の特徴を合わせ持つ中間タイプで、コンバスタ下部はバブリングベッドで、上部対流部で燃焼ガスは冷却され、サイクロンでのガス濃度は低い。	ホットサイクロンの代わりにラビリンスセパレータを採用し、内部循環を主体としたシンプルな構成としている。	型式分類では、バブリング型に属するが、ベッド内に仕切りを設け、内部循環を起こさせて、バブリング型の欠点も補っている。 小型スラッジ燃焼用に開発されているため、自家発用ボイラとしての実績、性能等は未確認である。

（b）海外における流動床ボイラの動向

（イ）Foster Wheeler 社

Foster Wheeler 社は石油コークスを燃料とする流動床燃焼ボイラの商業プラントを1983年に稼働させた（100,000lb/h)。このボイラは低揮発分（12%以下）、高硫黄分（8%）の石油コークスを燃料として使用し、他の燃料は使用しない。既に同ボイラを 60 基以上建設している。

高バナジュウム・コークスを使用する場合には下記の対策が採用されている。

・金属温度をバナジュウム化合物の融点以下に維持する。

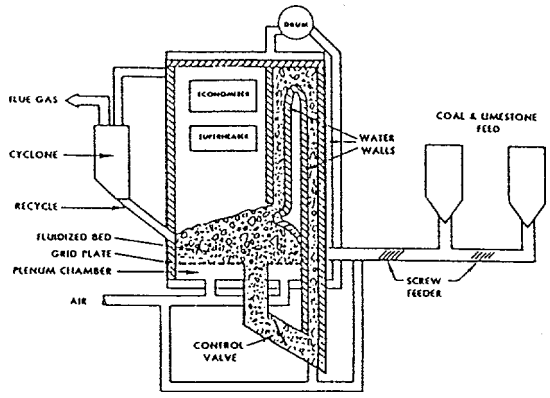
・フライアッシュの過剰炭素は高融点のバナジュウム酸化物（V_2O_3, V_3O_4)の生成を助長させるので、その付着防止。

・ナトリウムの低含有量のコークスを使用する(低融点のSodium Vanadyl Vanadate の生成を抑制させる）。

最近では、Circulating Fluidized Bed Boiler（NO_x, CO control）にも適用されている。

（ロ）Stone & Webster 社

Stone & Webster 社は Babcok Power Limited および Foster Wheeler Boiler Corp.とライセンス契約し、50,000 から 100,000lb/h ボイラ設備として販売している。



出典: Heavy Crude and Tar Sand [5)]

図5－19　Stone & Webster 社の流動床ボイラ

Stone & Webster 社の流動床ボイラの特徴[1)]

・全ての負荷の範囲で高炭素効率が得られる。

・全ての負荷で少量の石灰石の添加で硫黄分の捕捉率が高い。

・NO_x の排出量が少ない。

・出力の調整が迅速で制御し易い。

・スタートアップが迅速に行える。

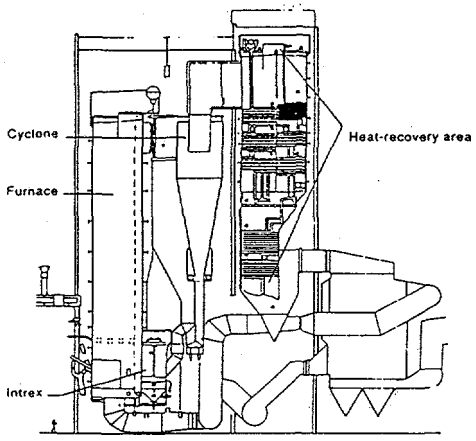
・コークスや石灰石の投入システムがシンプルである。

・小型である。

(ハ) Nelson Industrial Corp. (Nisco)

Nisco 社は Citgo Petroleum Corp., Conoco Inc., Gulf States Utilities および Vista Chemical Co. の4社のジョイントベンチャーである。

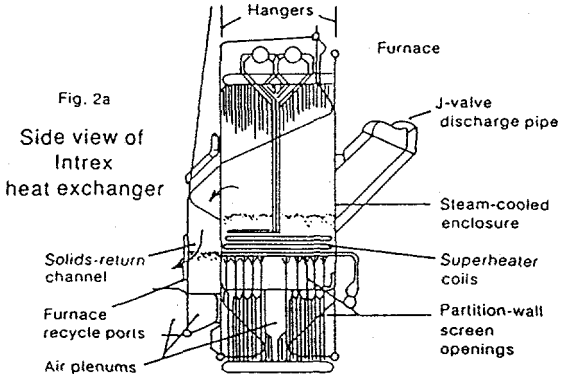
Nisco 社の流動床コジェネレーションプラントは、図 5-20 に示すように、サイクロンと炉の中間にある Intrex システムに特徴がある。



出典: Oil and Gas J.[6)]

図5－20　Nisco 社の流動床コジェネレーションプラント

Intrex システムは、図 5-21 に示すように、小さな炉の底に加熱コイルを付けただけの簡単な構造であるが、サイクロンの底部から排出される未燃コークスをスムースに加熱炉の方へ移動させ、再加熱部の熱効率を向上させる。サイクロンから出た排出ガスの回収熱でコークスを再加熱するのには不十分であり、 Intrex 熱交換器で未燃コークスから回収した熱を使用することによって、再加熱に必要な熱が補給される。



出典: Oil and Gas J.[6)]

図5－21　Intrexシステム

Nisco 社の流動床コジェネレーションプラントの性能

蒸気温度制御範囲	70～100 % MCR
最小安定負荷（補助燃料なし）	40 % MCR
炉温（通常）	1,600° F

スタック温度	200°F	
過剰空気率	25 %	
排出ガス		
SO_2(除去率)	90 %	
CO	0.06	lb/10^6 BTU
NO_x	0.60	lb/10^6 BTU
粒子	0.03	lb/10^6 BTU
VOC	0.008	lb/10^6 BTU

加熱炉にフィードするコークスサイズは 0.25 インチで、炉の低部から投入され、熱交換器は約 200μの粒子径で、流速 0.5～1.5ft/s の低速で運転されるためにチューブの磨耗はない。

Nisco 社の流動床コジェネレーションプラントの特徴[2)]

・磨耗に対して抵抗性がある。
・運転開始および停止が迅速である。
・熱移動が最小限である。
・主スチームおよび再加熱スチームの制御が簡単である。
・高温機械設備を少なくできる。
・熱回収に最適である。
・メンテナンスコストが安い。
・再加熱スチームを効果的に利用できる。
・低揮発分、高硫黄分の燃料を効果的に環境面でも問題なく使用でき、設備の信頼性がある。

(ニ) Ahlstrom Pyropower 社

循環式流動床ボイラに関する研究を 1981 年に始め 1982 年半ばに試験運転をスタートさせた。商業的実績としては、1992 年に California Portland Cement Co.(100 %石油コークス)、韓国の Kuk Dong Oil (100%石油コークス) などがある。

Ahlstrom Pyropower 社の循環式流動床燃焼技術の特徴

・燃焼性に優れている。
・燃焼効率が高い。
・排ガスがクリーンで特別な清浄化設備を要しない。
・低融点バナジュウム化合物の影響を受け難い。
・広範囲の燃料が使用可能である。

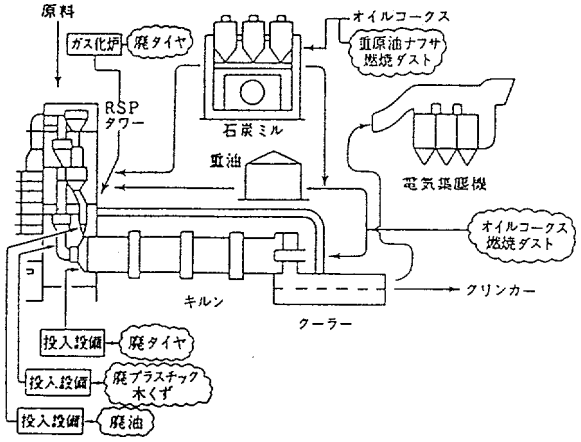
(c) 今後の流動床ボイラの動向

わが国の流動床ボイラによる発電は、従来の微粉炭火力が中心となっている現在の姿が 2000 年頃まで続き、それ以降は加圧流動床燃焼が石炭ガス化複合発電と共に主流にとなると考えられる。2010 年頃より更に高効率の石炭ガス化複合発電が開発され、加圧流動床燃焼を越す可能性があるとの見方がある。

（4）セメントキルン燃焼

第２次石油危機以降、セメント焼成炉を中心に各種のキルンにおいて石油コークスが急激に利用されるようになった。セメント焼成用のＮＳＰ(New Suspension Preheater)キルンでは 15～30%、ＳＰ(Suspension Preheater)キルンでは 60～70%の石油コークスが使用されている。

セメントの製造工程において最も燃料を消費する焼成工程は、図 5-22 に示すように、各種の燃料が使用されているが、石油コークスは約 10%である。



出典：ペトロテック

図５－２２　セメントの焼成工程

焼成工程で使用される燃料は、焼成ゾーンと予熱ゾーンに分かれ、焼成ゾーンは高温を要するために化石燃料と同等以上の品質のものを必要とする。一方予熱ゾーンでは熱負荷は大きいが、温度は比較的低いために燃焼速度の遅いもの、低発熱量のものが使用される。

その他キルン燃料として次の性状が要求される。

・迅速に燃焼し、火炎が小さいこと。

・発熱量が 29,295KJ/kg以上のこと。

・灰分が 30%以下で、灰分中のFe_2O_3 の量が５%以下であること。

セメント協会と石炭利用総合センターは共同で従来のロータリキルンと全く異なる流動床セメント焼成技術の開発を行っている。この焼成技術は噴流床造粒炉と流動床焼成炉の２炉で構成され、冷却工程を流動床クーラと移動床クーラを用いて熱回収の改善を図っている。20t/d のパイロットプラントを使用して 1989 年６月より試験研究を開始し、その試験成果を受けて 1994 年から大型パイロットプラントの建設を開始している。

なお、ガス化方式による燃焼技術に関しては、次章の５．２で述べる。

(参考文献)

1) 田部井　俊明ら，工業加熱，Vol.20，No.6，51 (1983)

2) 大西博明，加工技術，Vol.22，No.8，50 (1989)

3) 矢野恭治，エネルギー学会講演要旨，11月16日(1994)

4) 「最近の実用燃焼技術」日本鉄鋼協会　共同研究会　熱経済技術部会(1993)

5) A. R. Johnson, et al.,　Heavy Crude and Tar Sand, 1238-1242

6) Kenneth W. Richardson,　Oil & Gas J.　Apr. 5,　P.38-42 (1993)

(参考資料)

1) A.R. Johnson et al., Heavy Crude and Tar Sand　P1238-1242

2) Kenneth W. Richardson,　Oil & Gas J.　Apr. 5,　P.38-42 (1993)

5．1．3　酸素富化燃焼

酸素を加えて酸素濃度を高めた空気（酸素富化空気）を燃焼空気として利用する燃焼法が酸素富化燃焼である。

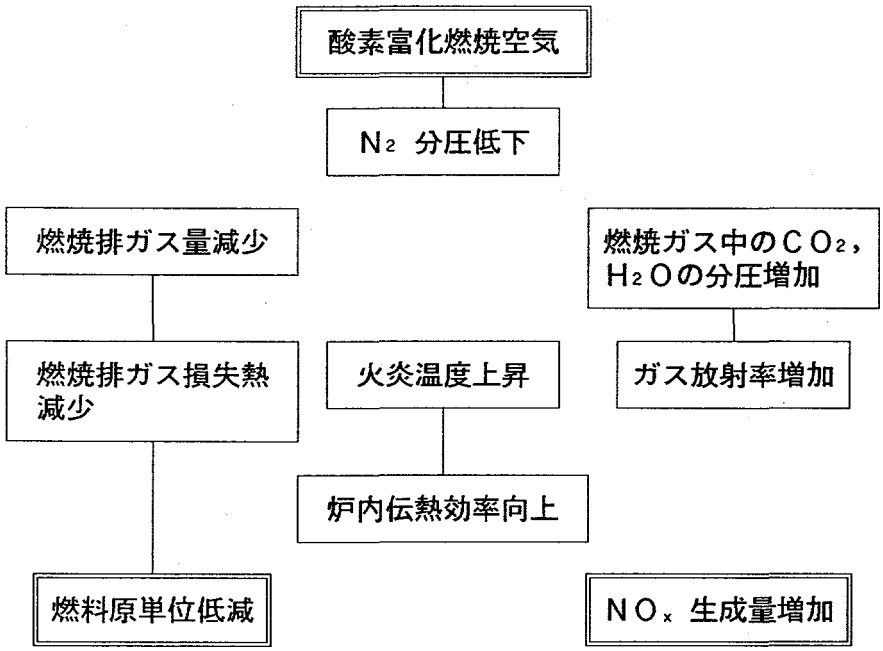
酸素富化燃焼は燃焼特性の改善と伝熱効果の向上を図る有効な手段として利用され、その効果としては、①窒素分圧減少による燃焼排ガス量の減少、②CO_2，H_2Oの増加によるガス放射率の増大、③排ガス量の減少による火炎温度の上昇、④燃焼速度の増大、⑤着火性の向上、などが挙げられる。

これにより、燃料のカロリーアップによる熱効率向上と同等の効果があり、低カロリーガスの有効利用も可能になる。また、火炎温度が高いことから急速加熱にも適用できる。

しかし、酸素富化燃焼は火炎温度が高いために多量のNO_xが生成するために、一般の加熱炉では酸素の上限値の規制を設けることが必要となる。酸素富化燃焼の実施に当たっては、低NO_x燃焼技術の開発が必要である。

（1）酸素富化燃焼の特徴

酸素富化燃焼を行った場合の特徴を整理すると、図 5-23 に示す通りである。

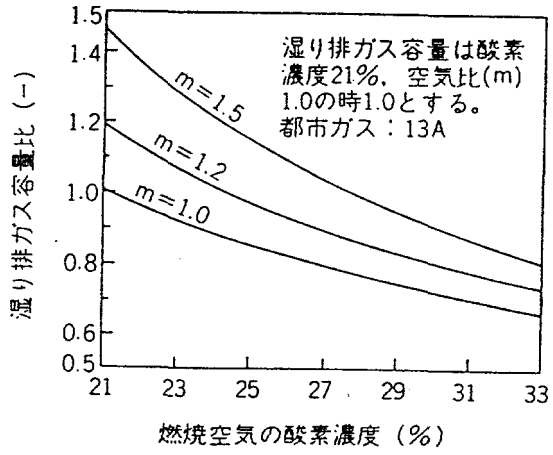


出典：日本鉄鋼協会[1)]

図５－２３　酸素富化燃焼の特徴

（a）燃焼排ガス量の減少

図 5-24 に酸素富化燃焼における酸素富化空気中の酸素濃度と燃焼排ガス量の関係を示す。なお、湿り排ガス量は、酸素濃度 21%、空気比 1.0 のときのを 1.0 とする。



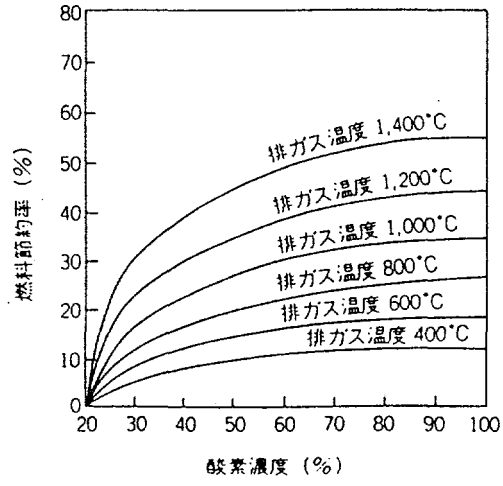
出典：工業加熱[2)]

図５－２４　酸素濃度と燃焼排ガス容量比

通常の空気で、空気比 1.5 で燃焼していたものを、酸素濃度 30%の富化空気で、同じ空気比 1.5 で燃焼すると約 37%排ガス量が減少し、更に空気比 1.2 にすれば約 44%、空気比を 1.0 にできたとすると、約 50%も排ガスが減少することになる。また、N_2 がが減少することは、燃焼ガス中の輻射性ガスであるCO_2，H_2Oの分圧が増すためにガスの輝炎輻射が増加する。

（b）排ガス熱損失の減少

図 5-25 は通常の空気燃焼を酸素富化燃焼に変えたときの酸素富化空気中の酸素濃度に対応する燃料節約率を示したもので、排ガス温度が高いものほど燃料節約率は高くなる。



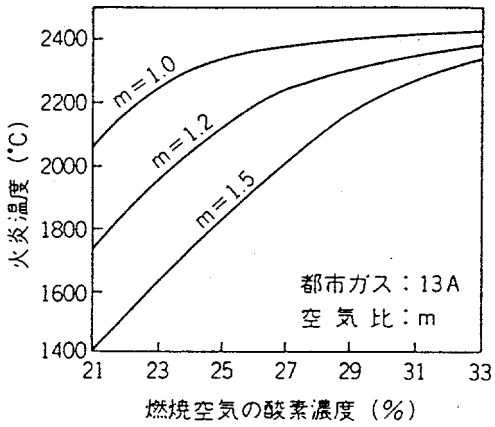
出典：工業加熱[2)]

図５－２５　燃焼用空気の酸素濃度と燃焼節約率

（c）火炎温度の上昇

図 5-26 にＬＰＧにおける燃焼空気中の酸素濃度と断熱火炎温度の関係を示す。

理論断熱燃焼ガス（火炎）温度は酸素濃度 28%付近までは急激に上昇するが、30%を越えると、その上昇曲線は緩やかになり、火炎温度上昇の効果は薄れる。高温火炎を得る目的の酸素富化燃焼では、純酸素のような高濃度は必要なく、25～30%程度で十分であり、また経済的であるといえる。

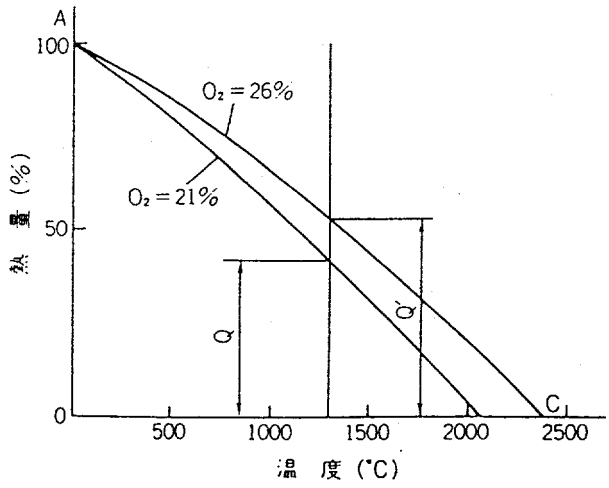


出典：工業加熱[2)]

図５－２６　酸素富化燃焼の理論断熱燃焼ガス（火炎）温度

（d）利用可能熱量の増加

酸素富化燃焼による火炎温度の上昇は火炎と被加熱物との温度差を広げ、その分利用できる熱量を増すことになる。図 5-27 は通常の空気（21%）と、酸素富化空気（26%）での燃焼における被加熱物温度に対する利用可能な熱量を示したものである。



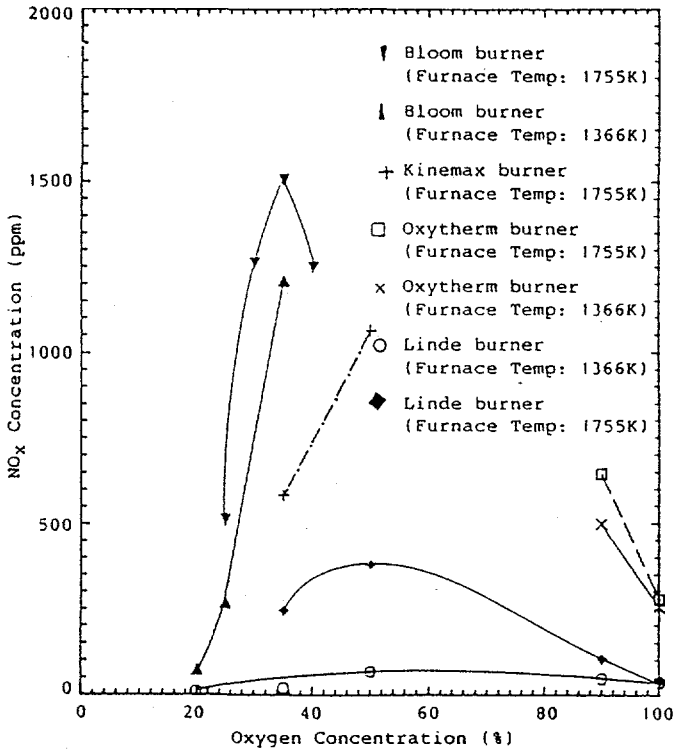
出典：工業加熱[2)]

図５－２７　利用可能熱量図

図 5-27 は、通常の空気燃焼で利用できる熱量Qに対して、26%の酸素富化燃焼ではQ'へと拡大し、利用可能熱量の増大率（Q'－Q）/ Qは加熱温度の高いものほど大きくなり、省エネルギー効果も大きくなる。

（e）NO_x の発生

酸素富化燃焼では、酸素富化空気の酸素濃度が増すにつれて火炎温度が急激に上昇するから、燃料中に窒素が含まれない燃料でもNO_x が著しく増加する。　生成するNO_x 量は、酸素濃度 28%付近で通常の空気燃焼の場合より 3～4 倍、ピークに達する濃度 60%付近では通常の 10 倍程度にまで増加し、以後 80%付近より減少に転じ、酸素濃度 100%の純酸素では 0 となる。NO_x の発生はバーナーのタイプによっも異なる。図 5-28 に天然ガスを燃料に使用した場合の例を示す。



出典：Applied Energy Research Conference[3)]

図５－２８　酸素濃度変化による排ガス中のNO_x 濃度変化

図 5-28 に示すように排ガス中のNO_x 濃度が上昇するので、酸素富化燃焼ではNO_x 抑制対策が課題となる。

（2）酸素製造技術

酸素富化燃焼では、如何に安価な酸素を利用することができるかが経済性を大きく左右する。現在、工業的に採用されている酸素製造方法の大部分は深冷法である。その他低純度の酸素製造法としては、吸着を利用したＰＳＡ法やシリコン膜等を利用した膜法が開発されている。

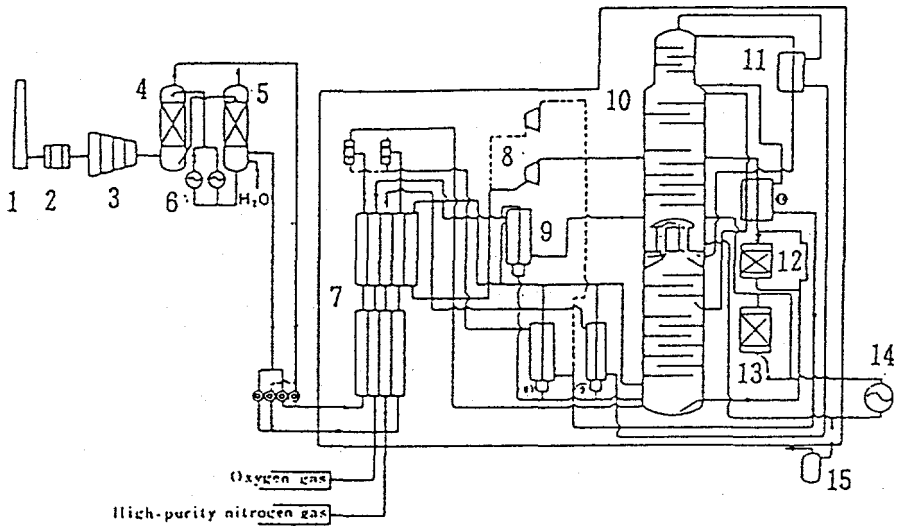
（a）深冷法

大気温度、大気圧のガスを所定の圧力まで圧縮し、更に冷却することにより液化し、分離する方法である。用途別に、高純度用と低純度用に分けられるが、普通各用途別のうちで要求される最も高い純度に合わせて運転するので、大部分は高純度用となっている。

図 5-29 に全低圧式空気分離装置の概要を示す。

（b）ＰＳＡ法 (Pressure Swing Adsorption:　圧力変動法)

空気を高い圧力で吸着塔を通過させ、吸着されにくいガス(酸素) を製品として取り出す。次に吸着塔内を低圧にすることによって吸着されやすいガス(窒素) を脱着排出させる。



1.Air inlet　2.Air filter　3.Air compressor　4.Spray cooler
5.Evaporation cooler　6.Water pump　7.Reversing heat exchanger
8.Expansion turgine　9.Liquefier　10.Rectifying column
11.Reflux cooler　12.Acetylene absorber　13.Circulating absorber
14.Liquid oxygen circulating pump　15.Evaporator

出典：日本鉄鋼協会[1)]

図５－２９　全低圧式空気分離装置の概要

（c）膜法

膜法は非孔性の膜を使用して、膜の一方にガス混合物を接触吸引させると、そのなかの特定ガス成分が膜の内側に選択的に透過し、ガス混合物とは異なった気体が得られることを利用したものである。使用する膜の素材から、高温で酸素を利用する無機膜によるものと、低温で利用する有機膜があるが、実用化または開発中のものを大別すると次の３つに分けられる。

①高分子膜（燃焼用酸素富化、医療用酸素富化）
②固体電解質膜（燃料電池、酸素ポンプ、反応用）
③キャリヤー膜（高選択性）

上記の①の酸素分離高分子膜は薄膜化や中空糸化など製造が容易であることや膜材が比較的安価であるので、酸素富化に多く用いられている。

膜により得られる気体の量Ｑは次の式で求められる。

$$Q = P_i (P_1 - P_2) \cdot At / l$$

Q ： ガスの透過量 (cc)　　A ： 膜面積 (cm^2)
P_i ： ガス透過係数 (cc.cm/cm^2.s.cmHg)　　t ： 時間 (s)
P_1 ： 膜入側の圧力 (cmHg)　　l ： 膜厚 (cm)
P_2 ： 膜出側の圧力 (cmHg)

・各製造法の特徴

酸素製造方法に関して上記に3方式の技術を示したが、それらの特徴を纏め表 5-6 に示す。

表５－６　各酸素製造方式の比較

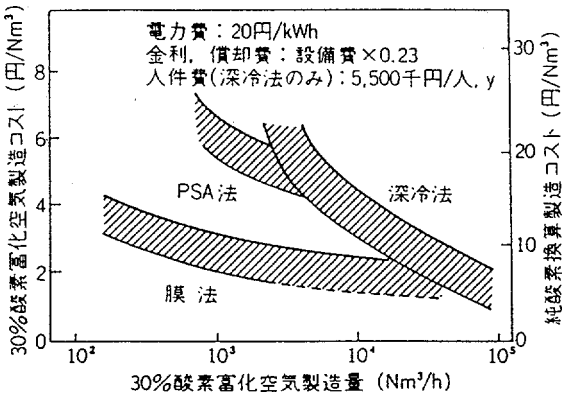
	利　　点	欠　　点	用　　途
深　冷　法	大型大容量 高純度可能 液体、ガス生産可 Ar, N_2, Kr, Xr 併産可能	高圧ガス対象 設備費大	溶接　溶断 製鉄 石油化学 石炭ガス化学 石炭液化
ＰＳＡ　法	高圧ガス対象外 無人運転可能 小型化可能 運転スタート容易	高純度　難 大容量不可能 吸着剤寿命未知 電力コスト大 貯蔵不可	水処理 電炉 発酵
膜　　法	高圧ガス対象外 電力コスト少 小型化可能 無人運転可能	高純度　難 膜寿命未知	医療 工業炉 ボイラ 大型エンジン

出典：日本鉄鋼協会[1)]

・各製造方式のコスト比較

用途の最も広いとされる 30%酸素濃度のコストは、下記の条件で試算すると図 5-30 に示す通りである。

製造条件：1)深冷法　95%酸素濃度(1.2ata)ガスを製造⇨30%酸素濃度(1.1ata)に希釈
2)PSA 法　90%酸素濃度(1.1ata)ガスを製造⇨30%酸素濃度(1.1ata)に希釈
3)膜　法　減圧法により、30%酸素濃度(1.1ata)ガスを製造



出典：日本鉄鋼協会[1)]

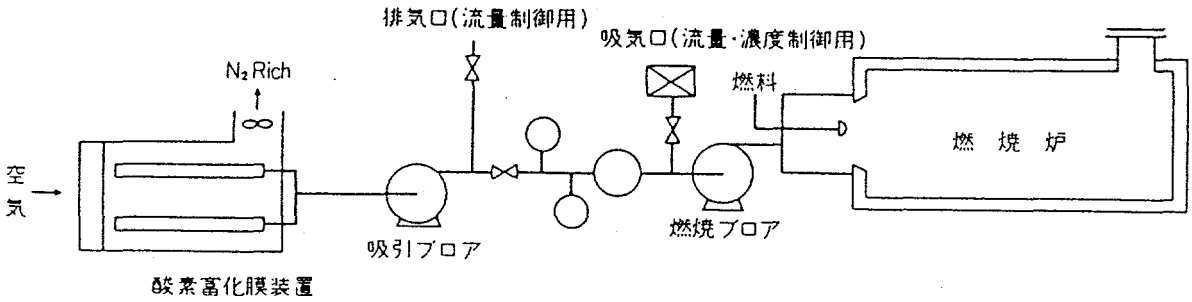
図５－３０　30%酸素濃度空気製造コスト

酸素分離では、電力費のウエイトが高く、その電力原単位でコストはきまる。ＰＳＡ法は電力原単位が他の２方式の２倍以上あり、酸素富化空気としては適さない。製造コストにおいては、製造規模が小さければ膜法が、大きければ深冷法が有利である。その境界は10^4～10^5 Nm³/hである。

その他、天然ガスの分解による安価な酸素利用法があり、米国では既に導入されている。

（３）酸素富化燃焼システム

酸素富化空気の製造は深冷分離法、圧力吸着分離法、膜分離法などが用いられるが、現状では、30%程度の酸素富化空気を作るには、膜分離法が最も経済的であると言われている。図 5-31 に膜分離法における酸素富化空気の供給システムを示す。



出典：工業加熱[2)]

図５－３１　膜分離法における酸素富化燃焼システム

（４）酸素富化空気の経済性

用途の最も広いとされる 30%酸素濃度の酸素富化空気で燃焼させた場合の経済性は、図 5-30 に示すように、膜分離法が最も安価である。燃焼発熱量 10,000Kcal 当たりに必要とする 30%酸素富化空気の量は約８Nm³であるから、膜分離法による 30%酸素富化空気の製造コストが図 5-30 から約３円／Nm³であるので、燃焼発熱量 10,000Kcal 当たり 24 円の製造コストを要することになる。例えば燃焼発熱量 10,000Kcal 当たり 100 円の燃料の場合は燃料節約率が 30%を越えないと採算に合わないことになる。

（５）酸素富化燃焼の応用例

高炉酸素富化
微粉炭燃焼
連続鋳造タンディッシュ熱間洗浄
溶鋼温度降下抑制
厚板加熱炉
熱延加熱炉の炉内脱硝
Hazardous Waste Incineration
Glass Furnace (NO_x Control)

表 5-7 に各産業での酸素富化燃焼の応用例を纏めた。

表５－７　酸素富化燃焼の応用例

Industry	Application	Process Temp.	Primary Benefits	Stage
Steel	Reheating	1,250℃	1,2	F
	Reheating	980	1	C
	Reheating	1,200～1,290	1,2	
	Scrap melting	1,600～2,500	1,2,6	
	Elec.furnaces	1,650	2	C
	Elec.furnaces	2,800	2	
	Forging	1,000	1	
Cast iron	Cupola	1,500～1,520	1,2	F
	Cupola		1,2	
	Melting furnace	1,350		R
Nonferrous	Smelter	1,540	2,3	
	Smelter		1,2	C
	Copper melting	1,400	1	
	Copper Smelter		1,2	C
	Ni-Cu Smelter		1,2	C
	Lead Smelter		1	R
	Scrap melting	700～1,200	2	
Glass	Glass melting	1,480	1,5	R
	Glass melting	1,550		R
	Glass	2,200	2	C
	Glass melting	1,200	3,5	R
	Melting tank	1,000～1,200	2,4	C
	Lamp making	700～900	2,3	C
	Display systems	700～1,000	2,3	C
	Optical fibres	800～2,400	7	C
	Glass polishing		3	
Chemical	Incinerator	2,760	2,3	C
Ceramics	Ceramics	1,650	2	C
	Ceramic kiln	800～1,000	2,3	C
	Enamel frit kiln		1,2	C
	Enamel Fritting		2,3	C
	Rorary lime kirn		2	R
	Lime kirn	1,090	1,2,3,5	
	Lime sludge reburn kiln	1,100	5	R

Benefits; 1: Fuel saving, 2: Productivity, 3: Quality, 4* Flexibility, 5: Environment, 6: Maintenance, 7: Non-alternatives
Stage ; R: R&D, F: Field trial, C: Commercial

出典：CN:92A0436325(JICST)

5．1．4　純酸素燃焼

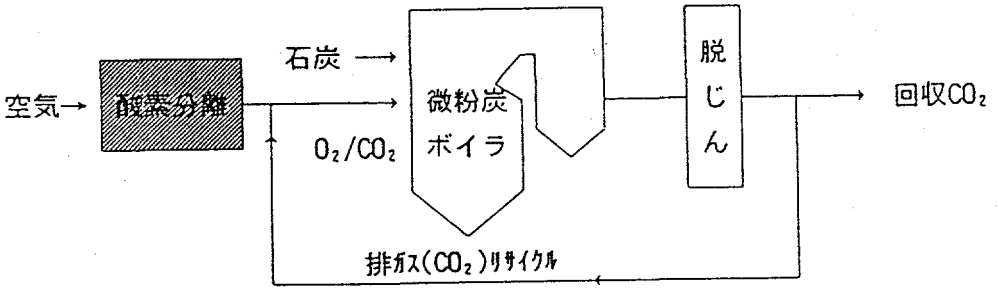
化石燃料の燃焼に純酸素を利用すると、高温度の燃焼ガスが得られると同時に、燃焼ガス中の Thermal NO_x の生成をゼロにすることができる。このように、純酸素燃焼は、省エネルギーおよび地球環境など広い見地からみると、燃料が保有しているエネルギーを最大限に引き出すことができる注目すべき重要な技術であると言える。

米国のＤＯＥでは早くからこのことに着目して研究開発を開始している。この技術を実用化するに当たって未だ解決になければならない多くの課題を抱えている。その課題としては、①高温度燃焼炉用材料の開発、②高温度エネルギーの利用技術の確立、③安価な酸素製造技術の確立などが挙げられる。

その実用化に当たっては、最初から純酸素を直接使用することよりも、酸素をある程度不活性ガスで希釈して、純酸素燃焼により発生する問題点を緩和させ、それら問題点の解決の技術開発速度に合わせて、究極の酸素濃度レベルにもっていく方向で進められている。酸素燃焼は既に後述する石炭ガス化技術など多くの分野で既に一部応用されているが、現段階で新しい方向としてはCO_2 を希釈ガスとする種々の開発が進められている。

この開発は化石燃料を燃焼させる場合に発生するCO_2 の回収を容易にする技術に関連するので、日本でも研究開発が進められている。本調査では、このCO_2 ベースの酸素燃焼に焦点を絞って最近までに発表されている概要を述べてみる。

（CO_2 ベース酸素燃焼によるCO_2 回収システム）



（従来型からのCO_2 回収システム）

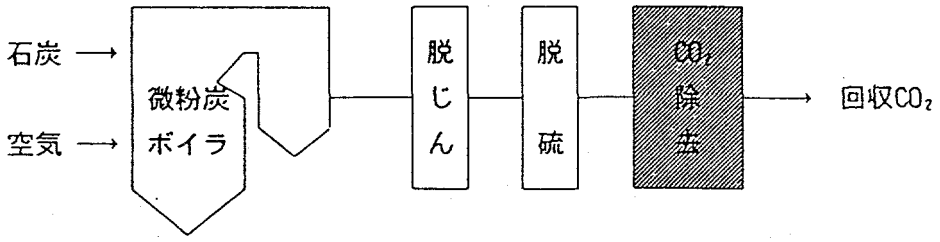


図５－３２　CO_2 ベース酸素燃焼と従来型からのCO_2 回収システム[4)]

（1）CO_2 ベースの酸素燃焼の概要

この方法は燃焼排ガス中のCO_2 を回収することを目的とした燃焼方法で、米国のアルゴンヌ国立研究所から提案された。この燃焼方式では排ガス中のCO_2 濃度が 95%がであるため、CO_2 の分離プロセスを必要とせずそのままCO_2 の回収できる特徴を有する。

CO_2 ベース酸素燃焼のシステムと従来型の燃焼からCO_2 を回収するシステムを比較すると、図 5-32 に示す通りである。

従来型燃焼の燃焼排ガス成分は窒素が 70～80%で、残りがCO_2，O_2，H_2Oが占め、SO_x，NO_x 等が PPM のオーダーで、また固体成分がふくまれている。このような排ガスからCO_2 を回収するためには、脱塵、脱硫を行った後にCO_2 を分離して回収する。

CO_2 ベース酸素燃焼方式では、排ガスの再循環比率を選ぶことにより排ガスのCO_2 濃度は 90～95%の範囲が確保でき、次のようなメリットを得ることができる。

- 排ガスからのCO_2 分離プロセス不要の直接CO_2 回収
- 酸素燃焼に伴う燃焼効率の向上
- 排ガス量減少に伴う所内動力の低減
- NO_x 排出量の低減
- 排煙処理装置の簡略化
- 排煙大気放出量の削減

排ガスからCO_2 を分離回収する各種技術を比較すると表 5-8 に示す通りである。

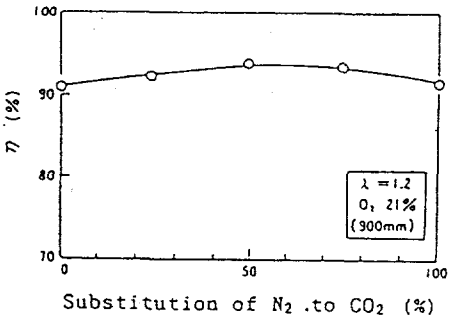
CO_2 ベース酸素燃焼方式に関しては国内においても検討されている。[7)8)]

（2）CO_2 ベース酸素燃焼の特性

燃焼特性に関して、従来型空気燃焼とCO_2 ベース酸素燃焼と比較してみる。

（a）燃焼率（η）

酸素比λを 1.2 一定として燃焼用ガス中のN_2 のCO_2 への置換率による燃焼率の変化をみると、図 5-33 に示すように、CO_2 への置換率によって余り変化していない。



