

天然ガス中の水素信号の取得

天然ガスへのH₂の混合を安全に制御する方法

著者: Cory Marcon, Endress+Hauser

風力や太陽光といった再生可能エネルギーによる電力供給は、かつてないほど増加しています。ときには、再生可能エネルギーの供給量と消費量が一致しないこともあります。これは、送電網からの電力需要が通常、夏は午後5時から7時にピークを迎えるのに対し、太陽光発電は午前11時から午後3時にピークに達するためです。同様に、風力発電は通常、正午頃の時間帯にピークとなります。これらの要因は、南カリフォルニアなど、風の弱い霞がかった日に夏の電力需要のピークが発生する地域では、さらに悪化します。

再生可能エネルギー源から電力を貯蔵する方法の1つに、電気分解によって生成される水素があります。現場の設備に送り込まれた余剰電力により、水は水素と酸素に分解されます。このプロセスは、二酸化炭素を排出しないため、しばしば「グリーン水素」と呼ばれます。

ネットゼロの世界における水素

世界が炭素使用量の削減方法を模索する中、代替として水素（特にグリーン水素）の重要性が高まっています。

- 燃料電池、または（効率は劣るが）ガスタービンによって、非常に効率よく熱や電気に変換できます。
- 従来の高炉ではなく直接還元製鉄のように、炭素集約型のプロセスを置き換えることが可能です。
- 再生可能電気から電気分解によって生成される水素は、天然ガスの改質によって生成される水素の代わりとなり、結果として生じる二酸化炭素を削減できます。

施設のプロセスや燃料電池への供給原料として水素が必要ない場合は、地域の天然ガス供給網に水素を混合することが可能です。これを、現地での消費に利用することも、周辺の天然ガス供給網に送ることもできます。天然ガス燃料システムやパイプラインに注入される水素量の増加に伴い、メタン、ひいてはCO₂の量が減少します。この関係は非線形です（図1）。

水素は非常に可燃性が高いものですが、天然ガスと混合した場合の影響は複雑です。質量で測定すると、純粋な水素の発熱量は他の燃料ガスよりもはるかに高くなります。これは、単位質量あたりの二原子分子（H₂）が非常に多いためです。しかし、ほとんどの実用的アプリケーションでは、エネルギーは体積の関数となります。水素は密度が低いため、体積発熱量はメタンの約3分の1です。

そのため、ガス生産業者やパイプライン会社は、全体の熱量が極端に低下しないよう、許容量に制限を設けています。ガスタービン事業者などのユーザーは、発熱量の希薄化がタービンの出力に直接影響するため、特にこの点を懸念しています。したがって、水素は機器の性能に影響を及ぼしかねません。

最大混合量は、安全上の懸念事項によっても左右されます。状況によって異なりますが、一般的にパイプラインガスの

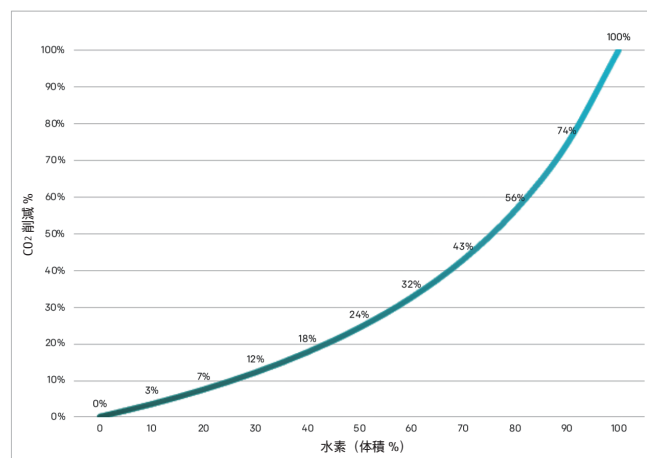


図1: グリーン水素を天然ガスに混合することで、全体的な二酸化炭素排出量が削減されます。出典: [Earthjustice](#)

場合、水素含有量は20%を超えてはなりません。乾式低NO_x (DLN) ガスタービンの場合、一般的なしきい値は50%ですが、単純燃焼タービン、航空転用型タービン、ガスエンジンの場合は制限が少なくなります。図1に示すように、20%と50%の混合の場合、二酸化炭素削減量はそれぞれ7%と24%になります。さまざまな適用制限により、炭素鋼パイプラインの腐食による脆化や、水素の火炎速度が増してガス燃料ノズルが高温にさらされることに伴う潜在的な安全上の問題は軽減されます。

