

新クリーン燃料—ジメチルエーテルの合成と利用— New Clean Fuel Dimethyl Ether(DME)

大野陽太郎
Yotaro Ohno

NKK 環境ソリューションセンター
主席

1 はじめに

アジア地域における中長期的なエネルギー消費量は着実に増加すると予測されており、今後、持続的開発を実現していくためには、エネルギー供給、環境問題が大きな課題となる可能性が高い。

アジア地域の石油、天然ガス資源量は、各々、世界の5%、7%に過ぎない。また、LNGとしての利用に適した大規模な天然ガス田は少ない。石炭資源量は世界の31%と比較的恵まれているが、その約半分は亜歴青炭、褐炭などの低品位炭で、水分が高く、自然発火性があるため、その利用はあまり進んでいない。

未利用資源の低品位炭、温室効果の高い炭層メタン、中小ガス田の天然ガス等を原料として、LPGと同様に取り扱いの容易なジメチルエーテル(Dimethyl Ether: DME)を、安価に製造し、新しいクリーン燃料として流通させることができれば、今後のエネルギー需給の安定と環境改善に大いに役立つものと考えられる。

DMEは従来、メタノールの脱水反応によって製造されているが、DMEを燃料として利用するためには、安価かつ大量に製造することが必要であり、合成ガスから直接DMEを合成する技術が、ここ数年開発されつつある¹⁻⁶⁾。

本稿では、DMEの物性、燃料としての特性と利用技術、DME直接合成技術の開発経緯と現状、DMEを新しいエネルギー輸送媒体とするDMEエネルギーフローシステムのコンセプトなどを紹介する。

2 DMEとは

2.1 DMEの物性

DMEは、化学式が、 CH_3OCH_3 で示される最も簡単なエーテルである。化学構造の中に炭素同志の結合を持たな

いので、燃焼過程でPM(煤)を発生する可能性はきわめて小さい。

DMEと関連する各種燃料の物理的性質及び燃焼特性を表1に示す。DMEは、沸点が -25.1°C の無色の気体で、化学的に安定であり、 25°C における飽和蒸気圧が0.6Mpaと低く、圧力をかけると容易に液化する。その性質がLPGの主成分のプロパン、ブタンに類似しているため、貯蔵、ハンドリングはLPGの技術が応用できる。用途については、現在、大部分がスプレー用噴射剤(化粧品、塗料、農薬用)として利用されており、生産量は日本で1万t/年、世界でも15万t/年程である。

フロンに代わる噴射剤としての利用に先だって、毒性の調査が行われており、メタノールよりも毒性が低く、LPG並みの極めて低い毒性であることが確認されている。大気中での分解時間は、数十時間程度であり、温室効果やオゾン層破壊の懸念はないと考えられる⁷⁾。金属は腐食されない。ゴム類には膨潤するものがあるが、例えば、NBR(ニトリル・ブタジエン・ゴム)は、静的および動的条件で使用可能である。

2.2 燃料としてのDMEの利用

DMEの重量あたりの発熱量(低位)は、 28.8MJ/kg とプロパン、メタンより低い、メタノールより高い。気体としては、 59.3MJ/Nm^3 とメタンより高い発熱量を持っている。

表1 DMEおよび各種燃料の物性及び燃焼特性

物性	DME	プロパン	メタン	メタノール	軽油
化学式	CH_3OCH_3	C_3H_8	CH_4	CH_3OH	—
沸点($^\circ\text{C}$)	-25.1	-42.0	-161.5	64.6	$180-370$
液密度(g/cm^3)	0.67	0.49	—	0.79	0.84
ガス比重(対空気比)	1.59	1.52	0.55	—	—
飽和蒸気圧(Mpa)	0.6	0.9	—	—	—
爆発限界(%)	$3.4-17$	$2.1-9.4$	$5.0-15$	$5.5-36$	$0.6-6.5$
セタン価	$55-60$	5	0	5	$40-55$
低位発熱量(MJ/Nm^3)	59.3	91.0	35.9	—	—
低位発熱量(MJ/kg)	28.8	46.3	49.0	20.0	42.7

