

JAERI-Tech
2003-076



JP0350573



核熱利用システムによる水素及びDME製造の経済性評価
(共同研究)

2003年9月

椎名 保顕・桜木 洋一*・西原 哲夫

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2003

編集兼発行 日本原子力研究所

核熱利用システムによる水素及びDME製造の経済性評価
(共同研究)

日本原子力研究所大洗研究所核熱利用研究部
椎名 保顕・桜木 洋一*・西原 哲夫

(2003年8月1日受理)

水素エネルギーは、2020年から30年頃の普及を目指して開発研究が行われているが、現在のガソリンやディーゼルあるいは都市ガスと同じように、社会の隅々まで水素エネルギーが普及するには、かなり長い時間がかかると考えられる。それまでの間、エネルギー源としてCO₂放出の少ない液体燃料と水素が併行して使われるものと考えられる。近年、そのような見地から、DME等の石油代替燃料が注目されてきている。それらは、天然ガスの水蒸気改質法により作られる水素及びCO等の混合ガスから作ることができるため、水素とともに高温ガス炉の核熱を利用した化学プロセスの候補になりうると考えられる。

そこで、本研究では、水素とDMEを取り上げ、それらを商用プラントで生産する場合と核熱利用プラントで生産する場合について経済性評価を行った。まず、水素及びDMEを専用で生産する商用プラントの各工程における熱・物質バランスを求めて、各工程における費用を算出した。次に、水素及びDME生産に必要な熱を核熱で置き換えたシステムを想定し、経済性評価を行った。その結果、製品の価格は、一般産業による製品に比べて核熱を用いて生産した方が、水素の場合には約10%程度、また、DMEの場合は約3%程度安くなることが示された。CO₂削減効果を評価すると、核熱の有効性はさらに高くなる。

本研究は原研と東京電力（株）との共同研究の成果である。

大洗研究所：〒311-1394 茨城県東茨城郡大洗町成田町新堀 3607

*東京電力株式会社

Cost Estimation of Hydrogen and DME Produced by Nuclear Heat Utilization System
(Joint Research)

Yasuaki SHINA, Yoichi SAKURAGI* and Tetsuo NISHIHARA

Department of Advanced Nuclear Heat Technology
Oarai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Oarai-machi, Higashibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received August 1, 2003)

Research of hydrogen energy has been performed in order to spread use of the hydrogen energy in 2020 or 2030. It will take, however, many years for the hydrogen energy to be used very easily like gasoline, diesel oil and city gas in all of countries. During the periods, low CO₂ release liquid fuels would be used together with hydrogen. Recently, di-methyl-ether (DME) has been noticed as one of the substitute liquid fuels of petroleum. Such liquid fuels can be produced from the mixed gas such as hydrogen and carbon oxide which are produced by steam reforming hydrogen generation system by the use of nuclear heat. Therefore, the system would be one of the candidates of future system of nuclear heat utilization.

In the present study, we focused on the production of hydrogen and DME. Economic evaluation was estimated for hydrogen and DME production in commercial and nuclear heat utilization plant. At first, heat and mass balance of each process in commercial plant of hydrogen production was estimated and commercial prices of each process were derived. Then, price was estimated when nuclear heat was used instead of required heat of commercial plant. Results showed that the production prices produced by nuclear heat were cheaper by 10% for hydrogen and 3% for DME. With the consideration of reduction effect of CO₂ release, utilization of nuclear heat would be more effective.

Keywords: Hydrogen Production, DME, HTGR, Cost Evaluation, Steam Reformer, Nuclear Heat

This research is a results of joint study between JAERI and TEPCO

* Tokyo Electric Power Company

目次

1 はじめに.....	1
2 将来のDME の需要・供給についての検討.....	2
2.1 DME の化学的性質と利用	2
2.2 DME の供給	3
2.3 DME の利用	5
2.4 DME の流通	7
2.5 DME を利用するにあたっての開発項目	8
3 水素製造プロセスの経済評価	10
3.1 現行商用プロセスを用いたメタンからの水素製造プロセス(水蒸気改質法).....	10
3.2 核熱を用いたメタンからの水素製造プロセス(水蒸気改質法)	17
3.3 高純度水素ガスの製造.....	23
4 DME 製造プロセスの経済評価	26
4.1 現行商用DME プロセス	26
4.2 核熱を利用するDME 製造プロセス(間接法)	36
4.3 直接法DME 製造プロセス	43
5 CO ₂ 削減効果	48
6 商用プロセスとの比較評価.....	49
6.1 核熱利用の効果.....	49
6.2 核熱の規模と炭酸ガス放出低減化.....	50
7 まとめ.....	51
謝辞	52
参考文献	52

Contents

1	Introduction	1
2	Future Demand and Supply of DME	2
2.1	Chemical Properties of DME and its Utilization	2
2.2	Supply of DME	3
2.3	Utilization of DME.....	5
2.4	Currency of DME	7
2.5	Development Items for Utilization of DME	8
3	Economic Estimation of Hydrogen Producing System	10
3.1	Present Commercial Hydrogen Production Process by Steam Reforming	10
3.2	Hydrogen Production Process by Steam Reforming with the Use of Nuclear Heat.....	17
3.3	Production of Highly Purified Hydrogen	23
4	Economic Estimation of DME Production System.....	26
4.1	Present Commercial DME Production Process	26
4.2	DME Production Process with the Use of Nuclear Heat (Indirect Method)	36
4.3	Direct Process for DME Production	43
5	Reduction Effect of CO ₂ Release	48
6	Comparison and Evaluation between Commercial and Nuclear Heat Processes	49
6.1	Availability of Nuclear Heat Utilization	49
6.2	Scale Effect of Nuclear Heat on the Reduction of CO ₂ Release	50
7	Conclusions	51
	Acknowledgement.....	52
	References.....	52

1. はじめに

近年、地球温暖化問題の観点から CO₂放出低減化が世界的な課題となっている。そのため CO₂を放出しない新しいエネルギー源として水素が注目され、燃料電池の開発の進展と相まって、水素への期待が急速に高まっている。燃料電池自動車の試作車が製作されており、水素エネルギーの需要も今後急速に高まるものと思われる。

このように、将来の水素社会の到来が確実視されるなか、水素需要に応えることが必要となってくる。現在の水素の製造は、工業的には化石燃料の燃焼を用いて、天然ガスから水蒸気改質により水素を製造する方法が一般的である。この方法は化石燃料の燃焼熱を用いているため、CO₂削減に適さない方法である。そこで、化石燃料の燃焼熱の代わりに、高温ガス炉の核熱を用いると、CO₂放出削減に大きく貢献することになる。そのため、核熱を用いた水素の生産への期待が高まっており、日本原子力研究所においては、2020～2030 年頃の高温ガス炉水素製造システムの実用化を目指し、HTTR を用いた原子炉技術、原子炉と熱利用系（メタン水蒸気改質プロセス）の接続技術、水から水素を製造する IS プロセス技術の開発を行っている。

一方、水素エネルギーが社会の隅々に普及し、現在のガソリンや LPG 並みにどこでも使えるようになるにはかなりの時間がかかると考えられる。そのため、水素エネルギーの実用化が実現しても、しばらくの間は水素と併行して液体燃料が使われると考えられる。特に石油代替の合成液体燃料として DME（ジメチルエーテル）等は、CO₂や有害ガスの排出の少ない燃料であること及び既存の LPG 等のインフラが利用可能なこと也有って最近注目されている。また、将来、需要が急速に伸びると予測されている。この DME 等は、メタンの水蒸気改質で得られる合成ガス（水素と CO）から製造できることから、前述の接続技術の開発によって、核熱利用システムとして早期に実現可能な有力候補となる可能性がある。

本研究では、メタンの水蒸気改質による水素製造システム及び DME 製造システムが、早期に実現可能な核熱利用システムとしての可能性、将来性を評価することを目的として、文献等の調査、解析等を行い、核熱利用システムと一般商用システムの経済性比較を行った。

2. 将来のDMEの需要・供給についての検討

ジメチルエーテル(DME)は、新エネルギー源として世界的に注目を集めつつあるが、その理由は、LPGに良く似た物理的性質を持ち、取り扱いが容易で硫黄などの有害物質を含有しないクリーンな燃料となりうるからである。現在、DMEはメチルアルコールから間接法により生産されているが、石炭、天然ガスなどを原料に、合成ガス(水素、CO)から直接、高効率でDMEを合成する技術が開発されつつある。

2.1 DMEの化学的性質と利用⁽¹⁾⁻⁽²⁾

(1) DMEについて

DMEは常温常圧では無色の気体で、常温で-25℃に冷却するか、または常温で6気圧程度に加圧すると容易に液体になる。その性質がLPGの主成分であるプロパン、ブタンに類似しているので、貯蔵、輸送、利用にLPGの技術を応用できるという特徴を有している。

現在DMEは、日本国内では約10,000トン/年、世界で150,000トン/年程度生産されている。DMEはオゾン層破壊や人体に対する毒性が非常に低いので、現在の生産量の大部分は、フロンガス代替用としてスプレー用噴射剤(塗料、農薬、化粧品用)として利用されている。今後、DMEが安価に製造されるようになれば、その用途としては一般家庭でのLPG代替燃料から、大規模な発電所での燃料などが考えられる。

(2) 既存燃料(LPG、軽油、メタノールなど)との化学的性質の比較

DMEを燃料として見た場合、他の類似の燃料と比較したものをTable-2-1に示す。主な特徴としては、

- ① 重量当たりの発熱量(kcal/kg)で比較すると、プロパン、メタンより低いが、メタノールより高い。
- ② 気体状態での発熱量(kcal/Nm³)で比較すると、メタンより高い発熱量を持つ。
- ③ 液体状態での体積あたりの発熱量(kcal/L液)で比較すると、プロパン、ブタンに劣るが、メタノールよりは大きい。
- ④ 爆発下限はプロパンより高く、漏洩に対してより安全である。
- ⑤ 火炎は天然ガスのように可視青炎であり、天然ガスのコンロがそのまま使用できる。
- ⑥ DMEはオクタン価が低いことからLPガス自動車(オートガス)には不向きであるが、セタン価が55~60と軽油(50以下)より高く、ディーゼルエンジン燃料として利用が可能である。さらに、低分子量の含酸素化合物であるために、エンジン燃焼特性が良く、その結果、排気ガスの最大の問題である煤が排出せず、NOxの発生も大きく低減されるクリーンな排気ガスとなる。

(3) 新エネルギー源としてのDMEの評価

DMEは、天然ガス、石炭、バイオマス等からも製造することができ、用途も発電用、民

生用LPG代替、ディーゼルエンジン用、燃料電池用等と多岐にわたり、また、取り扱いもLPGのように簡便であることから、将来の新エネルギー源として有望視されている。

Table 2-1 DME 及びその他の燃料の物性値⁽¹⁾

項目	DME	プロパン	n-ブタン	メタン	メタノール	軽油
化学式	CH ₃ OCH ₃	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CH ₄	CH ₃ OH	-
分子量	46.07	44.09	58.12	16.04	32.04	170~200
沸点(℃)	-25.1	-42.0	-0.5	-161.5	64.6	180-370
液密度 (g/cm ³ ,20℃)	0.67	0.49	0.57	-	0.79	0.84
ガス比重 (対空気比)	1.59	1.52	2.00	0.55	-	-
蒸発潜熱 (kcal/kg)	111.7	101.8	92.1	121.9	262.0	60.0
飽和蒸気圧 (atm,25℃)	6.1	9.3	2.4	246	-	-
最大燃焼速度 (cm/sec)	49	41	38	36	52	-
発火温度(℃)	235	457	430	540	464	316
爆発限界(%)	3.4~18.6	2.1~9.5	1.9~8.4	5.0~15.0	7.3~36.0	1.0~6.0
セタン価	55~60	5	10	0	5	40~55
低位発熱量 (kcal/Nm ³)	14,200	21,800	28,300	8,600	-	-
低位発熱量 (kcal/kg)	6,880	11,000	10,930	12,000	4,800	10,000
低位発熱量 (kcal/L-液) (kcal/kg)	4,600	5,450	6,230	5,180	3,770	8,530

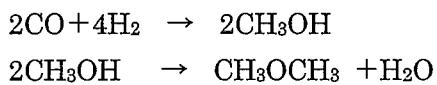
2.2 DME の供給⁽¹⁾⁽³⁾

(1) DME の製造技術

DMEの製造においては、まず天然ガス等を出発原料として、水蒸気改質法のようなガス化技術により、一酸化炭素と水素から成る合成ガスを製造する。次に、この合成ガスを使用してDMEを製造するが、製造方法には大きく分けて、以下の二つのルートがある。

① メタノール脱水法 (間接法=現行商用プロセス)

合成ガスを原料にして、メタノールを製造し、次にメタノールの脱水反応によりDMEを合成する方法。技術的には確立しており、商用プロセスとして世界中で生産が行なわれている。反応式は以下の通りである。



② 直接合成法 (開発中のプロセス)

合成ガスを原料として、これから直接DMEを合成する。この技術は現在、世界で開発中であり、日本では、NNKが試験装置を運転中である。なお、直接法に関する詳細は次章に記述する。反応式は以下の通りである。



また、COと水素の合成ガスは、天然ガスから得られるだけではなく、ガス化技術の選択によって、石油残渣、コークス、石炭、バイオマス、廃棄物なども原料になりうるために、DMEは原料の選択に広い利点を有しているといえる。

(2) 供給プロジェクトの計画状況

DMEを海外でのガス田を利用して製造し、日本に輸送して供給しようとする計画が以下のように立案されている。

① 日本DME株

三菱ガス化学、伊藤忠商事、日揮、三菱重工の4社が2001年6月に日本DME(株)を設立した。プロジェクトは、西豪州ダンビアにおいて、天然ガスを原料にしてメタノール脱水法によるDMEプラントを建設するもので、規模はDMEで140～240万㌧/年であり、2006年末に操業を目指している。

② BP

BPはインドの企業連合とDMEコンソーシアムを作り、カタール、イランなどのガス田において、直接合成法によりDMEを製造し、南インドの発電所に供給する計画であり、余剰分は日本にも供給したい意向である。2005年の操業を目標にしている。

