

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5086787号
(P5086787)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日(2012.9.14)

(51) Int.Cl. F 1
GO 1 N 21/35 (2006.01) GO 1 N 21/35 Z

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2007-319492 (P2007-319492)	(73) 特許権者	503359821
(22) 出願日	平成19年12月11日(2007.12.11)		独立行政法人理化学研究所
(65) 公開番号	特開2009-145057 (P2009-145057A)		埼玉県和光市広沢2番1号
(43) 公開日	平成21年7月2日(2009.7.2)	(74) 代理人	100097515
審査請求日	平成22年11月22日(2010.11.22)		弁理士 堀田 実
		(74) 代理人	100136548
			弁理士 仲宗根 康晴
		(74) 代理人	100136700
			弁理士 野村 俊博
		(72) 発明者	大谷 知行
			埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人
			理化学研究所内
		(72) 発明者	林 伸一郎
			埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人
			理化学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エタノール混合ガソリンの成分分析装置および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

テラヘルツ波の透過性の高い素材からなり、内部にエタノール混合ガソリンを封入又は流通させる検査セルと、

該検査セル内を透過するように波数 50 cm^{-1} を超えるテラヘルツ波を照射する照射装置と、

前記検査セルを透過した前記テラヘルツ波の強度を波数毎に分解して計測する分光光度計と、

前記検査セルにおける前記テラヘルツ波の透過率又は吸収率を演算して成分を分析する演算装置と、を備えたことを特徴とするエタノール混合ガソリンの成分分析装置。

10

【請求項2】

テラヘルツ波の透過性の高い素材からなる検査セルの内部にエタノール混合ガソリンを封入又は流通させ、

該検査セルを透過するように波数 50 cm^{-1} を超えるテラヘルツ波を照射し、

前記検査セルを透過した前記テラヘルツ波の強度を波数毎に分解して計測し、

前記検査セルにおける前記テラヘルツ波の透過率又は吸収率を測定して成分を分析すること、を特徴とするエタノール混合ガソリンの成分分析方法。

【請求項3】

特定の周波数における前記透過率又は吸収率の差異を測定し、エタノール又は水分の濃度を決定する、ことを特徴とする請求項2に記載のエタノール混合ガソリンの成分分析方

20

法。

【請求項 4】

前記透過率又は吸収率の周波数依存性の差異を測定し、エタノール又は水分の濃度を決定する、ことを特徴とする請求項 2 に記載のエタノール混合ガソリンの成分分析方法。

【請求項 5】

前記透過率又は吸収率の波数との関係の差異を測定し、エタノール又は水分の濃度を決定する、ことを特徴とする請求項 2 に記載のエタノール混合ガソリンの成分分析方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エタノール混合ガソリンに含まれる成分を非破壊かつ非接触で分析する成分分析装置および方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エタノールは、オクタン価が高く、芳香族分やオレフィン分を含まないため、再生可能なバイオマス燃料としての利点を有している。そのため、エタノール混合ガソリンは、地球温暖化の対策として世界的に普及が進んでおり、日本においても導入が予定されている。

【0003】

かかるエタノール混合ガソリンは、例えば特許文献 1, 2 に開示されている。またガソリンのような非水性の液体中のアルコール（例えばメタノールまたはエタノール）の含有量を検出する手段として特許文献 3 が開示されている。

【0004】

特許文献 1 は、ガソリン層と水層に相分離せず、また R V P を適正な値に保ったエタノール含有ガソリンの提供を目的とする。

そのため、この発明は、ベースガソリンにエタノールを 0.5 ~ 15 容量% 含有させたエタノール含有ガソリンであって、水分量（質量%）/エタノール（容量%）比が 0.002 ~ 0.030 であり、50% 留出温度（T50）が 75 ~ 110、60 における気液比（V/L）が 50.0 以下、リサーチ法オクタン価（RON）が 89 ~ 105 であり、リード蒸気圧（RVP）が 65 kPa 以下であるものである。

