

LNG: 戦略的役割への適応のための効果的な品質分析の重要性

発熱量と汚染物質のレベルを測定する従来の方法は、複雑でコストがかかります。新しいアナライザ技術により、より簡便な代替手段が提供されます。

著者: Alan Garza、Sam Miller、Scott Sutherland (Endress+Hauser社)

現在の世界的な炭化水素サプライチェーンの混乱により、液化天然ガス (LNG) の重要性が高まり、より多くの買い手と売り手がエネルギー需要を満たす手段として LNG を検討するようになりました。これは一部の企業にとって不慣れな分野であり、また、数十億ドル規模の取引となるため、関連する技術や実務についてより深い知識を得る必要があります。

LNG 取引計量における重要な側面の 1 つは、製品を問題なく地域の供給網に送ることができるように、ガスの純度とエネルギー含有量に関する基本的な問題を検討することです。この記事では、LNG の生産チェーン全体にわたって LNG を評価し、パイプラインでの使用に適しているかどうかを検証するためのアナライザ技術について考察します。

通常の条件下では、世界のほとんどの地域で入手可能な現地生産のガスと比べて LNG の多くは、スイートニングされ、汚染物質が少なくなっています。これは、供給ガスに徹底的なアミン処理およびモレキュラーシーブ処理が施され、液化プロセス中に問題を引き起こす硫化水素 (H_2S)、二酸化炭素 (CO_2)、水 (H_2O) などの汚染物質が除去されるためです (図 1-2 ページを参照)。

さらに、高級炭化水素も低温で凝結するため、除去する必要があります。それでも、これらの汚染物質が依然として存在し、さまざまな不純物が残留する可能性があるため、規格外の LNG が生成され、発熱量が低下し、ウォッペ指数に影響を及ぼす場合があります。

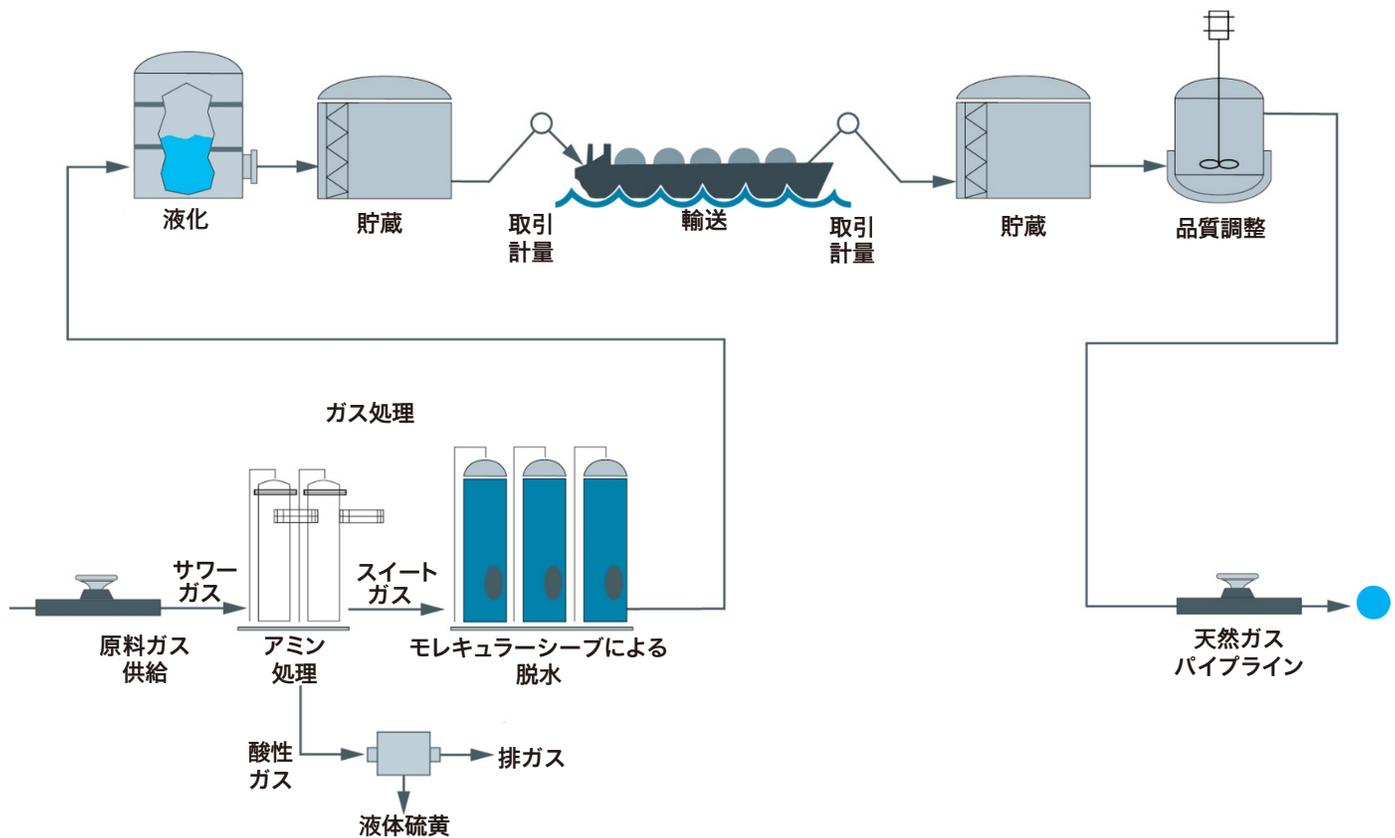
この前処理段階では、関与する汚染物質のレベルにより、通常は、プロセスの各ステップを検証するために、段階間の移行ポイントに波長可変半導体レーザー吸光分光法 (TDLAS) アナライザ (図 2-3 ページを参照) が必要になります。高分解能 TDLAS アナライザは、LNG 供給ガス中の硫化水素、二酸化炭素、水分を選択的かつ特異的にオンライン測定します。

