

半導体レーザー吸収法を用いた多種炭化水素成分計測技術の開発*

神本 崇博¹⁾ 出口 祥啓¹⁾ 王 啓明¹⁾ 林 侑蔵¹⁾ 西田 好毅²⁾
草薙 都巳²⁾ 川杉 昌弘³⁾ 諫本 圭史³⁾

Development of Multi-hydrocarbon Component Measurement Method Using TDLAS

Takahiro Kamimoto Yoshihiro Deguchi Qiming Wang Yuzo Hayashi Yoshiki Nishida
Satomi Kusanagi Masahiro Kawasaki Keiji Isamoto

In this study, we developed a technology that can detect multi-hydrocarbon component in a wide range of 100nm with 3 μ m high-speed scanning laser system based on difference frequency generation method lasers and tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS). The applicability of simultaneous multi-hydrocarbon components measurement technology in the engine process was evaluated. TDLAS with 3 μ m high-speed scanning laser system is capable of mixture measuring and has the potential for practical application.

KEY WORDS: Heat engine, Spark ignition engine, Measurement/diagnosis/evaluation, Hydrocarbon, TDLAS (A1)

1. ま え が き

エンジン混合気形成から燃焼過程における炭化水素計測は、燃焼特性を把握し、最適なエンジン制御を行うために重要である。これまでのレーザーを用いた炭化水素計測は、ある特定の狭い波長範囲に存在する成分計測、全炭化水素計測などその適用性は限られていた^(1~7)。本研究では、3 μ m付近で180nmの広範囲で高速スキャン可能なレーザーと吸収法を組み合わせた手法で高速かつ正確に多種炭化水素成分を同時に検出できる技術の開発を行った。エンジン燃焼過程での多種炭化水素成分分離計測技術の適用性を評価した。

2. 実 験 方 法

2.1. 計測装置

3 μ m帯広範囲波長スキャンレーザーの概要を図1に示す。信号光源として1.0 μ m帯外部共振器型半導体レーザー(HSL-1-10-40-ZZ-Z-T-P, santec co.)、励起光源に1.5 μ m帯DFB(Distributed Feedback Laser)レーザーの2台と、波長変換導波路のモジュール(WD-3236/3250-001-A-A-E, NTT Electronics co.)で差周波発生(difference frequency generation: DFG)により、3200-3400nm波長範囲で、掃引速度を6kHzで発信させた⁽⁸⁾。

3280-3400nm帯の炭化水素吸収スペクトルの特性評価試験に用いた装置を図2、各炭化水素の試験条件を表1、表2に示す。

炭化水素と希釈用の窒素ガスは、レーザー光路長200mmのガスセルに流す。3 μ m DFGモジュールから発信されたレーザー光はガスセルを透過し、アンプ付き検知器(MIP-DC-20M-F-M4/PVI-3TE-5-1x1-T08-wBaF2-35, VIGO System S.A.)によって受光し、PCオシロスコープ(Picoscope 5000, Pico Technology)でサンプリング速度125MHz、記録長200msとした。

エンジン排ガスでの炭化水素計測試験に用いた装置を図3に示す。レーザーパスは169ccの単気筒ガソリンエンジン(FUJI HEAVY INDUSTRIES, Inc., EX17-2BS)の排気管の出口より5mm上の位置に設置した。エンジン排気管の直径は厚さ3.5mmで45mm、パイプ長は160mmで、線径100 μ mのK型熱電対(KMT-100-100-120, Anbe SMT Co.)を排気管の出口に設置して温度を、回転速度計(日置電気, タコハイテスタ FT3406)でエンジンの回転数を計測した。また、水蒸気吸収スペクトルで温度計測するために、1388nmで走査範囲0.6nmのDFBレーザー(NTTエレクトロニクス社 NLK1E5GAAA)を用いて3 μ mレーザーパスと十字になるようにレーザーパスを設置し温度計測を行った⁽⁹⁾。

*2020年5月18日受理。2020年5月15日自動車技術会春季学術講演会講演予稿集において発表。

1)徳島大学(770-0814 徳島県徳島市南常三島町2-1)

2)NTT Electronics 株式会社(311-0122 茨城県那珂市戸6700-2)