このような性能および安全性の制限により、生産者、パイプライン事業者、消費者など、問題に関わるすべての人が、ガストリームに水素がどの程度混合されているのかを知る必要があります。問題は、この値をどのように測定すべきかということです。

天然ガスの分析による組成の把握

しばしば販売ガスと呼ばれる、パイプラインに混入されているものを特定する必要性は、今に始まったことではありません。天然ガスは一般的にメタンと考えられていますが、実際には最大12種類の化学成分の混合物です (図2)。純粋な水素は、硫黄と反応して硫化水素を生成する傾向があるため、通常、坑井ガスには含まれていません。

重質炭化水素は総発熱量を増加させ、バラストガス (二酸化炭素、窒素など) は総発熱量を減少させます。重質炭化水素は、ガスがパイプラインの発熱量仕様を超える原因となり、より高値で別途販売できることから、ガス生産業者は大抵、重質炭化水素を抽出します。重質炭化水素がパイプラインに残留し、それが低温凝縮して液体スラグを形成するのに十分な濃度だった場合、下流側で問題を引き起こす可能性があります。水でも同じことが起こります。つまり、天然ガス生産者、パイプライン事業者、産業消費者は、多様な理由から、水素の混合量を含め、ガスの組成をさまざまなレベルで詳細に知る必要があります。このような情報を得るには、適切なタイプのアナライザが不可欠です。

天然ガス分析技術

天然ガスを分析するには5つの主要な技術 (図3) があり、それぞれに長所と考慮すべき点があります。

天然ガスの一般的な組成		
メタン	CH ₄	70-90%
エタン	C ₂ H ₆	0-20%
プロパン	C ₃ H ₈	
ブタン	C ₄ H ₁₀	
二酸化炭素	CO ₂	0-8%
酸素	O ₂	0-0.2%
窒素	N ₂	0-5%
硫化水素	H ₂ S	0-5%
希ガス	Ar, He, Ne, Xe	微量ガス

図2: [NaturalGas.org](#) には、天然ガスに含まれる一般的な成分がリストされています。水素は非典型のためリストに記載されていません。

天然ガス組成の詳細な分析を必要とするアプリケーションでは、質量分析装置またはガスクロマトグラフ分析装置が主な選択肢となります。ガスのウォッシュ指数や発熱量を迅速に分析するためには、熱量計など、応答速度の速い別の技術が多く使用されます。

質量分析装置は応答速度が速く、精度も優れていますが、通常、プラント内に設置できるようなエンクロージャーに収められた状態では提供されません。そのため、特に危険場所では、分析のためにプロセス圧力と温度を大幅に低減するための複雑なサンプル調製システムとともに、高価なシステム統合が必要になります。

最も一般的な選択肢となるガスクロマトグラフは、特に請求アプリケーションにおいて使用されてきた歴史のある技術です。しかし、水素含有量が高い場合には、ヘリウムの代わりにアルゴンをキャリアガスとして使用する特別な設計が必要になります。さらに、ガスクロマトグラフは詳細な組成分析が可能です。各サンプルガストリームに対して約4〜6分という長い応答時間が発生します。特に、安全性と性能の観点からガストリームからの迅速なフィードバックが求められる場合、これは長すぎます。

赤外および近赤外分光装置は、必要な速度と精度で水素の同定および定量化を行うことができないため、水素混合アプリケーションには適していません。このアナライザは他のさまざまな成分を測定することはできますが、水素が主な関心事である場合、ガス中のH₂ 含有量の変動するとBtuを確実に測定できないため、選択すべきではありません。

残留酸素 (O₂) 燃焼法は、H₂ が存在する場合でもBtuを確実に測定できますが、この技術では真の組成測定はできません。

これらの技術を用いた機器の多くは、実際の分析がアナライザのハウジング内で行われるという共通の特性を持つように設計されています。つまり、長い配管を通してガスサンプルをポンプ移送し、その後、何らかの方法で調製して分析の準備をする必要があります。測定が終了すると、次の測定に備えるため、システムを自動的にフラッシングするか、サンプルガスをフレアリングしなければなりません。これにより、測定値が提供されるまでに時間がかかり、複雑さ、運用コスト、排出物も増加します。