表2 消費分野別の従来燃料と合成燃料

分野	従来燃料	合成燃料
民生	石炭、灯油、天然ガス、LPG	DME
輸送	(ガソリン車)	ガソリン、LPG、CNG
	(ディーゼル車)	軽油
	(燃料電池車)	ガソリン
発電	石炭、重油、天然ガス、LNG、LPG	DME、メタノール

る。プロパンより爆発限界の下限が高く、遺漏に対し、より安全である。

表2に消費分野別の従来燃料と代替合成燃料の一覧を示す。従来、合成燃料は合成ガソリン、合成軽油といった輸送用が主な用途であったが、DMEは、民生用、輸送用のみならず、発電用まで幅広い利用が可能である。

DMEの火災は、天然ガスのように可視青炎であり、ガス燃料としての燃焼特性がメタンに近いので、天然ガス用のコンロがそのまま利用できる。熱効率、排気ガス特性も同程度であり、アルデヒドは生成しない。すでに、中国で一部、肥料用アンモニア合成の副産物メタノールから製造したDMEがLPG代替燃料として流通している⁸⁾。

また、DMEのセタン価^{*1}は、55～60と高く、ディーゼル燃料としての利用が可能であり、軽油に比べ排気ガスが格段にクリーンになるとの報告がなされている⁹⁾。

NKKでは、4気筒、排気量3600ccのディーゼルエンジンによる燃焼テストと同一型式のエンジンを搭載したトラックの走行テストを行った。DMEを液体状態に保つには加圧タンクが必要であり、軽油に比べ粘度が低いので燃料供給系を一部改造したが、エンジン本体はそのまま使用した。PMはどのような運転条件においても全く発生せず、NO_xの発生も約25%低下した。燃料消費量は熱量換算で軽油と同等であったが、体積あたりの熱量が小さいので、同じ走行距離に対し、DMEは軽油の1.8倍の燃料タンク容量が必要である。トラックの発進、加速、停止等の走行性能は軽油運転と差は感じられず、より静粛であった¹⁰⁾。

ディーゼルエンジンにおけるDMEの燃焼特性、燃費、排気ガス特性は明らかになっているが、安全性、耐久性については噴射系の開発が必要とされている。日本においては、自動車メーカー数社が日本政府の補助を得てDMEエンジンの開発を進めている。IEA(International Energy Agency)の代替燃料自動車のアネックスにおいては、国際的にDMEの燃料規格、安全基準、環境評価が検討されている¹¹⁾。

発電用のガスタービン燃料としての利用も試験されてお

り、インドでは中東で天然ガスから製造したDMEを発電用に導入する経済性調査が行われている¹²⁾。将来的には、燃料電池自動車の燃料としても期待されている。

3 DME合成技術

3.1 DME合成反応の特徴

DME合成に関する反応式を以下に示す。



DMEの合成ガス(H₂、CO)からの合成反応(1)は、メタノール合成反応(3)、脱水反応(4)、COがH₂Oと反応してH₂を生じるシフト反応(5)の3段階のステップからなっている。シフト反応が遅い場合は、(3)と(4)の反応の組合せの(2)式で反応が進行すると考えられる。総括の反応は発熱反応で、メタノール合成段階の反応熱が大きい。

図1に、2種のDME合成反応式(1)、(2)とメタノール合成反応(3)の(H₂+CO)平衡転化率が合成ガス中の水素と一酸化炭素の比(H₂/CO)によりどのように変化するかを示す。これら3種の反応式に共通に、合成ガスの組成が反応の量論比H₂/CO=1(反応式(1))、H₂/CO=2(反応式(2)、(3))に一致した場合、平衡転化率が最大となっている。反応式(1)によるDME合成の平衡転化率の最大値は、反応式(2)、(3)の場合より高く、反応式(1)を実現することが有利であることが分かる。