3)santec 株式会社(485-0802 愛知県小牧市大草年上坂5823)

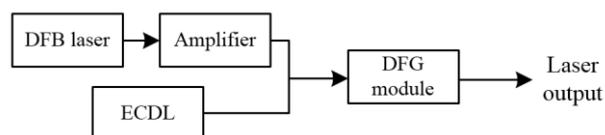


Fig.1 3 μ m DFG laser system

2.2. 計測手法

3280-3400nm 帯の炭化水素吸収スペクトルを計測するために波長可変半導体レーザー吸収法を用いた。本手法はある波長のレーザー光を計測対象ガスに照射した際に、対象ガスに含まれるある気体分子が特有波長の光を吸収する性質及びその吸収量の温度・濃度依存性を利用した計測法で、入射光と透過光の強度の比($I_\lambda/I_{\lambda 0}$)により濃度や温度を計測することができる。この関係は Lambert-Beer 則に従う⁽¹⁰⁾。

$$I_\lambda / I_{\lambda 0} = \exp\{-A_\lambda\}$$

$$= \exp\left\{-\sum_i \left(n_i L \sum_j S_{i,j}(T) G_{V_{i,j}} \right)\right\} \quad (1)$$

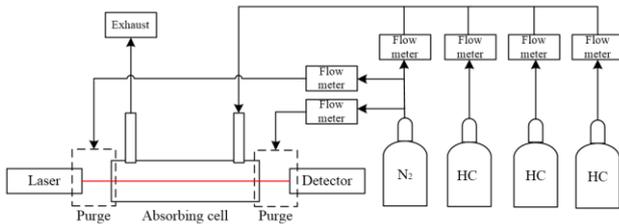


Fig.2 Experimental setup for measurement of hydrocarbon absorption spectra

Table1 Experimental conditions for single-species

Species	Concentration	Temperature
Methane (CH ₄)	0.1%	298K
Ethene (C ₂ H ₄)	0.4%	298K
Ethane (C ₂ H ₆)	0.07%	298K
Propene (C ₃ H ₆)	0.6%	298K
Propane (C ₃ H ₈)	0.8%	298K
Butane (C ₄ H ₁₀)	0.1%	298K
Pentane (C ₅ H ₁₂)	0.6%	423K
Benzene (C ₆ H ₆)	1.6%	423K
Hexane (C ₆ H ₁₄)	0.4%	423K
Toluene (C ₇ H ₈)	2.0%	423K
Methylcyclohexane(C ₇ H ₁₄)	1.3%	423K
n-heptane (C ₇ H ₁₆)	0.8%	423K
Xylene (C ₈ H ₁₀)	1.6%	423K
Diisobutylene (C ₈ H ₁₆)	0.6%	423K
Isooctane (C ₈ H ₁₈)	0.3%	423K

Table2 Experimental conditions for multi-species

Species	Concentration	Temperature
CH ₄ and C ₃ H ₈	CH ₄ :0.2%; C ₃ H ₈ : 0.1%	298K
C ₂ H ₄ and C ₃ H ₆	C ₂ H ₄ :0.5%; C ₃ H ₆ :0.5%	298K
C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ and C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₆ :0.1%; C ₃ H ₆ : 0.5%; C ₄ H ₁₀ : 0.1%	298K

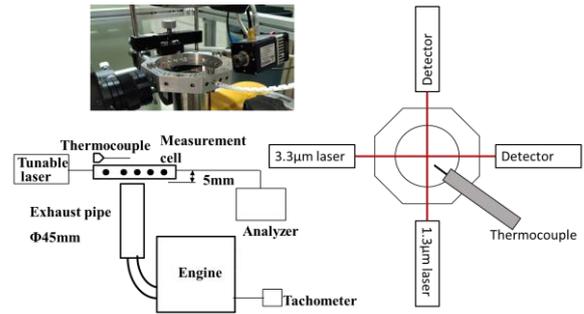


Fig.3 Engine exhausts test for evaluation of multi-hydrocarbon component measurement