$\eta = (1-A_0/A_{char})/(1-A_0)$

A_0 ： 供試炭の灰分

A_{char} ： 燃焼灰

供試燃料： 豪州炭

出典：日本機械学会[5)]

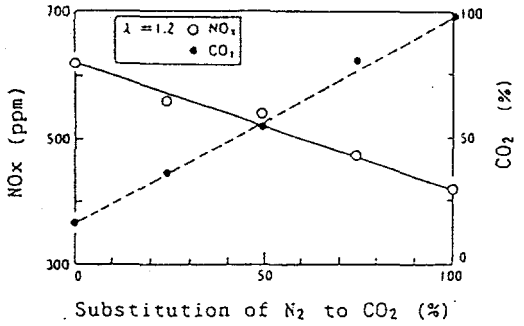
図５－３３　燃焼用ガス中のCO_2 置換率による燃焼率ηの変化

（b）NO_x 発生量

酸素比λを 1.2 一定として燃焼用ガス中のN_2 のCO_2 への置換率による反応管出口でのNO_x およびCO_2 の変化をみると、図 5-34 に示すように、CO_2 への置換率の増大と共にNO_x は直線的に減少し、CO_2 への置換率が０％（空気燃焼に相当）で 620ppm<100%の場合は 420ppm に低下する。N_2 をCO_2 に全量置換することで 32%のNO_x 低減が図られることになる。２段燃焼により更に低減が可能である。

表５－８　各種排ガスからのCO_2分離回収技術の概要[4)]

	燃焼排ガス等からの分離・回収					
	化学吸収法		物理吸収法	乾式吸着法	膜分離法	酸素燃焼法による回収
	アミン法	熱炭酸カリ法				
概要	・弱アルカリのアルカノールアミンで40～50℃でCO_2を吸収 ・100～120℃に加熱，CO_2とアミンを解離させ再生 $RNH_3+CO_2+H_2O=RNH_3CO_3$ $2RNH_3+CO_2=RNHCOONH_3R$ ・天然ガス、石油精製等で1000基以上の稼働実績	・加圧条件下、70～120℃の炭酸カリウム溶液にCO_2を吸収 ・減圧・加熱（100～110℃）により再生 $K_2CO_3+CO_2+H_2O=2KHCO_3$ ・天然ガス、石油精製等で稼働実績多数	・メタノール，ポリエチレングリコール系等の吸収液にて高圧・低温（常温以下）下で吸収（化学反応を伴わない） ・減圧（加熱）により再生 ・加圧排ガスの湿式脱硫法としてはほぼ技術的に確立している	・ゼオライト，炭素系等の固体吸着剤でCO_2を吸着 ・吸脱着を圧力変化で行うPSA法，温度変化で行うTSA法がある ・製鉄所，ランドフィルガス中メタン回収等の稼働実績有り	・ポリイミド、酢酸セルロース、ポリスルホン酸等のCO_2を選択的に透過させる膜でCO_2を分離 ・CO_2濃度10%を95%以上に濃縮するにはN_2とCO_2の透過係数比200以上必要。現状は30程度であり他段となる ・EOR用CO_2、ランドフィルガス中メタン回収等の稼働実績あり	・酸素燃焼により排ガス中CO_2濃度を高め、95%以上の高濃度ガスとして回収 ・燃焼用酸素濃度は排ガス（CO_2）をリサイクルさせて酸素と混合することで調製 ・米国アルゴンヌ国立研でパイロット試験が行われている
特徴	①低圧での吸収に適する（適用圧力範囲が広い） ②硫黄化合物と再生不能物質を生成し吸収液が劣化 ③腐食性が高い ④アミン濃度が高いと排ガスちゅうO_2で分解される	①加圧下での吸収に適する ②吸収、再生の温度差が少ないため、所要熱量小さい ③硫黄化合物による劣化がない ④反応性が低く腐食性が高い	①加圧下での吸収に適する（セレクゾール法で約30 atm） ②減圧による再生が可能で必要熱量小（化学吸収法では再生時に化学結合を解離するための熱が必要なため、物理吸収に比べ大きい熱量が必要） ③硫黄化合物による劣化がない ④腐食性がない ⑤吸収液の蒸発損失が多い	①メンテナンスが容易 ②1段では回収率が低いため，80%以上回収するには2段以上の吸着工程が必要 ③SOx，NOx，H_2Oの方がCO_2より吸着されやすいため、これらの前処理が必要	①プロセスが簡単 ②高圧（11～135 atm）を要する ③固体粒子、液体成分の前処理が必要	①プロセスが簡単 ②排ガスからの分離回収ではないため、排ガス中不純物の影響を考慮する必要がない ③空気等から酸素を分離する必要がある ④発電システムとしての技術開発が必要
	・ダウケミカル社は酸素による劣化が少なく腐食性が低い吸収液を開発（FT－1プロセス）特徴 ①排ガスO_2濃度10%以上でも可能 ②腐食性低く（炭素鋼の使用可能） ③液循環量少なく（再生熱量小（従来の約8割）	・吸着促進剤，腐食防止剤を添加したベンフィールド法，カタカーブ法等が開発されている				
ライセンサーなど	フロアダニエル、ユニオンカーバイト、BASF，ダウケミカルなど	ユニオンカーバイト、アイクメイヤーなど	ルルギ、フロアダニエル、ノートンなど	新日鉄、三菱重工、エアープロダクツ、ウニオンカーバイトなど	ダウケミカル、モンサント、ヘキスト、宇部興産など	アルゴンヌ国立研究所など
開発課題	①低コスト、所要エネルギー低減 ②高性能の吸収液開発 ③排ガスの高度処理技術	①低コスト、所要エネルギー低減 ②高性能の吸収液開発	①低コスト、所要エネルギー低減 ②高性能の吸収液開発	①大型化 ②低コスト、所要エネルギー低減 ②高性能の吸収液開発	①高性能の膜材料開発 ②低コスト、所要エネルギー低減	①酸素製造コストの低減 ②発電システムとしての開発 ③回収CO_2の純度
開発課題	・ほぼ上圧のプラント排ガスに適した吸収法 ・技術的にはほぼ確立しており、大容量化質比較的容易 ・排ガス中SOx等不純物による吸収液への影響があり、高度排ガス処理が必要	・加圧下の吸収に適するため、常圧のプラント排ガスへの適用には考慮を要する ・技術的にはほぼ確立しており、大容量化質比較的容易	・加圧下の吸収に適するため、常圧のプラント排ガスへの適用には考慮を要する ・所要エネルギーが少なく、硫黄化合物による劣化、腐食もなく加圧ガスが得られるプロセスでは有望 ・技術的にはほぼ確立しており、大容量化質比較的容易	・現在は大容量での実績がない ・大型化のための技術開発が必要（真空ポンプ，圧力切替弁） ・燃焼排ガスでの大容量実績がない	・不純物を多く含む排ガスに適用するためには、膜の高性能化、信頼性、耐久性向上等の技術開発が必要	・排ガス中の不純物の影響を考慮する必要がないため石炭排ガス等に適した方法 ・大容量下が比較的容易 ・発電システムとしての技術開発、酸素製造コスト低減化が必要



供試燃料:　豪州炭

元素分析

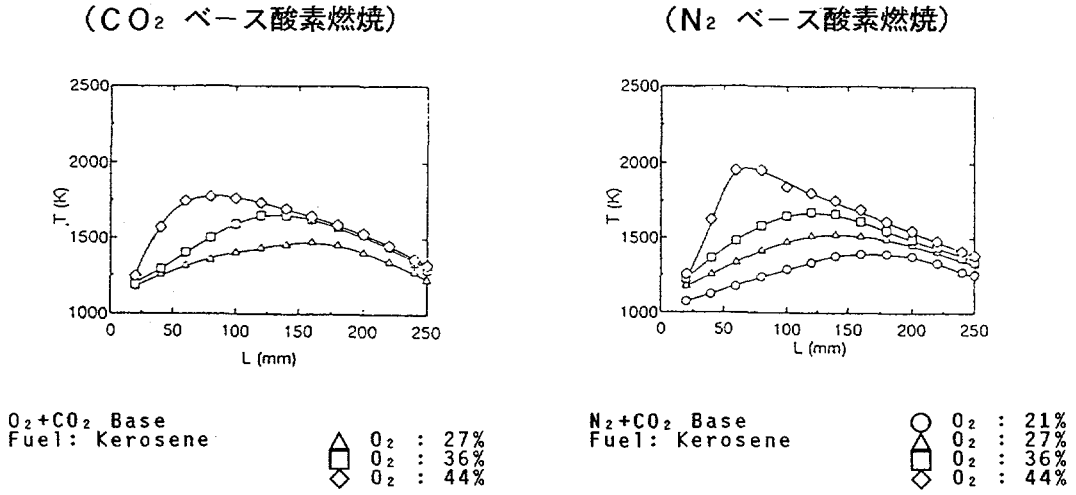
C：	71.64%
H：	4.44
O：	8.59
N：	1.34
S：	0.39

出典：日本機械学会[5)]

図５－３４　燃焼用ガス中のＣＯ₂ 置換率によるＮＯₓ の発生量変化

（ｃ）燃焼ガス温度特性

図 5-35 に同一酸素条件でのＣＯ₂ ベース酸素燃焼とＮ₂ ベース酸素燃焼の燃焼管の中心軸上での温度分布を示す。



横軸はバーナからの距離　（円筒直管型燃焼器を使用したテスト）　供試燃料：灯油

出典：燃焼シンポジウム[6)]

図５－３５　ＣＯ₂ ベース酸素燃焼と従来型空気燃焼の燃焼ガス温度分布

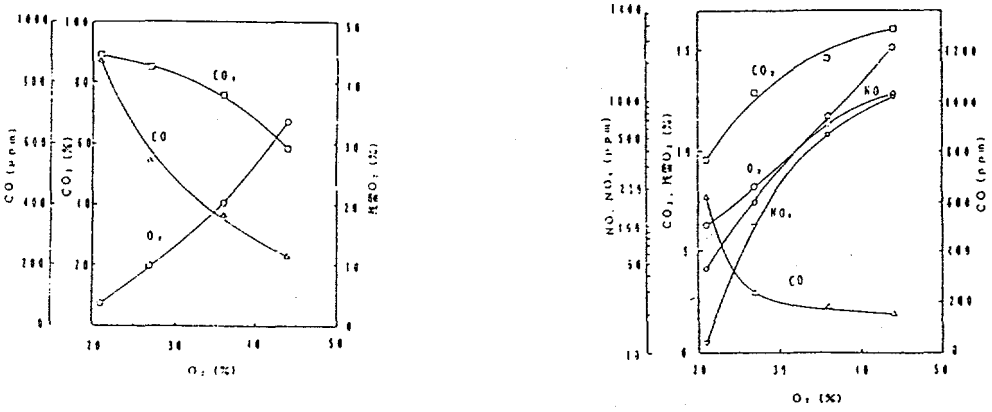
同一酸素条件での最高火炎温度は従来型空気燃焼の方が 70～200Ｋ程度高いが、酸素濃度が 40％を越えると最高火炎温度は 1700～1900Ｋ程度を示し燃焼性が向上する。酸素濃度の上昇と共に火炎温度の増加はみられるものの 40％程度で飽和する。

（ｄ）排ガス特性

図 5-36 にＣＯ₂ ベース酸素燃焼とＮ₂ ベース酸素燃焼の燃焼排ガス中のＣＯ₂ 濃度の変化を示す。

従来型空気燃焼では、酸素濃度が 21％から 40％に富化するとＣＯ₂ 排出濃度は９％程度から 15％程度に増加する。これに対してＣＯ₂ ベース酸素燃焼では、酸素濃度が 20％時にはＣＯ₂ 排出濃度は 90％程度、30％時には 88～90％である。本実験に使用した燃焼器では、酸素富化量の増加と共に残留酸素濃度が高くなるために相対的にＣＯ₂ 濃度が低下している。

（CO_2 ベース酸素燃焼）　　（N_2 ベース酸素燃焼）



出典：燃焼シンポジウム[6]

図５－３６　CO_2 ベースとN_2 ベース酸素燃焼の排ガス中CO_2 濃度の変化

CO_2 ベース酸素燃焼では従来型空気燃焼より高い酸素濃度が必要であるが、従来型空気燃焼と組み合わせることで、任意濃度のCO_2 排出型システムを設計することが可能である。両者の組合せにより任意濃度のCO_2 排出型燃焼システムの設計が容易である。また、CO_2 ベースの燃焼の場合にはN_2 ベース燃焼時に検出されたNO_x は殆ど排出されない。

CO_2 ベース酸素燃焼技術の国内における開発は，その可能性について調査研究を行っており、要素試験である微粉炭酸素燃焼試験（160kg/h)を実施し、火炉収熱特性、炭種による燃焼特性などのデータ取得を行うと共に無重力酸素実験による燃焼挙動に関するデータ採取、検討を行っている段階である。　酸素富化燃焼はCO_2 ベース酸素燃焼を含めて生産性の向上と省エネルギーの観点から期待さる技術である。しかし、現実にはコスト面や公害規制のために適用範囲が限定されている。

（参考文献）

1)「最近の実用燃焼技術」日本鉄鋼協会　共同研究会　熱経済部会(1993)

2)　松尾　護，工業加熱，Vol. 29, No. 6, 70 (1992)

3)　M. Pourkashanian, et al.,Applied Energy Research Conference (1989)

4)　白川　清、野口喜一，CO_2/O_2石炭燃焼によるCO_2 回収技術CN: 92A0740707

5)　田中ら，日本機械学会第69期全国大会講演論文集vol.B 1991-10.16.17

6)　中山ら，第３１回燃焼シンポジュウム，　Vol.31st (1993)

7)　酸素燃焼によるCO_2 分離・回収コスト　電力中央研究所 T90067 H.３年６月

8)　微粉炭の酸素燃焼に関する基礎特性　　電力中央研究所 W90023 H.３年４月

（参考資料）

CO_2 ／O_2 雰囲気下での微粉炭の燃焼特性

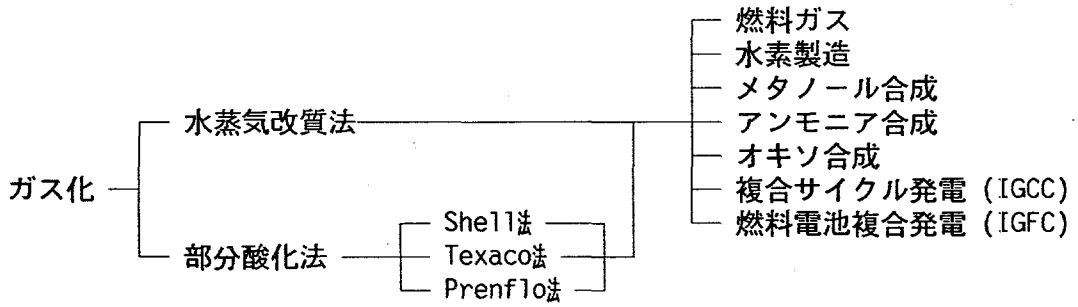
炭酸ガスベースによる酸素富化燃焼噴霧燃焼特性

CO_2 ／O_2 燃焼によるCO_2 回収型発電システム

中山ら　エネルギー・資源学会，Vol.11，p.259-264 (1992)

5．2　石油コークスのガス化技術

石炭、コークスなど固体燃料のガス化は固体では取扱い難いものを気体に変換して利用し易くすると共に、固体燃料中に含まれる灰分、硫黄分、窒素分などを除いてクリーン化を図るものである。ガス化された後は、図 5-37 に示すように、燃料または化学原料として利用される。



IGCC :Integrated Gasification Combined cycle
IGFC :Integrated Gasification Fuel Cell
Prenflo 法 : Pressurized Entrained Flow Gasification Process

図５－３７　ガス化プロセスの分類

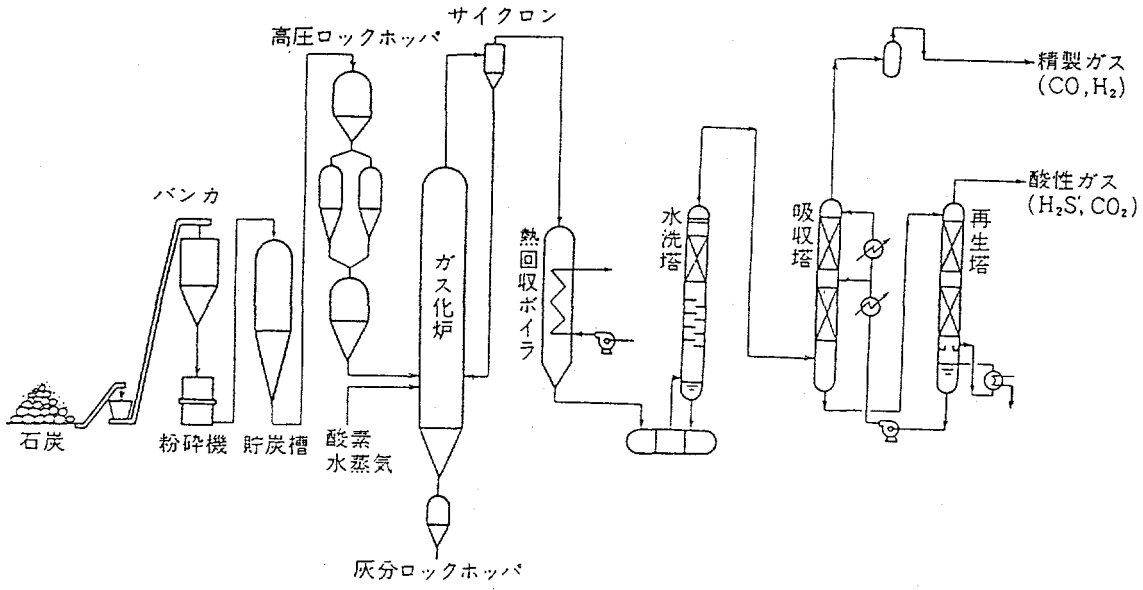
5．2．1　プロセスの概要

ガス化原料には石炭など固体と残渣油などの重質液体などを使用する場合があるが、その中では石炭のガス化技術が最も古く約 200年近い歴史がある。最初は石炭の乾留による方法が主体であったが、乾留法ではガス以外にコークス、乾留炭（チャー）などが副生する。新しいガス化技術は石炭中の炭素分を全部気化するものである。石炭ガス化技術はドイツで 1922 年に流動床式ウィンクラー炉が開発され、1926 年に工業化されたのが最初である。次に、1927 年に移動床式が開発され 1936 年に工業化されている。比較的新しいとされる噴流床式のコパース・トチェック炉は 1941 年に開発され、1952 年に工業化されている。その後、これらの炉はそれぞれ改造が加えられ、次いで開発された他の多くの炉と共に種々の問題点が解決されてきている。現在では、発電技術との複合化、化学合成技術との組み合わせなど他の技術とのシステム化が図られている。

ガス化の方法には反応に必要な熱の与え方により種々の方式があるが、主に水蒸気改質法と部分酸化法の２つのプロセスが実用化されている。石油コークスや石炭など固体燃料を原料とするものについては、今のところ部分酸化法以外の適用例は見られない。部分酸化法を用いた反応は無触媒による一種の燃焼である。原料の制約は全くなく、重質残渣油やアスファルトなどの液状炭化水素、また石炭や石油コークスなど固体原料が既にコマーシャルプラントで使用されている。近年は廃油、スラッジ、都市ゴミなどの廃棄物までがガス化原料として検討されている。

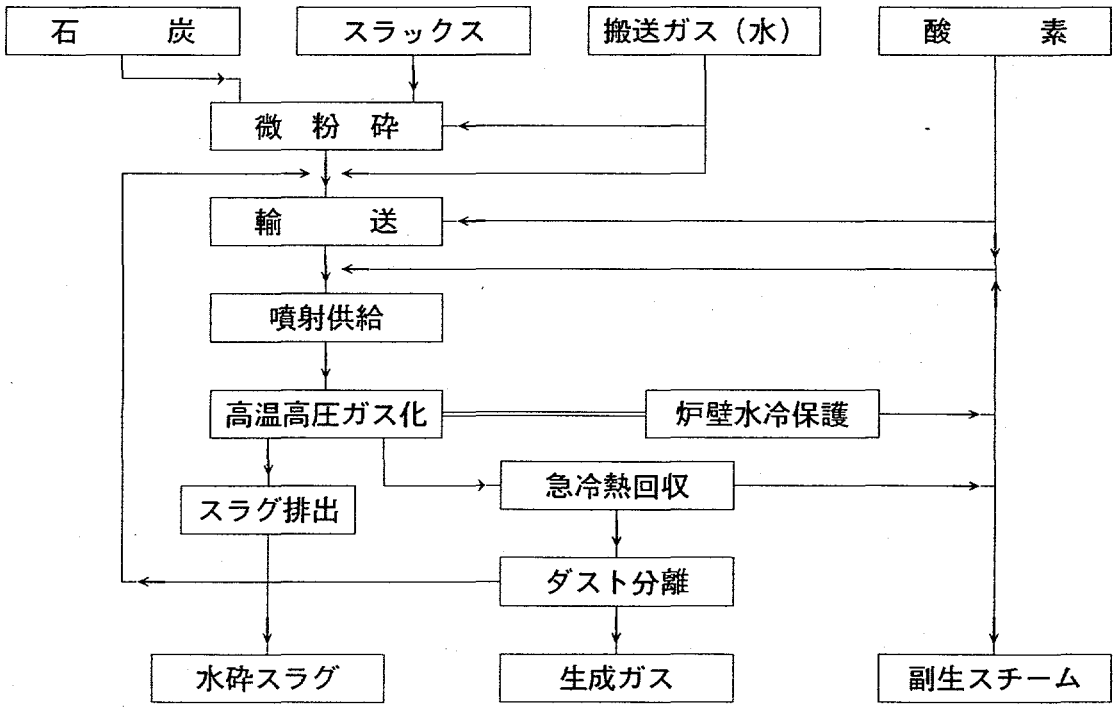
ガス化技術は都市ガスまたは化学原料等に用いるメタンリッチの高カロリーガス化と複合発電を目的にした低カロリーガス化の２つに分かれる。わが国の石炭ガス化技術の開発は 1974 年にサンシャイン計画の一環として再開され、高カロリーガス化を目的とした開発は 1986 年に完了し、現在は低カロリーガス化に関する開発が進められている。

部分酸化法高温ガス化プロセスの基本構成と標準的なプラントの基本フローは、図 5-38 および図 5-39 に示す通りである。



出典：日本エネルギー学会[1)]

図５－３８　高温ガス化プロセスの基本構成



出典：日本エネルギー学会[1)]

図５－３９　標準的プラントの基本フロー

ガス化炉から排出された高温の粗ガスは高温熱交換器で灰分微粒子が固化する 900℃程度まで冷却され、その後脱塵操作、一酸化炭素転化反応によるガス組成調整過程を経て、硫化水素や必要に応じて炭酸ガスなど酸性ガスを化学的除去する精製工程を経た後、合成ガス、燃料ガスとしてそれぞれのプラントに送り出される。

本調査では、既に商業化されている石炭プロセスのうち石油コークスにおいて実績のある Shell 法、Texaco 法および Prenflo 法の３つのプロセスに重点をおいて調査を行うことにする。

５．２．２　ガス化反応機構

原料炭のガス化反応は、原料そのものの分解（ガス化）と分解により生じたチャーの分解（ガス化）の２つに大別される。部分酸化法は炭化水素を部分酸化させることにより、水素、一酸化炭素を主体とするガスを発生させる反応であり、以下の反応式で示される。

$$C_n H_m + (n/2) O_2 = nCO + (m/2) H_2$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

液体、固体原料のガス化では、原料中の炭素の１～３％が未反応カーボンとして生成する。反応温度を制御するために、水蒸気や炭酸ガスを温度緩和剤として加える。発生ガス中の水素と一酸化炭素の比率は、原料中の水素と炭素の比率に直接関係する。同時に温度緩和剤として加える水蒸気や炭酸ガスによってもコントロールすることができる。反応平衡は圧力に殆ど関係ないので、発生ガスの組成は常圧～150atm 程度までは主要成分の水素と一酸化炭素の比率は変わらない。また、特徴としてメタンより重質な成分は生成しない。原料中の硫黄分は硫化水素となり、ごく僅かな平衡量のＣＯＳが生成する。ＣＯＳはシフト反応器でH_2Sにする。窒素酸化物も生成しない。原料中の窒素分は大部分はN_2となり、微量のアンモニアが生成する。

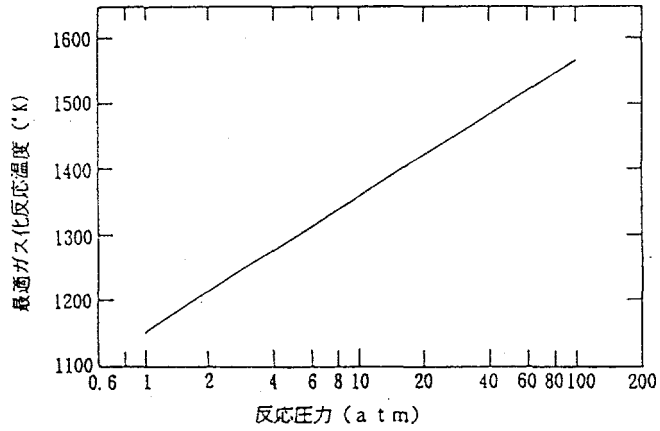
石油コークスなどの炭素の部分酸化反応を以下の反応式で示す。

$$C + O_2 = CO_2$$

$$C + CO_2 = 2CO$$

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$$

図 5-40 に石炭の最適ガス化温度と反応圧力の関係を示す。



出典：日本エネルギー学会[1)]

図５－４０　石炭の最適ガス化反応温度

高温でガス化する場合は生成ガスの組成はＣＯとH_2 のみとなり、しかもその比は一定になる。ガス組成が一定になる最低温度は、ガス化反応の熱力学から決まってくる最適なガス化温度であり、その値は反応圧力によって、図 5-40 に示すように、直線的に変化する。石炭はこの温度でガス化することが望ましい。

原料のＣ/Ｈが大きくなる（重質化）と生成ガス中のＣＯの比率が大きくなり、部分酸化に要する酸素の消費量は増大する。

５．２．３　要素技術

ガス化炉には噴流床、流動床、固定床（移動床）および溶融床の炉形式があり、目的、炭種、技術的信頼性評価などに基づいてガス化炉形式が決められる。更にガス化炉を空気吹き、酸素吹きのいずれとするか、原料供給をドライ方式にするか、スラリー方式にするか、またガス精製方式を乾式、湿式のいずれかにするか種々の方式の組合せがある。技術的には、乾式クリーンアップ技術が鍵になっている。

・原料供給

ドライ方式　　間欠補給となり量の変動が避けられない。
供給停止時に自然酸化による温度上昇に備えて冷却が必要。

スラリー方式　スラリー濃度を上げるとガス化効率が向上する。通常スラリー濃度は60～65wt% 。水の蒸発分だけ熱効率が不利になるが、加圧ガス化炉への供給が容易である。
スラリーの安定性を維持するために添加剤が必要。

・ガス化炉

空気吹き　　関連設備が大型化になる。

酸素吹き　　関連設備は小型になるが、酸素製造装置が必要となる。

操業圧力

常圧　　１ユニット当たりの原料処理量が少なく、ガス精製工程に投入する前に加圧する必要がある。

加圧　　上記の欠点が補える。最近の炉は全て加圧型である。

溶融スラグ排出

排出方式　　炉底流下、炉底溢流

冷却処理　　水冷、水冷粉砕

生成ガス排出　炉頂スチーム急冷、炉頂循環ガス急冷、炉底水冷却

熱回収　　廃熱ボイラー

（１）ガス化方式の概要

（ａ）移動床（または固定床）ガス化方式

塊状にした原料を炉の頂部から炉内に供給する。炉内では原料が堆積層となり、上部から乾燥、炭化、ガス化、燃焼の各層に分かれ、それぞれの反応が進行する。各層は見掛け上、固定しているので固定床と言われる。ガス化剤は下部より装入され堆積層間を上昇しながら原料と反応し上部より排出される。原料塊は炉内をゆっくり降下し、最後に燃焼帯で灰のみになる。ガス化炉の最高温度は焼結灰の生成により制約され通常 1,230° K程度である。気体と固体が向流で接触するので熱交換性はよく、ガス化効率が高い。しかし、低

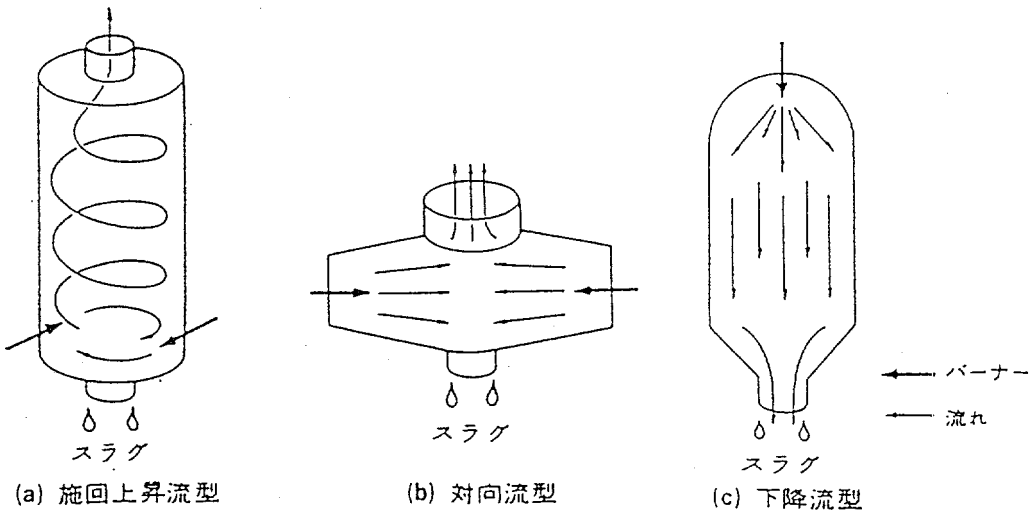
温部でタールが生成することが問題であり、また、微粉炭は使用できない。高カロリーガス製造向きで、メタン、ベンゾールの収率が高い。

（b）流動床ガス化方式

下部から装入するガス化剤の流速によって数㎜以下の原料粒子を浮遊流動状態に保持しながらガス化する。炉内は完全混合状態であり、原料粉とガスの接触性がよいので、原料粉の炉内平均滞留時間は少なくて済む。流動状態を安定に保つために灰分の融点(1380°K程度）以下の温度で操作され、粘着性の原料は適しない。未反応チャーがガスと共に飛散すること、および下部から灰と共に抜き出されるなどの問題がある。高カロリーガス製造に適しており、今後の開発の方向は高温化、炉内脱硫、流動床ボイラとの組み合わせなどが指向されている。更に、ＩＧＣＣ向きとするために高圧化、酸素＋水蒸気吹きから空気吹きへ、乾式ガス精製、チャー燃焼との組み合わせなどが今後の開発課題である。

（c）噴流床ガス化方式

微粉化された原料をガス化剤の気流で搬送しながら高温で急速にガス化するので気流床ガス化とも言われる。灰分の融点以上の高温（1,770°K 程度）で操作され、ガス化時間は短く数秒である。噴流床ガス化炉の炉内流動パターンには、図 5-41 に示すように、旋回上昇流型、対向流型、下降流型の３種類がある。



(a) 施回上昇流型　(b) 対向流型　(c) 下降流型

出典：エネルギー研究所[2)]

図５－４１　噴流床ガス化炉の炉内流動パターン

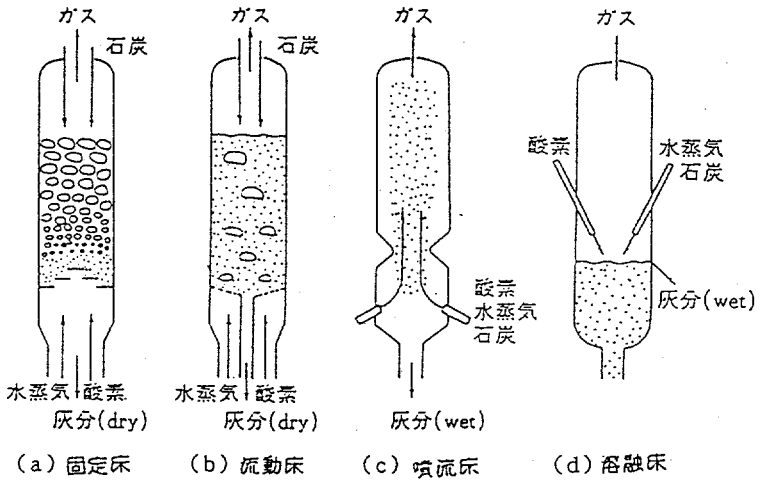
原料は瞬時に高温部に導入されるのでタールの副生は少なく、またメタンの生成も少ないので低カロリーガスの製造用に適している。灰分は融体として下部より流出される。大型化、加圧化が容易なので、最終利用先とのマッチングがよく経済性をだし易い。スラリーや気流搬送のバーナガンタイプ給炭方式は大容量加圧化向き複合発電用や加圧下の触媒化学反応用に適している。環境特性、炭素転換率がよい。生成ガスが高圧なのでガス精製設備の経済性がで易い。炭種適合性の幅が他の方式に比べて広い。

（d）溶融床ガス化方式

微粉原料をガス化剤と共に高温で溶融状態にある鉄などの中に吹き込んでガス化する。原料種類に制限なく、ガス化効率も大きく、またガス化と同時に脱

硫ができる利点があるが、まだ開発途上の技術である。

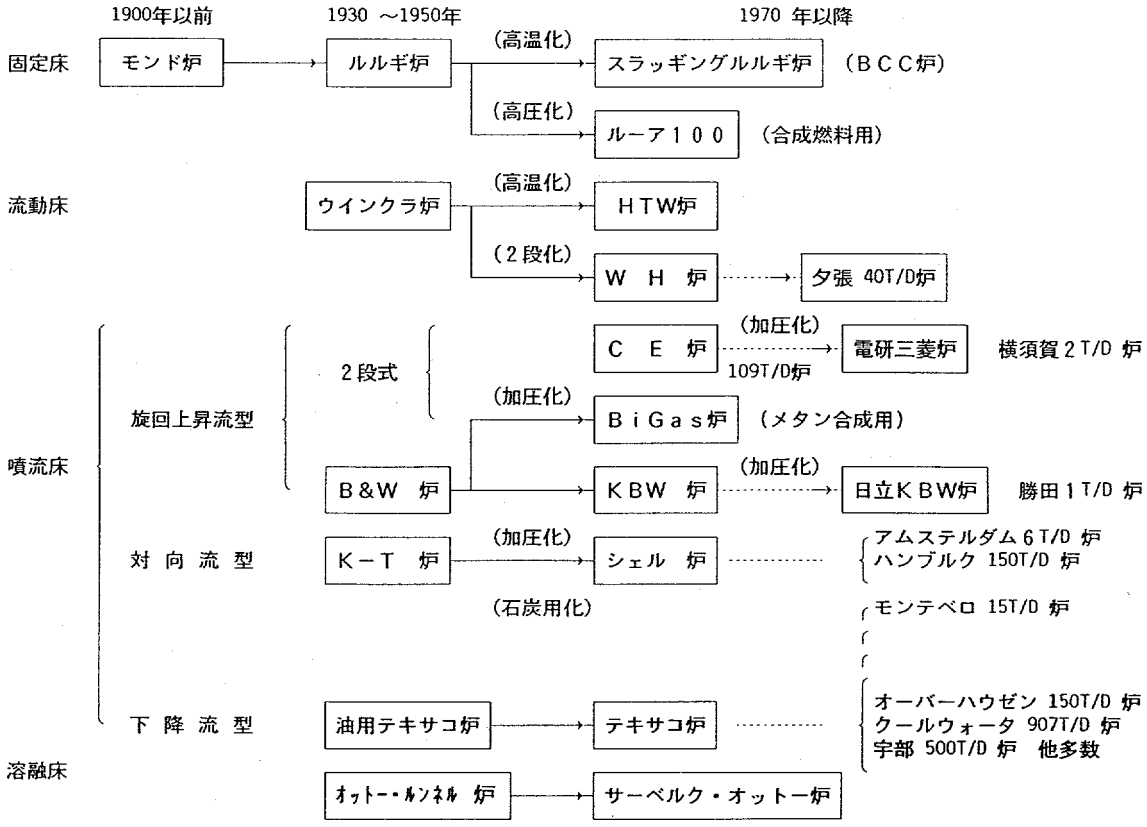
これまでに述べた4方式のガス化炉の基本構造は図 5-42 に示す通りである。



出典：日本エネルギー学会[1)]

図５－４２　ガス化炉の基本構造

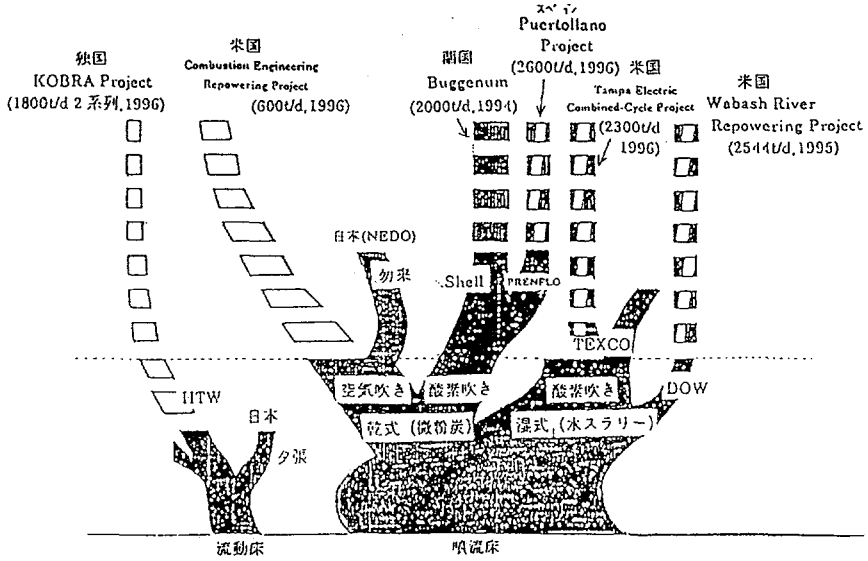
移動床（固定床）、流動床および噴流床のガス化方式は第一世代ガス化方式と呼ばれ、現在研究開発されているガス化方式の先祖に当たる。各ガス化方式の代表的な工業炉の系譜とその技術改良の変遷を纏めると図 5-43 に示す通りである。



出典：エネルギー研究所[2)]

図５－４３代表的なガス化炉の系譜

図 5-44 は最近の数年間におけるガス化発電複合発電の開発状況を示しているが、ガス化炉の開発の主流は噴流床方式である。



出典：NEDO[3)]