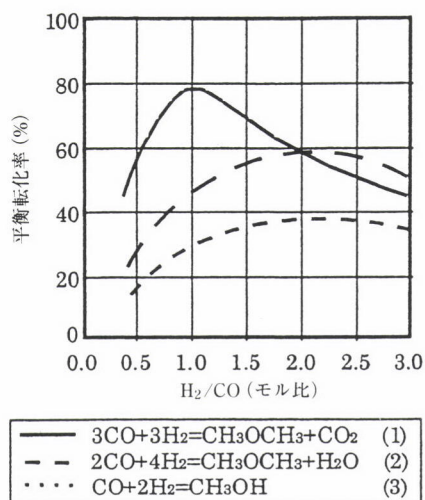


図1 DME合成及びメタノール合成の平衡転化率

*1 ディーゼル燃料の自己着火性指数

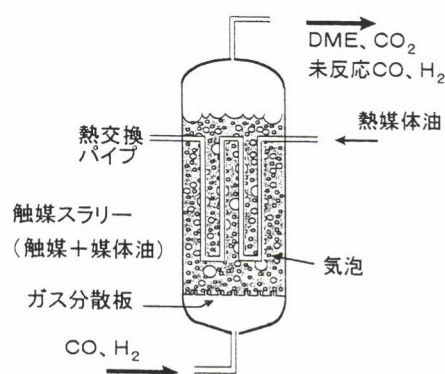


図2 DME合成スラリー床反応器の模式図

3.2 反応装置形式の選択

一般に触媒反応の装置形式として、固定床による気固接触反応が選ばれることが多いが、DMEの合成反応は発熱反応熱が大きいため、反応熱の除去と温度制御を慎重に行わないと温度が過度に上昇し、反応平衡上不利になるだけでなく、触媒が活性を失う危険がある。

スラリー床は、図2に示すように、微粉の触媒が媒体油に懸濁しているスラリーの中を、反応ガスが気泡となって上昇する間に反応する装置形式である。反応熱は速やかに熱容量の大きい媒体油に吸収され、媒体油の熱伝導率も大きいので反応器内の温度分布が平滑化され、温度制御が容易であり、装置構造も簡単になる。触媒の形状や強度面からも、スラリー床は固定床より制約が少ない。触媒の性能が劣化してきた場合、スラリー床では運転中にスラリーポンプによる触媒交換が可能である。

3.3 DME直接合成プロセス開発の経緯

合成ガスからのDME合成の研究が行われるようになったのは、第二次石油危機の後、1980年前後からで、ガソリン合成の中間ステップとしてであり、いずれも、メタノール合成触媒と脱水触媒を混合した固定床を用いていた。わが国においても、新燃料開発技術研究組合の研究テーマの一つとして研究が行われたが、高温部生成による触媒の劣化が問題として指摘された¹³⁾。

現在、ベンチスケール以上の規模で開発が行われているのは、表3に示す三社のプロセスである。ハルダー・トプソ社¹⁾では、固定床を多段、多塔に分割して反応熱の除去を行い温度制御を容易にしているが装置として複雑なものになっている。エアプロダクツ・アンド・ケミカル社²⁾では、スラリー床メタノール合成の応用として研究を行っている。一旦、1991年にメタノール合成用パイロットプラントでDME製造試験を行ったが、触媒の劣化が甚だしく基礎研

表3 DME直接合成技術開発の比較

開発者	NKK	Air products & Chemicals	Haldor Topsoe
対象原料ガス	石炭ガス、天然ガス	石炭ガス	天然ガス
原料ガス組成(H ₂ /CO)	1	0.7	2
反応器タイプ	スラリー床反応器	スラリー床反応器	固定床反応器
反応条件			
温度(℃)	250-280	250-280	210-290
圧力(気圧)	30-70	50-100	70-80
反応式	反応式(1)	反応式(2)	反応式(2)
ワンパス反応率(%)	55-60	33	18
最終製品	DME: 99%	DME+メタノール (DME: 30-80%)	DME+メタノール (DME: 60-70%)
開発状況	1989～: 1kg/dベンチ 1995～: 50kg/d 小型ベンチ 1997～: 5t/d 大型ベンチ	1986～: ベンチ 1991: 4t/dパイロット	1993～: 50kg/dベンチ

究に戻っている。

3.4 NKKプロセスの開発経緯

NKKが、液体燃料の開発を発想したのは1983年で、未だ原油価格が高く、ニュージーランドでモービル法によるガソリン合成プラントが稼動した時期であった。鉄鋼生産の伸びが望めない中で、製鉄所のガスを利用して、鉄と燃料の併産を意図したものである。製鉄所の高炉、コークス炉は一種の石炭ガス化炉と見ることができ、そのガスは製鉄所の中ですでにガス燃料として使われており、余剰は少ない。高炉ガスは燃料比を高くすることにより発生量を増やす余地はあるが、窒素が約半分有り、そのままでは合成効率が低くなる。ガス発生量の増加と窒素フリーの高炉ガスを目的に、空気の代わりに酸素を用いた高炉プロセスの開発を行った¹⁴⁾。試験高炉操業などによりその開発の目処がついてきたので、1989年に東京大学工学部藤元薫教授と共同でガソリン合成の基礎研究を開始した。