3. 実験結果

3.1.炭化水素成分計測特性評価

図4~図18に図2の実験装置、表1条件で計測した各炭化水素成分吸収スペクトル結果を示す。各炭化水素分子は、異なる吸収パターンを持っており、3µm DFG レーザーの波長スキャン範囲が180nm以上と広いため、スペクトルから複数の吸収ピークを計測することが可能である。また、スペクトルフィッティング法(10)と組み合わせることで、多炭化水素成分を同時定量計測することが可能となる。炭素原子の数が増えると、明確な吸収ピークはより広く、より少なくなる傾向がある。炭素原子の数が少なくなると、幅の狭い特異な吸収ピークが現れる傾向がある。また、吸収ピークは、分子が大きくなると、より長い波長領域にシフトする傾向がある。C₃H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂, C₆H₁₄, C₇H₁₄, C₇H₁₆, C₈H₁₆, C₈H₁₈は3330~3400nmの波長領域で特徴的な構造の吸収スペクトルを示している。C₇H₁₆, C₈H₁₆, C₈H₁₈は長波長側3330~3400nmの吸収帯は似通った形状をしているが、C₈H₁₆は短波長側3230~3270nmにも吸収帯を持っている。C₆H₆は3210-3330nm, C₇H₈, C₈H₁₀は3210-3390nmに幅広く吸収帯を持っている。図19~図21に図2の実験装置、表2条件で計測した複数の炭化水素成分を混合させたときに計測した吸収スペクトル結果を示す。図14はCH₄とC₃H₈の混合ガスで計測された吸収スペクトル結果を示し、3330~3400nmの領域でそれぞれの吸収スペクトルは重なり合っているが、CH₄の吸収ピークの幅が狭いため、C₃H₈の吸収ピークが顕著に現れる3370nmにはほとんどCH₄の吸収はなく、重なり合うことはない。一方、3300nmより短い波長ではC₃H₈の吸収は見られない。図15はC₂H₄とC₃H₆の混合ガスで計測された吸収スペクトル結果を示し、それぞれ波長3346nmと3385nmに吸収ピークを持っている。また、C₃H₆は3330~3400nmの波長領域で吸収帯を持っているが、それにC₂H₄の波長3346nmのピークが上乗せした形状で計測される。図16は、C₂H₆, C₃H₆ and C₄H₁₀混合ガスで計測された吸収スペクトル結果を示し、C₂H₆線幅の狭い吸収ピークを広範囲に持っており、C₄H₁₀は波長3330~3400nmの領域で特徴的な構造の吸収スペクトルを示し、それにC₃H₆の波長3385nmのピークが上乗せされた形状

で計測される。炭素原子の数が増えると、長波長領域に吸収帯を持つ傾向にあり、炭素原子の数が近いと、そのスペクトル形状は似通ったものとなるため、高精度なデータベースの作成が重要となる。極めて似通ったスペクトル構造の成分に関しては、環の大きさによりある程度分類し計測することも考える必要がある。

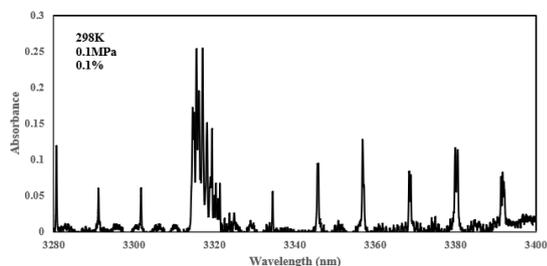


Fig.4 Absorption spectrum of CH₄ at wavelength 3210-3390nm with temperature 298K and 0.1MPa

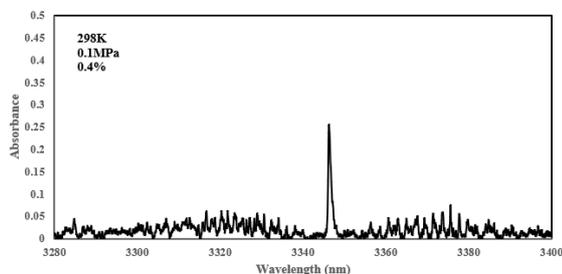


Fig.5 Absorption spectrum of C₂H₄ at wavelength 3280-3400nm with temperature 298K and 0.1MPa

