

ジメチルエーテル (DME) 燃料品質の標準化

小熊 光晴

安心・安全・安価な新燃料の市場導入や流通には、実市場における燃料の品質管理が重要であり、法整備や標準化が必要となる。ジメチルエーテル (DME) という新燃料を題材に、2001年より基盤技術研究 (噴霧・燃焼解析) を開始し、応用実用化 (テスト車両開発)、実証研究開発 (公道走行試験) を経て、2007年より燃料品質の標準化に着手し2015年にISOを発行した。ここでは、DME燃料品質の標準化に関して、燃料利用システム側からの視点で検討した、不純物の影響評価やその混入限界値の定義、ならびに不純物分析方法のラウンドロビン結果等、検証実験データ等を含めて紹介する。

キーワード: ジメチルエーテル、DME、燃料品質、標準化、不純物

Standardization of dimethyl ether (DME) fuel specifications

Mitsuharu OGUMA

Legislation and standardization are necessary and important for fuel quality control to ensure safety, security, and stability with regard to the commercialization and trading of new fuels. The author began R&D of dimethyl ether (DME) fuel utilization technology in 2001. This work involved basic research on fuel spray and combustion, applied research on the development of test vehicles, and field tests of these applications. In addition, work on standardizing DME fuel specifications commenced in 2007. In 2015, five ISO standards were published. In this paper, the standardization of DME fuel is presented, which includes a way to define limits on impurities, and the results of round-robin-tests for deterioration by impurities from the users' viewpoint.

Keywords: Dimethyl ether, DME, fuel specification, standardization, impurity

1 はじめに

電気自動車への転換が現状では不可能なトラック・バスのパワートレインは、今後も内燃機関主流であるといえる。原油価格の高騰は一段落しているものの、エネルギーセキュリティの確保は早急の課題であり、未利用資源を含む資源の多様化は、温室効果ガス排出に及ぼす影響と一体的に、継続的な検討を進めるべきである。

ジメチルエーテル (DME、化学式:CH₃-O-CH₃) は炭素・炭素結合がなく含酸素のため、燃焼時に粒子状物質 (PM) をほとんど排出しないクリーンな燃料である。LP ガスと同等の約 6.1 kgf/cm² の加圧で液体となる液化ガスで、セタン価が軽油同等以上あり、ディーゼル燃料として利用する場合 PM 対策が不要なため、燃焼温度低減による窒素酸化物 (NO_x) 低減策が有効に適用可能で、高度な排気低減触媒システムを採用することなく厳しい排気規制をクリアすることができる。合成ガス (CO、H₂) を得ることができれば原料を特定する必要が無く、石炭・オイルサンド、天

然ガス・シェールガス、バイオマス等、あらゆる資源を原料として製造可能である。また、ディーゼル燃料のほか、LP ガスや都市ガス代替としてのボイラやガスタービン、民生利用等に加え、水素キャリアとしても利用価値があり、マルチソース・マルチユースな燃料という点は、DME の持つ最大のキャッチコピーである。現状は石炭や天然ガスを原料に製造されている DME であるが、製紙工場の廃液 (黒液) や間伐材等未利用木質系バイオマスから合成ガスを経て製造する技術が、経済性も含めて確立されれば、Well to Tank (一次エネルギーの採掘から燃料タンクに充填されるまで) での温室効果ガス削減へのポテンシャルは大きく、次世代バイオディーゼル燃料としても期待される。

新規な燃料の市場導入に際しては、燃料品質の標準化が不可欠である。民生利用を含む DME 燃料の国際間流通がよいよ期待できる状況となり、ISO/TC28 (LNG および LP ガス担当部会) の SC4 および SC5 において、2007 年より DME も取り扱うこととなった。国際間流通時のサン

産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門 〒 305-8564 つくば市並木 1-2-1 つくば東
Research Institute for Energy Conservation, AIST Tsukuba East, 1-2-1 Namiki, Tsukuba 305-8564, Japan E-mail: mitsu.oguma@aist.go.jp

Original manuscript received November 12, 2016, Revisions received December 8, 2016, Accepted December 16, 2016

プリングや計量方法を扱う SC5 では日本が幹事国 (幹事：日本海事検定協会) を務め、また、DME の品質を担当する SC4 では、幹事国フランス (幹事 TOTAL) のもと、工業用、発電用等の燃料としての DME の品質を、2007 年当時に唯一定義 (TS K 0011、2005 年 11 月発行) していた日本と共同で、DME 品質基準を整備することとなった。我が国では ISO/TC28/SC4/WG13 (Classification and specifications of commercial Di-Methyl Ether (DME))、同 WG14 (Joint project with TC 28 on “Test methods for dimethylether (DME)”) および SC5/WG3 (Procedures for measurement and calculation of refrigerated fluids)、同 WG4 (Sampling of refrigerated fluids) にエキスパートを積極的に派遣し、著者もそれぞれにエキスパートとして参加してきた。2011 年 7 月には、退任した SC4/WG13 の前コンビーナ (フランス) の後を引き継ぐ形で著者が同コンビーナに就任した。

同 WG13 における DME 燃料品質の議論は、どの場所における品質を定義するか? からスタートした。図 1 は DME 燃料の製造、流通および各種利用機器適用のイメージを示している。最終的には、製造プラントから出荷され、タンカーや一次基地、二次基地を経由し、民生用や産業用、および自動車用燃料としてエンドユーザーに出荷される直前における、ベース燃料としての品質を定義する、ということに同 WG13 では決定された。ちなみに、自動車用燃料としては潤滑性向上剤等の添加剤が必要であり、また、国によっては民生利用等で万が一の燃料ガス漏洩を検知できるよう、着臭剤の添加を義務付ける可能性もあるが、添加剤については各国の事情によるため、WG13 における DME 燃料品質の定義からは除外されている。

本報では、DME 燃料品質の標準化に関して、燃料利用システム側からの視点で検討した、不純物の影響評価やその混入限界値の定義、ならびに不純物分析方法のラウンドロビン結果等、検証実験データ等を含めて紹介する。

2 DME燃料品質における不純物混入限界の検討

燃料の品質を定義するには、製造側としてどの程度の品質の燃料が作れるか、利用側として、利用システムがどの程度の燃料品質を要求するか、経済性も含めて双方の歩み寄りによるところが大きい。DME はマルチユースな燃料ではあるが、利用システム側の視点に立ち、燃料中に不純物の混入をどれだけ許容できるか? を検討するに際しては、適用し得る利用システムの中で最もセンシティブなものに合わせる必要がある。そこで、著者らは同 WG13 における DME 燃料中の不純物混入限界検討の議論にエキスパートとして参加するにあたり、ディーゼルエンジンの燃料として DME を適用した場合における、不純物混入が及ぼす影響の実験的評価を開始した。

図 2 に自動車用ディーゼル燃料としての、DME 燃料品質の定義に際しての要検討項目を示す。燃料製造工程や流通過程で混入し得る不純物や自動車用として使用し得る添加剤等が及ぼす影響として、①デバイス部材材料の耐性、②エンジン性能および③エンジンシステムの耐久性等への検証が必要である。それぞれの項目で実施した検証試験とその結果の概要を、一部データを紹介しながら解説する。

2.1 不純物・添加剤がデバイス部材の耐性に及ぼす影響^[1]

