

環境に優しい 21 世紀の新エネルギー： ジメチルエーテル

神谷信行

横浜国立大学大学院工学研究院

240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Ecological new energy for the twenty first century: Dimethyl ether

Nobuyuki KAMIYA

Department of Energy and Safety Engineering, Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501

Dimethylether (DME) is the smallest one in the ether's group compounds. Being gaseous under the atmospheric condition, DME is easily liquefied under the mild compressed condition such as at 6 atm. DME is harmless for human beings and therefore it is widely used as a spraying media. DME is prepared by mainly two ways, i.e., direct and indirect methods. The former is synthesized from coal gas mixture and the latter is made by dehydration of methanol synthesized from coal gas mixture. Another epoch making way of preparation of DME comes from CO₂ and H₂.

DME is used in many fields, among which application to diesel fuel for trucks and cars and also for direct DME fuel cells are extremely important in the future. Since DME has much advantages, it would be the 21st century's clean energy.

Key words: dimethylether (DME), diesel fuel for cars, DME fuel cell, clean energy

1. 緒言

ジメチルエーテル (DME) の化学式は CH₃OCH₃ で、エーテルの中では一番小さな分子で、常温では気体である。このため試薬瓶に入れて購入することはできず、ほとんどの人は見たり、触れたりできない物質である。

DME はメタノールから合成されるにもかかわらず、メタノールの持つ毒性はほとんどなく、常温で気体であるものの、少し圧縮すれば液体になるため、フロンガスに代わる噴射剤の代替品として広く利用されている。

また、DME は環境にやさしい燃料として、最近にわかに注目されるようになり、平成 12 年には資源エネルギー庁に設置されたジメチルエーテル戦略研究会が DME 普及のための検討を行い、報告を行っている[1]。DME はメタノール経由の間接法と石

炭や天然ガスからの合成ガス経由による直接法で作ることができる。直接法は実証試験も始まって、実用化へ近づいている。一方、火力発電所から排出される CO₂ の利用法として H₂ との反応で DME を合成する方法も開発されている[2]。CO₂ をどのように回収するかはまだ研究段階で、さらに H₂ をどのように安く作るかなど技術的にもコスト面でも難しいところが多い。

2. DME の性状について

DME および関連した物質の化学的な特性を表 1 に示す。DME はその構造式が示す様に、水素を多く含んだ燃料で、沸点が -25°C 程度であるにもかかわらず、0.6MPa にすれば常温でも液体として取扱うことができる。図 1 には DME、プロパン、ブタンの蒸気圧曲線を示す[3]。DME は常温で 0.2MPa

以上となるため高圧ガス保安法が適用されている。

関連物質の燃焼エネルギーを比較すると、DMEはメタンやプロパンが部分酸化され、分子中に酸素を含んだ化合物と考えることができ、それだけDMEの燃焼熱は少ないが、爆発限界は広い。セタン

価は軽油とほぼ同じであり、プロパンやメタノールと異なりディーゼル燃料として適していることがわかる。ただし、重量当たりの発熱量は軽油に比べて30%も低いのでエンジンの出力はそれだけ低くなる。

表1. DME及びその他の燃料の物性値[3]

性質	DME	プロパン	メタン	メタノール	軽油
化学式	CH ₃ OCH ₃	C ₃ H ₈	CH ₄	CH ₃ OH	—
沸点(°C)	-25.0	-42	-161.5	64.6	180-370
液密度(gcm ⁻³)*	0.67	0.49	—	0.79	0.84
ガス比重(対空気比)	1.59	1.52	0.55	—	—
蒸気圧(MPa)**	0.62	0.94	24.9	—	—
自然発火温度(°C)	350	470	650	450	250
爆発限界(%)	3.4-27	2.1-9.5	5.0-15.0	5.5-36.0	0.6-6.5
セタン価	55-60	5	0	5	40-55
低位発熱量(kJNm ⁻³)	59,400	91,300	36,000	—	—
低位発熱量(kJkg ⁻¹)	28,900	46,500	50,200	20,100	41,900

