

ラマン分光法による パラ水素の定量化

水素サプライチェーン全体に わたるリアルタイム管理と 品質保証

本研究は、Endress+Hauserのラマン分光計システムを使用して、水素液化におけるパラ水素変換を定量的に評価できることを実験的に示しています。リアルタイムでのスペクトル分析を通じて、プロセス環境における正確なモニタリングの可能性を明らかにしています。

はじめに

水素は、肥料/化学製品の製造、石油精製などの分野において、世界的なエネルギー転換の基盤として脱炭素化への道筋を示すエネルギーであるとの認識が高まりつつあります。

需要の高まりに応えるために、水素は天然ガスと同様に液化され、輸送/貯蔵プロセスの効率化が進むと考えられています。

水素は、オルソ水素(オルソ- H_2)とパラ水素(パラ- H_2)という2つの核スピン異性体として存在します。これらは熱力学的平衡状態にあり、存在する比率は温度に依存します。水素は、常温ではオル

ソが多数を占めますが(75%)、極低温(20 Kまたは-253 °C)ではパラが大多数を占めます(>99%)。

オルソ-パラ変換はスピン交換相互作用を介して起こり、通常は鉄酸化物や希土類酸化物などの常磁性種/表面によって触媒されます。この変換は発熱反応であり、放出される熱により、ボイルオフガス(BOG)が生じる可能性があります。この現象を抑制できない場合、液化水素(LH₂)ロジスティクスにおける製品損失につながります。したがって、水素異性体の正確な定量は、貯蔵、輸送、利用の最適化のために不可欠です。

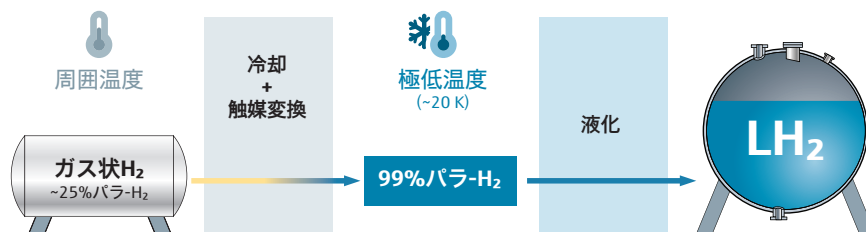


図1. パラ- H_2 含有量が98%未満の状態で行うと、残留オルソ水素の変換によって熱が放出され、水素のボイルオフが発生します。



Raman Rxn5アナライザ(上)および Rxn-30プローブ(下)

水素分析におけるラマン分光法

ラマン分光法は、固有の分子指紋によりオルソ- H_2 とパラ- H_2 を識別する堅牢なソリューションを提供します。

主な利点は以下のとおりです。

- プロセスガストリームにおける **継続的なオンラインリアルタイム分析**。
- サンプル調製が不要な **非接触測定**。

重要なのは、触媒を使用しない場合のパラからオルソへの再変換は極めて遅いため、極低温状態を代表する異性体比を保ったまま、室温条件下でガストリームを分析することが可能であるという点です。

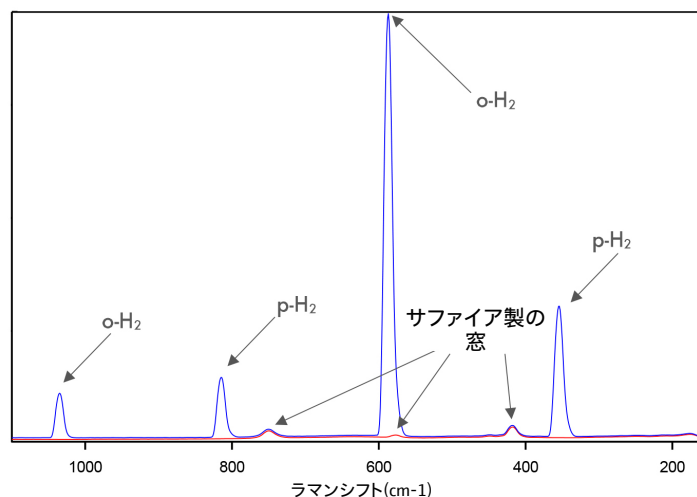


図2.25%パラ- H_2 サンプルのラマンスペクトルと、水素を含まないバックグラウンドスペクトル（ヘリウムを流した状態で測定）、Endress+Hauser Raman Rxn5アナライザとRaman Rxn-30プローブを使用して測定。赤色の線は水素が存在しない状態のベースラインスペクトルを表し、青色の線は、ガスがプローブを通過するときに観測される、オルソ水素とパラ水素に由来する明瞭なスペクトルピークを示します。

