

博士論文

微小重力環境下における劣化バイオ燃料液滴の燃焼に関する研究

安藤 詩音

東京大学 大学院工学系研究科 航空宇宙工学専攻

概要

本論文はバイオディーゼル燃料の構成成分である脂肪酸メチルエステルの酸化劣化特性とそれがおよぼす燃焼挙動への影響を解明することを目的として実施した脂肪酸メチルエステルの酸化実験と単一液滴燃焼実験，およびその結果について論ずるものである。

地球温暖化対策の一環としてバイオ燃料の利用は今後ますます高まると思われる．特にバイオディーゼル燃料を始めとする第二世代バイオ燃料は，現在はコスト等のために利用は限定的であるものの，現行のディーゼルエンジンに適用可能なドロップイン型燃料である等の利点から，その利用に対する期待は大きい．一方で，バイオディーゼル燃料は酸化安定性に乏しいという問題を抱えており，これがエンジンシステムにおよぼす影響が懸念されている．そのような背景からバイオディーゼル燃料の酸化劣化メカニズムについては調査され始めているものの，劣化のおよぼす燃焼挙動への影響は未だ十分に理解されていない．そこで，本研究ではバイオディーゼル燃料の代表的な構成種であるラウリン酸メチルおよびオレイン酸メチルの酸化実験及び燃焼実験を実施した．燃焼実験では，噴霧燃焼を始めとする不均質系・非予混合燃焼形態の基礎的知見の把握手段として有効な微小重力環境下での単一液滴燃焼実験を実施した．本研究はバイオディーゼル燃料の実用化で避けられない酸化劣化に焦点を当てて調査されたものであり，本研究で得られる科学的知見は今後バイオディーゼル燃料の噴霧燃焼解析に重要な知見を与えるものである．

以下に各章の概要を示す．

第 1 章前半では，現在の地球環境問題とそれによって重要視されてきているバイオディーゼル燃料の状況について述べる．そのうえで，バイオディーゼル燃料の燃料特性について総括し，欠点としての酸化安定性について述べ，それがおよぼす燃焼メカニズムへの解明の重要性について述べる．

第 1 章後半では，バイオディーゼル燃料の噴霧燃焼特性を解明する手段としての微小重量環境下での単一液滴燃焼実験を検討する．これまで実施されてきた単一液滴燃焼実験をレビューしながら着目すべき燃焼挙動（液滴径，燃焼速度定数，パフィンング挙動）を選定する．

第 1 章の最後に，本研究の目的と流れを示す．

第 2 章では劣化挙動を調査する目的として実施したバイオディーゼル燃料構成種（脂肪酸メチルエステル, FAME）の酸化実験について示す。酸化実験方法として用いたランシマツト試験の概要と、燃料特性測定として実施した動粘度測定および組成分析の結果について述べる。

第 3 章では第 2 章で得られた劣化 FAME を用いて、室温雰囲気中での単一液滴燃焼実験とその結果について述べる。特に、第 2 章で明らかにされた劣化による燃料特性の変化とそれがおよぼす単一液滴燃焼挙動への変化に焦点を当て、その原因について論ずる。

第 4 章では劣化 FAME の高温雰囲気中での単一液滴燃焼実験とその結果について述べる。第 3 章との比較による雰囲気温度の燃焼挙動への影響について考察する。さらに、高圧雰囲気でも燃焼実験を実施し、雰囲気圧力の影響についても考察した。

第 5 章では本研究で得られた酸化劣化による燃料特性と液滴燃焼特性およびそれらの関連性についての知見をまとめる。そのうえで、今後の研究課題と将来的展望について論じ、本研究を総括する。

目次

概要	iii
図目次	viii
1. 序論	13
1.1 バイオ燃料	13
1.1.1 バイオディーゼル燃料の特徴	14
1.1.2 BDF の酸化劣化特性	15
1.1.3 BDF の酸化劣化による燃焼挙動への影響	17
1.2 液滴燃焼	18
1.2.1 液滴燃焼研究の意義	18
1.2.2 液滴燃焼実験	19
1.2.3 すすの影響	20
1.2.4 放射の影響	21
1.2.5 多成分液滴燃焼	23
1.2.6 バイオ燃料液滴燃焼	24
1.3 本研究の目的	25
1.4 本研究のプロセス	25
2. FAME 酸化試験	27
2.1 概要	27
2.2 実験器具および実験条件	27
2.2.1 燃料	27
2.2.2 実験器具および実験条件	28
2.3 実験結果	31
2.3.1 酸化試験による外見変化	31
2.3.2 酸化試験による動粘度の変化	31
2.3.3 酸化試験による燃料組成の変化	32
2.4 結論	36
3. 室温雰囲気中における劣化 FAME の液滴燃焼実験	38
3.1 概要	38
3.2 落下塔	38
3.3 実験装置および実験条件	39