レーザーと検出器のコンポーネントは、プロセスガスや混入した汚染物質から隔離・保護されているため、付着物や腐食を防止し、長期安定性のある運転と正確なフィールド測定を実現します。水濃度の上昇に迅速に対応することで、モレキュラーシーブ吸着床に破過が生じた場合にタイムリーに警告を発することができます。前処理が完了すると、ガスは液化され、輸送機構へと移送されます。

輸送ガスストリーム内

天然ガスの前処理が完了すると、液化段階に移行し、その後、一次輸送のために船舶に積み込まれます。沿岸の受入ターミナルに到着すると、消費パイプラインに投入される前に、再ガス化のために貯蔵タンクに移されます。一部は液体のままトラックや鉄道車両に積み込まれることもあります。

このような天然ガスが最終顧客に届くまでに、所有者が何度も変わる可能性があり、それぞれの引き渡し地点で取引計量設備を通過します。特性が異なる可能性のあるさまざまな積み荷がプロセスに混入するため、すべての積み荷が必ずしも規格に適合するという保証はありません。また、LNG は輸送中に軽質成分が蒸発して、それがタンクやその他の容器に漏れることで変化します。これにより全体組成が変化し、経過時間と貯蔵条件によっては積み荷の発熱量が大幅に変わる可能性があります。LNG タンカーの積み荷価格は一般的に 5,000 万米ドル以上であるため、1% の変化でも 50 万米ドルの損失となります。



説明	測定成分	一般的な範囲
モレキュラーシーブ乾燥容器出口	H ₂ O	0 - 10 ppm _v
受入ターミナル	H ₂ O	0 - 10 ppm _v
アミン処理装置出口	CO ₂	0 - 100 ppm _v
アミン処理装置入口	CO ₂	0 - 500 ppm _v
アミン処理装置出口	H ₂ S	0 - 10 ppm _v
アミン処理装置入口	H ₂ S	0 - 500 ppm _v

