

DME (ジメチルエーテル) の新直接合成技術と利用技術

New Direct Synthesis Technology of DME (Dimethyl Ether) and Its Application Technology

大野陽太郎 OHNO Yotaro JFE ホールディングス DME プロジェクト 技術部長・工博
吉田 雅裕 YOSHIDA Masahiro JFE エンジニアリング エネルギーエンジニアリング事業部 グループマネージャー
鹿田 勉 SHIKADA Tsutomu JFE 技研 バイオ・触媒研究室長・工博
猪越 治 INOKOSHI Osamu (有)ディーエムイー開発 取締役 研究所長
小川 高志 OGAWA Takashi (有)ディーエムイー開発 研究部長
井上 紀夫 INOUE Norio (有)ディーエムイー開発 技術部長

要旨

DME (ジメチルエーテル, dimethyl ether) は、燃焼時に有害ガスや粒子状物質を排出しないクリーンなエネルギーである。JFE グループでは、DME の経済的な製造プロセスである直接合成法の開発を推進している。2003 年 11 月に 100 t/d の実証プラントが完成し、同年 12 月に開始した総合試運転 (Run 100)、2004 年 6 月に開始した Run 200 運転に成功した。これらの運転中、総合反応率 96% (目標 95%以上)、DME 選択率 93% (目標 90%以上)、DME 純度 99.6% (目標 99%以上) を達成した。さらに本稿では、DME の利用技術として、DME 排ガス脱硝システムを組み込んだ 1 250 kW 大型 DME ディーゼル発電装置の開発概要についても紹介する。

Abstract:

Dimethyl ether (DME) is a clean fuel that does not produce toxic gases or particulate matter (PM) at burning. JFE Group develops a direct synthesis process of DME which has advantages in economics. Construction of a demonstration plant with 100 t/d capacity was finished in Nov. 2003. The first demonstrating operation (Run 100) through Dec. 2003 to Jan. 2004 and the second operation (Run 200) through June 2004 to Aug. 2004 were completed successfully. The conversion of synthesis gas, the selectivity to DME and the purity of DME reached to 96% (Target: more than 95%), 93% (Target: more than 90%) and 99.6% (Target: more than 99%), respectively. As an application technology of DME, a DME diesel generation system is now under development. Its demonstration test facility has 1 250 kW capacity and a NO_x reduction system using DME as a reducing agent.

1. はじめに

21 世紀のアジア地域における中長期的なエネルギー消費量は、大幅に増加することが予測される。今後この地域の持続的な発展を実現するためには、エネルギー供給、エネルギー大量消費にともなう環境問題が大きな課題となる。ジメチルエーテル (dimethyl ether: DME) は天然ガスを含む多様な炭化水素源から合成が可能で、LPG (液化石油ガス) と同等に取扱いが容易で、かつ環境負荷の低い新燃料として期待されている。DME を大量、安価に製造、流通させることができれば、今後予測されるアジア地域のエネルギー需給問題とエネルギー消費拡大にともなう環境問題の解決に大きく寄与できると考えられる。

JFE グループは 1990 年代初頭から、DME の大量で安価な製造を実現すべく、DME 直接合成法の開発に取り組み、

触媒開発、50 kg/d ベンチプラント試験研究、5 t/d パイロットプラント試験研究と段階を踏み、2002 年からは 100 t/d 実証プラントでの実証試験を実施中である¹⁻⁴⁾。また DME の利用面での研究開発にも取り組み、1997 年には自社改造した市販小型ディーゼルトラックの DME 燃料による走行試験を重ね、DME のディーゼル燃料としての優位性を実証した^{3, 5)}。また 2002 年から大型 DME ディーゼル発電の実証試験に取り組んでいる。

2. DME とは

2.1 化学的性質と用途

DME は化学式 CH₃OCH₃ で示される最も単純なエーテルである。常温、常圧下において無色透明の気体で、沸点は常圧で -25.1°C、25°C における飽和水蒸気圧は 0.6 MPa であるため容易に液化でき、LPG と同等に取扱いが容易であ

