

DME 合成技術と利用技術

Slurry Phase Synthesis of Dimethyl Ether and Its Utilization

大野陽太郎 環境ソリューションセンター 主席 工博
 井上 紀夫 環境ソリューションセンター 統括スタッフ
 小川 高志 エンジニアリング研究所 主任研究員
 小野 正巳 エンジニアリング研究所 主任研究員
 鹿田 勉 基盤技術研究所 物性解析研究部 主幹 工博
 林 宏優 基盤技術研究所 計測制御研究部 主任研究員

Yotaro Ohno, Norio Inoue,
 Takashi Ogawa, Masami Ono,
 Tsutomu Shikada and Hiromasa Hayashi

次世代のクリーン燃料として注目を集めているDMEを高効率で合成するためのプロセスの開発を目的として、5トン/日規模の大型ベンチプラントによる運転研究を実施した。その結果、プラントの運転状態は非常に安定しており、最長約2ヶ月の連続運転を達成した。また、DMEの利用技術開発の一環として実施した量産型家庭用ガスコンロによる燃焼試験や市販ディーゼルトラックによる走行試験では、DMEの代替燃料としての高いポテンシャルが確認された。

DME (Dimethyl ether) has attracted as a clean fuel in 21st century. NKK has been conducting its own DME synthesis research since 1989. Test operation of 5 tons-DME/day pilot plant has continued on stability over two month interval and led to the successful synthesis of DME from methane direct from coal layers. Through combustion tests of DME with a mass-produced type household cooking gas stove and driving tests with a diesel truck, it was confirmed that DME was high potential to be used an alternative fuel.

1. はじめに

ジメチルエーテル(Dimethyl ether:以下、DMEと略記する)はクリーンで取扱いの容易な新燃料として最近高い関心を集めている。当社では1989年から開始した新合成触媒の基礎研究開発を終了した後、1995年からはDME製造量50kg/日規模の小型連続装置(小型ベンチプラント)、1997年からは5トン/日規模の大型連続装置(大型ベンチプラント)を使用して高効率の新DME合成プロセスの開発を実施して来た¹⁾。

現在DMEは化粧品、塗料などのスプレー噴射剤として国内では年間約1万トン程度製造されている。このDMEはすべてメタノールを原料として、メタノール2分子から水1分子を取る脱水反応によって製造されている。当社で開発した新製造技術は、一酸化炭素(CO)と水素(H₂)のガス原料から一段の反応プロセスで高効率にDMEを製造する技術である。合成反応の原料ガス転換効率と製品DMEの反応選択率が非常に高いので、COとH₂からメタノールを製造するプロセスに比較しても、コンパクトで簡便な合成プロセスとなり得る。

1997年から開始した大型ベンチプラントは通商産業省(経済産業省)資源エネルギー庁のご支援をいただいた技術開発として、石炭利用総合センター(CCUJ)、太平洋炭礦(株)、住友金属工業(株)と共同で実施した。プラントは釧路市の太平洋炭礦(株)構内に設置し、1999年夏の竣工以後約1年

半運転研究を実施した。この間6回の連続試験運転を実施したが、プラント運転の状態は非常に安定したものであり、最長約2ヶ月の連続運転を達成するとともに合計約400トン近い高純度DMEを試験製造した。

2. 燃料としてのDMEの特長

DMEはLPガスに類似した性質を持ち常温大気圧下ではガスの状態であるが、常温で約6気圧に加圧されるか、大気圧下で-25℃に冷却されると無色透明な液体となる¹⁾。したがって、LPガスと同様に低圧で液体として輸送貯蔵が可能である。また、DMEは硫黄あるいは窒素化合物を全く含有しないクリーンな燃料であり、人体に対して非常に低毒性であるとともに金属を腐食しないという特長を持つ。メタン(天然ガス)あるいはメタノールに対してはそれぞれ65%、40%程高いカロリー(発熱量)を持つ。化学構造の違いからLPガスに比較するとそのカロリーは約65%程度と低いが、DMEの方が液密度が大きい同サイズのタンクにLPガスの約90%のカロリーを貯蔵することができる。またディーゼル燃料として利用した場合、セタン価が高く、酸素を含有し、化学構造として炭素同志の結合を持たないので、全く黒煙を発生しない燃料となる。この点もDMEがクリーン燃料として着目されている理由の一つである。

