

## 1. はじめに

現在、エネルギーとして広く利用されている石油系燃料からは  $\text{NO}_x$  や  $\text{SO}_x$  が放出され、様々な環境問題を引き起こすことが知られている。また、人口が多く経済成長が著しい中国、インドなどを抱えたアジア地域においては、人口増加に伴いエネルギー消費量も大きく増加しつつあり、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。そこで、この急増する人口をまかなうエネルギー源として環境に優しいクリーンなエネルギー資源を確保することが求められている。

石油危機の際に合成燃料製造の中間媒体として考えられたジメチルエーテル (DME) は高セタン価 (55) で無煙燃焼し、EGR あるいは触媒によって低  $\text{NO}_x$  を実現し将来の厳しい排気規制を満足させることから、特にディーゼル機関の代替燃料として着目されている。DME の物理的性質は、LPG に類似しているため、貯蔵・取り扱いは LPG の技術を利用できると考えられる。日本では現在、スプレー缶の噴射剤として利用され、約 1 万 t/yr が生産されている。今後は、ディーゼルエンジン代替燃料の他、火力発電用燃料、家庭用 LPG の代替、コージェネ用ガス代替可搬型燃料など、21 世紀のクリーンエネルギーの一つとして幅広い分野での利用が期待され、2006 年には 170 万 t/yr 程度の導入が検討されている。これに伴い、DME インフラ整備の安全技術開発が進められている。

しかし、一般にエーテル類は空気中の酸素により自動酸化を起こし、爆発性の過酸化物を生成する可能性がある。既往の研究では、ヨウ素法による過酸化物濃度測定から 80・1MPa 空気加圧という等温貯蔵条件下では過酸化物の生成が認められないことが示されている。

今後の大量導入にあたっては輸送、貯蔵時の DME の自動酸化の有無をさらに詳しく確認し、その安定性を評価することが求められている。

## 2. 目的と研究方針

本研究では、DME の自動酸化の有無を把握し、その貯蔵安定性を評価することを目的とした。

具体的な方針は下記の通りである。

- [1] 酸素分圧が DME の反応に与える影響を調べ、熱的挙動および生成物から自動酸化の有無を確認する
- [2] 同じインフラを利用すると考えられる LPG および自動酸化を引き起こすと知られるジイソプロピルエーテル (DIPE)、ジエチルエーテル (DEE) と熱的挙動を比較することで貯蔵安定性を評価する

## 3. 酸素分圧が DME の反応に与える影響

### 3.1 実験試料

小池化学の DME (100%) を液化させて用いた。酸化防止剤は添加されていない。

### 3.2 実験装置

実験には、Athur D. Little Inc 製、ARC2000 (Accelerating Rate Calorimeter : 加速速度熱量計) を用いた。断熱熱量計であり、自己発熱による温度および圧力の時間変化を測定、記録し、断熱系の反応理論に基づいた解析を行う機能を有している。試料容器が 9ml と比較的大きく、耐圧性の高い容器を用いているために実際に近い条件で数 g 程度の反応原液を断熱条件下で反応させ、暴走反応や熱爆発を再現することが可能である。さらに、万一試料容器が破裂しても、ジャケッ

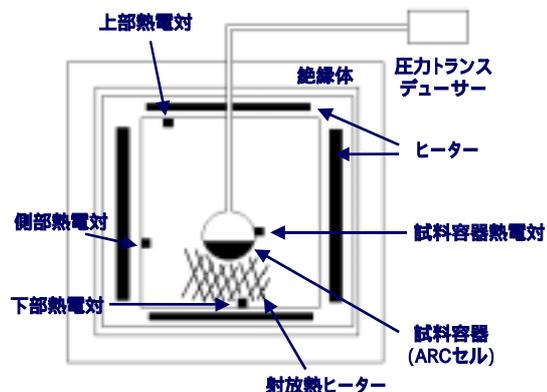


Fig. 1 ARC 装置概要

ト全体が頑丈な格納容器に収納されているため、安全である。このため、酸素加圧などの厳しい条件において、等温貯蔵条件をいろいろと変化させた際の熱的挙動を連続して安全に観察できる。Fig. 1 に装置概要を示した。