3.3.1	燃焼容器	39
3.3.2	燃料供給部.....	40
3.3.3	点火装置	40
3.3.4	計測装置（カメラ）	40
3.3.5	制御部	41
3.3.6	液滴径計測手順.....	41
3.3.7	瞬間燃焼速度算出手順.....	42
3.3.8	類似度	43
3.3.9	実験条件	44
3.4	結果および考察.....	45
3.4.1	室温 OME 液滴燃焼実験.....	45
3.4.2	室温 CO ₂ 60 %雰囲気中 OME24 燃焼実験.....	48
3.4.3	OME24 の室温 CO ₂ 60 %雰囲気中における燃焼挙動の類似度評価.....	51
3.3.4	室温空气中 OME24 燃焼実験.....	53
3.5	結論	55
4.	高温雰囲気中における劣化 FAME の液滴燃焼実験.....	56
4.1	概要	56
4.2	実験器具および実験条件.....	56
4.2.1	高温実験用液滴燃焼実験装置.....	56
4.2.2	実験条件	57
4.3	実験結果および考察.....	58
4.3.1	LME および LME24 の高温における液滴燃焼挙動	58
4.3.2	OME の高温における液滴燃焼挙動.....	59
4.3.3	n-デカンの高温における液滴燃焼挙動	61
4.3.4	OME6 の高温における液滴燃焼挙動.....	63
4.3.5	OME24 の高温における液滴燃焼挙動.....	65
4.3.6	OME6 および OME24 のパフイング開始時刻に関する考察	67
4.3.7	微小液滴の噴出・生成挙動に関する考察.....	70
4.3.7	OME6 および OME24 のパフイング挙動の比較	72
4.3.8	OME24 のパフイング挙動におよぼす雰囲気温度の影響.....	73
4.3.9	雰囲気温度による OME24 の気泡成長・破裂挙動への影響に対する考察	75

4.3.10 OME24 の高温高圧における液滴燃焼挙動	77
4.4 結論	80
5. 結言	81
補遺	83
1. 酸化生成物の比熱の算出.....	84
2. 9,10-エポキシオクタデカン酸メチルの密度の算出	84
3. ミリスチン酸メチルの臨界温度の算出.....	85
謝辞	91
参考文献	92

图目录

Figure 1.1.1	The roadmap of the demand for biofuels as a transport fuel over the next 40 year	14
Figure 1.1.2	The esterification reaction of triglyceride	14
Figure 1.1.3	Filter clogging problem with 100% biodiesel operated engine	15
Figure 1.2.1	Schematic of droplet combustion modeled in the quasi steady analysis	19
Figure 1.2.2	Time histories of the droplet diameter squared and FSR (flame standoff ratio) based on the quasi-steady theory.....	19
Figure 1.2.3	The experimental apparatus used for FLEX project (left) and combustion chamber (middle) and a color image of the burning droplet (right)	23
Figure 2.2.1	FAME constitutions of various biodiesels. (ALME: Algae methyl ester, RME: Rapeseed oil methyl ester, PME: Palm oil methyl ester, CCME: Coconut oil methyl ester)	27
Figure 2.2.2	Molecular structures of LME(left) and OME(right)	28
Figure 2.2.3	Schematic of the experimental setup for oxidation test	29
Figure 2.2.4	GC-MS (Shimadzu, QP-2020).....	30
Figure 2.2.5	Time history of the temperature of the column attached in the GC-MS	30
Figure 2.3.1	Changes in the appearance of LME and OME during the oxidation test	31
Figure 2.3.2	Kinematic viscosities of fuels at various temperatures	32
Figure 2.3.3	Chromatograms of GC-MS for (a) LME, (b) LME24, (c) OME, (d) OME6, (e) OME12, and (f) OME24	33
Figure 2.3.4	Detailed chromatograms of GC-MS for OME24 including small amount of oxidation products.....	34
Figure 2.3.5	Time history of the conductivity for a rapeseed biodiesel sample, IP=4.54 h.....	36
Figure 3.2.1	Appearance of the drop tower.....	38
Figure 3.3.1	Schematic of the experimental setup for the droplet combustion at the room temperature	39
Figure 3.3.2	Imaging process of the backlit droplet images	41
Figure 3.3.3	Example of the calculation of the similarity	43
Figure 3.4.1	Time histories of the droplet diameter squared (upper) and the instantaneous	