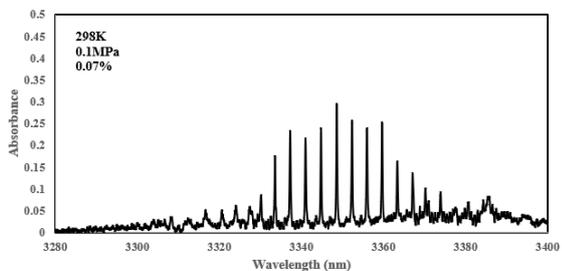


Fig.6 Absorption spectrum of C₂H₆ at wavelength 3280-3400nm with temperature 298K and 0.1MPa

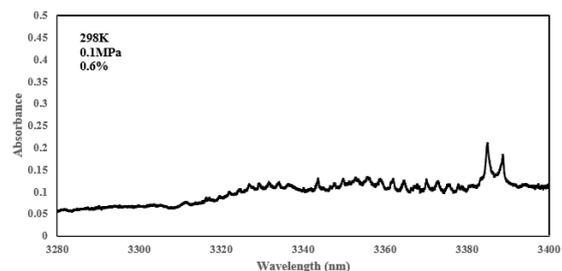


Fig.7 Absorption spectrum of C₃H₆ at wavelength 3280-3400nm with temperature 298K and 0.1MPa

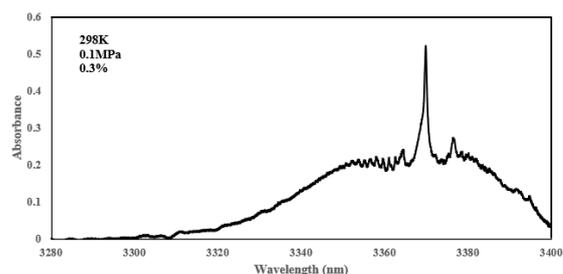


Fig.8 Absorption spectrum of C₃H₈ at wavelength 3280-3400nm with temperature 298K and 0.1MPa

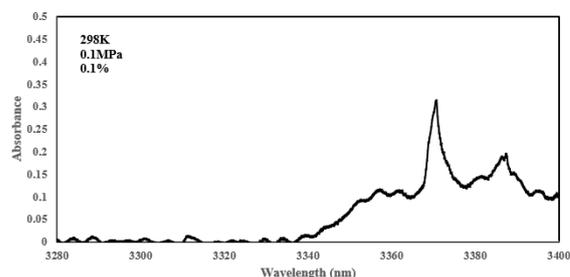


Fig.9 Absorption spectrum of C₄H₁₀ at wavelength 3280-3400nm with temperature 298K and 0.1MPa

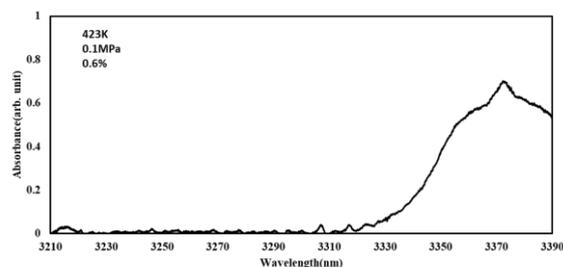


Fig.10 Absorption spectrum of C₅H₁₂ at wavelength 3210-3390nm with temperature 423K and 0.1MPa

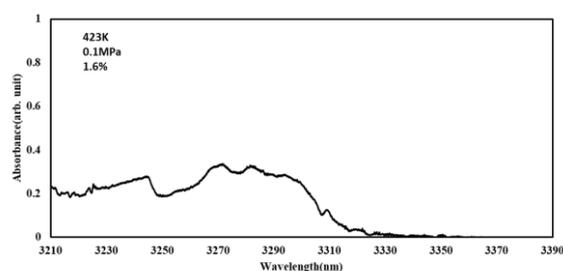


Fig.11 Absorption spectrum of C₆H₆ at wavelength 3210-3390nm with temperature 423K and 0.1MPa