図1:天然ガスは液化前に処理して、極低温で凝結したり機器を損傷したりする可能性のある汚染物質を除去する必要があります。

LNG が取引計量拠点を通過するたびに、新しい所有者は、失われた価値に対して支払ったり、規格外の製品をより大規模なサプライチェーンに流通させたりすることを避けるために、その組成と発熱量の特性を検証しなければなりません。この分析は、前処理プロセスほど厳密である必要はありませんが、基本的な汚染物質レベルと発熱量は検証する必要があります。そこで課題となるのは、このアプリケーションに適したアナライザ技術を見つけることです。

ガスクロマトグラフィ

事前処理後の天然ガスの分析方法としては、従来、ガスクロマトグラフィ (GC) が使用されています。必要な精度で関連成分を定量化し、発熱量とウォッペ指数を計算できるさまざまなモデルがあります。標準的な GC は、天然ガスのサンプルを採取し、それを不活性キャリアガスと混合して、オープンで囲まれた充填カラムに送り込みます。カラム内でガスが分離して個別に排出され、それぞれの量を測定する検出器を通過します。より高度な分離のために複数のカラムを使用するモデルもあります。



図2: Endress+Hauser JT33 TDLASガスアナライザは、差分分光技術を使用して、アミン処理装置の流出口ガストリームのH₂S(低ppbからppmレベル)を定量化します。

GCは操作上、複雑になる傾向があります。第1に、ガスアナライザに送るにはサンプリングシステムが必要です。これには、距離が制限される配管とバルブが必要になるため、アナライザはガス源の近くに設置しなければなりません。GCは、シェルターを必要とすることが多いものの、環境が許せば、屋外に設置できるモデルもあります。第2に、GCにはキャリアガスや校正用テストガスなどの消耗品を供給しなければならないため、継続的なコストが発生します。

第3に、GCはこの分析を十分な精度で定期的に行うことができますが、分析チェーンにおけるつながりは強くありません。GC分析に適した気体状態にLNGサンプルを相変化させるために、気化器を通過する必要があります。気化器の段階は、アナライザそのものよりも問題があることが多く、日々の操作では、気化器が必ずしもLNGの真の代表サンプルを提供するとは限らず、製品特性を正確に把握できないことがあります。

天然ガスの組成は複雑なため、気化器の作業は特に大変です。事実上の分留が行われることなく、サンプルを完全に気化させる必要があります。すべての成分が同時に気化しないため、気化器は軽質留分が失われないように、あるいは、重質留分の一部が部分的に液化したままプロセスを停止させないようにしなければなりません。

気化器の動作範囲は非常に狭いため、LNGの流量、圧力、または温度の変化によって容易に中断されます。したがって、プロセスの起動および停止動作中に、真の代表サンプルを抽出することは特に困難です。信頼性の高い性能を得るには、気化器が安定するまでの時間が必要であり、これは実際の充填手順よりも長くなる場合があります。さらに厄介なことに、ほとんどの充填手順はパイプが空の状態を開始/終了するため、気化器の安定化に必要な時間は長くなります。典型的な不安定性は、分析対象の供給ガスが非常に均一であっても、不規則な高低スパイクを伴うノイズの多い測定値として現れます(図3)。