DMEはLPガス同様に一般家庭での利用から、ディーゼル燃料あるいは高効率発電(ガスタービン発電)燃料など

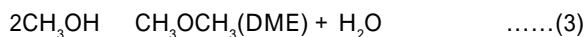
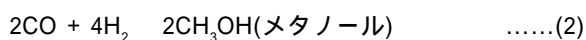
非常に幅広い用途を持つ、貯蔵・運搬の容易なクリーン燃料である。

3. DME 直接合成技術の特長

開発されたDME直接合成技術は、COとH₂ガスからDMEを下記(1)の化学反応式に従って一段の反応ステップで合成するものである。



この(1)の反応式はDME直接合成反応を総括したもので、反応器の中では次の(2)、(3)、(4)の3つの化学反応が同時に進行している。



反応(2)でCO、H₂から合成されたメタノール2分子が反応(3)によって脱水反応を受け、DMEが生成する。そして反応(4)では反応(3)で生成した水から水素が再生される。

この直接合成反応のポイントの一つは、最後に再生された水素が最初のステップである反応(2)の原料となる点である。その結果、この3つの反応では各ステップで生成する反応(副)生成物が順次消費される反応サイクルを形成することとなる。反応(副)中間生成物が反応の各ステップで滞留して反応の進行を妨げることが少ないために、総括反応式(1)は非常に高い反応転化率を持つこととなる。(1)の反応は圧力が高いほど有利な反応であるが、反応条件として圧力は3～7 MPa程度、温度は250～280程度である(基準の反応条件としては圧力5 MPa、温度260)。

反応式(1)は、DME生産量1モル当たり58.8 kcal (DME 1 kg当たり約1280 kcal)の反応熱を出す強い発熱反応である。DME直接合成反応を安定して制御するためには、この反応熱を効率良く除去して反応器の温度を安定に制御することが重要となる。そこで当社では、混合特性に優れ反応温度制御の容易な高圧DMEスラリー床反応器を開発した。このスラリー床反応器内部には、高い沸点を持つ溶媒(反応媒体油)の中に微粉末の開発触媒が懸濁されており、反応原料ガス自身によってスラリーは強力に攪拌されている。そのため、反応器内部の流動状態あるいは温度分布はほとんど均一となり、強い発熱を伴うDME直接合成反応を容易に制御することが可能となった。

開発されたDME直接合成反応技術の特長は、独自の高性能の新触媒と、この触媒性能を最大に発揮させ反応を制御するDMEスラリー床反応器技術である。

4. 5トン/日大型ベンチプラントによる開発技術の実証

4.1 プロセスフロー

Photo 1に示したものが大型ベンチプラントの外観である。また、このプラントのプロセスフローをFig.1に示す。



Photo 1 5 ton/day DME test plant

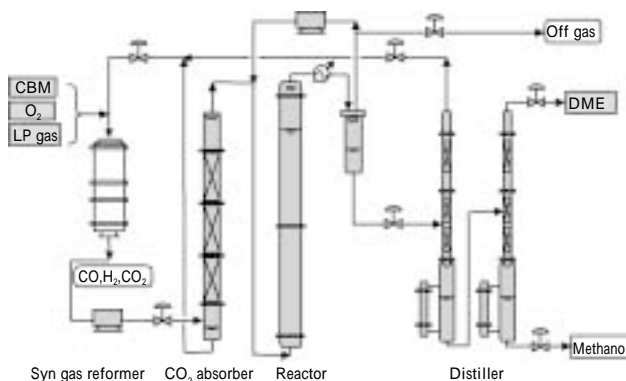


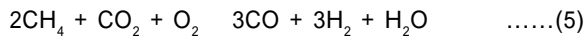
Fig.1 The process flow diagram of 5 ton/day plant