図５－４４　世界のガス化発電開発の進化系統

ガス化方式として圧倒的に噴流床方式が多い理由は、

①合成ガス製造用に適している
②大型化、加圧化が他の方式に比べて容易である
③環境性、炭素転換率がよい
④生成ガスが高圧なので経済的である
⑤原料の選択に多様性がある

などによる。

ガス化炉では、生成ガスとスラグの効率よい分離が課題となる。原料供給ではスラリー供給が先行した。単一バーナ方式では滞留時間を保持するためにガスと粒子は並行下降流となる。２段ガス化は下段で原料炭とリサイクル・チャーを高酸素比でガス化し、スムースなスラグの抜き出しと全体としての酸素消費を低減する工夫がなされている。１段ガス化の複数バーナタイプ炉では偶数対の対向で安定したファイヤボールの形式と炉上部での滞留時間確保で反応を促進させようとしている。

・ガス化効率に影響する要因

ガス化効率に影響する要因としては、以下のことが挙げられる。

①スチームと酸素混合比率
②酸素と原料粉炭の混合比率
③原料炭の投入量、給炭の安定性
④原料炭の種類
⑤スラグ粘度を下げるための溶剤添加量
⑥フライスラグの再循環

・ガス化原料と生成ガス組成

ガス化により生成されるガスの組成は原料を初め分解条件によってことなるが、Texaco炉を使用して種々の原料を分解した場合の生成ガス組成の一例を表 5-9 に示す。

生成ガスは水素と一酸化炭素を主体とするが、その組成に一番影響するのは原料中の炭

素と水素の割合である。水素の割合の高い原料からは水素リッチの生成ガスが得られ、炭素の割合の高い原料からは一酸化炭素リッチのガスが得られる。

表５－９　ガス化原料組成と生成ガス組成

		Natural Gas	Fuel Oil	Vacuum Residue	Delayed Coke
原料組成 wt%	C	73.40	87.20	83.80	88.50
	H	22.78	9.90	9.65	3.90
	N	3.08	0.70	0.31	1.50
	S	-	1.40	6.20	5.50
	O	0.76	0.80	-	0.10
	Ash	-	-	0.04	0.50
生成ガス組成 モル%	CO	35.0	47.5	48.3	52.7
	H_2	61.1	45.8	44.2	32.7
	CO_2	2.6	5.7	5.2	12.2
	CH_4	0.3	0.5	0.6	0.2
	N_2+A	1.0	0.2	0.2	0.6
	H_2S+COS	-	0.3	1.5	1.5

（２）ガス精製方式

ガス精製工程では、脱塵(Dust Removal Process)、脱灰(Ash Treatment Process)、硫黄分、窒素分およびスラグなどの除去を目的とし、次の乾式と湿式の２方式がある。

乾式　　技術的に未解決の部分が多く世界的にも実用化されていない。
　　特に、起動時に圧力、温度の低い時に脱硫性能が不十分である。

湿式　　実績があり実用化されている。

湿式では、ガスの再加熱工程や脱硫排水処理工程を必要とするので、生成ガスの持つ顕熱の一部が回収できないで外部に放出され、エネルギー損失やコスト高を伴う。これらを改善するために乾式が検討されつつある。

（３）その他の装置

空気分離機（酸素使用の場合）

圧縮機

排水処理設備

ＣＯ Conversion Process（水素製造の場合）

Acid Gas Removal Process

Sulfur Removal Process

5．2．4　主要ガス化プロセス（噴流床のガス化方式）

（1）Shell 法ガス化プロセス

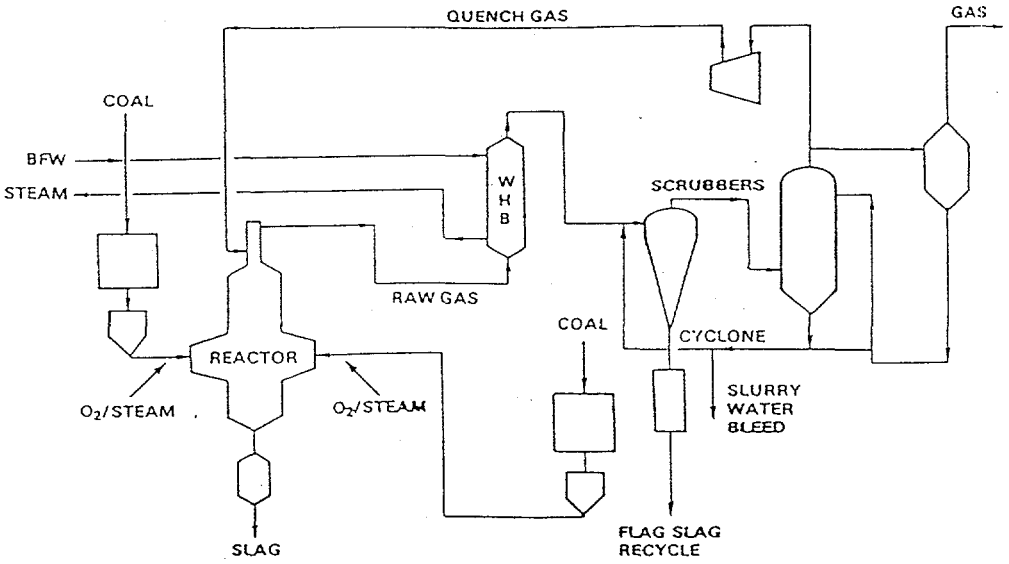
（a）プロセスの概要

シェルグループは 1956 年に重質油ガス化プロセスを完成させていたが、その技術をベースにして石炭ガス化技術の開発に着手した。現在の Shell Coal Gasification Process (SCGP-1) は常圧型の Koppers-Totzek Process とシェル社の加圧式 Oil Gasification Process とを基礎にして噴流床ガス化炉を高圧化したものである。このプロセスの開発は最初アムステルダム研究所においてパイロットプラント 6 t/d 炉を設置して検討したが、その後シェル社のみが開発に当たった。1976 年 12 月ハーブルグ製油所（ハンブルグ）にデモンストレーションプラント 150t/d 炉を建設し、1978 年 11 月から圧力 40 気圧、温度 2000℃までの運転を行った。さらに 1987 年から 1991 年にかけて Electric Power Research Institute と共同でシェル社の Deer Park 製油所内にデモンストレーションプラント(SCGP-1) による実証運転を実施した。同プラントの能力は 250t/d（高硫黄歴青炭）から 400t/d（高湿、高灰分リグナイト）で運転時間は 15,000 時間である。

シェル社は初めH₂ とＣＯの混合ガスの製造を目的として開発していたが、最近では発電用の分野にまで利用分野を拡大させている。

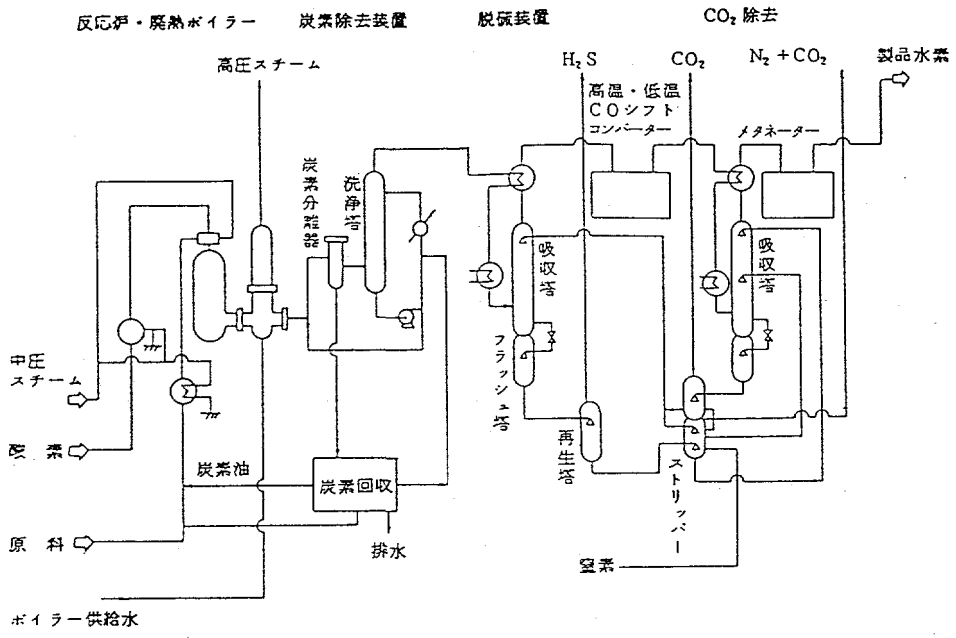
プロセスの概要は酸素吹込みによる部分酸化方式、噴流床型の加圧装置である。乾式微粉炭を装入し、高温（1400～1700℃）、高圧（20～60atm）でガス化し、一酸化炭素と水素を主成分とするガス（93～98vol%）を生成させ、石灰石は溶融して全ての有機物は分解される。

ガス化炉から出た高温ガスの冷却には、高い熱交換率の得られる廃熱ボイラが使用されている。分解ガスの精製工程は水洗により生成ガス中の未反応炭素は除去し、炭素スラリーとして得る方法が採用されている。



出典：Australian Chemical Engineering Confrence[4)]

図５－４５(1)　Shell法ガス化プロセスのフローシート



出典：PEC[5)]

図５－４５(2)　Shell法ガス化プロセスのフローシート

原料炭は粉砕機で適当な細かさに粉砕し、窒素ガスにより貯蔵サイロから給炭系統に運ばれる。原料炭と酸素、それに必要に応じて蒸気を加えたものが一組の対向バーナーを通じてガス化炉に装入される。反応促進剤や緩和剤が必要に応じて混ぜられて温度 1400～1700℃、圧力 20～60kg/cm²G でガス化される。生成ガスは未反応炭素を除去した後、脱硫装置、ＣＯコンバーター、酸性ガス除去装置、メタネーター（またはＰＳＡ）を通って精製水素にされる。原料炭の灰分は溶融し、大部分が装置の壁を伝わって流れ落ち、装置底部にあるスラグタップを通ってでる。このスラグは水槽に落ち、ロックホッパー系統を通じて工程から除かれる。

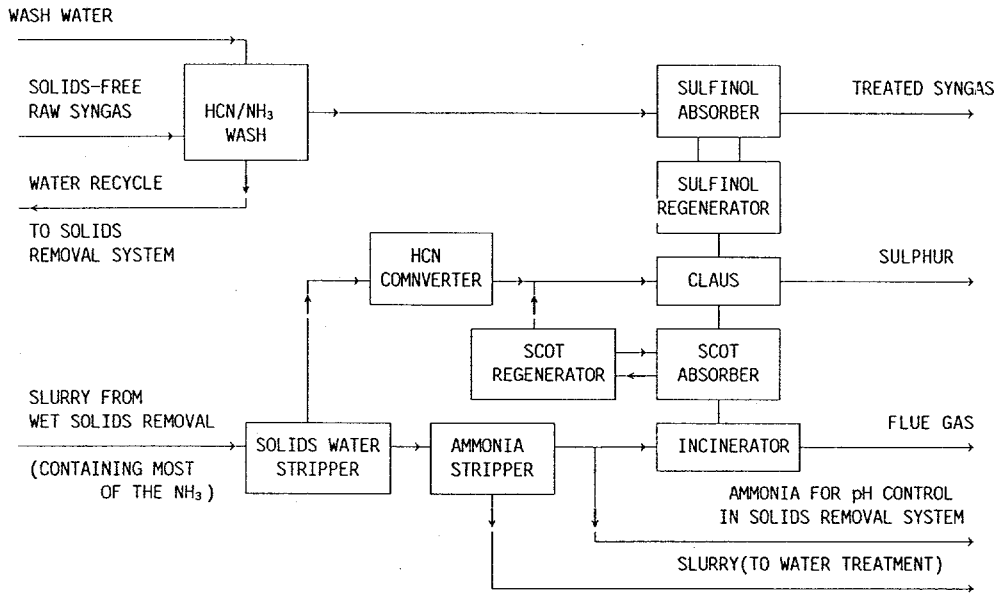
（b）プロセスの構成要素

ガス化形式	Dry Feed, Entrained-Flow, High Pressure, High Temperature Slagging Gasification, 対向流型
原料種	微粉炭(90%が100 μ ↓),乾燥（加熱イナートガスによる）
ガス化剤	酸素(95%純度)
ガス化炉内圧	20～60 kg/cm²
生成ガス純度	メタン以上の重質有機物は生成しない
固体滞留時間	数秒程度
炭素転化率	99% ↑
生成ガス発熱量	10,800-11,200 MJ/Nm³
冷ガス効率	83% (粗 Syngas　ﾍﾞｰｽ)
	80% ↑ (Coal to Clean Gas Efficiency)
	16.5% (蒸気回収ｴﾈﾙｷﾞｰ)
	99% ↑ (SCGP-1　総合熱効率)
酸素供給量	0.9-1.0　t/t MAF coal
水蒸気供給量	0.08　t/t MAF coal
H_2/CO	0.55-0.45

排出固体形状　　スラグ状
硫黄除去率　　99% ↑ (SCGP-1)

（c）精製工程

固形分を除去した後にも硫黄分、窒素分、スラグがあり、それらの除去と排水処理が必要である。フライスラグは生成ガスと共にガス化炉を出て冷却装置に入り、ここでフライスラグを固形化する温度まで冷却される。冷却装置をでた生成ガスは湿状固形物を除去する系統に入り、大部分のフライスラグと微量の固形物、水溶性汚染物質が除去される。固形物除去系統から出た流出液は酸化スラリー分離装置に送られて、バイオ処理により清浄化し再循環される。ガス精製工程で発生する酸化ガスはクラウスプラントに装入されて硫黄が回収される。



SCOT： Shell Claus Off-gas Treating Process

出典：Australian Chemical Engineering Confrence[4)]

図５－４６　ガス精製工程のFlow Diagram

（イ）硫黄分の除去

分解ガス中の硫黄分としてH_2SとCOSがある。これらは Sulfinol の吸収洗浄により除去し、Sulfinol 再生装置でH_2SとCOSを得て、Claus Plant にて硫黄として回収する。

（ロ）窒素分の除去

原料炭に窒素を含む場合はガス化反応でHCHとNH_3 になる。その他は窒素として存在する。精製工程に入る前に、固体除去装置により分解ガスから未反応炭素など固体を除去された分解ガスは、未だ微量残留しているHCHとNH_3 を除去するために水洗装置で処理される。この排水は固体除去装置に戻されるので、固体除去装置からでるスラリーには未反応炭素など固体ほかに多くのNH_3 とその他HCH、H_2SとCO_2 と塩化物を含有している。スラリー中に塩化物を多く含有する場合は２段に分け、１段目で酸性物を、２段目でNH_3 をそれぞれ回収する。１段目で回収された酸性物はHCHコンバーターを経て Claus Plant に送られ、２段目で回収されたNH_3 は一部は固体除去装置でのPHコントロール用に利用されるが、その他はインシネレーターに送られる。２段目において

NH_3 を除去されたスラリーは水処理装置に送られる。

（ハ）スラグとフライスラグの回収

サイクロンで分離された分解ガス中の固形分はガス化炉にリサイクルされ、完全に燃焼された灰を最終的にはスラグとしてガス化炉底から抜き出される。

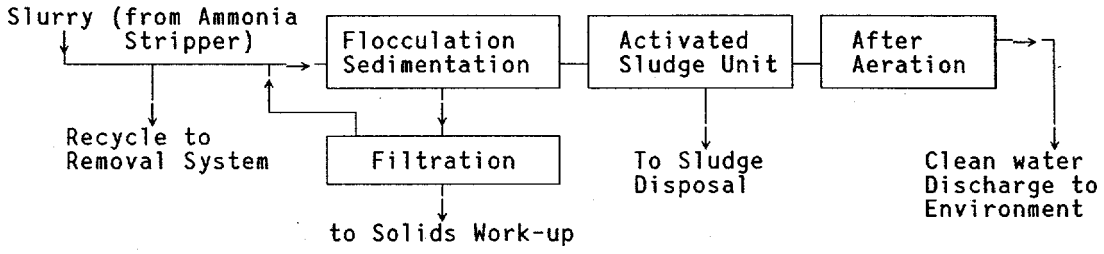
生成ガス中に含まれる未反応炭素は水洗により除去されるが、その炭素スラリーの処理方法として次の２つの方法がある。

① シェルペレタイジング法

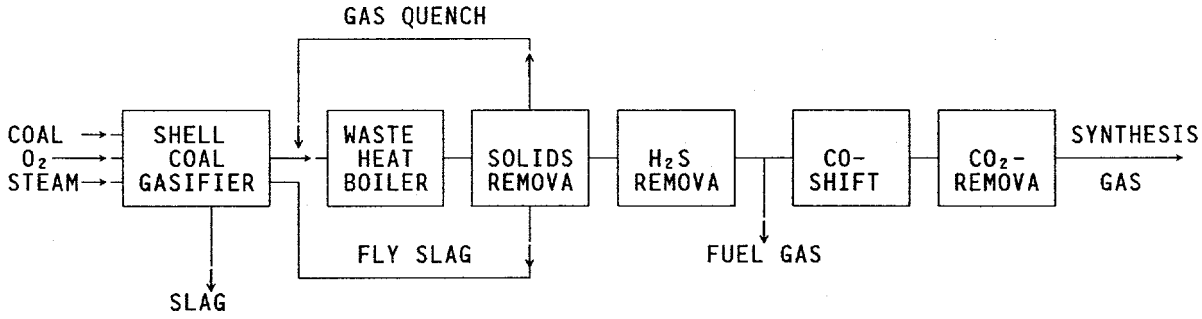
② シャルクローズド炭素回収法

②の方法はナフサにより炭素を回収し、これを 100％リサイクルできるシステムなので未反応炭素が発生し易い重質残渣油などの原料をも処理可能にしている。

（ニ）排水処理



Shell 法により合成ガスあるいは燃料ガスを製造する場合の Block Scheme は、図 5-47 に示すように、合成ガス製造の場合は脱塵と脱硫を行い、合成ガス製造の場合は更にＣＯシフトとCO_2 除去工程が追加される。



出典：Shell Development Co.[6]

図５－４７　Block Scheme for Fuel Gas or Synthesis Gas Production

（d）プロセスの特徴

（イ）［長所］

①原料の多様性（石炭、石油コークス、重質残渣油、など）
②加圧式であるため装置がコンパクトにできる
③ガス化剤として酸素を使用するので、CO_2 の発生はなく、生成ガス量が少ない
④高温反応なのでタールなど生成せず、クリーンアップが簡単にできる
⑤スケールアップが容易

（ロ）［短所］

①経済性の点から原料炭の前乾燥が必要である

②使用する酸素はテキサコ法より低くて済むが、ルルギ法より高い純度が必要である
③分解ガス中にメタンを含有していないのでＳＮＧの製造に適していない

（ハ）［特徴］

①固体原料と液体原料ではガス化炉の構造が根本的に異なる
②原料フィードはドライフィードである
③ガス化炉と排熱回収ボイラがセットとして設置されている例が多く、排熱回収による高効率エネルギーの利用が可能である
④負荷変動は 50%までの絞り込みは可能で、その速度は毎分４％である
⑤灰分はペレット状の固体として排出されるので、リサイクル工程中にハンドリングが必要となる

（ニ）［環境性］

①外部へ排出する硫黄が少ない（シェル法クラウス・オフガス処理法）
②排ガス、排水とも環境基準を満足する
③スラグ処理からでる固形廃棄物には毒性はない
④工程からでる排水量はゼロに近づけられる

Shell Coal Gasification Process は、表 5-10 に示すように、広範囲の種類の原料を処理して略同成分の分解ガスが得られる。

表５－１０ Shell Coal Gasification Process の商業規模でのパーホーマンス期待値

	Acland	Wake-field	Yallourn	Illinois (No.6) (ピッツバーグ seam)	West Virginia	Augutte Victoria	Goettel-born	Fluid Coke (タールサンド ビチュメン)
PROXIMATE ANALYSIS								
ASH wt%	25	5	1	9	12	5	8	5
MOISTURE	4	52	65	16	6	6	4	0
VOLATILE MATTER	36	24	19	34	36	31	34	4
FIXED CARBON	35	19	15	41	46	58	54	91
ULTIMATE ANALYSIS								
C (a.m.f.wt%)	80	66	68	77	83	84	83	88
H	6	6	5	6	6	6	6	2
O	12	22	26	11	6	7	9	2
N	1.2	0.5	0.6	1.4	1.6	1.6	1.5	1.6
S	0.6	5.3	0.3	4.3	3.4	1.1	0.9	6.9
LHV MJ/kg	32.1	26.8	26.2	31.0	33.4	34.3	32.4	32.3
GASIFIER INTAKE (mt/MM Nm³H₂+CO)								
m.a.f.COAL	477	573	568	496	456	439	465	492
a.r.COAL[1]	672	1334	1671	661	556	493	528	518
OXYGEN(99%pure)	482	391	373	444	428	431	433	474
STEAM	—	—	—	25	81	105	62	175
GASIFIER OUTPUT								
COLD GAS EFFICIENCY[2]	79%	81%	81%	81%	81%	80%	81%	80%
HPsuperheated STEAM[3]	815	695	641	710	716	726	714	781
DRY GAS COMPOSITION								
H_2 %v	30.2	30.7	30.5	30.5	31.7	32.6	31.2	22.3
CO %v	67.0	64.3	64.4	65.1	64.3	63.2	65.6	70.9
CO_2 %v	1.8	2.1	3.4	2.0	2.0	3.0	2.0	3.7
CH_4 %v	—	0.1	0.3	—	—	—	—	—
H_2S+COS %v	0.2	2.0	0.1	1.5	1.1	0.3	0.3	2.2
N_2+Ar %v	0.8	0.7	0.7	0.9	1.0	0.9	0.9	0.9

1) Intake of the complex,corresponding to gasifier intake.
2) Defined as LHV of the product gas/LHV of MAF coal to the gasifier.
3) Metric tons/MM Nm³ H_2 + CO; 100 at 520℃.

出典：Australian Chemical Engineering Confrence[4]

他の移動床、流動床、噴流床式ガス化炉と比較すると、表 5-11 に示すように、Shell Coal Gasification Process （ＳＣＧＰ）はガス組成のうちＣＯ濃度が高く、CO_2 およびCH_4 が低いのが特徴である。

表５－１１　他の代表的ガス化炉との比較

	SCGP Entrained	Koppers Totzek Entrained	Winkler Fluid bed	Lurgi Moving bed
Pressure (bar)	30	1	1	20
Carbon Conversion %	98+	90-96	55-90	99
Thermal Efficuency %	82↑	75-80	82↑	68-70
Liqid Hydrocarbon kg/t	-	-	-	20
Dry Gas Composition v.%				
H_2	31	30	35	38
CO	64	56	48	24
CO_2	3	12	14	28
CH_4	0.1	0.1	2	10
N_2	1	1	1	-
H_2S	0.5	0.5	0.5	0.5

出典: Rohstoffwirtschaft[7)]

（ｅ）ガス化の反応機構

ガス化反応は約１秒以内で進行する。2000℃近辺では原料の灰分は液化状態であり、ガス化反応の(1) ～(3) は不均一反応である。

Gasification Reactions :

$$C + O_2 = CO_2 \quad (1)$$

$$C + CO_2 = 2CO \quad (2)$$

$$C + H_2O = CO + H_2 \quad (3)$$

$$C + 2H_2 = CH_4 \quad (4)$$

Side Reactions :

$$C + 2S = CS_2 \quad (5)$$

$$CO + S = COS \quad (6)$$

$$H_2 + S = H_2S \quad (7)$$

$$2CO_2 + S = SO_2 + 2CO \quad (8)$$

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3 \quad (9)$$

$$C + NH_3 = HCN + H_2 \quad (10)$$

$$O_2 + N_2 = 2NO \quad (11)$$

（ｆ）物質収支および熱収支

Electric Power Research Institute（ＥＰＲＩ）が Texas の Deer Park に設置した Shell Gasification Processの デモンストレーション・プラントを使用して 1991 年の第一四半期に実施した運転結果を示すと表 5-12 に示す通りである。

使用した原料は Pocahontas No.3 Bituminous と Delayed Coker から製造された石油コークスの２種類である。

表5－12　物質収支および熱収支

Feedstock Gasified		POCA.3				P.COKE			
Oxygen/MAFCoal Ratio	lb/lb	1.021	1.023	1.048	1.071	1.016	1.038	1.040	1.045
Burner Steam/Oxygen	lb/lb	0.217	0.219	0.219	0.218	0.217	0.231	0.259	0.258
Gasifier Offgas Composition(Dry)									
CO	%v	62.80	64.38	64.46	63.74	65.16	65.23	63.90	64.23
H_2	%v	28.39	27.90	28.02	27.10	26.27	25.90	25.83	25.73
N_2	%v	6.60	5.25	5.06	6.36	5.00	5.05	5.50	5.27
CO_2	%v	1.86	2.17	2.16	2.51	1.91	2.17	3.10	3.12
H_2S+COS	%v	0.230	0.219	0.228	0.242	1.58	1.58	1.59	1.58
CH_4	%v	0.020	0.015	0.014	0.012	0.014	0.017	0.014	0.013
Sweet Gas Flow Rate	lb/hr	28598	28030	28074	27879	29319	29375	26163	26261
Total Steam Make	Mlb/hr	26.9	29.8	29.3	29.2	32.7	31.2	29.7	28.9
Sulfur Removal	%	99.6	99.8	99.7	99.6	99.9	99.8	99.8	99.8
Flyslag Recycleed	Yes/No	Yes	No	Yes	Yes	No	Yes	No	Yes
Carbon Conversion	%	99.3	96.9	99.8	99.9	96.4	99.5	98.3	99.9
Cold Gas Efficiency									
Sweet Gas Basis(HHV)		82.4	79.1	81.6	80.6	77.0	78.9	77.1	78.3
					MASS	BALANCE			
Input Streams									
Coal to Burners	lb/hr	13488	13511	13236	13083	13879	13588	11966	11967
Oxygen to Burners	lb/hr	12542	12583	12603	12706	13327	13391	11959	12016
Steam to Burners	lb/hr	2720	2761	2761	2772	2890	3098	3100	3100
Nitogen to System	lb/hr	2563	2594	2554	2573	2622	2516	2602	2702
Total In	lb/hr	31313	31449	31154	31134	32718	32593	29627	29785
Output Streams									
Sour Syngas,Dry	lb/hr	30099	29880	29819	29858	31529	31817	28812	28912
Water in Sour Syngas	lb/hr	51	50	50	51	53	54	48	49
Water Removed in WSR	lb/hr	470	517	515	592	424	482	649	646
Flyslag&Clarif.Solids	lb/hr	237	823	71	88	697	56	255	48
Slag Removed	lb/hr	558	741	867	767	372	732	278	348
Total Out	lb/hr	31415	32011	31322	31356	33075	33141	30042	30003
MASS BALANCE(Out/In)	%	100.3	101.8	100.5	100.7	101.1	101.7	101.4	100.7
					HEAT	BALANCE			
Heat in (HHV Basis)									
HHV Coal to Burners	MMBtu/hr	194.1	194.3	190.0	187.4	203.4	200.1	178.3	178.3
Sensible Heat in Blast (Coal+O_2+Steam+N_2)	MMBtu/hr	4.1	4.3	4.2	4.3	4.5	4.7	4.7	4.7
Total Heat In	MMBtu/hr	198.2	198.6	194.2	191.7	207.8	204.7	183.0	183.0
Heat Out(HHV Basis)									
HHV of Sour Syngas	MMBtu/hr	160.7	154.4	155.8	151.8	162.0	163.4	142.5	144.5
HHV of Unconvert.Carbon	MMBtu/hr	1.1	5.0	0.3	0.2	6.2	0.8	2.6	0.1
Heat Rcv in Steam System	MMBtu/hr	29.9	32.3	31.9	32.0	35.4	32.4	30.7	30.0
Low-level Heat by Diff.	MMBtu/hr	6.5	7.0	6.2	7.6	4.2	8.2	7.3	8.3
Total Heat Out	MMBtu/hr	198.2	198.6	194.2	191.7	207.8	204.7	183.0	183.0
Heat Balance(Out/In)		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

出典：Coal Conference[8)]

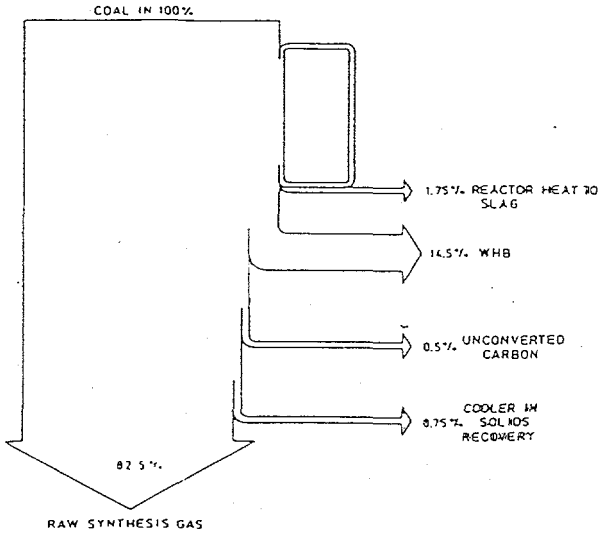
表 5-12 に示す物質収支と熱収支には、ガス化炉、急冷、ガス冷却および固体除去システムを含んでいる。熱収支の結果から、原料が保有するエネルギーの 94～97%が合成ガスと水蒸気として有用なエネルギーに変換されていることがわかる。

分解ガスの組成は Pocahontas No.3 Bituminous と石油コークスとではほとんど同じであるが、石油コークスの場合はH_2SとＣＯＳを多く含んでいる。Cold Gas Efficiency（ＣＧＥ）でみると、石油コークスの場合は石炭に比べて低い値を示しているが、これは石油コークスが硫黄分を多く含んでいるためである。

ＣＧＥの値は原料炭に対する酸素吹き込み率とフライスラグのリサイクル比によって変化する。フライスラグのリサイクル比を高くするほどＣＧＥ値は上昇するが、酸素吹き込み率は余り上げるとＣＧＥ値は低下し、原料によっては、特定の酸素吹き込み率で最高のＣＧＥ値が得られる。

（注） Cold Gas Efficiency（ＣＧＥ）= chemical energy in the syngas after removal of H_2S and COS divided chemical energy in the coal (or coke)

ガス化炉のみの熱収支は図 5-48 に示す通りである。



出典：Australian Chemical Engineering Confrence[4)]

図５－４８　ガス化炉のみの熱収支

（ｇ）建設コスト

下記の前提によるShell 法ガス化プラントの設備費は表 5-13 に示す通りである。

（イ）［前提］

生産能力	分解ガス(Dry) 250 MMM Btu/d
原料張り込み量	ガス化炉　626～630t/hr ，　ボイラ　57～25 t/hr
原料炭	Pittstburg Seam　(Bituminous)
想定時期	1979年
ケース	Shift : With conventional shift conversion unit
	HCM : With BGC combined shift / methanation unit

表５－１３　設備費　　(単位：$ MM)

	Shift Case	HCM Case
Coal Handling & Preparation	76	77
Gasification, Shift and Gas Cooling	384	286
Oxygen Plant	236	238
Acid Gas Removal and Sulfur Recovery	295	329
Methanation (or HCM) Compressur & Drying	75	105
Ash and Sludge Handling	20	20
Process Condensate Treating	51	2
Steam and Power	142	124
Cooling Water System	26	24
Balance of Plant	179	165
Total Facility Constraction Investment	1,484	1,370
Project Contengency	223	205
Total	1,707	1,575
Initial Charge of Catalysts and Chemicals	10	6
Paid- Up Royalties	43	39
Startup Cost	22	21
Total Plant Investment	1,782	1,641

出典: National Technical Information Service[9)]

（h）製造コスト

Shell 法ガス化プラントによる燃料ガスの製造コストは表 5-14 に示す通りである。

（イ）［前提］

生産能力　　分解ガス(Dry) 250 MMM Btu/d
原料張り込み量　ガス化炉　626～630 t/hr,　ボイラ　57～25 t/hr
原料炭　　Pittstburg Seam　(Bituminous)
想定時期　　1979年
ケース　　Shift : With conventional shift conversion unit
　　HCM : With BGC combined shift / methanation unit

表５－１４　製造コスト (mid-1979)　(単位: $MM/y)

	Shift Case	HCM Case
Coal $26.15/st	146.67	140.56
Purchased Water $0.76/$10^3$USgal	3.23	3.30
Catalysts and Chemicals	10.45	9.14
Operating Labor	6.08	6.08
Maintenance	63.15	58.26
Insurance and Local Taxes	51.20	47.24
Gross Operating Costs	280.78	264.58
Export Power $0.04/KWH	0.00	5.34
Net Annual Operating Costs	280.78	259.24
Net Operation Cost (US$/ MM Btu)	3.40	3.14

出典: National Technical Information Service[9)]

（ロ）原料価格の製造コストに与える影響

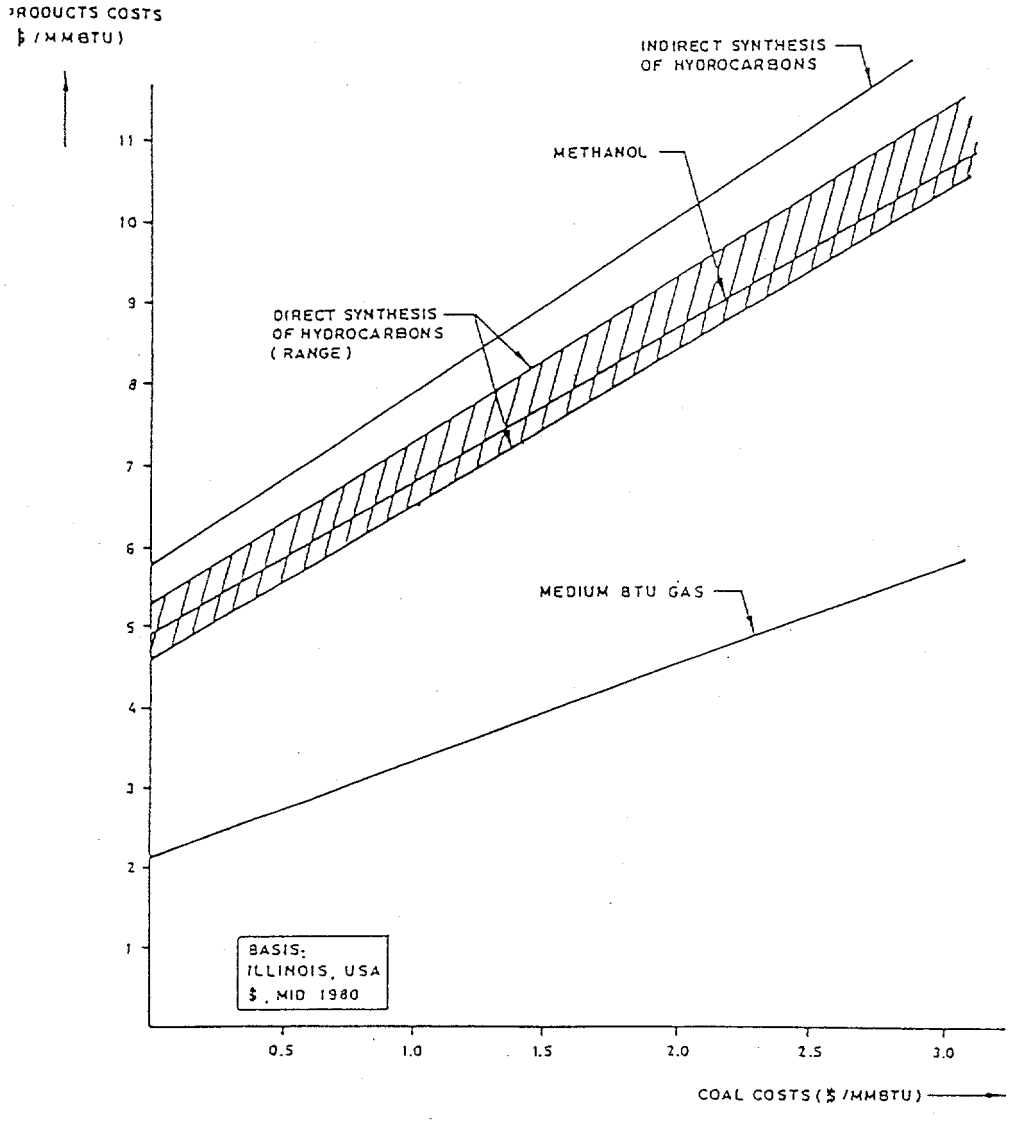
次に、原料価格が製造コストに如何なる影響を与えるかを、下記の前提の場合を例にして図示したものが図 5-49 である。

［前提］

合成ガス製造プラント

生産能力	36 × 10^6 Nm^3/d
立地	ＵＳＡ　1980年
原料	10% 灰分，10% 水分　hard Coal
設備範囲	石炭ハンドリング、貯蔵、粉砕、乾燥、酸素製造、排水処理 廃棄物処理、オフサイト等の設備を含む 分解ガスの乾燥、固形分、硫黄分の除去設備は含まず

図 5-49 には、生成ガスを燃料用の他に各種の合成ガス用に製造する場合の製造コストを原料炭の価格と関連づけて表している。



出典：International Conference[10]

図５－４９　石炭よりの合成ガスおよび合成品の製造コスト

図 5-49 から、地表から採鉱する比較的安価な石炭（$1/MMBTU）からの製造コストは$3/MMBTU である。ヨーロッパのように深度のある地層から採鉱する石炭（$2.5/MMBTU）からの製造コストは $5/MMBTU である。

（i）設備寿命

バーナ	検査間隔	～ 4,000時間
	交換間隔	8,000～12,000時間
リフラクト　ドーム部分	交換間隔	～16,000時間
壁面部分	交換間隔	20,000～40,000時間