	burning rate (middle), and images of the backlit droplet and flame (lower) of OME at 0.1 MPa, room temperature, CO ₂ 60 %. Images are of $d_0 = 0.657$ mm ····· 46
Figure 3.4.2	Time histories of the droplet diameter squared (upper) and the instantaneous burning rate (middle), and images of the backlit droplet and flame (lower) of n-decane at 0.1 MPa, room temperature, CO ₂ 60 %. Images of the backlit droplet and flame are of $d_0 = 0.55$ mm and 0.56 mm, respectively ····· 47
Figure 3.4.3	Time histories of the droplet diameter squared (upper) and images of the backlit droplet (middle) and flame (lower) of OME24 at 0.1 MPa, room temperature, CO ₂ 60 %. Images are of $d_0 = 0.526$ mm. ····· 49
Figure 3.4.4	Time histories of the similarity of OME at 0.1 MPa, room temperature, CO ₂ 60 %. $d_0 = 0.657$ mm ····· 51
Figure 3.4.5	Time histories of the similarity of OME at 0.1 MPa, room temperature, CO ₂ 60 %. $d_0 = 0.510$ mm ····· 52
Figure 3.4.6	Time histories of the droplet diameter squared (upper) and images of the backlit droplet (middle) and flame (lower) of OME24 at 0.1 MPa, room temperature, air. Images are of $d_0 = 0.519$ mm ····· 54
Figure 3.4.7	The beginnings of puffing of OME24 at room temperature in air and CO ₂ 60 % ····· 55
Figure 4.2.1	Schematic of the experimental setup for the droplet combustion at high temperature ····· 57
Figure 4.3.1	Time histories of the droplet diameter squared (upper) and the instantaneous burning rate (middle), and images of the backlit droplet and flame (lower) of LME at 0.1 MPa, 1023 K, CO ₂ 60 %. Images are of $d_0 = 0.572$ mm ····· 58
Figure 4.3.2	Time histories of the droplet diameter squared (upper) and the instantaneous burning rate (middle), and images of the backlit droplet and flame (lower) of LME24 at 0.1 MPa, 1023 K, CO ₂ 60 %. Images are of $d_0 = 0.559$ mm. ····· 60
Figure 4.3.3	Time histories of the droplet diameter squared (upper) and the instantaneous burning rate (middle), and images of the backlit droplet and flame (lower) of OME at 0.1 MPa, 1023 K, CO ₂ 60 %. Images are of $d_0 = 0.567$ mm. ····· 61
Figure 4.3.4	Time histories of the droplet diameter squared (upper) and the instantaneous burning rate (lower), and images of the backlit droplet and flame of n-decane at

	0.1 MPa, 1023 K, CO ₂ 60 %. Images are of $d_0 = 0.490$ mm	62
Figure 4.3.5	Instant backlit droplet and flame images of n-decane droplet with $d_0 = 0.621$ mm at 1023 K and 0.55, 0.60, and 0.65 sec	63
Figure 4.3.6	Time histories of the droplet diameter squared and instantaneous droplet images for OME6. The upper images are backlit droplet images and lower ones are flame images with $d_0 = 0.524$ mm	64
Figure 4.3.7	Time histories of the droplet diameter squared and instantaneous droplet images for OME24. The upper images are backlit droplet images and lower ones are flame images with $d_0 = 0.545$ mm	66
Figure 4.3.8	Time histories of the similarity of OME24 at 0.1 MPa, 1023 K, CO ₂ 60 %	67
Figure 4.3.9	The time of bubble formation of OME6 and OME24	68
Figure 4.3.10	Droplet diameters of OME6 and OME24 at the beginning of puffing	69
Figure 4.3.11	Schematic of micro droplet formation from jet-drop	71
Figure 4.3.12	Puffing of micro-droplet after ejection for OME24 at 0.1 MPa, 1023 K, CO ₂ -60 %	71
Figure 4.3.13	Surface tension of the oxidation products at various temperature	72
Figure 4.3.14	Relative distributions of similarity of OME24 at 1023 K and room temperature in CO ₂ 60 % atmosphere	74
Figure 4.3.15	Diameter distribution of micro droplets of OME24 at 1023 K and room temperature.	76
Figure 4.3.16	Time histories of the droplet diameter squared OME24 at 0.5 MPa, 1023 K, CO ₂ 60 %. The upper images are backlit droplet images and lower ones are flame images with $d_0 = 0.6064$ mm	78
Figure 4.3.17	The beginning of puffing of OME24 at 0.1 and 0.5 MPa, 1023 K, CO ₂ 60 %	79
Figure 6.1	Densities of methyl myristate at various temperature	85