る。現在日本で年間1万トン、世界では15万トンが生産され、その大部分がフロンに替わるスプレー噴射剤として化粧品、塗料その他の用途に消費されている。人体に対する毒性はメタノールより低くLPGと同等である。金属に対する腐食性はないが、ゴム類には膨潤するものがある。

2.2 DMEの燃料としての特性

DMEは含酸素化合物であるため燃焼性に優れ、化学構造の中に炭素同士の結合がないので燃焼過程で粒子状物質(particulate matter: PM)が発生しない。さらに、硫黄分を含まないため、SO_xの発生もない。また、セタン価が55～60と高いのでディーゼル用燃料として利用可能である。液体状態での重量当たりの発熱量(低位)は6900 kcal/kgとプロパン、メタンより低い、気体状態では14200 kcal/m³-nommとメタンよりも高い。DMEは、(1)液化が容易でありハンドリング性に優れるため民生用LPG代替燃料として、(2)PMを発生させずディーゼルエンジン駆動が可能であることから輸送用燃料として、(3)環境負荷の低い発電用燃料など、幅広い用途が考えられている。

3. DME直接合成法

3.1 DME直接合成法と従来法(間接合成法)

既存のDME製造法は、天然ガスなどを改質して得た合成ガスをメタノール合成技術によりメタノールに転換した後、これを脱水反応でDMEに転換する二段(間接)合成法である。直接合成法とは、合成ガスから直接DMEを合成するもので、DMEを大量安価に製造できる技術として、JFEグループ、Haldor Topsoe A/S⁽⁶⁻⁸⁾(デンマーク)、Air Products and Chemical, Inc.⁽⁹⁻¹¹⁾(アメリカ)などが研究開発を進めている。

3.2 JFEプロセスの特徴

JFEグループの開発したプロセス(以下、JFEプロセス)は完成度が高く、以下の各要素技術開発により構成される。

3.2.1 合成反応触媒の開発

JFEプロセスにおけるDME合成に関する反応式および反応熱量を下記に示す。

- | | |
|--|-------------------|
| (a) $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$ | 58.8 kcal/mol-DME |
| (b) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$ | 43.4 kcal/mol-DME |
| (c) $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | 5.6 kcal/mol-DME |
| (d) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ | 9.8 kcal/mol-DME |

反応式(a)は総括反応式であり、反応式(b)のメタノール合成反応、反応式(c)のメタノール脱水反応、反応式(d)のシフト反応の3つの素反応から成り立つ。

JFEグループの開発した合成触媒は、反応温度260°C、圧

力5 MPaの条件下で、反応式(b)～(d)の3つの素反応を促進し、総括反応式(a)に示されるようにCO、H₂のモル比率が1:1の合成ガスからDMEを高い転化率で合成する機能を持つ。

3.2.2 スラリー床反応器の適用と

最適反応熱制御技術の開発

DME合成反応は反応発熱量が大きく、反応熱の除去と反応温度制御を適切に行い、温度上昇による平衡転化率の低下と触媒失活を防止する必要がある。JFEプロセスでは、触媒が媒体油中に懸濁しているスラリー中で合成ガスと触媒を接触させて反応を促進するスラリー床反応器を適用している。媒体油の熱容量、熱伝導率はともに大きいので、反応熱は媒体油に吸収され、反応器内の温度の平滑化が容易である。100 t/d実証プラントでは反応器内に設置した熱交換器で発生される水蒸気圧を変更することにより、効率的な反応温度制御を行っている。スラリー床反応器では、必要な場合、運転中に触媒の交換も可能である。

3.2.3 JFEプロセスに適合した

合成ガスの生成技術の確立

天然ガスを改質して合成ガスを得る場合、酸素を用いるオートサーマルリフォーマー(ATR)を用いても、通常、生成する合成ガスのH₂/COのモル比率は1.8～2.8である。JFEプロセスでは、反応式(a)のDME合成の副生物の二酸化炭素をATRにリサイクルすることにより、JFEプロセス反応に最適なH₂/CO=1の合成ガスが得られる。