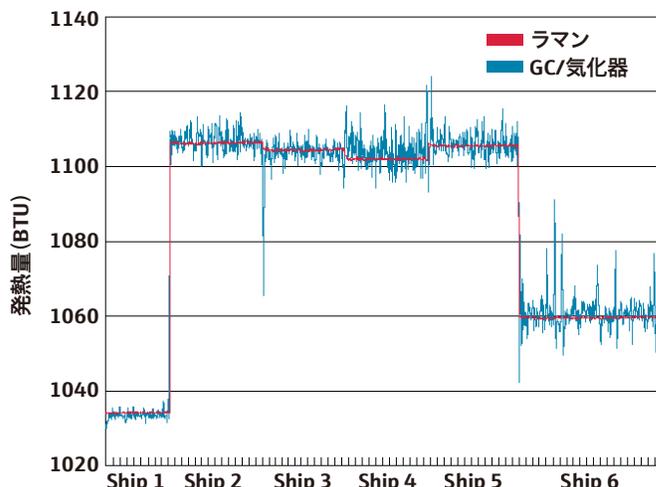


図3: サンプル気化器の変動性により、GCのBTU測定値は不安定になります。

抽出、気化、GCへの輸送を含むサンプリングシステム全体は非常に複雑であり、早すぎる気化、不完全な気化、またはサンプルの損失を防ぐために、すべての要素が連携しなければなりません。そのためには、正確な温度制御とともに、すべてのステップを通して慎重な設計、設置、メンテナンスが必要です。この手順の難しさを考えると、シンプルで信頼性の高い代替メカニズムを求めることは当然です。

天然ガスは気体の状態で燃焼するため、液体の状態での特性を評価することは常識破りに思えるかもしれませんが、その化学組成と発熱量は物質の相に左右されません。また、極低温でアナライザを使用することも常識では理解し難いかもしれません。その解決策となるのはラマン分光法であり、これは気体または液体の状態の天然ガスの分析に適用できます。

ラマン分光法

非常に特異的な波長の光を生成するレーザーの能力を活用して、さまざまな気体および液体の分析技術が開発されてきました。さまざまな分子が、特定の波長のこの電磁波の影響を受けることにより、特徴的かつ測定可能な方法で、目的の化学成分の検出と定量化が可能になります。

その方法の1つがラマン分光法であり、レーザーを用いて可視または近赤外の波長の光を発生させます。さまざまな分子がこの光を通過すると、光が分子結合(2つの水素原子間の結合など)の振動と相互作用します。この相互作用によって散乱効果が発生し、レーザー光は異なる波長に変換されます。

レーザーによって生成された単一の色は、サンプル内の各分子が独自の波長で信号を発生させることで、独自の虹色のスペクトルへと変化します。そして、その相対強度がサンプルの分子濃度を示します。ラマン分光計は、これらの特定の波長と強度を検出して、サンプルの化学的プロファイルを作成します。

このコンセプトを LNG 分析に適用する場合は、プローブをパイプに挿入して流れる液体またはガスの分析を行います (図 4)。

プローブは、直接またはバイパスループを介して、流れる LNG ガスストリームに挿入されます。レーザー光はプローブの先端から LNG サンプルに照射され、散乱したラマン光は同じプローブ先端で再び集光されます。収集されたラマン光は、2 つ目の光ファイバーケーブルを通過してアナライザの検出器に入り、そこで個々の波長が識別され、定量化されます。すべての電子部品はアナライザのエンクロージャー内に格納されています (図 5)。

この方法には、GC 分析と比較していくつかの重要な利点があります。

- プローブは LNG ガスストリームに直接挿入されるため、移動する液体によってサンプルが常に新しくなり、その場 (in situ) で測定値を取得できます。
- LNG in situ 測定のため、気化器、サンプルライン、バルブ、ヒーター、調整器は必要ありません。これにより、気化器の変動性によるノイズやスパイクがなく、ラマン分光計からの測定がより安定します。

- Rxn-41 極低温プローブは、最大圧力 21.37 MPag (3,100 psig) (C276 アロイの場合) または 15.86 MPag (2,300 psig) (ハイブリッド複合金属の場合)、-196°C (-320.8°F) の低温 (両材料とも) に対応します。
- レーザーと検出器はアナライザに内蔵されており、光は光ファイバーケーブルを介してプローブとの間を最大 500 メートルまで伝送されます。プローブ本体は光学システムのみで構成されており、危険場所 (Class 1, Division 1、ゾーン 0) への設置が可能です。
- 1 つのアナライザで最大 4 つのプローブに対応できるため、プロセスガスストリーム内の複数の場所で測定を行うことができます。
- プローブからの出力はリアルタイムで変化し、アナライザは 10 秒以内に組成のスナップショットを取ることが可能、測定値の遅延はありません。