デバイス部材の材料耐性に及ぼす不純物混入の影響評価は、実際に使用される材質を DME 燃料に漬け込み評

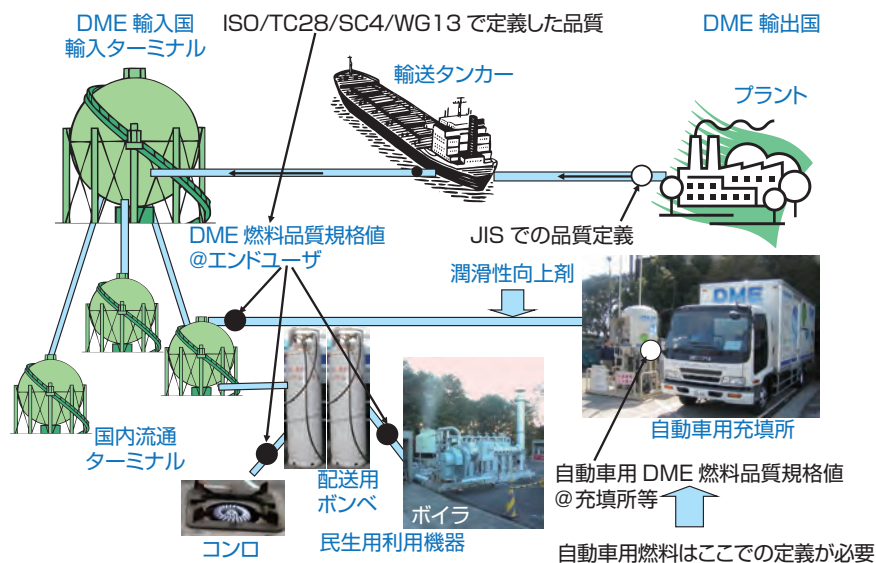


図1 DME燃料品質の定義場所

表1 浸せき試験テストピース

テストピース		テストピース形状	使用されるデバイス
ゴム	改良 HNBR	- ダンベル型 #3 (JIS K 6251) - Oリング (P-12)	噴射ポンプ 燃料ポンベ
	FFKM	- ダンベル型 #3 (JIS K 6251) - Oリング (P-6)	
金属	SG 鋼板	15x15x3.2 mm φ3.5 穴あり	燃料ポンベ
	銅 (C1100)	15x15x2.0 mm φ3.5 穴あり	噴射ポンプ
	真ちゅう (C3604)	15x15x2.0 mm φ3.5 穴あり	噴射ポンプ
	インジェクタノズルニードル	-	エンジン
	インジェクタノズルボディ	-	エンジン

価する、浸せき試験により実施した。対象とするゴムおよび金属材料は、実車で使用されているものを選定した(表1)。

浸せき条件を表2に示す。試験片を耐圧容器内で浸せきし、80℃条件下にて1000時間放置後の試験片の状態をチェックした。また、途中経過として、72時間、250時間および500時間でも状態チェックを行った。テスト燃料は現在流通している化学品(噴射剤用途)としてのDME(純度99.9%以上)をベース燃料とし、ISOにて議論中の不純物を質量割合で混合したものを燃料DMEとした。また自動車用燃料として必須の潤滑性確保のため、低硫黄軽油用の市販脂肪酸系潤滑性向上剤(LI)を適量である100ppm添加したものと、過剰に添加し燃料全体の酸価を0.13mgKOH/g、すなわちバイオディーゼル燃料5%混合軽油(揮発油等の品質確保等に関する法律で定められている軽油)の品質基準を超えるまであえて増加させたものを用意した。これらの比較により、不純物の影響と脂肪酸系添加剤の影響を確認した。各浸せき時間経過後は、表3に示す測定項目について計測や観察を行った。

表2 試験条件

温度 [°C]	80
浸せき時間 [hr.]	70、250、500、1000
試験燃料	- 軽油(比較燃料) - 純DME - 燃料DME* - 燃料DME+潤滑性向上剤** 100 ppm - 燃料DME+潤滑性向上剤700 ppm

*燃料DME: 純DME
+メタノール500ppm
+水100ppm
+プロパン1.0%
+ギ酸メチル500ppm
+硫黄約2ppm

**潤滑性向上剤: 脂肪酸系潤滑性向上剤(市販品)

表3 評価項目

テストピース	評価項目
ゴム	- 引っ張り強さ、伸び、硬さ、体積および質量の変化率 - 外観 - 圧縮永久歪 (Oリングのみ)
金属	質量変化率、外観

(1) ゴム材に及ぼす影響

燃料タンクや噴射ポンプ等に使用されているゴム材として、FFKM(テトラフルオロエチレン-パーフルオロビニルエーテル系フッ素ゴム)および改良HNBR(水素化ニトリルゴム)における浸せき試験結果からは、純DMEおよび燃料DMEの間の違いはほぼ見られなかった(図割愛)。ゴム材を膨潤させるDMEそのものの影響が強く、耐DME性を持つゴム材であれば不純物が及ぼすゴム材への影響はほぼ不問と考えられる。また、潤滑性向上剤添加の影響も確認されなかった。FFKMおよび改良HNBRとの比較で

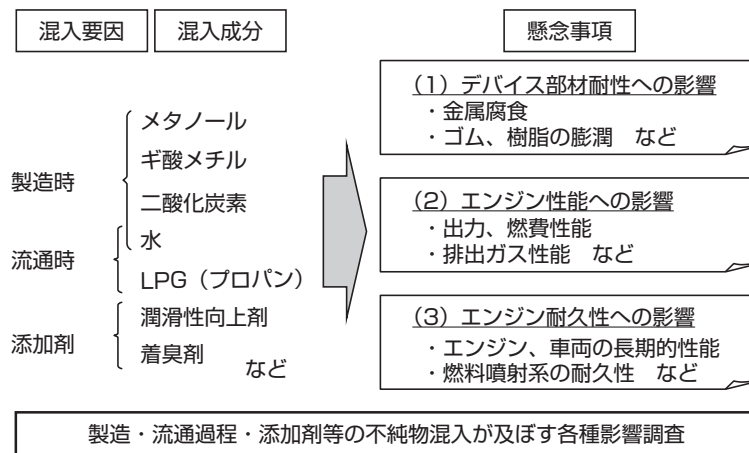


図2 自動車用DME燃料規格化に対する混入し得る成分とそれによる懸念事項

表4 テスト燃料 (不純物の影響)

燃料名	不純物	添加剤
Reference DME	-	脂肪酸系潤滑性向上剤 100 [ppm]
Methanol 5%	メタノール 5 [%]	脂肪酸系潤滑性向上剤 100 [ppm]
Propane 5%	脱臭プロパン 5 [%]	脂肪酸系潤滑性向上剤 100 [ppm]
FAME 5%	FAME 5 [%]	-
Water 5%	水 5 [%]	脂肪酸系潤滑性向上剤 100 [ppm]

表5 テスト燃料 (添加剤の影響)

燃料名	不純物	添加剤
Reference DME	-	脂肪酸系潤滑性向上剤 100 [ppm]
LI 500	-	脂肪酸系潤滑性向上剤 500 [ppm]
Pure fatty acid	-	純脂肪酸 100 [ppm]
Odorant	-	着臭剤 40 [ppm] 脂肪酸系潤滑性向上剤 100 [ppm]

は両者の間で機械的物性の違いは見られるものの、これらは DME 自身に対するゴム材特性の違いであり、不純物や潤滑性向上剤による影響ではないことを確認した。

(2) 金属材に及ぼす影響

燃料タンクに使用される金属材の浸せき試験結果より、SG 鋼板およびインジェクタノズルのニードルおよびボディについてはいずれの条件においても目立った外観の変化は確認されず、良好な状態を保っていた (図割愛)。