実験方法

パラ水素の定量化は、Endress+HauserのRaman Rxn5アナライザとRxn-30ガスプローブを使用して実施されました。手順は以下のとおりです。

- **平衡化:** オルソ/パラ比の異なる2種類の水素ガスを混合させて、さまざまな濃度のパラ- H_2 を生成しました。298 K (25 °C) で熱力学的に安定な水素の比率は、パラ- H_2 25%/オルソ- H_2 75%程度です。別の水素ガスを、液体窒素を使用して77 K (-196 °C) まで冷却し鉄酸化物触媒に暴露しました。触媒は水素のスピンの反転を促進し、パラ- H_2 の濃度を50%に上昇させます。この設定により、各異性体の正確な濃度測定が可能になります。濃度は、正確な温度と大気条件を使用して毎日再計算されました。
- **サンプリング:** 実験用サンプリング装置によりラマンセルへの水素導入を制御し、25%パラ- H_2 と50%パラ- H_2 を代表性を保って混合できるようにしました。校正済みの質量流量コントローラを用いることで、25~50%の範囲の既知濃度のパラ- H_2 試料を作製しました。

- **スペクトル収集:** ラマン分光計は各異性体固有の回転遷移を観測するため、1,000~200 cm^{-1} の波数範囲でスペクトルを取得しました。
- **データ処理:** パラ H_2 の濃度を部分最小二乗 (PLS) 法により予測しました。GRAMS IQ™ソフトウェアを使用して、1,080~265 cm^{-1} のスペクトル範囲を生成しました。165のスペクトルをキャリブレーションに使用し、153のスペクトルをバリデーションに使用しました。PLSモデルは、2つのPLS因子を使用して構築し、スペクトルのベースライン補正と平均中心化を行いました。

結果

Raman Rxn5アナライザにより、オルソ水素とパラ水素を明瞭かつ再現性良く識別することができました。PLSモデルでは、パラ-H₂濃度が実際の濃度の $\pm 0.25\%$ の範囲内で予測されました。

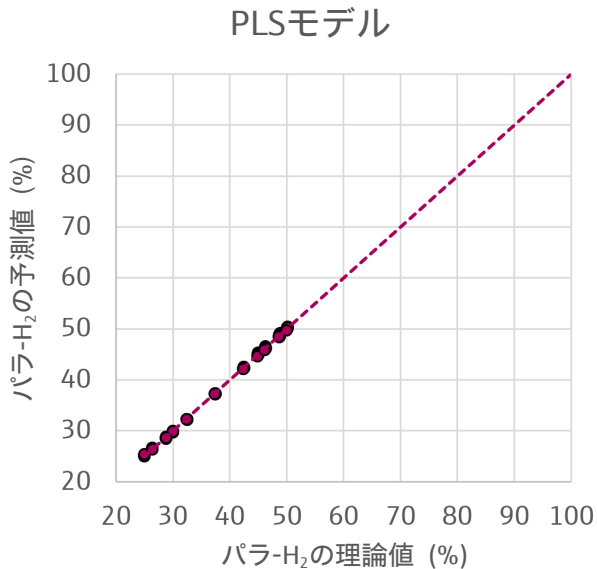


図3.ラマン分光分析によるパラ-H₂の予測値と理論値。

主な研究成果は以下のとおりです。

- 高い信号対雑音 (S/N) 比および安定したピーク面積により堅牢な定量化を実現
- 2.5ヶ月間に収集された330のスペクトルにおいて、優れた再現性 (読み値の $\pm 0.25\sim 0.5\%$) を実証
- 測定されたパラ-H₂比を理論平衡値と照合することで、プロセス管理/品質管理の精度を確認
- 25~50%の範囲内のパラ-H₂濃度を $\pm 0.25\%$ の精度で測定
- 最大99%H₂まで非常に優れた予測精度 (本研究の最新のスペクトルデータセットの外挿に基づく)

考察

ラマン分光法は、回転遷移による明確な水素分子指紋を捉えることができ、各異性体の正確な同定と定量化が可能。そのため、オルソ水素とパラ水素の定量化に非常に適しています。非接触式のリアルタイム測定技術により、プロセスに支障をきたすことなく安全かつ効率的な監視を実現できます。さらに、高い感度と信頼性により、低濃度でも明確なスペクトル分離が可能となり、高精度測定によりプロセス制御/品質保証をサポートします。