【0005】

特許文献 2 は、相溶剤を使用せずに、ガソリンの性状を調整することでガソリン層と水層への相分離を抑制でき、また、相分離した場合でも、ガソリン車の適正な運転性が確保できるエタノール配合ガソリンの提供を目的とする。

そのため、この発明は、エタノール含有量が 1 容量% 以上 15 容量% 以下、芳香族含有量が 15 容量% 以上 40 容量% 以下、オレフィン含有量が 5 容量% 以上 30 容量% 以下、水分量が 0.01 容量% 以上 0.9 容量% 以下であり、かつ、リサーチ法オクタン価が 89 以上 97 未満、曇り点が 0 以下で、式（I）

$$T = 1.6 \times 10^3 \times (W a)^{0.33} \times (E t)^{-0.46} \times (A r)^{-0.07} \times (O l)^{-0.07} \dots (I)$$

[式中、W a は水分量、E t はエタノール含有量、A r は芳香族含有量、O l はオレフィン含有量を示し、いずれも該エタノール配合ガソリン全量に対する量（容量%）である] で表される相分離指数 T が 273 以下であるものである。

【0006】

特許文献 3 は、ガソリンのような非水性の液体中のアルコール（例えばメタノールまたはエタノール）の含有量を検出することのできるアルコールセンサを目的とする。

そのため、この発明は、図 7 に示すように、液体の水酸化炭素およびアルコールを含む混合物中に浸漬され、基体上に支持された少なくとも 2 つの導電性電極 52, 54 と、それら 2 つの電極 52, 54 を短絡させる導電性ポリマー被覆 56 とを具備しており、その導電性ポリマー被覆の抵抗がアルコール濃度の関数として変化することを特徴とする。導

10

20

30

40

50

電性ポリマーは3 - アルキル置換されたポリチオフェン等のポリチオフェンが使用される。2つの電極52, 54間の電気抵抗は導電性ポリマー被覆56に接触する液体のアルコールの濃度の関数として変化する。電極52, 54は図示のように交差指状に構成されており、温度保障のために第3の電極50が使用されるものである。

【0007】

【特許文献1】特開2005 - 187520号公報、「エタノール含有ガソリン」

【特許文献2】特開2006 - 249310号公報、「エタノール配合ガソリン」

【特許文献3】特開平6 - 265503号公報、「燃料中のアルコール含有量のための電子センサ」

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述したようにエタノール混合ガソリンは、地球温暖化の対策として世界的に普及が進んでいる。しかし、エタノールは親水性が高く、水を取り込みやすい性質を有し、ガソリンへの混合の際に品質低下を引き起こすことが問題視されている。

このような水分やエタノールの含有量は、化学的な手法による直接検査は可能であるが、非破壊・非接触での測定技術は開発が進んでいない。このような非破壊・非接触の測定技術は、環境対策として有効と考えられるエタノール混合ガソリンの管理を容易にし、同ガソリンの普及に貢献すると期待される。

【0009】

20

本発明は、かかる要望を満たすために創案されたものである。すなわち本発明の目的は、エタノール混合ガソリンに含まれる成分（水分やエタノール）を非破壊かつ非接触で短時間に測定することができるエタノール混合ガソリンの成分分析装置および方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明によれば、テラヘルツ波の透過性の高い素材からなり、内部にエタノール混合ガソリンを封入又は流通させる検査セルと、

該検査セル内を透過するように波数50 cm⁻¹を超えるテラヘルツ波を照射する照射装置と、

30

前記検査セルを透過した前記テラヘルツ波の強度を波数毎に分解して計測する分光光度計と、

前記検査セルにおける前記テラヘルツ波の透過率又は吸収率を演算して成分を分析する演算装置と、を備えたことを特徴とするエタノール混合ガソリンの成分分析装置が提供される。