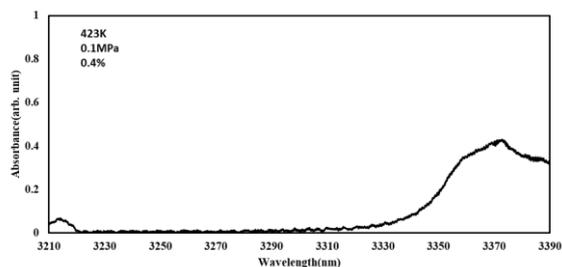


Fig.12 Absorption spectrum of C_6H_{14} at wavelength 3210-3390nm with temperature 423K and 0.1MPa

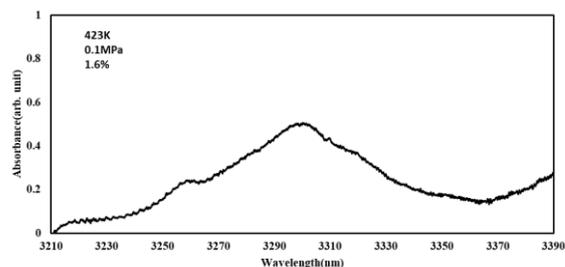


Fig.16 Absorption spectrum of C_8H_{10} at wavelength 3210-3390nm with temperature 423K and 0.1MPa

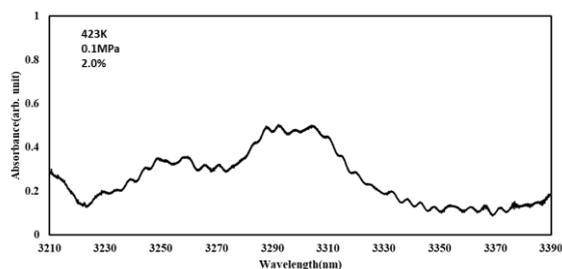


Fig.13 Absorption spectrum of C_7H_8 at wavelength 3210-3390nm with temperature 423K and 0.1MPa

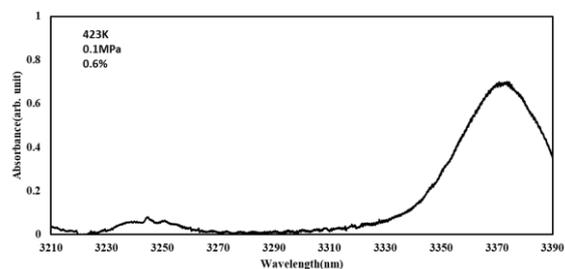


Fig.17 Absorption spectrum of C_8H_{16} at wavelength 3210-3390nm with temperature 423K and 0.1MPa

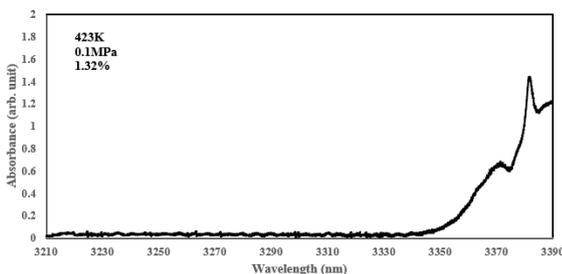


Fig.14 Absorption spectrum of C_7H_{14} at wavelength 3210-3390nm with temperature 423K and 0.1MPa

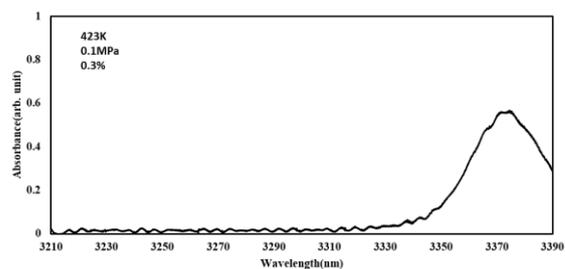


Fig.18 Absorption spectrum of C_8H_{18} at wavelength 3210-3390nm with temperature 423K and 0.1MPa

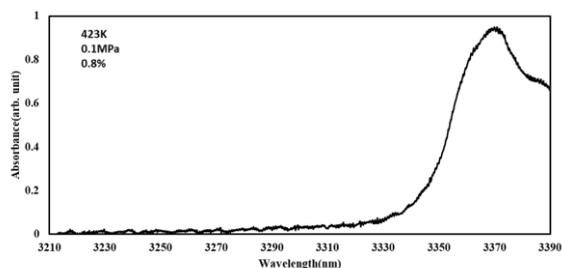


Fig.15 Absorption spectrum of C_7H_{16} at wavelength 3210-3390nm with temperature 423K and 0.1MPa