### 3.3 実験方法

DME の自動酸化の有無を確認するため、加圧雰囲気を変化させ ARC 測定を行った。試料を ARC セルに入れ空気または酸素で加圧した後、時間変化に伴う温度・圧力の変化を観察した。測定条件は Table 1 に示し、試料量、加圧雰囲気などの実験条件は Table 2 に示した。

Table 1 測定条件

昇温開始温度	50
昇温終了温度	150
発熱検知感度	0.02K/ min
ステップ温度	10K
待機時間	240 分

Table 2 実験条件

	試料量 (g)	加圧雰囲気	初期圧力 (MPa)
1	5	窒素	1
2	5	空気	1
3	5	酸素 / 窒素=1	1
4	5	酸素	1
5	1	酸素	0.5
6	1	酸素	1
7	1	酸素	1.5
8	1	酸素	2

また、測定後の容器内から気体成分をとり、ガスクロマトグラフィー質量分析（島津製、GC/MS-QP5000）を用いて分析し、生成物からも自動酸化の有無を確認した。

### 3.4 結果と考察

#### 3.4.1 加圧雰囲気を変化させた際の比較

加圧雰囲気を変化させた試料 1-4 について比較した。試料 1 では発熱がなかったのに対し、試料 2-4 では発熱が検知された。Fig. 2 に各試料の発熱開始時間をゼロとした際の

時間変化に伴う温度変化を示した。

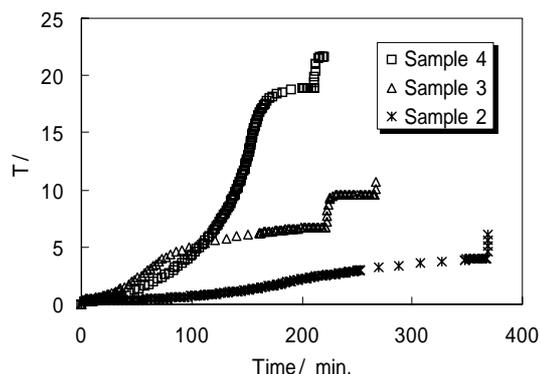


Fig. 2 加圧雰囲気を変化させた際の時間変化に伴う温度変化

試料 2-4 の最大自己発熱速度は各々 0.04K/ min、0.08K/ min、0.51K/ min となり、また温度上昇幅は試料 4 で最大となっていることがわかる。つまり、酸素濃度の増加に伴い反応が促進されている。この反応は、窒素雰囲気下では起こっていないことから熱分解ではなく自動酸化反応による発熱であることが示唆された。

#### 3.4.2 初期圧力を変化させた際の比較

開始圧力を変化させた試料 5-8 について比較した。試料量が少なく初期圧力の小さい試料 5 では発熱が検知されなかった。発熱の検知された試料 6-8 について各々の発熱後の最高到達温度および最大自己発熱速度を比較した (Fig. 3)。

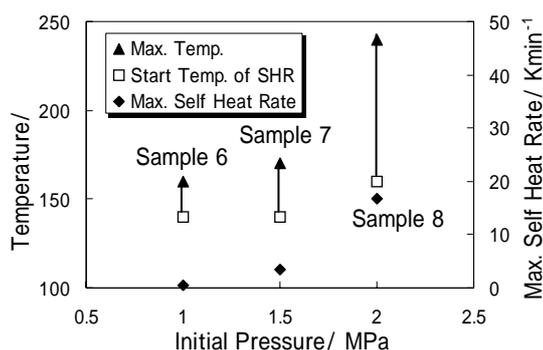


Fig. 3 初期圧力を変化させた際の最高到達温度と最大自己発熱速度の関係

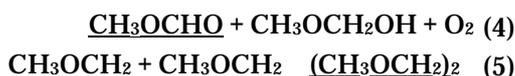
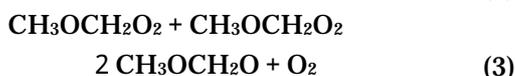
初期圧力 2MPa の試料 8 では、最大自己発熱速度が 16.85K/ min と最も速くなり、最高到達温度も 240 と最高になった。一方、試料 6、7 では最大自己発熱速度、最高到達温