4. JFEプロセスの技術開発経緯

1990年代初頭、JFEグループ統合前の旧NKKが東京大学工学部合成化学科 藤元研究室(当時)の協力を得て、製鉄所余剰ガスの有効利用を企図し、DME直接合成触媒を開発したことが、本開発の端緒である。その後1994年より旧NKK研究所内に設置した50 kg/d小型ベンチプラントを用いた研究開発を進め、DME直接合成プロセスの基本技術を確立した。1997年から、5年間にわたり、(財)石炭利用総合センターの支援を受け、釧路太平洋炭礦(当時)の構内に5 t/dパイロットプラントを建設し、さらなる研究開発を継続し、合成ガス発生設備を含むJFEプロセスの要素技術全体が完成した。2002年からはJFEプロセスの商用化技術開発を目的とする100 t/d実証プラントプロジェクトが、資源エネルギー庁の補助事業として推進されている。

5. 100 t/d実証プラントプロジェクト

100 t/d実証プラントプロジェクトの実施母体として2001



Photo 1 Overview of DME 100 t/d plant

年12月に(有)ディーエムイー開発が旧NKK, 日本酸素(株), 豊田通商(株), (株)日立製作所, 丸紅(株), 出光興産(株), 国際石油開発(株), エルエヌジージャパン, トタルフィナエルフ, 石油資源開発(株)の10社により設立された。(有)ディーエムイー開発には, JFEグループからJFEプロセス開発経験者が多数参加し, プラント基本仕様の決定と設備設計・建設管理, 完成後の運転研究に従事している。2002年8月に(有)ディーエムイー開発からプラントの設計建設工事が, JFEエンジニアリングおよび日本酸素(株)に発注され, 同9月には北海道白糠町で建設工事が開始された。設備詳細設計施工は, JFEエンジニアリングが統括し, JFEグループの連携により推進され, 2003年11月末に15ヶ月の短納期をもって設備が竣工した。100 t/d実証プラントの全景をPhoto 1に示す。プラントの完成後, 同年12月から2004年1月にかけて総合試運転が実施された。2004年度から2006年度にかけて, 2~3ヶ月の連続運転を5回実施し, 技術の実証を行うとともに, 商用化プラントへのスケールアップ技術確立のための各種エンジニアリングデータの取得を行う予定である(Table 1)。

5.1 100 t/d 実証プラント設備概要

100 t/d 実証プラントの設備フローをFig. 1に示す。この実証プラントは天然ガスを原料とした, JFEプロセスの

Table 1 Master plan of test operation

Test number	Period	Duration (month)	Main objective
Run 100	Dec. 2003–Jan. 2004	1.5	Overall plant trial operation
Run 200	June 2004–July 2004	2	100% Load plant overall operation
Run 300	Sept. 2004–Dec. 2004	2.5	Engineering date for scale up
Run 400	June 2005–Sept. 2005	3	Continuous plant operation over 3 months
Run 500	Oct. 2005–Dec. 2005	2	Plant operation to verify scale up technology
Run 600	June 2006–Aug. 2006	2.5	Additional advanced engineering data

商用化実証試験の実施を目的に設計されている。原料天然ガスは北海道勇払ガス田からLNGとして供給を受ける。天然ガスは, 酸素, 水蒸気, および下工程からリサイクルされる二酸化炭素とともにATRで改質される。ATRは2.3 MPaの圧力で運転され, $H_2/CO = 1$ の合成ガスが生成される。合成ガスは廃熱回収ボイラーで急冷し, 反応圧力である5 MPaまで昇圧される。この後 CO_2 吸収塔で改質途中発生した二酸化炭素を除去し, DME合成反応器に供給される。DME合成反応器では触媒の作用により, DME, 二酸化炭素が生成される。未反応合成ガスは気液分離器で分離され, 反応器へリサイクルされる。液体成分は CO_2 ストリッパーに送られ, 反応中に発生した二酸化炭素が分離される。分離された二酸化炭素は副原料としてATRにリサイクルされる。二酸化炭素が分離された粗DMEはDME精製塔でメタノールを除去し, 製品DMEとして, DMEタンクに貯蔵される。メタノールはメタノール精製塔で水を分離した後, 反応器にリサイクルされDMEに転化される。