表目次

Table 2.2.1	Physicochemical properties of LME and OME	28
Table 2.2.2	Experimental conditions for the oxidation test	29
Table 2.3.1	Chemical structural formulae of oxidation products	34
Table 2.3.2	Kinematic viscosities at 323 K of the oxidation products	35
Table 3.3.1	Experimental conditions for droplet combustion experiment at room temperature	44
Table 3.4.1	Normal boiling points of OME and oxidation products	50
Table 4.2.1	Experimental conditions for droplet combustion experiment at high temperature	57
Table 4.3.1	Densities and heat capacities of the oxidation products in degraded OME	70
Table 6.1	Categories of the prediction methods for thermophysical properties	87
Table 6.2	Contributions of atomic groups for estimating the constant pressure specific heat of the liquids	88
Table 6.3	Contributions of atoms for estimating the molecular volumes of the liquids	89
Table 6.4	Contributions of atoms for estimating the critical pressure, temperature and volume of the liquids	89

1. 序論

本論文はバイオディーゼル燃料の酸化劣化特性とそれがおよぼす燃焼挙動への影響を明らかにすることを目的として実施した、脂肪酸メチルエステルの酸化加速実験とそれにより得られた劣化脂肪酸メチルエステルの微小重力環境下における単一液滴燃焼実験について論ずるものである。本章では最初にバイオディーゼル燃料を取り巻く研究背景について述べる。その後、非予混合燃焼特性を調査する手段として重要な役割を担ってきた液滴燃焼実験について述べる。次いで、本研究の目的とプロセスについて述べる。

1.1 バイオ燃料

地球温暖化防止対策の一環として、バイオ燃料の利用による二酸化炭素の排出低減が強く求められている。バイオ燃料とは動植物などのバイオマスから生産される燃料である。バイオマスはその成長過程で二酸化炭素を吸収するため、利用時の二酸化炭素排出量は実質ゼロとみなされる（カーボンニュートラル）。バイオ燃料は再生可能エネルギーであり、将来的な石油代替燃料として期待されている。バイオ燃料の需要が高まり始めたのは1970年代のオイルショック頃であり、このころから各国が中東由来の石油依存から離れ、自国で生産可能なエネルギー源の開発に傾倒し始めた。米国ではトウモロコシを、ブラジルではサトウキビを、ヨーロッパでは小麦やトウモロコシ、てん菜などを原料として、各国の生産状況に応じた植物類を原料としてバイオエタノールやバイオディーゼル燃料の生産力強化を進めた。これらのバイオ燃料は「第一世代バイオ燃料」として定義され、世界各国ではガソリン燃料などと混合することによって導入・実用化が進められている。しかしながら、第一世代バイオ燃料は原料が主に糖質を多く含む植物可食部であることから、食料競合などの問題を引き起こすことが指摘されている。そこで、ジャトロファなどの非食用植物やセルロースなどの非可食部を原料としたバイオ燃料の開発が進められる。これが「第二世代バイオ燃料」である。近年では藻類など、土地利用面でも食用植物と競合しない「第三世代バイオ燃料」の開発も進められている。ただし、第二世代、第三世代バイオ燃料はコスト・収率面のハードルをクリアできておらず、未だ商業実用段階には達していない。このように、バイオ燃料の開発・利用は発展途上であるものの、環境保全を背景として、今後バイオ燃料は大きく増加すると考えられる。Figure 1.1.1 に国際エネルギー機関（International Energy Institute: IEA）によって作成された輸送部門に対するエネルギー内訳のロードマップを示す[1]。今後40年間で石油燃料に取って代わってバイオ燃料の需要が高まることが示されている。