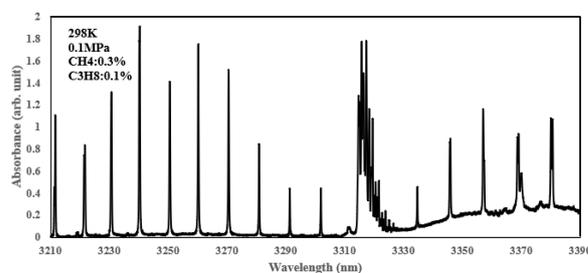


Fig.19 Absorption spectra of CH_4 and C_3H_8 at wavelength 3210-3390nm with temperature 298K and 0.1MPa

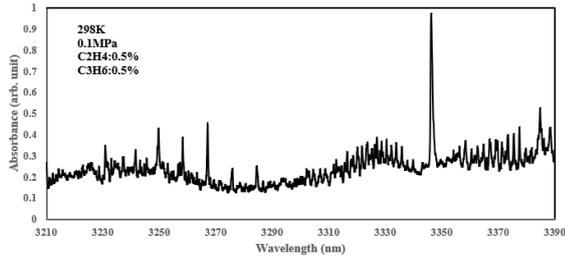


Fig.20 Absorption spectra of C₂H₄ and C₃H₆ at wavelength 3210-3390nm with temperature 298K and 0.1MPa

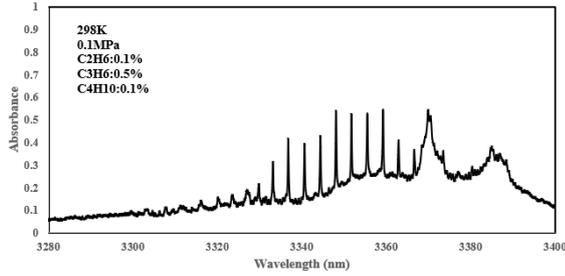


Fig.21 Absorption spectra of C₂H₆, C₃H₆ and C₄H₁₀ at wavelength 3280-3400nm with temperature 298K and 0.1MPa

3.2. エンジン排ガス HC 計測

排気管中心 (X=Y=0mm) に設置した熱電対と、回転速度計で計測した温度とエンジン回転数の結果を図 22 に示す。エンジンは無負荷状態にて運転を行い、エンジン始動後より 200ms 間レーザー計測を行った。計測開始は回転数の値で閾値を設定し行った。また、図 23 に 3 μ mDFG レーザーシステムを用いた吸収法で計測した炭化水素計測結果を示す。図 23 (a)にエンジン始動後の t=60ms における炭化水素吸収スペクトルの計測結果を示し、C₇H₁₆ 系統の炭素原子数の多い長波長側 3330 ~ 3400nm に吸収帯を持つ炭化水素成分である。図 23 (b) (c)にエンジン始動後の t=140ms、図 23 (d) (e)にエンジン始動後の t=180ms における炭化水素吸収スペクトルの計測結果を示す。t=140ms では t=60ms と比較して C₇H₁₆ 系統の吸収帯の高さが変動しているだけであるが、t=180ms では炭素原子数の少ない CH₄ の吸収ピークが短波長側 3220~3280nm に計測されていることが分かる。