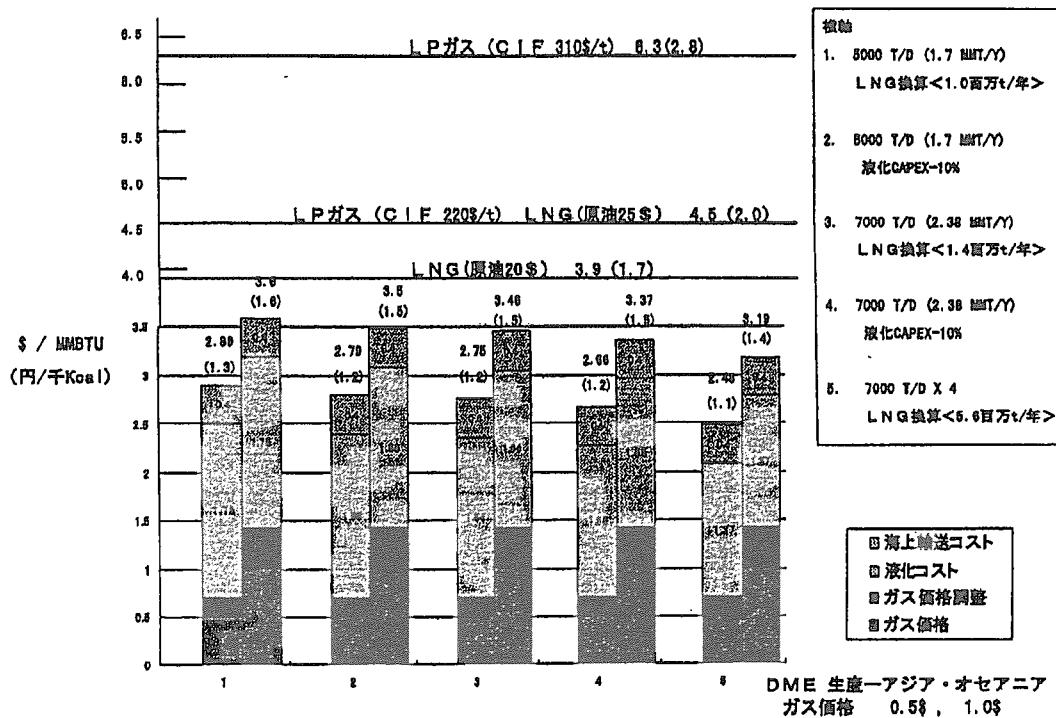
なお上記のほかに、DMEインターナショナル株が東南アジア、豪州立地で、また、三井物産グループがインドネシア、イランで、事業化調査を実施中といわれる。また、中国・四川省における、DME生産プロジェクトのFeasibility StudyがNEDOで実施されて報告されている⁽¹⁾。

(3) 供給可能価格と経済性

DME供給を考える場合、その価格に競争力があるか否かについては、上記の計画プロジェクトなどで、Feasibility Studyが行なわれており、コスト試算も複数の企業で実施されている。

図-2-1に、その代表的な数値を、資源エネルギー庁のDME検討会の報告書⁽¹⁾から引用して示した。この数値からは、プラントの立地、ガス価格、生産規模次第で、LPG輸入価格と比較して競争力がありうる結果が示されている。

(アジア・オセアニア生産、C & F ネットコスト)

図 2-1 DME供給コスト⁽¹⁾2.3 DMEの利用⁽¹⁾⁽²⁾

2.1 で示したように、DMEの用途としては、スプレー剤、LPG代替燃料、及びディーゼル油の代替が主なものである。更には、将来の発電燃料、燃料電池用等の用途が予測されている。

(1) スプレー剤

1996年世界でエアゾール製品は 10.1×10^9 本の販売があり、その生産量は急速に伸びている。エアゾール製品には、従来は塩素含有フロンが使用されてきたが、オゾン層を破壊し、地球生態環境に大きな影響を与えてきた。そのために、モントリオール協定で使用が禁止され、代替品として、現在は、LPG、DME、圧縮空気、HFC等が使用されるようになった。現在、スプレー剤としてDMEが占める割合は、西欧、アメリカでは約 25%、日本では約 10%である。

(2) LPG代替燃料

DMEの燃料としての特徴は、Table 2-1 基礎物性に示したように、蒸気圧がプロパンとブタンの中間にであること、また、単位質量あたりの発熱量はメタノールより勝るが、LPGの62%と低いことである。この性質により、DMEはLPGのように圧縮により液化しやすく、その常温での液化貯蔵圧力は 1.35 MPa 程度であり、LPGの貯蔵圧力である 1.92 MPa より小さい。このため、在来のLPG用の貯蔵及び輸送設備が転用できるという最大の特徴を有して

いる。

またDMEを燃料とする場合、LPG用の器具は、その発熱量の相違から若干の改良が必要であるが、メタン（天然ガス）用の器具であればそのまま使用できる。燃料としてのDMEはそれ自身酸素を含み、燃焼は良好であり、煤の発生も無く、残液もない。燃焼オフガスは、SO_x、NO_xともに極めて低く、理想的なクリーンな燃料の一つといえる。また、DMEは一定の比率で都市ガスまたは天然ガス中に入れてピーク時の調節用にも使用できる。

(3) ディーゼル油代替

Table 2-1 基礎物性に示したように、DMEはオクタン価が低いことから LP ガス自動車(オートガス)には不向きであるが、非常に高いセタン価(55・60)を持つため、直接ディーゼル車用の燃料として使用できる。同じ代替燃料であるメタノール燃料が低温での起動性と加速性に問題を有しているのに対して、DMEはそれらの問題がないばかりではなく、高い燃焼効率と低汚染という特徴をもっている。また騒音も低く、排出するオフガスも煤を含まず、処理することもなく、例えば、米国、カリフォルニア州の自動車に関する厳しい排ガス規定も満たすことができる。

またアモコ石油の経済分析によると、DMEのコストは現状ではディーゼル油より高いが、液体プロパンと圧縮天然ガスなどの低汚染代替交通燃料よりは低くなる可能性を有しているとされる。

DMEが優れたディーゼル油代替燃料であることは明らかであるが、新しい燃料に転換する場合は、インフラが問題になる。DMEを燃料に用いる場合は、既存のLPG自動車用燃料供給技術や施設を利用できる点は極めて大きな魅力になる。国際機関である IEA の AMF(Alternative Motor Fuels)において「自動車燃料としてのジメチルエーテル」に関するワークショップが設置され、燃料規格の確立、自動車燃料として、DMEの安全性の評価、他の燃料と比較した場合のDMEの環境影響への評価なども検討され始めている。

自動車用ディーゼル油は、国内で年間 38 百万トン消費されている。

(4) 火力発電用燃料

DMEは、NO_x、CO 及び煤塵などの少ないクリーンな燃料であり、そのクリーンさを活かして、高効率コンバインドサイクル方式の発電用燃料として、特に、LNG 導入が難しい中小規模の発電所での利用が考えられる。

タービン発電機におけるDMEの利用については、基本的な技術的問題はないと報告されている。

既存石炭火力の改造によるDME火力も可能とされている。この場合、石炭専焼ボイラのDME専焼ボイラへの改造、過熱器の改良、DME燃焼用バーナの追設、微粉炭燃焼設備の撤去が必要とされる。

石炭火力は、全国で 34 発電所、2,830 万 KW の発電規模であり、石炭使用量は、約 5,800 万トンである。

(5) 燃料電池用

DMEは、含酸素化合物であり、メタノールと同様に、低温での水蒸気改質反応による水素製造が可能であることが報告されている。改質温度はメタノール、DMEは250～300℃位であり、DMEは反応条件がマイルドなために、装置が小さく、シンプルで運転性も良好とされている。但し、改質触媒の開発は緒についたばかりである。

2.4 DMEの流通⁽¹⁾⁽⁴⁾

DMEはLPGと物性等が類似している液化ガスであることから、LPGインフラの活用を考えられ、LPGと流通を共有できる可能性がある。図2-2に、DME流通のイメージを示した。

LPGの輸入基地は現在、全国で36カ所、二次基地は79ヶ所と、合計120ヶ所が全国の海岸をカバーしている。運搬設備としてはオーシャンタンカー33隻、コースタルタンカー約100隻、タンクローリー約4,600台が稼働している。更に、シリンダーにLPGを充填する充填所が約2,800ヶ所、自動車へLPGを供給するスタンドが約1,900ヶ所あり、家庭用・業務用にLPGを供給するためのシリンダーは、全国で約5,000万本あるといわれている。

DMEは、LPGと同様に金属に対する腐食性はなく、蒸気圧もプロパンとブタンの中間にあるため、プロパン設備で取り扱うのは基本的に問題はないが、ブタン設備の場合は、設備技術基準に戻って、設備強度のチェックが必要になる。また、シール材の耐性の問題があり、実際の使用条件下でのテストが必要である。

その他に、LPGの流通設備をDMEに転用する場合の技術・保安面の課題が各流通設備毎に存在する。尚、次章の開発の課題中にもこの問題に関して記述した。

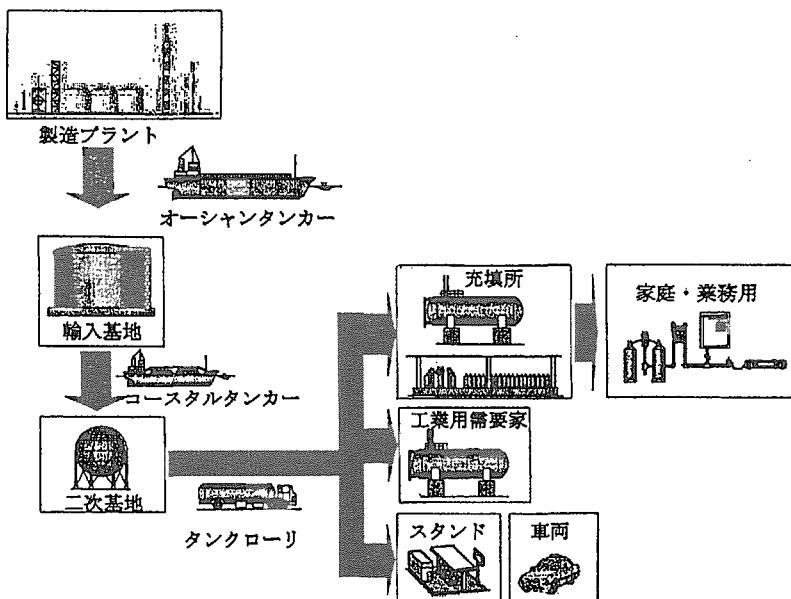


図2-2 DME流通イメージ

2.5 DMEを利用するにあたっての開発項目⁽⁵⁾

DMEの利用分野は多岐にわたると考えられる。それぞれの用途における利用機器についての技術課題の検討を行い、逐次、実証試験を行なっていく必要がある。図2-3に、「DME実用化・普及に向けての経済産業省案」を参考のために示した。利用技術の開発のみならず輸送・貯蔵に関する確認、法整備及び製造プロジェクトの計画調査も含まれたスケジュールである。

用途別の利用技術の課題は以下のとおりである。

(1) 一般民生用

- 燃焼特性の把握（火炎形状、排ガス組成、不完全燃焼状態等）
- 各種燃焼機器（コンロ、給湯器等）との適合性
- シール材の開発

(2) 工業用

- バーナー開発
- ポンプ、コンプレッサの改造、開発

(3) 発電用

- 石炭専焼ボイラのDME用への改造（過熱器、バーナー等）
- LNGガスタービンのDME用への改造（燃焼器、気化器、圧縮機等）
- ディーゼルエンジン発電（噴射ポンプ開発等）

(4) 自動車用

- 粘性向上剤の開発
- 燃料噴射系の改良
- エンジン性能、排ガス特性の把握

(5) 都市ガス用

- 混合ガスでの最大燃焼速度特性の把握
- 最適な原料混合比率の選定（DME—LPG—空気）

(6) 燃料電池用

- 改質用触媒の開発
- DME用燃料電池の試作、実証試験

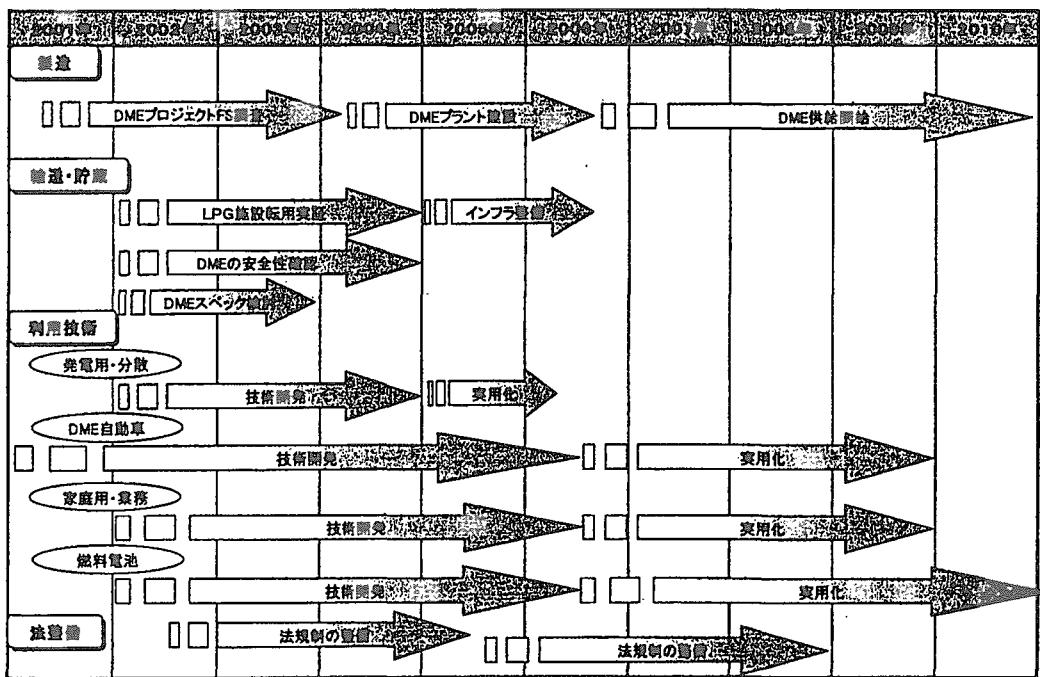


図 2-3 DME実用化・普及に向けて (経済産業省案) (1)

3. 水素製造プロセスの経済評価

3.1 項では通常の「 CH_4 から H_2 を製造する Process」を選び(6)、経済性の検討に必要な数値を整理する。さらに、これを基礎にして 3.2 項においてプロセスヒートとして核熱を利用する場合について検討する。

3.1 現行商用プロセスを用いたメタンからの水素製造プロセス(水蒸気改質法)

3.1.1 フローシート

図 3-1 にフローシートを示す。原料 CH_4 は、Reformer で、 H_2 、 CO 、 CO_2 になり、次いで、 CO は、シフト反応($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$)にて H_2 に転換し、最後に CO_2 をアミンで吸収除去し、製品 H_2 ガスを得る。製品 H_2 の純度は、乾燥基準で 97%である。この水素純度は、将来の水素エネルギーの利用の場合に必要な燃料電池における水素純度(99.99%以上)より低い。99.99%の高純度水素はこの 97%の水素から製造する。

製品 H_2 の組成

温度	49°C
圧力	15 atm
組成	
	CH_4 2.6%
	H_2 97.2%
	<u>$\text{N}_2 + \text{inerts}$</u> 0.2%
	100.0%

3.1.2 物質収支・熱収支

図 3-1 中に本プロセスの物質収支に示す。規模は、製品 H_2 (as 100%) 309,000Nm³/h である。Reformer の熱源は、 CH_4 ガスの燃焼による。以下に示すように、Reformer 部分で、熱源の 64% を消費して、947°Cの排ガスを得る。これを予熱器、スチーム過熱器、空気予熱器にて熱回収し、最後に 310°Cの排ガスとして大気放出する。以下に示す F-101 等の記号は図 3-1 中の記号である。