一方、噴射ポンプ部品である銅 (C1100) および真ちゅう (C3604) については、酸化反応による変色が見られた (図 3 および図 4)。銅の C1100 では、純 DME で光沢がなくなりやや変色が見られ、燃料 DME では黒色に近い変色が確認された。潤滑性向上剤を添加した条件ではさらに黒色への変色が明確になっており、表面部の変質が発生していると示唆される。真ちゅうの C3604 では、C1100 より顕著ではないものの同様の傾向が確認された。潤滑性向上剤には脂肪酸系のものを添加しているため、燃料の酸価が増加し酸化反応による変色が起きたと思われる。燃料システムのシール剤として使われる銅は、酸化による腐食が進行すると燃料漏れの恐れがあり、脂肪酸系潤滑性向上剤の過剰な添加は注意が必要である。また、燃料 DME には水分 100 ppm とギ酸メチル 500 ppm が含まれており、加水分解からギ酸が発生し燃料酸価を増加させている可能性も示唆される。潤滑性向上剤無添加の燃料 DME のみにおいて変色が確認されているのはこれが原因の一つと考えられる。いずれの試験結果も浸せき試験後に重量が減少するには至らない程度であるが、注意を要すると思われる。

2.2 不純物・添加剤がエンジン性能に及ぼす影響^{[1]-[3]}

エンジンダイナモメータによる部分負荷性能試験および JE05 モード試験より評価した。

不純物の影響評価における供試燃料を表 4 に、添加剤の影響評価における供試燃料を表 5 にそれぞれ示す。いずれも主燃料である DME は、現在流通している化学品 (噴射剤用途) としての DME (純度 99.9 % 以上) とし、低硫黄軽油用の市販脂肪酸系潤滑性向上剤を約 100 ppm 添加した DME を基準燃料 (Reference DME) とした。各種不純物の濃度は全体量に対する質量割合である。

不純物の影響について、メタノール脱水で作られる DME 製造工程で残留する可能性のあるメタノール、DME 専用流通網が完備されるまでの間は LP ガス機器を代用し得るため、混入する可能性のある脱臭プロパン (着臭剤無添加)、製造工程および流通過程で残留または混入する可能性のある水、および潤滑性向上剤として機能する報告^[4]もある脂肪酸メチルエステル (通称バイオディーゼル燃料、以下 FAME) それぞれを 5 % 混入し、潤滑性向上剤を約 100 ppm 添加したものを供試燃料とした。ただし、FAME 5% では、FAME を DME に 3000 ppm 添加することで潤滑性が軽油相当となるデータがある^[5]ことから、潤滑性向上剤は無添加とした。なお、FAME については、市販混合メチルエステルをモデル FAME として使用した。なお、市場における水分混入の可能性は、容器間移充填時の接続ホース内への吸着水分の混入が最も発生し得ると考えられる。その他、燃料充填ステーションおよび車両側の充填口において、湿度による水分付着も起こり得ると考えられる。2004 年から 2007 年まで公道走行試験を実施した産

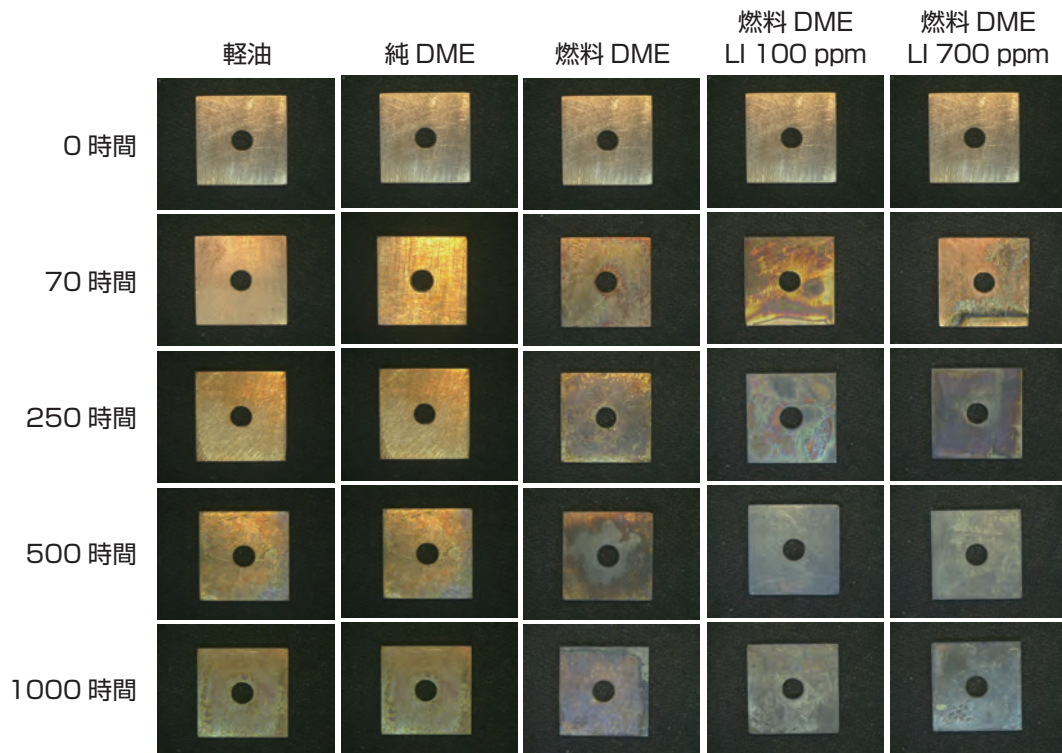


図3 浸せき試験後の試験片外観 (銅C1100)¹¹⁾

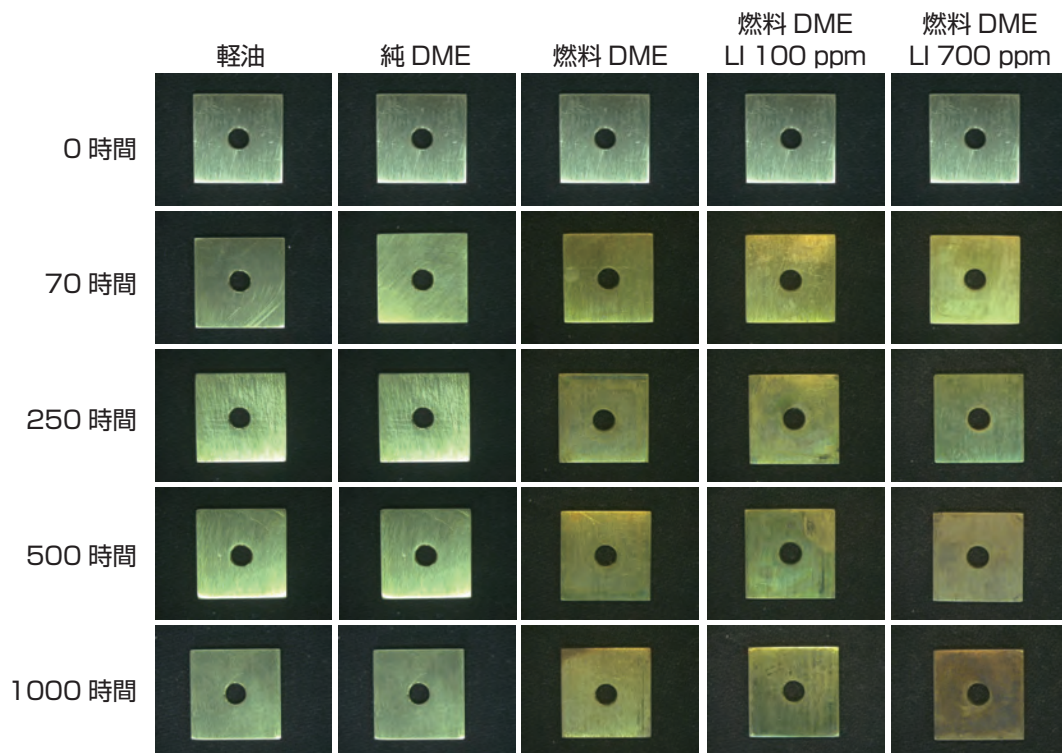


図4 浸せき試験後の試験片外観 (真ちゅうC3604)¹¹⁾

業技術総合研究所らの中型 DMEトラックに対し、搭載されている燃料タンクから DME 燃料のサンプルを取り出し水分を計測したところ、177 ppm 程度混入していたというデータも存在する。