度ともに試料 8 より低い値となった。発熱開始温度が試料 8 で高くなっているのは、初期圧力が 2MPa と大きいことに起因すると考えられる。

このように初期圧力の増加、すなわち酸素分圧の増加に伴い反応が促進されていることがわかる。

### 3.4.3 反応生成物による考察

提案されている酸化反応機構と実験で得られた生成物を比較することで自動酸化の有無を確認する。下記に John D. Hybl らが提案している DME 酸化反応機構<sup>[2],[3]</sup>を示す。



DME 分解後の主な生成物を Table 3 に示し、初期圧力と生成物との関係を Fig. 4 に示した。

Table 3 GC/MS による分析結果

<u>CH<sub>3</sub>OCHO</u>	<u>(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></u>
<u>HCHO</u>	<u>(HOCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></u>
<u>CH<sub>3</sub>OH</u>	<u>CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH</u>
<u>HCOOH</u>	<u>CH<sub>3</sub>COOH</u>

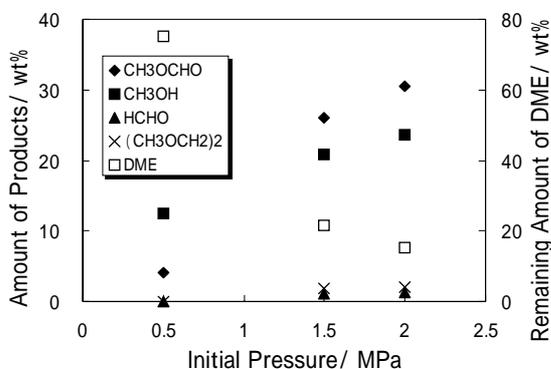


Fig. 4 初期圧力とDME消費量および生成物の関係

初期圧力が高くなるほど生成物は増加し、DMEが消費されていることがわかる。Fig. 4に示した以外の生成物の生成量は初期圧力に依存しなかった。

本実験で得られた生成物は、上記酸化反応機構による生成物と一致する結果となり、このことから加速した貯蔵条件下ではDMEが自動酸化を引き起こすことが推測された。

## 4. DMEの貯蔵安定性評価

### 4.1 実験試料

DIPE (99.7%)、DEE (99.5%) はそれぞれ新日本石油、関東化学のものをを用いた。酸化防止剤を含む試薬は市販のDIPE (ヒドロキノン 0.01wt%添加)、DEE (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール 0.1wt%添加) をを用いた。

LPG (100%) の組成はエタン 1mol%、プロパン 98mol%、*i*-ブタン 0.8mol%、*n*-ブタン 0.2mol%である。

### 4.2 実験方法

3.3と同様、ARCを用いて各試料の熱的挙動を観察した。測定条件はTable 1に示し、実験条件はTable 4に示した。加圧雰囲気はいずれも酸素である。

Table 4 実験条件

試料	試料量 (g)	初期圧力 (MPa)
DME	4	1
DEE	4	1
DIPE	4	1
LPG	1	1
DME	1	2
DEE + 酸化防止剤	1	2
DIPE + 酸化防止剤	1	2

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 DIPE・DEE・DMEの比較

Table 5にDIPE、DEE、DMEの発熱開始温度を示した。

Table 5 ARC測定結果

	発熱開始温度 ( )
DME	120
DEE	85
DIPE	80

DME は 120 で発熱が観察され、DEE は 95 で、DIPE90 で発熱が観察された。発熱開始温度が DME の方が高いため、DEE、DIPE と比較して反応しにくいといえる。酸素吸収による圧力減少も DIPE、DEE ではより低温側から開始している。