		°C	Mcal/h	割合(%)
F-101	Reformer	947	223,509	64
E-101	Feed preheater	674	55,429	16
E-102	Steam superheater	439	45,351	13
E-103	Air preheater	310	23,935	7
			348,224	100

3.1.3 プロセス区分と、各区分の用役消費、建設費

プロセスの原料・用役消費量(1時間あたり)をTable 3-1に示す。また、機器リスト、及び建設費内訳を同表に示す。*を付したものは、核熱利用によって変化するものである。

3.1.4 経済諸元と経済計算

経済計算に用いる数値を経済諸元にまとめ、これに単価等を掛けて、H₂のコストを算出した(Table 3-2参照)。CH₄単価を21.4円/Nm³(=30円/kg=2.5円/Mcal)とおいた。減価償却はNEDOの数値⁽⁵⁾を参考にして10%とした。ROI(Return on Investment、利益率)=8%とおいて、通常商用プロセスでのH₂の価格は12.4円/Nm³となった。

なお以上の検討は、製品水素濃度として97.2%(水素の多量の消費先である石油精製プロセス向けの通常の値)に対するものであるが、燃料電池向け水素の場合、水素純度として99.99%以上が必要となる。高純度水素を得る場合の経済性については、3.3に検討結果を示す。

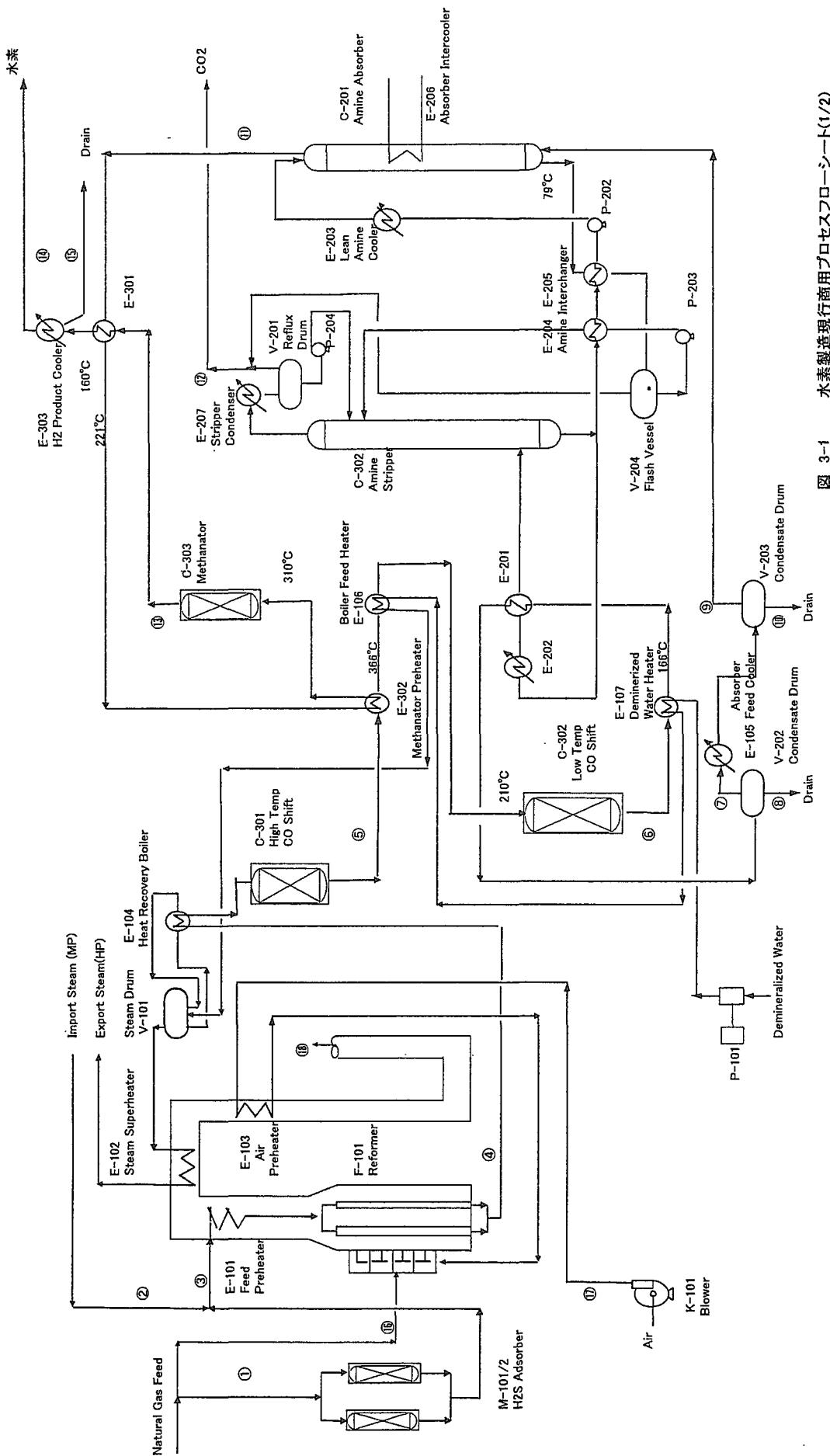


図 3-1 水素製造現行商用プロセスフローリード(1/2)

Stream No	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
Service	NG Feed	Steam Feed	Reformer Feed	Reformer Outlet	C-301 Outlet	C-302 Outlet	Product Raw Gas	Drain	Product Raw Gas
MW	kmol/h	vol%	kmol/h	vol%	kmol/h	vol%	kmol/h	vol%	kmol/h
CH4	16	3,463	94.5		3,463	17.8	293	1.1	293
CO2	44	20	0.5		20	0.1	1,523	5.7	3,090
CO	28				2,082	7.8	515	1.9	3,535
H2	2				11,997	45.0	13,564	50.9	14,009
N2+Inert	28	28	0.8		28	0.1	28	0.1	28
C2H6	30	99	2.7		99	0.5			
C3+	58	54	1.5		54	0.3			
H2O	18			15,810	100.0	812	10,721	40.2	9,154
O2	32			15,810	100.0	19,474	100.0	26,644	100.0
Total	3,664	100.0	15,810	100.0	19,474	100.0	26,644	100.0	21,825
Weight Flow kg/h	63,197		284,579		347,776		347,776		261,022
Temp °C	29		316		871		404		229
Press MPa	2.14		2.14		2.04		1.93		1.79

Stream No	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮	⑯	⑰	⑱
Service	Drain	C-201 Outlet Gas	CO2	Methanator Outlet	Product H2	Drain	Fuel Gas	Combustion Air	Flue Gas
MW	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h
CH4	16	293	1.9	365	1.4	365	1.4	1,801	94.6
CO2	44	2	0.0	3,533	18.1			10	0.5
CO	28	70	0.4						
H2	2	14,009	88.6	13,791	51.8	13,791	51.8		
N2+Inert	28	28	0.2	28	0.1	28	0.1	14	0.7
C2H6	30							51	2.7
C3+	58							28	1.5
H2O	18	3,602	218	1.4	69	0.4	197		
O2	32								
Total	3,602	14,620	92.5	3,602	18.5	14,477	54.3	14,280	53.6
Weight Flow kg/h	64,843	39,479	156,701	39,479	35,939	35,939	32,848	615,718	648,567
Temp °C	68	71	102	310	49	49	29	310	310
Press MPa	1.69	1.62	0.14	1.59	1.52	1.52	2.14	0.14	—

図 3-1 水素製造現行商用プロセスフローネット(2/2)

Table 3-1 水素製造商用プロセス 経済評価データ (1/2)

原料・用役消費量		1時間あたり消費量		核熱利用により 変更のあるもの *
Raw materials				
CH4	feed CH4	82,193 Nm ³		
	<u>fuel CH4</u>	<u>48,925 Nm³</u>		
	sum	131,118 Nm ³		
Catalysts, adsorbent		50,822 yen		
Misc. chemicals, utilities		14,521 yen		
Reformer steam		284 ton		
Byproducts				
	HP steam	-284 ton		
Utilities				
	Cooling water	8,739 m ³		
	Steam	70 ton		
	Process water	294 m ³		
	Electricity	10,472 kwh		*
機器リスト			Mcal/h	
F-101	Natural Gas Reformer		223,478	*
		m ²	Mcal/h	
E-101	Feed preheater	1,329	55,429	*
E-102	Steam superheater	3,948	45,351	*
E-103	Air preheater	3,725	23,935	*
E-104	Heat recovery boiler	660	118,417	
E-105	Absorber feed cooler	1,895	49,130	
E-106	Boiler feed heater	548	32,754	
E-107	Demin. Water heater	362	22,172	
E-201	CO ₂ stripper reboiler-1	1,839	45,351	
E-202	CO ₂ stripper reboiler-2	1,551	35,273	
E-203	Lean amine cooler	3,279	23,431	
E-204	Amine interchanger-I	6,587	20,156	
E-205	Amine Interchanger-II	5,481	18,896	
E-206	Absorber Intercooler	1,663	62,988	
E-207	Stripper condenser	1,096	60,468	
E-301	Methanator preheater-1	1,226	17,637	
E-302	Methanator preheater-2	174	8,566	
E-303	H ₂ product cooler	855	13,857	
	Total	36,220	659,813	
			KW	
K-101	Air blower		3,080	*
K-102	Flue gas extractor		3,482	*
		m ³		
M-101	H ₂ S adsorber	15.6		
M-102	H ₃ S adsorber	15.6		
		height, m	dia, m	
M-103	Flue gas stack	37	3	
		height, m	dia, m	
C-201	Amine absorber	21	5.6	
C-202	Amine stripper	18	6.6	
C-301	High temp CO shift	9	6.2	
C-302	Low temp CO shift	9	5.8	
C-303	Methanator	8	3.4	
		m ³		
T-201	Amine storage	341		
V-101	Steam drum	242		
V-201	Reflux drum	61		
V-202	Condensate-I	114		
V-203	Condensate-II	95		
V-204	Flash vessel	189		

Table 3-1 水素製造商用プロセス 経済評価データ (2/2)

建設費	億円			CO2	CO Shift and
		Total	Reforming	Separation	Methanation
*	*				
Battery limits equipment, fob					
Columns	17.9			3.7	14.2
Vessels and tanks	4.6	0.9		3.7	0.0
Exchangers	18.7	9.8		7.8	2.2 *
Furnaces	48.1		48.1		*
Compressors	7.3	7.3			*
Miscellaneous equipment	0.5	0.5			*
Pumps	2.1	0.5	1.6		
Total	100.2	67.2	16.7	16.4	*
Battery limits equipment installed					
Contingency, 20%	177.2	123.7	36.6	16.8	*
BATTERY LIMITS INVESTMENT	35.4	24.7	7.3	3.4	*
	212.6	148.4	44.0	20.2	*
Off-sites, installed					
Cooling tower	11.4	4.1	6.4	0.9	
Process water treatment	0.4	0.4			
Steam generation	6.8		6.8		
Utilities and storage	18.6	4.5	13.2	0.9	
General service facilities	39.1				
Waste treatment	9.8				
Total	67.5				
Contingency, 20%	13.5				
OFF-SITES INVESTMENT	81.0				
TOTAL FIXED CAPITAL	293.6				

注: * 核熱利用により変更のあるもの

Table 3-2 水素製造用商用プロセス 経済性評価結果

経済諸元		Operation		7884 h/y		経済計算	
H ₂		217,270 ton/y	308,653 Nm ³ /h				
Raw materials		Consumption		Raw materials		Consumption	
	単位	/kg-H ₂	/hour		単位	/kg-H ₂	/hour
Natural gas feed	Nm ³	2.98	82,193	Natural gas feed	Nm ³	21.4	2.98
Natural gas fuel	Nm ³	1.78	48,925	Natural gas fuel	Nm ³	21.4	1.78
Catalysts, adsol	Yen	1.8	50,822	Catalysts adsol	Yen	1.8	50,822
Misc. Chem. util	Yen	0.5	14,521	Misc. Chem. uti	Yen	0.5	14,521
Reformer steam	ton	10.32	284	Reformer steam	ton	2.0	10.32
						284	1
							271.2
							124.8
Byproducts				Byproducts			
HP steam	ton	-10.32	-284	HP stems	ton	2.4	-10.32
Utilities				Utilities			
Cooling water	m ³	0.32	8,739	Cooling water	m ³	9.5	0.32
Steam	kg	2.55	70,274	Steam	kg	2	2.55
Process water	m ³	0.01	294	Process water	m ³	234	0.01
Electricity	kWh	0.38	10,472	Electricity	kWh	9	0.38
Investment				Fixed Cost			
Battery limits		212.6 億円		Total Investment	293.6 億円		
Off-sites		81.0		(10%/年 of Total investment)			
Total fixed cap.		293.6		ROI	8% of Total Investment		
					H ² Sales		
						300.8	138.3 Yen/Nm ³
							12.4 Yen/Nm ³

3. 2 核熱を用いたメタンからの水素製造プロセス（水蒸気改質法）

3.2.1 フローシート

3. 1 項に示した商用のフローシートに基づき、以下に記す考え方により核熱を用いる場合のフローシートを設定した。

(1) Fuel CH₄を核熱に置き換える

通常の Reformer は、CH₄燃焼によって下記のように熱を与えている。核熱利用の Reformer は熱交換器形式となり、He の 950 → 800°C(平均温度 875°C) の熱を利用して、通常と同じ反応生成物を得られるものとした。

		排ガス°C	Mcal/h	受熱側 °C
F-101	Reformer	947	223, 509	538 → 871
E-101	Feed preheater	674	55, 429	264 → 538
E-102	Steam superheater	439	<u>45, 351</u>	266 → 482
			324, 289	

(説明)

通常の Reformer Furnace は、排ガス温度が 947°C であり、炉内ではこれ以上である。CH₄は Reformer に入って急速に昇温し、871°C になり、この温度で、反応熱を吸収しつつ反応が進行する。必要な熱は逐一供給されて、温度が保たれる。

核熱利用の Reformer においては、CH₄は徐々に昇温して、最後の出口で 871°C に達する。反応温度は通常の Reformer よりも低く経過するので、同じ反応生成物を得るには反応管容積は大きくなる可能性があるが、無視して触媒量は同じものとした。

(2) CH₄燃焼用空気を送る系統、排ガスを排気する系統は不要である。

不要になる機器は、

- E-103 Air preheater
- K-101 Air blower
- K-102 Flue gas extractor
- M-103 Flue gas stack

である。また、これらに使う電力(6,562kW)は不用である。

(4) E-101、E-102 の伝熱量は不变であるが、加熱側が He となり、加熱側、受熱側の温度差が変わるので、伝熱面積は変わる。

3.2.2 物質収支・熱収支

He 所要量と温度降下を Table 3-3 に示す。He は、Reformer を 800°C で出て、引き続き E-101, E-102 で熱を供給し、732°C となる。さらに H₂ Process で消費するスチーム(70ton/h)