ラマン分光法: 高度な光学分析技術

この50年間に、幅広いスペクトルの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、さまざまなガスアナライザ技術が開発されてきました。さまざまなガスが、特徴的かつ測定可能な方法でこの放射光に作用したり、放射光の影響を受けたりすることで、対象ガスの検出と定量化が可能になります。

そのような技術の1つとなるのが、ラマン分光法です。ラマン分光法では、レーザー放射を利用して可視または近赤外波長域の光を発生させ、サンプル中のさまざまなガスの振動モードを励起します。結果として生じる散乱光は、ガス中の化学物質の種類に応じて色が変化します。ラマン分光計は、これらの散乱光を測定することでガス中の成分を特定し、

	質量分析装置	ガスクロマトグラフ	赤外線または近赤外線	残留酸素 (O2) 燃焼法	ラマン分光法
アナライザハウジング	GP (オプションで ATEX IP 65 も可能)	NEMA 4X (IP 56)	IP 64 (NEMA 4/4X相当)	IP65 (NEMA 4X/6相当)	塗装鋼 (オプション: SUS 316相当)、IP56
ガスサンプリング	アナライザ内、その後フレアへ	アナライザ内、その後フレアへ	アナライザ内、その後フレアへ	アナライザ内、その後フレアへ	光学式プローブを用いてサンプルタップで; 排出物なし
H2対応	可	可	不可 (O2, H2, Heの合計が 0.1 mol%未満であることが必要)	可	可
BTUおよび密度	可	可	可	可	可
組成 (混合用)	可	可	可、ただし制限あり (CO2、複合CHのみ)	不可	可
プローブ/アナライザにおけるプロセスガスの圧力と温度	< 29 psig、< 392 °F	< 15 ± 2 psig、乾燥していること、凝縮水 (< 0.1 ppm) または微粒子 (< 1 µm) がないこと、< 176 °F	範囲: 21.76 psig ~ 43.51 psig; 最高131 °F	最大72.5 psi; 最高300 °F	最大1000 psia; 最高302 °F、プロセス直接取付け
計装空気は必要?	はい、ATEXの場合 (0.4~0.8 MPag)	いいえ、ただしキャリアガスは必要 (He、H2、またはN2 (20 cc/ml)、Ar: H2プロジェクトの場合)	いいえ	はい	はい、危険場所において
T>90 (センサ)	< 7秒 (ガストリームあたり)	360~480秒、組成に応じて異なる	< 10秒、90%ステップ応答	< 10秒	13秒*
タップからの応答時間	< 7秒 + ガス移送およびサンプル調製時間	360~480秒 + ガス移送およびサンプル調製時間	< 10秒 + ガス移送およびサンプル調製時間	< 10秒 + ガス移送およびサンプル調製時間	約13秒* + 光速
アナライザチャンネル (複数の燃料チャンネルを同時に)	1x流入口、ただしマルチチャンネルシーケンサを追加可能 (128+サンプル)	1	1	1	1~4、分離型プローブは最大150m (またはそれ以上)
校正間隔	アプリケーションに応じて	アプリケーションに応じて	毎週 (オンライン); 毎年 (フルサービス)	自動; および定期メンテナンス	停止期間中、必要に応じて検証

図3: 天然ガスの化学組成を分析するために、さまざまな分析技術があります。

各色の強度を測定して成分濃度を判定します。

レーザーによって最初に生成された単一の色は、サンプル中のさまざまなガスがそれぞれの存在を示す特定の波長のスパイクを生成することで独自の虹色に変化します。そして、その相対強度が相対的な濃度を示します。アナライザは、これらの特定のスパイクを検出して、ガスの化学的プロファイルを作成します。

この概念を工業用アナライザ (図4) に適用した場合、ガストリームに挿入されたプローブを使用することで、流路にガスを流すことができます。

小型光学システムはガス流路に対して垂直に配置されます。緑色のレーザー光はレンズを通して流路を横切り (図5)、リフレクタに当たって再び流路を通過します。次に、レーザー光は検出器に入り、生じた個々の波長がアナライザによって同定され、定量化されます。

この方法には、前述の他の技術にはない、いくつかの重要な利点があります。

- プローブはアナライザから離れた場所に設置されるため、サンプルがアナライザに移送されることはなく、オペレータの安全性が向上します。
- プローブは最大7 MPa (1,000 psi) の圧力と148°C (300°F) の温度に対応し、さらに高温用のソリューションもあります。
- 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15~30秒でスナップショットを取得できます。