このプラントは、炭層メタンの改質ガスあるいは石炭ガス化の模擬ガス(本プラントではLPガスから製造)を原料として、スラリー床反応器の一段の反応操作で効率良くDMEを製造することを目的としている。

プロセスを構成する主たるユニットは(1)炭層メタン(あるいはLPガス)からCO、水素ガスを製造するリフォーマーを有する合成ガス製造系、(2)DMEを直接合成する反応系、(3)製品DME精製および副生CO₂分離回収のための蒸留系、および(4)製品貯槽とユーティリティ設備一式である。各ユニットは管理室に設置されたコンピュータにより集中制御される。

リフォーマーとしては純酸素による部分燃焼で、原料(炭層メタン、LPガス)からCO、H₂ガス組成比1:1(H₂/CO=1)の合成ガスを製造するオートサーマルリフォーマーを採用している。リフォーマーで発生するCO₂とDME直接合成で副生するCO₂は個別に分離されて、合成ガスの製造原料の一部としてリフォーマーにリサイクルされる。リフォーミング反応、DME直接合成反応が100%の効率で進行するならば、天然ガス(メタン)からは理想的には次のような合成プロセス(反応式(7))を組むことが可能である。

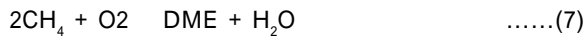
リフォーマー



DME 合成



プロセス全体



4.2 運転研究実施概要

大型ベンチプラントの運転研究は、大型プラント長時間安定運転による高性能 DME 新合成プロセス技術の確立、プロセススケールアップ詳細データの取得、DME の大量製造などを目的として 1999 年 9 月～2000 年 12 月まで実施された。この間連続プラント運転を計 6 回 (Run. 100～600) 実施した。これらの運転時期、運転時間などをまとめて Table 1 に示す。

Table 1 Over-view of the continuous plant operation hours

Run.	Test period	Plant operation [h]	Syn-gas production [h]	DME production [h]
100	1999/Sep.9 - Sep.23	270	207	-
200	Oct.9 - Nov.2	466	460	408
300	Nov.11 - Dec.2	492	488	457
400	2000/Jun.12 - Jul.9	700	652	464
500	Jul.18 - Aug.6	495	484	458
600	Sep.18 - Dec.6	1870	1780	1650
	Sum.	4293	4071	3437

Run. 100 では合成ガス製造系の試験のみを実施し、反応・蒸留系は試運転のみで DME の製造は行っていない。Run. 200 に初めての DME 製造、プラント全系運転を開始し、その後の Run で各種試験を実施した。最後の Run. 600 において 2ヶ月を超えるプラント長期安定運転を達成した。Run. 200～600 の間に製造した DME の総量は約 400 トン近くに達した。

4.3 運転研究成果

4.3.1 成果の概要

Run. 200以降プラント全系の安定運転を行い、データ解析のために詳細なプロセス物質収支のデータを取得したが、主たる運転研究成果としては

- (1) DME直接合成反応において、原料合成ガスの反応器ワンバス当たり(ワンスルー)の反応転化率 50%以上、反応生成物中の DME 製品選択率 90%以上の目標値達成
- (2) 原料合成ガスの総合反応転化率 95%以上の達成
- (3) 製品 DME の純度 99.5%以上の目標値達成
- (4) 100%炭層メタンからの DME 直接合成の成功(世界初)
- (5) DME 製造量最大 5.7 トン/日の達成(プラント設計値 5 トン/日)
- (6) 反応系 1650 時間(プラント 1870 時間)となる 2ヶ月以上のプラント安定運転の実施

(7) DMEスラリー床反応器のスケールアップデータの取得などである。

4.3.2 プラントの物質収支と製品選択率

代表的なプラントの物質収支データとして DME を 5.7 トン/日製造したときの使用原料、製品量を Table 2 に示す。LP ガスを原料、CO₂、スチームを副原料として純酸素による部分酸化で H₂ / CO = 1 の合成ガスを製造し、その合成ガスから約 5.7 トン/日の DME と 0.6 トン/日のメタノールを製造した。Table 2 中の CO、H₂ はオフガスとして反応系からパージしたガス中に含まれた未反応合成ガスである。このときの総合 CO 転化率は 94%であった。