の発生に使うとすると、戻り温度は 704°C となる。

一方、高温ガス炉側への He 戻り温度は 350°C に設定されており、商用プロセスのプロセス条件での核熱利用を想定した場合、この 732°C(又は 704°C)から 350°C の領域の熱を利用できない。以下の経済評価では、この領域の熱は使わないものとして検討を行う。

通常の H₂ Process では、Reformer の反応温度が高いので、CH₄ の反応が十分進み、97% の製品水素が得られている。

核熱の利用度をあげるために Reformer の反応温度を低くすると、反応生成物が変わり、通常とは別のプロセス構成となる。特に、CH₄ の反応が不十分で、H₂ の中に CH₄ が残留するため、所定の H₂ 濃度 97% を得るために、CH₄ を H₂ から分離して Reformer にリサイクルするユニットが付加されることになる。

Table 3-3 He の温度降下

H2 Process に核熱利用の場合		He 温度				
		Duty Mcal/h	He kgmol/h	in C	out C	ΔT C
F-101	Reformer	223, 509	299, 810	950	800	150
E-101	Feed preheater	55, 429	299, 810	800	763	37
E-102	Steam superheater	45, 351	299, 810	763	732	30
		324, 289				
Excess		569, 745	299, 810	732	350	382
	ratio	1. 76				
Steam use for downstream units						
70	ton/h	42, 000	299, 810	732	704	28

3.2.3 プロセス区分と各区分の用役消費、建設費

通常プロセスの表を変更するかたちで、プロセスの原料・用役消費量を Table 3-4 に示す。

*印が変更点である。*印に付した番号により、以下説明する。

- (1) fuel CH₄ はゼロになり、代わりに核熱 He 324 Gcal/h を使い、732°C で返す。H₂ Process の場合、エネルギーも原料であると考えられるので、核熱も原料の欄に掲げた。
- (2) CH₄ 燃焼がないので、燃焼用の空気と排気の送風機(K-101, K-102)と排ガススタック(M-103)を機器リストから削除し、電力消費を差し引いた。
- (3) Reformer は Furnace タイプから、熱交換器タイプになる。熱量は不变、触媒量も不变である。そこで、容量、全体重量を同じになると仮定し、反応管に関わる建設費は不变とした。炉の部分は熱交換器タイプとなり簡略化され、建設費は半減するとした。核熱 He 配管は高温大口径で、プロセス機器類に匹敵するサイズである。この費用として 4.5

億円を見込み加算した。

- (4) 燃焼排ガスからの熱回収は、核熱 He との熱交換に変わった。伝熱係数がよくなり、温度差も大きいので、熱交換器 m^2 は小さくなつた。応じて建設費も小さくなる。
- (5) CH_4 燃焼がなくなつたので Compressor は使わない。
- (6) 「その他機器」には、煙突と Feed CH_4 の H_2S Absorber があり、このうち煙突が不用になつた。
- (7) 機器コスト集計は、上記に伴い変わる。
- (8) 機器コストに掛ける倍数を同じとした。
- (9) 係数 20% を同じとした。
- (10) 総集計した。

3.2.4 経済諸元と経済計算

経済計算に用いる数値を経済諸元にまとめ、これに単価を掛けて、 H_2 のコストを算出した。評価結果を Table 3-5 に示す。ここで核熱 He のコストを 2.50 円/Mcal とした。このコストは 600MW の高温ガス炉ガスタービン発電システムの建設コスト、燃料コスト⁽⁷⁾に基づいて、減価償却 16 年として求めたものである。これを用い、ROI (利益率) = 8% とすると、 H_2 のコストは 11.1 Yen/Nm³ となった。一般商用プロセスの H_2 のコストは 12.4 Yen/Nm³ であるから、約 1 割減のコスト水準である。また、核熱を利用するケースで水素純度を 99.99% にする場合の検討を 3.3 で行った。

Table 3-4 核熱利用水素製造プロセス 経済評価データ(1/2)

原料・用役消費量		1時間あたり消費量		核熱利用により変更のあるもの		
製品	H2		308,653 Nm3	*	(1)	
Raw materials	CH4	feed CH4 fuel CH4	82,193 Nm3 0 Nm3			
	sum		82,193 Nm3			
	核熱He		324,289 Mcal	*	(1)	950→732C
	Catalysts, adsorbent		50,822 yen			
	Misc. chemicals, utilities		14,521 yen			
	Reformer steam		284 ton			
Byproducts	HP steam		-284 ton			
Utilities	Cooling water		8,739 m3			
	Steam		70 ton			
	Process water		294 m3			
	Electricity		3,910 kwh	*	(2)	Calculation 通常 10,472 修正 -6,562 核熱利用 3,910
機器リスト						
F-101	Natural Gas Reformer		223,478	*	(3)	
E-101	Feed preheater	m2	753	55,429	*	通常, m2 (4) 1,329
E-102	Steam superheater		620	45,351	*	3,948
E-103	Air preheater				*	3,725
E-104	Heat recovery boiler		660	118,417		660
E-105	Absorber feed cooler		1,895	49,130		1,895
E-106	Boiler feed heater		548	32,754		548
E-107	Demin. Water heater		362	22,172		362
小計			4,838			12,468 ratio 0.39
E-201	CO2 stripper reboiler-1		1,839	45,351		
E-202	CO2 stripper reboiler-2		1,551	35,273		
E-203	Lean amine cooler		3,279	23,431		
E-204	Amine interchanger-I		6,587	20,156		
E-205	Amine interchanger-II		5,481	18,896		
E-206	Absorber intercooler		1,663	62,988		
E-207	Stripper condenser		1,096	60,468		
E-301	Methanator preheater-1		1,226	17,637		
E-302	Methanator preheater-2		174	8,566		
E-303	H2 product cooler		855	13,857		
M-101	H2S adsorber	m3	15.6			
M-102	H3S adsorber		15.6			
C-201	Amine absorber	height, m	21	dia, m	5.6	
C-202	Amine stripper		18		6.6	
C-301	High temp CO shift		9		6.2	
C-302	Low temp CO shift		9		5.8	
C-303	Methanator		8		3.4	
T-201	Amine storage	m3	341			
V-101	Steam drum		242			
V-201	Reflux drum		61			
V-202	Condensate-I		114			
V-203	Condensate-II		95			
V-204	Flash vessel		189			

Table 3-4 核熱利用水素製造プロセス 経済評価データ(2/2)

建設費 億円	Total	Reforming*	CO2	CO Shift and	Reforming*	通常	修正	核熱利用
			Separation	Methanation				
Battery limits equipment, fob								
Columns	17.9		3.7	14.2				
Vessels and tanks	4.6	0.9	3.7	0.0				
Exchangers	13.7	3.8	7.8	2.2	*	(4)	9.8	$\times 0.39$
Reformer	45.4	45.4			*	(3)	48.1	-2.8
Compressors					*	(5)	7.3	0
Miscellaneous equipment	0.3	0.3			*	(6)	0.5	0.3
Pumps	2.1	0.5	1.6					ratio
Total	83.9	50.9	16.7	16.4	*	(7)	67.2	50.9
Battery limits equipment installed	150.0	93.7	36.6	16.8	*	(8)	123.7	93.7
Contingency, 20%	295.4	18.7	7.3	3.4	*	(9)	24.7	18.7
BATTERY LIMITS INVESTMENT	176.6	112.4	44.0	20.2	*	(10)	148.4	112.4
Off-sites, installed								
Cooling tower	11.4	4.1	6.4	0.9				
Process water treatment	0.4	0.4						
Steam generation	6.8		6.8					
Utilities and storage	18.6	4.5	13.2	0.9				
General service facilities	39.1							
Waste treatment	9.8							
Total	67.5							
Contingency, 20%	13.5							
OFF-SITES INVESTMENT	81.0							
TOTAL FIXED CAPITAL	257.6				*	(10)		

Table 3-5 核素利用水素製造プロセス 経済性評価結果

経済諸元		Operation		7884 h/y		経済計算			
H ₂		217,270	ton/y						
		308,653	Nm ³ /h						
原料	単位	Consumption	/kg-H ₂	/hour		原料	単位	Cost	Consumption
Natural gas feed	Nm ³	2.98	82,193			Natural gas feed	Nm ³	21.4	/kg-H ₂
* 核素He	Mcal	11.77	324,289			核素He	Mcal	2.5	/hour
Catalysts, adsol	Yen	1.8	50,822			Catalysts adsol	Yen	11.77	
Misc. Chem. util	Yen	0.5	14,521			Misc. Chem. util	Yen	1.8	
Reformer steam	ton	10.32	284			Reformer steam	ton	0.5	
								2.0	
								10.32	
								284	
								1	
								252.5	
								116.1	
Byproducts	HP system	ton	-10.32	-284		Byproducts	HP system		
Utilities						Utilities			
Cooling water	m ³	0.32	8,739			Cooling water	m ³	9.5	
Steam	kg	2.55	70,274			Steam	kg	2.0	
Process water	m ³	0.01	294			Process water	m ³	234.0	
* Electricity	kWh	0.14	3,910			Electricity	kWh	9.0	
								0.38	
								3,910	
								35	
								25.8	
								11.9	
Investment						Total Investment	257.6 億円		
* Battery limits		176.6 億円				(10%/年 of Total investment)		25.8	11.9
Off-sites		81.0						250.3	115.1
* Total fixed cap.		257.6						20.6	9.5
								270.9	124.6 Yen/kg
									11.1 Yen/Nm ³

3.3 高純度水素ガスの製造

これまで記述した商用水素製造システムで生産される水素は、純度が 97.2%H₂である。燃料電池車に使用する水素は純度 99.99%以上のものが要求される。そこで、3.1 及び 3.2 に述べた商用プロセス及び核熱利用プロセスで生産した水素を、PSA(Pressure Swing Absorber)で処理することにより 99.99%H₂を得る。これまでのシステムに PSA を追加して⑩、経済諸元・経済計算にまとめた。

(1) PSA 装置の計算

H₂ の回収率 65%⁽¹¹⁾

CH₄ の回収率 0.26%⁽¹¹⁾

建設費 フィードガスあたり、1.32 万円/(Nm³/h)⁽¹¹⁾

これらを商用水素プロセスに適用して、PSA 装置の建設費 42 億円を得た。

(2) 残余 H₂ の利用

製品 99.99%H₂ の量は、97.2%H₂ の場合の 65% 量である。残る 35% は、Fuel Gas (H₂ 93%)として、商用の高純度水素製造プラントでは Reformer の燃料に利用する。

その量は、丁度 CH₄ Fuel が不用になる量である。

3.3.1 水素製造商用プロセスにおける経済計算

商用水素プロセスの経済諸元・経済計算の表に PSA を組み入れた(+印)結果を Table 3-6 に示す。製品 H₂ の量(65%)、Natural Gas Fuel (0)、建設費(+42 億円)に変化が見られる。その結果、H₂ の価格は 14.3 Yen/Nm³ となった。97.2%H₂ の場合は、12.4 Yen/Nm³ であったから、増分は、+1.9 Yen/Nm³ である。

3.3.2 核熱利用水素製造プロセスにおける経済計算

前項と同様に、核熱利用の経済諸元・経済計算の表に PSA を組み入れた(+印)結果を Table 3-7 に示す。Fuel Gas (H₂ 93%)は使わないので、副生品として外販する(2.5 Yen/Gcal、CH₄ Fuel と同じ)。その結果 H₂ 価格は 13.3 Yen/Nm³ となった。97.2%H₂ の場合は、11.1 Yen/Nm³ であったから、増分は、+2.1 Yen/Nm³ である。

Table 3-6 水素製造商用プロセス 製品水素純度 99.99%の場合の経済性評価結果

JAERI-Tech 2003-076

Table 3-7 核熱利用水素製造プロセス 製品水素純度 99.99%の場合の経済性評価結果

4. DME製造プロセスの経済評価

4.1 項では商業規模で実証されている間接法DMEプロセス (CH_4 から Methanol を作り、これの脱水によってDMEを製造する)について検討する。代表的な Methanol Process を選び、これにDME製造の情報を付加して、間接法プロセス経済性の検討に必要な数値を整理する。次に、これを基礎にして4.2項においてプロセスヒートとして核熱を利用する場合について検討する。更に、直接法DMEプロセスについての検討を4.3項で行う。

4.1 現行商用DMEプロセス⁽⁶⁾

4.1.1 フローシート

図4.1(1/3)～(3/3)にフローシートを示す。原料 CH_4 は Reformer で H_2 、CO、 CO_2 になり、一旦冷却して H_2O を凝縮分離してから、105 kg/cm² に昇圧し、メタノール合成反応器(250°C レベル)に入る。ここで、 H_2 、CO、 CO_2 と H_2O から CH_3OH が合成される。メタノール合成反応器では大量の循環ガスが回っている。出口ガスを冷却してメタノールを分離後、大部分を循環し、一部のガスはタービンを介して動力回収しつつ降圧し、Reformer の燃料に利用する。メタノールは蒸留により精製する。軽質分(C-301塔)、水(C-302塔)、重質アルコール分(C-303、C-304塔)を分離する。

メタノールは常圧下、200°C レベルの反応で 67% が DME に転換する。DME は蒸留して製品となる。未反応のメタノールは反応器にリサイクルする。製品 DME は、純度 98% である。

製品DMEの組成

CH_3OH	0.5	wt%
DME	98.2	
<u>H_2O</u>	1.3	
	100.0	

4.1.2 物質収支・熱収支

物質収支を図4.1(1/3)～(3/3)に示す。規模は、DME 58 万トン/年である。中間製品のメタノールは 82 万トン/年規模である。これは、Reformer の規模として、先の H_2 Process とほぼ同じである。Reformer の熱源は、メタノール合成後の排ガスが大部分(87%)で、これに CH_4 fuel を追加する。Reformer の燃料ガスの組成と発熱量は以下の通りである。

Reformer の燃料ガスの組成と発熱量

		合成排ガス	CH_4 fuel
CH_4	kgmol/h	554	209
H_2	kgmol/h	3,311	
発熱量	Mcal/h	297,388	43,740

熱源の 67%は Reformer で消費され、927°Cの排ガスとなり、次に示すように順次熱を回収して 225°Cの排ガスとして大気放出される。

	°C	Mcal/h	割合(%)
F-101 Reformer	927	235, 519	67
E-101 Feed preheater	676	43, 588	13
E-102 Steam superheater	519	26, 203	7
E-103 Flue gas boiler	410	17, 637	5
E-104 Air preheater	225	28, 974	8
		351, 921	100

ここで回収したスチームは、メタノール合成におけるガス昇圧動力とガス循環動力に使われる。

4.1.3 プロセス区分と、各区分の用役消費、建設費

プロセスの原料・用役消費量(1 時間あたり)を Table 4-1 に示す。また同表には、機器リスト、及び建設費内訳を示す。* を付したものは、核熱利用によって変化するものである。