添加剤の影響について、基準燃料 (燃料名: Reference DME) で使用している脂肪酸系潤滑性向上剤の添加濃度を 500 ppm 添加したもの (燃料名: LI500)、潤滑性向上剤主成分の脂肪酸のみを潤滑性向上剤として使用したもの (燃料名: Pure fatty acid) と、燃料として普及する際に LP ガスや都市ガスと同様着臭剤が導入された場合を想定し、LP ガス用の着臭剤を 40 ppm 添加したもの (燃料名: Odorant) について評価した。なお、着臭剤添加の燃料には、基準燃料と同様の潤滑性向上剤も添加している。

DME 燃料中の不純物や DME 燃料への添加剤がエンジン性能や排気特性に及ぼす影響をエンジン試験により評価した。それぞれの傾向を図 5 にまとめる。表中黄色および桃色で示された項目は要注意度を示し、黄色よりも桃色の方が注意する必要があることを示す。酸化触媒の活性温度に達しない無負荷運転時のメタノール、プロパンおよび水それぞれ 5 % 混入 DME による排気や、FAME 5 % 混合およびプロパン 5 % 混入 DME による PM (粒子状物質) 個数濃度等は要注意である結果となった。

ただし、図 5 に示す傾向が見られたものの、「万が一、5 % もの不純物が存在する DME が利用されたとしても、モード運転による排ガス性能試験結果に及ぼす影響は大きくない」ことが確認できたといえる。すなわち、燃料の品

質規格として DME の純度および不純物混入限界を定義し得る因子としては、排気性能に及ぼす影響よりは、燃料供給系および燃料噴射系等、DME 燃料が触れるエンジンデバイスの部品材料の耐性や、エンジンシステムや車両システムの耐久性に及ぼす影響の方が大きく、これらによって不純物の混入限界を決定すべきであると考えられる。

2.3 不純物・添加剤が潤滑性に及ぼす影響

燃料中の不純物や添加剤がエンジンシステムの耐久性に及ぼす影響の評価として、燃料の潤滑性評価により代替した。DME の潤滑性評価には、液化ガスに対応させた MPT-HFRR 試験機 (Multi-Pressure/Temperature High-Frequency Reciprocating Rig)^[6] を使用した。同試験機は、密閉された容器内で従来の HFRR 試験機と同一の試験原理を達成したものである (図 6)。表 6 に従来型 HFRR 試験機との仕様比較を示す。試験条件は石油学会規格 (JPI 規格)^[7] で定める軽油の試験条件と同等とし、雰囲気圧力のみテスト温度 (60 °C) での DME の蒸気圧がかかるものとした。データ整理手法は 4 回測定の変差からデータ追加数を定める著者らの手法^[8] を踏襲した。

自己潤滑性の乏しい DME に対する潤滑性向上剤の添加濃度と摩耗痕径 (WSI.4) の関係や、水分の混入が摩耗痕径に及ぼす影響等、およびメタノールの混入が摩耗痕径に及ぼす影響等は既報を参照されたい^[8]。これらの結果では、低硫黄軽油用の市販脂肪酸系潤滑性向上剤を 100 ppm 程度添加することで、同一装置で市販軽油を評価した場合と同等の摩耗痕径が得られる (すなわち軽油相当の

要注意度数： <<

不純物	部分負荷性能試験					JE05 モード試験 ※酸化触媒後による評価
	エンジンアウト			酸化触媒アウト		
	低 高	→ 負荷 → λ →	高 低	無	低→負荷→高 高→λ→低	
メタノール	・ホルムアルデヒド、メタノール微増		・THC、CO 微増	・ホルムアルデヒド、メタノール微増		
プロパン	・ホルムアルデヒド微増		・THC 微増	・ホルムアルデヒド微増		・PM 粒子個数濃度増
FAME			・CO 増大、HC 増			・CO、THC 微増 ・PM 粒子個数濃度増
水	・着火遅延 ・THC、CO 増 ・ホルムアルデヒド、ギ酸増			・着火遅延 ・THC、CO 増 ・ホルムアルデヒド、ギ酸増		

添加剤	部分負荷性能試験					JE05 モード試験 ※酸化触媒後による評価
	エンジンアウト			酸化触媒アウト		
	低 高	→ 負荷 → λ →	高 低	低 高	→ 負荷 → λ →	
LI 過剰			・THC (メタン) 増		・メタン 微増	
純脂肪酸 LI						
着臭剤			・CO、THC 増			

図5 燃料性状影響調査エンジン試験まとめ^[1]

表6 MPT-HFRRと従来HFRRの仕様比較

	単位	JPI 規格	従来 HFRR*	MPT-HFRR
試料量	cm ³	2±0.20	←	500
ストローク	μm	1000±30	20-2000	1000-5000
周波数	Hz	50	10-200	10-50
負荷	N	1.96 ±9.81×10 ⁻³	0.98-9.8	←
燃料浴表面積	cm ²	6±1	←	113
試験燃料温度	℃	60±2	室温-150	最大 100
試験圧力	MPa	大気圧	←	最大 10
試験時間	分	75±0.1	←	←

*PCS Instruments 社製

潤滑性が得られる) こと、同潤滑性向上剤を 100 ppm 一定のもと水分の混入割合を増加すると、水分 300 ppm 程度から摩耗痕径が増大し始め、水分 1000 ppm 程度で軽油の摩耗痕径よりも大きくなること (すなわち軽油相当の潤滑性が得られなくなる) こと、メタノールの混入は摩耗痕径 (すなわち潤滑性) に影響を及ぼさないこと等を確認した^[8]。本報では、メタノールと水分共存の影響および燃料 DME の潤滑性について評価結果を加え、不純物が及ぼす燃料潤滑性への影響を紹介する。

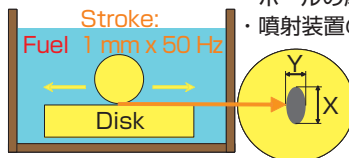
図 7 は純 DME にメタノールを 500 ppm 混合し、さらに水分を 5000 ppm まで混入した際の摩耗痕径の変化を示している。潤滑性向上剤は燃料全体に対して 100 ppm 一定である。なお図 8 は、図 7 について水分混入割合 0 ~ 1000 ppm の部分を拡大したものである。既報による水分のみの場合と同様、水分 300 ppm 近傍より摩耗痕径の増加が見られ始め、水分 1000 ppm 以上で軽油相当の摩耗

痕径を超越する。この結果から、メタノールと水の共存は、水分混入が及ぼす摩耗痕径増大の影響に対し、メタノールは助長も抑制もせず、潤滑性の悪化は水分の混入割合のみで決まるといえる。水による潤滑性悪化のメカニズムは、金属表面に化学吸着した境界潤滑膜の破断に対して水が何らかの影響を及ぼしているためであり、その要因として、金属石けん化していた境界潤滑膜が再び脂肪酸に戻ることによって融点が下がり転移温度に達することや、転移温度自身の低下に水が影響していることなどが想定される。

図 7 および図 8 中の○は、浸せき試験でも使用した燃料 DME による摩耗痕径である。水分 100 ppm および 300 ppm の二点存在するが、燃料 DME に水分を加え、300 ppm に調整したものととも、それぞれの水分混入割合上に二点プロットしている。他の不純物混入により摩耗痕径増大を大きく助長はしないが、水分混入割合が小さいときは、他と比較し不純物の影響は小さくないと思われる。