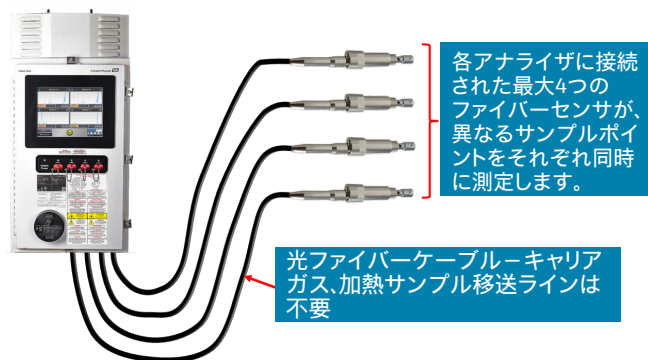


図4: Endress+HauserのRaman Rxn5アナライザは、プロセスガストリームの異なる場所に設置された最大4つのプローブから同時に測定値を取得できます。

- 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最大50 m (165 ft.) または150 m (492 ft.) の距離を往復し、応答時間は約60秒となります。プローブは、Class 1、Division 1、またはゾーン0環境に設置できるように設計されています。
- 1つのアナライザで最大4つのプローブに対応し、同時に各プローブを読み取ることができるため、フィードフォワード制御やフィードバック制御ループのために、プロセスガ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。
- ラマン分光計は、水素含有量に加え、一般的に測定される多数の天然ガス成分も測定できます。

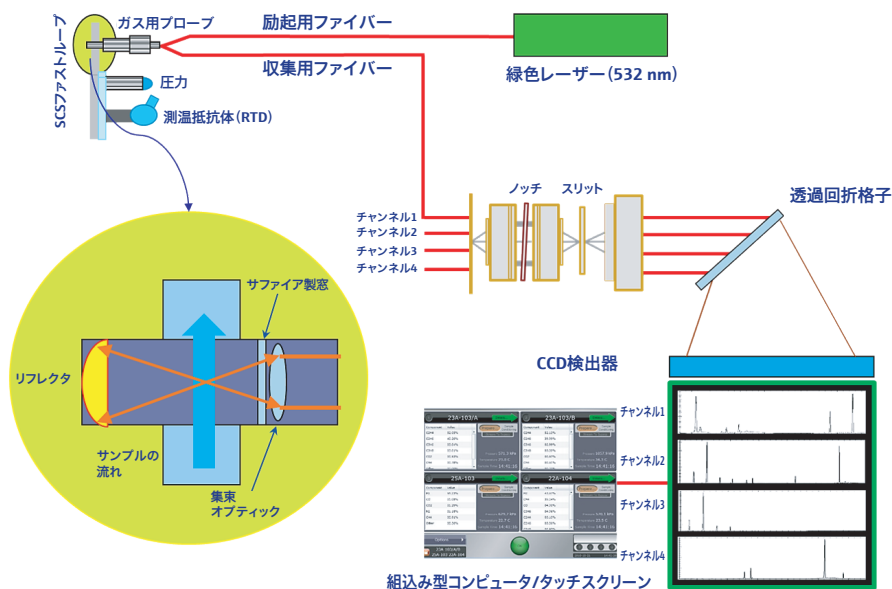


図5: 光ファイバーケーブルを使用してガス用プローブをアナライザに接続できるため、アナライザまでサンプルを移送する必要がありません。プローブは、プロセス圧力およびプロセス温度付近のサンプルに対応できるよう設計されています。

ラマン分光法による組成測定は、次のようなISOおよびGPAミッドストリーム協会規格に従って、ウォッペ指数または発熱量を導き出すために使用できます。

- GPA2172-09/GPA2145-2009
- GPA2172-09/GPA2145-2016
- ISO6976-1995E, ISO6976-2016

水素信号の発生

現在、パイプラインガスへの水素の混合上限は、先に述べた理由から20%となっています。しかし、エネルギー産業の多くは現在過渡期にあるため、これが恒久的な制限になると信じるに足る理由はほとんどありません。

しかし当面の問題として、大規模な太陽光発電パネルを備え、日中の大半で余剰電力が発生することの多い施設での事例を考えてみましょう。ある施設において、生成した水素を地域のガスパイプラインに供給する目的で、小型の電解槽が設置されます。現場のシステムを通して輸送されるパイプラインガスの量をこの施設で測定できる場合は、水素を供給する際に、水素が体積比で20%を超えないように、混合装置をプログラムすることが可能です。Endress+Hauser Proline Promassコリオリ流量計 (図6) を使用することで、容易にパイプラインへの水素の流量を測定し、それにより適切に制御することができます。