ラマン分光法による組成測定は、ISO および GPA ミッドストリーム協会規格 (GPA2172-09/GPA2145-2009、GPA2172-09/GPA2145-2016、ISO6976-1995E、ISO6976-2016 など) に従って、ウォッベ指数または発熱量を計算するために使用できます。

ほとんどの天然ガス成分を 200 ppm まで検出できるラマン分光計は、規制レベルまで低下した硫化水素や二酸化炭素などの LNG 汚染物質を微量分析するには適していません。実際問題として、LNG の前処理では通常、汚染物質のレベルが規定されたしきい値よりもかなり低くなります。代わりに、発熱量がより重要な測定値となり、ラマン分光計は必要な範囲内でこれに対応することができます。低い汚染物質レベルを測定する必要がある場合は、GC がより適切なソリューションとなります。

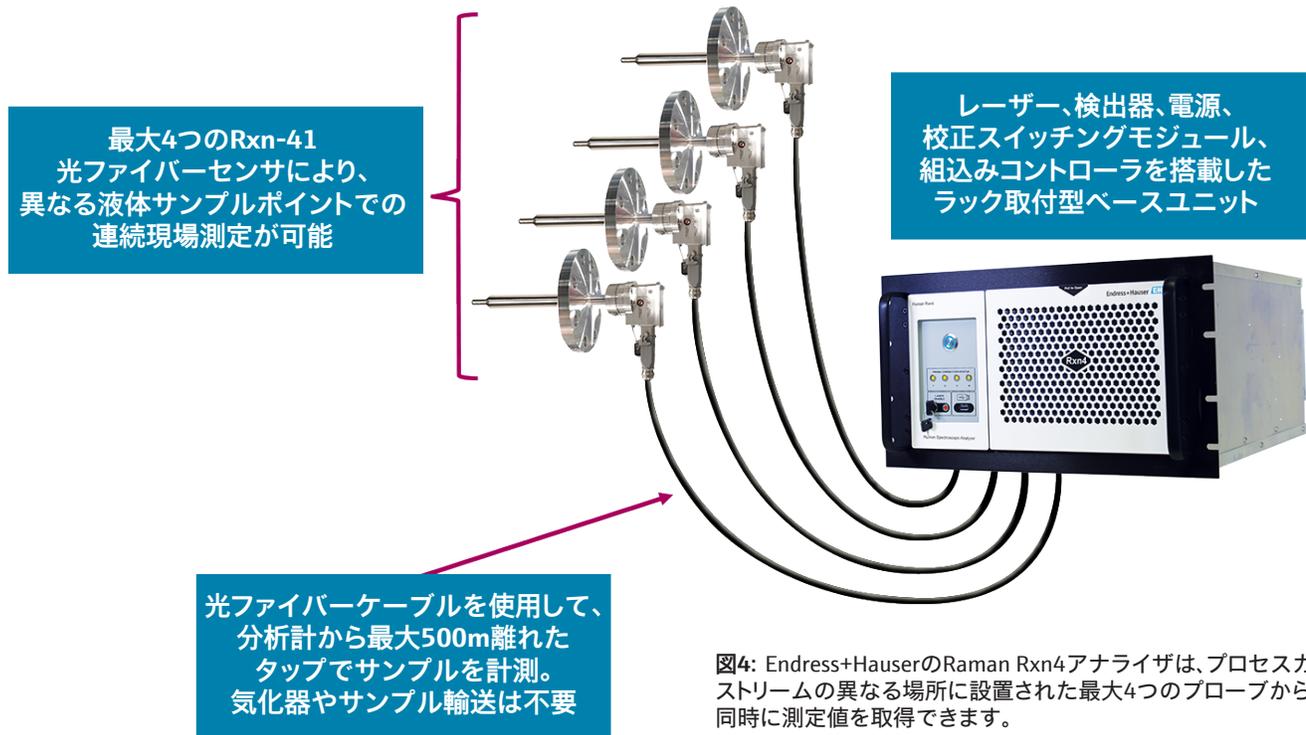


図4: Endress+HauserのRaman Rxn4アナライザは、プロセスガスストリームの異なる場所に設置された最大4つのプローブから同時に測定値を取得できます。