（j）　生成ガスの利用分野

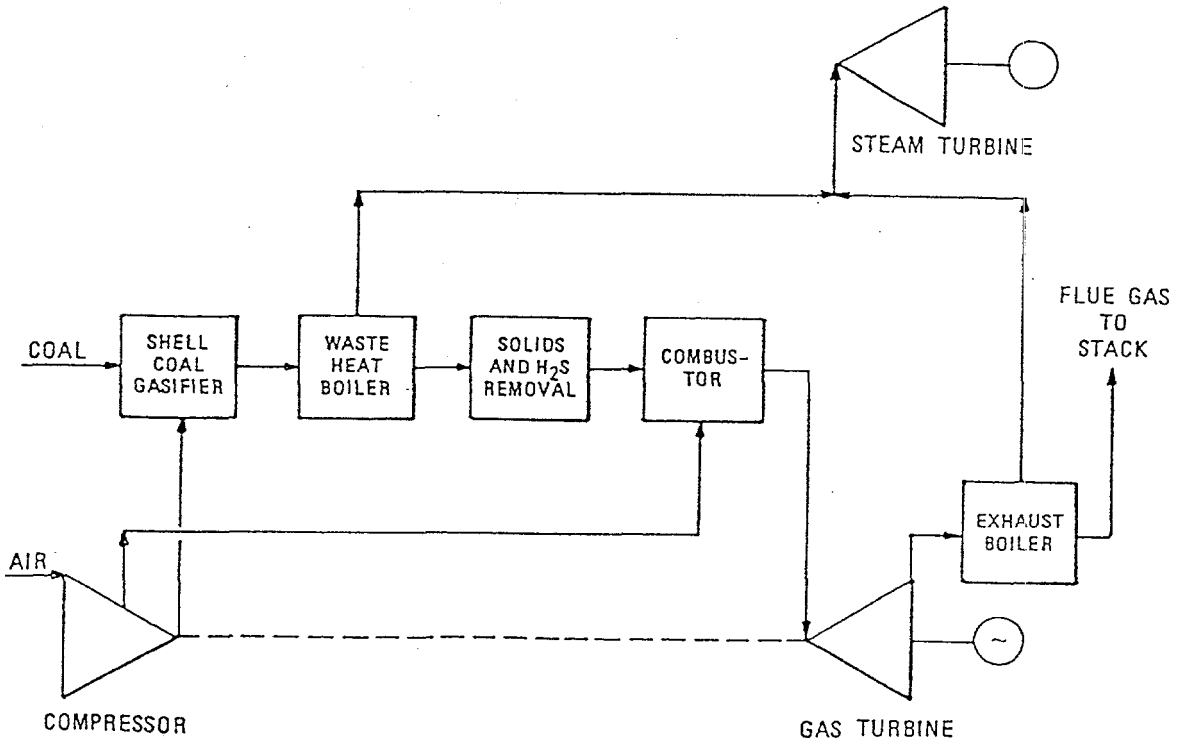
生成したガスは燃料用の他に下記の広い分野で利用されている。

①生成されるガスは 93～98%の水素とＣＯを含有しているので、水素または還元ガスの製造に適している。

C_1 化学の合成用　アンモニア、メタノール、メタン、液状炭化水素

②複合サイクル発電用

コンバインドリサイクル発電の応用例を図 5-50 に示す。



出典：International　Conference[10)]

図５－５０　コンバインドリサイクル発電の応用例

③鉄鋼石の直接還元用

④工業用および民生用燃料ガス（中カロリー）

（k）シェル法ガス化プラントの実績および計画

シェル法は全世界 23ヶ国 50 基以上のプラント建設実績を持ち、ガス化炉基数も 150 基を越える。また、水素製造用（メタノール原料用を含む）としても720 万Nm^3/d のものが1基ドイツで稼働している。減圧残油の処理実績は多いが、それより重質の油については、、ＳＡＤアスファルトのパイロットテスト結果が公表されているのみである。

複合サイクル発電設備の実績と計画

オランダ

① Demkolec B.V.a wholly owned subsidary of SEP
(The Dutch Electricity 立地 Buggenum (蘭) Generation Board)
1993-1995 A demonstration priod
1996 商業運転開始
能力: 2,000t Coal/d 一系列 284(発電端) −31(所内消費) = 253 MW(送電端)

②Demkolec B.V.
1999 年 Start up, 設置場所 Borssele
能力: 30万kW×2 基 2660MW

（2）Texaco法ガス化プロセス

（a）プロセスの概要

Texsco Coal Gasification Process（ＴＣＧＰ）は、広範囲の石油留分からガス化して燃料ガスを製造することを目的として 1950 年代に商業化したプロセスから発展させたものである。1953 年に最初のプラントが建設され、その規模は5～10MM scfd であったが、最近では 10MM scfd 以上の能力のプラントが建設されるようになった。1956 年～1958年間の Morgantown (West Virginia) における開発の第一段階では 10t/d の原料張り込みで圧力は 20atm であったが、1974 年から Montebello (California) 研究所にあるパイロットプラントの能力を 20t/d の原料張り込みに拡大させ、圧力も 20atm から 80atmに上昇させている。その後、1978 年からドイツの Ruhrchemie Chemical Plant Complex において 165t/d のデモンストレーションプラントの実証運転を実施した。米国内では 1979 年には Dow Chemical 社が 400t/d のプラントを発電用に、また、1981 年に TennesseeValley Authority（ＴＶＡ）がアンモニア合成ガス用の 190t/d のプラントを建設している。1984 年には日本も参画した世界初の商業規模のガス化複合発電プラント(石炭処理量
1,000t/d) が計画され、その実証運転を 1989 年に完了させている。 Montebello のパイロットプラントでは、原料として石炭のほかに、各種の石油コークス (Fluid, Delayed, Calcined) についても試験されている。なお、技術開発は Texsco Development Co. が担当実施している。

Texsco 法は酸素吹込みによる部分酸化方式、噴流床型の加圧装置で水スラリで微粉炭を装入し、高温（1,300～1,700℃）、高圧（20～90kg/cm^2）でガス化し、一酸化炭素と水素を主成分とする合成ガスあるいは燃料ガスを生成させる。

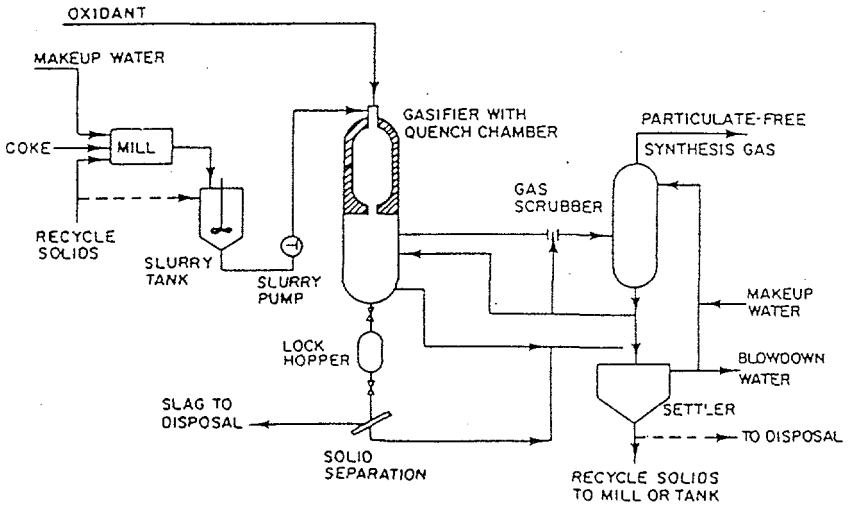
工程は下記の 6 つから構成されている。

・空気分離および圧縮工程
・貯炭、給炭およびスラリー化工程
・ガス化および灰処理工程
・ＣＯ転化および熱回収工程
・酸性ガス除去および硫黄回収工程

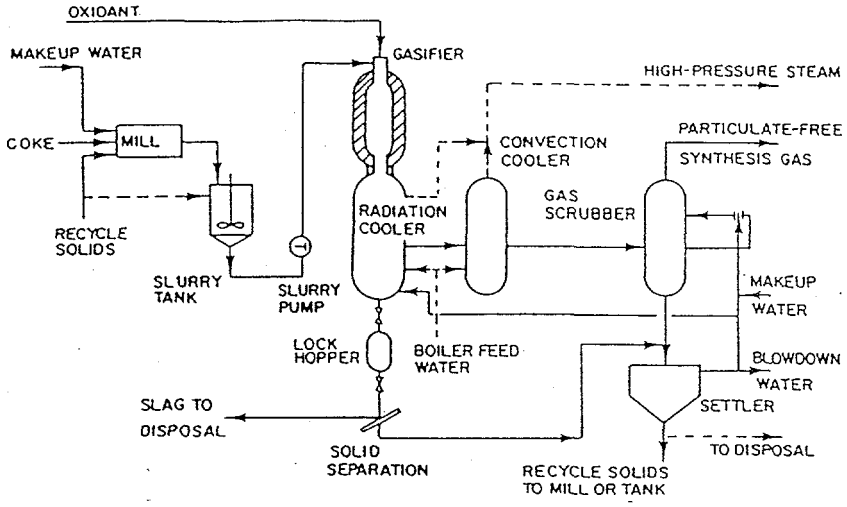
・ボイラ、受配電およびその他ユーティリティー工程

Texsco 法は高温の生成ガスを冷却する方法として、図 5-51 に示すように、Process Quench Mode （直接急冷型）と Process Waste Heat Recovery Mode （廃熱ボイラ型）の2つがある。

Process Quench Mode（直接急冷型）



Process Waste Heat Recovery Mode（廃熱ボイラ型）



出典：Energy Progress[11)]

図5－51　Texaco 式ガス化プロセスのフローシート

原料炭は粉砕されて水と混合してポンプ輸送が可能なスラリー濃度（約60%）に調整され酸素と共に送られバーナ先端で混合噴霧される。スラリーは粘度を調整するために、適当な添加剤が加えられる。炭素転化率が約 90%以上が保持されるように酸素装入量を調整する。反応温度は 1,300℃～1,700℃で 4 秒前後の滞留時間内で行われる。炉内は生成する灰の融点より高い温度に保持される。

Process Quench Mode（直接急冷型）はガス化炉で生成した高温のガスと溶融スラグは下部の Water Spray Chamber に入り、ここで大量の水蒸気を発生させ、ガスは装置材質

の許容温度以下まで冷却される。固化したスラクは Lockhopper に移されて廃棄されるが、ガスは Scrabber に送られて水洗により固形物が除去される。灰とスートを含んだ洗浄水は Settler で固定分を分離され、一部ブローダンされるがリサイクルされる。分離された固定分も原料系にリサイクルされる。

Process Waste Heat Recovery Mode（廃熱ボイラ型）はガス化炉で生成した高温ガスは溶融スラグと分離され、ガス冷却器に送られて高圧スチームを発生させ、さらに Water Scrubberで水洗により固形分が除去される。それ以降の工程は直接急冷方式と同じである。場合によっては、Process Quench Mode と Process Waste Heat Recovery Mode を組み合わせる型もある。生成したガスから水素を製造する場合には、ＣＯコンバーターが後に続くので Process Quench Mode が採用される。

（b）プロセスの内容

ガス化形式	Water Slurry Feed, Entrained-Flow, High Pressure, High Temperature Slagging Gasification, 下降流型
原料種	Water Slurry Feed (濃度約 60%) 歴青炭～留出油
ガス化剤	酸素
反応層ガス温度	1,300℃～1,700℃
ガス化炉内圧	20～90 kg/cm^2 ↑
生成ガス純度	メタン以上の重質有機物は生成しない
固体滞留時間	数秒程度
炭素転化率	99% ↑
生成ガス発熱量	Dry 2,627 Kcal/Nm^3
冷ガス効率	72 ～76%
排出固体形状	スラグ状

（イ）［特徴］

①原料に多様性がある。
②原料は水スラリーでガス化炉に投入される。
③加圧式であるため装置がコンパクトにできる。
④ガス化剤として酸素を使用するので生成ガス量が少ない。
⑤高温、高圧反応による完全ガス化。
⑥固体原料と液体原料でも同一のガス化炉が使用できる。
⑦ガス化炉の炉壁は断熱方式である。
⑧プロセスオプションの多様化
排熱回収ボイラを設置するタイプと設置しないタイプがプロセスオプションとなっている。これは燃料中の灰分が多い場合これが直接排熱回収ボイラへ導入されエロージョンなどの原因となるためで、原料の性状で選択される。
⑨負荷変動は 50%までの絞り込みは可能で、その速度は毎分５％である。灰分は液体の状態でリサイクル工程が進行するので、固体をハンドリングする必要はない。

（ロ）［長所］

①原料の多様性がある。
②反応圧力に柔軟性がある。
③プロセスの応答が早い。
④液状生成物がない。
⑤生成物に不純物が少ない。

（ハ）［短所］

①原料が水スラリーで投入されるので、酸素および原料炭の消費量が多い。
②ガス化炉の Refractory の寿命が短い（１年未満）。

（ニ）［環境性］

①フェノール、タール、その他重質成分は生成しない。
②殆どの水は原料張り込みのスラリー用にリサイクルされる。

③ガス化炉から出るスラグは Leachability が低いのでそのまま廃棄可能。

（c）ガス化反応

反応時間は短時間（数秒）で進行し、原料炭中の炭素は水蒸気と反応してＣＯとH_2 になる。酸素は一部燃焼して反応熱を与える役目をする。原料炭中に含まれる硫黄分はガス化してH_2SとＣＯＳになる。

（d）物質収支

Montbello のパイロットプラントにおいて、Bituminous Coal, Sub-Bituminous Coal, Lignite および Petroleum Cokes など種々の原料についてテストを実施している。

表 5-15 には Petroleum Cokes の場合の結果を示す。

表５－１５　Texaco Gasification Process の処理データ

	Delayed Pet. Coke	Fluid Pet. Coke	Fluid Pet. Coke from Tar Sand Bitumen
Feed Rate, Dry short t/d	1000	1000	1000
Dry Analysis wt%			
C	88.50	85.98	78.89
H	3.90	2.00	1.65
N	1.50	0.98	1.35
S	5.50	8.31	7.88
O	0.10	2.27	2.08
Ash	0.50	0.46	8.15
High Heating Value Btu/lb	15400	13800	12600
Pure Oxygen short t/d	1080	1030	920
Water lb/hr	53500	54400	48900
Product Composition mol%			
ＣＯ	46.20	47.14	48.12
H_2	28.69	24.33	24.13
CO_2	10.68	13.16	12.79
H_2O	12.37	12.67	11.97
CH_4	0.17	0.09	0.09
N_2+Ar	0.55	0.42	0.59
H_2S+COS	1.34	2.19	2.31

出典：International Coal Convension Conference[12)]

（e）経済性[9)]

Louisiana Municipal Power Commission Project のガス化複合発電ＩＧＣＣ（発電能力 115MW ）に使用された Texaco 法ガス化プラント（石油コークス装入量 1,080.5t/d, ガス発生量 184MM SCFD）の経済性について以下に述べる。

（イ）［投入原料］

下記の４つのケースに分けて検討

Case Ⅰ Vacuum Residue Feed
Case Ⅱ Petroleum Coke/Vacuum Residue Feed
Case Ⅲ Petroleum Coke/Water Slurry Feed
Case Ⅳ Coal Water Slurry Feed

（ロ） [使用する Petroleum Coke の性状]

テスト使用した石油コークスは Delayed Coke Plant から製造されたもので、その性状は表 5-16 に示す通りである。

表５－１６　使用するPetroleum Coke の性状

Proximate Analysis wt%	
Free Moisture (as received)	4-10
Inherent Moisture (as received)	0-0.3
Volatile Combustible Matter(dry basis)	10.0
Ash (dry basis)	0.2
Tatal Sulfur (dry basis)	6.0
Ultimate Analysis wt% dry basis	
Carbon	88.60
Hydrogen	3.80
Nitrogen	1.40
Sulfur	6.00
Oxygen	0.00
Ash	0.20
	100.00
Gross Heating Value Btu/lb dry basis	15,000

（ハ） 設備費[9)]

各ケースの設備費は表 5-17 に示す通り、Case Ⅰが最も安価で、その他のケースは大差はない。

表５－１７　各ケースの設備費　(単位:10^3 US$;1980年 base)

	Case Ⅰ	Case Ⅱ	Case Ⅲ	Case Ⅳ
Process				
Feedstock Storage, Handling	4,244	10,623	7,942	7,942
Grinding and Slurry Prep.	-	14,274	24,743	24,743
Air Separation Plant	50,400	50,400	50,400	50,400
Gasifier Section	34,889	36,600	36,600	50,702
Texaco Carbon Recovery	7,792	10,200	2,544	2,544
Wastewater Treatment	3,420	4,235	4,630	6,000
Heat Recovery	6,489	8,772	8,226	8,159
Acid Gas Recovery	11,383	11,383	11,383	9,698
Sulfur Recovery	4,757	5,653	5,653	4,813
Tail Gas Treatment	4,908	4,9078	4,908	4,189
Steam Superheating	4,392	5,113	5,113	5,113
Sub-Total	132,674	162,161	162,142	174,303
Offsite	31,014	31,014	31,014	31,014
Catalysts and Chemicals	750	750	750	750
Royalties	5,600	5,600	5,600	5,600
Spare Parts	6,900	8,200	8,100	8,700
Contengency	13,069	16,018	16,016	17,232
Total	190,007	233,743	223,622	237,599

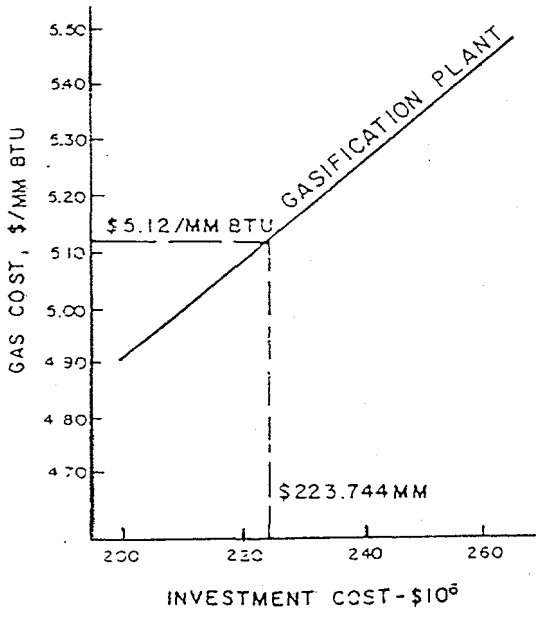
（ニ）製造コスト[9)]

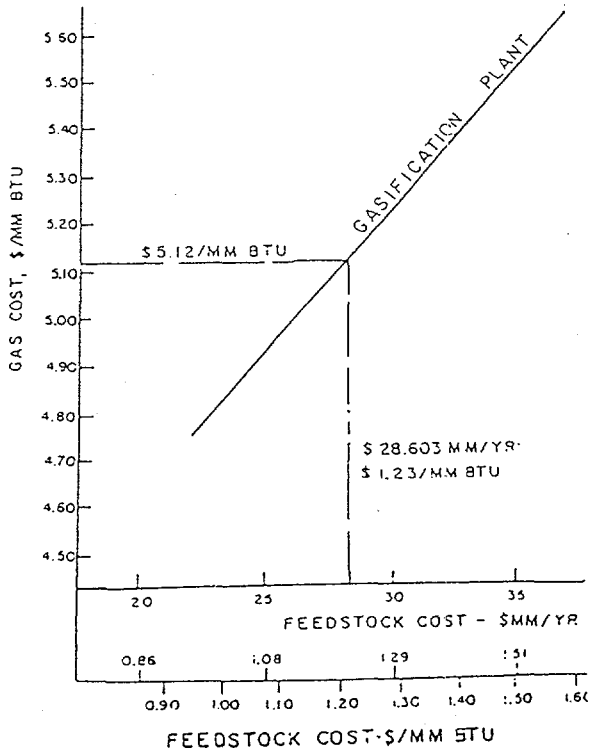
製造コストに関しては Case Ⅱのみの結果を表 5-18 に示す。

表５－１８　Case Ⅱの製造コスト　（単位:10^6US $/y)

Operating and Admin. Personnel	1.716
Maintenance (Material and Labor)	6.644
Feedstock	28,603
Water	0.045
Power	3.564
Ash disposal	0.608
Chemicals	1.000
Byproducts	
Gas	-
Steam	- 1.012
Sulfur	- 2.536
Local Taxes and Insurance	3.864
Total	41.896 ($ 5.12 /MM Btu)

（ホ）生成ガスの発熱量当たりの製造コスト





出典：DOE[9)]

図５－５２　設備コストとの関連　　図５－５３　原料コストとの関連

次に、文献[13)] Hydrogen Energy に発表されている石油コークスおよび石炭および石油コークスから水素を製造する事例からTexaco法の経済性を表 5-19 に示す。

(ヘ) [前提]

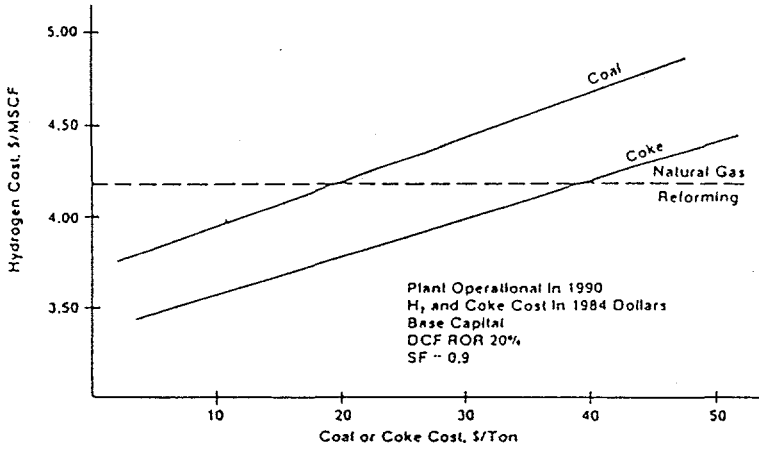
水素製造　能力　50MM SCFD
稼働率　　90 %
原料　石油コークス　$ 30/t　　石炭 Bituminous Coal　$ 40/t

表5－19　建設費および製造費 (Base mid-1984 年 Price)

	Bituminous Coal	Petroleum Coke
Capital Cost MM$		
Total Plant Investment (TPI)	174.4	178.9
Royalities,Preproduction Inventory, AFDC	47.5	48.7
Total Capital Requirement	221.9	227.9
O & M Cost MM$ /y		
Feedstock	15.3	8.5
Utilities	2.9	1.8
Operating Labor	3.6	2.3
Supervision/Administration 30% of labor cost	1.1	0.7
Maintenance 2% of TPI	3.5	3.6
Waste Disposal $6/t	0.5	0.1
Sulfur Credit $110/t	(1.4)	(1.5)
Total	25.5	15.5

Indirect costs : engineering, constraction services, contingencies.
Preproduction costs : feedstock, operator training, equipent checkout and modifications during plant start up
Inventory capital : one month inventory of coke or coal and chemicals plus one month operating costs and 2% of TPI
Utility cost : electricity $0.05/kwh, water $0.10/$10^3$gal, labor $14/man-hr
出典：Hydrogen Energy[13)]

表 5-19 から、水素製造コストと原料価格との関連を示すと、図5-54 に示す通りである。原料が石油コークスの方が石炭より場合よりも製造コストは安い。また、石油コークスと天然ガスを比較すると、石油コークス価格が $40/t 以上になると石油コークスの方が高くなる結果となっている。なお、バーナー寿命は交換間隔6～10ケ月である。



出典：Hydrogen Energy[13)]

図5－54　水素製造コストと原料価格の関係

表5－20　実用化プラントの設計と建設計画

石炭処理量 (t/日)	ガス化炉数 オンライン数	ガス化炉数 スペア数	ガス化炉1基容量 (t/日)	ガス化圧力 (ata)	利用目的（製品）	プロジェクト/プラント名 場所	使用石炭	運転開始	備考
900～1,800	2～1	1～0	900	60	当所メタノール 600st/d (無水酢酸製造用), 91/10月 生産能力倍増	Tennessee Eastman Kingsport.TN.USA	瀝青炭	1983	・クエンチ炉・民間資金100%PJ ・現在最も高圧で操業中の商用プラント
1,500	3	1	500	40	アンモニア 1,000t/d	宇部アンモニア 宇部市，日本	瀝青炭(海外炭) ペトロコクス	1984	・クエンチ炉・高稼働率 ・ペトロコークス 利用比率高
800	1	0	800	35	オキソ化成品＋水素 (2エチルヘキサノール 20万トン/y)	SAR Oberhaussen.Germany	瀝青炭	1986	・ガスクーラ炉
1,000	1 (ガスクーラ)	1 (クエンチ)	1,000	42	100MW 複合発電＋液相メタノール製造(150t/d)	Cool Water Dagget.CA.USA	瀝青炭(低硫黄西部炭) ＋下水スラッジ	1994	・ガスクーラ/クエンチ炉各1基有
400	1	0	400		アンモニア 200t/d	Lunan Fertilizer Plant Lunan.China	瀝青炭	1992	・クエンチ炉
1,000	1	0	1,000		製鉄所での燃料ガス供給	Shougang steel Coal Gasification.Beijing,China	瀝青炭	1994 末	・ガスクーラ炉
1,100					都市ガス ＋ メタノール 170万Nm^3/d　20 万t/y	Shanghi Coking and Chemical Plant. Shanghi China		1994	・工場排水処理も兼ねる
1,500					30万t/y アンモニアから 52万t/y 尿素肥料製造用	Weihe chemical Fertilizer Plant.Xian.China		1996	・総コスト $350million
1,900					260MW 複合発電	Tampa Electric Co. Polk County.FI.USA	瀝青炭 (高硫黄東部炭)	1996	・ガスクーラ炉 ・CCT#PJ(120/500)

（ｆ）Texaco法ガス化プラントの実用実績と計画

Texaco 法は全世界で 23 ケ国で 80 以上のプラントの建設実績を持っていおり、ガス化炉の基数としては 160 基を越えている。最近の実用化プラントの設置と建設計画を纏めると、表 5-20 および表 5-21 に示す通りである。

表５－２１　今後の建設計画

プロジェクト	ガス化原料	利用形態	スタート時期
Texaco El Dorado (USA)	石油ｺｰｸｽ/廃油	複合発電　40MW	1996
AGIP (Sannazzaro,Itly)	重質残渣油	複合発電 250MW	1997
API (Ancona, Itly)	重質残渣油	複合発電 220MW	1997
ISAB (Syracuse, Itly)	重質残渣油	複合発電 500MW	1997
SARAS (Sardinia, Itly)	重質残渣油	複合発電 500MW	1998

中国においては、表 5-20に示すように、２つのプラントが建設中のほかに、廃棄物処理、下水汚泥処理、製油所内で発生するスラッジ処理も検討されている。処理原料の多様化としてオリマルジョン（ベネズエラ超重質油の水混合物）の処理テストを実施している。

表 5-21 に示すように、既に多くの石炭ガス化複合発電の建設が計画され、近いうちに発電の主流になることが予想される。また、2010 年頃より石炭ガス化・溶融炭酸塩型燃料電池複合発電など更に高効率化されたプラントの実用化が進むと考えられている。

Texaco 法によるガス化複合発電（ＩＧＣＣ）への応用は、下記に示すように、1984 年から日米共同で実施され、成功裏に実証運転を完了している。

Cool Water Coal Gasification Program
発電能力　120 KW
石炭処理規模　1,000t/d
設置場所　Southern California Edison (SCE)
実証運転　1984 年より5 年間
日米共同　日本（東電、電中研、東芝、石播）
　　米国 (SCE, Texaco, G.E. Bechtel, EPRI)

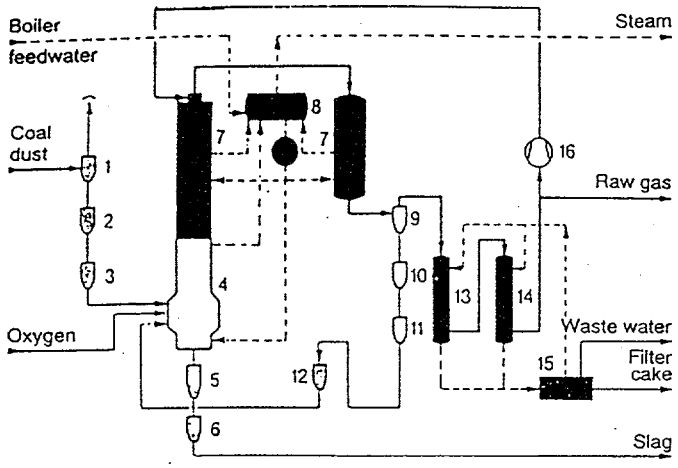
（３）Prenflo 法ガス化プロセス

（ａ）プロセスの概要

1983 年から The Federal Ministry for Research and Technology and the Commissionof the European Communities が開発したプロセスで環境対策面で優れ、広範囲な原料を使用することができること狙っている。エンジニアリングは Krupp Koppers 社、Wilcox Espanola 社が担当し、1987 年から 48t/d のデモンストレーションプラントを運転させている。

（ｂ）プロセスの内容

ガス化形式　Fine Dry Feed, Entrained-Flow, High Pressure, High Temperature Slagging Gasification
原料種　褐炭～無煙炭、　石油コークス
ガス化剤　85% 酸素 + (水蒸気)
反応層ｶﾞｽ温度　1,300 ℃　～　1,600 ℃
ガス化炉内圧　30 kg/cm^2



出典：Technische Mitteilungen Krupp[14)]

図５－５５　Prenflo 法ガス化プロセスのフローチャート

（イ）［特徴］

・加圧下空気分離装置とガス化プロセスの高度複合化
（空気をG/Tで圧縮し加圧下空気分離装置との連携、圧縮窒素はG/T燃焼器へ）
・生成ガスはＭＤＥＡプロセスで脱硫後ガス化ユニットに戻し加熱後G/Tへ投入
・生成ガスの冷却は炉出口でのリサイクルガスによる Hot Quench (1,450℃→1,000℃) 法を開発したが、現在は炉上部の Radient Boiler による Cold Quench 法を開発している。

（ロ）要素技術

原料（石炭、石油コークス）調合
ガス化炉
脱硫（MDEA Scrubber ）
硫黄回収（Claus Unit）

（ハ）物質収支

デモンストレーションプラントにおいて 1992 年 に実施したテスト運転の結果を、表 5-20(1) および表 5-20(2) に示す。

（c）実用計画

ヨーロッパの電力会社共同体（ＥＬＣＯＧＡＳ）が The Europian Community の援助を受けて、スペインの Puertollano で石炭/石油コークスを原料とする Prenfio 法によるＩＧＣＣ(300MW) の初の商業化を 1997 年スタートさせ３年間の実証運転を行う計画を進めている。原料構成は 47%高灰分未洗炭と 5.5%硫黄分の石油コークスの 50/50 である。原料張り込み能力は 2,600t/d である。

表５－２２(1)　テストに使用された石油コークスと石炭の性状

		Puertollano row coal	Petroleum coke
Ultimate Analysis			
C	%by wt.	41.1	89.3
H	%by wt.	3.3	3.3
S-combustible	%by wt.	0.7	5.4
N	%by wt.	0.8	1.7
O	%by wt.	6.9	—
Cl	%by wt.	0.1	—
Ash	%by wt.	47.1	0.3
Total	%by wt.	100.0	100.0
Volatiles	%by wt.	20.7	13.5
Calorific value(HHV)	MJ/kg	16.27	35.82
Ash melting behaviour			
Softening point	℃	1,365	1.750
Hemisphere point	℃	1,545	>1.750
Flow point	℃	1,575	>1.750

出典：Technische Mitteilungen Krupp[14)]

表５－２２(2)　実証テストの結果

Raw gas analysis		at 85% oxygen purity
H_2	% by vol.	20.49
CO	% by vol.	59.77
CO_2	% by vol.	5.09
N_2+Ar	% by vol.	13.49
H_2S+COS	% by vol.	1.14
CH_4	% by vol.	0.02
Carbon conversion rate	%	99.3
Cold gas efficiency	%	74.5
Thermal efficiency	%	94.7

出典：Technische Mitteilungen Krupp[14)]

（４）その他開発中のガス化プロセス

・国内で開発中のプロセス

石炭・重油ハイブリットガス化プロセス（電源開発/ＮＥＤＯ）
空気吹き加圧２段噴流床ガス化プロセス（電力中研，ＭＨＩ，他）
空気吹き加圧２段噴流床ガス化プロセス（石炭ガス化複合発電技術研究組合/ＮＥＤＯ）

・海外で開発中のプロセス

加圧流動床ガス化プロセス（British Coal）
圧噴流床ガス化プロセス（Krupp Koppers）
高圧高温ウインクラープロセス［ＨＴＷ］（Rheinbraun および Uhde）

5．2．5　主要ガス化プロセス（噴流床ガス化方式）の課題

（1）主要ガス化プロセス（噴流床のガス化方式）の比較

各プロセスの構成要素を比較すると表 5-21 に示す通りである。図の右側より開発段階にある。炉については生成ガスとスラグの効率よい分離が課題である。

最近では，石炭など固体燃料のガス化プロセスは噴流床式に集約されている。

噴流床式ガス化炉は炉内滞留時間が数秒と短く、原理的に大容量化、負荷応動性に優れているが、その反面短時間でガス化を完了させるために炉内の温度を高く保つ必要があり、その結果冷ガス効果は他に比べて低く綿密な熱回収が必要になる。原料中の灰分は溶融スラグとして炉底より容易に排出させることができるが、反面、高温の溶融スラグを受け、流出させるスラッグタップの耐久性の確保、連続してスラグを排出する技術の確立を行う必要がある。特に高灰融点炭の場合には、スラグによる閉塞の防止が重要な課題となる。

（2）今後の噴流床式ガス化炉技術に関する課題

今後の噴流床式ガス化炉技術に関する課題を整理すると次のようになる。

（a）実用化に向けたスケールアップ技術

①大容量ドライフィード技術における耐磨耗性弁類、バーナー等の給炭系の開発
②大容量炉のスラグ連続安定排出のためのスラグタップ等排出スラグの開発
③大容量炉の設計技術確立のためのガス化シミュレーション手法の整備
④大容量炉の最適バーナー配置の検討圧壁構造の開発
⑤耐圧炉壁等ガス化炉構造の確立

（b）炭種適合性拡大技術

①原料炭の反応性の計測、整理
②多くの炭種のスラグに対して耐浸食性の強い耐火材の開発
③高灰融点のガス化に対する運転条件の確立
④高いガス化効率のためのチャーリサイクル技術の確立

（c）連続安定運転のための計測制御技術

①ガス化炉内温度計測技術の確立
②O/Cを一定に保つためのガス化剤空気の制御
③負荷応動性、起動停止性能に優れた全体プラント構成および制御系の検討
④緊急時の安全を確保するインタロック、トリップ系統の確立

（d）ガス化複合発電に利用する場合の技術

①電力の需要変動に対するガス化炉負荷の応動性
②総合された熱回収技術の確立
③高温ガス精製技術（乾式）の確立

（e）基本に返った新たなアプローチ

①微粉炭の完全な連続乾式供給
②微粉炭の搬送ガスなしでの均一供給
③微粉炭と酸素の混合物の安定供給
④生成ガスやスラグのエンタルピー炉壁冷却熱などの反応熱への転換
⑤スレールアップ効果の少ない生成ガスからの熱回収
⑥スラグのセルフコーティングなしでの炉壁耐火物の断熱的保護
⑦スラグの乾式連続排出
⑧石炭処理能力の飛躍的増大
⑨炭素ガス化率、スチーム反応率の向上

表５－２３　主要ガス化プロセス（噴流床のガス化方式）の比較

出典：日本エネルギー学会 [1)]

		TEXACO	D O W	SHELL	PRENFLO	G S P	V E W	C E	IGC組合法	HYCOL組合法
供給石炭		水スラリー	水スラリー	乾燥　微粉	乾燥　微粉	乾燥　微粉	乾燥　微粉	乾燥　微粉	乾燥　微粉	乾燥　微粉
供給石炭加圧法		スラリーポンプ	スラリーポンプ	ロックホッパ ロータリーバルブ N_2濃厚相気流搬送	ロックホッパ N_2ポンプ N_2濃厚相気流搬送	ロックホッパ 流動床分配機構 気流搬送	ロックホッパ ロータリーバルブ 気流搬送	ロックホッパ	ロックホッパ テーブルフィーダ 空気気流搬送	ロックホッパ ロータリーバルブ N_2気流搬送
ガス化剤		酸素	酸素または空気	酸素＋水蒸気	酸素＋水蒸気	酸素＋（水蒸気）	空気	空気	空気	酸素
ガス化炉	コンセプト	１室１段	２室２段	１室１段	１室１段	１室１段 （ワンスルーガス化）	１室１段	２室２段	２室２段	１室２段
	バーナ	単一下向き	複数水平対向	複数水平対向	複数水平対向	複数供給ライン 下向き	単一下向き	複数旋回流 （タンゼンシャルファイヤリング）	複数旋回流 （タンゼンシャルファイヤリング）	複数旋回流
	発生ガス流れ方向	下降流	上昇流	上昇流	上昇流	下降流	下降流	上昇流	上昇流	上昇流
	炉壁構造	多層耐火レンガ	多層耐火レンガ	水冷壁	水冷壁	水冷壁・薄層耐火壁 セルフコーティング効果強調	耐火レンガ	水冷壁	水冷壁	薄層耐火壁＋水冷壁 セルフコーティング
	スラグタップ	１孔	１孔	１孔	１孔	１孔	１孔	１孔	１孔	多孔 （循環ガス自己加熱型）
	熱回収部灰付着対策	ガスクーラ炉はスーツブロー クエンチ炉は水ダイレクトクエンチ	上段供給の水スラリーによる クエンチ スーツブロー	リサイクルガス （ホットクエンチ）	リサイクルガス （ホット/コールドクエンチ） メカニカルクリーニング機構開発中	G-1はクエンチか Radiation cooler 開発中		スーツブロー	スーツブロー メカニカルクリーニング	
フライアッシュ（チャー）リサイクル法	回収方法	水スクラバー	水スクラバー	サイクロン	前段：サイクロン 後段：ベンチュリスクラバー （セラミックスフィルター）	G-1のDPではリサイクルはしていない模様 炉出口には水クエンチシステム部有 その下流にセパレータ，スクラバー有り	チャリーサイクル無 Radiation cooler 出口にあるホットサイクロンで分離されたチャーは全て流動床ボイラー燃料として利用される。この流動床ボイラーは内部循環式 VEWはこのCFBCも開発中 G/T出口ガスからの熱回収は通常のHRSGタイプではない。燃焼排ガス直接CFBC炉ないに送る	サイクロン	前段：サイクロン ＋電気集塵機 後段：グラニュアルベッド	前段：サイクロン 後段：水スクラバー セラミックスフィルタ
	回収温度（上流側） コールド：HRSG 後 ホット：：HRSG 前	コールド	コールド （ホット）	コールド	コールド			コールド	コールド	コールド
	圧力	一旦脱圧後 石炭供給系に戻す	一旦脱圧後 スラリー濃度濃縮	一旦脱圧後ビンに貯留，それをビンに戻し再粉砕	加圧下で直接 リサイクル			常圧	加圧下	加圧下
	バーナ	石炭バーナを兼用	専用バーナで下段へ	石炭バーナを兼用	専用バーナ			専用バーナで下段へ	専用バーナで下段へ	専用バーナで下段へ
	搬送媒体	水スラリー	水スラリー （ドライリサイクル）	窒素	窒素				リサイクルガス	窒素 リサイクルガス
主対象石炭		亜瀝青炭～瀝青炭 ペトコ/スラッジ/オリマルジョン	褐炭～亜瀝青炭 （瀝青炭）	褐炭～瀝青炭	亜瀝青炭～瀝青炭	褐炭	瀝青炭	瀝青炭	瀝青炭	瀝青炭