【0011】

また本発明によれば、テラヘルツ波の透過性の高い素材からなる検査セルの内部にエタノール混合ガソリンを封入又は流通させ、

該検査セルを透過するように波数50 cm⁻¹を超えるテラヘルツ波を照射し、

前記検査セルを透過した前記テラヘルツ波の強度を波数毎に分解して計測し、

40

前記検査セルにおける前記テラヘルツ波の透過率又は吸収率を測定して成分を分析することを特徴とするエタノール混合ガソリンの成分分析方法が提供される。

【0012】

本発明の好ましい実施形態によれば、特定の周波数における前記透過率又は吸収率の差異を測定し、エタノール又は水分の濃度を決定する。

【0013】

また、別の好ましい実施形態によれば、前記透過率又は吸収率の周波数依存性の差異を測定し、エタノール又は水分の濃度を決定する。

【0014】

また、別の好ましい実施形態によれば、前記透過率又は吸収率の波数との関係の差異を

50

測定し、エタノール又は水分の濃度を決定する。

【発明の効果】

【0015】

ミリ波・テラヘルツ波は、水に対して大きな吸収を有する電磁波であるため、エタノール混合ガソリン中の水分を非破壊・非接触かつ高感度で検知可能である。また、エタノールやガソリンに対しては透過性が高く、また、プラスチックやセラミックスに対しても透過性を有するため、精製プラントや貯蔵庫などに測定箇所を設けることが容易であり、様々な検査法や検査装置が可能である。

本発明はかかる知見に基づくものである。

【0016】

すなわち、上記本発明の装置及び方法によれば、ミリ波・テラヘルツ波の透過性の高い素材からなる検査セルの内部にエタノール混合ガソリンを封入又は流通させ、

照射装置により、検査セルを透過するように前記ミリ波・テラヘルツ波を照射し、

分光光度計により、検査セルを透過したミリ波・テラヘルツ波の強度を波数毎に分解して計測し、

演算装置により、検査セルにおける前記ミリ波・テラヘルツ波の透過率又は吸収率を測定して成分を分析することができる。

【0017】

従って本発明によれば、ミリ波・テラヘルツ波の透過率又は吸収率からエタノール又は水分の濃度を決定するので、エタノール混合ガソリンに含まれるエタノール又は水分の濃度を非破壊かつ非接触で短時間に測定することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の好ましい実施形態を図面を参照して説明する。なお、各図において、共通する部分には同一の符号を付し重複した説明を省略する。

本発明において、「ミリ波」とは、波長10mm～1mm、周波数30GHz～300GHzの電磁波、「テラヘルツ」とは、波長3mm～30μm、周波数0.1THz～10THzの電磁波、「ミリ波・テラヘルツ波」とは、波長10mm～30μm、周波数30GHz～10THzの電磁波をそれぞれ意味する。

また、波長の逆数を「波数」という。従って、波長10mm～30μmは、波数1～333cm⁻¹に相当する。

【0019】

図1は、本発明による成分分析装置の全体構成図である。この図において、本発明の成分分析装置10は、検査セル12、照射装置14、分光光度計16、及び演算装置18を備える。

【0020】

検査セル12は、波数10～100cm⁻¹のミリ波・テラヘルツ波2の透過性の高い素材からなる。

ミリ波・テラヘルツ波2の透過性の高い素材とは、例えばプラスチック、セラミック、ビニール、繊維、半導体、絶縁体などである。

検査セル12はミリ波・テラヘルツ波2を透過させる方向の厚さが一定であるのがよい。また、エタノール混合ガソリン1は、検査セル12の内部に計測に必要な一定時間、滞留すればよく、封入しても流通させてもよい。

「必要な一定時間」は、検査セルにおける波数10～100cm⁻¹のミリ波・テラヘルツ波の透過率又は吸収率を検出できる時間、すなわち照射装置14と分光光度計16のサイクル時間(100μs以下)であり、実質的にはリアルタイムに計測できる。

【0021】

照射装置14は、波数10～100cm⁻¹のミリ波・テラヘルツ波2を検査セル12を透過するように照射する。照射装置14には周知のミリ波・テラヘルツ波発生装置を用いることができる。

10

20

30

40

50

この照射装置 14 は、ミリ波・テラヘルツ波 2 を、波数 $10 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で連続的に可変であるのが好ましい。なお、ミリ波・テラヘルツ波 2 はパルス波でも連続波でもよい。