High Frequency Reciprocating Rig (HFRR)

- ・軽油潤滑性評価の標準試験法 (JPI-5S-50-98)
- ・ボールの摩耗痕径で評価
- ・噴射装置の耐久性と高い相関性



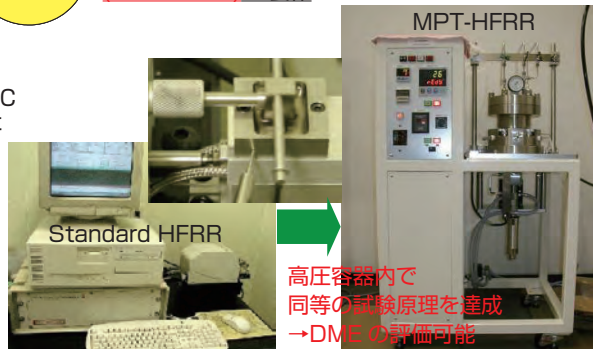
軽油の標準評価方法

Fuel Temp. 60 deg.C
Press. ambient
Load 200 g
Test duration 75min.

MWSD < 460 μm

潤滑性良好

DME 用 (液化ガス対応) 潤滑性試験機
Multi-Pressure/Temperature HFRR
(MPT-HFRR) の製作



高圧容器内で
同等の試験原理を達成
→DME の評価可能

図6 潤滑性評価装置および評価方法

表7 ISO16861: 2015 (DME燃料品質) およびASTM D7901-14 (DME燃料品質) との比較

項目	単位		ISO16861: 2015	ASTM D7901-14
純度	mass %	min.	98.5 以上	←
メタノール	mass %	max.	0.050 以下	←
水分	mass %	max.	0.030 以下	←
炭化水素 (C ₄ 以下)	mass %	max.	1.00 以下*	—
二酸化炭素	mass %	max.	0.10 以下	—
一酸化炭素	mass %	max.	0.010 以下	—
ギ酸メチル	mass %	max.	0.050 以下	報告のこと
エチルメチルエーテル	mass %	max.	0.20 以下	—
蒸発残分	mass %	max.	0.0070 以下	0.05 (100 mL 蒸発した際の残分、 単位: mL)
硫黄分	mg/kg	max.	3.0 以下	←
蒸気圧 @37.8 °C	kPa	max.	—	758
銅板腐食 @37.8 °C		max.	—	No. 1 (ASTM D1838 試験で、 わずかな変色で収まること)

*DME 流通過程で LP ガスのインフラを流用・転用した場合

2.4 DME燃料品質の定義

表7に約7年間の議論の末に2015年5月に発行された、ISO16861: 2015 (DME 燃料品質) のスペックを、ISOの後追いながら2014年に先んじて発行されたASTM D7901-14 (DME 燃料品質) との比較でそれぞれ示す。水分は前述の潤滑性評価結果のデータを基に、製造側の要望も考慮して300 ppmを混入限界値と定めた。炭化水素 (C₄以下) は、DME 燃料市場導入初期にLPガスインフラを流用・転用可能とするため、1%の混入を許容しているが、この決断の際には、LPガス(プロパンで代表)5%混入でもエンジン試験による排出ガス性能への影響が小さいというデータが参照されている。硫黄分については、エンジンシステムという利用システム側の視点からすれば、限りなくゼロであって欲しいところであるが、一部のDME

製造プラントでは未だに硫酸脱水法による製造工程が利用されていること、ディーゼルエンジンの従来燃料である低硫黄軽油が、先進国においても硫黄分5 ppm弱であることなどに鑑み、3.0 ppmを許容値とした。蒸発残分については、DME 製造工程で高沸点成分が残留する可能性は非常に小さいが、異物混入をキャッチできることを目的として、70 ppm以下の値が採用された。その他の不純物に関しては、利用システム側の視点で影響が非常に小さいことから、製造側の経済性を考慮した各値が採用された。

なお、ASTMはISO/TC28/SC4/WG13およびWG14と数回情報交換を実施し、ISOでの議論を参考にしながらそれぞれの項目を定義したとのことである。蒸気圧や銅板腐食等はISOでは定義していないが、ASTMではLPガスの規格を参照したと思われる。

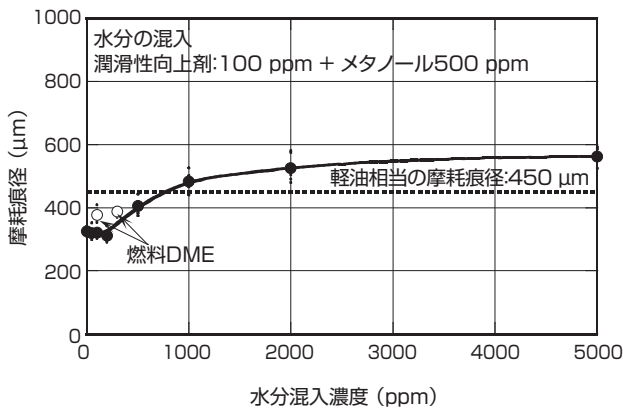


図7 水分混入が摩耗痕径に及ぼす影響^{[1]*}
(水分0-5000 ppm、メタノール500 ppm)

※[1]に一部データ追記

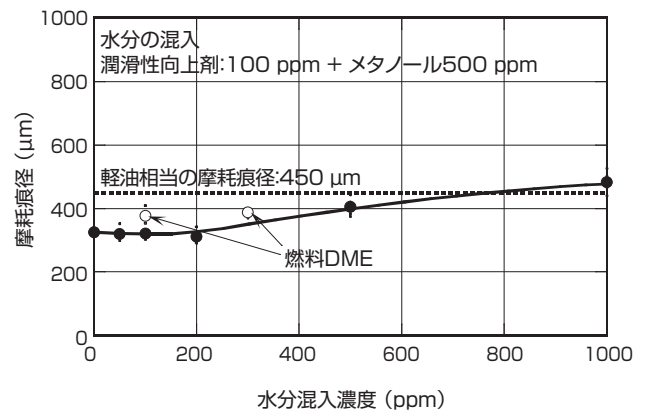


図8 水分混入が摩耗痕径に及ぼす影響^{[1]*}
(水分0-1000 ppm、メタノール500 ppm)

※[1]に一部データ追記

3 DME燃料品質分析方法の検討

ISO16861: 2015 すなわち DME 燃料品質の定義、その規格化に際し、同品質を満たすか否かを判定する分析方法も併せて必要である。DME は液化ガス燃料のため、主に LP ガス (液化石油ガス) や LNG (液化天然ガス) の分析方法を参考に、以下の 4 種分析方法の原案作成およびラウンドロビンをテストを実施し、幾多の議論を重ね、それぞれ発行されている。

ISO17198: 2014, DME 燃料分析方法 – 硫黄分紫外蛍光法 / Dimethyl ether (DME) for fuels–Determination of total sulfur, ultraviolet fluorescence method (2014.11.15)

ISO17786: 2015, DME 燃料分析方法 – 蒸発残渣分析方法 / Dimethyl ether (DME) for fuels–Determination of evaporation residues–Mass analysis method (2015.5.1)

ISO17197: 2014, DME 燃料分析方法 – 水分カールフィッシャー分析方法 / Dimethyl ether (DME) for fuels–Determination of water content–Karl Fischer titration method (2014.11.15)

ISO17196: 2014, DME 燃料分析方法 – 不純物ガスクロマトグラフィ分析方法 / Dimethyl ether (DME) for fuels–Determination of impurities–Gas chromatographic method (2014.11.15)

