

# 波長可変半導体レーザー分光による多成分測定技術

村田 明弘

横河電機㈱IA PF ビジネス推進センターソリューション共創部アナライザテクノロジー課

## 1. はじめに

波長可変半導体レーザーを用いた TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) 法による産業プロセス用ガス分析計は、秒レベルの高速測定、成分干渉の小さい高安定測定、バルブ等の劣化機構を持たない構成でレーザー光のみが測定ガスに入射されることによる高い信頼性と保守性、及び特殊なガス等が不要ことによる低 OPEX から、近年、石油石化、鉄鉱、天然ガス等、各種産業プロセスで広く普及されてきている。例えば一般的にレーザーガス分析計では、測定対象成分の吸収波長に合わせた半導体レーザーを搭載して、酸素計、CO/CH<sub>4</sub> 計、H<sub>2</sub>O 計、NH<sub>3</sub> 計等を実現しており、それぞれ各種化学プロセス監視・制御、燃焼管理・制御、脱硝管理等に利用されている。しかし使用される半導体レーザーの波長可変範囲は数 nm に限られ、測定成分は単成分もしくは 2 成分が限界である。今回、当社開発の約 50nm の波長可変範囲を持つ半導体レーザー MEMS-VCSEL (Micro Electro Mechanical Systems -Vertical Cavity Surface Emitting Laser)

を用いて、今後天然ガス供給チェーンやエチレンプロセス等で測定需要の増加が予想される炭化水素ガス多成分測定技術を開発したので、その技術概要と期待される応用について紹介する。図 1 は開発した本分析計試作機外観である。



図 1 本分析計試作機外観

## 2. 測定原理と構成

### 2.1 炭化水素の吸収スペクトル

本分析技術では、ガス成分の持つ分子の振動・回転吸収による光吸収スペクトルを、極めて発光スペクトル幅の狭いレーザー光を測定ガスに照射して測定し、Lambert-Beer の法則に基づいて対象成分濃度を算出する。図 2 に、代表的な炭化水素ガスの光吸収スペクトルを示す。多くの炭化水素は、1.6 ~ 1.7 μm の波長域に基本振動の倍音に相当する吸収スペクトルを持つ。メタンやエタンなど炭素数の小さい炭化水素分子は線状の極めてシャープなスペクトルを持ち、炭素

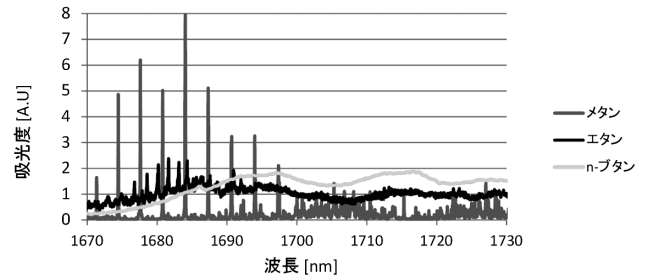


図 2 各炭化水素成分の光吸収スペクトル

数が大きくなるとブロードなスペクトルとなる。レーザー分光は極めて高い波長分解能を持つため、約 50nm の可変波長域を持つ MEMS-VCSEL からのレーザー光を測定ガスに照射し、波長掃引することで、含有する炭化水素各成分の合成されたスペクトルを正確に採取できる。広波長範囲の吸光度と濃度の関係から濃度検量線式を作成すれば、測定スペクトルから各成分の濃度を算出し、高速で同時出力できる。

### 2.2 光学系構成

図 3 に本分析計の光学系概略を示す。広範囲波長可変半導体レーザーである MEMS-VCSEL から出射した光は、ビームスプリッターによって分割され、一方は測定対象ガスが入ったガスセルを通過してから光検出器 1 に入射し、もう一方は光強度参照用として光検出器 2 に入射する。光検出器中の回路によってレーザー光強度は電気信号に変換された後、計算機上で吸収スペクトルに変換され、濃度算出検量線式によって濃度が計算される。

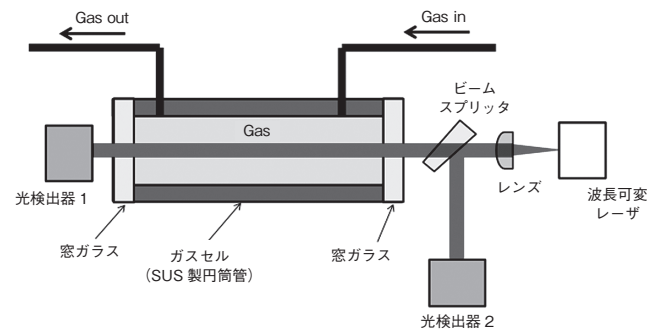


図 3 本分析計の測定光学系

### 2.3 広範囲波長可変半導体レーザ MEMS-VCSEL

図4に本分析計の測定光源である、当社が開発したMEMS-VCSEL広範囲波長可変半導体レーザの概念図を示す。片面に反射ミラーを形成した面発光型半導体レーザ(half-VCSEL)チップに、静電力駆動のMEMS可動反射膜チップを接合した可変共振器型半導体レーザ構造となっており、可動反射膜を駆動し共振器長を変化させることでレーザ波長を広域に高速掃引することができる。