DMEをガソリンに転化する工程についてはモービル法が確立しているので、DME合成段階の効率向上を目的に、発熱反応に適したスラリー床において、高効率でDMEを合成する触媒の開発を行った。その後、原油価格は低下し、国内でガソリンを合成することの経済性はなくなったが、DMEがLPG代替燃料として利用可能であるとの情報から、DMEそのものを最終製品として製造する技術はクリーン燃料供給に役立つと考え、小型ベンチプラントによる合成プロセスの開発を行った³⁻⁴⁾。

その後、この基本技術をもとに、1997年度より5年間の計画で、通産省より補助金を受け、(財)石炭利用総合センター、太平洋炭礦、住友金属工業とDME製造量5t/日規模の試験プラントを用いる共同研究を開始している⁶⁾。

3.5 NKKプロセスの特徴と開発結果

NKKプロセスは、伝熱特性にすぐれ温度制御の容易なスラリー床を採用し、スラリー床において高活性の触媒を開

発し、反応式 (1) を実現していることが基本的特徴である。

3.5.1 基本技術の開発

スラリー床反応に適した触媒を開発するとともに、スラリー床反応器によるDME直接合成プロセスの各種設備・運転条件パラメータの反応率、選択率に及ぼす影響を、ピーカスケール実験(内容積100ccのオートクレープ)及び小型ベンチプラント(反応器は内径90mmφ、高さ2mのスラリー床、DMEの最大生成量50kg/日)を用いて実験的に検討した。基本となる反応条件(ガス組成、反応温度、圧力)、触媒活性についての実験結果をまとめると、以下のようになる。

(1) 最適合成ガス組成

合成ガスの H_2/CO 比を変えて実験した結果を図3に示す。転化率は $H_2/CO=1$ で最大となり、図1に示した平衡

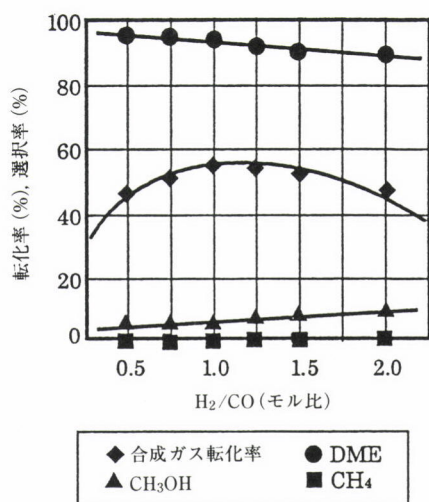


図3 DME合成反応の転化率と選択率に対する合成ガス組成の影響

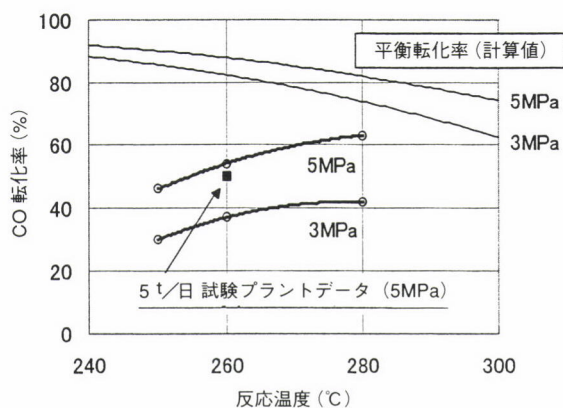


図4 DME合成転化率に対する温度、圧力の影響

計算値と対応している。DME選択率は90%を超えており、選択率の変化は少ない。

(2) 反応温度、圧力の影響

CO転化率の温度、圧力依存性を図4に示す。反応圧力が高いと平衡転化率が高くなることに対応し、実験結果の転化率も太線で示すように高くなる。転化率は温度上昇と共に速度論的に高くなるが、平衡制約により頭打ちとなる。温度260°C、圧力5MPaで50%を超えるCO転化率が得られている。