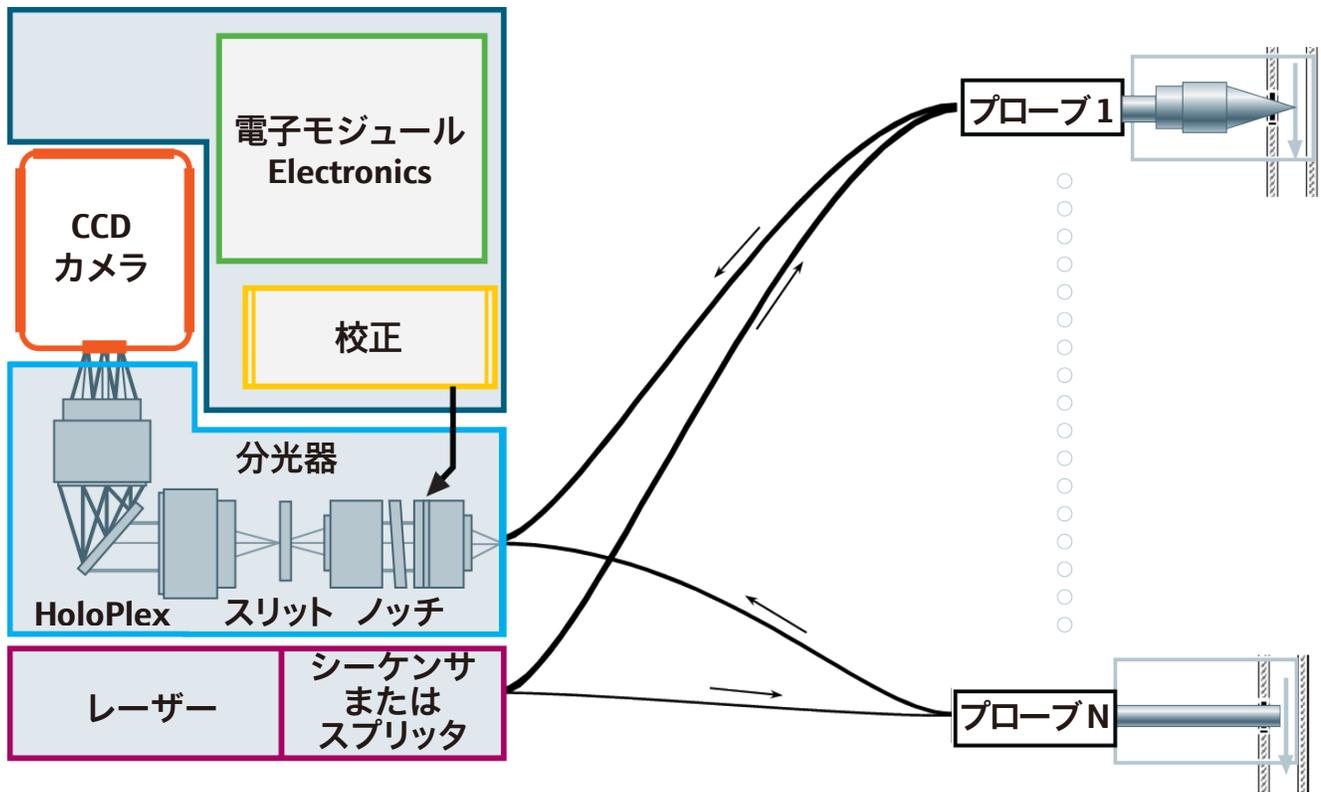


図5: プローブをLNGガスストリームに直接挿入できるため、従来のサンプル処理システムが不要になります。

アナライザの校正

どのアナライザも定期的な校正が必要ですが、校正プロセスの頻度や複雑さは異なります。LNGターミナルサービスで使用されるGCは一般的に、毎日校正が必要であり、事前に測定したテストガスをアナライザに供給することで校正が行われます。通常、これは大変な作業ではありませんが、消耗品が必要となり、アナライザをオフラインにする必要があります。校正によりGC測定の精度は維持できますが、気化器とサンプリングシステムに関する大きな問題は解決されません。GCは極めて高い精度の分析が可能ですが、サンプルがLNGの組成を代表していない場合、根本的な問題は解消されないままとなります。

ラマン分光計も校正は必要ですが、測定機構が非常に安定しているため、一般的に校正なしで最大2年間稼働できます。プローブはLNGガスストリームに直接挿入されるため、大抵の校正ではプロセスを停止してプローブを取り外す必要がありますが、これは設備の定期メンテナンスサイクルで実施できます。特定のアプリケーションでは、LNGが流れている最中にオンラインでプローブを取り外すことができる取付け機構が利用できます。

アナライザの検証は、代替液体サンプルを使用して実行できます。検証の結果、校正の必要性が示された場合、標準的な校正ツールを使用して現場でアナライザを校正し、工場仕様に確実に戻すことができます。校正手順では、プローブ、ファイバークーブル、アナライザ本体を含む、アナライザ全体をテストします。

分析の重要性

数十億ドル相当のLNGが毎日世界中で輸送されており、その供給源は多岐にわたり、それぞれに独自の特性があります。前処理を行うことで、ある程度の変動性は減少しますが、発熱量のわずかな変化でも、1つの積み荷の価値を何十万ドルも変えてしまう可能性があります。

現在利用可能なアナライザ技術は、天然ガスが液化前に完全に処理されていることを保証し、長期にわたる輸送中に価値損失が発生した場合にそれを特定することを可能にします。新しい技術により、測定精度と信頼性の向上、ライフタイムコストとメンテナンスの削減が実現します。受入ターミナルは、利用可能なあらゆる測定オプションを検討する必要があります。