オルソ-パラ水素変換の監視では、ラマン測定は通常、室温または室温付近で行われます。このアプローチが選ばれる理由は、常温条件下の方がラマンシステムの動作の信頼性が高く、極低温条件に伴う処理の複雑さを回避できるためです。触媒を使用しない場合の変換速度は非常に遅いため、オルソ水素とパラ水素の比率は維持され、サンプルの温度を上げることで、液化時の比率を示す測定値が得られます。また、室温での気相分析により、取り扱いを簡素化し、より安全かつ迅速に分析を実施できます。

オルソ水素とパラ水素の比率を測定する従来の方法には、熱量測定法 (変換時のエンタルピー変化に基づく) や、熱伝導率測定や音速測定などの間接的な手法があります。これらの技術ではパラ水素のみを測定するため、オルソ水素の正確な値を、触媒の劣化などの他の誤差要因から切り分けて特定することができません。

ラマン分光法の利点

これに対して、ラマン分光法は核スピン異性体を直接同定でき、高速かつ高精度の非接触測定が可能です。他の分析技術とは異なり、ラマン分光法はラマン活性を有するすべての化学種を単一のスペクトルとして同時に捉えることができます。つまり、パラ-H₂信号の測定時に、残留オルソ-H₂が同じ収集データに表示されます。これにより、残留オルソ-H₂含有量を即座に特定でき、液化プロセスに起因する偏差と機器の潜在的な機能不良を容易に判別できます。これは他の技術にはない特長です。ラマン分光法は複雑な校正なしでリアルタイム監視も実現できるため、特に産業分野の水素液化/貯蔵プロセスに適しています。この機能は、ボイルオフガス (BOG) の管理、液化の最適化、パラ水素仕様の遵守を必要とする水素サプライチェーン事業者にとって非常に有用です。

結論

信頼性の高いパラ水素測定は、水素サプライチェーン全体におけるプロセス効率の確保と効果的なボイルオフガス (BOG) 管理に不可欠です。本研究では、Endress+Hauserのラマン技術により、水素異性体の迅速かつ高精度で、再現性の高い定量が可能であることを実証しました。これにより、液化、貯蔵、輸送の全工程においてリアルタイム監視と運用上の意思決定の改善が可能となります。

- 輸送時/貯蔵時の水素の品質保証
- 正確な異性体監視によるリアルタイムBOG管理
- 液化/貯蔵作業時のプロセス制御の強化

このような機能が統合されたEndress+Hauserのラマン分光システムは、製品品質を確保し、損失を最小限に抑え、世界的なエネルギー転換における水素部門の役割拡大を支援するための有用なツールとして位置付けることができます。

参考資料

Weitzel, D.H., Loebenstein, W. V., Draper, J. W., & Park, O. E. 「Ortho-Para Catalysis In Liquid-Hydrogen Production (液体水素製造におけるオルソ-パラ触媒反応)」*Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 60, no, 3, 1958, pp. 221-226. NIST, https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/60/jresv60n3p221_A1b.pdf

National Aeronautics and Space Administration. *Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems: Guidelines for Hydrogen System Design, Materials Selection, Operations, Storage and Transportation* (水素および水素システムの安全基準: 水素システムの設計、材料選定、運用、貯蔵、輸送に関するガイドライン) (NSS 1740.16) NASA Technical Reports Server, <https://ntrs.nasa.gov>

「Ortho-Para Hydrogen Conversion (オルソ-パラ水素変換)」*Sustainability Directory*, ESG Directory, <https://esg.sustainability-directory.com/area/ortho-para-hydrogen-conversion/>

Wijnans, S. 「Smart Management of Boil-Off Gas Across the LH₂ Supply Chain (LH₂サプライチェーン全体におけるボイルオフガスのスマート管理)」*Shell TechXplorer Digest*, 2024, https://www.shell.com/what-we-do/technology-and-innovation/shell-techexplorer-digest/2024-2-shell-techexplorer-digest/_jcr_content/root/main/section_1944918422/text.multi.stream/1733905930539/a495f9a8f162da7f8412ab0cecb4d96b814f655b/STCHDigest2024_12_wijnans.pdf

www.addresses.endress.com