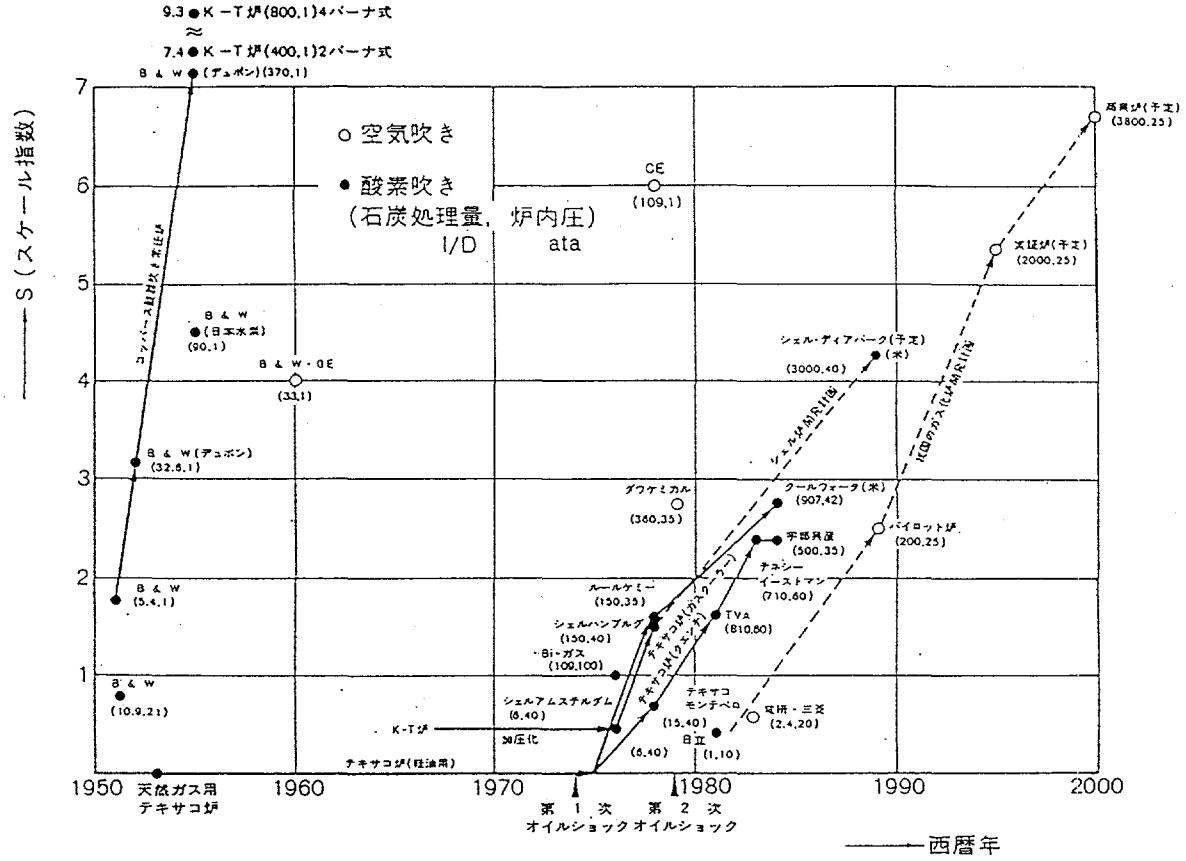
（ｆ）熱効率向上の原理的方策

①炉内の微粉炭濃度を高め、可能な限り低温でガス化反応を進める
②粗粒炭の槽内滞留時間を増大し、未反応ダストを減少する
③放射伝熱や発熱反応を炉底近くで進行させて、スラグの流下を促進する
④炉の上方では主として吸熱反応を進行させて生成ガスを低温で排出させる
⑤スチーム装入量をスラグ中の酸化鉄の還元を抑える程度まで減少する
⑥適宜、フラックスを添加し、スラグの流下温度を下げる
⑦微粉炭は乾式供給とし、少量のガスで搬送する

（３）今後の開発計画

代表的な噴流床ガス化炉の開発状況をみるために、縦軸にガス化炉スケール指数Ｓ＊ を、横軸にガス化炉完成年をとって図示すると、図5-56 に示すようになる。

＊；ガス化炉スケール指数Ｓは原料炭処理量を炉内圧で除したもの（必要炉内容積に相当する）の３乗根で、炉の長さの相対的な比較を表す指標である。空気吹きの場合は必要容積が酸素吹きよりも大きいので２倍する。



出典：エネルギー研究所[2)]

図５－５６　代表的な噴流床ガス化炉の開発状況

第二世代の噴流床石炭ガス化炉は 1970 年代のオイルショックによって研究開発が再開され、中でもテキサコ炉はＳ＝３と耐火レンガ構造のガス化炉としては実用炉の域まで到達している。わが国で開発中の空気吹き２段噴流床ガス化炉については、図 5-57 中の点線に示すような計画で推進されている。現在、噴流床石炭ガス化複合サイクル発電に関して、常磐共同火力（株）勿来発電所内において 200t/d 規模の実証試験を実施中である。

（参考文献）

1) 日本エネルギー学会ガス化委員会編，「石炭の高温ガス化とガス化発電技術」

2)「代表的噴流床石炭ガス化炉技術の調査」エネルギー研究所 Rep.No.285027

3) 加藤静男， 定例研究会講演資料

4) 10th Australian Chemical Engineering Confrence(1982)

5) 石油産業活性化センター，「ボトムレスリファイナリーのための各種プロセスの技術動向調査」，PEC-87T20(1989)

6) Mc.Cullouch G R et al., Proc 8th Annu Int Conf Coal Gasification Liquefraction Convers Electr(1981)

7) H.D.Schilling et al.,Rohstoffwirtschaft,Band 4. Kohlenvergasung,(1976)

8) Krewinghaus A. B. et al., Proc. Pittsburgh Coal Conference Vol. 6th, No. 2, 809-899(1989)

9) National Technical Information Service, Advanced Coal Gasification Analyses (1982-1985)

10) Proc. 7th Annu. Int. Conf. Coal Gasification, Liquefation & Coversion to Electricity Pittsburgh, August 5-7(1980)

11) W. H. Schringer, et al., Energy Progress, Vol.5, No.4, 234 (1985)

12) International Coal Convension Conference, South Africa,(1982)

13) Y. K. Fischer, et al., Hydrogen Energy, Vol.11,No.12 , 783 (1986)

14) W. Schellberg., Technische Mitteilungen Krupp, No.1, 53 (1993)

6．コーカーフィードの性状と生成機構

6．1　原料調整によるコークス収率と硫黄分の低下の可能性

原料油が重質になると残留炭素分、硫黄分、金属分が増加する。これら原料油の性状のなかで、コークス収率に大きく影響を与えるものは残留炭素分である。重質度の異なる各種原料油によるコークス収率を纏めると表 6-1 に示す通りである。

表６－１　各種原料油によるコークス収率

Items	Crude oil sources of redidues					
	Brega	Orinoco	Alaskan North Slope	Maya	Light Arabian	Heavy Arabian
Feeds:						
TBP cut point,°Ft	1050⁺	950⁺	1050⁺	1050⁺	1050⁺	1050⁺
Gravity,°API	12.3	2.6	8.9	2.6	7.4	4.5
Con.carbon,wt%	14.6	23.3	16.1	25.5	15.4	24.2
Sulfur,wt%	1.06	4.4	2.16	4.91	4.1	5.25
Products:						
Dry gas & C_4,wt%	7.0	16.3	11.3	13.2	11.1	13.2
C_5-380°F Naphtha,wt%	18.6	16.2	14.6	19.3	16.1	13.5
Gravity,°API	60.7	50.0	57.6	54.9	58.8	55.6
Sulfur,wt%	0.11	1.25	0.7	0.9	1.0	1.1
380°F+ Gas oil,wt%	52.4	29.6	47.6	29.2	45.8	40.4
Gravity,°API	35.7	18.8	25.1	20.9	28.1	26.5
Sulfur,wt%	0.83	4.1	1.4	3.6	2.3	2.4
Coke,wt%	22.0	37.9	26.5	38.3	27.0	33.0
Sulfur,wt%	1.9	4.3	3.0	5.6	6.4	7.1
Ni + V,ppmw	182	3700	607	1854	366	676

Note:Yield estimated for constant recycle ratio and pressure.

出典：Hydrocarbon Processing[1)]

表 6-1 からもコークス収率は原料油のコンラドソン残留炭素分と密接な関係にあることがわかる。

通常の運転条件の範囲で、かつ原料油が直留残油の場合、コンラドソン残留炭素とコークス収率は図 6-1 に示す直線関係になる。この関係は直留系の原料では良くあてはまるが、分解系の原料ではこの直線にのるとは限らない。

ディレードコーカーおよびフルードコーカーとではコークス収率およびその他収率は異なり、ディレードコーカーの方がコークス収率が高い。

ディレードコーカーの場合：コークス収率 wt%＝ 2.0 ＋ 1.66 K

分解ガス収率 wt%＝ 3.5 ＋ 0.1 K

分解油収率 wt%＝ 94.5 － 1.76 K

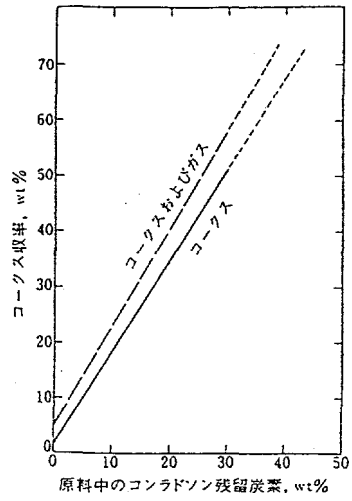
フルードコーカーの場合：　コークス収率 wt%＝　1.15 K

分解ガス収率 wt%＝　5.0　＋　0.15 K

分解油収率　wt%＝ 95 －　1.3 K

K：コンラドソンカーボン(wt%)

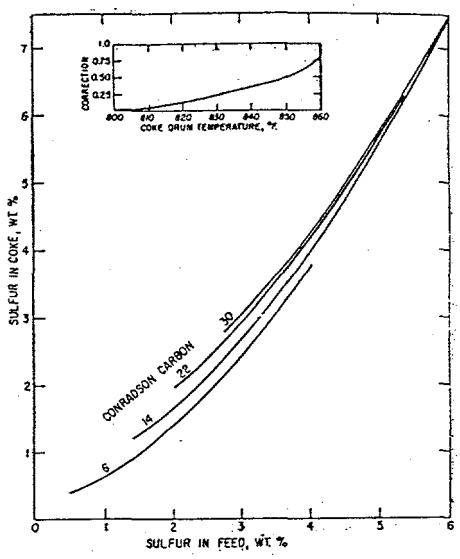
上記のことからわかるように、コークスの収率を低下させるためには、コンラドソン残留炭素の低い原料油を選択するか、コーカーにかける前に原料油を前処理によってコンラドソンカーボンを低下させることが必要である。



出典：石油学会誌[2)]

図６－１　コンラドソン残留炭素とコークス収率

次に、コーカー原料油の硫黄分と生成されるコークス中の硫黄分との関係は図 6-2 に示すように、コークス中の硫黄分は原料中の硫黄含有率が低い場合はコンラドソンカーボンの含有量に影響され、原料中の硫黄含有率が同じでもコンラドソンカーボンが多く含むとコークス中の硫黄分は多くなる。原料中の硫黄分が５％以上になるとコンラドソンカーボンの含有量に影響されないで、原料中の硫黄分の増加に比例してコークス中の硫黄分は多くなる。



出典：Hydrocarbon Processing

図６－２　原料中の硫黄含有率とコークス中の硫黄分の関連

コークスの硫黄分を低下させるためには、低硫黄分でかつコンラドソン残留炭素の低い原料油を選択するか、あるいはコーカーにかける前に原料油の硫黄分とコンラドソンカーボンを前処理によって低下させることが必要である。

コーカー原料油の前処理として、採用または検討されているプロセスとして下記に示す事例がある。

[事例1]

(a) Vaccum Flasher ＋ Delayed Coker

原料油を先ず減圧フラッシュさせる方式。

(b) 残油水添脱硫(Residue HDS) ＋ Delayed Coker

原料油を水素化して、原料中のアスファルテン、金属分を低下させて原料を低コンラドソン炭素、低C/Hとする方式。

(c) 原料油の水添脱硫(Residue HDS) ＋ Vaccum Flash

(b) の水添脱硫装置と(a) の Vaccum Flasher を組み合わせて前処理する方式。

原料油を上記3方式で前処理を行った後、Delayed Coker に張り込んだ場合の全収率は表 6-2 に示す通りである。なお、原料油は下記の性状のものを使用した。

（原料油の性状）	Crude Souce	Kuwait
	TBP cut point, °F	650+
	Gravity, °API	16.6
	Con.carbon, wt%	9.0
	Sulfur, wt%	3.8

表6－2 Delayed Coker の収率

Overall yields, wt%	Vaccum Flasher	Residue HDS	Residue HD Vaccum Flasher
C_4 & Lighter	5.8	9.6	7.6
C_5 + Distillate	78.1	84.6	87.7
Coke	16.1	6.7	5.6
Total	100.0	100.9	100.9
Coke, wt% S	6.1	1.3	1.5

出典：Hydrocarbon Processing[3)]

[事例2]

残油水素化処理(VRDS) ＋ Delayed Coker

残油水素化処理(VRDS)を前処理として設置することにより、Delayed Coker において、

①生成する軽質油の改質

②コークスの硫黄分の低減

③コークス収率の低減

などの効果を狙ったものである。

残油水素化処理(VRDS) ＋ Delayed Coker のフローシートを図 6-3 に示す。

また、Delayed Coker 単独の場合と、RDS ＋ Delayed Coker の収率比較を図 6-4 に示す。

レジーナの CO-OP 製油所ではこれらの組み合わせ方式を採用している。

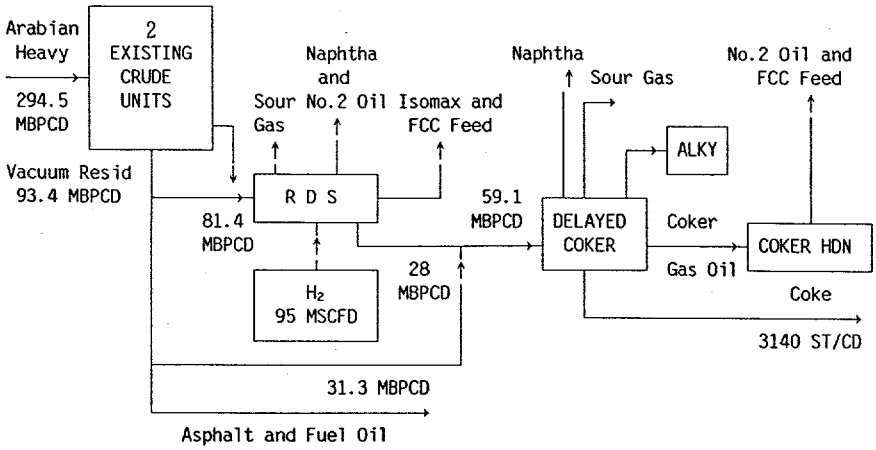


図６－３　VRDS ＋ Delayed Cokerのフローシート

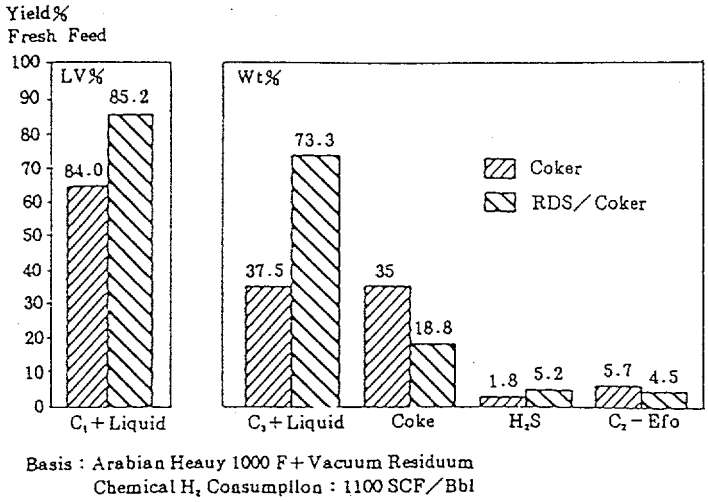


図６－４　Delayed Coker 単独と RDS ＋ Delayed Cokerの収率比較

[事例３[4)]]

低分解水素化分解とコーキングとの組み合わせ

Syncrude Canada

低分解 LC-Fininig ＋ Delayed Coker ＋ 二次水素化処理

Husky Oil BI-Provincial

低分解 H-Oil ＋ Delayed Coker ＋ 二次水素化処理

コークスの収率を前処理の水素化分解で半分以下に減らして、液体収率を 100%近くまでにすることが可能である。また、生産されるコークスは電極グレードとなる。この方式は固定コストが高く水素消費量も多いが、経済性は良い。

[事例４]

高分解水素化分解 ＋ Delayed Coker

高品質液体製品の高収率化（105 Vol%　以上）と低コークス収率（ 3wt% 以下）を狙いとしたもので、高分解水素化分解プロセスとして① VEBA COMBI Cracking, ② LC-Fininig,

③ H-Oil が選ばれている。

この方式ではシンプルな組み合わせプロセスが使用されているので、高圧であるが、固定コストは高くはない。

[事例5[5)]]

直接脱硫(RDS) ＋ Delayed Coker

Chevron Pascagoula 製油所で実施されており、液体製品収率の向上とコークスの品質改善（低硫黄化）を狙っている。

[事例6[6)]]

溶剤脱れき(SDA) ＋ Delayed Coker

上記の2つのプロセスを一つのプロセスに組み合わせたものが ASCOT Processである。

原料油中のアスファルトを先ず溶剤脱れき部門で分離し、そのアスファルトを Delayed Coker で処理する方式である．この方法では、Delayed Coker 部門だけに注目するとコークス収率は増加するが、製油所全体としては、表 6-3 に示すように、コークス収率は減少する。

表6－3　製油所全体の収率（処理原油: Orinoco Crude)

製品	*SYDEC の場合	ASCOT の場合
IBP-680 ° F vol%	12.5	12.5
C_4- wt %	6.0	3.2
C_5- 380 ° F vol%	12.7	5.0
VGO+CGO vol%	56.0	67.8
Coke wt %	22.1	17.0

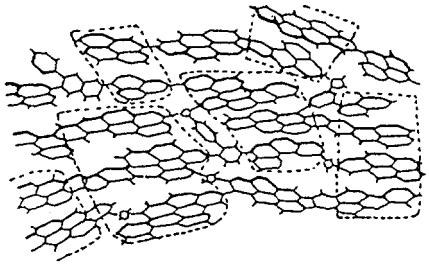
上記6つの事例は、コークス収率を低下させると言うことより、軽質留分の収率を向上させる考え方から考案された方式である。水素処理方式はコークス収率の低下と同時にコークスおよび軽質留分の品質向上にも寄与する。Vaccum Flasher 方式では、コークス収率の低下効果はあるが、残渣として姿を変えて生成することになる。

6．2　コークス生成機構

重質油は 500℃付近まで加熱されると、熱分解、重縮合により、低分子物質を留出しながら、環化、芳香族化して縮合環数と分子量を増加する。高分子化が進むとやがて固化し、炭素前駆体を経て固体の炭素のみになる。液相中では分子間距離が小さく、分子も比較的自由に動くことができるため、生成した平面的な縮合多環芳香族分子は縮合環のπ電子の影響を受けファンデルワース力により平面分子相互がせ積層、配向する。縮合環数が増加し、積層、配向の程度が大きくなると、ピッチ中に小球体が出現する。この小球体は液体と固体の中間体であることからメソフェーズと呼ばれ、温度上昇あるいは時間経過に従って成長、合体を続けて球晶を出現する。この球晶は、図 6-5 に示すように、配向性がよく易黒鉛化性を示す炭素前駆体たなる。

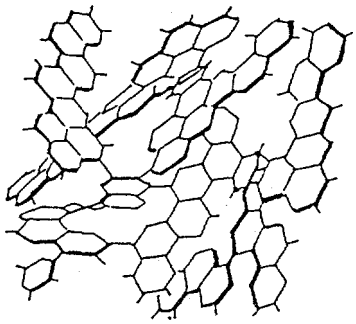
生成するメソフェーズの組織は縮合多環芳香族の形状、ピッチ中のメソフェーズ以外の成分であるマトリックスの粘度、マトリックスの分子構造などにより種々なのもが得られ

る。原料油中に立体的な分子構造による分子配合の妨害などが起こる場合はメソフェーズを生成せず、図 6-6 に示すように、三次元的（モザイク状）に無秩序な構造を持つ炭素前駆体になる。



出典：炭素材料学会[7)]

図６－５　メソフェーズの構造模型



出典：炭素材料学会[7)]

図６－６　無秩序な炭素前駆体の構造模型

コーカーのコークドラム内で前述のような炭素化反応が進み、メソフェーズが生成し、これが成長して次第に大きくなり、流れるように細長い形状になったものがニードルコークスの前駆体であり、あまり成長しないでモザイク状になったものが通常のコークスである。

(参考文献)
1) R. DeBiase, et al., Hydrocarbon Processing, Vol.61, No.5, 99(1982)
2) 岩村一正，石油学会誌，Vol.20, No.3, 72(1977)
3) R. DeBiase, J. D.Elliott, Hydrocarbon Processing, May p.99(1992)
4) Proceedings of International Symposium on Heavy Oil and Residue Upgrading and Utilaization, May 5-8(1992),Fushun, Liaoning, China P. 281-289
5) Chem. Eng. Progr., Vol.79, No.5, 93 (1983)
6) SYDEC :Selective Yield Delayed Coking - Foster Wheeler)
Noncatalytic Heavy Crude Upgrading chapter 108 p.1148
7) 小林和夫，「炭素材料入門」炭素材料学会 P.13 (1984)

7．従来型コーカーの改良によるコークス収率の低減の可能性

7．1　運転条件の変更による収率変化

運転条件としては、コークドラム温度、コークドラム圧力、リサイクル比が重要な要因として挙げられる。

ディレードコーキングについて、原料油および運転条件の変化による収率を表 7-1 に示した。

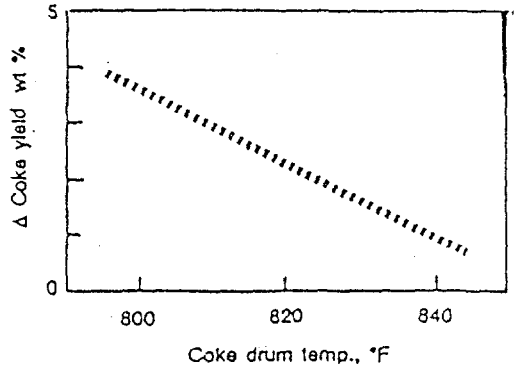
表7－1　ディレードコーキングの運転条件と収率の関係

	Mid-Continent	Arkansas	Illinois	Oklahoma	Venezuela	California	Gilsonite	Coal Tar Pitch
原　料								
比　重　15/4℃	0.929	0.978	0.982	0.972	1.018	0.985	–	–
ｺﾝﾗﾄﾞｿﾝ残留炭素 wt%	–	15.1	14.8	11.6	19.6	9.6	26.0	47.9
硫黄分　wt%	2.48	3.0	0.6	1.15	2.76	1.6	0.3	0.75
運転条件								
加熱炉出口温度　℃	488	490	496	490	493	496	488	506
ﾁｬﾝﾊﾞｰ圧力　kg/cm³	2.5	2.1	2.5	2.3	1.8	4.2	2.1	2.8
ﾘｻｲｸﾙ比	0.30	0.34	0.25	0.3	0.2	1.30	–	–
収　率								
ガス・C_3　wt%	5.8	8.1	6.4	7.1	5.6	12.0	–	3.8
ガソリン	21.8	17.1	21.6	20.5	17.8	15.7	–	} 25.8
軽質軽油	56.1	43.3	46.0	49.5	20.0	35.2	–	
重質軽油	–	–	–	–	23.7	15.5	–	
コークス	16.3	31.5	26.0	22.9	32.6	21.6	45.0	70.4

出典：石油学会誌[1)]

（1）コークドラム温度

コークドラム圧力、リサイクル比が一定の場合、コークドラム温度を上昇させるとコークス収率は低くなる。コークスの生成は吸熱反応なので温度が低いと反応は進行しないが、高すぎると硬いコークスが生成し、コークドラムからのコークスの切り出しが困難になる。また、加熱炉チューブあるいはトランスファーラインのコーキングが激しくなり、長期運転の継続が達成し難くなる。従って、加熱炉出口温度とコークドラム蒸気温度は比較的狭い範囲で調節されている。

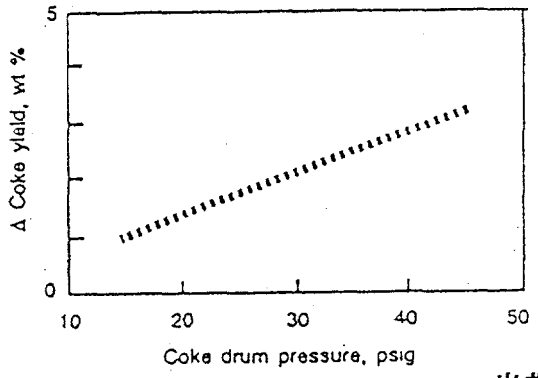


出典：Oil & Gas J.[2)]

図7－1　加熱炉出口温度とコークス収率

（2）コークドラムの圧力

コークドラム内の圧力を変えると線速度、滞留時間などが変化し，コークス収率、コークス品質、加熱炉チューブのデコーキング頻度にも関係して、波及する範囲が広く、与える影響は単純ではない。コークドラム圧力を上げると、図 7-2 に示すように、コークス収率が比較的高くなる傾向になる。逆に圧力を下げると、コークス収率は下がり軽油収率が高くなる傾向になる。従って、コーキングの目的によって、圧力は重要な要因となる。

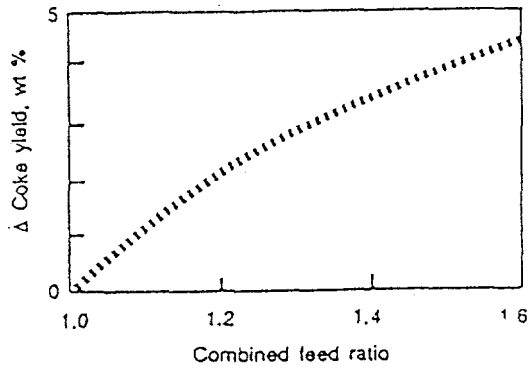


出典: Oil & Gas J. [2)]

図７－２　コークドラムの圧力とコークス収率

（3）リサイクル比

リサイクル比を上げるにしたがって熱分解反応が進む方向となり、軽油留分が減少して、図 7-3 に示すように、コークスの収率が増加する。



出典: Oil & Gas J. [2)]

図７－３　リサイクル比とコークス収率

（4）Shot Coke（ 球形のコークス）の生成抑制

高アスファルテン、高硫黄の重質油からは Shot Coke（球形のコークス）が生成し易い。このような場合は、リサイクル比を増加するか、反応圧力を下げると Shot Coke の生成を抑えて、普通の Sponge (Regular) Coke にすることができる。または、原料油にパラフィニックか芳香族性の原料を混合するか、減圧残油を原料にしている場合には常圧蒸留残油に切り換えることも、Shot Coke を Sponge Coke にするのに効果的である。

（参考文献）
1)　岩村一正，石油学会誌，Vol.20, No.3, 72 (1977)
2)　Harry R. Janssen, Oil & Gas J., Vol.82, No.26, 79 (1984)

8. 技術開発に関する今後の方向

主にアメリカにおいて広く採用されているコーカープロセスは、世界的に石油製品の軽質化が進むなかで、処理できる原油種類が広範囲なこと、建設費が安価なことなどの理由から、多くの企業によって新増設される傾向にある。その結果、アメリカでは石油コークス生産量は増加の傾向（図 3-1）を辿っている。また、コーカーで処理する原料油は重質かつ高硫黄分の傾向（図 3-3 および図 3-4 参照）にあるため、10 年後の石油コークスの品質は硫黄分が平均 4.5～5.5%になると推定されている。

この傾向は日本国内においても程度の差はあるものの、同様な傾向を示すと考えられ、石油コークスの有効利用は今後の大きな課題となると考えられる。

石油コークスの利用状況は各国によって相違しているが、燃料用と原料用の 2 つに大別される。燃料用としては、①産業用ボイラ、②火力発電用、③セメント焼成用などがあり、原料用としては、①人造黒鉛およびアルミ電極用、②合金製鉄用炭材、③電炉、転炉加炭材、④鋳物用コークス配合材、⑤酸化チタン製造用（還元剤）、⑥化学原料など多岐にわたっている。

これらの利用例をみると、石油コークスが持っている品質特性を活かして需要分野を創出したと言うよりも、その価格を低位に設定することで既存の競合製品に代替する形でシェアを勝ち取ったものが多い。

強いて石油コークスの特性を活かして進出した分野と言えば人造黒鉛電極用がある。しかし、これに利用される石油コークスは石油コークスなかでは特殊の部類に属し、石油製品を製造する場合の副産品と言うよりも人造黒鉛電極用として専用に製造された主製品であると言ってよいものである。

1965 年頃、アメリカにおいて第 1 次コーカー建設ラッシュが起きてから以降、各石油コークス・メーカーはその用途拡大に努力をしてきているが、ほとんどが既存分野におけるシェア拡大に終始し、新たな分野への進出には成功していないのが現状である。

その理由の一つとしては、石油コークスが石油精製の副産品であるために、その品質、供給および価格などの変動が大きいことに起因していることが挙げられる。

品質面に関しては、①灰分が少ない、②発熱量が高いなど燃料としての長所はあるが、①硫黄分が高い、②着火性が悪い、③重金属分が高い、④品質が安定しないなどの短所も持っている。

供給面および価格面では、輸入品が市場の大半を占める国内では、海外での各利用分野における需給変動ならびに競合品の需給、価格変動（海上運賃の変動も含む）を直接的または間接的に影響を受けて不安定になる要素を持っている。しかし、国内生産品が増大すれば、供給面および価格面は多少安定の方向に指向するとみられる。

以上を整理すると、国内の石油コークスは下記に示すような問題要因が今後拡大する方向にあり、石油コークスの利用技術の開発に当たってはそれぞれの方向（目標）に指向する必要がある。

問題要因	今 後 の 傾 向	技術開発の方向（目標）
(a) 生産量	増大 (*1国内生産73万ton)	大量利用（消費） 多種製品の積み重ね
(b) 品質	劣化傾向、バラツキ大	短所*2の改善、長所*3の活用
(c) 供給、価格	不安定	特有の市場形成

*1 国内生産能力から人造黒鉛電極用を差し引いた数値　878-150 $=728\times10^3$t 以上をベースにして、現在実施または計画している開発テーマを評価すると共に新たに開発する方向を検討してみる。

*2 短所
①硫黄分が高い、②着火性が悪い、③重金属分が高い、④品質が安定しない

*3 長所
(a)灰分が少ない、(b)発熱量が高い

今後、石油コークスが新規な需要分野を開拓し、安定した需要を維持するためには、記の目標に向けたもので、すなわち、石油コークスが持つ特性を活かし、かつ短所を許容できる技術を開発することが必要である。この観点から石油コークスの供給サイドと利用サイドの両面から各種の利用分野別に検討してみる。

8．1　供給サイドからの技術開発

供給サイドに要請される技術開発は石油コークスの短所の改善に関するものとして、低硫黄化、低重金属化および品質の安定化などである。その他、品質面以外に、石油コークスの生産得率の低減も大きな課題である。

製油所におけるコーカーの役割は、劣質な重質原油を分解して軽質留分の得率を向上させると同時に、硫黄分、重金属などをコークス中に取り込むことにある。

しかし、コーカーは熱分解プロセスであるので、反応の細部にわたる制御は難しく、また脱硫、脱重金属する機能は持っていない。従って、コーカー設備のみで上記の課題を解決するのには限度があり、コーカー設備に直結する前処理あるいは後処理プロセスを設置させて対処している例が多い。

最近では、製油所全体の種々のプロセスを効率的に組み合わせることによりコーカーから生産されるコークス収率の低減（軽質留分の収率向上）、分解製品の品質改善が検討されている。

今後もこの方向で検討が進むものと考えられるが、コーカーから生産される石油コークスに関しては、製油所全体としても副産品と見做す考え方が強いので、石油コークス品質の改善は後回しになる傾向にある。

何れにしても、供給サイドにおいては軽質留分の得率を向上させることにより、石油コークスを安価に製造できるコーカープロセスの技術改善に積極的な努力がなれるべきである。

8．2　利用サイドでの技術開発

（1）燃料としての利用

石油コークスを大量に利用できる最も確実な需要分野であり、既に進出している分野でもあるので、そのシェア拡大と安定維持が狙いとなる。利用サイドでの技術開発は短所の①～④を許容できる技術が要請される。

石油コークスを燃料として利用するたのに関連した技術開発に関しては、下記の項目のものが実施または検討されている。

	短所の改善	長所の活用
現在実施されているもの		
(1)ガス化、脱硫して複合発電技術	①②③④	(a)(b)
(2)循環式流動床燃焼	①②③④	(a)(b)
(3)重油との混合燃焼技術	②	(a)(b)
(4)水との混合燃焼技術	②	(a)(b)
(5)石炭との混合燃焼技術	②	(a)(b)
(6)排煙処理技術を含む無公害型燃焼技術	①	(a)(b)
(7)高炉吹き込み技術開発	②④	(a)(b)
現在検討されているもの		
(8)酸素（富化）燃焼	②④	(a)(b)

(1) ガス化複合発電技術、(2) 循環式流動床燃焼技術に関する開発は石油コークスの短所の改善と長所の有効活用を同時に狙ったものであり、石油コークスの新規用途とその需要拡大、安定需要確保に大きな寄与があると思われる。大いに推進させる必要がある。

(3)～(7) に関しても石油コークスの短所を一部改善しながら、長所を活用して利用する方法であり、技術開発によって得られる個々の需要量はそれ程でないにしても、それらの需要の積み重ねと言う意味で意義がある。

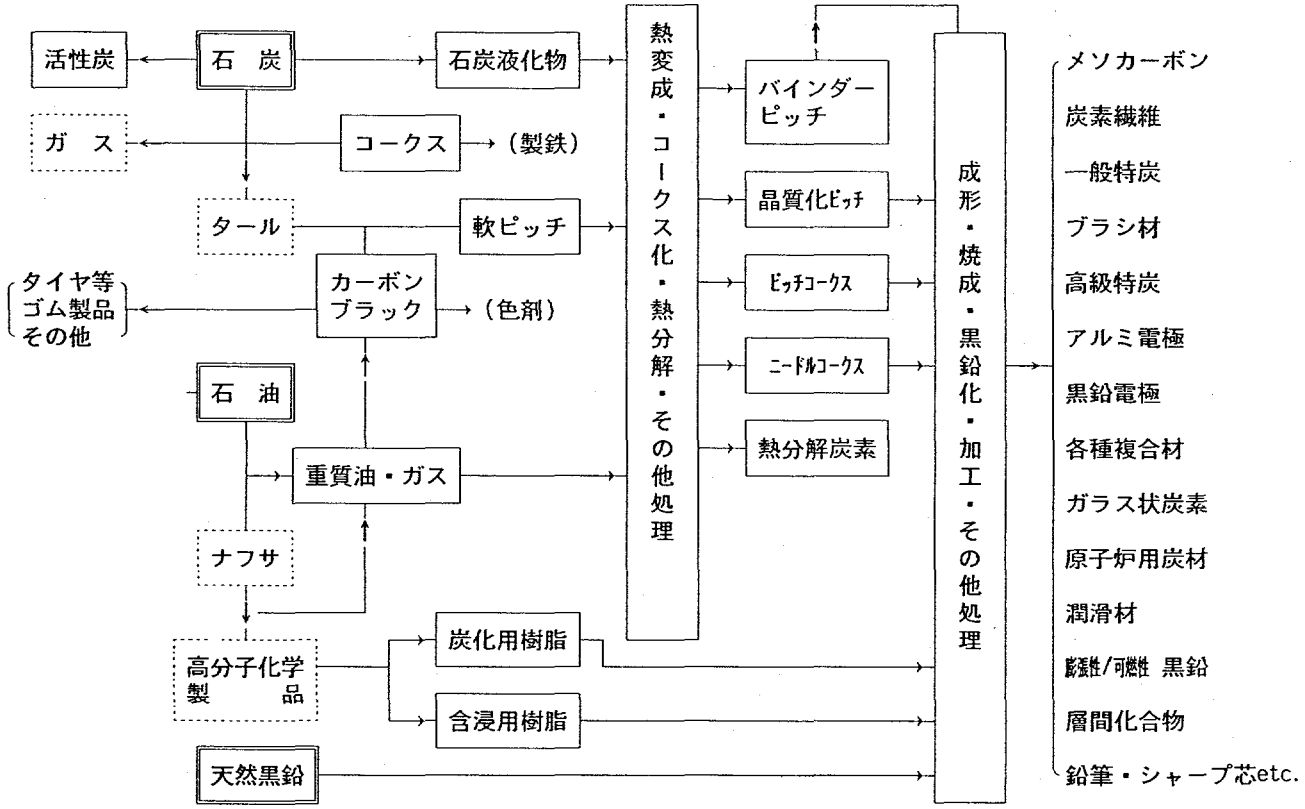
現在では未だそれ程開発が全面的に進められていない分野として、(8) 酸素（富化）燃焼を利用する技術がある。石油コークスに対して酸素（富化）燃焼を適用することは石油コークスの長所(a), (b) を有効に活用すると同時に、短所(b)である難燃焼性をカバーすることができる。現在では製鋼、非鉄、ガラスなどの高熱利用工業に一部応用されているのみで、広く産業界で実施されていない。石炭、石油コークスのガス化技術は酸素富化燃焼技術を利用したものとみることができる。

酸素（富化）燃焼技術は省エネルギーおよび地球環境などの広い見地から有望な技術として注目されているが、周辺技術（高温材料、高温エネルギーの利用、安価な酸素製造）の進展に歩調を合わせて推進されるものと考えられる。

（2）燃料以外の用途

（a）炭素材料

炭素材工業における原料と製品の体系は図 8-1 に示すように、石油コークスは各種の炭素材料の中間原料として取り扱われ、賦形技術および加熱などの構造制御技術の組合せによって種々の炭素材料が製造される。