4.1.4 経済諸元と経済計算

経済計算に用いる数値を経済諸元にまとめ、これに単価等を掛けて、DME のコストを算出した(Table 4-2 参照)。DME コストは 46.8 円/kg となった。これは 1000 kcal あたり 6.8 円にあたる。原料メタンは 21.4 円/Nm³ で、1000 kcal あたり 2.5 円であるから、2.7 倍のコストということになる。プラント建設費(565 億円)がコストに大きく影響する。

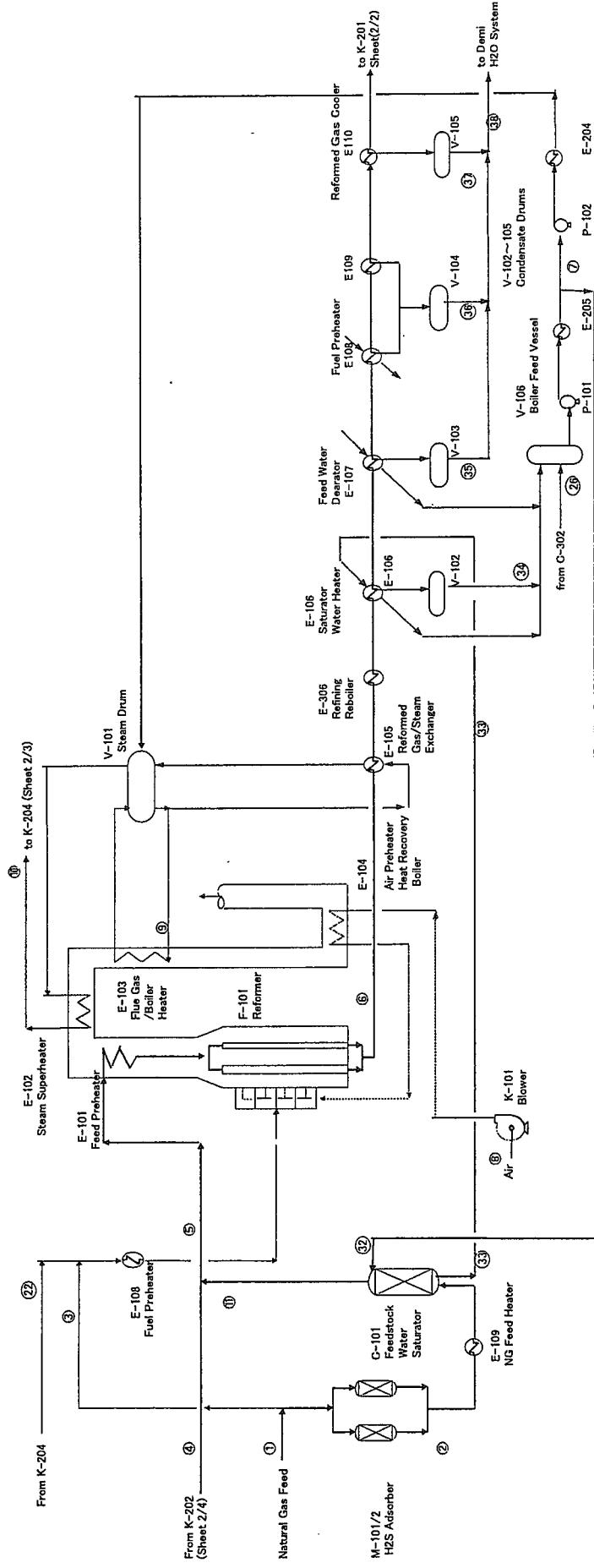
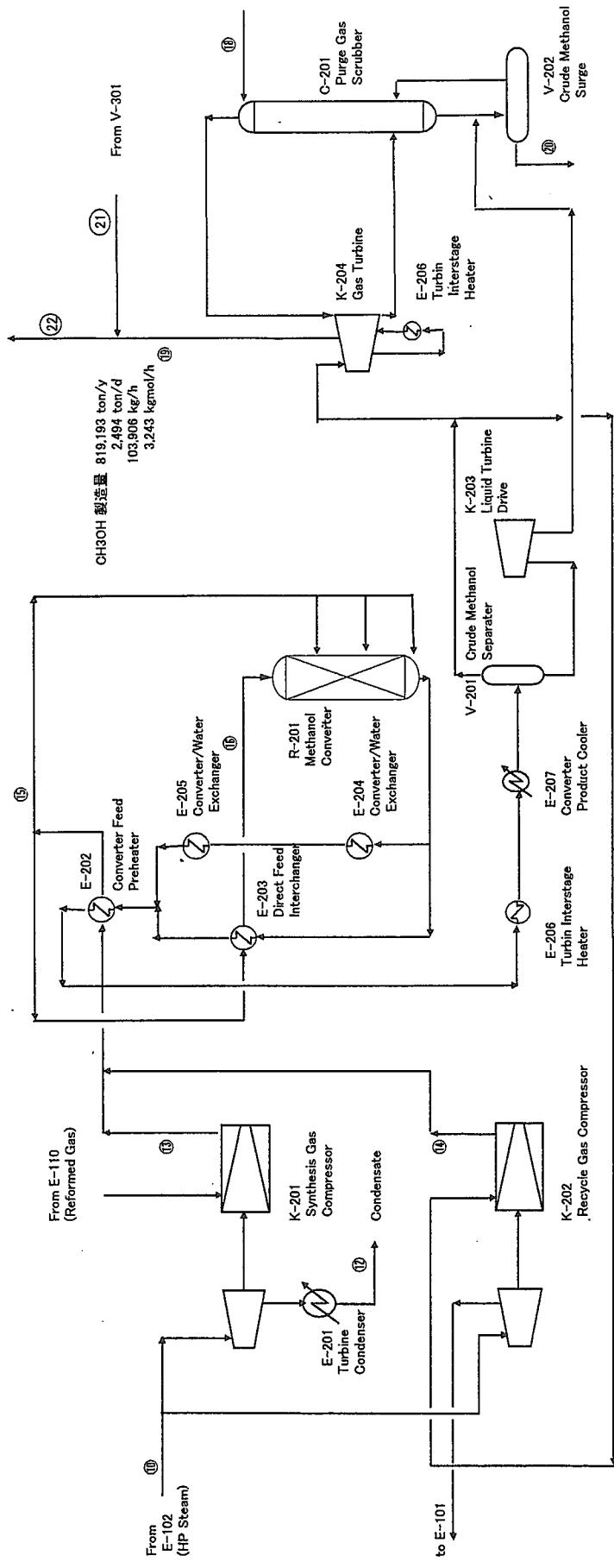


図 4-1 (1/4) DME製造商用プロセスフローシート

Natural Gas Steam Reforming Section

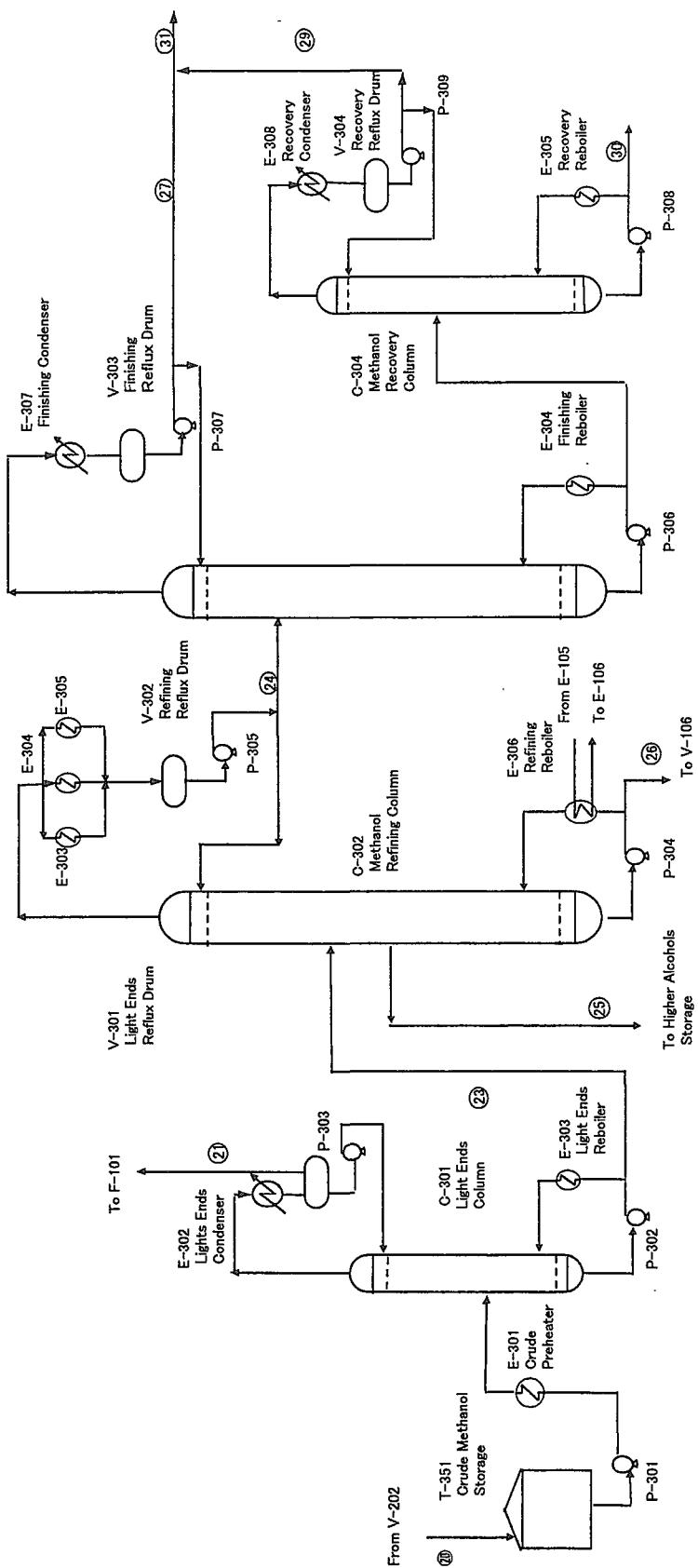


Stream No	⑩ HP Steam kmol/h	⑪ Condensate kmol/h	⑫ Reformed Gas kmol/h	⑬ Recycle Gas kmol/h	⑭ Converter Feed kmol/h	⑮ Water Feed kmol/h	⑯ Converter Product kmol/h	⑰ Off Gas kmol/h	⑱ Crude Methanol kmol/h	⑲ Off Gas kmol/h	⑳ Crude Methanol kmol/h	㉑ Fuel Gas to F-10 kmol/h	㉒ Fuel Gas to F-10 kmol/h
CH4	3.7	10.974	13.7	6.340	12.2	5.188	13.1	554	13.7	—	—	554	1.5
CO2	7.8	1.168	1.5	1.285	2.5	1.051	2.5	59	1.5	—	—	59	1.5
CO	1.68	1.168	1.6	1.147	3.7	1.953	3.7	66	1.6	—	—	66	1.6
H2	14.9	1.309	1.6	1.347	42.24	80.8	34.465	80.8	68.934	78.1	3.311	81.7	3.311
N2+Inert	10.966	73.4	65.623	82.2	0.6	268	0.6	585	0.7	29	0.7	29	0.7
CO/H2	29	0.2	566	0.1	327	0.6	—	—	—	—	—	—	—
C3+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H2O	12.770	7.004	1	0.01	15	0.02	9	0.02	7	0.02	1.129	1.28	21
O2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21
CH3OH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
DME	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3
Higher Alcohols	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0
Total	12.770	7.004	14.949	100.0	79.881	100.0	52.156	100.0	42.673	100.0	4.051	100.0	4.055
Weight Flow kg/h	229,868	145,440	310,004	418,203	253,639	565,644	3,633	21,458	127,617	161	27	539	100.0
Temp. °C	558	121	132	243	271	104	104	27	539	161	21,618	7.59	0.48
Press. MPa	7.59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

CH3OH 製造量 819,193 ton/y
2,494 ton/d

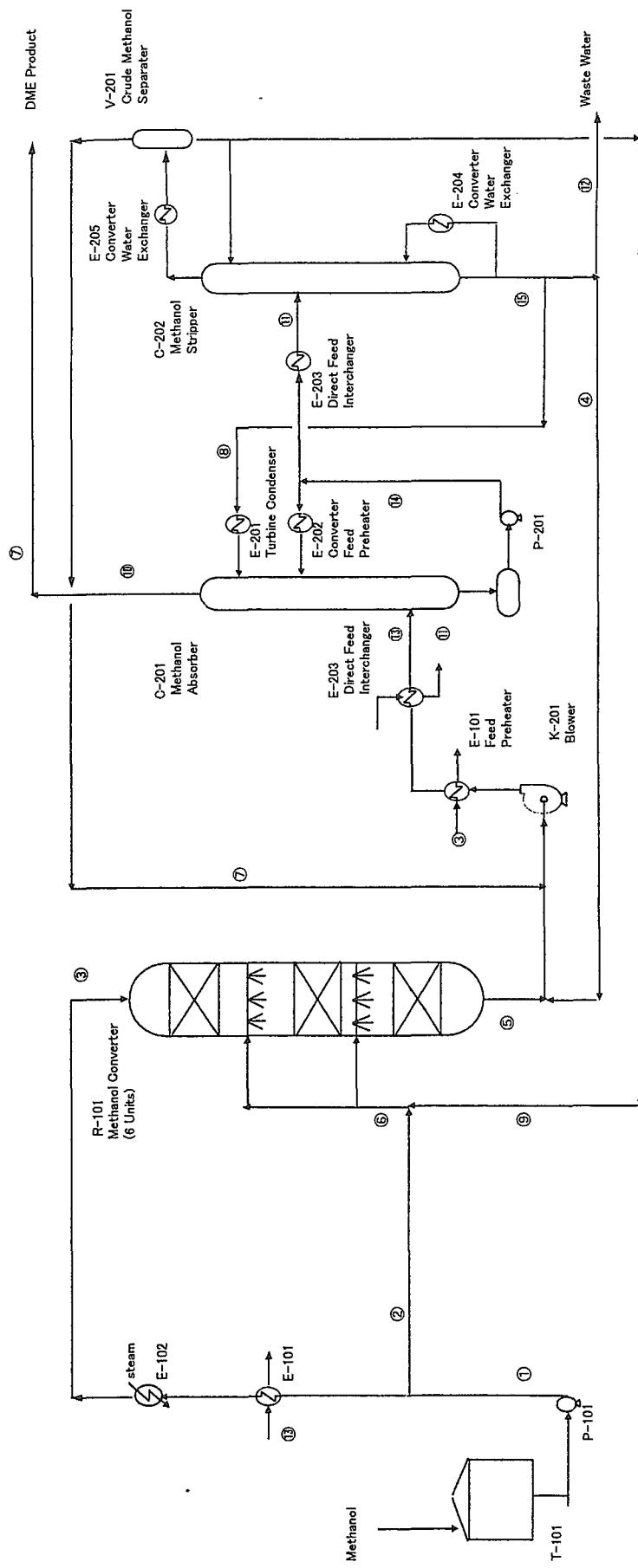
図 4-1 (2/4)