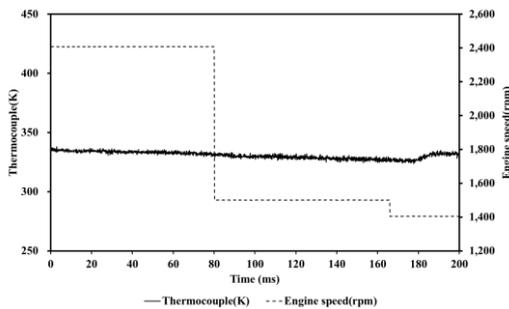
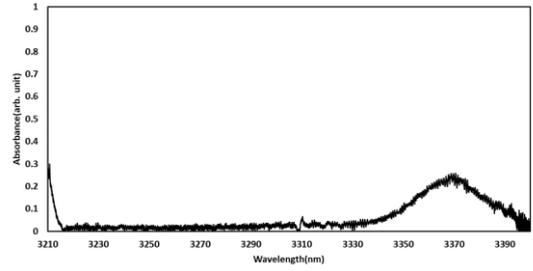
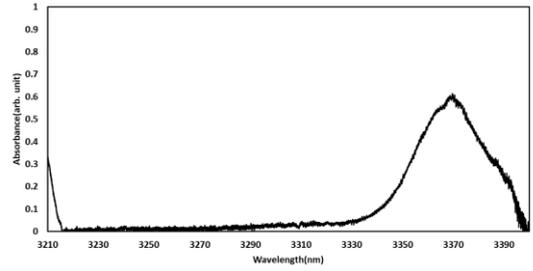


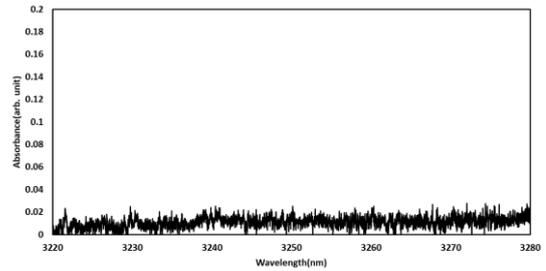
Fig.22 Results of thermocouple temperature and engine speed in engine exhausts test



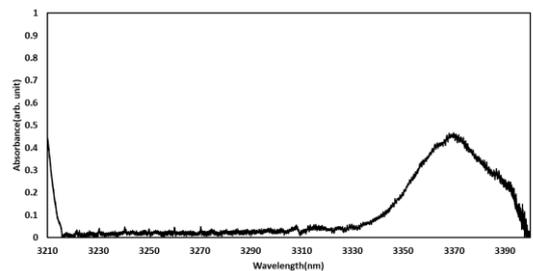
(a) t=60ms



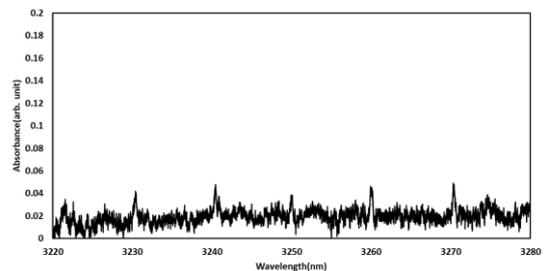
(b) t=140ms



(c) t=140ms(range expansion)



(d) t=180ms



(e) t=180ms (range expansion)

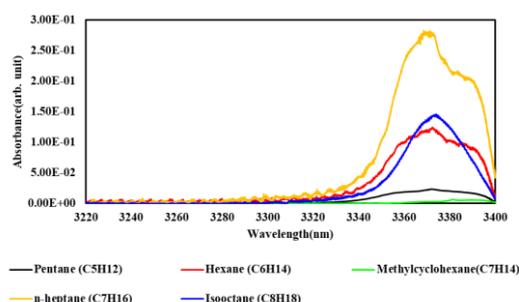
Fig.23 Absorption spectra in engine exhausts measured by TDLAS with 3210-3390nm scanning laser

図 24 は図 23 (b)t=140ms におけるスペクトルを前節に示す C₅H₁₂, C₆H₁₄, C₇H₁₄, C₇H₁₆, C₈H₁₈ のスペクトルデータベースでフィッティングした結果を示す。エンジン始動後に回転数が安定する過程に移る直前に排ガス中に余剰の未燃成分が含まれていることを示す。実際エンジン筒内に適用する場合にも瞬時的なガス挙動を捉えることができると期待される。

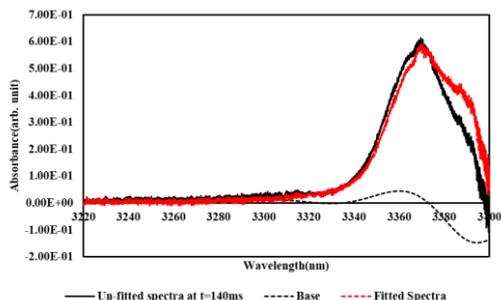
4. まとめ

3μm 付近で 180nm の広範囲で高速スキャン可能なレーザーと吸収法を組み合わせた技術のエンジン燃焼過程における多種炭化水素成分分離計測技術を評価し、以下の結果を得た。