Table 2 The mass-balance in the LP gas plant operation

Rawmaterial	Flow rate [Nm ³ /h]	Product	Flow rate [kg/h]	Production [t/d]
LP gas	124.1	DME	238.2	5.72
CO ₂	66.8	MeOH	26.3	0.63
Steam	241.9	water	3.7	0.09
O ₂	85.9	CO ₂	111.4	
		CO	22.9	
		H ₂	15.9	
		Total CO conversion		94.0 [%]

原料 LP ガスの主成分であるプロパン(C₃H₈)はメタン(CH₄)に比較して、炭素原子に対する水素原子数比が小さいため、DME 合成で副生する CO₂ 全量をリフォーマーで CO に最転換することはできないが、それでも 111 Nm³/h 発生した CO₂ の約 60% を合成ガス製造副原料として再利用している。

Table 3 に製品の選択率を示す。開発された DME 直接合成法の特長は合成ガスのワンスルー反応率が非常に高いことであるが、同時に DME 製品選択率も 90% 以上と高い。CO₂、メタノール以外には、極微量のメタンガスが生成するほかには副生物はない。重質油分などの副生もなく、また微量毒性物のようなものの副生も全くない。このことは複雑な生成物分離・精製を行う必要がなく、合成プロセスが単純となることを意味し、ひいてはプラント設備費、運転費の低減につながる。

副生する CO₂ は天然ガス(メタン)原料のときはリフォーマーで循環利用される。またメタノールは有価物として製品ともなるが、DME 合成反応の中間性生物であるので反応器にリサイクルして最終的に DME まで転換することも

Table 3 Selectivity of the products (Once-through basis)

Rawmaterial	Selectivity [C-mol%]			DME product selectivity [C-mol%]
	DME	CO ₂	MeOH	
LPG100%	64.7	33.8	1.6	97.6
CBM85% +LPG15%	64.8	32.4	2.8	95.8
CBM100%	63.4	30.9	5.7	91.8

(CBM = Coal bed methane)

可能である。なお、Table 3中のDME製品選択率とはCO₂を除いたDMEとメタノール中のDMEとしての炭素選択率を示している。

4.3.3 合成ガス総合転化率

DME合成原料ガスは反応器ワンスルー当たり40～50%程度反応転化する(ワンスルー反応率は運転条件により幅を持つ)。反応器から流出する未反応の原料ガスは、プロセスフロー図に示すように、リサイクルコンプレッサーを経由して再度反応器に循環される。この未反応ガスの循環量は、反応プロセスの転換効率、コンプレッサーなどの設備規模またそれらの運転費などに影響し最終的には製品製造原価を左右する大きな要素の一つとなる。

DME直接合成はメタノール合成などに比較しワンスルー転化率が非常に大きいため、この未反応循環ガス量が少なく、設備もコンパクトなものとなる。Fig.2に反応系への送入合成ガス量(メイクアップガス量)に対する未反応循環ガス量の比率(リサイクル比)と、メイクアップされた合成ガス中のCO総合転化率の実験データを示す。Fig.2に示すように、リサイクル比が1.7程度で総合のCO転化率は95%以上に達している。この間ワンスルーCO転化率はほぼ一定な値を維持している。

メイクアップされる合成ガス量に対して、その倍程度の通過ガス量の循環ガス系を設計すれば、商業プロセスが成立することとなる。メタノール合成プロセスに比較すると、同じような反応条件でかなりコンパクトなプロセスとなりうる。