* : 20°C, ** : 25°C

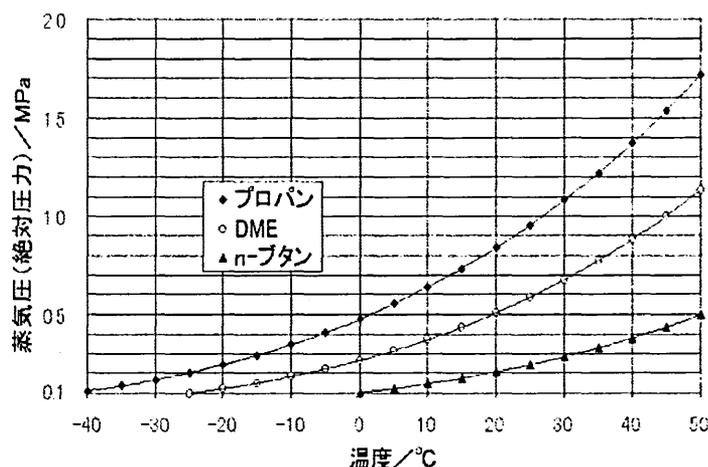


図1. プロパン、DME、ブタンの蒸気圧曲線[3]

3. DMEの用途について

3.1 DMEの用途

現在は大部分が塗料や農薬、化粧品用のスプレー用噴射剤として利用され、国内で年間約1万t/年、世界で15万t/年程度が使われている[2]。

DMEは燃焼時に硫黄酸化物やすすを全く発生しない等、環境負荷が極めて小さいこと、天然ガス、

炭層メタンガス、石炭のガス化で生成する合成ガス等を原料として大量生産が可能なエネルギー媒体であること等から、火力発電用燃料としても利用できる。

セタン価が55~60と高いことからディーゼルエンジン用燃料として利用することが可能で、すがほとんど出ないことからディーゼルトラックへの応用が急速に進むものと思われる。

以上となるため高圧ガス保安法が適用されている。

関連物質の燃焼エネルギーを比較すると、DMEはメタンやプロパンが部分酸化され、分子中に酸素を含んだ化合物と考えることができ、それだけDMEの燃焼熱は少ないが、爆発限界は広い。セタン

価は軽油とほぼ同じであり、プロパンやメタノールと異なりディーゼル燃料として適していることがわかる。ただし、重量当たりの発熱量は軽油に比べて30%も低いのでエンジンの出力はそれだけ低くなる。

表1. DME及びその他の燃料の物性値[3]

性質	DME	プロパン	メタン	メタノール	軽油
化学式	CH ₃ OCH ₃	C ₃ H ₈	CH ₄	CH ₃ OH	—
沸点(°C)	-25.0	-42	-161.5	64.6	180-370
液密度(gcm ⁻³)*	0.67	0.49	—	0.79	0.84
ガス比重(対空気比)	1.59	1.52	0.55	—	—
蒸気圧(MPa)**	0.62	0.94	24.9	—	—
自然発火温度(°C)	350	470	650	450	250
爆発限界(%)	3.4-27	2.1-9.5	5.0-15.0	5.5-36.0	0.6-6.5
セタン価	55-60	5	0	5	40-55
低位発熱量(kJNm ⁻³)	59,400	91,300	36,000	—	—
低位発熱量(kJkg ⁻¹)	28,900	46,500	50,200	20,100	41,900

* : 20°C, ** : 25°C

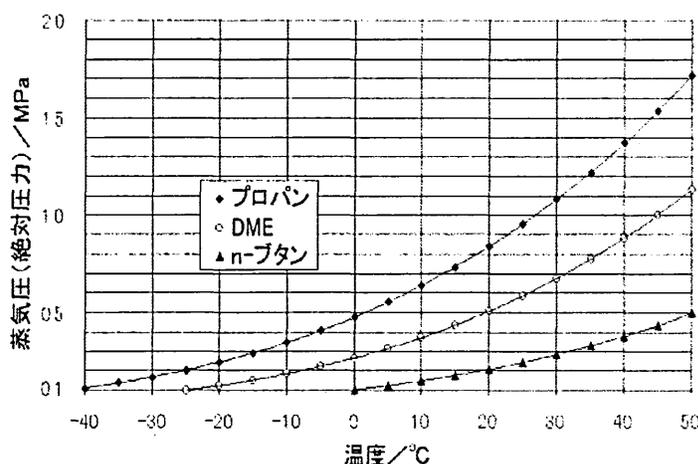


図1. プロパン、DME、ブタンの蒸気圧曲線[3]