DM工場適用プロセスフローシート
Methanol Synthesis Section



Stream No	(20) Crude Methanol Service	(21) Fuel kmol/h	(22) C-302 Feed wt%	(23) C-303 Feed kmol/h	(24) Higher Alcohol wt%	(25) Water kmol/h	(26) C-303 OH wt%	(27) C-303 BTM kmol/h	(28) H3OH Recovered kmol/h	(29) C-304 BTM kmol/h	(30) CH3OH Product wt%
CH4											
CO ₂											
H ₂											
N ₂ :Inert											
C ₂ H ₆											
C ₃ H ₈											
H ₂ O											
O ₂											
CH ₃ OH	3.253	81.6	3	75.0	3.251	81.6	3.244	99.7	6	41.0	
DME	1	0.04	1	25.0		1	0.03			3.235	100.0
Higher Alcohols	3	0.13	3	0.1		2	24.4				1.9
Total Weight Flow kg/h	4.552	100.0	4	100.0	4.569	100.0	3.262	100.0	12.269	3.237	100.0
Temp °C	127.6	17	161	127.456	104.128	468	22.859	103.553	71	5.6	268
Press MPa	38		88	93	121	163	0.66	0.59	0.59	110	107

図 4-1 (3/4)
DME製造用プロセスフローーシート
Methanol Purification Section



CH ₃ OH	3.243	kgmol/h
DME Prod.	1.600	kgmol/h
	73.614	kg/h
	580.375	ton/y

図 4-1 (4/4) DME 製造商用プロセスフローシート

Methanol Conversion/Recovery Section

Table 4-1 DME製造商用プロセス 経済評価データ(1/3)

原料・用役消費量		1時間あたり			核熱利用により 変更のあるもの *
		CH3OH Section	DME Section	合計	
原料	CH4 feed	82,987		82,987 Nm3	
	CH4 fuel	5,016		5,016 Nm3	
	sum	88,003		88,003 Nm3	
用役	Active carbon	1		1 kg	
	Reforming catalyst	7		7 kg	
	Methanol catalyst	14		14 kg	
	Cooling water	11,353	2,662	14,015 m ³	
	Steam	0	48	49 ton	
	Process water	118		118 m ³	
	Electricity	6,430	4,135	10,565 kw	*
機器リスト					
CH3OH Section					
	R-201	Methanol converter	276	m ³	
	K-101	Air blower	2,908	kw	*
	K-102	Flue gas extractor	3,281		*
	K-201	Syngas compressor	33,557		
	K-202	Recycle gas compressor	7,904		
	K-203	Liquid turbine drive	-283		
	K-204	Gas turbine	-5,667		
	E-101	Feed preheater	1,672	m ²	
	E-102	Steam superheater	3,103	Mcal/h	*
	E-103	Flue gas boiler	1,839		*
	E-104	Air preheater	4,738		*
	E-105	Reformed gas steam exchanger	390	101,788	
	E-106	Saturator water heater	2,917		
	E-107	Feed water deaerator	2,806		
	E-108	Fuel preheater	595		
	E-109	Natural gas feed heater	316		
	E-110	Reformed gas cooler	632		
	E-201	Turbine condenser	7,154		
	E-202	Converter feed preheater	6,039		
	E-203	Direct fed interchanger	5,667		
	E-204	Converter/wtr exchanger-2	2,787		
	E-205	Converter/wtr exchanger-1	1,672		
	E-206	Turbine interstage heater	864		
	E-207	Converter product cooler	7,061		
	E-208	Reaction start-up heater	1,301		
	E-301	Methanol crude purf exchanger	344		
	E-302	Light ends condenser	195		
	E-303	Light ends reboiler	344		
	E-304	Finishing reboiler	3,066		
	E-305	Recovery reboiler	30		
	E-306	Refining reboiler	855		
	E-307	Finishing condenser	1,635		
	E-308	Recovery condenser	19		

Table 4-1 DME製造商用プロセス 経済評価データ(2/3)

機器リスト(続)
CH3OH Section

F-101	Natural gas reforming furnace	Mcal/h 235,519	*
T-351	Crude methanol storage	7,571	m3
T-352	Higher alcohols storage	212	m3
T-353	Methanol, DME storage	37,853	m3
V-101	Steam drum	246	
V-102	Condensate drum-1	23	
V-103	Condensate drum-2	45	
V-104	Condensate drum-3	4	
V-105	Condensate drum-4	25	
V-106	Boiler feed vessel	227	
V-201	Crude methanol separator	38	
V-202	Crude methanol surge	159	
V-301	Light ends reflux drum	19	
V-302	Refining reflux drum	95	
V-303	Finishing reflux drum	95	
V-304	Recovery reflux drum	2	
C-101	Feed saturator	24.4	height, m dia, m 4.3
C-201	Purge gas scrubber	9.1	2.1
C-301	Light ends column	16.8	1.8
C-302	Methanol refining column	38.1	5.5
C-303	Methanol finishing column	39.6	4.3
C-304	Methanol recovery column	9.1	0.5
M-101	Hydrogen sulfide adsorber	15.6	m3
M-102	Hydrogen sulfide adsorber	15.6	
M-103	Flue gas stack	36.6	height, m dia, m 2.7
Pumps	100 section	940	*
	300 section	80	kW
DME Section			
R-101	Methanol converter	No 9	height, m dia, m 8.2 3.9
K-201	DME blower	m2	kw 3,482
E-101	Exchanger	2,892	Mkcal/h
E-102	Steam heater	304	27,369
E-201	Cooler	4	3,921
E-202	Cooler	62	235
E-203	Exchanger	405	6,431
E-204	Reboiler	839	4,862
E-205	Condenser	969	22,978
T-201	Methanol recovery tank	283	m3
V-201	Knockout drum	18	
C-201	Methanol absorber	12	height, m dia, m 15 2.4
C-202	Methanol stripper	15	3.6
Pumps	100 section	58	kW
	200 section	182	

Table 4-1 DME製造商用プロセス 経済評価データ(3/3)

建設費 億円	CH3OH Section						DME Section	
	CH4		CH3OH		CH3OH		MtOH	MtOH
	Total	Reforming	Synthesis	Purifica'n	Convers'n	Recovery		
Battery limits equipment, fob	*	*						
Reactors	10		6.3			4.0		
Columns	17	6.6	0.6	9.3			0.5	
Vessels and tanks	7	5.0	1.5	0.7			0.3	
Exchangers	65	15.7	41.0	6.8	0.8	0.9		*
Furnaces	44	44.3						*
Compressors	29	7.0	19.4				2.7	*
Miscellaneous equipment	1	0.5						*
Pumps	3	2.3		0.3	0.1	0.2		
Total	177	81.4	68.7	17.2	4.9	4.5		
Battery limits equipment installed	352	144.9	134.3	29.9	25.9	16.9		*
Contingency, 20%	62	29.0	26.9	6.0				*
BATTERY LIMITS INVESTMENT	414	173.9	161.2	35.9	25.9	16.9		*
Off-sites, installed								
Cooling tower	17	0.3	10.6	3.3			3.1	
Process water treatment	0	0.4						
Steam generation	15	7.5				1.2	6.8	
Tankage	16			15.9				
Utilities and storage	49	8.1	10.6	19.2	1.2	1.2	9.8	
General service facilities	69							
Waste treatment	7							
Total	126							
Contingency, 20%	25							
OFF-SITES INVESTMENT	151							
TOTAL FIXED CAPITAL	565							

JAERI-Tech 2003-076

Table 4-2 DME 製造商用プロセス 経済性評価結果

4.2 核熱を利用するDME製造プロセス（間接法）

4.2.1 フローシート

- (1) Reformer は通常の炉形式から、核熱 He 利用、熱交換形式に変わる。炉形式では CH₄ とプロセス排ガスを燃料にして、下記のように熱を与えてるので、これを核熱 He に変える。CH₄fuel は不用になり、プロセス排ガスは余るので燃料ガスとして外販する。Reformer では、核熱 He の 950 → 800°C(平均温度 875°C) の熱を利用して、通常と同じ反応生成物を得られる、とした。

	排ガス°C	Mcal/h	受熱側 °C
F-101 Reformer	927	235, 519	538 → 871
E-101 Feed preheater	676	43, 588	264 → 538
E-102 Steam superheater	519	26, 203	266 → 482
E-103 Flue gas boiler	410	<u>17, 637</u>	266
		322, 946	

- (2) 燃焼用空気を送る系統、排ガスを排気する系統は不用である。不用になる機器は、

E-104 Air preheater
 K-101 Air blower
 K-102 Flue gas extractor
 M-103 Flue gas stack

である。これらに使う電力(6,189kW)は不用である。

- (3) E-101、E-102、E-103 の伝熱量は不变だが、加熱側が He となり、加熱側、受熱側の温度差が変わるので、伝熱面積は変わる。

4.2.2 物質収支・熱収支

He 所要量と温度降下を Table 4-3 に示す。He は 950°Cで Reformer に入り、800°Cで出て、引き続き、E-101、102、103 で熱を供給して 744°Cとなる。これを DME Process で消費するスチーム(49 ton/h)の発生に使うと仮定しても、726°Cとなる。高温ガス炉で要求する戻り温度(350°C)に合わないが、この DME Process では中低温域での熱の要求はなく、この点では核熱 He 利用に不適合である。

核熱利用を進めるために、Reformer の温度を低くすると、反応生成物が変わり、プロセス構成が変わってしまう。特に、CH₄の反応が不十分で、ガス中に CH₄が残留して、後段のメタノール合成系を CO、H₂を希釈しつつ、いたずらに素通りすることになる。また、機器はおしなべて大きくなる。そこで、ここでは核熱は 744°C以下（または 726°C以下）では使用しないとして経済性評価を行う。

Table 4-3 He の温度降下

DME Process に核熱利用の場合		He 温度				
		Duty Mcal/h	He kgmol/h	in C	out C	deltaT C
F-101	Reformer	235, 519	315, 921	950	800	150
E-101	Feed preheater	43, 588	315, 921	800	772	28
E-102	Steam superheater	26, 203	315, 921	772	756	17
E-103	Flue gas boiler	17, 637	315, 921	756	744	11
		322, 946				
	Excess ratio	619, 131	315, 921	744	350	394
Steam use for downstream units		48. 8 ton/h	29, 280	315, 921	744	726
						19

4.2.3 プロセス区分と各区分の用役消費、建設費

通常プロセスの表を変更するかたちで、プロセス区分と各区分の用役消費、建設費を Table 4-4 に示す。*印が変更点である。*印に付した番号により、以下、説明する。

- (1) fuel CH₄はゼロになり、そのかわり核熱 He 322,946 Mcal/h を使い、744°Cで返す。余ったプロセス排ガスは外販する。
- (2) 燃焼用の空気と排気の送風機(K-101, K-102)と排ガススタック(M-103)を機器リストから削除し、電力消費を差し引いた。
- (3) Reformer は炉形式から熱交換形式になる。触媒量は変わらない。反応管に関わる建設費は不変とした。炉の部分は熱交換器タイプとなり簡略化され、建設費は半減するとした。核熱 He 配管は高温大口径で、プロセス機器類に匹敵するサイズである。この費用として 4.5 億円を見込み加算した。
- (4) 燃焼排ガスからの熱回収は、核熱 He との熱交換に変わる。伝熱係数がよくなり、温度差も大きいので、熱交換器 m²は小さくなった。応じて建設費も小さくなる。
- (5) 燃焼がなくなったので空気用、排気用の Compressor は使わない。
- (6) 「その他機器」には、煙突と Feed CH₄の H₂S Absorber があり、このうち煙突が不用になった。
- (7) 機器コスト集計は、上記にともない変わる。
- (8) 機器コストに掛ける倍数を同じとした。
- (9) 係数 20%を同じとした。
- (10) 総集計した結果、建設費は(通常は 565 億円であるのに対し) 526 億円となった。

4.2.4 経済諸元と経済計算

経済計算に用いる数値を経済諸元にまとめ、これに単価を掛けて、DME のコストを算出

した。結果を Table 4-5 に示す。核熱 He のコストは 2.5 円/Mcal、CH₄ は 2.5 円/Mcal (21.4 円/Nm³)、副生品プロセス排ガスも 2.5 円/Mcal、ROI = 8% とおいて、核熱利用により生産されるDMEのコストは 45.6 Yen/kg となった。商用システムで生産される通常のDMEコストは 46.8 円/kg であるから、核熱利用の方が約 3% 減である。

Table 4-4 核熱利用DME製造プロセス 経済評価データ (1/3)

原料・用役消費量	1時間あたり			合計	核熱利用により変更のあるもの
	CH3OH Section	DME Section			
原料					
CH4 feed	82,987		82,987 Nm3		
CH4 fuel			0 Nm3	*	(1)
核熱He	322,946		322,946 Mcal	*	(1)
Active carbon	1		1 kg		
Reforming catalyst	7		7 kg		
Methanol catalyst	14		14 kg		
Byproduct					
Off gas fuel	-297,388		-297,388 Mcal	*	(1)
用役					
Cooling water	11,353	2,662	14,015 m3		
Steam	0	48	49 ton		
Process water	118		118 m3		
Electricity	240	4,135	4,375 kw	*	(2)
機器リスト					
CH3OH Section			m3		
R-201	Methanol converter		276		
K-201	Syngas compressor			kw	
K-202	Recycle gas compressor			33,557	
K-203	Liquid turbine drive			7,904	
K-204	Gas turbine			-283	
E-101	Feed preheater			-5,667	
E-102	Steam superheater				Calculation
E-103	Flue gas boiler				通常
E-104	Air preheater				修正
E-105	Reformed gas steam exchanger				核熱利用
E-106	Saturator water heater			6,430	
E-107	Feed water deaerator			-6,189	
E-108	Fuel preheater			240	
E-109	Natural gas feed heater				
E-110	Reformed gas cooler				
E-201	Turbine condenser				
E-202	Converter feed preheater				
E-203	Direct fed interchanger				
E-204	Converter/wtr exchanger-2				
E-205	Converter/wtr exchanger-1				
E-206	Turbine interstage heater				
E-207	Converter product cooler				
E-208	Reaction start-up heater				
E-301	Methanol crude purf.exchanger				
E-302	Light ends condenser				
E-303	Light ends reboiler				
E-304	Finishing reboiler				
E-305	Recovery reboiler				
E-306	Refining reboiler				
E-307	Finishing condenser				
E-308	Recovery condenser				

Table 4-4 核熱利用DME製造プロセス 経済評価データ (2/3)