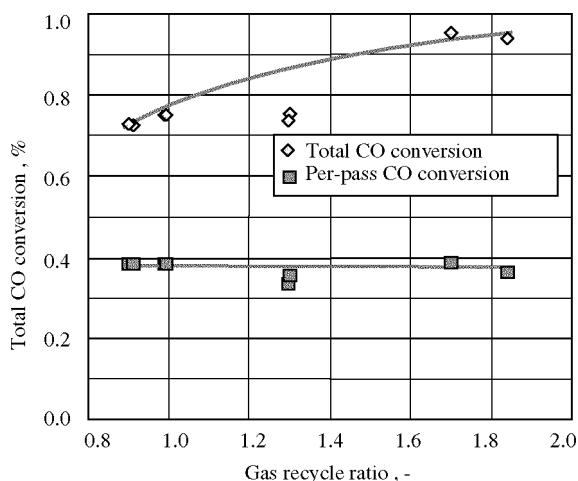


Fig.2 Total CO conversion as a function of recycle ratio

5. DME 利用技術

5.1 LPG 代替としての利用

DMEはすでにスプレーの噴出剤として使用されているが、今後、発電用燃料、ディーゼル車用燃料、民生用燃料、化学原料、冷媒など多くの用途が期待される²⁻⁴⁾。ここではDMEを民生用のLPG代替燃料として使用する場合を想

定して、既存の量産型燃焼器具によるDMEの燃焼試験を実施し、燃焼特性および燃焼状態を把握することを目的とした。

DMEは、WI(ウォッペ指数：高位発熱量/(比重)^{1/2}で、ガス器具に対する入熱の指数として用いられる基礎的な値)が51.91 MJ/Nm³、MCP(ガスの燃焼速度を示す指数)が48～50である。DMEのWIは都市ガス13A、12Aに近いが、MCPはその範囲から外れている。ガスの区分としては、現在のガス種にない12C相当となる。

市販の家庭調理用コンロ(LPG仕様および都市ガス13A仕様)を使用して、DMEの燃焼試験を実施した。LPG仕様のコンロを用いたときのDMEの燃焼状態は、Photo 2(a)に示したように、明らかに燃焼不良の状態であった。また、空気量調節用のダンパー(通常は固定式)を80%程度塞いだ状態においても、燃焼状態は大きく改善されるには至らなかった。この原因は、LPG仕様のコンロではメインノズルの径が0.9 mmと小さいため、十分にDMEが供給されず、熱量不足の状態となったことに基づく。

都市ガス13A仕様のコンロを用いた場合のDMEの燃焼試験結果をPhoto 2(b)に示す。燃焼状態はほぼ良好であったが、13Aガスの燃焼状態に比較して炎が短くなりすぎる傾向にあった。空気量調節用ダンパー(可変式)の開度を



(a) LPG specification, damper opening: fixed



(b) 13A specification, damper opening: 8/10



(c) 13A specification, damper opening: 5/10

Photo 2 Combustibility of DME

8/10 から 5/10 に変更して、一次空気を減少させた結果、Photo 2(c)に示したように良好な燃焼状態が得られた。またガス圧力を 1.0 および 3.3 kPa に変更したが、燃焼状態に大きな差は認められなかった。

ガス燃焼器具の適合性に関する JIS 燃焼試験 (JIS S 2093) を実施した結果、無風状態試験および過大鍋使用状態試験のすべての項目に適合し、合格判定となった (Table 4)。また、ガス燃焼器具の使用性能に係わる JIS 熱効率試験 (JIS S 2093) を実施した結果、DME の熱効率は 47.9% であり、都市ガス 13A のそれに比べ 2% 程度劣ることがわかった。ただし、JIS 規格では熱効率を 40% 以上と定めているので、これには十分適合する結果が得られた。

Table 4 Test results of DME combustibility

Item	JIS standard	Result	
Ignition	No explosive ignition	None	
Flame stability	Steady flame	Passed the standard	
Back fire	No back fire	None	
Test under windless condition	Combustion noise	60 dB or less	Within the standard
	Fire extinguish	No explosive noise	Within the standard
	CO concentration	0.14% or less	0.05%
	Soot emission	No emission of soot	Within the standard
Oversized pot test	Steady flame / no odor	Passed the standard	
Total evaluation		Passed the standard	