3. DMEの用途について

3.1 DMEの用途

現在は大部分が塗料や農薬、化粧品用のスプレー用噴射剤として利用され、国内で年間約1万t/年、世界で15万t/年程度が使われている[2]。

DMEは燃焼時に硫黄酸化物やすすを全く発生しない等、環境負荷が極めて小さいこと、天然ガス、

炭層メタンガス、石炭のガス化で生成する合成ガス等を原料として大量生産が可能なエネルギー媒体であること等から、火力発電用燃料としても利用できる。

セタン価が55~60と高いことからディーゼルエンジン用燃料として利用することが可能で、すすがほとんど出ないことからディーゼルトラックへの応用が急速に進むものと思われる。

や太陽光、風力などで得た電気を使って水を電気分解し、生成した水素を有機ヒドライドとして貯蔵、必要なときに水素に戻して使う方法である。国内だけでなく、世界のエネルギーを連携して使うという WE-NET 計画でも取り上げられた。ナフタレン・有機ヒドライド方式は液体水素や圧縮水素で輸送する方法、さらには金属水素化物による貯蔵、輸送に比べて様々な利点を持っているが、まだまだ検討の余地がある。

これに対して CO₂ と水素から DME を作り、いわば CO₂ を水素のキャリアーとする方法が考えられている。関西電力は三菱重工業と共同で、火力発電所の排煙に含まれる CO₂ を、DME に変換する技術を開発し、南港発電所に設置したテストプラントで、その合成に成功した。CO₂ を原料に、実用機を模擬したプラントでも合成に成功した [2]。

排煙に含まれる CO₂ の回収は技術的には可能であっても、経済的に成り立つかどうかは十分検討しなくてはならない。しかし、CO₂ と H₂ からメタンを合成し、エネルギー需要地で熱と CO₂ と H₂O に

変える完全閉サイクルエネルギー輸送プラントが実証された [6] ことを考えると、CO₂ と H₂ から DME を合成する、いわば H₂ の貯蔵、輸送も検討に値するであろう。表 2 にナフタレン、メチルベンゼン、CO₂ と水素との反応熱をいろいろな角度から計算した値を示す。これから CO₂ を H₂ キャリアーとした場合、少ない重量で多量の水素を貯蔵、輸送することができる。DME として水素を貯蔵、輸送するエネルギーをまとめると図 2 に示すように

- ① H₂ 1 モルが反応する際、ナフタレンで 66kJ、CO₂ で 42kJ の発熱となる。CO₂ を使えば発熱量が少ないだけ、逆反応で水素を取り出すときのエネルギーは少なくすむ。
- ② DME を燃焼させて得るエネルギーは H₂ 1 モル当たり換算すると 243.4kJ で、純水素を燃焼させたときの 286kJ よりも改質に要するエネルギー分だけ少ない。
- ③ キャリアー (ナフタレンや CO₂) 1 g 当たりの水素ガスのモル数は CO₂ の方が遙かに大きい。

表 3. デカリン、ジメチルエーテルによる水素貯蔵

	反応	$\Delta H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta H^\circ / \text{kJ}(\text{molH}_2)^{-1}$	$n(\text{H}_2)w^{-1} / \text{mol g}^{-1}$
1	$\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s}) + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{s})$	-332	-66.4	0.039
2	$\text{C}_7\text{H}_8(\text{l}) + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{14}(\text{l})$	-205	-68.3	0.033
3	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.8	-285.8	
4	$2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-254.6	-42.4	0.068
5	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-1460.4	-243.4	