【0022】

分光光度計 16 は、例えばフーリエ変換分光光度計であり、検査セル 12 を透過したミリ波・テラヘルツ波 2 の強度を波数毎に分解して計測する。

演算装置 18 は、例えばコンピュータ (PC) であり、検査セル 12 における波数 $10 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ のミリ波・テラヘルツ波 2 の透過率又は吸収率を演算して成分を分析する。

【0023】

上述した装置を用い、本発明の成分分析方法では、波数 $10 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ のミリ波・テラヘルツ波の透過性の高い素材からなる検査セル 12 の内部にエタノール混合ガソリン 1 を封入又は流通させ、検査セル 12 を透過するようにミリ波・テラヘルツ波 2 を照射し、検査セル 12 を透過したミリ波・テラヘルツ波 2 の強度を波数毎に分解して計測し、検査セル 12 における前記ミリ波・テラヘルツ波の透過率又は吸収率を測定して成分を分析する。

【0024】

以下、本発明の実施例を説明する。

【実施例 1】

【0025】

(原理の検証実験)

テラヘルツ波による検出可能性の原理検証を行うために、実際にサンプルを用意して実験を行った。サンプルは、液体用石英セル (検査セル 12 に相当する) に封入した。測定には、日本分光製のフーリエ変換分光光度計 (FARIS-1) を使用し、検出器にはインフレッダ社製の Si ボロメータ (Gain 200 で測定) を使用した。また、ガソリンには市販のハイオクガソリンを使用した。

【0026】

(実験 1)

(ガソリン中のエタノール濃度の非破壊・非接触測定可能性の検証)

幅 0.5 mm の石英セルの中に、以下の分量のガソリンとエタノールを混入し、波数 $20 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ ($0.6 \sim 3 \text{ THz}$) の吸収スペクトルを透過測定法にて測定した。波数分解能は 0.5 cm^{-1} である。サンプルの配合条件を表 1 に、結果を図 2 に示す。なお、スペクトル中の周期的な凹凸のスペクトル構造は、セルによる干渉パターンであり、測定条件によって変化する構造である。

【0027】

10

20

30

【表 1】

測定したサンプルの配合条件

	ガソリン	エタノール
1%エタノール	1000 μ l	10 μ l
3%エタノール	1000	30
5%エタノール	1000	50
7%エタノール	1000	70
10%エタノール	1000	100

10

【0028】

上記の結果から、エタノール濃度の測定法について2つの手段が可能であることが明らかとなった。

(1) ミリ波あるいはテラヘルツ帯のある特定の1周波数における透過率または吸収率の差異を測定して濃度を決定する。

20

(2) ミリ波あるいはテラヘルツ帯で透過率または吸収率の周波数依存性(スペクトルの傾き)の差異を測定して濃度を決定する。

【実施例2】

【0029】

(実験2)

(エタノール混合ガソリン中の水分濃度の非破壊・非接触測定可能性の検証)

幅2mmの石英セルの中に、

(a) ガソリン+エタノール5%

(b) ガソリン+エタノール4.5%+水0.5%

(c) ガソリン+エタノール4%+水1%

30

という3種のサンプルを入れ、波数10~100 cm^{-1} (0.3~3THz)の吸収スペクトルを透過測定法にて測定した。波数分解能は0.5 cm^{-1} である。

吸収量(吸収係数)に焼き直した測定結果を図3に示す。なお、この実験では厚みを増したセルを使用しているため、実験1で見られた干渉に起因するスペクトルの周期的な凹凸構造は見えていない。また、図2とは縦軸の定義が異なることに注意されたい。また、90 cm^{-1} を超えた波数でデータが急激に上がっているのは測定感度が低いためであり、実際のサンプルの吸収量を反映していない。

【0030】

上記の結果から、エタノールの濃度が下がっても水の濃度が増えると吸収量が増えることが確認された。このことから、エタノール混入ガソリン中の水分濃度の測定法について2つの手段が可能であると考えられる。