ラウンドロビンテストについては、本来は分析対象の測定水準、すなわち、本 DME 燃料品質の場合では、DME

に含まれる不純物の種類およびその濃度を、分析適用範囲で幾つかの水準で用意し、精度解析をするべきであるが、サンプルおよび時間的制約のため、一つの測定水準だけで実施した。ラウンドロビンテストには、日本国内の 7 ラボに加え、韓国より 2 ラボ、スウェーデン、カナダおよびベルギーよりそれぞれ 1 ラボずつの参加があり、ラボによって分析項目ごとの対応可否はあったが、全ての分析項目において 8 ラボは確保された。

テストサンプルは著者らの研究グループにより、純 DME に不純物を重量法で混合、作成し、その値を通達せず、各ラボにて分析を実施してもらった。本報では、最も課題の見たガスクロマトグラフィ分析法による不純物濃度のラウンドロビンテスト結果について紹介する。

まず、重量法で混合した不純物濃度に、比較的近い分析結果を示すことができるラボが多かったものとして、C₄ 以下の炭化水素 (HC) およびメタノールの分析結果を図 9 および図 10 にそれぞれ示す。各ラボ内での測定値のばらつきは、エラーバーで示している。ラウンドロビンテスト結果の精度解析は、ISO5725-2 に規定されるコ克蘭の検定およびグラブスの検定を行い、併行標準偏差および再現標準偏差を算出することによって行った。その結果、C₄ 以下の HC については、併行標準偏差 Sr = 0.0134、再現標準偏差 SR = 0.0393 であった。ただし、この精度は 6 ラボが参加し 0.0952 wt.%水準実験によって求められたものである。同実験ではコ克蘭の検定およびグラブスの検定にて各 1 個の 1 % 外れ値が検出されたが、それらは捨てずに計算に含まれている。重量法により作成したサンプルにおける C₄ 以下の HC 濃度は、0.100 wt.% であり、ラウンドロビンテストの分析結果から得られた一般平均値が 0.0952 wt.% と、比較的近い結果を示した。

また、メタノールについては、併行標準偏差 Sr = 0.0025、再現標準偏差 SR = 0.0072 であった。ただし、この精度

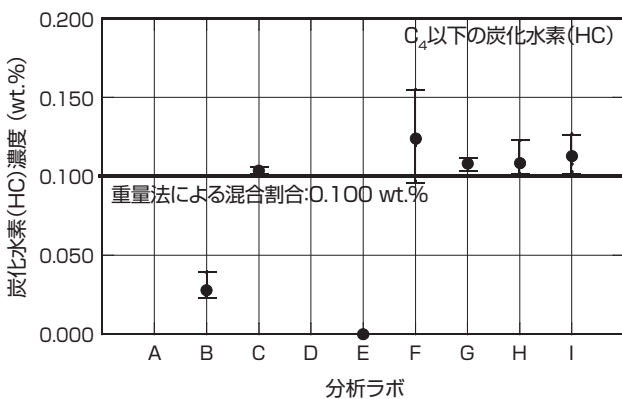


図9 ラウンドロビンテストによるC₄以下の炭化水素 (HC) 分析結果^{[9]**}
 ※[9]のデータを基にグラフ化

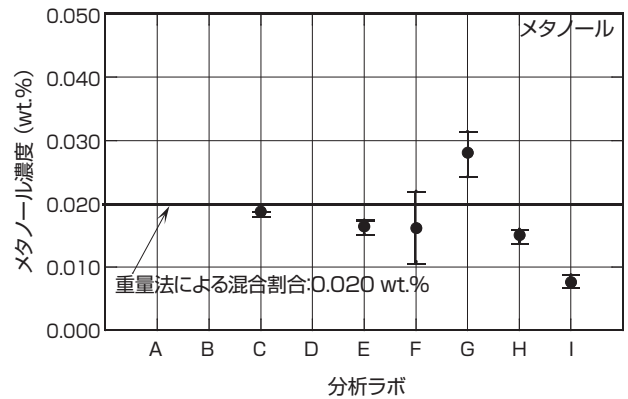


図10 ラウンドロビンテストによるメタノール分析結果^{[9]**}
 ※[9]のデータを基にグラフ化

は6ラボが参加し0.0160 wt.%水準実験によって求められたものである。同実験ではコ克蘭の検定にて各1個の5%外れ値が検出されたが、それらは捨てずに計算に含まれている。重量法により作成したサンプルにおけるメタノール濃度は、0.020 wt.%であり、ラウンドロビントの分析結果から得られた一般平均値が0.016 wt.%と、比較的近い結果を示した。これらC₄以下のHCおよびメタノール等については、ラボにおける技術の熟練によって、精度は改善するものと考えられる。

一方、重量法で混合した不純物濃度と比較し、分析結果が大きく異なる値を示したラボが多かったものとして、一酸化炭素(CO)および二酸化炭素(CO₂)の分析結果を図11および図12にそれぞれ示す。同様に、各ラボ内での測定値のばらつきはエラーバーで示し、精度解析は、ISO5725-2に規定されるコ克蘭の検定およびグリップスの検定を行い、併行標準偏差および再現標準偏差を算出することによって行った。その結果、COについては、併行標準偏差Sr = 0.0006、再現標準偏差SR = 0.009であった。ただし、この精度は5ラボが参加し0.0013 wt.%水準実験によって求められたものである。同実験ではコ克蘭の検定にて各1個の1%外れ値が検出されたが、それらは捨てずに計算に含まれている。重量法により作成したサンプルにおけるCO濃度は、0.010 wt.%であり、ラウンドロビントの分析結果から得られた一般平均値が0.0013 wt.%と、大きな乖離が起きた結果を示していることがわかる。ただし、併行標準偏差および再現標準偏差は比較的小さく、ラボ内およびラボ間でも再現性良く、重量法で作成したCO濃度よりも10分の1程度小さい分析結果を示した。

CO₂についても、COと同様の傾向で、併行標準偏差Sr = 0.0018、再現標準偏差SR = 0.0018で、この精度は6ラボが参加し0.0064 wt.%水準実験によって求められたものである。同実験ではコ克蘭の検定にて各1個の1%

外れ値が検出されたが、それらは捨てずに計算に含まれている。重量法により作成したサンプルにおけるCO₂濃度は、0.010 wt.%であり、ラウンドロビントの分析結果から得られた一般平均値が0.0064 wt.%と、CO同様、大きな乖離が起きた結果であるが、併行標準偏差および再現標準偏差は比較的小さく、ラボ内およびラボ間では再現性の良い分析結果を示した。

このままでは、作成したガスクロマトグラフィによる不純物の分析方法が、COおよびCO₂には適用できない。そこで、この分析結果の乖離要因の解析として、COおよびCO₂のDMEへの溶解度を測定した。純DMEが充填されている容器に、各圧力にてCOを供給し、容器をシャッフルしてDMEとCOの混合を促進した後に液相よりサンプルを取り出し、ガスクロマトグラフィによる分析を行った。CO₂も同様にサンプルを作成し、分析を実施した。図13に、COの分圧に対するDME中へのCOの溶解度を、図14に、CO₂の分圧に対するDME中へのCO₂の溶解度を、それぞれ示す。これらのデータより、COおよびCO₂は、分圧によりDMEへの溶解度が整理されることが確認された。2次の多項式近似により今回のラウンドロビントで重量法により作成したサンプル中の濃度、CO = 0.010 wt.%およびCO₂ = 0.10 wt.%を正確に分析するには、サンプルの取り出しに、0.0194 MPaおよび0.0825 MPa以上のバックプレッシャーを、それぞれかける必要があったことが明らかとなった。