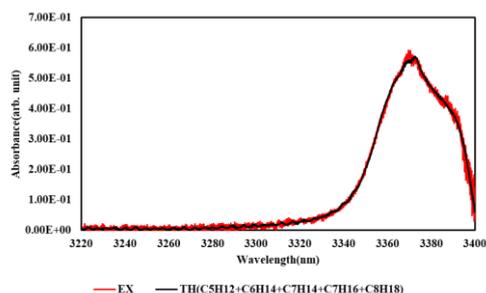
- 1) 炭素原子数が 1~8 の炭化水素のスペクトルを計測し、単一炭化水素と混合炭化水素の両方を同時に測定できることが実証された。
- 2) 本技術をエンジン排ガスに適用し、プロセス中で炭素原子数の大小異なる成分を計測し、エンジン筒内における混合気形成から燃焼過程での計測適用の目途が立った。



(a) Spectroscopic database



(b) Fitting spectra



(c) Comparison of experimental and theoretical data

Fig.24 Fitted spectra at 140ms with spectroscopic database

(C₅H₁₂, C₆H₁₄, C₇H₁₄, C₇H₁₆, C₈H₁₈)

参考文献

- (1) Sur, R., Wang, S., Sun, K., Davidson, D. F., Jeffries, J. B., & Hanson, R. K., High-sensitivity interference-free diagnostic for measurement of methane in shock tubes. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 156, 80-87 (2015).
- (2) Tanaka, K., Akishima, K., Sekita, M., Tonokura, K., & Konno, M. Measurement of ethylene in combustion exhaust using a 3.3-μm distributed feedback interband cascade laser with wavelength modulation spectroscopy. *Applied Physics B*, 123(8), 219 (2017).
- (3) Liu, K., Wang, L., Tan, T., Wang, G., Zhang, W., Chen, W., & Gao, X., Highly sensitive detection of methane by near-infrared laser absorption spectroscopy using a compact dense-pattern multipass cell. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, 1000-1005 (2015).
- (4) Kluczynski, P., Jahjah, M., Nähle, L., Axner, O., Belahsene, S., Fischer, M., ... & Lundqvist, S., Detection of acetylene impurities in ethylene and polyethylene manufacturing processes using tunable diode laser spectroscopy in the 3-μm range. *Applied Physics B*, 105(2), 427 (2011).
- (5) Wang, S., Parise, T., Johnson, S. E., Davidson, D. F., & Hanson, R. K., A new diagnostic for hydrocarbon fuels using 3.41-μm diode laser absorption. *Combustion and Flame*, 186, 129-139 (2017).
- (6) Dong, L., Tittel, F. K., Li, C., Sanchez, N. P., Wu, H., Zheng, C., ... & Griffin, R. J., Compact TDLAS based sensor design using interband cascade lasers for mid-IR trace gas sensing. *Optics express*, 24(6), A528-A535 (2016).
- (7) Heinrich, R., Popescu, A., Hangauer, A., Strzoda, R., & Höfling, S., High performance direct absorption spectroscopy of pure and binary mixture hydrocarbon gases in the 6–11μm range. *Applied Physics B*, 123(8), 223 (2017).
- (8) Abe, M., Nishida, Y., Tadanaga, O., Tokura, A., Takenouchi, H., Rapid spectrum measurement at 3 μm over 100 nm wavelength range using mid-infrared difference frequency generation source. *Optics Letters*, Vol. 41, No. 7 (2016).
- (9) T. Kamimoto, Y. Deguchi, 2D Temperature Detection Characteristics of Engine Exhaust Gases Using CT Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, *International Journal of Mechanical Systems Engineering*, 1,109 (2015).
- (10) Z. Wang, T. Kamimoto and Y. Deguchi, Temperature sensing Edited by Ivanka Stanimirović and Zdravko Stanimirović, Chapter 4 Industrial Applications of Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (2018).