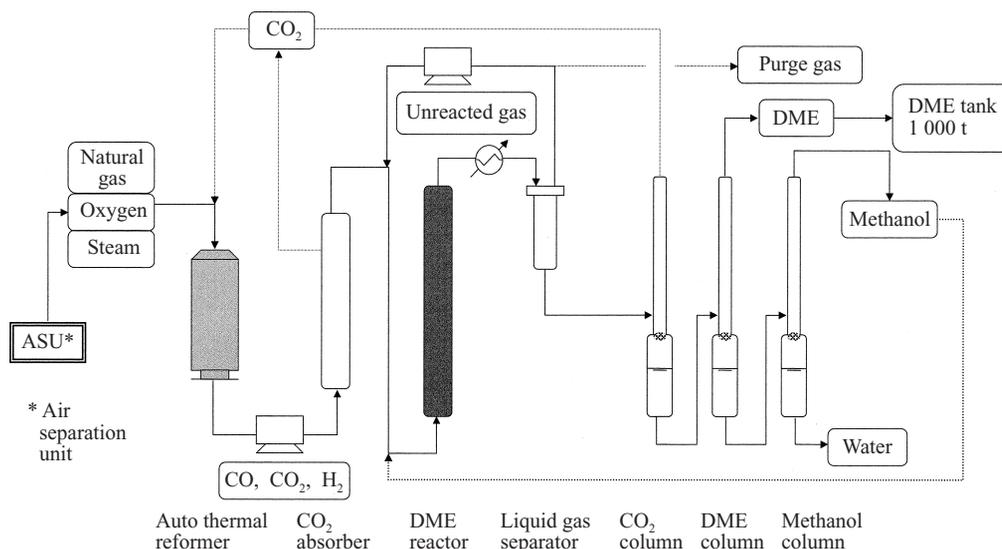


Fig. 1 Process flow diagram of 100 t/d DME synthesis plant

Table 2 Composition of product DME (mass%)

	DME	CO ₂	Methyl formate	Methanol
Tentative specification	≥99.0	≤0.1	≤0.01	≤0.1
Composition of product DME	99.6	N.D.	N.D.	0.06

5.2 総合試運転経過および結果

2003年12月10日からATR予熱を開始し、12月12日ATRの本運転を開始した。その後、CO₂吸収設備を運転し、二酸化炭素のATRへのリサイクルを開始した。さらに、合成ガスをDME合成反応器に導入、12月21日にDMEの生産に成功した。その後、諸調整作業を行いつつ、DME合成反応器へ導入するガス量を増加させ、12月31日に反応圧力5MPa、温度260°Cで100%負荷運転に到達した。2004年1月5日からは製造したDMEを有効利用するため天然ガス/DME混合原料運転に移行し、1月26まで運転を継続し、総合試運転を終了した。この46日間の総合試運転をとおして、全体的に安定した運転を実現し、目標の生産量100トン/日、DME純度99.6%を達成した。ATRでは、2.3MPaの加圧下で、副生した二酸化炭素を炭素源の一部としてリサイクルしつつ、H₂とCOのモル比率が1対1の合成ガスの製造に成功した。この時の残存メタン、すすの生成はともに微量であった。また、DME合成反応器では、水蒸気圧操作により安定した温度制御を実現し、反応器内の温度分布は極めて均一であった。総合反応率は93%(目標95%以上)、DME選択性は91%(目標90%)とほぼ目標値を達成した。なお、2004年6月から7月に実施したRun 200では、総合転化率96%を達成している。また、製品DMEの品質は、Table 2に示すように、日本DMEフォーラムにて検討中の生産者保証仕様(試案)を満足する製品組成であった。

5.3 今後の計画

総合試運転の良好な成果を踏まえ、所期の事業計画とお

り、JFEプロセスの商用化技術開発を推進する。2004年度は、9月上旬から二回目の試験運転(Run 300)を実施し、プラントスケールアップ検討に必要な諸データを取得する。