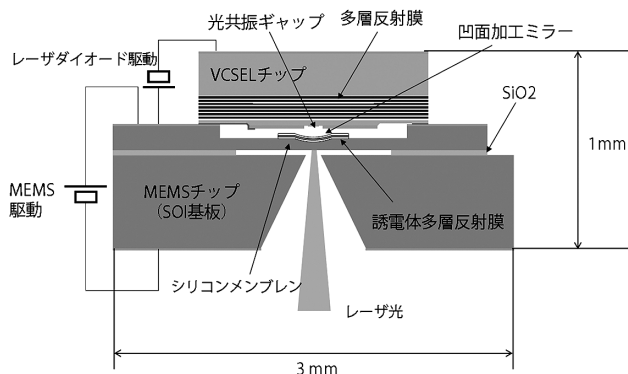


図4 MEMS-VCSELの概念図

### 2.4 分析計の測定例

本技術を用いて試作した炭化水素ガス多成分分析計は、飽和炭化水素ガスであれば炭素数1から5までの7成分、オレフィン系成分を含む場合では炭素数1から3の5成分を正確に測定できることを確認している。

図5に本分析計での炭化水素ガス測定例を示す。飽和炭化水素混合ガス中の各ガスの濃度を変化させたときの、本分析計とガスクロマトグラフの測定値の変化を示したものであり、0.2%程度のわずかな濃度変化を捕捉でき、ガスクロマトグラフが分オーダの間欠測定に対し、3秒周期の高速測定を実現している。

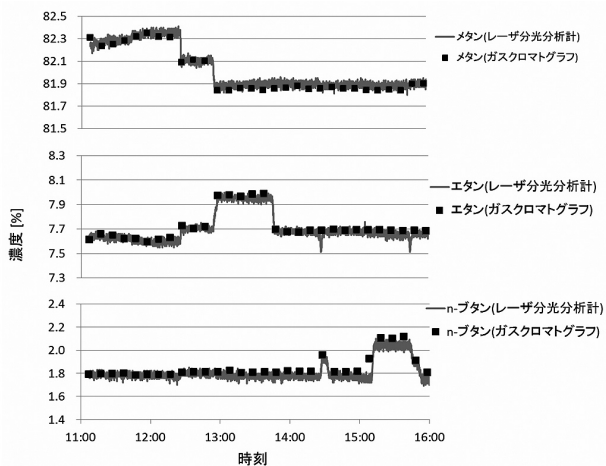


図5 本分析計の測定例

## 3. 期待される主な応用

### 3.1 天然ガス供給チェーンにおける応用

図6に天然ガス供給サプライチェーンを模式的に示す。井戸元での調査に始まり、生産時のガス精製プロセス、パイプライン等の輸送系、LNG製造、都市ガス製造、さらには燃料として利用する電力ガスタービン等、各箇所で、天然ガスや精製ガスの組成、あるいは組成で決まる熱量等のオンライン計測ニーズが有る。軽質の飽和炭化水素が主成分のこれらガスの成分測定には従来からガスクロマトグラフが使われているが、He等の特殊キャリアガスを必要とし、5~10分間隔の低速測定である。特殊ガスが不要で保守性が良く、秒レベルの高速分析が可能な本分析計の特長を活かし、低OPEXの実現やプロセス改善が期待できる。特に都市ガス等の熱量調整プロセスやガスタービンの燃焼プロセスでは、プロセス変動に対応した高速

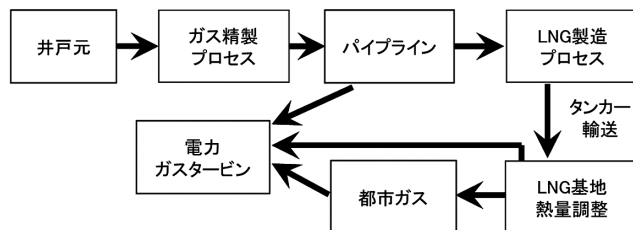


図6 天然ガス供給チェーン

熱量測定が必要とされるため、従来のガス密度等の代用特性による熱量計測でなく、成分濃度測定から熱量を正確に算出する方法で高速測定する本分析計は、プロセス制御系に組み入れ、プロセス改善が期待できる。

### 3.2 エチレンプロセスにおける応用

化学工業原料であるエチレンやプロピレン等を製造するプロセスでは、各箇所でオンライン成分測定が行われており、測定結果はプロセス管理に使われている。特に、原料のナフサやエタン等を水蒸気との高温高压反応によりエチレンやプロピレンを生成するエチレン分解炉プロセスでは反応が高速であるため、高速多成分測定のニーズが高い。本分析計はエチレン分解炉出口ガスの重要成分であるエチレン、プロピレン等を高速同時測定でき、いち早くプロセス管理に反映させることで、収率向上等のプロセス改善が期待できる。

## 4. おわりに

広範囲波長可変半導体レーザMEMS-VCSELを用いた炭化水素ガス多成分測定技術を紹介した。今後実用化され、その高速性、高い測定安定性等の特長を活かし、各種産業プロセス等に寄与していくことを期待する。