CO₂ と H₂ からメタンを作り H₂ を貯蔵、輸送する方法もある。エネルギー消費地でメタンを燃焼させ、熱を取った後、CO₂ を又回収して H₂ 基地へ戻す仕組みである。ここでは詳細は省く。

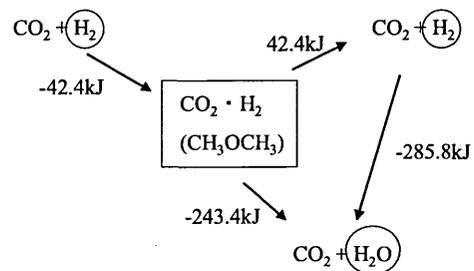


図 2. DME による水素貯蔵における熱量計算
数値は H₂ 1 モル当たりで計算している。

6. DME を直接燃料として用いる直接形 DME 燃料電池

6.1 DME 及び関連物質の反応エネルギー

燃料電池の反応についてのエンタルピー変化、起電力に関するギブズエネルギーについて、DME および関連した物質のデータを表 4 に示す。起電力は H₂-O₂ 燃料電池に比べ若干低い、ほぼ同じ 1.2V

程度の値が期待できる。ΔG° を ΔH° で除した理論効率はメタノールとほぼ同じで 95% と高い。

酸化剤である酸素の電位はどの場合も共通している、燃料である H₂、メタノール、DME は 0V (vs. RHE) 近い電位で反応するはずである。DME 改質形燃料電池については H₂-O₂ 燃料電池と全く同じである、ここでは直接反応させる燃料電池について述べる。

表 4. DME および関連物質を使った燃料電池の理論熱量計算(25°C)

燃料	電池反応	ΔG°/ kJmol ⁻¹	ΔH°/ kJmol ⁻¹	起電力/ V	効率/ (%)
DME	CH ₃ OCH ₃ +3O ₂ → 2CO ₂ +3H ₂ O(l)	-1387.24	-1460.41	1.198	95.0
メタノール	CH ₃ OH(l)+3/2O ₂ → CO ₂ +2H ₂ O(l)	-702.45	-726.55	1.214	96.7
水素	H ₂ +1/2O ₂ →H ₂ O(l)	-237.13	-285.83	1.229	82.9

直接形 DME 燃料電池(DDMEFC)の主な特徴を挙げると次のようになる。

- ① メタノールと異なり毒性が低い DME を使うことから燃料の毒性についての心配はない。
- ② 水素に比べ DME の反応開始電位は貴になり(過電圧が高い)、それだけ起電力も低くなる。メタノール同様、反応の中間体による電極の被毒が起こるためである。図 4 には DDMEFC の電極における分極と起電力の概略を示す。メタノールに比べ水への溶解度が低いのでクロスオーバーしにくい。
- ③ DME 反応の活性化エネルギーはメタノールよりも大きいので、反応温度の上昇により、著しく電池性能は向上し、130°C 程度まで上昇させると DMFC とほぼ同程度の性能が得られる。

6.2 電池特性

DMFC と DDMEFC の電池特性を図 5 に示す[7]。130°C での値であるので室温における電池特性とは簡単に比較はできないが、DDMEFC の電池特性が DMFC とほとんど同じ程度の性能を出していることは注目に値する。また、DDMEFC のファラデー効率率は電流密度が低いときでも 90% を超え、ほとん

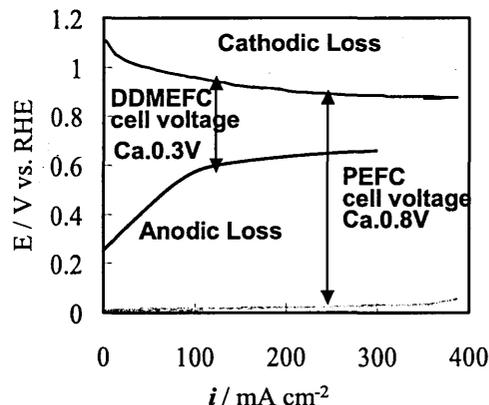


図4. DDMEFC、H₂-O₂ の分極、電池特性

ど完全に CO₂ まで反応が進んでいることがわかる。DMFC では低電流密度域、特に開回路時における起電力が低い、これはメタノールのクロスオーバーによるものである。DMFC では 0.5V で 0.12W に対して DDMEFC では 0.075W の出力が得られている。DDFC の目標値はどの程度なのか。電源開発が NEDO の委託を受けて実施した研究の目標値は出力密度 0.1Wcm⁻² 以上、ファラデー効率 90% 以上、耐久性 1,000 時間以上であり、130°C 加湿条件下でそれぞれ達成されている[8]。しかし、130°C という温度は現状の Nafion®膜の耐久性限界を上回る