結果として、COおよびCO₂がDMEの製造工程および流通過程で混入する可能性は低いことから、分析手法に課題を残しつつも、Appendixにてこれら溶解度等の情報を記述することで、ISOの発行に漕ぎ着けている。

4 議論と課題

約7年に及ぶ議論の末に、DME燃料品質およびその分析方法4種をISOとして発行することができた。ここでは、

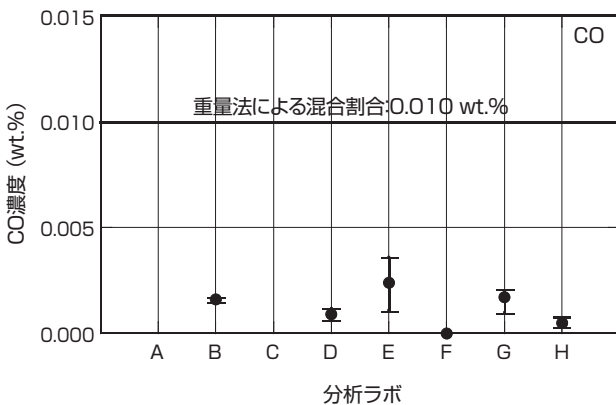


図11 ラウンドロビントによる一酸化炭素(CO)分析結果^{[9]**}
 ※[9]のデータを基にグラフ化

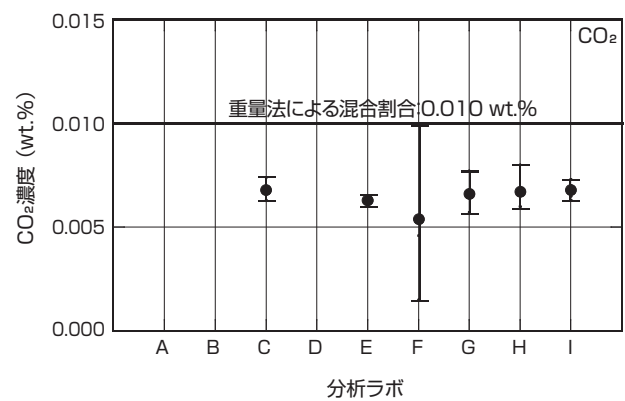


図12 ラウンドロビントによる二酸化炭素(CO₂)分析結果^{[9]**}
 ※[9]のデータを基にグラフ化

ISO 制定までの間に著者が経験した、いくつかのポイントを記述する。

(1) 水分混入限界決定に対する計測データの有用性

前述の通り、DME 燃料品質における不純物の混入限界決定に際しては、製造者側の主張（ここまで不純物を許容して欲しい）と、利用者側の主張（これ以上不純物が入ると、エンジン等利用システムとして不具合を生じてしまう）による、議論の歩み寄りによって定義した。とりわけ水分の混入限界決定に際しては、この議論が顕著であったため、ここに紹介する。

利用システムとして最もシビアな燃料品質を要求するであろう、DME ディーゼルエンジンに対し、水分の混入は、耐久性に大きな影響を及ぼす燃料の潤滑性を低下させる傾向を、実験データを基につかんでいた著者ら日本のエキスパートは、水分の混入限界を 100 wt.ppm までと主張した。一方、DME 製造プラントを多く稼働させていた他国エキスパートは、製造技術的に 300 wt.ppm までの許容を要求してきた。当時、世界における DME 燃料市場のトップシェアを誇る国からの要求であり、完全に彼らの要求を拒否することは、DME 燃料の市場形成および拡大に向けて、得策ではないと判断し、実験データからも潤滑性を極度に低下させるまでは若干余裕があったため、水分混入限界 300 wt.ppm を最終的には許容した。

当時、液化ガスである DME 燃料の潤滑性を評価可能な機関は、著者らを含め 3 機関のみであった。その 3 機関で、同一サンプルを評価したことがあり、その結果から、測定精度に自信を得ていた著者らは、豊富なバックデータを基に、ワーキンググループ会議の場で、即断することができた。

(2) ラウンドロビテスト実施に対する経験の蓄積

実は著者らは機械工学系の研究実施者である。分析方法の精度を確認するラウンドロビテストへの参画は、当初計画していなかったが、参加ラボ数確保の点から要請を

請け、分析装置の導入から進めた次第である。重量法によるサンプル作成は、これまでもエンジン試験の燃料作製で経験があり、化学分析と合わせて、多くの経験を積むことができた。CO および CO₂ の溶解度が分析精度に影響を及ぼしていたことを明確にした件は、この経験が有効であった。

(3) Discussion と Negotiation

国際会議における議論では、ロビー活動すなわち会議室外での相談、根回しが必要であり重要な作業である、等と聞く。賛否両論あるであろうが、実際に、経験したのも事実である。一方で、科学的実験データの説得力は絶大である。DME 燃料品質およびテスト方法の ISO 化における議論の場では、同燃料の商用化を目指す欧州を初めとする企業のもくろみが議論を引っ張ろうとしていたが、不純物が利用システムに及ぼす影響や不純物分析結果等、データが乏しく、想定や仮定で Negotiation（権利権益の主張が先行する根回し）を進めていた。このままでは良質の DME 燃料を製造する化学メーカーや高性能な DME 自動車を製造する自動車メーカー等、国内 DME 産業や国益に影響を及ぼすことが懸念され、豊富な実験データおよび解析結果を基に、Negotiation から Discussion（データに基づく技術的議論）に持ち込み、次第に主導権を得ることができたと回想する。

5 おわりに

DME 燃料品質の標準化に関して、燃料利用システム側からの視点で検討し、不純物の影響評価やその混入限界値の定義、ならびに不純物分析方法のラウンドロビン結果等、検証実験データ等を含めてここにまとめた。著者個人としては、ISO における標準化という題材を通じて、国際的な議論の場に立つ貴重なチャンスと経験を得ることができた。その過程では、発言しなければ、場合によっては国益を損ねかねないという緊張感をも経験し、たとえ不完全

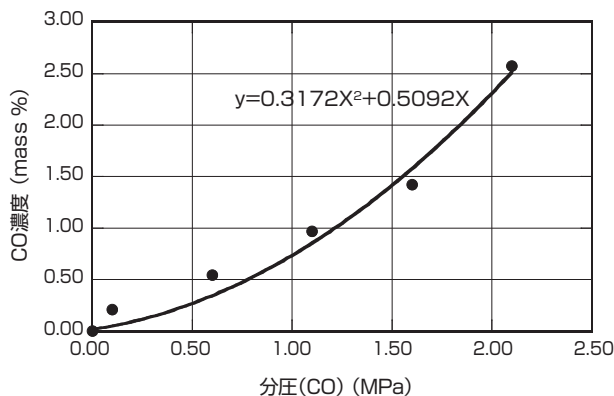


図13 CO分圧がDMEへのCOの溶解度に及ぼす影響¹⁹⁾

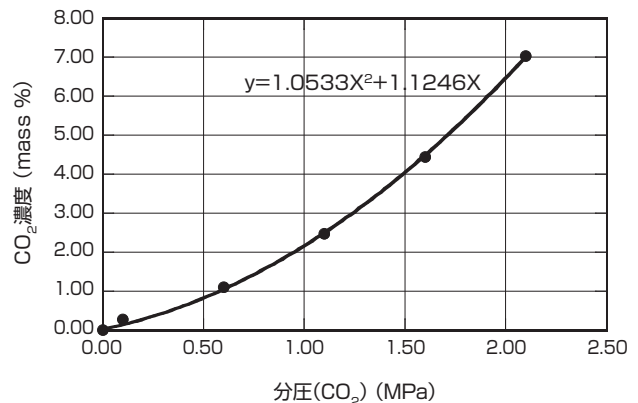


図14 CO₂分圧がDMEへのCO₂の溶解度に及ぼす影響¹⁹⁾

な英語であっても、データに基づく技術論は説得力があることを体感し、データの重要性を痛感した。さまざまな国の技術者との交流、ネットワークが得られるのも国際標準化活動の醍醐味である。この経験を活かし、自己の研究者としてのスキルアップと後進の育成に、今後も邁進していきたい。