出典：炭素材料入門

図８－１　炭素材工業における原料と製品の体系

石油コークスの燃料以外の用途は全石油コークス消費量の 20%弱であり、そのなかで、人造黒鉛電極用石油コークスは付加価値が高く、且つ量的にも多量（約 15万t/年）を消費している貴重な大口ユーザーである。

しかし、今後の需要量増加は世界的にみても余り多くは期待できない状況にある。すなわち、人造黒鉛電極を使用して生産する電炉鋼は資源リサイクルの観点から粗鋼中におけるシェアを今後も伸ばして増産されることが予測されているが、人造黒鉛電極の品質向上および電炉の改善、操業の合理化によって、電炉鋼に対する人造黒鉛電極の消費原単位が減少する傾向（2.7→2.2kg/Mt）を辿ると見込まれており、石油コークスの将来需要としては横ばい、または若干減少するとの見方がされている。さらに、人造黒鉛電極は太物化（28 インチ以上）は益々推進される傾向から、原料である石油コークスに対する品質要求は一層シビアーになってきており、人造黒鉛電極用石油コークスの品質改善に関する技術開発は基礎研究を含めて今後の課題となっている。

アルミ電極用はAlを1t製造するのに400～450kgを消費するが、石油危機以降国内での製造は激減しており、今後とも需要増加は見込めない状況にあるので、国内需要は見込めない。

その他の炭素製品には、炭素棒（13,000t/y）、冶金用黒鉛ルツボ（4,000t/y）、不浸透性炭素（600t/y）などが主体である。その他特殊炭素製品は多岐にわたっている。

特殊炭素製品の需要は今後とも増加の傾向とみられるが、その増加は製品品質面の高度化、高級化の推進があって初めて実現されるものである。

炭素材料を製造するに当たって、この業界では「生まれ」と「育ち」と言う言葉がよく使われる。これは最終製品である炭素材料の品質は「生まれ」と「育ち」すなわち原料と炭化条件によって大部分決定され、特に前駆体が形成される過程と最終加熱温度が最も重要な要因であるとされている。その証拠に、最近の高機能炭素材料を製造する場合、芳香族ポリマーなどの性質のはっきりした材料を出発原料を用いて選択的反応により前駆体調整を行う傾向が強い。　このことは石油コークスを高機能炭素材料原料として使用する場合に、先に挙げた石油コークスの短所が非常に問題となり、原料として利用できる石油コークスは特殊なものに限定されて一般には利用され例は少ないと考えられる。

特殊炭素製品など石油コークスの付加価値を向上させる開発研究は比較的限定されているが、高密度等方性炭素、異方性黒鉛材料、炭素・セラミックス複合材料などが発表されている。これらの市場は大きなものではないが、非常に夢がある分野であり、焦点を絞って開発研究を試みる価値はあると考える。

この他、炭素資源を素材とする分野に、活性炭、カーボンブラックがあるが、石油コークスがこの分野に進出することはそれぞれの市場の需給状況および市場から要求される機能に応えなければならない難しさがある。

（b）化学原料

石油コークスをガス化して水素、メタノールーその他C_1化学への展開は、前述のガス化発電と同様に注目すべき方向と考えられる。石油コークスの短所の改善と長所の有効活用を同時に狙ったものであり、石油コークスの新規用途とその需要拡大、安定需要確保に大きな寄与があると思われる。大いに推進させる必要がある。

以上、石油コークスの利用に関して種々の面から検討してみたが、将来の国内において生産される量を消化し、石油コークスの特徴を有効に活用し同時に短所の改善を狙う技術開発としては、循環式流動床燃焼、ガス化（原料化）、ガス化複合発電（石炭と共燃）と酸素（富化）燃焼が有望な技術として挙げることができる。

流動床燃焼は商業用ボイラの実績が既にあるが、さらに効率向上の開発が推進されている。また、ガス化技術に関しては現在内外で大型プロジェクトとして実用化に向けて改善研究を行っている。ガス化技術は噴流床式に重点をおいて実用化に向けたスケールアップ技術、炭種適合拡大技術、連続運転確保のための技術、複合発電に利用する技術などの開発が課題となっている。石油コークスを生産供給する立場としては、その技術開発の進展に関心を持って注目するとともに、特に炭種適合拡大技術に関しては側面的協力をするべきと考える。

酸素（富化）燃焼は燃焼用空気の酸素濃度を高めて燃料の燃焼性の改善と伝熱効率の向上を狙った燃焼方法で、燃焼ガス量の減少、ガス放射率の増大、火炎温度の上昇などの効果が期待できる。現在、酸素（富化）燃焼はCO_2 ベースにおいて石炭燃焼の場合に発生するCO_2 を燃焼ガスから経済的に回収する新しい技術としてその可能性がアメリカをはじめ国内電力会社を中心に進められている。この燃焼法はNO_x およびCO_2 など将来厳しくなる地球環境問題を同時に解決させる方法として注目されている。

また、この酸素（富化）燃焼は上記の環境対策のほかに、排出される高温燃焼ガスを効果的に利用することにより、プロセス全体の省エネルギーに寄与させることも可能になる。

これらの技術効果を実現させるためには、高温度燃焼炉用材料の開発、高温度エネルギーの利用技術、安価な酸素製造技術など周辺技術の開発が必要条件であり、これら周辺技術の進展状況と歩調を合わせながらして推進されなければならない。

酸素（富化）燃焼は必ずしも新しい技術ではないが、前記のCO_2 ベースの酸素（富化）燃焼が地球環境対策技術の一つとして現在新たに検討されているように、酸素（富化）燃焼が将来の地球環境および省エネルギー問題の対策として、前記の周辺技術の進展レベルを見極めながら、燃焼に関する基本問題から応用分野に至るまで体系的に調査研究し、酸素（富化）燃焼技術が省エネルギーまたは地球環境の面から、どのような位置づけになるかを見極める必要がある。

また、その調査研究の過程なかで、酸素燃焼技術を石油コークスに適用する場合の技術問題と利用範囲を課題として検討する必要がある。

IV　環境調和型触媒開発の技術に関する調査

IV　環境調和型触媒開発の技術に関する調査

目　　次

1．　まえがき …… 260

2．　第2回ＥＵ－ＪＡＰＡＮワークショップ開催概要 …… 261

3．　燃料のアップグレーディング (Catalytic Upgrading of Fuels) 討議内容… 262
3．1　はじめに …… 262
3．2　プロジェクトの目的 …… 263
3．3　トピックス …… 263
3．4　組織 …… 264

4．燃料のアップグレーディング講演の要旨…… 265

U-1　Prof.B.Delmon (Univ.Catholique de Louvain, Belgium)
"Recent advances in the hydropurification of petroleum products
(The remote control)" …… 266

U-2　Prof.I.Mochida (Kyushu Univ.,Japan)
"Chemistry involved in the catalytic upgrading of petroleum
products,problems and approaches …… 270

U-3　Dr.D.Sanfilippo (Snamprogetti,Italy)
"Slurry processes for heavy residues hydrogenations" …… 274

W-2　Mr.Y.Yamazaki (Petroleum Enegy Center,Japan)
"Catalytic upgrading of fuels (Technologies developed by NOC/NPRC)" … 278

5．ポスターセッション発表要旨…… 282

E-5　Dr.D.Chadwick (Imperial College, UK)
"Catalysis for deep HDS using binary oxide supports …… 284

E-6　Dr.M.Breysse (Inst. Recherches sur la Catalyse, CNRS, France)
and Prof.G.Perot (Univ. de Poitiers, France)
"Ruthenium sulfide dispersed in Y zeolites, effect of the sulfidation
method and catajytic properties for the conversion of nitrogen

containing molecules" ---- 287

E-7 Prof. B. Lucke (Inst. fur Angewandte Chemie, Germany)
"Extended characterization of VPO catalysts. Ⅰ. Acid sites and the mechanism of the ammoxidation reaction, Ⅱ. Formation and function of an NH_3-VPO catalyst" ---- 290

E-8 Prof. I.Vasalos (Aristotelian Univ. of Thessaloniki, Greece)
"Catalysts and catalytic processes for the production of transportation fuels" ---- 292

J-6 Prof. K. Segawa (Sophia Univ., Japan)
"TiO_2-coated on Al_2O_3 support prepared by CVD method for HDS catalysts" ---- 293

J-7 Prof. K. Fujimoto (Univ. of Tokyo, Japan)
"Spillover effect in catalytic upgrading" ---- 295

J-8 Prof. M.Yamada (Tohoku Univ., Japan)
"Activation mechanism of Co-Mo/Al_2O_3 hydrodesulfurization catalyst" -- 297

J-9 Mr.T.Kitahara (Cosmo Oil,Japan)
"Investigation of catalyst combination for resid hydroconversion process" ---- 299

J-10 Dr.T.Takatsuka (Chiyoda Corp., Japan)
"A role of asphaltene cracking in bottom conversion" ---- 301

J-11 Dr.I.Saito (Natl. Inst. for Resources & Envionment)
"Comparative evaluation of oil soluble metal compounds as catalysts for upgrading of tarsand bitumen" ---- 303

１．まえがき

1994 年11月にロンドンにて開催された第１回ＥＵ－日本ワークショップ(Fundamental Aspects of Catalysis for Clean Combustion ）につづき、第２回ＥＵ－日本ワークショップが、ＥＵ及び日本の関係機関、関係者の絶大なる協力のもとに 1995 年10月の２日間にわたり京都において開催された。

双方の今までの話合いによる開催の目的は、次の２点である。

（１）ヨーロッパと日本の科学者、エンジニアが、ＮＯx 除去触媒、燃料のアップグレーディング、燃料の触媒燃焼の開発の３分野における最新のＲ＆Ｄ活動の状況を相互に紹介すること。
（２）ＥＵ－日本の間で共同研究が可能なテーマの探索を行い、これを実現に導くためのディスカッションを行うこと。

「環境調和型触媒開発調査推進委員会」では、この第２回ＥＵ－日本ワークショップの３つのワーキンググループうちの１つである“燃料のアップグレーディング”に参画し、日欧双方の研究開発状況の情報交換及び共同研究に向けた今後の取り進め方針、可能性等について議論を行った。

本報告では、このワーキンググループにおける議論の内容、及び講演の要旨、ポスターセッションでの発表要旨について記載する。

2．第2回 EU－JAPAN ワークショップ開催概要

開催地　：　京都国際ホテル

期　日　：　1995年10月30日～31日

主　催　：　新エネルギー・産業技術総合開発機構および欧州委員会

3つのワーキンググループ

1．NOx 除去触媒の基本

2．燃料のアップグレーディング（本推進委員会参画）

3．燃料の触媒燃焼

３．燃料のアップグレーディング討議内容
（Catalytic Upgrading of Fuels）

このワーキンググループには以下の参加者が出席した。

共同議長：　David Chadwick (Imperial College, UK)
　　Kohichi Segawa (Sophia Univ., Japan)

メンバー：《ＥＵ側参加者》
　　Michele Breysse (Inst. de Recherches sur la Catalyse, France)
　　Bernard Delmon (Univ. Catholique de Louvain, Belgium)
　　Bernard Lucke (Inst. fur Angewandte Chemie, Germany)
　　Guy Perot (Univ. de Poitier, France)
　　Domenico Sanfilippo (Snamprogetti, Italy)
　　Iacovas Vasalos (Aristotelian Univ. of Thessaloniki, Greece)

《日本側参加者》
　　Isao Mochida (Kyushu Univ., Japan)
　　Kaoru Fujimoto (Univ. of Tokyo, Japan)
　　Muneyoshi Yamada (Tohoku Univ., Japan)
　　Akio Nishijima (Natl. Inst. of Materials & Chemical Research, Japan)
　　Ikuo Saito (Natl. Inst. for Resources & Environment, Japan)
　　Hirotsugu Nomura (Petroleum Energy Center, Japan)
　　Yoshihiro Yamazaki (Petroleum Energy Center, Japan)
　　Tamio Kitahara (Cosmo Oil, Japan)
　　Toru Takatsuka (Chiyoda Corp., Japan)

３．１　はじめに

触媒の改善分野における欧日間の協力の枠組みを設定するためにコンソーシアム/ネットワーク間の科学データ交換に関するプロジェクトが提案された。

燃料触媒を改善するために新世代のプロセスの開発を進めるには、いくつかの分野で技術の進歩を必要とする。「クリーン燃焼のための触媒の基本的側面」に関する第１回のワークショップでは、研究の前進が日欧双方の相互の利益に貢献する重要なトピックスが明らかにされた。水素化処理（hydrotreating）に関しては、原料油（feedstock）特性の改善、触媒を基本とする研究の前進および水素化処理反応のメカニズムの理解の進歩という3つの研究課題が具体的に設定された。また研究の全体的な力点をより重いモデルの分

子（heavier model molecules）にシフトすることが勧告された。また、基準触媒と基準試験条件の選択が科学情報交流の優先分野であることが留意された。その他の関心ある研究課題としては、燃料および化学製品生産のためのバイオマスの熱化学的転換および特に固形酸アルキル化（solid acid alkylation）をはじめとするライトエンド（light ends）の改善が挙げられた。

燃料および化学製品生産のためのバイオマスの熱化学的転換は、欧州にとって重要であるが、日本では活動がほとんど行われていないため、特定の協力プロジェクトの限定的な機会はあるかもしれないが、ネットワークに適した主題とは考えられなかった。また、ライトエンドの改善も、現段階では、学術交流ネットワークの主要テーマに適切とは考えられなかった。提案されたプロジェクトは、重質原料油の高度改善計画という第１回ワークショップで設定された課題１に集中している。

３．２　プロジェクトの目的

プロジェクトの目的は、すでに触媒の水素化処理の研究を積極的に行っている欧日の研究グループの交流ネットワークを確立して科学データを定期的に交換することにある。この目的は、以下の３の項目に掲げられている主要分野に関する、非競合的な研究と未発表の資料により達成される。このような協力の最初のステップは、より強い科学者の交流をもたらし、最終的には具体的な短期研究プロジェクトと国際研究交流プログラムに発展することが予想される。

３．３　トピックス

欧州でも日本でもクリーンなディーゼル燃料と中間留分に対する需要の拡大が続くため、重質原料油の利用の拡大と、硫黄化合物の完全な転換が求められる。分子レベルの理解に対するアプローチと新しいアイデアが必要である。一層の研究が必要とされ、情報の交換が相互の利益に貢献する分野が以下に記載されている。いくつかの例が示されているが、リストはすべての研究分野を網羅したものではない。

<u>触媒の研究</u>：

新しい触媒の概念

－アクティブ・メタル、表面設計、水素スピルオーバーまたは「リモート・コントロール」

触媒担体

－酸塩基特性をもつ触媒担体の役割

高度特性解析

－in situ 法による表面分析、表面硫黄の動力学、硫化処理の詳細なメカニズム、酸機能（acid function）の役割

触媒の不活性化因子の解明および触媒再生

反応メカニズム：

原料油特性

－難脱硫性、難脱窒素性化合物のPPMレベルでの分析、asphalteneの特性解析

モデル反応

－ＨＤＳ（特に難脱硫性化合物）、ＨＤＮ、ＨＤＭ、被毒効果、高温での遊離基の作用と触媒システムのH_2の影響、水素化分解

高度反応モデルの設定

欧州と日本が参照触媒を指定することが提案された。上述のトピックスに関する研究を中心に、各グループの研究プログラムの中に、参照触媒を取り入れその成果をネットワークのメンバーに報告することが必要である。また、研究段階の触媒の交換を行うことが想定される。

３．４　組織

プロジェクトは、以下のメンバーがコーディネーターを務める。

欧州－Dr. D. Chadwick, Imperial College, London, UK
日本－Professor K. Segawa, Sophia University, Tokyo, Japan

プロジェクトは当初２年間にわたり実施し、年に１度、ワークショップ方式のテーマを設定したネットワークの会議を開催することが提案された。これらの会議は、できれば欧州と日本で予定されている適切な国際会議の開催期間に前後して実施することが提案された。結果はコーディネーターからネットワークのメンバーに連絡される。また、電子メール等を使って６カ月に１度程度の間隔で定期的に情報交換を行うべきである。

さらに、短期的な学術交流滞在の可能性につき検討することが望まれる。

4. 燃料のアップグレーディング講演の要旨

U-1 Prof.B.Delmon (Univ.Catholique de Louvain, Belgium)

"Recent advances in the hydropurification of petroleum products (The remote control)"

U-2 Prof.I.Mochida (Kyushu Univ.,Japan)

"Chemistry involved in the catalytic upgrading of petroleum products,problems and approaches"

U-3 Dr.D.Sanfilippo (Snamprogetti,Italy)

"Slurry processes for heavy residues hydrogenations"

W-2 Mr.Y.Yamazaki (Petroleum Enegy Center,Japan)

"Catalytic upgrading of fuels (Technologies developed by NOC/NPRC)"

RECENT ADVANCES IN THE HYDROPURIFICATION OF PETROLEUM PRODUCTS (THE REMOTE CONTROL)

Bernard Delmon
Université Catholique de Louvain
Unité de Catalyse et Chimie des Matériaux Divisés,
Place Croix du Sud, 2/17, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

Introduction

Twenty-five years ago, the hydrotreating processes (HDS, HDN, HDM, hydrocracking) were considered as relatively crude. The catalysts they used were not very elaborate. This was wrong in the sense that, although the formulation was still essentially unchanged, much progress had already been made with respect to control of active phase dispersion and catalyst porosity. But, as a whole, hydrotreating, although absolutely necessary for removing sulphur or nitrogen, did not seem to deserve much attention. In the last years, however, it has become clear that this group of processes actually are the key to the production of the clean fuels that we shall need for buses, trucks and cars in the near future. New regulations have been adopted in Europe and various states of the USA. The corresponding specifications cannot be met economically yet, and it is not clear how it will be possible to comply with the most stringent of these regulations.

We shall take as a backcloth the progress in hydrotreating in the last years in the world (1,2). In this context, we shall summarise our present line of work. In conformity with the topic of this workshop, we shall insist on the hydrotreating reactions which are aimed at producing cleaner fuels, namely fuels with lower contents in sulphur, nitrogen and aromatics. We shall first mention a few contributions concerning catalyst formulation and the nature of the acid sites. The modification of the active sites through spillover hydrogen under the reaction conditions (remote control) will be discussed hereafter. Finally, some perspectives opened by the corresponding investigations will be mentioned.

Catalyst formulation

Some interesting results have been obtained with modifiers. Although fluorine, a modifier of acidity, has a conspicuous effect (3-5), it does not seem that the laboratory results have been followed by much industrial development. Conversely, titanium and zirconium, as additives, seem very promising (6-9).

The use of new carriers offers very interesting perspectives (6,7,10,11). Titanium or zirconium, as pure oxides, or mixed oxides containing these elements, have been particularly studied. But other supports deserve attention. Recently, we investigated in detail carbon as a catalyst support for a special hydropurification, namely the elimination of oxygen (HDO). Dramatic changes of selectivity and resistance to ageing were observed (12-14). This is due to the very strong differences in (i) the interactions between active metal sulphides and carbon, compared to other supports, (ii) the lack of strong acidity of carbon and, possibly, (iii) its hydrophobicity.

Other interesting results were obtained when active elements other than just Co, Ni, Fe, Mo or W were used. Presently, the most spectacular data concern the use of noble metals (1,6,15): Ru, Rh, Pd, Pt, Nb or associations of such metals. The

corresponding results of our laboratory will be shortly presented in the section dealing with the modification of active sites as a function of reaction conditions through a remote control.

Understanding of the nature of the sites active in hydrotreating

Much advance has been made in the last year concerning the various catalytic functions that hydrotreating catalysts exhibit. This has been reviewed recently (1). Essentially, four kinds of functions can be clearly distinguished on CoMo or NiMo or NiW catalysts supported on alumina or silica-alumina:

- hydrogenation sites
- sites for direct hydrogenolysis of heteroatom (S,N,O)-carbon bonds
- —SH sites on the sulphided phases (most probably MoS_2 or WS_2)
- acidic sites of the support.

This distinction became particularly clear on the basis of data obtained in HDN (see, for example: 1,16) and were often confirmed by our work on HDO (17-19). The genesis of —SH sites seems to be linked to the action of H_2S present in the reaction mixture (see discussion in ref. 1 and ref. 20). These sites seem to have a different effect, compared to the acidic sites of the support: they facilitate β-eliminations (or nucleophilic substitutions) and therefore permit the removal of heteroatoms. In what concerns the acid sites of the support, they can isomerize molecules and thus facilitate their hydrogenation (often giving more stable products, e.g. those containing 5-membered rings compared to 6-membered rings). This isomerization may also make easier the direct breaking of the heteroatom-carbon bonds.

Thanks to the fact that the existence of these functions is now well established, it has been possible to advance in the understanding of the interactions between the hydrogenation function and the functions leading to the removal of the heteroatom. On the other hand, these advances have made possible very reasonable hypotheses on the atomic-scale structure of the various active sites (Fig. 1).

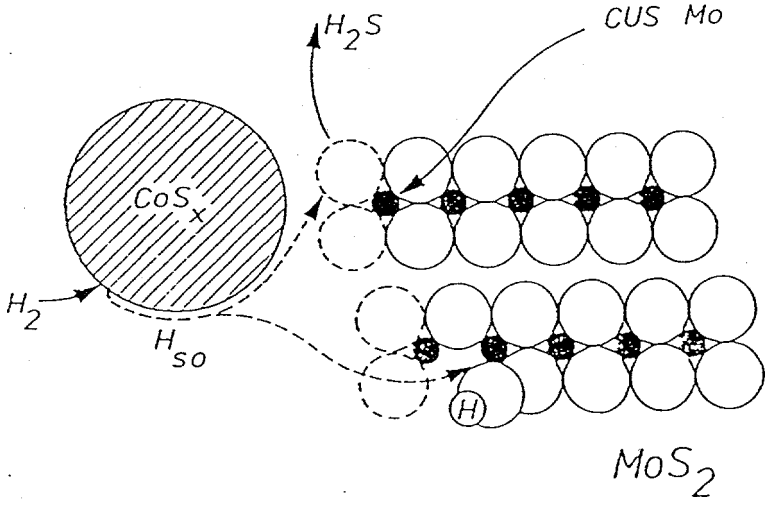


Figure 1 - Hydrogenation (top) and hydrodesulphurization sites (bottom)

Modification of the number and nature of active sites as a function of experimental conditions

There are many indications that the nature and number of the sites active in hydrotreating can change with the reaction conditions. The most spectacular ones are indirect: they are deduced from the crucial influence of the activation or regeneration procedure on activity and selectivity (21). The atomic-scale

morphology of the catalyst changes in the course of the reaction: the MoS_2 crystallites grow in diameter and thickness by a factor of 2 to 3 during the life of industrial catalysts. However, selectivity may be little modified provided the experimental conditions are kept constant. This suggests that active sites result from continuous reconstruction processes. Conversely, selectivity changes considerably if the conditions, especially the H_2S/H_2 ratio, are modified (2,17,22,23). This shows that the atom-scale surface structure of hydrotreating catalysts is easily modified (again: easily reconstructed). Another proof of this easy reconstruction of the sulphide surface is that elaborate structures created by special preparation techniques (e.g. those obtained by grafting, or the so-called CoMoS decoration), although they may exhibit initially interesting properties, very rapidly rearrange during catalysis giving catalysts with properties similar to conventional ones.

We have shown that spillover hydrogen exerts a strong action on these phenomena. Spillover hydrogen reacts with the edges of MoS_2 (or WS_2) to modify the coordination of surface Mo (or W) atoms. Spillover hydrogen controls the otherwise spontaneous reconstruction processes. Consequently, the catalytic activity and selectivity of these surface atoms in hydrogenation (HYD) and in the breaking of heteroatom-carbon bonds (HDHa) (1,2,21) are modified. This is further proven by a careful kinetic study of R. Pille and G.F. Froment (22,23). They demonstrated that a model involving the creation of HYD sites and an interconversion (reconstructions in opposite directions) of HYD and HDHa sites through the action of spillover emitted by Co_9S_8 represents the data in a much more satisfactory way than models with fixed number of sites and conventional adsorption competition.

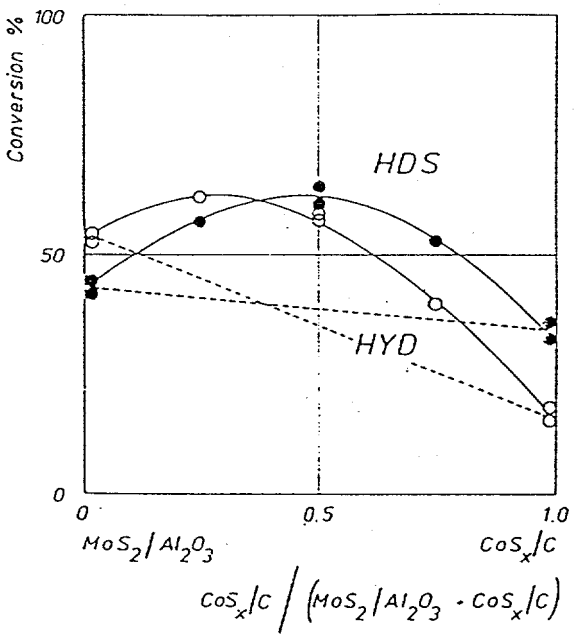


Figure 2 - corresponding to mixtures of particles of cobalt sulfide (deposited on carbon) and MoS_2 (deposited on alumina)

We had shown since many years that separate Co_9S_8 and MoS_2 phases, supported or pure, acted synergetically (Fig. 2). We explained this synergy by this role of spillover (remote control). Later, we obtained further proofs by using other donors of spillover hydrogen (supported Pd, Pt, Rh) (1,2,24). The corresponding synergies are not only obtained in HYD and HDS, but also in hydrodenitrogenation (2,25). We also demonstrated recently that spillover hydrogen coming from sulphide phases strongly modifies the acidity of supports (2,26).

These results give a completely new picture of the hydrotreating reactions. The interconversion of sites and the modification of acid sites offer new tools for an improved control of the reaction. The hydrotreating catalyst is a *hybrid* catalyst containing a donor of spillover hydrogen and the basically active phase (MoS_2 or WS_2) in mutual interaction via spillover hydrogen.

Perspectives

We are beginning to explore the consequences of these new data and this new picture of the reaction. New catalyst formulations are investigated, new types of catalysts (with independently varying distribution of cobalt and molybdenum inside the pellets) are prepared and tested. We use elaborate kinetic models (as the one mentioned above) for a more accurate description of the process. This will lead to the design of modified reactors and new strategies for controlling the reaction (23,27).

References

1. B. Delmón, Catal. Lett., **22** (1993), 1.
2. B. Delmon, Bull. Soc. Chim. Belg., **104** (1995), 173.
3. Ch. Papadopoulou, A. Lycourghiotis, P. Grange and B. Delmon, Appl. Catal., **38** (1988), 255.
4. H.K. Matralis, A. Lycourghiotis, P. Grange and B. Delmon, Appl. Catal., **38** (1988), 273.
5. J.L.G. Fierro, R. Cuevas, J. Ramírez and A. López Agudo, Bull. Soc. Chim. Belg., **100** (1991), 945.
6. M. Breysse, D. Hamon, M. Lacroix and M. Vrinat, in: Proc. JECAT '91, eds.: A. Nishijima et al. (JITA and RITE, Tokyo, 1991), pp. 36-43.
7. K. Segawa and D.S. Kim, in: Proc. JECAT '91, eds.: A. Nishijima et al. (JITA and RITE, Tokyo, 1991), pp. 44-47.
8. Zh.-B. Wei, X.-X. Guo, E.L. Sham, P. Grange and B. Delmon, Appl. Catal., **63** (1990), 305.
9. Zh.-B. Wei, Q. Xin, X.-X. Guo, P. Grange and B. Delmon, Appl. Catal., **75** (1991), 179.
10. F. Luck, Bull. Soc. Chim. Belg., **100** (1991), 781.
11. M. Breysse, J.L. Portefaix and M. Vrinat, Catal. Today, **10** (1991), 489.
12. A. Centeno, E. Laurent and B. Delmon, J. Catal., **154** (1995), 288.
13. A. Centeno and B. Delmon, to be published.
14. C. Vanbellinghen, O. David, A. Centeno, R. Maggi and B. Delmon, to be published.
15. M. Zdrazil, Bull. Soc. Chim. Belg., **100** (1991), 769.
16. M. Callant, K.A. Holder, P. Grange and B. Delmon, Bull. Soc. Chim. Belg., **104** (1995), 245.
17. E. Laurent and B. Delmon, Ind. Eng. Chem. Res., **32** (1993), 2516.
18. E. Laurent and B. Delmon, Appl. Catal., **109** (1994), 77.
19. E. Laurent and B. Delmon, Appl. Catal., **109** (1994), 97.
20. P.A. D'Araujo, PhD Thesis, Univ. Poitiers, France, 1994.
21. B. Delmon, in "Catalysts in Petroleum Refining 1989", eds.: D.L. Trimm, S. Akashah, M. Absi-Halabi and A. Bishara, Elsevier, Amsterdam, 1990, pp. 1-40.
22. R.C. Pille, C.-Y. Yu and G.F. Froment, J. Molec. Catal., **94** (1994), 369.
23. B. Delmon and G.F. Froment, accepted, Catal. Rev., Sc. Engg.
24. S. Giraldo de León, P. Grange and B. Delmon, in "New Aspects of Spillover Effect in Catalysis", eds.: T. Inui, K. Fujimoto, T. Uchijima and M. Masai, Elsevier, Amsterdam, 1993, pp. 345-348.
25. M.-H. Yang, P. Grange and B. Delmon, to be published.
26. A.M. Stumbo, P. Grange and B. Delmon, Catal. Lett., 1995, **31**, 173.
27. B. Delmón, Latin American Appl. Res., accepted.

Chemistry Involved in the Catalytic Up-grading of Petroleum Products Problems and Approaches

Isao Mochida
Institute of Advanced Material Study
Kyushu University

Introduction

Demand for clean transportation fuel of high performance is expected to increase rapidly due to rapid motorization in developing countries. Extensive up-grading the bottom of barrel is now requested in economical as well as thermally efficient manners. Crude is fractionated into gasoline, gas oil (GO), vacuum gas oil (VGO), and vacuum residue (VR). Although their up-grading carries respective problems which require respective solutions, basic approaches to clarify the molecular species and their assembles, define the objective reactions, assume the possible reaction routes, and design the catalytic reactions as well as catalysts based on the surface characterization of the catalysts are common regardless of the problems. Such a broad scope of research will be only achieved by a systematic program of interdisciplinary cooperation.

GO

Extensive hydrodesulfurization of GO has been studied. Further low sulfur level will be regulated. The refractory sulfur species which have been identified are targets to be desulfurized efficiently. Migration of sterically hindering methyl groups and hydrogenation are effective before the direct desulfurization. Aromatic species and H_2S were found to inhibit the hydrodesulfurization of refractory sulfur species.

Multi-stage reaction appears effective. Acidity of the catalyst is carefully controlled. The catalysts are explored for the selective hydrogenation of refractory sulfur species in the major aromatic components. Increase of aromatic content

ascribed to light cycle oil (LCO) is another problem to be solved.

The reduced lubricant properties of deeply desulfurized GO are now suspected to bring about problems in the oil transportation. Compositional control will be requested after the definite structure and property correlation is established.

VGO

Hydrocracking of VGO selectively into GO of low sulfur content is wanted. Their molecular species are now almost clarified by HPLC and MASS. Selective cracking of long paraffin into the GO fraction and hydrogenative opening of polyaromatic rings are to be designed.

Balance of hydrogenation and acid-cracking should be designed. Selective cracking of hydroaromatic hydrocarbons is an interesting objective from academic and industrial views.

The refractory sulfur species in VGO are found basically much the common to those of GO. Steric hindrance of alkyl groups in the neighboring positions of S atom is the major difficulty of desulfurization. More sulfur content increased the stationary concentration of H_2S, hindering the catalytic performance. More contents of 3 - 4 ring aromatic species retards the hydrogenation of refractory sulfur species.

Reaction design appears attractive to detour the difficulty.

VR

Since the maltene is now fully analyzed, asphaltene in VR is the largest problem to be up-graded. Their molecular species and their assemble have been the long-run target for detail analysis. HPLC and Laser-Flash Mass-spectroscopy of recent development are expected useful for analysis the molecular species. Molecular assembles should be analyzed under the interaction of added as well as intrinsic solvent fractions.

Metals in asphaltene are known to cause the catalyst deactivation and coke deposition. Their efficient and

extensive removal is expected to be performed on the metal trap of the large capacity. Filling of carbon deposited onto the trapping site must be minimized.

Polyaromatic-polynuclear species are cracked effectively through extensive hydrogenation of polyaromatic ring, hydrogenative depolymerization and ring opening.

Multi-stage scheme appears most effective to hydrocrack the asphaltene at the minimum carbon deposition.

Carbon deposition or coking usually restricts the life of the catalyst, or causes the rapid shut down because of plugging the catalyst bed. Basically strongly adsorbed species on the catalyst surface which are often caused by the acidity (polarity) of the catalyst and poor dissolving ability of the liquid phase matrix result in the coke on the surface.

The design of optimum catalysts, catalytic conditions and feed composition including additive solvents and hydrogen donors in the respective steps are objective for research.

Catalyst

Hydrotreating catalyst basically carries activity for hydrogenation, acidic and hydrogenative fission of C-C, C-S, and C-N bonds. The acidic or polar properties capture often the polar substrates and accelerate their condensation, leading to the coke formation. Metal ions such as iron, vanadium and nickel deposited to be sulfided after the metal ions are isolated or ion-exchanged onto the catalyst surface. This is the base for demetallation. Such metals deposited cause the deactiration of hydrogenation, acidic cracking and desulfurization.

Such functions of the catalyst originate from the metallic species (sulfides, nitride) and supports (oxides and carbon). Hence selection and combination of the active species and the support are key to optimize the performances of the catalyst. The interaction of catalyst and support is considered to influence not only dispersion but also electronic enhancement. Bi or tri-functional activity is

expected to originate from the combination of the catalyst and support.

Monofunctional catalyst for the respective reaction in the multi-stage reaction can be optimized to emphasize its selectivity and life.

The other important factors for the catalyst are surface areas and pore size, which define the active site. Pore size fitted to free diffusion of the objective molecular size is carefully designed. Shape selectivity is another function to be considered. Very fine particle without porosity can be a candidate for VR up-grading in the moving bed by designing its recycle. The combination of active species and support is again looked for.

Cooperation Scheme

1) Information Exchange, progress report of own project
2) Mutual assistance by respective tools
3) A program participated by an international team

SLURRY PROCESSES FOR HEAVY RESIDUES HYDROGENATION

Domenico Sanfilippo, Mario Marchionna, Alberto Del Bianco* and Nicoletta Panariti*
SNAMPROGETTI S.p.A., Via Maritano 26, I-20097 SAN DONATO MILANESE, ITALY
* ENIRICERCHE S.p.A., Via Maritano 26, I-20097 SAN DONATO MILANESE, ITALY

The future changes in the refinery structure will be strongly determined by three important factors: the market trends of the refined products - the new directions in product quality of reformulated fuels - the environmental issues of the refinery operations. If the worldwide demand for petroleum products is considered, from 1991 to the year 2000, the main difference lies in the marked increase in middle distillates (33.9 % to 35.8 %) and the significant decrease in heavy fuel oil (20.3 % to 18.3 %). At the same time, the worldwide average crude quality will get worse due to a progressive decrease in API gravity and a rise in sulfur and metals content. As a consequence, there is a growing interest for processes capable to convert heavy feedstocks (petroleum residues and heavy oils) into lower boiling products of higher quality.
The operational problems of upgrading heavy feeds depend on the presence of sulphur, nitrogen, metals and considerable amounts of cokable materials (directly related to Conradson Carbon Residue, CCR).
Therefore, an efficient residue conversion process must be able to:

- reduce the molecular weight of the feedstocks, i.e. convert non-distillable materials to distillates, typically boiling below 550°C, which can undergo further conversion by established processes;
- increase the H/C atomic ratio of the refined product;
- remove heteroatoms and metals.

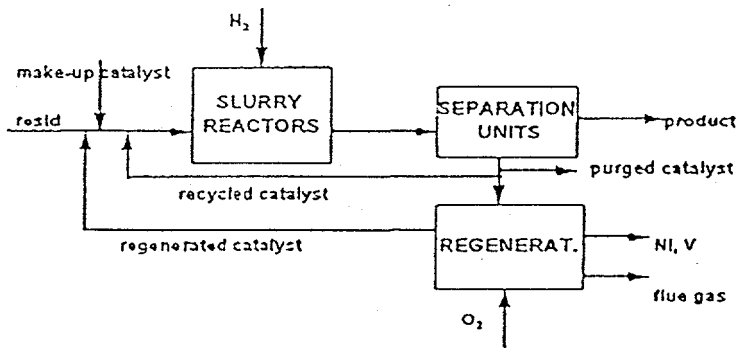
Whereas the molecular weight reduction is normally obtained via C-C bond cracking reactions at temperatures higher than 400°C, often in the presence of acidic catalysts, a higher H/C ratio of the desired products can be obtained either by the rejection of carbon (as in coking) or by the addition of hydrogen (as in hydrogenation processes).
The choice between the two routes depends on different aspects, such as environmental constraints, feedstock flexibility and product targets. Carbon rejection processes are relatively inexpensive and proven technologies, and have a high feedstock flexibility. However, they produce huge amounts of high sulfur fuel grade coke, the market of which is shrinking.
On the other side, the more expensive hydrogen addition route has distinct advantages over carbon rejection one, in terms of high quality distillate production. Two main operation modes can be devised in this field: hydrotreating, which is mainly used to upgrade the feed at low-medium conversions, and hydrocracking, which operates at higher severity, thus maximizing conversion to lighter products.
Among the most common hydroconversion processes, the conventional fixed-bed technologies are limited by the choice of feedstocks and the severity of operation as the catalyst deactivates due to carbon and metal deposition. As a result, in order to maintain a sufficient catalyst life, these technologies can process only resids with relatively low content of catalyst-fouling materials.
However, an appropriate design of the catalyst can allow to achieve very interesting performances, also on heavy residues, as recently shown by a joined study carried out by SNAMPROGETTI, EURON (both of the ENI Group) and HALDOR TOPSOE A/S [1].
Wider possibilities are offered by other technologies, able to process heavy feeds at high severity, such as the Shell HYCON, the HRI H-Oil and the Lummus LC-Fining.
The advantage of these technologies utilizing bunker or ebullating bed reactors is that the catalyst can be added and withdrawn without shutdown of the reactor. Despite these

advantages, they are mechanically complex and use large amounts of expensive catalysts, whose disposal may represent an environmental and economic problem.