(3) 触媒活性の変化

触媒活性の経時変化については、1000hの連続実験を行ったが、CO転化率の低下率は初期値に対し10%以下であり、生成物の選択率はほとんど一定であった。この活性低下の度合いは、従来からのメタノール合成触媒の活性低下と同等である¹⁾。

3.5.2 5t/日試験プラント運転研究による実用化開発

DME合成技術の実用化開発のポイントは、①高反応率、高選択率DME合成プロセスの確立、②スラリー床反応器内部温度制御方法の確立と安定運転の実現、③スケールアップ技術の確立、④トータルシステム予測・評価、の4点である。

これらの目標を達成するために、1997年度よりの約2年間で、5t/日試験プラントの設計・製作・設置工事などを行い、1999年8月に太平洋炭礦釧路鉱業所内に完成した。

プラントの基本プロセスフローを図5に示す。合成ガスは、太平洋炭礦の炭鉱ガス(メタン40%、空気60%)の酸素による部分燃焼により製造する^{*2}。炭鉱ガスのみでは合成ガス中の窒素濃度が高くなり、合成ガス組成が制約されるので、原料としてプロパンを併用する。ガス製造設備に添加する水蒸気、 CO_2 の量により、発生するガスの H_2/CO を調節することができる。

合成ガスは冷却後、コンプレッサーにより昇圧され、脱炭酸の後、DME合成スラリー床反応器(内径約55cm、高さ約15m)に導入される。反応生成物のDMEと CO_2 、未反応ガスは気液分離器で冷却分離される。分離された未反応ガスはリサイクルコンプレッサーにより再び反応に供される。DME中に含まれる CO_2 、メタノール、水は蒸留分離され、製品DMEはタンク(容量10t)に貯蔵される。分離された CO_2 は、合成ガス原料としてガス製造設備にリサイクルされる。

1999年9月に合成ガス製造試験、10月、11月に各1回、約3週間のDME合成試験を行った。プロパンガス100%か

*2 炭鉱ガス中の酸素だけでは不十分なので、炭鉱ガスに純酸素を加えて改質している。

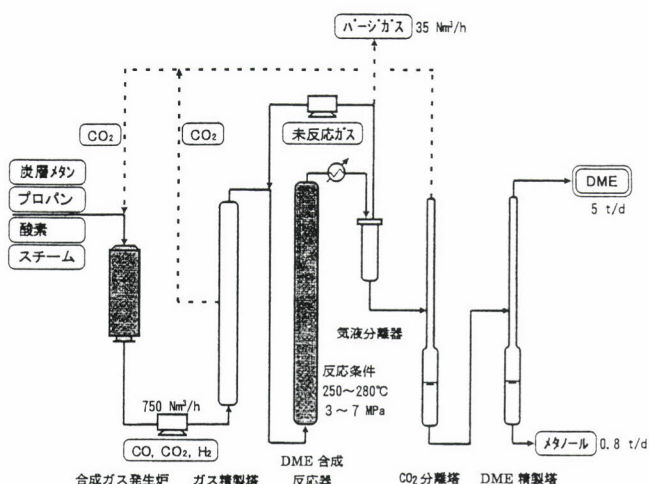


図5 5t/日DME合成試験プラントのプロセスフロー

ら炭鉱ガス100%（合成ガス中窒素濃度40%）まで原料を変更して合成試験を行い、DME約4t／日の製造に成功した。合成ガス製造、DME合成など試験プラントの運転状況は非常に安定していた。製品DMEの純度は99%以上にすることができた。製品DMEはディーゼルエンジン燃焼テストなどに利用している。

2000年度には、6月、7月に約3週間の試験を各1回、9月、10月には本技術を確認するために、約2ヶ月間の長期連続運転を計画している。最終2001年度には実用規模トータルシステムの評価を行う予定である。現在の日本および世界で行われているDME直接合成プロセス開発において、最も実用化に近い段階にあると言える。

4 DMEエネルギーフローシステム

エネルギー資源国において産出される石炭などの一次エネルギーを、そのまま輸送する代わりに、図6に示すように、クリーンで輸送しやすいDMEに転換し、タンカーにより日本のような消費国に輸送して、利用する新しいエネルギーフローシステムが考えられる。DMEは、LNGよりも貯蔵、輸送が格段に容易であり、受け入れ基地の建設コスト