この結果は、エーテル類の自動酸化反応が水素の相対的反応性 (DME に見られる第一級水素は反応性に乏しい一方で DIPE に見られる第三級水素は反応性に富み引き抜かれやすい) に依存することを支持するものとなり、三種エーテル類の反応性は Fig. 5 のようになる。

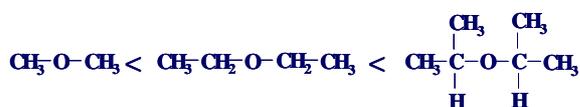


Fig. 5 DIPE・DEE・DME の反応性

#### 4.3.2 酸化防止剤を添加したエーテル類と DME との比較

酸化防止剤を添加した DIPE・DEE と DME の発熱開始温度と最高到達温度および最大自己発熱速度を Fig. 6、Fig. 7 に示した。LPG は同条件での発熱は検知されなかった。

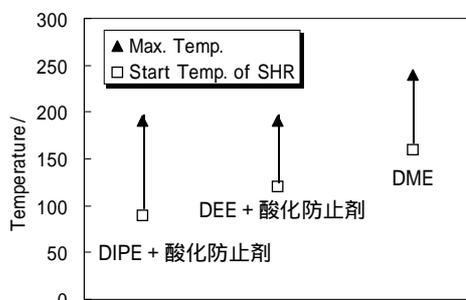


Fig. 6 三種試料の発熱開始温度および最高到達温度

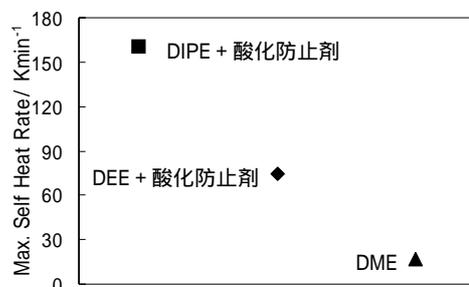


Fig. 7 三種試料の最大自己発熱速度

DME の発熱開始温度は、酸化防止剤を添加した DIPE、DEE よりも高く、温度上昇幅は最も小さい結果となった。また、最大自己発熱速度は、DME で最も小さく、三種試料の反応性は [DIPE + 酸化防止剤] > [DEE + 酸化防止剤] > DME となることがわかる。すなわち、酸化防止剤を添加した DIPE、DEE よりも酸化防止剤を添加していない DME は反応性が低いということができ、その安定性が示された。ただし、酸化することから LPG よりは反応性が高いと考えられる。

## 5. 総括

DME を大量導入するにあたり、貯蔵時の自動酸化の有無を確認し、その安定性を評価した。

酸素分圧を変化させた実験により、酸素分圧の増加に伴い DME の反応が促進されていること、生成物が提案されている酸化反応機構と一致することから、貯蔵の際にも酸素分圧の高い条件であれば、自動酸化の可能性があることが示された。

DME の自動酸化の反応性は、DIPE や DEE よりも低く、またそれらに酸化防止剤を添加したものよりも低いことがわかった。このことから DME の自動酸化の反応性は DEE、DIPE と比較して十分に低く、酸化防止剤の添加無しに他のエーテル類と同様の取り扱いが可能であることが示された。

ただし、LPG よりは反応性が高いことが示されたため、より安全に DME を利用するためには、直接酸素と触れないような貯蔵方法が望ましいと考えられる。

## 参考文献

- [1] D.I. Townsend & J.C. Tou, "Thermal Hazard Evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter", *Thermochemica Acta* 37, (1980) 1-30
- [2] J. Sehested, T. Mogelberg, T. J. Wallington, E. W. Kaiser, and O. J. Nielson: *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 17218-17225
- [3] M. M. Maricq, J. J. Szente, and J. D. Hybl: *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 5155-5167