From the conceptual point of view, the slurry processes offer an interesting solution to convert heavy feedstocks, because they can combine the advantages of the carbon rejection technologies in terms of flexibility with the high performances peculiar of the hydrogen addition processes.
The origin of these processes can be found in the Bergius-Pier technology (1920-1930) for the conversion of heavy oils and coal into distillates. The purpose of this process was to crack the heavy hydrocarbon molecules of the feedstocks at relatively high temperature, promoting hydrogenation at high hydrogen partial pressure. The reactor effluent, a partially upgraded hydrocarbon mixture, usually contained more than 90% of distillate (C_1-550°C), a reduced amount of unconverted residual oil and coke (1-2 %). After separation, the converted material could be further fractionated and/or upgraded by conventional hydrotreating units. The remaining hydrogenation residue could be burned, coked or gasified.
Whereas the original Bergius-Pier technology did not employ any catalyst, small amounts of inexpensive "additives" or finely dispersed hydrogenation catalysts can be used to increase the rates of the desirable reactions. A main role of such compounds is to inhibit coke formation physically interfering with the coalescence of mesophase, which is the precursor of solid coke. Furthermore, the use of high active catalysts can also contribute to reduce the severity of the process and to improve the quality of the products. For this reason, most of the research activity carried out in the last decade in the field of slurry processes dealt with the identification of more effective/less expensive catalysts, as well as the technological problems connected with their use [2].
The hydroconversion processes for the upgrading of heavy oils and petroleum residues which employ dispersed catalysts, generally require very high temperatures, well above 430°C. In fact, the catalysts or/and the additives used in these processes, do not have any catalytic activity towards the cracking reactions; therefore the conversion to lighter products is almost entirely a thermal process. The high temperature favors the condensation reactions between aromatic clusters which lead to the formation of mesophase, and consequently coke. Furthermore, under these reaction conditions, the C-C and C-heteroatoms bonds cracking reactions are not very selective bringing about the formation of huge amounts of low molecular weight compounds, such as C_1-C_4 hydrocarbon gases.
An active dispersed catalyst/additive must be able to restrain the above mentioned undesirable reactions favoring instead the hydrogenation reactions and interfering with the coalescence of the mesophase as well. The chemical nature, the catalytic activity and the cost of these catalysts are the key ingredients for the optimization and development of efficient hydroconversion processes.
When the characteristics of commercial (or near to commercialization) thermocatalytic processes are taken into account it can be observed that thermal effects are the only effects operating in the hydrovisbreaking, whereas they always play a major role in the Exxon M-COKE Process (with Mo present in trace concentrations) or in iron-catalyzed processes (VeBA Combi Cracking, INTEVEP HDH, CANMET). In the latter case the main role of the catalyst (when present) is to avoid coke formation and to demetallize the residue; it is worth noting that the higher catalytic activity of molybdenum (present in trace concentration in the M-COKE process) is counter-balanced by higher concentrations of the low active iron catalyst and by higher hydrogen pressures.
The powdered catalysts may not need to be recycled and can be used at high concentrations, as long as their cost is very low (iron-based). However, when considering the high price of molybdenum, a "once-through" scheme can be considered only for processes employing very low molybdenum concentrations (< 100-200 ppm).

In both cases, when the once-through scheme is preferred, the section of catalyst regeneration is reduced to a spent disposal problem. The catalyst can be separated by vacuum distillation when the conversion into distillable products reaches values higher than 90-95%.
However, operating with minimum amount of catalyst, the effectiveness of the typical upgrading reactions is low and the product has to be severely reprocessed. On this subject, the following drawbacks are to be considered.
- cracked products are of poor quality and they have to be further hydrogenated at high severity. Vacuum residues are pitches very close to coke; they contain the catalyst, most of the nickel and vanadium present in the feedstock, and they have limited use as a poor quality solid fuel;
- the production of C_4^- gases is generally high, ranging from 6 to 10%, while the H_2 consumption may reach 3-3.5% wt on loaded feed.
Hydrocracking can also be carried out at higher molybdenum concentrations, so that operating pressure in the reactor could be lower than in the "once-through" case; in fact, concentrations of the catalyst in the range 0.05-0.3% wt help to control coke formation. In this case, of course, the catalyst must be recovered and recycled.
Nevertheless, working at high temperatures, coke production cannot be completely avoided so that the catalyst recycle might involve the expensive stage of catalyst regeneration.
The following figure shows a simplified block-scheme for a slurry hydroprocess, emphasizing the catalyst cycle. In fact, whereas the slurry reactors are not too dissimilar from those employed in typical hydrothermal processes, what distinguishes the slurry technologies is just the catalyst cycle.

SLURRY HYDROPROCESSING SCHEME



When hydrotreating is performed at low temperature (ca. 380-400°C), the hydrogenation of the heavy molecules prevails over hydrogenolysis and condensation reactions. The final product remains "heavy" but clean from poisons and may represent an interesting feed for conventional catalytic cracking processes, such as FCC (Fluid Catalytic Cracking) or RCC (Residue Catalytic Cracking). The main advantage of this process configuration lies in the possibility of performing the upgrading and the conversion in two separated and optimized stages.

The key points for the success of this configuration are the achievement of a product which complies with the FCC/RCC specifications (in terms of S, N, CCR, ... contents) and the overcoming of all the problems associated with the catalyst cycle.
On the basis of these observations, we are considering the potential of a hydrotreating technology based on the recycle (without regeneration) of substantial amounts of Mo-based dispersed catalysts.
It has been observed [3-7] that at low temperature ($T \leq 400°C$) the micro-crystalline MoS_2 generated by the *in-situ* decomposition of Mo-containing precursors favors the typical hydrogenation reactions necessary to upgrade heavy oils and petroleum residue. More importantly, we observed that under these conditions the coke formation is completely avoided and the catalytic activity of MoS_2 does not decrease significantly after repeated uses. Therefore, a process scheme based on the catalyst recycle can be proposed. Most of the product deriving from this treatment remains "heavy" but clean from poisons and may represent an interesting feed for conventional catalytic cracking processes such as FCC or RCC. The main advantage of this process configuration lies in the possibility of performing the upgrading and the conversion in two separated and optimized stages. The simultaneous use of H-adding and C-rejecting technologies could result particularly balanced from an economical point of view.
This configuration requires that the product complies with FCC/RCC specifications (in terms of S, N, CCR, ... contents) and all the problems associated with the catalyst cycle are solved. Current work is focusing on catalyst recycling options (filtration, centrifugation, etc...) that may substantially improve this process.

References

[1] E.Micheli, R.Russo, S.Di Carlo, J.Bartholdy, B.Cooper, 6th UNITAR Int.Conf. on Heavy Crude and Tar Sands, February 1995, Houston (USA), 143

[2] A. Del Bianco, N.Panariti, S.Di Carlo, J.Elmouchnino, B.Fixari, P.Le Perchec, Appl.Catal., 94,(1994),1

[3] M.Marchionna, M.Lami, F.Ancillotti, EP Appl. 519 556, (1993) (SNAMPROGETTI - ENIRICERCHE)

[4] M.Marchionna, M.Lami, F.Ancillotti, Fuel Proc.Tech., 40,(1994),1

[5] A. Del Bianco, N.Panariti, S.Di Carlo, P.L.Beltrame, P.Carniti, Energy & Fuels, 8,(1994),593

[6] P.Zappelli, M.Riocci, A. Del Bianco, N.Panariti, M.Marchionna, Ital. Pat. MI 94 A00819, (1994) (ENIRICERCHE- SNAMPROGETTI)

[7] A. Del Bianco, N.Panariti, M,Marchionna, 210th Nat.Meet. Am.Chem.Soc., Div.Petr.Chem, 40(4),(1995),743

CATALYTIC UPGRADING OF FUELS (TECHNOLOGIES DEVELOPED BY NOC/NPRC)

Yoshihiro YAMAZAKI
Petroleum Intelligence Plaza, Petroleum Energy Center
3－9, Toranomon 4－Chome, Minato－Ku, Tokyo 105, JAPAN

1. Introduction

In Japan the demand for fuel oil is shifting to lighter oils, and the fuel oil quality regulations, especially for transportation fuels, are becoming stricter with a view to coping with environmental problems. Facing this situation, Nippon Oil Company(NOC) and Nippon Petroleum Refining Company(NPRC) have jointly made efforts in their research and development of refining technologies. Among them technologies related catalytic upgrading are followings;

(1) resid hydrotreating catalyst, (2) magnetic filting system for resid hydrotreater (3) resid FCC catalyst, (4) magnetic catalyst separation process for resid FCC, (5) VGO hydrocracking catalyst and (6) gas oil deep hydrodesulfurization process.

2. Resid Hydrotreating Catalyst

NOC/NPRC have developed a residue hydrotreating catalyst system which effectively reduces dry sludge formation at high conversions. It was confirmed that the high molecular weight resin(HMR) in residue is the key component for sludge formation, and that as shown in Figure 1 the pore structure of catalyst has a strong effect on the HMR selective hydrocracking. The catalyst system, designed with consideration of sludge formation mechanism, are composed of a hydrodemetallization catalyst with the suitable pore structure and a high performance desulfurization catalyst. The catalyst system was used in a vacuum residue hydrotreater at a NPRC's refinery. Good product stability at high conversions was confirmed during one year operation.

NOC/NPRC are naw developing another high performance desulfurization catalyst.

3. Magnetic Filting System for Resid Hydrotreater Feedstock

Atmos and vacuum residue, feedstocks for resid hydrotreaters that manufacture low－sulfur fuel oil, contain iron rust. It is very common crude oil contains iron rust. the rust is accumulated into crude oil during transportation by tankers and tank storage. Based on the detail analysis of the spent catalysts from resid hydrotreaters, we concluded that reactor pressure drop increase, which refiners often experience, could be caused by the

deposition of iron contaminants, especially iron sulfides, on the catalyst particles. Though conventional feed filters for the resid hydrotreater remove a large portion of the iron rust, fine iron particles make their way into the reactor.

NOC/NPRC developed a magnetic filting system FEROSEP to remove iron contaminants from the feedstocks of resid hydrotreaters. It works by the use of a high gradient magnetic separator(HGMS). FEROSEP systems, installed in NPRC's two refineries, are working effectively with higher feed rate, higher vacuum residue ratio, no pressure problem, etc.

4. Resid FCC Catalyst

NOC/NPRC have developed the high metal tolerance ZAM resid FCC catalysts. It include a certain magnesium compound. In a resid FCC regenerator nickel on the ZAM catalysts react with magnesium oxide and form a solid solution of nickel oxide, and vanadium forms magnesium vanadate. Once nickel oxide forms a solid solution with magnesium oxide, it is hard for nickel to be reduced, so the dehydrogenation activity of nickel can be depressed. On conventional catalyst, nickel oxide is easily reduced to nickel under the cracking conditions. Vanadium pentaoxide has a relatively low melting point, so it moves around the conventional catalyst surface and attacks the zeolite. Magnesium vanadate on ZAM catalyst, having a higher melting point. Vanadium is immobilized once vanadium reacts with magnesium oxide. Figure 2 shows the micro activity test results of ZAM and commercial catalysts. Due to the superior metal trap technology, the activity retention of ZAM is better than that of commercial catalysts. the ZAM catalysts have been used at NPRC's refineries.

5. Magnetic Separation of Equilibrium FCC Catalyst

NOC/NPRC have developed the way to separate the deactivated highly metal contaminated FCC catalyst particles from the equilibrium catalyst inventory. The separation is carried out with HGMS, which is an effective and economical device to remove fine, magnetically weak particles which are hard to remove with conventional magnetic separators. The deactivated highly metal contaminated particles are discarded, while fresh lower metal particles are recycled back to the FCC unit together with makeup catalyst. A commercial plant test was completed using the 3, 700 BPSD FCC unit.

6. VGO Hydrocracking Catalyst

NOC/NPRC developed VGO-HDC catalysts, NHC-10 and NHC-20, for middle distillate production. NHC-10 is prepared by incorporating a hydrogenation component onto a special amorphous silica-alumina carrier. It was used at NPRC's refinery for two year.

The catalyst deactivation rate of NHC−10 is smaller than that of a conventional catalyst due to the suppression of coke of formation. NHC−10 is relatively low price and high performance.

NHC−20, a novel amorphous type catalyst, has a higher initial activity than NHC−10. The catalyst deactivation rate of NHC−20 is at the same level as that of NHC−10. NOC/NPRC have also developed a zeolite type catalyst, almost the same catalytic activity and selectivity as those of a commercial zeolite type HDC catalyst with relatively low price.

7. Two Stage Gas Oil Hydrodesulfurization Process

In Japan diesel fuel sulfur level, 0.2 wt% since October 1992, is required to be not more than 0.05 wt% from 1997. To meet such stringent specifications of diesel fuel oil, NOC/NPRC have developed a new two stage gas oil hydrodesulfurization process. It can produce the diesel oil which not only meets sulfur specification but also has good color and color stability. The process has two series of reactors as shown in Figure 3. The feedstock is desulfurized to less than 0.05 wt% in the first reactor under relatively high LHSV and reaction temperature. The effluent oil from the first reactor is heavily colored because of its severe operating conditions. The colored oil is then hydrotreated in the second reactor at lower temperatures in order to clarify the color of the oil to meet the color specification of the product oil. The advantages of this process are following: (1) larger LHSV, resulting in lower catalyst inventory and smaller reactor size, (2) lower hydrogen partial pressure, resulting in lower investment, (3) lower hydrogen consumption, (4) wider range of 1st reaction temperature, resulting in more flexible operation, (5) easy processing of cracked feedstocks such as FCC LCO. This process was introduced to NPRC refinery.

8. Acknowledgement

Some of NOC/NPRC development of oil refining technologies were carried out as the Petroleum Energy Center's projects. Until the middle of September 1995, the author worked as a researcher at Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Company, Ltd.

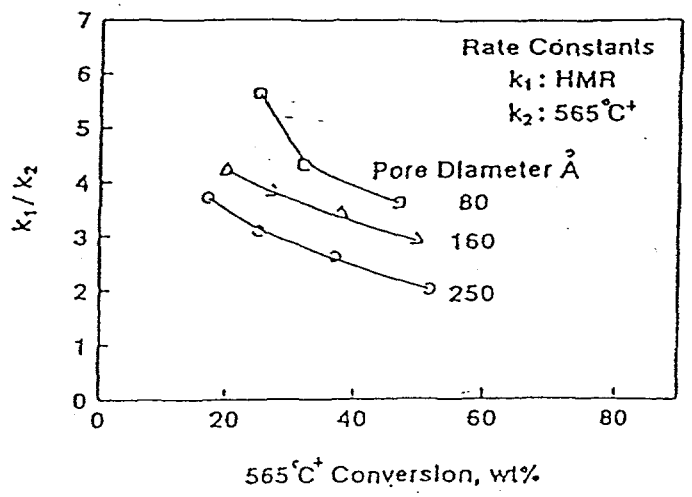


Figure 1 Selectivity of HMR Hydrocracking Reaction

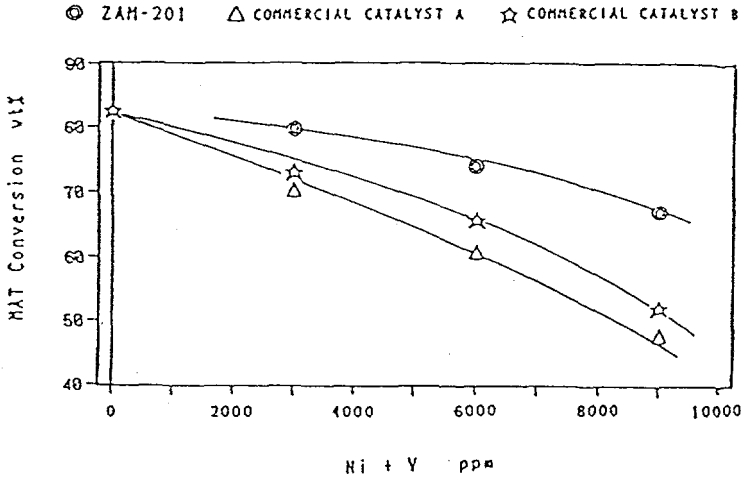


Figure 2 Metal Tolerance of Resid FCC Catalysts

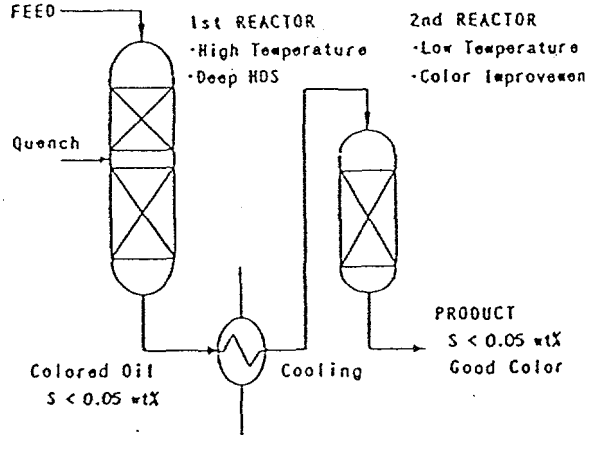


Figure 3 Flow Diagram of Two Stage Gas Oil HDS Process

5. ポスターセッション発表要旨

E-5 Dr.D.Chadwick (Imperial College, UK)

"Catalysis for deep HDS using binary oxide supports"

E-6 Dr.M.Breysse (Inst. Recherches sur la Catalyse, CNRS, France) and Prof.G.Perot (Univ. de Poitiers, France)

"Ruthenium sulfide dispersed in Y zeolites, effect of the sulfidation method and catajytic properties for the conversion of nitrogen containing molecules"

E-7 Prof. B. Lucke (Inst. fur Angewandte Chemie, Germany)

"Extended characterization of VPO catalysts. Ⅰ. Acid sites and the mechanism of the ammoxidation reaction, Ⅱ. Formation and function of an NH_3-VPO catalyst"

E-8 Prof. I.Vasalos (Aristotelian Univ. of Thessaloniki, Greece)

"Catalysts and catalytic processes for the production of transportation fuels"

J-6 Prof. K. Segawa (Sophia Univ., Japan)

"TiO_2-coated on Al_2O_3 support prepared by CVD method for HDS catalysts"

J-7 Prof. K. Fujimoto (Univ. of Tokyo, Japan)

"Spillover effect in catalytic upgrading"

J-8 Prof. M.Yamada (Tohoku Univ., Japan)

"Activation mechanism of Co-Mo/Al_2O_3 hydrodesulfurization catalyst"

J-9 Mr.T.Kitahara (Cosmo Oil,Japan)

"Investigation of catalyst combination for resid hydroconversion process"

J-10 Dr.T.Takatsuka (Chiyoda Corp., Japan)

"A role of asphaltene cracking in bottom conversion"

J-11 Dr.I.Saito (Natl. Inst. for Resources & Envionment)

"Comparative evaluation of oil soluble metal compounds as catalysts for upgrading of tarsand bitumen"

Catalysts for Deep HDS Using Binary Oxide Supports

D.Chadwick, A.Effendi, K Hellgardt and S.Nyarko

Department of Chemical Engineering and Chemical Technology,
Imperial College of Science, Technology and Medicine,
London SW7 2BY, UK

Introduction

The desire for a cleaner environment has lead to increasingly stringent emission regulations and fuel quality requirements. European and US legislation will require the sulphur content in diesel fuel to fall from the current levels to 0.05wt%. At the same time petroleum sources are increasing in density and sulphur content. The refining industry thus faces a requirement for deeper hydrotreating of heavier oils. It seems likely that concern for the environment will continue to exert pressure to decrease sulphur levels still further. To achieve these standards of clean fuel, alternative catalyst systems and reactor configurations will be required which can desulphurise efficiently to very low levels.

The requirement for deep HDS and aromatic reduction creates interest in catalysts where the acidity of the carrier is tailored to the application. Pt supported on silica-alumina and zeolites possesses S tolerance and may be used as catalysts in dedicated deep HDS processes. Titania itself is not suitable for direct application as a carrier for hydrotreating catalysts, leading to interest in the development of mixed oxide carriers based on alumina-titania. Catalysts based on silica-alumina, alumina-titania and zeolite carrier materials are being researched under a European R&D contract, JOU2-CT930409. The project aims to define the important factors in the catalysis of deep HDS of diesel fractions and aid the development of catalysts for deep HDS. In addition, titania-silica as a carrier is being studied in collaboration with Brunel University(UK).

Sulphidation/reduction of Pt model catalysts studied by quasi *in situ* XPS

While the precise H_2S/H_2 ratios to which catalysts are exposed during the final stages of hydrotreating will be dependent on the reactor configuration, it will have a strong influence on the state of the catalyst surface and will affect catalyst activity. To study this problem, a quasi *in situ* gas-cell-type reactor has been built to allow measurement of surface sulphur/metal ratios of transition metals after sulphidation/reduction treatments of the same catalyst sample without air exposure. Initial work has concentrated on model catalysts of Pt supported on hyper-pure silicon wafers made by spin evaporation of solutions of precursor compounds in methanol. These model catalysts were treated by cyclic sulphidation with 10% H_2S/H_2 and reduction with 100ppm H_2S/H_2.

Temperature programmed sulphiding from room temperature to the sulphiding temperature of 400°C produces a S/Pt ratio of 0.99 and a sulphur BE of 161.8 eV

which is indicative of S^{2-}, consistent with formation of the most stable platinum sulphide, PtS. The same results were obtained with both chloride and nitrate precursors. The S/Pt stoichiometry was independent of the sulphiding time at 400°C. Reduction of the sulphided samples with 100ppm H_2S/H_2 at 400°C caused a decrease in BE and the S/Pt ratios to 0.22-0.30. An increased period of reduction was observed to reduce only very slightly the S/Pt ratio. The reduced state is interpreted as a sulphur layer on a metallic core. These S/Pt ratios are consistent with Pt particle size of about 2nm. Resulphidation at 400°C with 10% H_2S/H_2 caused a slight increase in the S/Pt ratio, showing that PtS was not reformed. The results show that the conversion between a sulphur covered Pt metallic particle and PtS and is not easily reversed for these model catalysts.

PtS is more stable at lower temperatures and can survive to lower H_2S/H_2 ratios. Sulphiding with 1000ppm H_2S/H_2 from room temperature to a series of temperatures from 250°C to 400°C, showed that PtS was stable up to about 340°C for the model catalysts. This phase boundary will also be a function of the strength of interaction with the support and reflect the degree of S tolerance. To investigate this aspect, studies of Pt supported on SiO_2, silica-alumina, and titania-alumina are in progress.

Preparation and characterisation of alumina-titania support

Binary oxide alumina-titania has been prepared at room temperature by the sol-gel technique using titanium isopropoxide ($Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$) and aluminium isopropoxide ($Al(i\text{-}OC_3H_7)_3$) dissolved in isopropanol. The molar ratio alkoxide to propanol was 60. The molar hydrolytic ratio, water to alkoxide was 30. Nitric acid was added as acid catalyst with H^+/alkoxide=0.2. The solid material formed was dried under air flow overnight and then at 80 °C for 16 h. Subsequently, the solid was calcined at 500 °C for 4 h with a heating rate of 2°C/min.

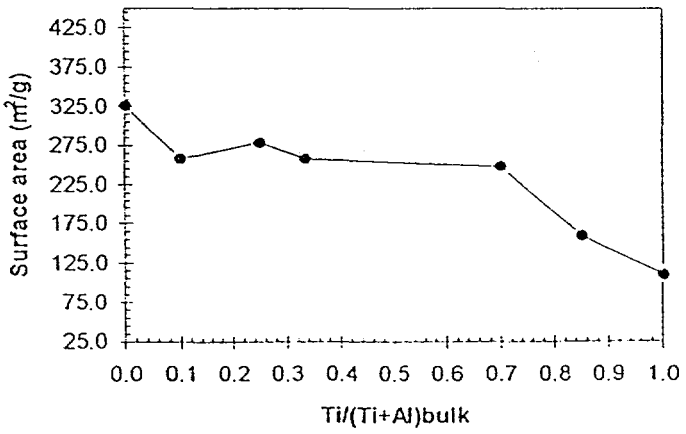


Figure 1.Surface areas of alumina-titania

The surface areas of alumina-titania, shown in Figure 1, increased with alumina content increased up to maximum 278 m^2/g for Ti/(Ti+Al) ≈ 0.1-0.33. XPS has been used to characterise the surface composition of the carriers. At high and low titania content the surface compositions, Figure 2, are similar to the bulk, while at intermediate

compositions there is evidence of strong surface enrichment of titania and possibly phase segregation. Carriers prepared without the addition of acid did not show this enrichment.

Currently, the preparation of catalysts by impregnation of Mo, Ni, Ni-Mo, Pt and Ir is being studied. Mo impregnation of the alumina-titania carriers with low titania contents, Ti/(Ti+Al) ≈ 0.1, causes a surface enrichment of titania.

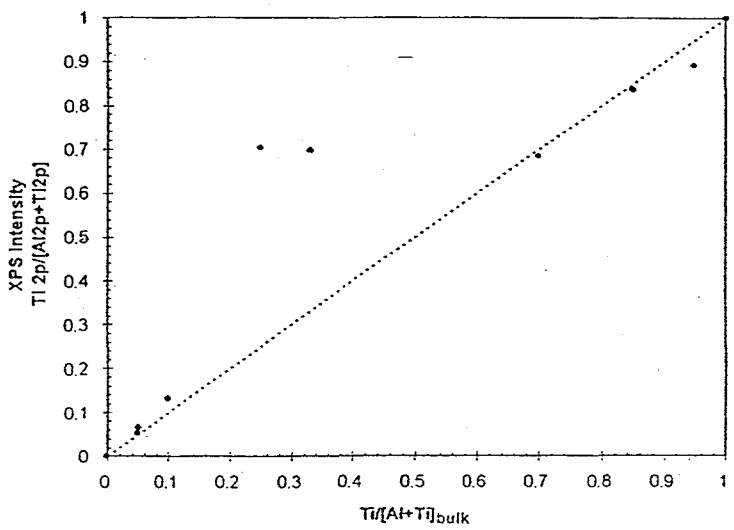


Figure 2 Surface compositions of alumina-titania

Work of the European Partners

The present research is undertaken in collaboration with EU partners under R&D contract JOU2-CT930409. Catalytic testing for deep HDS activity is carried out using the model compounds methyl-DBT, ethyl-DBT and methyl-,ethyl-DBT. Alumina, silica-alumina and zeolite supported catalysts are being studied at Eindhoven University of Technology (Dr.V.H.J. de Beer); Pt and Pd on USY zeolite are studied at University of Bilbao (Professor J.A.Legarreta) and at ICP, Madrid (Dr.J.L.G.Fierro); TPS, electron microscopy and reaction kinetics are studied at Technical University of Delft (Professor J.A.Moulijn); studies of the kinetics of HDS for a range of S-bearing oils at the Engler-Bunte Institute, University of Karlsruhe (Professor H.Schulz) have highlighted the importance of matrix effects in deep HDS. Aspects of this research will be presented in the poster.

Areas for future research

Important topics regarding the catalysis of deep HDS are: the interplay of H_2S/H_2 ratio, reactor configuration and catalyst design; the sulphur tolerance of precious metal catalysts in relation to the carrier properties; the HDS mechanism of sterically hindered sulphur compounds; the influence of nitrogen containing compounds and matrix effects generally on catalyst activity; the contribution of mass transport.

RUTHENIUM SULFIDE DISPERSED IN Y ZEOLITES EFFECT OF THE SULFIDATION METHOD AND CATALYTIC PROPERTIES FOR THE CONVERSION OF NITROGEN CONTAINING MOLECULES

Michèle Breysse
Institut de Recherche sur la Catalyse CNRS, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne France

Guy Pérot
Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022, Poitiers Cédex, France

The large number of research efforts devoted to the hydrotreating processes carried out in industrial or academic laboratories have led to the present CoMo, NiMo or NiW supported on alumina catalysts. New ecological and economic constraints require the development of a new generation of catalysts much more efficient than the present ones. This represents a real challenge since it was thought that hydrotreating catalysts were already optimized taking into account their versatility (they can be utilized for various reactions such as hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, the hydrogenation of aromatics, etc.), their low price and the textural and mechanical properties of the alumina support. Several approaches can be considered to enhance the properties of these catalysts, from a rather simple modification of the amount of the active components (i.e. molybdenum and cobalt or nickel) to a complete change of the active phase or the support. It could be also envisaged to improve the activation procedure, replacing the *in situ* sulfiding step by a more flexible *ex situ* process.

Replacing the active phases or the support of the hydrotreating catalysts implies numerous studies dealing with the catalytic materials and the processes. Systematic studies performed on unsupported catalysts revealed that ruthenium or niobium sulfides may be interesting substitutants for the molybdenum or tungsten sulfides phases. In the framework of a collaboration programme between French industrial and academic laboratories several studies have been devoted to the development of new catalysts concerning either ruthenium or niobium sulfides. The results concerning niobium sulfide catalysts were summarized at the 2nd International symposium on Niobium compounds organized by Professor Kozo TANABE (Tokyo,July 1995). The objective of this presentation is to give some insight in the work carried out concerning ruthenium sulfide based catalysts.

Although, due to economic problems, it does not appear sensible to utilize ruthenium as the main active phase of future hydrotreating catalysts, this can be done in some applications in combination with other metals or possibly in small amounts dispersed in zeolites. As a matter of fact the utilization of zeolites as supports for the active sulfide phase could have several advantages. Firstly, it could be possible to achieve high dispersion of the active phase as it was done for metal catalysts. Being inside the pores of the zeolite the active phase, for aromatic hydrogenation for instance, could be to a certain extent protected from poisoning by bulky sulfur or nitrogen containing molecules. Moreover, the monitoring of the acidic properties can modify the properties

of the catalyst in several ways, i.e. modification of the electronic properties of the active phase, existence of dual sites (acid and hydrogenating).

The properties of ruthenium sulfide dispersed on dealuminated zeolites KYd and HYd and non-dealuminated KY and HY were tested for different types of hydrotreating reactions, especially the hydrogenation of aromatics and the conversion of nitrogen containing molecules. Our first objective was to check whether the hydrogenation activity of the ruthenium in zeolite catalyst depended on the sulfidation method. This study was carried out on the RuKYd sample .

Effect of the sulfidation method

Hydrogenation of tetralin was used to modelize the hydrogenation of aromatic compounds in gasoils. this reaction was carried out under a 5 Mpa hydrogen pressure, at 300°C, in the presence of hydrogen sulfide. Before reaction, the Ru on zeolite catalyst was presulfided in situ at 400°C either by a H_2S/H_2 mixture or by dimethyldisulfide in n-heptane. HREM examination indicated that the ruthenium sulfide particles consisted of spherical particles homogeneously dispersed within the grains of the zeolite. Fot both sulfidation methods, the particle size appear very small circa 1 nm or even smaller. EXAFS measurement indicated that for both catalysts there are Ru-S bonds whose length 0.233 nm is close to the values of that for bulk RuS_2. There was also Ru-Ru bonds whose length is comparable to that found in metallic ruthenium. This could correspond to a catalyst consisting of a mixture of particles of the RuS_{2-x} type in proximity to atomically dispersed Ru metal. Although, these characterization methods indicated that there is no difference between RuKYd sulfided in the H_2/H_2S mixture or by DMDS in heptane, this last catalyst is 3 times less active than that sulfided by H_2S. This difference in activity has been ascribed to heavy molecules (coke) formation during the sulfidation of the catalyst by dimethyldisulfide in n-heptane which block the access to the active sites.Some of these molecules can be eliminated during the first hours of the reaction. Nevertheless, it appears that conventional methods of sulfidation are not well adapted to this particular kind of catalyst.

Conversion of nitrogen containing molecules

The ruthenium sulfide catalyst presents much higher an activity than an industrial NiMo for diethylaniline conversion. This good activity was also found for the quinoline conversion although it appears that the ruthenium sulfide catalyst is more active for the hydrogenation steps than for the carbon-nitrogen bond cleavage reactions. The study of the conversion of mixture of these molecules is interesting since it was shown by one of us that such mixtures can simulate on the laboratory scale the conversion of heavy feedstocks.

Table 1. Specific activites of Ru/KY, $NiMo/Al_2O_3$ and their mechanical mixture for the diethylaniline conversion, pure or in the presence of quinoline.

Quinoline/aniline	Ru/KY	mixture Ru/KY + $NiMo/Al_2O_3$	$NiMo/Al_2O_3$
0	5510	4560	202
0.1	122	109	28
0.3	31	34	15

Table 1 results show that the addition of 10% of quinoline leads to a very important decrease in the activites of both catalysts. Moreover, it appears that the inhibiting effect is more important on the Ru/KY catalyst by comparison to the the NiMo. Nevertheless, even in presence of a higher proportion of quinoline, Ru/KY is twice more active than the NiMo.

Since the conversion of these nitrogen containing molecules includes both hydrogenation and carbon-nitrogen bond cleavage steps, it could be interesting to combine the properties of Ru/Y catalysts and conventional NiMo. Various bed organizations were examined. For the diethylaniline conversion an enhancement of the catalytic properties was observed even in the presence of quinoline.for the inimate mixture of catalysts (Table I).This phenomenon has been ascribed to a migration of dissociated hydrogen from the ruthenium catalyst to the conventional one. Whatever the first catalyst, the properties of the superimposed beds are equivalent to the simple addition of the properties of each component.

For quinoline conversion, the best results are obtained when Ru/Y is placed first. In this position, the ruthenium catalyst is able to perform the hydrogenation restions and the NiMo in the second position the C_{sp3}-N bond cleavage reaction.

This shows that the results obtained with the combination of several catalysts can vary with the type of reaction. For hydrogenation reaction, the introduction of a catalyst acting as a hydrogen donor can improve the properties of a conventional NiMo. When successive reactions occur involving different types of mechanism, superimposed beds can give better results. These conclusions are important from the fundamental and applied point of views for the design of hydrotreating catalysts able to reach the future environmental regulations.

Acknowledgements

This work received support from ELF, IFP, TOTAL and the CNRS-ECOTECH.

Extended Characterization of VPO Catalysts

I. Acid Sites and the Mechanism of the Ammoxidation Reaction

H. Berndt, Y. Zhang, A. Martin, and B. Lücke

Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V.,
Rudower Chaussee 5,D-12489 Berlin, Germany

Vanadium phosphates (VPO) of different structure are suitable precursors of very active and selective catalysts for the oxidation of C_4-hydrocarbons to maleic anhydride as well as for the ammoxidation of methylaromatics and -heteroaromatics to the corresponding nitriles. Among a wide variety of VPO materials oxovanadium(IV)diphosphate $(VO)_2P_2O_7$ plays an outstanding role. The interaction of the feed components of the ammoxidation of reation was studied in more detail using temperature-programmed reaction spectroscopy (TPRS), ESR as well as FTIR spectroscopy and temporal analysis of products (TAP) to get information on the reaction mechanism.

Ammonia interacts with $(VO)_2P_2O_7$ not only chemisorptively but it also reduces this catalyst partially. Formation of nitrogen and water were observed during TPRS with ammonia and a formation of an equivalent amount of V^{III} species was indicated by ESR and potentiometric titration. The concentration of Bronsted acid sites was enhanced by interaction of the formed water and/or ammonia with P-O-P and/or V-O-P links as observed by FTIR. Furthermore, the concentration of Lewis acid sites is increased by reductive removal of oxygen from surface vanadyl groups. Therefore, ammonia has to be considered as another reducing component beside the hydrocarbon which controls the oxygen coverage of the surface and so the concentration of coordinatively unsatured surface vanadyl groups (adsorption sites for hydrocarbon activation) during the ammoxidation reaction.

The interaction of $(VO)_2P_2O_7$ with toluene and possible intermediates of the ammoxidation reaction such as benzaldehyde and benzylamine were studied by FTIR. A scheme of the surface reactions processing during the ammoxidation is proposed, including the redox interaction of ammonia with $(VO)_2P_2O_7$. Reaction pathways via benzoylamide or benzylamine could be excluded to a great extent and an ammoxidation mechanism via a benzaldehyde-like intermediate is favoured. This mechanism is supported by TAP results, demonstrating the formation of benzonitrile by a consecutive reaction of benzaldehyde.

A reaction of NH_3 via an Eley-Rideal mechanism could be excluded. NH_4^+ and/or NH_2-species generated by NH_3 adsorption on P-OH groups or ammonolysis of P-O-P and/or V-O-P links should be the N-insertion species in the ammoxidation reaction over $(VO)_2P_2O_7$.

II. Formation and Function of an NH_4-VPO Catalyst

A. Martin[1], Y. Zhang[1], B. Lücke[1] and M. Meisel[2]

[1] *Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V.; Rudower Chaussee 5, D-12484 Berlin, Germany*

[2] *Humboldt Universität zu Berlin, Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie, Hessische Str. 1-2, D-10115 Berlin, Germany*

Substituted aromatic nitriles are valuable intermediates for the production of dyestuffs, pesticides, pharmaceuticals and other chemical products accessible by the heterogeneous catalytic ammoxidation using V-containing oxides as catalysts.

Recently, we carried out the ammoxidation of several substituted methylaromatics on $VOHPO_4 \cdot ½ H_2O$ applied normally as n-butane oxidation catalyst precursor. In general, catalytic activity and reaction selectivity depend strongly on the substrates fed, i.e. the position, the size and the electronic properties of the substituents influence the chemisporption step, the rate of intermediate formation and their electronic stabilization as well as the desorption of the final products.

Furthermore, we observed a precursor transformation of $VOHPO_4 \cdot ½ H_2O$ to α-$(NH_4)_2[(VO)_3(P_2O_7)_2]$ as found by XRD, FTIR and Raman spectroscopy. The transformation of the layered hemihydrate proceeds via ammonia penetration/intercalation and a layered-like intermediate phase to the ammonium-containing vanadium phosphate. The probable stoichiometry of the precursor transformation during the catalytic reaction shows [$VOHPO_4 \cdot ½ H_2O + NH_3 / O_2 / (H_2O) \Rightarrow \alpha$-$(NH_4)_2[(VO)_3(P_2O_7)_2]$ + „V_xO_y“] that an additional V-containing compound must be generated because the V:P ratio of the parent VPO is 1:1 and that of the product is 3:4. Therefore, various $VOHPO_4 \cdot ½ H_2O$ transformation products of different interaction states were studied by XRD and FTIR spectroscopy and compared with pure VPO compounds as well as different vanadium oxides.

Temporal analysis of products (TAP) followed ammoxidation of toluene using synthesized α-$(NH_4)_2[(VO)_3(P_2O_7)_2]$ as catalyst and $^{15}NH_3$-containing feed reveals that *i)* no gas phase ammonia reacts, but *ii)* the NH_4^+ ions of the catalyst participate in nitrile formation. It seems, that NH_4^+ ions act as potential N-insertion species in the ammoxidation cycle on α-$(NH_4)_2[(VO)_3(P_2O_7)_2]$ at least. The results show further, that not only surface NH_4^+ surface ions react but also $^{14}NH_4^+$ of deeper layers of the bulk move up. Otherwise, $^{15}NH_4^+$ ions should be incorporated into the catalyst.