すべての図は Endress+Hauser が提供

著者紹介



Alan Garza は、Endress+Hauser のアドバンスアナリシス製品ラインの製品マーケティングマネージャーです。彼は、ローテーションエンジニアとして Endress+Hauser でのキャリアを開始し、いくつもの計装技術の開発に携わりました。また、社内営業チームの一員としてガス分析を推進し、アプリケーションエンジニアとして経験を重ねました。

彼の経歴には、事業開発や運営管理も含まれます。Alan Garza は、ヒューストン大学で機械工学技術の理学士号を取得しています。



Sam Miller は、Endress+Hauser Optical Analysis の TDLAS/QF テクニカルマーケティング責任者です。彼には、石油・ガス市場とレーザーベースの製品の開発において 20 年以上にわたる経験があります。ASTM D03 標準化委員会のメンバーであり、AGA、ISA 分析部門シンポジウムなどの数多くの天然ガス会議、さまざまな国際炭化水素測定組織に参加しています。Sam Miller

は、カリフォルニア州立工科大学ポモナ校で理学士号を取得し、カリフォルニア大学アーバイン校において優秀な成績で MBA を取得しました。



Dr. Scott Sutherland は、Endress+Hauser Optical Analysis の製品マネージャーです。彼は、Raman Rxn5 を含むラマン分光計と、アンモニアおよびメタノール製造、水素生成、合成天然ガスなどの石油・ガス産業および化学産業におけるラマン分光計アプリケーションを担当しています。物理学と化学の理学士号、分析化学の

博士号を取得しています。法執行、科学捜査、製薬、有害物質、プロセスガス分析の分野で、General Electric、Thermo Electron、Photon Systems、Bruker Optics、Endress+Hauser 向けに、ラマン分光計の設計とラマンソリューションの開発に 32 年以上携わっています。

www.addresses.endress.com