これは、概念上は機能しますが、他のガスブレンダーによって上流のどこかですでに水素が添加されていないという前提に基づいています。パイプラインがすでに10%の水素を輸送している場合、この仮定の施設で20%の水素を添加することはできません。さらに、さまざまなブレンダーがオンラインになったりオフラインになったりした場合に、現在の含有量が変化するかどうか不明です。

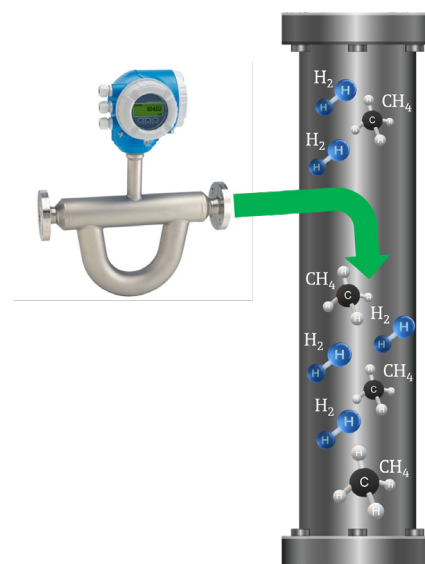


図6: 混合される水素の量を測定するだけでは、最終的な混合比を特定できません。

同様に、ガスタービンは始動時に低位発熱量 (LHV) 条件に就いて、異なる動作をしなければならないため、特に発電所の燃料システムの下流側でH₂を追加注入する場合には、ガスパイプラインから流入する燃料の組成を知ることが非常に重要です。

これらの問題やその他の問題に対処するため、ラマン分光計を使用して水素含有量を示す信号をリアルタイムで生成し、それを混合率の調整、Btu/ウォッペ指数の監視、燃焼最適化のための空気燃料混合比の調整に利用することができます。閉ループ制御戦略で使用される場合、システムは変化する状況に自動的に対応することができます。

効果的な天然ガス混合戦略のカギ

グリーン水素を製造する施設にとって、天然ガスの混合は多くの場合、その価値を最大限に引き出すための最も実用的な方法となります。課題は、地域の制限値を超えないように注入率を制御するための最適なメカニズムを決定することです。前述のように、パイプライン内にすでにどれだけの水素が含まれているかを測定する手段がなければ、さらに水素を追加することで含有量が制限を超えてしまう可能性があるため、量のみに基づいた混合率の制御は有効ではありません。ラマン分光計がH₂注入の制御と監視に非常に適している一方で、より広範なシステム状況があります。

複数のサービスプロバイダにまたがるガス供給網に数十の水素注入ステーションが存在するような大規模なシステムでは、パイプラインにどれだけの水素がすでに含まれているかを把握する必要があるかもしれません。追加注入のために残存量を判断する上で、流入ポイントでのガス組成の測定がおのずと選択されます。

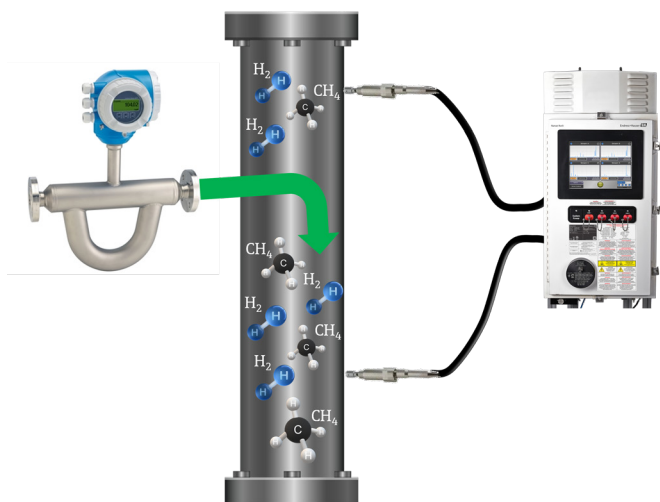


図7: 複数のプローブに対応できるラマン分光計により、注入前後の水素を測定できます。

流量の積算と調整には、Endress+Hauser Proline Promass コリオリ流量計が最適です。

水素の総流量などのデータをクラウドに統合し、利害関係者や株主にリアルタイムの見える化を提供するオプションも用意されています。注入率には全体の流量と水素含有量を反映させる必要があるため、パイプラインの流量が注入ポイントで不明な場合、これは複雑になる可能性があります。検証、安全性、追跡のために、注入ポイントから下流側で2回目の水素測定を行うことで、ガスが依然として規定され制限値内にあることを証明できます (図7)。