機器リスト(続) CH3OH Section				Mcal/h
F-101	Natural Gas Reformer			235,519 *
T-351	Crude methanol storage	m ³	7,571	(3)
T-352	Higher alcohols storage		212	
T-353	Methanol, DME storage	m ³	37,853	
V-101	Steam drum		246	
V-102	Condensate drum-1		23	
V-103	Condensate drum-2		45	
V-104	Condensate drum-3		4	
V-105	Condensate drum-4		25	
V-106	Boiler feed vessel		227	
V-201	Crude methanol separator		38	
V-202	Crude methanol surge		159	
V-301	Light ends reflux drum		19	
V-302	Refining reflux drum		95	
V-303	Finishing reflux drum		95	
V-304	Recovery reflux drum		2	
C-101	Feed saturator	height, m	24.4	4.3
C-201	Purge gas scrubber		9.1	2.1
C-301	Light ends column		16.8	1.8
C-302	Methanol refining column		38.1	5.5
C-303	Methanol finishing column		39.6	4.3
C-304	Methanol recovery column		9.1	0.5
M-101	Hydrogen sulfide adsorber	m ³	15.6	
M-102	Hydrogen sulfide adsorber		15.6	
Pumps				kW
	100 section			940
	300 section			80
DME Section				
R-101	Methanol converter	No 9	height, m 8.2	dia, m 3.9
K-201	DME blower			kW 3,482
E-101	Exchanger		2,892	Mcal/h 27,369
E-102	Steam heater		304	3,921
E-201	Cooler		4	235
E-202	Cooler		62	6,431
E-203	Exchanger		405	4,862
E-204	Reboiler		839	22,978
E-205	Condenser		969	22,742
T-201	Methanol recovery tank	m ³	283	
V-201	Knockout drum		18	
C-201	Methanol absorber	height, m	12	dia, m 2.4
C-202	Methanol stripper		15	3.6
Pumps				kW
	100 section			58
	200 section			182

Table 4-4 核熱利用DME製造プロセス 経済評価データ(3/3)

建設費 億円	Battery limits equipment, fob	CH3OH Section			DME Section			Reforming *	通常	修正	核熱利用
		CH4	CH3OH	CH3OH	Purifica'n	MtOH	MtOH				
	*	10	6.3	4.0	0.5	0.5	0.5	15.7 x 0.46	7.2		
Reactors		17	6.6	0.6	0.3	0.3	0.3	44.3	-2.2	42.1	0
Columns		7	5.0	1.5	0.7	0.8	0.9	(4)	7.0	0.5	0.3
Vessels and tanks		57	7.2	41.0	6.8	0.8	0.9	(3)	(5)	2.3	2.3
Exchangers		42	42.1								
Reformer		22	0.0	19.4							
Compressors		0	0.3								
Miscellaneous equipment		3	2.3	0.3	0.1	0.2	0.2				
Pumps		159	63.4	68.7	17.2	4.9	4.5	(7)			
Total		320	113.0	134.3	29.9	25.9	16.9				
Battery limits equipment installed		55	22.6	26.9	6.0						
Contingency, 20%		375	135.5	161.2	35.9	25.9	16.9				
BATTERY LIMITS INVESTMENT											
Off-sites, installed											
Cooling tower		17	0.3	10.6	3.3		3.1				
Process water treatment		0	0.4								
Steam generation		15	7.5								
Tankage		16									
Utilities and storage		49	8.1	10.6	15.9	1.2	6.8				
General service facilities		69									
Waste treatment		7									
Total		126									
Contingency, 20%		25									
OFF-SITES INVESTMENT		151									
TOTAL FIXED CAPITAL											
		526									

Table 4-5 核熱利用DME製造プロセス 経済性評価結果

経済諸元		Operation	7884 h/y	経済計算	
DME	580,375 ton/y 73,614 kg/h				
CH3OH (中間製品)	825,080 ton/y 104,652 kg/h				
原料	Consumption 単位 /kg-DME	Consumption 単位 /kg-DME	Cost 単価	Consumption 単価 /kg-DME	
CH4 feed	m3 1.13	82,987	m3 21.4	1,13	
* 極熱 He	Mcal 4.39	322,946	Mcal 2.5	4.39	
Active carbon	kg 0.00001	1	kg 896	0.00001	
Reforming catalyst	kg 0.00010	7	kg 1,054	0.00010	
Methanol catalyst	kg 0.00018	14	kg 2,318	0.00018	
Byproducts					
Off gas fuel	Mcal -4.04	-297,388	Off gas fuel 用段	2.5	
用段				-4.04	
Cooling water	m3 0.19	14,015	Cooling water	9.5	
Steam	kg 0.66	48,844	Steam	2	
Process water	m3 0.002	118	Process water	0.66	
Electricity	kwh 0.06	4,375	Electricity	48,844	
				98	
				8	
				1.3	
Investment	Battery limits Off-sites	375 億円 151	Total Investment (10%/年 of Total investment)	526 億円 222.2	
	Total fixed cap.	526	ROI	8% of Total Investment DME Sales	42.1
					7.3
					264.3
					45.6 Yen/kg
					6.6 Yen/Mcal

4.3 直接法DME製造プロセス

2.2項で説明したように、DMEの合成プロセスには、メタノールから脱水法によりDMEを製造する技術(間接法)と合成ガス(水素とCO)から直接DMEを製造する直接法に大別される。

メタノール脱水法(間接法)は、既に、商用プロセスとして確立されているので、4.1項及び4.2項で、間接法及びその核熱利用プロセスの経済性評価を行った。

しかし、直接法に関しては、現在、開発中であり、未だ商用プラントは存在していない。また、直接法は後述するように、原料合成ガスの製造に、核熱利用の対象になる水蒸気改質法が現時点では適用されず、酸素を使用する自己熱改質法が使用されている。従って、この項では、直接法によるDME製造技術の内容と開発の現状、更には、合成ガス製造技術に将来における核熱利用の可能性の見込みについて報告する。

4.3.1 DME合成技術(直接法)の概要⁽⁸⁾

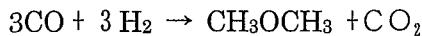
直接法によるDME合成技術は、現在、開発中のプロセスの主要なものは、デンマークのトプソ(TOPSOE)法、米国のエアプロダクツ(AIR PRODUCTS)法と日本のNKK法がある。トプソ法は固定床反応器方式を採用し、後二法はスラリー床反応器方式を採用している。前二法については、詳細な技術内容が公表されていないので、ここでは、主にNKK法について報告する。

(1) NKK法の開発状況⁽⁸⁾

1989年から東京大学と共同開発に着手し、当初50kg/日のベンチプラントによる試験で成果を得た。その後、1997年から5年計画で、通産省の補助金により5ton/日の試験プラントを北海道釧路市の太平洋炭鉱内に建設し、連続運転に成功した。現在はNEDOから受託した「環境負荷低減燃料転換技術開発」事業に基づいて、商用プラントの開発を開始している。当面は100ton/日規模の実証プラントの概念設計を行なっている。

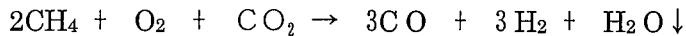
(2) DME直接合成反応

合成ガスから直接DMEを合成する反応では、下記に示すように3分子の一酸化炭素と3分子の水素が反応し、DMEと二酸化炭素が1分子づつ生成する。反応条件は、圧力3MPaから7MPa程度、温度は250°Cから280°Cで、平衡転化率は合成ガスの組成で水素とCOの比率がH₂/CO=1の時に最大となる。

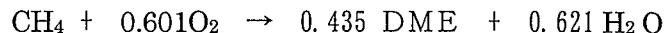


(3) DME生産のプロセスフロー⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

図4-2に天然ガスを原料としたDME生産のプロセスフローを示した。天然ガスは酸素、水蒸気とDME合成反応系からリサイクルされる炭酸ガスと共に、合成ガス発生改質炉(Autothermal Reformer)に供給され改質されて、モル比率H₂/CO=1の合成ガスとなる。



合成ガスはスラリー床反応器に入りDMEに転換される。副生する炭酸ガス、メタノール、水は蒸留塔で製品DMEから分離される。メタノールはDME反応器にリサイクルされて、DMEに転換される。全反応は以下のよう総括して示される。



製品DMEの純度は99.5%、不純物はメタノール0.2%、水分が0.3%含まれているのが通常の値である。

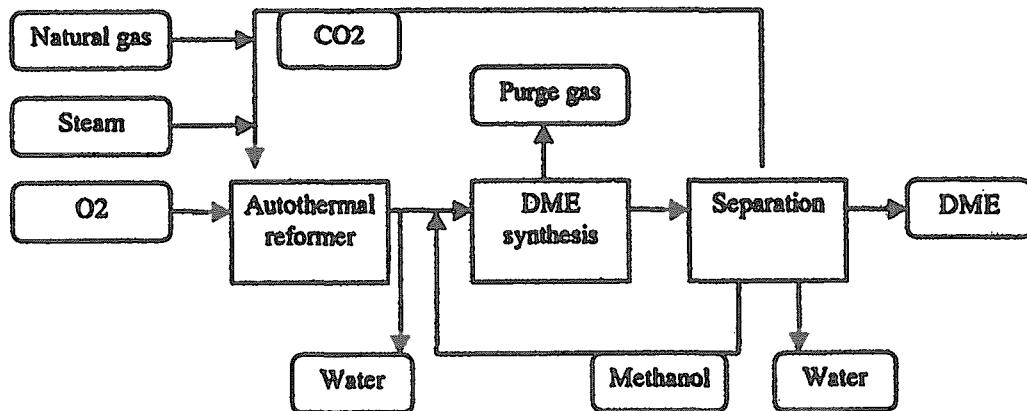


図 4-2 天然ガスからDME生産フロー⁽¹⁰⁾

(4) 間接法との比較

DMEの直接合成法と商用システムの間接法との比較は、残念ながら、公表されていない。

これは、直接法が未だ開発中の技術であるためであり、両者の比較は難しい。直接法の経済性については、NKKなどが文献で報告している例があるが、いずれも、海外の天然ガス田でDMEを製造して、日本に輸送する価格について検討しているものである。従って、商用設備である間接法との同じレベルでの比較例はない。正確な公表値ではないが、推算値として、トプソ法が約10%、NKK法で約20%間接法に比較してコストが低減するとの報告がある⁽¹¹⁾。

4.3.2 中国・四川省DME製造プロジェクト⁽¹²⁾

NEDOは平成12年に、中国・四川省の天然ガスを原料にしてDMEを製造し、それを発電や交通燃料、LPG代替燃料として利用するプロジェクトについてのフィージビリティス

タディを行った。ここではその報告書から要点を引用する。

(1) 生産量及び基本条件

DME製造プラントの製造能力： 500 トン/日（年間16万5千トン）

なお、この数値は、四川省におけるLPG消費量に見合う量である。

原料条件： 天然ガス メタン 93.9%、 供給圧力 2 MPa

製品DME純度： 99 mol%

(2) 製造設備系統図

図 4-3 に設備系統図を示す。採用プロセスは NKK 法である。

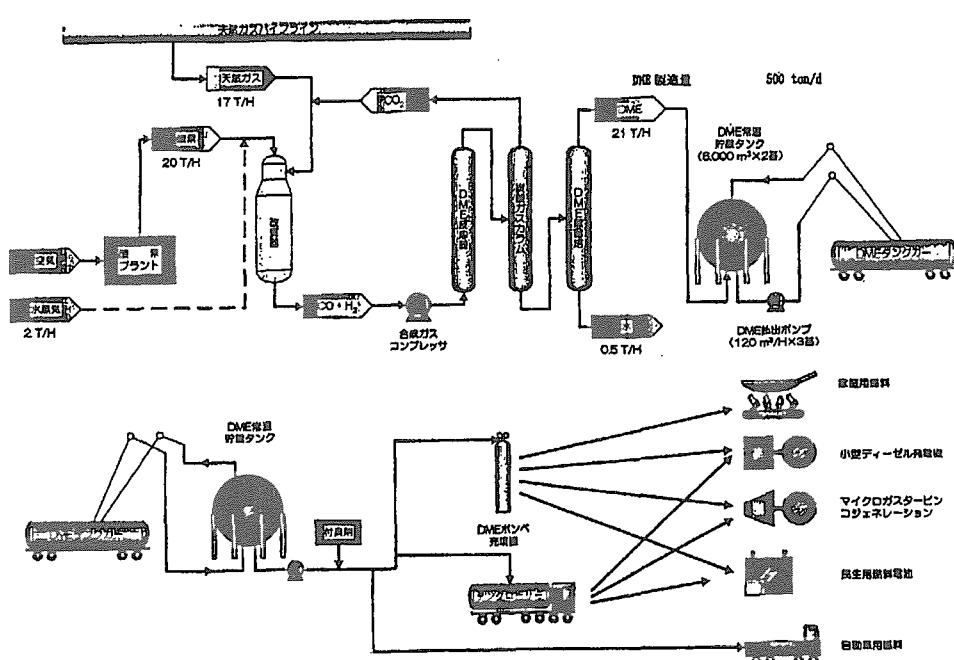


図 4-3 四川省天然ガスプロジェクト 製造設備系統図(12)

(3) 経済性評価

プラント建設費： 110 億円

但し、中国国内での機器購入、建設労務費を考慮している。

原料天然ガス価格： 9.04 円/m³ 中国国内における現状価格

製品販売価格： 24.6 円/kg

税後総資金内部收益率 (ROI) : 11.2%

但し、環境特別円借款を利用した場合の税後自己資金内部收益率 (ROE) 33.5%

以上の結果からDME製造は経済性に優れたプロジェクトであるとの結論をつける。

4.3.3 合成ガス製造技術の開発と核熱利用の可能性

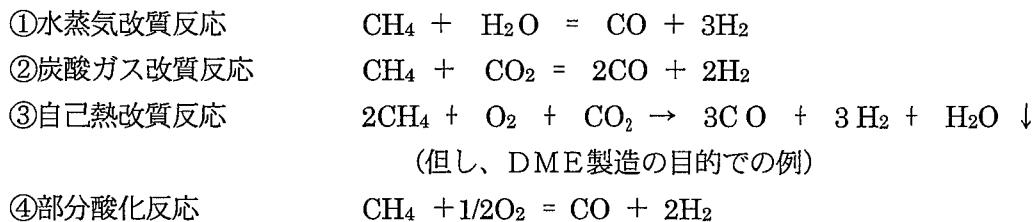
(1) 合成ガス製造技術⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾

合成ガス製造技術には、改質剤として水蒸気や炭酸ガスを用い、触媒の充填された外熱式多管反応管「リフオーマーチューブ」により改質を行なう水蒸気改質法や炭酸ガス・水蒸気改質法、また、酸素を改質剤として用いる酸化改質法（部分酸化法、オートサーマルリフォーミング法等）があり、既に工業的に水素、メタノール、アンモニア製造などに用いられている。これらを分類整理すると以下のとおりである。

プロセス	使用原料	改質剤	利用目的 (主製品)
水蒸気改質法	天然ガス ナフサ	水蒸気	水素、メタノール、アンモニア
炭酸ガス/水蒸気改質法	天然ガス	水蒸気・炭酸ガス	メタノール FT合成(DME)
自己熱改質法 (Autothermal Reforming)	天然ガス ナフサ	酸素、水蒸気 (炭酸ガス)	メタノール、DME、 FT合成
部分酸化法 (Partial Oxidation)	天然ガス ナフサ 石油残渣油 コークス 石炭、廃棄物	酸素、水蒸気	水素、メタノール、 アンモニア、 DME、FT合成