謝辞

MPT-HFRR 試験機は岩谷産業株式会社との共同研究で開発したものである。この研究は経済産業省平成 21 年度基準認証研究開発委託費(国際標準共同研究開発事業:ジメチルエーテル (DME) 燃料に関する標準化) および NEDO 平成 22 年度戦略的国際標準化推進事業/標準化研究開発/ジメチルエーテル (DME) 燃料に関する標準化の成果を含む。研究および標準化活動は産総研省エネルギー研究部門後藤新一名誉リサーチャーにご指導いただいた。産総研物質計測標準研究部門ガス・湿度標準研究グループ渡邊卓朗主任研究員には DME 品質分析に協力いただいた。また、産総研省エネルギー研究部門エンジン燃焼排気制御グループテクニカルスタッフの日暮一昭氏の実験補助、ならびに産総研旧新燃料自動車技術研究センター新燃料燃焼チーム元テクニカルスタッフの大無田亜紀子氏のラウンドロビンテスト分析解析作業をはじめ、多数の当グループ員による協力の基に為し得た標準化作業である。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 小熊光晴, 野内忠則, 後藤新一: 燃料中の不純物がDMEディーゼルエンジンシステムに及ぼす影響評価—JASO化に向けた総合評価, 第21回内燃機関シンポジウム講演論文集, 593-598 (2010).
- [2] 小熊光晴, 後藤新一, 西村輝一, 三木田裕彦: 自動車用DME燃料における不純物がエンジン性能に及ぼす影響調査, 自動車技術会論文集, 40 (4), 1003-1009 (2009).
- [3] 小熊光晴, 後藤新一, 西村輝一, 三木田裕彦: DMEディーゼルエンジンにおける燃料不純物の影響—過渡運転時のエミッション特性—, 自動車技術会学術講演会前刷集, 12-09, 21-24 (2009).
- [4] 中里俊洋, 岡本毅, 金野満: パームメチルエステル/DME複合燃料ディーゼル機関における性状および燃焼に関する研究, 自動車技術会学術講演前刷集, 80-04, 15-20 (2004).
- [5] 小熊光晴, 辻村拓, 後藤新一, 鈴木信市: DME直噴ディーゼルエンジンのPM解析—化学分析によるSOF成分の評価—, 自動車技術会論文集, 36 (6), 91-97 (2005).
- [6] K. Sugiyama, M. Kajiwara, M. Fukumoto, M. Mori, S. Goto and T. Watanabe: Lubricity of Liquefied Gas Assessment of Multi-Pressure/Temperature High-Frequency Reciprocating Rig (MPT-HFRR)—DME Fuel for Diesel, *SAE Paper*, 2004-01-1865 (2004).
- [7] 石油学会 (JPD): 軽油—潤滑性試験方法, JPI-5S-50-98, (1998).
- [8] 小熊光晴, 後藤新一, 野内忠則, 三木田裕彦: HFRR試験によるDME燃料の潤滑性評価, 自動車技術会論文集, 41 (6), 1353-1358 (2010).

- [9] ISO 17196: 2014, Dimethyl ether (DME) for fuels—Determination of impurities—Gas chromatographic method.

執筆者略歴

小熊 光晴 (おぐま みつはる)

2001年、茨城大学大学院理工学研究科博士後期課程生産科学専攻終了、博士(工学)。2年半のポストドクを経て、2003年産総研入所。2009年新燃料自動車技術研究センター新燃料燃焼チーム主任研究員、2010年同研究チーム長、2015年より省エネルギー研究部門エンジン燃焼排気制御グループ長兼次世代自動車エンジン研究ラボ長。新燃料利用システムの実用化・標準化研究開発、低公害高効率エンジンの研究開発等に従事。2011年よりISO/TC28/SC4/WG13コンビーナ。2006年第56回自動車技術会賞浅原賞学術奨励賞、2012年第62回自動車技術会賞論文賞、2016年度工業標準化事業表彰 国際標準課貢献者表彰 (産業技術環境局長表彰) 受賞。



査読者との議論

議論1 全体について

コメント (小原 春彦: 産業技術総合研究所)

この論文は、DME 燃料品質の標準化に関して著者が取り組んできた研究を端的にまとめている。特にこの標準化活動により著者は今年度の経済産業省工業標準化事業表彰を受賞しており対外的に高く評価されている。また、この論文ではラウンドロビン測定等国際標準化活動についても記載されており、国際標準化活動の重要性が分かる。分野外の読者の参考になるものと評価する。

コメント (四元 弘毅: 産業技術総合研究所)

DME 燃料に求められる要件や、国際標準化の取り組み、その苦勞がよく分かる論文だと思います。

議論2 DMEの将来性について

コメント (四元 弘毅)

導入部分でDMEの将来性について、「製紙工場の廃液(黒液)や間伐材等未利用木質系バイオマスから合成ガスを経て製造する技術が確立されれば」とありますが、これはどのくらい実現可能性のある仮定なのでしょうか?合成ガスを持ち出すならすべての炭素源が原料の対象になってしまい、黒液や間伐材の場合のフィジビリティが他の炭素源に比べてどれほど高いのかの議論が見えなくなるのではと思われまのでお聞きする次第です。

回答 (小熊 光晴)

黒液や木質系バイオマスから合成ガス(CO、H₂)を製造する技術自身は難しくないのですが、経済性という点で石炭や天然ガスより劣っています。

「製紙工場の廃液(黒液)や間伐材等未利用木質系バイオマスから合成ガスを経て製造する技術が、経済性も含めて確立されれば」に修正いたします。

議論3 不純物・添加剤が金属材料に及ぼす影響について

コメント (四元 弘毅)

図3で、銅C1100が変色しているのは、銅にどのような反応が起きているからなのでしょう?また、材料にとってどのように有害であるかを追記してはいかがでしょうか?

回答（小熊 光晴）

酸化反応による変色であり、燃料系統のシール材として使われる銅は、酸化による腐食が進行すると燃料漏れの恐れがあります。この論文に追記いたします。

議論4 不純物・添加剤がエンジン性能に及ぼす影響について

コメント（四元 弘毅）

「総合的な排気性能」とは何を指しているか不明ですので、説明が必要だと思われます。これが排気中の環境汚染物質の多寡を意味するのであれば、それに先立つ図5の説明として記載されている「要注意」との関係をうまく説明する必要があると思いますが、いかがでしょうか？

回答（小熊 光晴）

当該箇所を「DME燃料中の不純物やDME燃料への添加剤がエンジン性能や排気特性に及ぼす影響をエンジン試験により評価し

た。それぞれの傾向を図5にまとめる。表中黄色および桃色で示された項目は要注意度を示し、黄色よりも桃色の方が注意する必要があることを示す。」及び「ただし、図5に示す傾向が見られたものの、「万が一、5%もの不純物が存在するDMEが利用されたとしても、モード運転による排ガス性能試験結果に及ぼす影響は大きくない」ことが確認できたといえる。」に修正します。

議論5 国際標準化のプロセスにおける議論と課題について

コメント（四元 弘毅）

国際標準化の会議において、NegotiationとDiscussionでは、具体的にどのような違いがあるのか説明が必要ではないでしょうか？

回答（小熊 光晴）

ご指摘ありがとうございます。以下のように説明を付けます。

Negotiation（権利権益の主張が先行する根回し）

Discussion（データに基づく技術的議論）