40

(1) ミリ波あるいはテラヘルツ帯のある特定の1周波数における透過率の差異を測定して濃度を決定する。

(2) ミリ波あるいはテラヘルツ帯で透過率の周波数依存性(スペクトルの傾き)の差異を測定して濃度を決定する。

【実施例3】

【0031】

(実験3:確認実験)

(エタノール混合ガソリン中の吸収率(または透過率)変化が水によって起こっていることの検証)

50

実験2において、水の含有量が多い時に吸収量が増えることが確認されたが、吸収量の違いが水によるという事実をさらに補強するために、水とエタノールの単独での吸収量を確認した。

結果を図4(100 μ m厚のセルを使用)に示す。

【0032】

縦軸は吸収率のlogをとったものであり、全波数域にわたって水による吸収量がエタノールを圧倒している。これにより、図3で見られる差異が主として水による吸収で起きていることを確認できた。加えて、50 cm^{-1} での吸収率に対する70 cm^{-1} 付近での吸収率は、水では波数に対して単調増加しているのに対し、エタノールでは減少している。この差異を利用すると、水とエタノールの量を独立に検知することが可能であり、そのような手段が可能と考えられる。

10

【実施例4】

【0033】

図5は、ガソリンの高周波側での透過率を測定した図である。この図において、横軸は波数、縦軸は透過率である。

この測定結果では630 cm^{-1} までカバーできている。従って、実際には、100 cm^{-1} よりも高い波数まで利用可能と考えられる。

図6は、水の吸収係数を示す図である。この図において、横軸は波長、縦軸は吸収係数である。

この図から波数630 cm^{-1} (波長16 μm 、周波数19THz)を越えても、水の吸収係数は依然として高い数値になっていることがわかる。

20

従って、上述した本発明は、ミリ波・テラヘルツ波である波数1~333 cm^{-1} の全領域に適用可能であり、さらにこれを越えて波数630 cm^{-1} までカバーできる。

【0034】

本発明によれば、エタノール混入ガソリンの精製プラントや貯蔵庫などにおいて、プラスチック、セラミック、ビニール、繊維、半導体、絶縁体などミリ波テラヘルツ波に対して透過性の高い容器または浸透膜などを用意し、その透過量または透過スペクトルを測定することにより、上記の情報を得ることができる。

また、エタノール混合ガソリンを精製するためのエタノール原料やガソリン原料の精製プラントや貯蔵庫などにおいて、同様の方法により、水分含有量のモニタを行うことができる。

30

さらに、上述した本発明の方法は、ガソリンやエタノールに加えて、軽油や灯油などの液体燃料の水分含有量モニタにも利用可能である。

【0035】

上述したように本発明によれば、ミリ波・テラヘルツ波の透過率又は吸収率から水分含有量を決定するので、エタノール混合ガソリンに含まれる水分含有量を非破壊かつ非接触で短時間に測定することができる。

【0036】

なお、本発明は上述した実施例及び実施形態に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変更できることは勿論である。

40

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明による成分分析装置の全体構成図である。

【図2】本発明の検証実験の結果を示す図である。

【図3】本発明の効果を示す図である。

【図4】水とエタノールの吸収量の差を示す図である。

【図5】ガソリンの高周波側での透過率を測定した図である。

【図6】水の吸収係数を示す図である。

【図7】特許文献3の電子センサの模式図である。

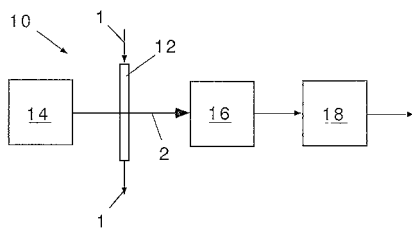
【符号の説明】

50

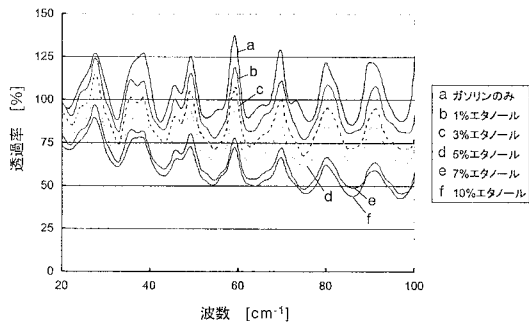
【 0 0 3 8 】

- 1 エタノール混合ガソリン、 2 ミリ波・テラヘルツ波、
- 1 0 成分分析装置、 1 2 検査セル、
- 1 4 照射装置、 1 6 分光光度計、
- 1 8 演算装置