注) FT合成：合成ガスを原料にして合成燃料油（炭化水素）を合成する反応。古くは南アフリカのサゾールで石炭からの合成ガスから大規模の燃料油の生産を行なった。

合成ガス製造に関する主な反応式を示すと以下のとおりである。



(2) 技術開発の現状⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾

前項で説明した4タイプの合成ガス製造技術は、既に工業的に利用され（炭酸ガス改質法は一部）、メタノール、FT合成、アンモニア合成などで実用化されているが、この中で天然ガスの炭酸ガス・水蒸気改質法の開発が注目されている。この方式では、原料に添加する炭酸ガスと水蒸気量をコントロールすることにより、メタノール合成、FT合成、DME製造の原料となる水素とCOのモル比率が $\text{H}_2/\text{CO}=1\sim 2$ の合成ガスを直接合成することが可能となる。既にメタノール合成などの製造では、水蒸気改質法において、炭酸ガスの一部をリサイクルす

ることによって、 H_2/CO モル比率を小さくすることが実施されている。しかし一般には、炭酸ガスリサイクル量を増やすと触媒上への炭素の析出が多くなり、触媒劣化の要因となる。従って通常は、自己熱改質法または部分酸化法を使って、 H_2/CO 比率をコントロールしているが、高価な酸素を多量に使用しなくてはならない問題がある。

しかし、最近、炭酸ガス/水蒸気改質法において、炭素の析出を抑制する触媒の開発が進んでおり、その代表的な開発中の新プロセスとして、第1に、デンマークの TOPSOE 社の SPARG プロセスがある。これは既に米国でオキソ合成用(化学品合成用でモル比率 $H_2/CO=2.7\sim1.8$)に適用された。第2としては、日本の石油公団が中心になって開発を進めている、GTL (GAS TO LIQUID) プロセス用の合成ガス製造プロセスがあげられる。これは炭酸ガスを含む中小規模の天然ガス田向けに開発が行われているもので、原料ガスにメタン、炭酸ガス、水蒸気を混合し、反応圧力 2.1Mpa、反応温度(触媒出口)850°Cの条件で、FT 合成で経済的な液体燃料を合成するのに適したモル比率 $H_2/CO=2.0$ の合成ガスを直接製造することができる。平成 14 年度から北海道の勇払油ガス田で、燃料油生産量で約 10BPSD 規模のパイロットプラントでの性能試験を実施している。なお、この触媒開発は千代田化工建設が担当している。

(3) 核熱利用の可能性⁽¹³⁾

前述のように、DME 直接合成法のための原料合成ガスは、モル比率 $H_2/CO=1.0$ と低い値が必要なために、原料が天然ガスの場合でも、酸素を使用する合成ガス製造技術を採用せざるを得ないのが現状である。従って、核熱利用の対象になる外熱式多管反応管は使用されていない。しかし、技術開発の現状の項で説明したように、最近では炭酸ガス/水蒸気改質法の触媒開発が進み、GTL 用で、モル比率 $H_2/CO=2.0$ の合成ガスの直接製造が可能になりつつある。この場合は、外熱式反応管が使用されるので、ヘリウムによる熱交換器型リフオーマーによる核熱利用が可能となる。GTL プラントは、最近世界的に注目されている新燃料油の生産技術であり、今後の 15~20 年間の間に 15~30 基の GTL プラントが建設されると予測する向きもあり、核熱利用の対象として検討する価値があるかもしれない。

問題の DME に関しては、GTL より更に厳しい低 H_2/CO 比率 ($=1.0$) の合成ガスが原料となるので、現時点では、この条件に適合する触媒は開発されていない。千代田化工建設の関係者からの情報では、現在、DME 原料用の合成ガス製造については、触媒開発を検討中とのことである。従って近い将来、炭酸ガス/水蒸気改質技術により DME 直接合成法の合成ガスの製造が可能となり、更に、核熱利用の可能性も出てくると予測できる。

5. CO₂削減効果

3章及び4章での検討結果に基づき、プロセスヒートとして核熱を用いた場合のCO₂削減効果をTable 5-1に示す。

プラント内(Inside)ではReformer熱源の変更(燃焼 → 核熱)によるCO₂削減効果が、プラント外(Outside)においては、電力・スチーム使用量の低下とともにCO₂削減効果(電力・スチーム製造時のCO₂が減少)がある。

DME Processの場合は、核熱利用で余ったOff gasを外販するが、その組成はH₂に富み(H₂ 82%)、CH₄ fuelと比べてCO₂発生が少ない。これも外部(Outside)のCO₂削減効果である。

プラント建設費が異なることによるCO₂削減効果は小さいと考え、ここでは考慮していない。

Table 5-1 核熱利用によるCO₂削減効果まとめ

・ 水素製造プロセス

プロセス: CH₄の水蒸気改質法

装置規模:H₂製造量 309,000Nm³/h

	CO ₂ 削減効果 Nm ³ /h	Note				
Inside Reformer	44,762	Fuel gas → 核熱				
Outside 電力 スチーム	1,641 0	商用 10,472 70	核熱 3,910 70	差 6,562 kw 0 ton/h	Rate 0.25 Nm ³ /h/kw 73 Nm ³ /ton	
合計	46,403 Nm ³ /h 72 万トン/年					

・ DME製造プロセス

プロセス: CH₄の水蒸気改質-メタノール合成-メタノール脱水法

装置規模:DME製造量 58万トン/年

	CO ₂ 削減効果 Nm ³ /h	Note				
Inside Reformer	20,408	Fuel gas → 核熱				
Outside Off gas quality	19,580	H2 rich fuel gas				
電力 スチーム	1,547 0	商用 10,565 49	核熱 4,375 49	差 6,189 kw 0 ton/h	Rate 0.25 Nm ³ /h/kw 73 Nm ³ /ton	
合計	41,535 Nm ³ /h 64 万トン/年					

6. 商用プロセスとの比較評価

6.1 核熱利用の効果

H_2 Process, DME Processについて、商用と核熱利用の違いをTable 6-1に示す。表に示した水素コストの結果は純度99.99%の水素のコストである。DMEのコスト差は小さいが、いずれにおいても核熱利用が有利である。 H_2 Processでは、建設費が安くなること、燃料ガスが核熱に切り替わること、が主なコスト削減要因である。DME Processでは建設費が安くなることが主である。本検討では製品生産に必要な熱のみ核熱で置き換えた場合の経済評価を行っている。そのため、原子炉系は核熱を完全には利用しておらず、核熱の戻り温度は、 H_2 Processでは、732°C、DME Processでは、744°Cと高温である。これを原子炉の所定の所定の戻り温度、350°Cまで下げるには、何らかの手段、例えばこの熱を利用した熱電併給発電所の併設をするなどの手段が必要である。

Table 6-1 核熱利用の効果

水素製造プロセス

プロセス: CH_4 の水蒸気改質法

装置規模 H_2 製造量 309,000 Nm³/h

	建設費			製品コスト				ROI Yen/kg	H ₂ 価格	
	プロセス 億円	周辺設備 億円	合計 億円	原料 Yen/kg	副生品 Yen/kg	用役 Yen/kg	固定費 Yen/kg		Yen/kg	Yen/Nm ³
商用	255	81	336	134	-38	22	24	141	19	160
核熱利用	219	81	300	179	-87	18	21	132	17	149
節減	36	0	36	-45	49	4	3	9	2	11
										1.0

DME製造プロセス

プロセス: CH_4 の水蒸気改質-

メタノール脱水法

装置規模 DME 製造量 58万トン/年

	建設費			製品コスト				ROI Yen/kg	DME価格	
	プロセス 億円	周辺設備 億円	合計 億円	原料 Yen/kg	副生品 Yen/kg	用役 Yen/kg	固定費 Yen/kg		Yen/kg	Yen/Mcal
商用	414	151	565	26		3	10	39	8	47
核熱利用	375	151	526	36	-10	3	10	38	7	46
節減	38	0	38	-10	10	0	0	1	1	0.2

NEDO が行った商用プラントの水蒸気改質による水素製造の水素製品価格⁽¹⁵⁾との比較を以下に示す。諸経費の仮定などが本評価と異なるが、製品価格はほぼ同じである。

	NEDO の評価(1998 年)		本評価
水素製造量(Nm ³ /h)	200,000	200,000	309,000
設備稼働率(%)	70%	90%	90%
設備費 (億円)	270	270	294
年経費率	21%	21%	20%
天然ガス価格 (円/nm ³)	17.1	17.1	21.4
減価償却(%)	10	10	10
利益率(%)	5	5	8
水素製造価格(円/Nm ³)	14.1	13.1	14.3

NEDO の計算の中には固定資産税、損害保険、人件費率などが含まれている。価格の違いでは、天然ガス価格、及び利益率の差が大きいと考えられ、それらを考慮すると、2つの価格の違いは小さいと考えられる。

6.2 核熱の規模と炭酸ガス放出低減化

3 章及び4章での検討結果に基づき、核熱の規模として 600MW (516 Gcal/h)、及び 150MW (129 Gcal/h) の 2 つのケースについて、H₂ Plant 及び DME Plant の規模を設定し、CO₂ 削減効果を評価した。CO₂ 削減効果は規模に比例するとして概算した。結果を Table 6-4 に示す。

検討した商用水素製造プロセスの使用熱量は約 400MW であるが、600MW の高温ガス炉の場合、使用する温度領域は商用プロセスと同じ温度領域、すなわち 900–732°C とした。そのため、Table では 600MW の高温ガス炉の方が見かけ上プラント規模が小さく記述されている。核熱を有効に使用すれば CO₂ 削減効果はさらに高まる。

Table 6-4 生産規模とCO₂削減効果

	H ₂ Process			DME Process		
	生産量 Nm ³ /h	プラント 比率	CO ₂ 削減効果 万トン/年	生産量 ton/Y	プラント 比率	CO ₂ 削減効果 万トン/年
検討ベース	308,653	1	72 万トン/年	580,375	1	64 万トン/年
600MW	178,440	0.58	42 万トン/年	318,379	0.55	35 万トン/年
150MW	44,610	0.14	10 万トン/年	79,595	0.14	9 万トン/年

7. まとめ

本作業では、はじめに将来のDME(ジメチルエーテル)の需要・供給についての調査・検討を行った。これに続き、水素及びDMEの製造に関し、現行商用プロセスを用いる場合の経済性諸量を解析・整理し、更にこのプロセスデータに基づき、プロセスヒートとして高温ガス炉の核熱を用いる場合の経済性について検討した。

DMEの将来性及びDME製造への核熱利用可能性についてまとめると以下の通りである。

- ① 新エネルギー源としてのDMEは、利用分野も多岐にわたり、国際的な評価も高い。
- ② DMEの実用化と普及のための技術開発完了予定、及び海外におけるDME供給プロジェクトの実施の予定は、2006年以降といわれる。
- ③ DMEの製造技術における核熱利用は、現在の商用プロセスである間接法では可能であるが、開発中の直接合成法では、現時点では、酸素を使用するガス化技術が採用されている。近い将来、新しい合成ガス製造技術である炭酸ガス/水蒸気改質法の触媒が開発されれば、核熱の利用が可能となる。

次にメタンの水蒸気改質法による水素の製造、及びメタノールの脱水による間接法DME製造に関する経済性検討で得られた結果を以下に記す。なお、核熱を用いる場合の検討は、商用プロセスのプロセス条件をベースにしており、プロセスで利用できる核熱の温度範囲は水素製造で950～732°C、DME製造で950～744°Cとした。

- ① 水素製造量が309,000 Nm³/hの場合、純度99.99%の水素の製造価格は商用プロセスで14.3円/Nm³、核熱を利用した場合で13.3円/Nm³という評価結果となった。
- ② DME製造量が580,000 ton/yの場合、DMEの製造価格は商用プロセスで46.8円/kg、核熱を利用した場合で45.6円/kgという評価結果となった。
- ③ 商用プロセスに対し、核熱利用プロセスでの価格は、水素では約7%、DMEでは約3%安価となった。この値は商用水素製造システムの熱源のみを核熱で置き換えた場合の数値であるが、CO₂低減化効果を評価に加えると、核熱の有効性はさらに高まると考えられる。

謝辞

本研究の遂行に当たり、貴重な助言と内容に関する討論をいただいた、日本原子力研究所核熱利用研究部、塩沢周策部長及び小川益郎次長に感謝いたします。

参考文献

- (1) 「DME検討会報告書」、資源エネルギー庁、資源・燃料部、石油流通課、(2001)
- (2) 「ジメチルエーテル戦略研究会報告書」、資源エネルギー庁、石炭・新エネルギー部石炭(2000)
- (3) 「ジメチルエーテル(DME)」 高圧ガス、Vol.39, No.5, pp.13-57(2002)
- (4) 「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術開発(WE-NET)第Ⅲ期研究開発タスクⅠ」、NEDO-WE-NET-0001, 平成12年成果報告書(2001)
- (5) 「DME開発の現状と将来について」、2002LPガス振興センターセミナー (2002)
- (6) 私信、千代田化工株式会社
- (7) 国富一彦、片西昌司ほか「高温ガス炉ガスタービン発電システム(GTHTR300)の設計研究」原子力学会和文論文、Vol.1, No.4., pp.352-360(2002)
- (8) 井上、大野、「DME合成技術」、PETROTECH、Vol.24, No.4, p.319(2001)
- (9) 「Japan DME Forum」, International DME Workshop 2000 (2000)
- (10) 「長期エネルギー技術戦略調査、天然ガス技術動向」、日本エネルギー研究所、NEDO技術データベース、p.176(2000)
- (11) 「新エネルギー源としてのDME、技術開発の可能性と利用分野に関する分析」、開発技術学会、アジア地域クリーン燃料研究会中間報告、p.13(1988)
- (12) 「四川省天然ガスDMEプロジェクト」、NEDO(日本鋼管)、(2000)
- (13) 志村、岡戸、「天然ガスの炭酸ガス／水蒸気改質技術」、触媒、Vol.44, No.4, p.271(2002)
- (14) 五十嵐、「水蒸気改質プロセスを中心とする水素製造技術」、PETROTECH, Vol.25, No.2, p.125(2002)
- (15) 「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術開発(WE-NET)サブタスク3全体システム概念設計」、NEDO-WE-NET-9731 (1998)

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジユール	J	N·m
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束密度	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
トントン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
1	0.101972	0.224809	
9.80665	1	2.20462	
4.44822	0.453592	1	

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}(\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 10 \text{ P(ポアズ)} (\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)} (\text{cm}^2/\text{s})$$

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法) = 4.184 J(熱化学) = 4.1855 J(15 °C) = 4.1868 J(国際蒸気表)
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸	
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹	
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵	
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹	仕事率 1 PS(仏馬力)
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹	= 75 kgf·m/s
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸	= 735.499 W
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1	

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad	昭射線量	C/kg	R	線量当量	Sv	rem
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹		1	100		1	3876		1	100
	3.7 × 10 ¹⁰	1		0.01	1		2.58 × 10 ⁻⁴	1		0.01	1

(86年12月26日現在)