6. DME 大型ディーゼルエンジン発電システム

6.1 開発概要

DME燃料の実用化にとって、安価な大量製造法の開発とその利用技術の開発は、重要な車の両輪の関係にある。DMEの用途の中でも発電用燃料は、大量の需要創出が期待できることから特に有望であり、ガスタービンやディーゼルエンジンの燃料としての実用化開発が進められている。

ディーゼルエンジンは、ガスタービンやガスエンジンなど他の発電機関に比べて効率は優れているものの、重油や軽油などの従来のディーゼル燃料では排ガス中のPMやNO_x濃度が高いという欠点がある。特に東京、大阪などの都市部では独自の条例で排ガスNO_x濃度が厳しく規制されており、ディーゼルエンジンの導入は事実上不可能なのが現状である。しかしながら、DMEを燃料とすることによって、高い発電効率という利点を維持した上で、排ガス性状の大幅な改善が期待できる。

JFEエンジニアリングは、ダイハツディーゼル(株)、岩谷産業(株)と共同で、経済産業省より「DME燃料利用機器開発費補助事業」による助成を受け、2002年度より5ヶ年の計画でDME大型ディーゼル発電システムの開発を進めている。

Fig. 2とTable 3に開発の意義と性能目標を示す。

Table 3 Target of performance

Capacity	1 000 to 5 000 kW _e
Efficiency	Equivalent to existing diesel 42 to 45% low heat value
NO _x in exhaust gas	Less than 110 ppm at 13% O ₂

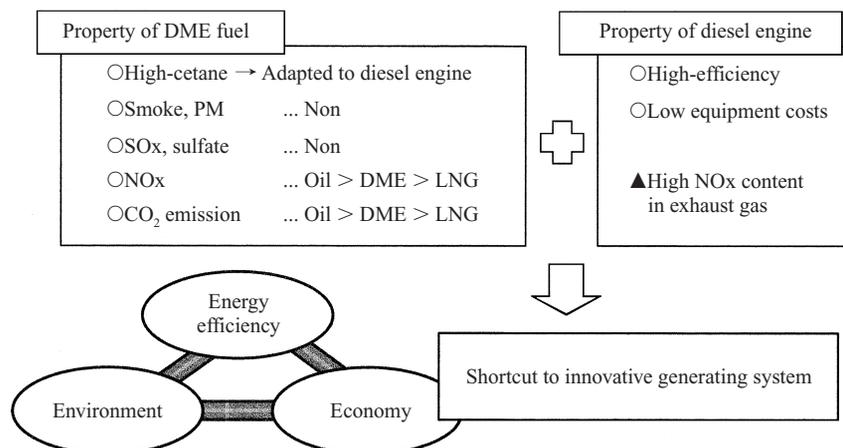


Fig. 2 Significance of DME diesel electric generation system

6.2 要素技術開発

6.2.1 エンジン内の燃料噴霧および燃焼解析

エンジンの燃焼基礎特性については、研究委託先である(独)産業技術総合研究所クリーン動力研究グループ(後藤新一グループ長)において、DME物性の推算、燃焼室内可視化解析および数値解析を実施している。

DMEの物理特性に起因するエンジン開発課題としては、次のような点があげられる。

- (1) 体積あたりの熱量が小さく、油系燃料の約2倍の噴射量が必要である。
- (2) 高圧縮性のため噴射遅れが起りやすい。
- (3) 沸点が低いので、噴霧が気化・拡散しやすく、燃焼室内での貫通力が弱い。

このようなDMEの燃料噴射系および燃焼系における特性を定量的に把握し、エンジン形状や燃料噴射制御の最適設計を図る必要がある。

Fig. 3 に実験装置の一例として、DME噴霧の可視化実験装置の概要を示す。

6.2.2 小型エンジン燃焼実験

JFEグループは、いち早く自動車用ディーゼルエンジンのDME適用技術開発に着手し、国内で最初にDME自動車の公道走行を実現させた実績を有している。**Photo 2**は、その開発のベースとなった小型エンジンテストベンチであり、現在は大型エンジン開発のための基礎実験に供してい