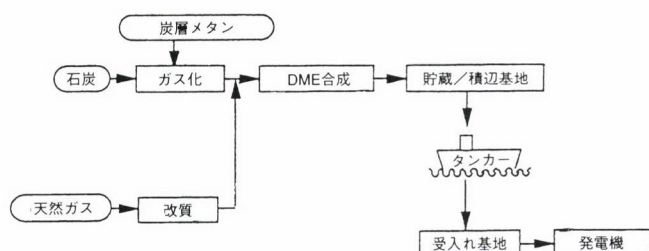


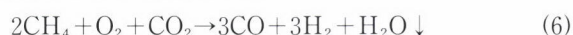
図6 DMEエネルギーフローシステムのコンセプト

も格段に低い。

4.1 DME製造原料と合成ガス製造

DMEは合成ガスを経て製造されるので、多様な原料から製造可能である。現在利用されている石炭、天然ガスも原料となるが、輸送が技術的あるいは経済的に難しいため未利用のまま残されている低品位炭、炭層メタン、中小ガス田の天然ガス等の資源も産地でDMEに転換することにより有効利用が可能になろう。将来的には、バイオマス、太陽光発電により生成した水素などの再生可能エネルギーを利用しに便利なDMEに転換することも考えられる。

石炭を原料とした場合、石炭ガス化により得られる合成ガス中の H_2/CO 比は、0.5~1.0なので、反応式(1) ($H_2/CO = 1$)を利用することは、反応式(2) ($H_2/CO = 2$)の場合に比べ、ガス組成の調整幅が少ないので設備、運転コストが有利である。また、天然ガス、炭層メタンを原料とする場合は、DME合成の副産物の CO_2 をメタン改質装置にリサイクルすることにより、次の反応で、 $H_2/CO = 1$ の合成ガスを得ることが可能である。



4.2 DME製造の経済性

DME製造の経済性検討例として、石炭を原料とした場合を紹介する¹⁵⁾。

4.2.1 石炭ベースのDME製造プロセスフロー

石炭からのDME製造プロセスフローを図7に示す。石炭は酸素、水蒸気により高温でガス化される。合成ガスは冷却され、シフト反応により、 $H_2/CO = 1$ の合成ガスとなる。

合成ガス中の硫黄化合物、CO₂を除去した後、合成ガスはスラリー床反応器でDMEに転換される。副産物のCO₂、メタノール、水はDME精製工程で分離される。メタノールは反応器にリサイクルされ、DMEに転換される。

石炭の消費原単位は、ドライベースで1.50t/t-DMEである。石炭からDMEへの冷ガス効率は、64.3%である。内訳は、石炭から合成ガス($H_2/CO = 1$)が80.8%、合成ガス

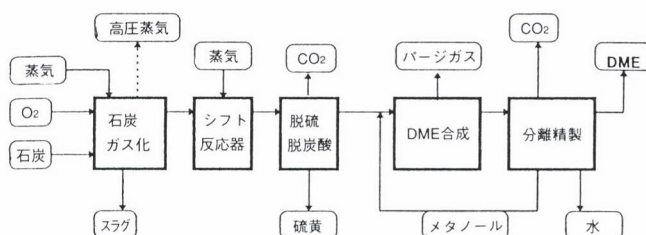


図7 石炭を原料としたDME製造プラントのブロックフロー

からDMEが79.6%である。

石炭から製造されたDMEのCO₂排出原単位は、製造段階16.3g-C/MJ、燃焼段階18.1g-C/MJ、合計34.4g-C/MJである。採炭中に発生し大気中に放散されている炭層メタンを原料として利用すると、メタンの温室効果はCO₂の21倍と大きいので、その削減効果を考慮すると、総括のCO₂排出量はかなり低減する。

4.2.2 経済性検討の例

海外の炭鉱山元において製造し日本へ輸送する場合のDMEのCIF(日本受け取り)価格について検討した。現在輸入されているLPG、発電用燃料、輸送用燃料との価格対比から、DMEの日本市場への導入の限界価格は、CIF価格で2.5円/Mcalとまとめられる。