温度であり、長時間の運転には高温耐性膜の開発は急務であるが、単に温度を上昇させるだけで電池特性の向上を期待することはできないので電極触媒の開発は極めて重要である。

DDMEFC の性能が向上すれば DMFC に代わるポータブル燃料電池、あるいは移動用燃料電池への応用も期待できる。

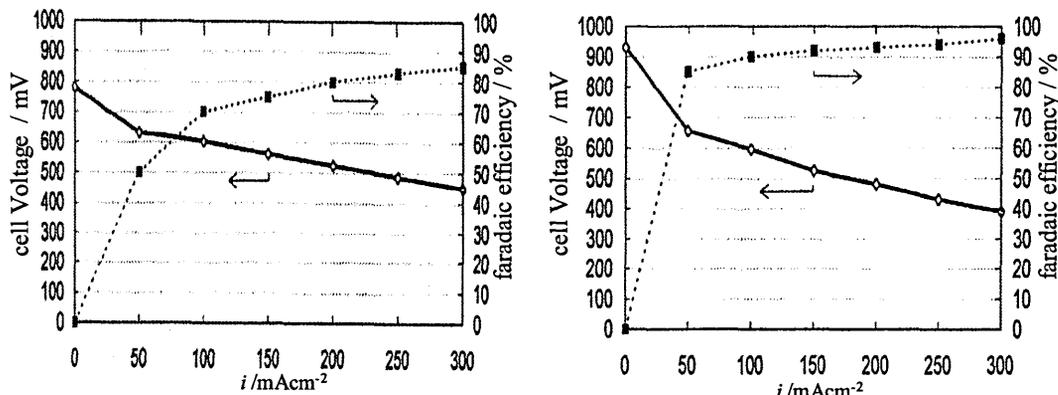


図 5 .DMFC(左)、DDMEFC(右)の電池特性
 (◇) 電流電位曲線、(■) ファラデー効率. 酸化剤 : 空気、温度 : 130°C.

DDMEFC の性能が向上すれば DMFC に代わるポータブル燃料電池、あるいは移動用燃料電池への応用も期待できる。

7. おわりに

エーテルといえばエチルエーテルがよく知られており、DME は常温で気体であることから普段手にすることもできない物質であったが、近年合成法が開発されていろいろなところで使われるようになった。毒性が少ないこともあって、身近なところではスプレー缶の噴射剤として使われている。DME の燃焼特性、電気化学的な反応性が見直されてディーゼルエンジン用の燃料として、また、燃料電池の燃料としての利用が注目されるようになった。CO₂ と H₂ からの合成法は水素の貯蔵法としても興味のあるものでいろいろな面から考えるとまさに 21 世紀の新しいクリーンエネルギーということがいえるだろう。

参考文献

1. 資源エネルギー庁、ジメチルエーテル戦略研究会報告書 (2000).
2. 関西電力プレスリリース(2002年11月12日).

3. 高圧ガス保安協会のデータ : www.khk.or.jp/lpplab/q&a/DME.htm.
4. NEDO ホームページ : <http://www.nedo.go.jp/nedohokkaido/konna/dme.html>
5. 市川 勝 : 「有機ハイドライドを利用する水素貯蔵と輸送技術」(『炭素素原料科学と材料設計』, CPC 研究会) : 61-70 (2005). 橋本功二ら, 水素エネルギーシステム, 25, 55-63 (2000). J. T. Muller et al, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (11) 4058-4060 (2000). 電源開発、NEDO 報告書(2003)