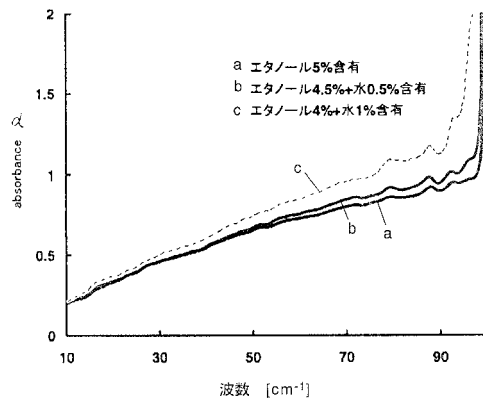
【 図 1 】



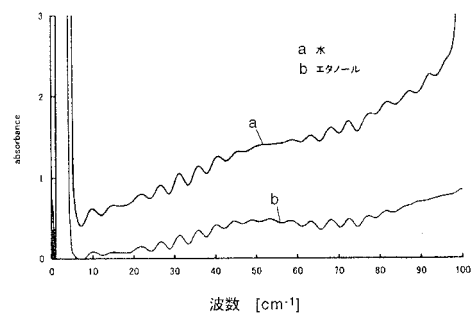
【 図 2 】



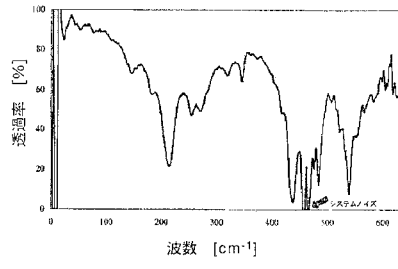
【 図 3 】



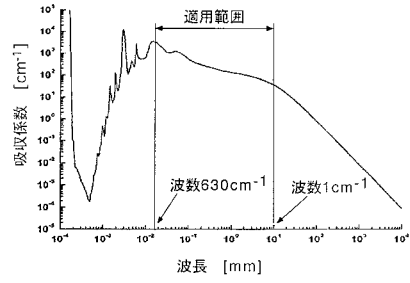
【 図 4 】



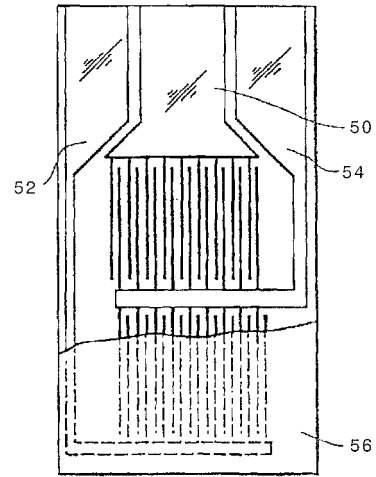
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

- (72)発明者 宮丸 文章
埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人理化学研究所内
- (72)発明者 保科 宏道
埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人理化学研究所内
- (72)発明者 小川 雄一
宮城県仙台市泉区黒松1丁目10-27-401
- (72)発明者 阿部 香織
宮城県仙台市青葉区中山台4丁目6-5

審査官 横井 亜矢子

- (56)参考文献 特開平02-187648(JP,A)
特開平05-223733(JP,A)
池田剛 他,テラヘルツ分光法による引火性液体の判別,応用物理学関係連合講演会講演予稿集,日本,(社)応用物理学会,2004年 3月,Vol.51st, No.3, Page.1226

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 21/00, 21/01

G01N 21/17-21/61

G01N 22/00-22/04

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)