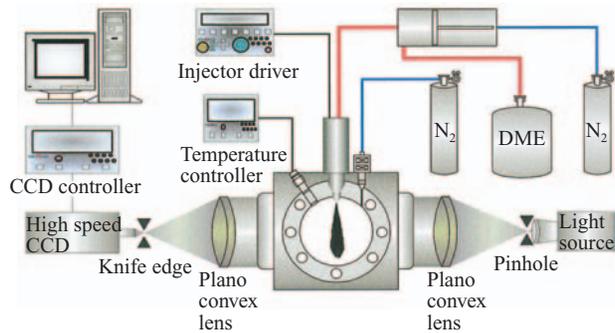


Fig. 3 Configuration of visualization apparatus for fuel injection behavior

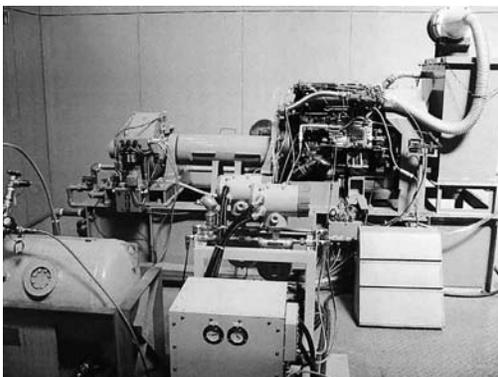


Photo 2 DME diesel engine test bench

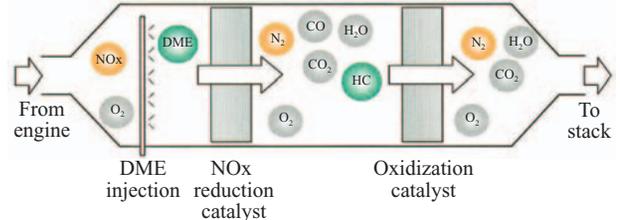


Fig. 4 Mechanism of DME-SCR (selective catalytic reduction)

る。実施中の主要な実験項目は以下のとおりである。

- (1) DMEエンジン燃焼特性に関する基礎データの収集
- (2) EGR（排ガス再循環）の予備試験
- (3) 脱硝触媒性能の実排ガスによる評価

6.2.3 DME選択還元脱硝による排ガス処理

エンジン本体での排ガス性状改善を目指すとともに、設備全体の排ガスNO_x低減を図るため、新しい脱硝システムの開発を行っている。従来の排ガス脱硝装置は、還元剤としてアンモニアや尿素が用いられるが、取扱いが面倒なこと、運転費が高いことなどから、分散発電設備などには適用しにくい面があった。ここでは、燃料であるDME自体を還元剤として利用する新しい選択還元脱硝システムの開発を行っている(**Fig. 4**)。

なお、触媒開発は、北見工業大学化学システム工学科多田旭男教授との共同研究として実施している。

6.3 実証発電設備

以上の各種要素実験成果を総合的に検証するため、JFEエンジニアリング鶴見事業所内に1250kW実証発電設備を設置した(**Photo 3, 4**)。エンジン開発は共同開発パートナーであるダイハツディーゼル(株)が担当し、既存油焚エンジンDKシリーズをDME用に改造したものである。設備全体の基本仕様を**Table 4**に示す。

Table 5に本開発のスケジュールを示す。世界初のメガワット級大型DMEディーゼルエンジンの実用化に向けて、2006年度まで各種の試験を実施していく予定である。

以上、本稿ではDMEディーゼルエンジン開発の概要について紹介したが、実証発電設備の運転結果を含め、技術的な詳細については別の機会に報告する予定である。

7. おわりに

DME（ジメチルエーテル）は、近い将来実用化が期待されている新しい燃料である。本稿では、DMEの物性および燃料としての特徴、製造技術として直接合成法（JFEプロセス）の特徴、100t/d実証プラントプロジェクトの概要とプラント総合試運転経過、および利用技術としてDME大型ディーゼルエンジン発電システムの開発概要と要素研究内容ならびに実証設備設置状況について述べた。JFEグループでは今後もDMEの早期の事業化に向けて、製造技