Conditions: Japanese municipal gas 13A specifications. damper opening 5/10

5.2 ディーゼル燃料代替としての利用

DME は軽油と同等以上にセタン価が高いので、ディーゼル機関に適した燃料である。しかし、DME は沸点が低く、また、液体としての粘性も低いことから、ディーゼル機関に適用する場合は、燃料供給系の改造が必要となる。

当社においては、1997年より、ディーゼル機関のテストベンチにて、DME のディーゼル燃焼特性の把握と燃料供給系の検討を開始し、1998年、世界で初めて、小型トラックの実車走行に成功した⁴⁾。以下に、DME ディーゼル機関の改造内容とその燃焼特性について報告する。

低沸点で低粘性のDMEをディーゼル機関に用いる場合、エンジンの改造は必要としないが、軽油に比べて加圧した状態で燃料噴射ポンプに供給する必要がある。当初、加圧方法として、窒素ポンプを搭載し、そのガス圧を利用してしたが、供給装置が大きくなるという問題と、液体DMEに加圧用の窒素ガスが溶解するなどの問題があり、新たに、小型の燃料供給ポンプを開発した⁵⁾。DMEディーゼルトラックの試作車をPhoto 3に示す。燃料タンクはLPG用のものを流用している。

DME ディーゼル機関の燃焼特性は Fig.3 に示すように、軽油と同等の熱効率で、黒煙(すす)はまったく排出せず、NOx と騒音レベルも軽油に比べて大幅に低減できることを確認している。これは、DME が炭素結合のない含酸素燃料であることと、軽油に比べて着火性が良いためである。



Photo 3 DME diesel truck

また、すすを排出しないことから、排気ガス浄化装置として酸化触媒を装着することが可能で、CO、HC も大幅に低減することができる。

このように、DME はエンジンの改造をほとんど必要とせず、燃料供給装置を変更するのみで、容易にエネルギー効率の高いディーゼル機関に適用でき、排気ガス特性も軽油に比べてクリーンであることから、ディーゼル自動車の環境対策として極めて有効であり、DME ディーゼル自動車の普及を期待するものである

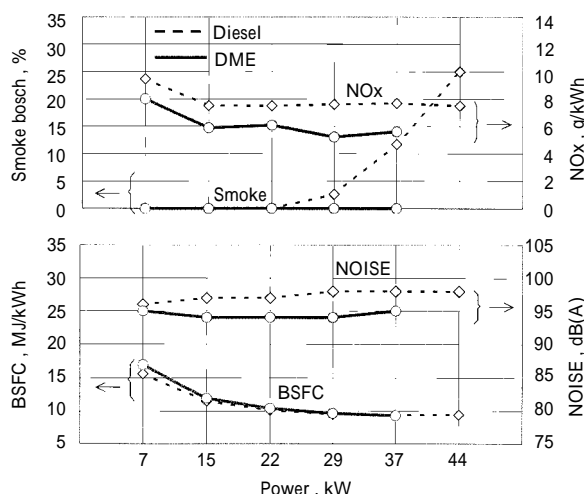


Fig.3 Comparison of performance for DME and diesel fuel (2000 rpm)

参考文献

- 1) 大野ほか. “ジメチルエーテル(DME)直接合成プロセス”. NKK 技報. No.163, pp. 25-29(1998).
- 2) Fleisch, T. et al. SAE Paper. 950061(1995).
- 3) Sorenson, S. C. et al. SAE Paper. 950064(1995).
- 4) 生澤ほか. 自動車技術会秋季講演発表会. 13(1998).
- 5) 自動車工学. 2001年7月号, pp. 60-73.

<問い合わせ先>

環境ソリューションセンター

Tel. 03 (3217) 3266 大野 陽太郎

Yotaro_Ohno@ntsgw.tokyo.nkk.co.jp

エンジニアリング研究所 燃焼システム研究部

Tel. 044 (322) 6241 小川 高志

Takashi_Ogawa@ntsgw.tokyo.nkk.co.jp