製造プラント規模の効果について試算した例を、図8に示す。0.2円/Mcalの原料石炭価格で、輸送距離4000kmの場合、2500t/日(83万t/年)の規模で経済性が出てくる。

製造プラント規模が10,000t/日(3.3百万t/年)と大きい場合は、石炭価格が0.4円/Mcalまで、DMEの日本着CIF価格は2.1円/Mcal以下である。

5 まとめ

DMEは、石炭、炭層メタン、天然ガス等、多様な原料から製造可能で、輸送の利便性に優れたクリーン燃料である。民生用、輸送用、発電用の幅広い消費分野における利用が期待される。

現在開発中のNKKプロセスによると、DMEを高効率、安価に大量生産することが可能である。今後、5t/日試験プラントの運転・解析、スケールアップ検討、トータルシステム評価を行い実用化技術として完成させる予定である。

DMEをエネルギー媒体としたエネルギーフローシステ

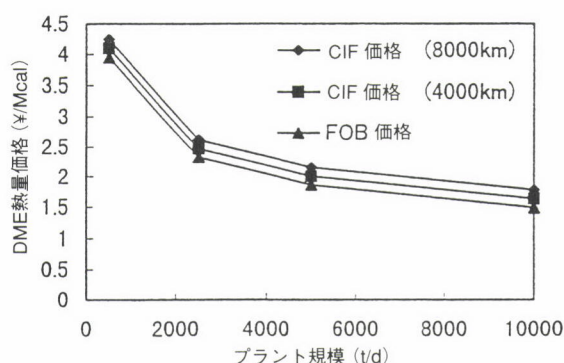


図8 石炭を原料として製造したDMEの価格に対するプラント規模の効果(石炭熱量価格:0.2円/Mcal)

ムが構築されると、アジア地域における低品位炭、中小ガス田の天然ガス、油田の随伴ガスなど未利用資源の活用とクリーン燃料供給に資すると考えられる。インフラの整備がこれからであり、民生用のクリーン燃料が不足している中国、インドなどでは、民生用LPG代替として、次に輸送用燃料としての利用が期待されている。我が国においては、規模の経済性が期待できる発電用に導入されれば、輸送用にも安価な燃料として利用が可能になろう。

参考文献

- 1) J. B. Hansen, B. Voss, F. Joensen and I. D. Sigurdardottir: SAE950063(1995)
- 2) Air products and Chemicals: DOE/PC/90018-T7(June, 1993)
- 3) 大野陽太郎: 季報エネルギー総合工学, 20(1997) 1, 45.
- 4) Y. Ohno, T. Shikada, T. Ogawa, M. Ono and M. Mizuguchi: Preprints of Papers Presented at the 213th ACS National Meeting(San Francisco), Div. Of Fuel Chemistry, (1997), 705.
- 5) T. Ogawa, M. Ono, M. Mizuguchi, K. Tomura, T. Shikada, Y. Ohno and K. Fujimoto: Proceedings of the 14th Annual International Pittsburgh Coal Conference, (1997), 30-3004.
- 6) 上條綱雄, 大野陽太郎, 宮野 久, 矢尾 正: 第8回石炭利用技術会議講演集, (1998), 194.
- 7) L. J. Bohnen: SoapPerfumCosmet, 6 (1979), 300.
- 8) H. Daqing: Proc. ISAFXII, (1998)
- 9) T. Fleisch, C. McCarthy, A. Basu, C. Udovich, P. Charbonneau, W. Slodowske, SE. Mikkelsen and J. McCancless: SAE950061(1995)
- 10) 生澤勝美, 押田栄二, 林 宏優, 大野陽太郎: 自動車技術会秋季講演会前刷集, 86-98, (1998), 13.
- 11) DME Newsletter: TNO Road-Vehicles Research Institute, (1998)
- 12) Remote Gas Strategies, 11(1998) 8, 1.
- 13) 日本経済研究所: 新燃料油ビジョン検討基礎調査昭和62年度報告書, (1988)
- 14) 大野陽太郎, 堀田裕久, 松浦正博, 光藤浩之, 斎藤 汎: 鉄と鋼, 75(1989), 1278.
- 15) 大野陽太郎: 第3回石炭利用国際会議講演集(NEDO, CCUJ), (1999), 73.

(2000年6月8日受付)