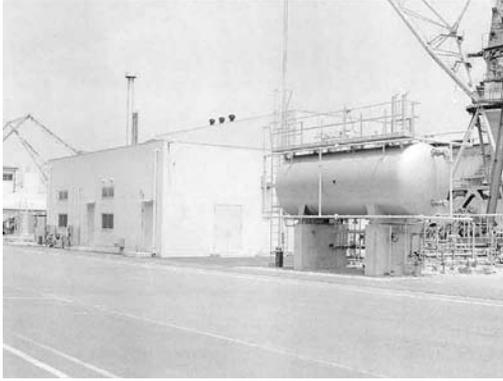


Photo 3 DME diesel demonstration test facility

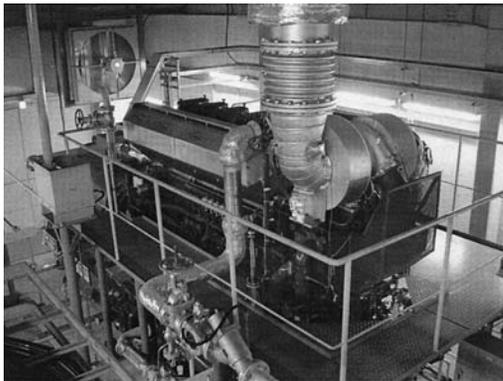


Photo 4 Outlook of DME diesel engine generator

Table 4 Basic specifications of DME diesel demonstration test facility

Category	Item	Data
Diesel engine	Manufacturer	Daihatsu Diesel Mfg. Co., Ltd.
	Number of cylinder	6
	Bore × Stroke (mm)	φ260 × 380
	Rotation speed (rpm)	750
	Shaft power (kW _m)	1 333
Generator	Type	Synchronous
	Voltage (V)	3 300
	Output power (kW _e)	1 250
DME storage	Type	Horizontal cylindrical
	Volume (m ³)	35 (20 t of DME)
DME supply	Feed pump	Centrifugal caned pump
	Booster pump	Reciprocating diaphragm
	Supply pressure (MPaG)	1.5
	Feed rate (m ³ /h)	0.6
Exhaust gas	DeNOx	DME-SCR
	Capacity (Nm ³ /h)	8 681 (Nominal)

術ならびに利用技術の研究開発を強力に推進していく所存である。

本研究開発に多大な御支援を賜っている資源エネルギー庁資源・燃料部石炭課ならびに石油流通課をはじめ、関係者各位に深甚の謝意を表すとともに、今後一層の御指導を

Table 5 Schedule of development of large scale DME diesel generation system

Fiscal year	2002	2003	2004	2005	2006	2007
		★Project start	★100 t/d Operation start			
(1) Basic research		Engine combustion study				
		Exhaust gas deNOx study				
(2) Demo plant construction		Basic design Work I	Detail design Work II	★Operation start (Aug)		
(3) Demo plant operation			Performance test		Duration test	

お願いする次第である。

参考文献

- 1) 大野陽太郎. 季報エネルギー総合工学. vol. 21, no. 19, 1997, p. 45-54.
- 2) 大野陽太郎ほか. NKK 技報. no. 163, 1998, p. 25-29.
- 3) 大野陽太郎ほか. NKK 技報. no. 174, 2001, p. 15.
- 4) 大野陽太郎. 化学経済. 2004, p. 89-93.
- 5) 生澤勝美ほか. 自動車技術会学術講演会前刷集. no. 86-98, 1998, p. 13-16.
- 6) Hansen, J. B. et al. SAE950063. 1995-02.
- 7) Haldor Topsoe. International Patent WO96/23755.
- 8) Tomani, D. et al. The 2nd Int. Oil, Gas & Petrochemical Cong. Tehran, 2000-05, p. 16-18.
- 9) Air Products and Chemicals. DOE/PC/90018-T7, 1998.
- 10) Bhatt, B. L. et al. Symp. on C1 Chemistry. 17th Annual Int. Pittsburgh Coal Conf. Pittsburgh, 2000.
- 11) Peng, X. US Patent 5753716. 1998.



大野陽太郎



吉田 雅裕



鹿田 勉



猪越 治



小川 高志



井上 紀夫