CATALYSTS AND CATALYTIC PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF TRANSPORTATION FUELS

Prof. Iacovos Vasalos
Director CPERI and Department of Chemical Engineering
University of Thessaloniki
P.O. Box 361, 57001 Thermi
Thessaloniki, Greece

Future trends in pollution regulations for transportation fuels (gasoline, diesel) will necessitate the modification of the gasoline composition and the deep desulfurisation of diesel fuel. In addition new fuels derived from natural gas and biomass will play an increasingly important role.

Modification of the gasoline composition will dictate significant changes in traditional refinery processes like fluid catalytic cracking (FCC), reforming and light ends processes like alkylation and isomerisation. In this workshop selective data will be presented showing the effect of catalysts and operating conditions on the naphtha composition originating from the FCC process. New solid alkylation processes will be reviewed based on solid acids.

New fuels derived from Biomass based on thermochemical conversion of biomass followed by upgrading of the liquid product will be presented. Special emphasis will be placed on recent results showing that mild hydrotreatment followed by catalytic cracking leads to the production of traditional fuels like gasoline and diesel.

Utilisation of natural gas based on indirect route, i.e. production of synthesis gas, can potentially lead to the production of environmentally friendly fuels (methanol, dimethyl ether). Selective results from ongoing programs in Europe will be presented.

TiO_2-coated on Al_2O_3 support prepared by CVD method for HDS catalysts

K. Segawa* and F. Kameda

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Sophia University
7-1 Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102, Japan

The maximum allowed sulfur level of gas oil in Japan is currently to 0.5 wt%, but Japan will have to cut down the sulfur level to 0.05 wt% in 1997 to protect the environment from Diesel emissions. To meet this assignment, Japan has to develop a new catalyst for deep hydrodesulfurization (HDS) for gas oil that is available under mild conditions because of the cost requirements; a reaction temperature below 666 K would be preferable and the reaction pressure below 3.5 MPa would also be preferable.

Molybdenum oxide catalysts have been widely used in the petroleum industry for HDS and hydrocracking of heavy fractions of crude oil, and for partial oxidation of aliphatic alcohol, polymerization, methathesis, isomerization and hydrogenation of alkenes. TiO_2-supported molybdena catalysts have become important due to their higher reducibility to a lower valence state of Mo, and because their HDS and hydrocracking were higher than those of Al_2O_3-supported molybdena catalysts [1]. The HDS of thiophene over the surface Mo species on TiO_2 possessed higher turnover numbers than the catalyst supported on Al_2O_3. The catalytic activity and selectivity were strongly dependent on the surface morphology [2].

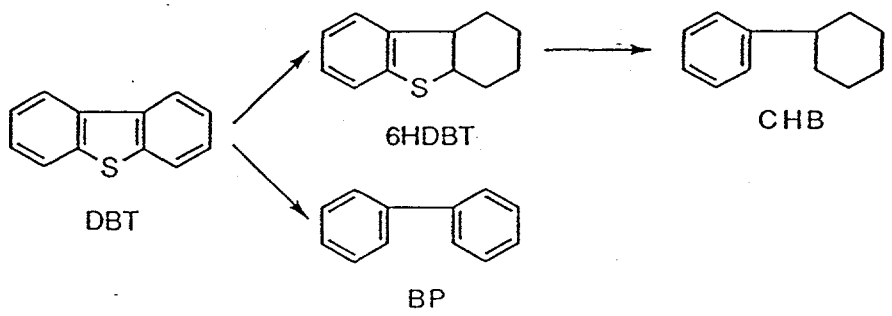
However, TiO_2 supports have small specific areas and hard to make pellet. If we can create TiO_2 over-layers coated on Al_2O_3 supports, the catalytic activity for HDS may overcome the drawbacks of TiO_2 supports. We studied how to prepare composite types of TiO_2-Al_2O_3 support by chemical vapor deposition (CVD) method of $TiCl_4$ on substrate. Then we have studied deep HDS of dibenzothiophene derivatives (dibenzothiophene: DBT, 4-methyldibenzothiophene: 4-MDBT, 4,6-dimethyldibenzothiophene: 4,6-DMDBT) as a model reaction under the mild conditions. Since dibenzothiophene derivatives are key sulfur compounds in the gas oil fraction, those molecules were relatively less active for HDS reactions [3].

We found molybdena catalyst supported on TiO_2 showed much higher catalytic activity for HDS of DBT than that of catalysts supported on Al_2O_3. Ramires and co-workers found that the HDS activity for thiophene was much higher than that of Al_2O_3 [4]. However, TiO_2 supports have small specific areas [3]. If we can create TiO_2 over-layers coated on Al_2O_3 supports, the catalytic activity for HDS may overcome the drawbacks of TiO_2 support.

Although HDS of petroleum residua is widely practiced, the catalyst developments for HDS of gas oil fraction need for similar technology. There are only a few published materials reporting the TiO_2 support effect for HDS catalysts [1, 2, 7]. Table 1 shows the catalytic activity for HDS of DBT over Mo catalyst supported on Al_2O_3, TiO_2, and TiO_2-Al_2O_3. The major product was biphenyl (BP), and cyclohexylbenzene (CHB) followed. We found the Mo catalyst supported on TiO_2-Al_2O_3 prepared by CVD method showed much higher activity for HDS than that of the catalysts supported on Al_2O_3. When a composite type TiO_2-Al_2O_3 support prepared by normal impregnation method, the catalytic activity for HDS was less active than that of the supports prepared by CVD method.

Table 2 shows the catalytic activity for HDS of dibebothiophene derivatives (DBT, 4MDBT, 4,6-DMDBT) over Mo catalyst supported on Al_2O_3, TiO_2, and TiO_2-Al_2O_3. For these model reactions, the reactant solution was equal moles of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT that were dissolved with n-dodecane (S: 0.15 wt%). The sequences of reactivities of sulfur compounds are DBT>4-MDBT>4,6-DMDBT. This results confirmed from the previous reports on Co-Mo/Al_2O_3 system [3]. We found Mo catalyst supported on composite TiO_2-Al_2O_3 showed much higher activity for HDS especially for HDS of 4,6-DMDBT.

Table 1 Catalytic activities for HDS*** of Dibenzothiophene (DBT)****



Catalyst**	Conversion /%	Selectivity /%		
		BP	CHB	6HDBT
Mo/Al_2O_3	64.4	73.0	26.8	0.2
Mo/TiO_2	92.0	73.2	26.8	0.0
Mo/TiO_2-Al_2O_3 (CVD)*	97.5	73.4	26.4	0.2
Mo/TiO_2-Al_2O_3 (IMPREG)*	66.8	71.0	28.4	0.6

* TiO_2 loading of TiO_2-Al_2O_3 support is 10.8 wt% prepared by CVD method (CVD), and impregnation method (IMPREG).
** MoO_3 loading is 6 wt% prepared by an equilibrium adsorption method;
*** Reaction conditions: reaction temperature; 573 K, Pressure; 3 MPa, LHSV=5-6 h^{-1}
**** DBT was dissolved with n-dodecane (S: 0.15 wt%)

Table 3 Catalytic activities for HDS*** of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT****

Catalyst**	Conversion /%		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
Mo/Al_2O_3	65.9	38.6	18.3
Mo/TiO_2	95.9	79.7	32.1
Mo/TiO_2-Al_2O_3 (CVD)*	85.9	70.0	49.6
Mo/TiO_2-Al_2O_3 (IMPREG)*	74.1	50.5	32.3
$Ni\text{-}Mo/TiO_2$	96.0	91.0	57.6

* TiO_2 loading of TiO_2-Al_2O_3 support is 10.8 wt% prepared by CVD method (CVD), and impregnation method (IMPREG).
** MoO_3 loading is 6 wt% prepared by an equilibrium adsorption method;
*** Reaction conditions: reaction temperature; 573 K, Pressure; 3 MPa, LHSV=5-6 h^{-1}
**** Equal moles of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT were dissolved with n-dodecane (S: 0.15 wt%)

The catalytic activity and selectivity are strongly dependent on the surface morphology [2]. Mo species supported on TiO_2-Al_2O_3 were sulfided to create coordinatively unsaturated site of surface MoS_2 at lower temperature region more easily than that of Al_2O_3 supports. Especially for Ni-Mo catalyst supported on TiO_2 showed much higher activities even for HDS of 4,6-DMDBT, that molecules rather hard to react on the active site of $Ni\text{-}Mo/Al_2O_3$. The results give quite important information for the future development of HDS catalyst of gas oil.

REFERENCES: (1) K. Segawa, T. Soeya, and D. S. Kim, Chem. Intermediates, 15 (1991) 129. (2) W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexian, E. L. Sham, P. Grange, B. Delmon, Appl. Catal., 63 (1990) 305. (3) D. R. Kilanowski, H. Teeuwen, V. H. J. de Beer, B. C. Gates, G. C. A. Schuit, and H. Kwart, J. Catal., 55 (1978) 129. (4) J. Ramirez, M. Vrinat, M. Breysse, and M. Lacroix, Appl. Catal., 52 (1989) 211.

Spillover Effect in Catalytic Upgrading

Kaoru Fujimoto
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo,
7-3-1 Bunkyo-ku, Hongo, Tokyo 113, Japan

Introduction

Reformulation of the gasoline pool has forced the refiners to reduce aromatic content with special emphasis on benzene and to upgrade the quality of low octane gasoline components. Skeletal isomerization of lower paraffins is an attractive way to increase the octane number of the Light Straight Run stream. The isomerization reaction is carried out using a noble metal supported acid catalyst under hydrogen atmosphere. The most predominant theory for the hydroisomerization of paraffins over noble metal-solid acid catalysts has been based on the bifunctional theory, which is composed of the dehydrogenation of n-paraffins to n-olefins on the noble metal and its isomerization on the solid acid to iso-olefins and again its hydrogenation on the noble metals to iso-paraffins [1]. On the other hand, it has been claimed that acid catalyzed reactions over metal supported acid catalysts are promoted by spillover hydrogen (proton) [2, 3]. In the present work, hydroisomerization of n-pentane was studied using hybrid catalyst containing zeolite and a supported noble metal from the standpoint of hydrogen spillover.

Benzene content in the gasoline pool can be reduced easily by hydrogenation on noble metal catalyst, however it brings about considerably loss of research octane number (RON benzene; 98, cyclohexane; 83). If the noble metal-zeolite catalyst showed excellent catalytic performance for the isomerization of cyclohexane as well as normal paraffins, the hydrotreatment of benzene with the noble metal-zeolite catalyst should reduce the benzene content in gasoline pool with a little loss of its octane number, since RON of methylcyclopentane is 91. Hydroisomerization of cyclohexane was also studied in the present work.

Experimental

Metal-supported zeolites were prepared by ion exchanging an H-ZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3 ratio=44.0) or a mordenite (SiO_2/Al_2O_3 ratio=18.4). Pt/SiO_2 was prepared by impregnating a silica support (Aerosil 380) with aqueous solutions of H_2PtCl_6. Hybrid catalyst was prepared by co-grinding the mixture of 4 weight parts of a zeolite with one weight part of a metal supported catalysts and pressure molding the mixture to granules to 20/40 mesh. Reactions were conducted in a fixed-bed flow reactor. Products were analyzed by gas chromatography.

Results and discussion

In Table 1 are shown results of the n-pentane conversion over a variety of catalysts. It has been generally accepted that the activity and selectivity of these bifunctional catalysts are depend on the balance between the metal and the acidic components and it has been reported that mordenite catalyst gave the best isomerization performance in the zeolite catalysts [4]. However, Pt-ZSM-5 showed higher n-pentane conversion and iso-pentane selectivity than those of the Pt-mordenite. The most important point is that even the hybrid catalyst containing Pt/SiO_2, which was finely powdered and pressed in to granules with H-ZSM-5, exhibited higher isomerization selectivity than that of Pt-ZSM-5 while the conversion level was a little lower than that of Pt-ZSM-5, whereas the Pt/SiO_2 or H-ZSM-5 exhibited little catalytic activity for the pentane conversion or isomerization. It should be also noted that the catalytic activity of the intimately mixed hybrid catalyst was extremely low and even lower than H-ZSM-5 under nitrogen atmosphere. This clearly shows that hydrogen gas is essential for the generation of the isomerization activity. The another important point is that the physical mixture of granular Pt/SiO_2 and granular H-ZSM-5 showed catalytic performances much inferior to the powdery mixed hybrid catalyst with the same composition. If the promotional effect of Pt is attributed to its dehydrogenation and hydrogenation activity in the bifunctional mechanism [1], the granular mixture of Pt/SiO_2 and H-ZSM-5 should exhibit comparable performances to that of the powdery mixed hybrid catalyst. On the other hand, inter-particle spillover is well known phenomenon [5], which needs intimate contact between particles. Role of Pt in the isomerization catalyst can be understood by hydrogen spillover effect.

Table 1 Isomerization of n-pentane on ZSM-5 catalysts

Catalyst	H-ZSM-5	Pt-ZSM-5	Pt-morde.	Pt/SiO_2[a]	Pt/SiO_2 + H-ZSM-5[b]		Pt/SiO_2 + H-ZSM-5[c]
Atmospher	H_2	H_2	H_2	H_2	H_2	N_2	H_2
Conversion (%)	7.1	77.2	20.4	0.4	54.6	1.7	8.1
Selectivity (C-mol%)							
C_1-C_4	65.7	5.8	7.4	0.0	0.1	0.0	18.2
iso-C_5	15.2	93.9	87.4	49.6	99.4	54.8	75.2
C_6' Aliphatics	10.1	0.3	5.7	50.4	0.5	23.3	6.6
C_6' Aromatics	9.0	0.0	0.0	0.0	0.0	21.8	0.0

Reaction temperature 250 °C, n-C_5 10 kPa, H_2 90 kPa, W/F = 10 g-cat•h•mol^{-1}, a) Pt/SiO_2 0.20 g, b) Powdery mixtur, Pt/SiO_2 was 20 wt% , c) Garanular mixtur, Pt/SiO_2 was 20 wt%.

In Table 2 are shown results of the cyclohexane (CH) conversion over a variety of catalysts at 290 °C under pressurized hydrogen atmospher. The powdery mixed hybrid catalyst exhibited higher conversion level and isomerization selectivity than those of Pt-ZSM-5, whereas the Pt/SiO_2 or H-ZSM-5 exhibited a little catalytic activity for the CH isomerization. And the physical mixture of granular Pt/SiO_2 and granular H-ZSM-5 showed catalytic performances much inferior to the powdery mixed hybrid catalyst with the same composition.

Table 2 Isomerization of cyclohexane on ZSM-5 catalysts

Catalyst	H-ZSM-5	Pt/SiO_2	Pt/H-ZSM-5	Pt/SiO_2+ H-ZSM-5[a]	Pt/SiO_2+ H-ZSM-5[b]
Conversion (%)	12.8	0.8	50.8	71.8	15.6
Selectivity (C-mol%)					
C_1~C_5	29.4	9.5	9.6	3.3	13.2
C_6H_{14}	11.4	33.9	23.5	18.4	11.3
MCP	54.8	11.1	66.1	77.9	70.0
Benzene	0.8	42.6	0.6	0.2	3.9
others	3.7	2.7	0.3	0.1	1.6

290 °C, 0.6MPa, W/F:5.0 g-h/mol; CH:10%, H_2:90%,
a) Powdery mixtur, Pt/SiO_2 was 20 wt% , b) Garanular mixtur, Pt/SiO_2 was 20 wt%.

To explain these results consistently, the present authors propose a new concept for the isomerization reaction on ZSM-5 catalyst, namely that spilt-over hydrogen from the gas phase onto zeolite plays an important role in generating hydroisomerization activity. Hydrogen gas is dissociated on the noble metal and spills over onto the zeolite either for the Pt-ZSM-5 or the Pt/SiO_2 + H-ZSM-5 hybrid catalyst. The spilt-over hydrogen presumably exists on the zeolite surface as proton and hydride, $H_2 \Leftrightarrow H^+ + H^-$. The proton should act as the acid to promote isomerization or cracking. The n-$C_5H_{11}^+$ is isomerized to iso-$C_5H_{11}^+$ and then iso-$C_5H_{11}^+$ is stabilized by hydride addition (iso-$C_5H_{11}^+ + H^- \rightarrow$ iso-C_5H_{12}). If the supply of hydrogen from the gas phase is insufficient, as is the case of H-ZSM-5 or granular mixed hybrid catalyst, the deficiency of H^+ and H^- on the H-ZSM-5 surface causes low n-pentane conversion and low iso-pentane selectivity.

References

1. B.C. Gates, J.R. Katzer, and G.C.A. Schuit, Chemistry of Catalytic Processes, MaGraw Hill Inc., pp.280 (1979)
2. H. Hattori, K. Ebitani, T. Tanaka and K. Tanabe, Proc., 1st Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, pp. 117 (1991).
3. K. Fujimoto, K. Maeda and K Aimoto, Appl. Catal. 91 (1992) 81.
4. P.B. Koradia, J.R. Kiosvky and M.Y. Asim, J. Catal., 66 (1980) 290.
5. S.J. Khoobiar, Phys. Chem., 68 (1964) 411.

Activation Mechanism of Co-Mo/Al_2O_3 Hydrodesulfurization Catalyst

Muneyoshi Yamada, Naoto Koizumi and Seiji Kasahara

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tohoku University
Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-77, Japan

1. Introduction

It is well known that Co-Mo/Al_2O_3, which is widely used as hydrotreating catalyst, is activated by presulfiding. Optimization of activation process might be one way to cope with tasks such as deep hydrodesulfurization of gas oil and upgrading of heavy residual oils. For this purpose, it is necessary to understand the activation mechanism of Co-Mo/Al_2O_3 by presulfiding more clearly.

Authors investigated the benzothiophene hydrodesulfurization(HDS) activity of Co-Mo/Al_2O_3 which was pretreated by not only sulfidation but also the combination of sulfidation and reduction, and reported that the order of HDS activity per coordinatively unsaturated sites which was determined by NO adsorption was as follows:sulfided>sulfided-reduced>>reduced-sulfided[1]. Namely, it was found that sulfidation was the most effective even in combination of sulfidation and reduction.

In the present work, in order to clarify the activation mechanism of Co-Mo/Al_2O_3 by presulfiding, the differences of surface structure induced by these pretreatments were investigated by Mo K-edge EXAFS and FT-IR of NO adsorbed on Co-Mo/Al_2O_3. And also the surface structure of Co-Mo/Al_2O_3 which was sulfided at high pressure(≤4MPa) was investigated by FT-IR of NO adsorbed on catalyst.

2. Experimental

Catalysts Commercial Co-Mo/Al_2O_3(supplied by Nippon Ketjen Co., KF742) was used. For FT-IR measurement in which sulfidation pressure was varied, homemade Co-Mo/Al_2O_3 was also used. Homemade catalysts were prepared by incipient wetness method, and Co/Mo molar ratio was fixed at that of commercial catalyst(0.56mol/mol).

EXAFS For EXAFS measurements, Laboratory system equipped with double crystal monochromator was used. Catalysts were pressed into pellets, and were pretreated by sulfidation or combination of sulfidation and reduction in *in-situ* cell. After cooling to room temperature, Mo K-edge EXAFS was measured.

FT-IR FT-IR spectra of NO adsorbed on catalyst were measured by means of diffuse reflectance method. Catalysts were pretreated by sulfidation or combination of sulfidation and reduction in *in-situ* cell. NO was introduced into *in-situ* cell at room temperature, and then FT-IR spectra were measured. While reduction pressure was kept constant(0.15MPa), sulfidation pressure was varied in the range from 0.15MPa to 4.1MPa. In the following text, unless otherwise stated, sulfidation was carried out at 0.15MPa.

3. Results and Discussion

In order to investigate the fine structure around Mo of Co-Mo/Al_2O_3 which is pretreated in some different ways, Mo K-edge EXAFS was measured. Fourier transforms of Mo K-edge EXAFS showed the formation of MoS_2-like structure for all of pretreatments. However, when Co-Mo/Al_2O_3 was reduced-sulfided, the intensity of the peak corresponding to Mo-Mo shell was weaker. This indicates that the formation of MoS_2-like structure is suppressed when Co-Mo/Al_2O_3 is reduced-sulfided. Mo K-edge EXAFS of Mo/Al_2O_3 showed the same trend as Co-Mo/Al_2O_3, on the other hand HDS activity of Mo/Al_2O_3 hardly depended on pretreatments. Therefore it is suggested that the dependency of HDS activity of Co-Mo/Al_2O_3 on pretreatments correlates well with the Co site structure rather than MoS_2-like structure.

In order to investigate the coordinatively unsaturated sites in Co-Mo/Al_2O_3 which was pretreated in some different ways, FT-IR spectra of NO adsorbed on catalyst were measured. FT-IR spectrum of NO adsorbed on sulfided Co-Mo/Al_2O_3 showed that NO adsorption on Co

site was promoted by coexistence with Mo, and that on the contrary, NO adsorption on Mo site was suppressed by coexistence with Co, compared to when Co and Mo existed separately each other. This indicates that Co site is selectively exposed compared to Mo site when Co-Mo/Al_2O_3 is sulfided. This notion supports "Co-Mo-S" phase model [2)-5)].Fig.1 shows FT-IR spectra of NO adsorbed on Co-Mo/Al_2O_3 pretreated variously. The intensity ratio of NO adsorbed on Co site to that on Mo site is affected by pretreatments. This indicates that the ratio of exposed Co site depends on pretreatments. Combining NO uptake on Co-Mo/Al_2O_3 with this intensity ratio, the ratio of exposed Co site is calculated. And its order is as follows:sulfided>sulfided-reduced>reduced-sulfided. This order is identical to that of HDS activity normalized by NO uptake. So it is suggested that the intrinsic HDS activity of Co-Mo/Al_2O_3 correlates with exposed Co site.

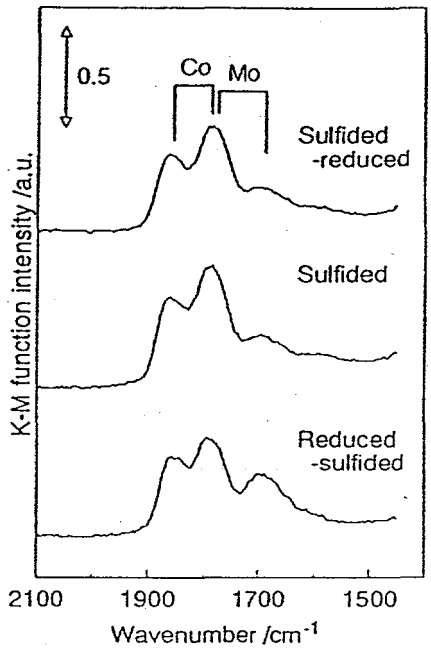


Fig.1 FT-IR spectra of NO adsorbed on variously pretreated Co-Mo/Al_2O_3

Combining the EXAFS and FT-IR results, it is suggested that Co is dispersed on edge sites of MoS_2-like structure efficiently when Co-Mo/Al_2O_3 is sulfided, and that this is why sulfidation is the most effective pretreatment. On the other hand, when sulfided-reduced, a part of Co which is dispersed on edge sites of MoS_2-like structure might migrate. When reduced-sulfided, MoS_2-like structure is not formed well. And therefore Co can't be dispersed well.

Based on above discussion, the effect of sulfidation pressure on this Co site dispersion was investigated. Fig.2 shows FT-IR spectra of NO adsorbed on sulfided Co-Mo/Al_2O_3. FT-IR spectra of NO adsorbed on Co-Mo/Al_2O_3 sulfided at above 1MPa are quite different from that on Co-Mo/Al_2O_3 sulfided at 0.15MPa. It is remarkable that the intensity ratio of NO adsorbed on Co site to that on Mo site increases with increasing sulfidation pressure up to 4.1MPa. This might indicate that Co site is dispersed more efficiently when Co-Mo/Al_2O_3 is sulfided at higher pressure. This interpretation may not be adequate and the mechanism is not solved yet, but these may be the key to clarify the activation mechanism of Co-Mo/Al_2O_3 more clearly.

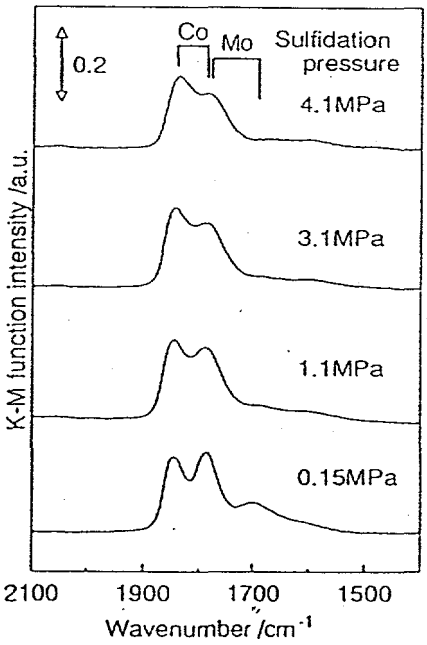


Fig.2 FT-IR spectra of NO adsorbed on sulfided Co-Mo/Al_2O_3

4. References

1)Kasahara, S., Miyabe, S., Shimizu, T., Takase, H., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaisi*, 38 81 (1995)
2)Topsøe, H., Clausen, B. S., Candia, R., Wivel, C., Mørup, S., *J. Catal.*, 68, 433 (1981)
3)Wivel, C., Candia, R., Clausen, B. S., Mørup, S., Topsøe, H., *J. Catal.*, 68, 453 (1981)
4)Clausen, B. S., Topsøe, H., Candia, R., Villadsen, J., Lengeler, B., Als-Nielsen, J., Christensen, F., *J. Phys. Chem.*, 85, 3868 (1981)
5)Topsøe, N.-Y., Topsøe, H., *J. Catal.*, 84, 386 (1983)

Investigation of Catalyst Combination for Resid Hydroconversion Process

Tamio Kitahara
Cosmo Oil Co.
1-1-1 Shibaura, Minato-ku, Tokyo, Japan, 105

1. Introduction

Recently, the processing of heavy crude oil has been important, while the demand for middle distillates has been increasing steadily, declining the residual fuel oil in Japan. Therefore, oil refiners have been interested in converting residues to middle distillate products.

Cosmo Oil Co. has been developing the new residual hydroconversion technology since 1970's. This technology was aimed to convert residues to more middle distillates by utilizing the residual hydrodesulfurization unit (R-HDS). As a result, we have succeeded in developing the catalyst system with less degradation of the activity at a high temperature range and its simulation technology.

The developed catalyst system has been successfully used in commercial units through several demonstration runs.

2. Experimental apparatus and method

For experiments of this study, three types of reactor system were used. One had some separate micro scale reactors, and it was used to measure HDS and HDM activity at constant operation conditions.

The others were bench scale plants which had two or three reactors used series for performance tests of catalysts in a combination use and whose intermediates from each reactor could be sampled and analyzed. The two-reactor bench plant was used for the investigation on activity of catalyst in combination use, and the three-reactor bench plant was used for the investigation on deactivation behaviors of catalyst at a long term operation.

We used three types of catalysts (catalyst A, catalyst B and catalyst C) which had different pore diameters (A < B < C).

3. Results and consideration

There are many factors which control the catalyst performance. A pore structure, such as a pore diameter and a pore volume, is one of the important factors which give large influence on HDS activity and deactivation rates of the catalyst. Under developing the catalyst, several test catalysts were investigated on their performance. Activity and deactivation rate of each catalyst were shown to depend on each pore diameters strongly.

For the residual hydrodesulfurization units, several kinds of catalyst might be used in combination. This catalyst combination system should be optimized with catalyst selection and combination ratio corresponding to the

operation and feed conditions. Performance of catalyst system would be estimated by performance of each catalyst on HDS activity and deactivation rate.

An estimation of HDS activity is complicated because HDS activity changes with the catalyst combination. Figure 1 shows the behaviors of HDS activity of HDS catalyst combined with pretreatment catalyst. First, feed was pretreated by catalyst A, B and C to obtain various sulfur levels of product. Using these products, HDS activity of catalyst A, expressed as the reaction rate constant Ks, increased with severity-up of pretreatment catalyst B and C, expressed as decrease of sulfur levels of product to catalyst A. The same catalyst as HDS catalyst used for the pretreatment caused no increase of HDS activity set in a latter part of reactor. Different pretreatment catalysts caused some increases of HDS activity. This was called Combination Effect on HDS activity, said to be the Synergistic Effect.

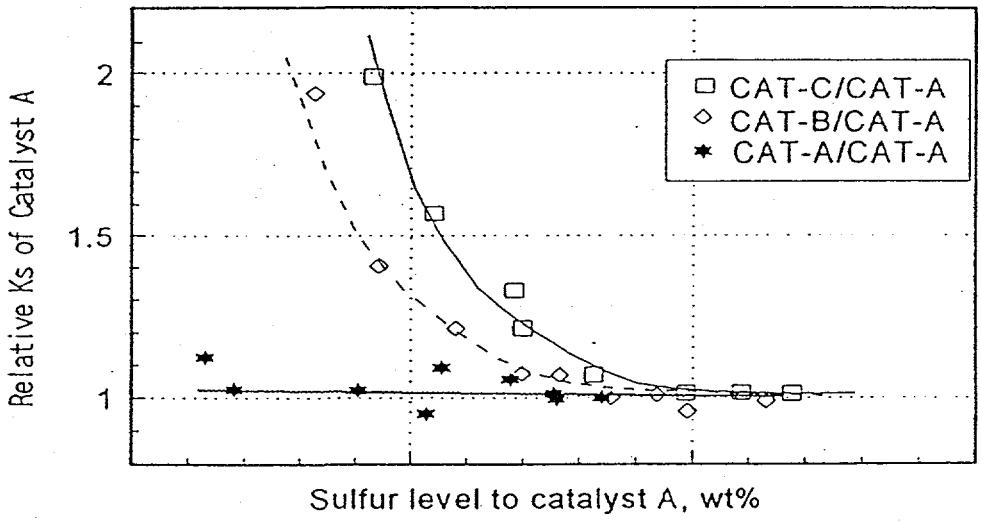


Figure 1 Example of Synergistic Effect of catalyst B and C against catalyst A

CAT-A:HDS catalyst A
CAT-B:Pretreatment catalyst B
CAT-C:Pretreatment catalyst C

We have cleared the relation of a catalyst combination ratio with its HDS activity and deactivation rate. The optimal catalyst combination could be estimated with the selection of catalysts and the ratio corresponding to the operating condition. And then, the performance and life of catalyst system in the commercial operation has been realized.

2nd EU-JAPAN WORKSHOP

FUNDAMENTAL ASPECTS OF CATALYSIS
FOR CLEAN COMBUSTION

Kyoto, Japan,30 TO 31 October,1995

A ROLE OF ASPHALTENE CRACKING IN BOTTOM CONVERSION

Toru Takatsuka
Environmental Technology Center
Chiyoda Corporation

A best mix of bottom conversion process depends upon a variety of products from every refinery,and there are many upgrading processes and refining technologies proposed for bottom conversion. The important role of asphaltene cracking in bottom conversion should be widely discussed for the best selection of processes to utilize a bottom of barrel with maximum profit.

A chemistry of asphaltene cracking gives a deep insight into bottom conversion. Asphaltene is very hard to crack over catalyst , because the molecule is so big with a multiply stacked porphyrin-like structure and contains high contents of heterogeneous atoms which easily deactivate catalyst activity. A careful reaction system should be employed in the first touch of asphaltene. If the huge molecule is allowed to diffuse into the catalyst pore, heteroatoms such as vanadium and nickel is easily removed and stacked molecules are cracked into the unit molecules acceptable to conventional hydrotreating catalyst.

Unconverted molecules on the catalyst are thermally decomposed and polycondensed into a coke precursor which is no more cracked on the catalyst even under hydrogen atmosphere of high pressure.

So far, the region of reaction has not been carefully taken into consideration. It is regarded simply as a reaction of metal guard zone against the catalyst fouling of hydrotreating. A catalyst with a sufficient pore size and mechanical strength is required there rather than high activity.

Pore mouth plugging by metal deposition on the catalyst is also serious problem to accelerate an inhibition of diffusion of asphaltene into catalyst . A temperature raising to compensate a loss of catalyst apparent activity accelerate hydrogenation of relatively small size molecule called as maltene and leaves more content of asphaltene thermally converted to polycondensed molecules with more aromatic characteristics. It results in a worse compatibility of product

followed by a production of unstable residual oil by dry sludge formation.

A careful attention to the first touch of reaction of asphaltene molecule will results in a low coke make in the production of gasoline in RFCC process in the downstream of processing as well as it suppresses dry sludge formation in mild hydrocracking of residual oil. OCR process with an onstream catalyst replacement system is one of a solution from a side of plant device development as well as future catalyst developments.

Comparative evaluation of oil soluble metal compounds as catalysts for upgrading of tarsand bitumen

Teruo KONDO, Akimitsu MATSUMURA, Koji UKEGAWA and Ikuo SAITO
National Institute for Resources and Environment,
Onogawa 16-3, Tsukuba, 305 Japan

1. Introduction

We have been studying the availability of oil soluble metal compounds as a catalyst for upgrading heavy oils[1] and coal liquefaction[2]. The objective of this research is to study the upgrading of tarsand bitumen(TSB) and catalytic activity of various oil soluble metal compounds.

2. Major results of our research work

Table 1 shows the catalysts used here and the catalytic activity for the upgrading of TSB. The order of the activity of oil soluble metal compounds is as follows;

Mo>> W> V> Ni> Co> Fe.

Molybdenum compounds show the higher catalytic activity than any other metal compounds. Catalytic activities of Mo-aliquat and Mo-alamine obtained from the solvent extraction method are the higher among the molybdenum compounds. Fig.1 shows the relationship between the catalyst concentration and the deasphaltene yield(DA) as well as desulfurization yield(DS) in case of Mo-aliquat catalyst. DA and DS increase with an increase in a Mo concentration and then DA and DS seem to reach the plateau around 1000 ppm of Mo concentration. 1000 ppm of Mo concentration is found to be enough for the upgrading of TSB. Fig.2 shows the effect of the reaction temperature on the product distributions. The more light fraction is produced at the higher reaction temperature(440 C), but at the same time coke are observed in the product in this case. DA increases with an increase in the reaction pressure and the effect of addition of elemental sulfur is also observed.

3. Conclusion

The catalytic activities of various oil soluble metal compounds for the upgrading of TSB are studied. Molybdenum compounds are more effective than any other metal compounds. 1000 ppm of Mo concentration is found to be enough for the upgrading of TSB. The more light fraction is obtained at the higher reaction temperature, but coke formation is occured at that temperature.

4. References

1) K. Ukegawa, Journal of the Fuel Society of Japan, 62, 211(1983)
2) I. Saito, T. Kondo, A. Matsumura, X. Ma, K. Ukegawa, Proceed. of JECAT'91, 252, Tokyo(1991)

Table 1 - Catalytic activity of oil soluble metal compounds

catalyst	DA(%)	DS(%)
non cat.	23.7	6.3
$MoO_2(C_5H_7O_2)_2$	56.1	42.0
$Mo(CO)_6$	60.3	45.2
$W(CO)_6$	50.5	38.0
$Ni(C_{10}H_{17}O_2)_2$	40.1	18.5
$Co(C_{10}H_{17}O_2)_2$	30.5	10.2
$Fe(C_{10}H_{17}O_2)_2$	23.2	6.5
$VO(C_5H_7O_2)_2$	40.8	16.2
Mo-Aliquat	63.5	48.2
Mo-Alamine	62.7	47.9
V-Aliquat	43.6	17.6
W-Alamine	52.2	32.2

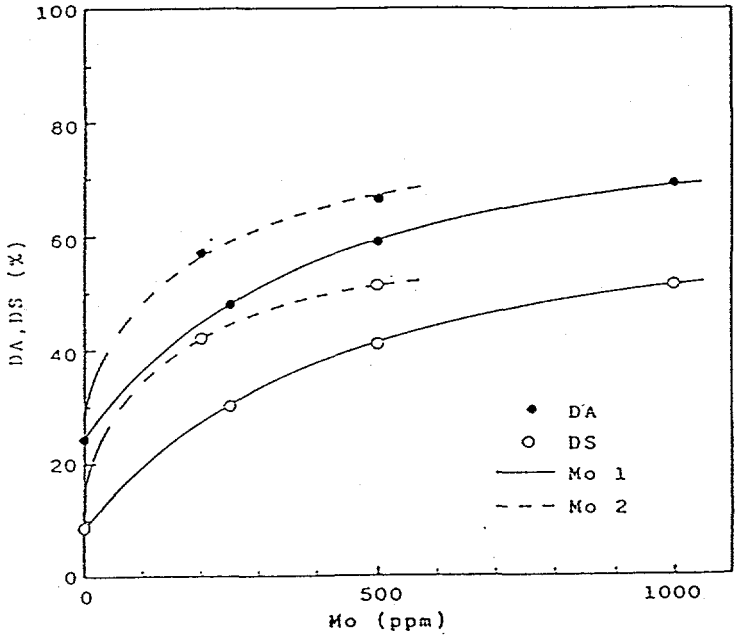


Fig. 1 The effect of reaction temperature on asphaltene and sulfur removal

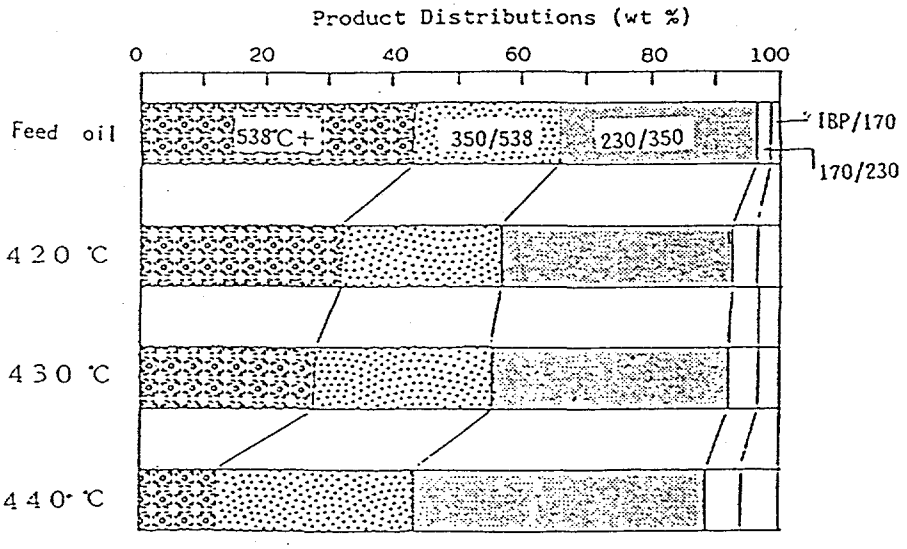


Fig. 2 The effect of reaction temperature on product distribution