最大4チャンネルの可用性と最大150 mの光ファイバーにより、ラマン分光計は注入後の長距離にわたるパイプライン (図8) での水素組成の監視も可能です。このデータは、混合品質を監視したり、大規模なガス供給網内におけるH₂の挙動を予測するモデルを確認するために使用できます。これは、顧客やその他の利害関係者の安全性や品質を損なうことなく、供給網における再生可能ガス供給義務化基準を満たしたいと考えているガス事業者にとって、特に有用です。



*または、それ以上の距離の場合はシステム応答時間が長くなります。

図8: 長いパイプラインに複数のラマンプローブを使用することで、注入後に水素がどのように流れに混合されるかを特定するのに役立ちます。

幸いなことに、注入プロセス全体を自動化し、単一のスキッド (図9) としてパッケージ化することが可能であり、スキッドのサイズには、流入する水素 (または合成ガス) の供給量が反映されます。ラマン分光計を中心に構築されたスキッドの自動化および計装システムにより、最大注入流量が決定され、最大量の水素の混合、ガスタービンやその他の燃焼プロセスの要件に合わせた混合比の最適化が行われます。このようにして、アプリケーションの要求に応じて社内または社外のニーズに応えることができます。

H₂ 注入および混合システムは、PLC付きまたはPLCなしでの設計が可能で、天然ガスへのH₂ 注入のためのアプリケーション固有の制御、監視、安全戦略に対応する計装機器が装備されます。その結果、プロジェクトのH₂ 注入率、あるいは地域の規制遵守やカスタディトランスファー基準に基づく独自の要件に応じた、カスタムメイドのシステムが実現します。

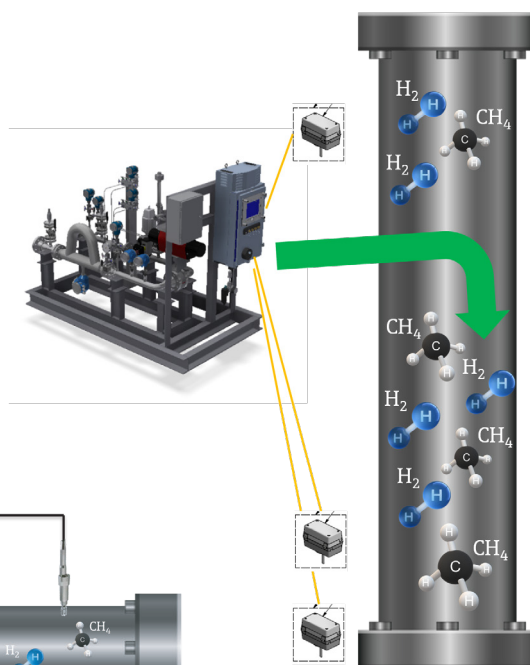


図9: 注入ステーションに必要なすべてのコンポーネントを1つのスキッドに組み込むことができます。

ラマン分光法と包括的な制御戦略を組み合わせることで、企業は安全性や効率を損なうことなく、燃料システムやパイプラインへの水素注入を最大化し、最終的には全体的な二酸化炭素排出量を削減することができます。



コストの最適化

- 値上げの減少
- 現場での設置が容易
- 4チャンネル対応



市場投入までの時間短縮

- 1つのシステム
- 複雑さの軽減
- 初期調整の合理化



リスクの軽減

- サプライチェーンの簡素化
- ロジスティクスの合理化
- 将来性のあるアナライザ

Endress+Hauserは、市場の製造業者との提携により、無駄のないエンジニアリングソリューションを提供します。

著者紹介



Cory Marconは、Endress+Hauserの電力・エネルギー産業マネージャーであり、従来型の発電とエネルギー転換に関連する全般的な事業開発と会社の地歩強化を担当しています。2012年にマギル大学(McGill University)を卒業し、太陽光、風力、ガスなどあらゆる形態のエネルギー分野で10年にわたる経験を有します。

www.addresses.endress.com