バイオ燃料のうち、最も実用化が進んでいる代表種はバイオエタノール、バイオディーゼル

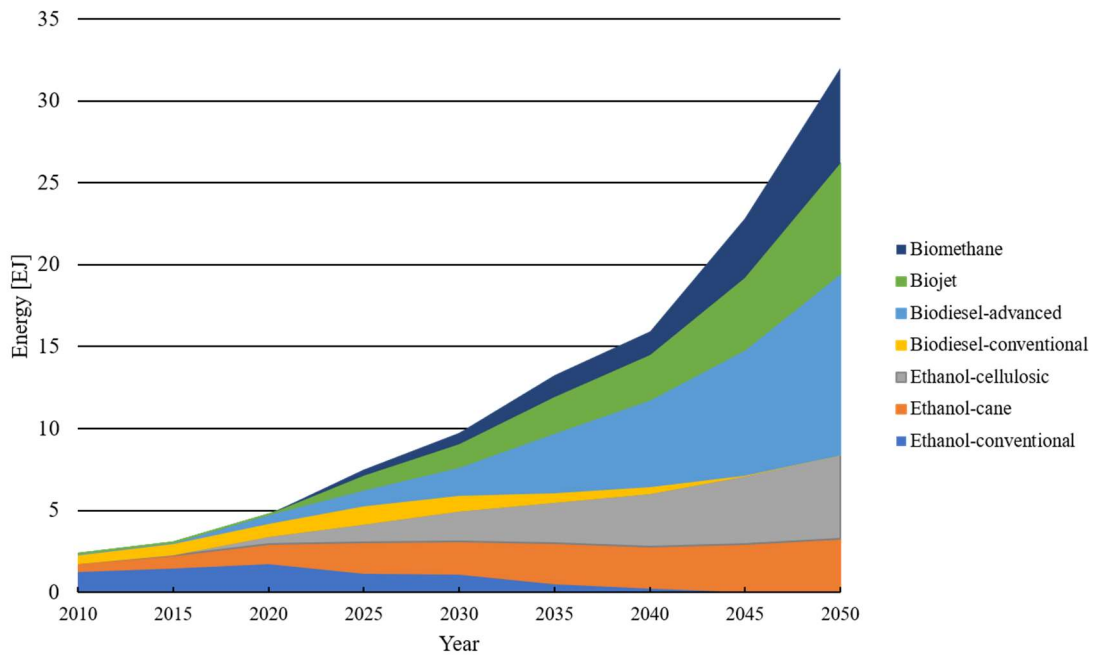


Figure 1.1.1 The roadmap of the demand for biofuels as a transport fuel over the next 40 years (Reference: IEA 2017[1]).

ルである。バイオエタノールは実質エタノールであり、その燃料特性や燃焼挙動についてはよく知られている。一方でバイオディーゼル燃料は、石油ディーゼル燃料が直鎖・分子アルカンや単環芳香族で構成されるのに対し、脂肪酸メチルエステルで構成されるため、化学組成・特性が異なる。ゆえに、その燃料特性や燃焼挙動について調査される必要がある。本章ではバイオディーゼル燃料の特性とこれまで実施されてきた燃焼挙動研究について概観し、課題について述べる。

1.1.1 バイオディーゼル燃料の特徴

バイオディーゼル燃料 (Biodiesel Fuel : BDF) は植物油 (パーム油や菜種油など) や動物

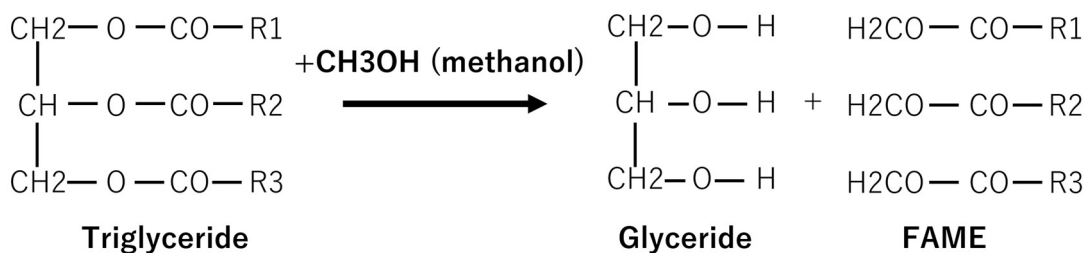


Figure 1.1.2 The esterification reaction of triglyceride.



Fig. 1.1.3 Filter clogging problem with 100% biodiesel operated engine [5].

性油脂（牛脂など）、廃食油などの油脂（トリグリセリド）を、KOH（水酸化カリウム）触媒下でメタノールとエステル化することによって得られる脂肪酸メチルエステル（Fatty Acid Methyl Ester：FAME）を主構成種とする混合燃料である（Fig. 1.1.2）。BDF は石油由来ディーゼル燃料に近い燃料特性を示すため、現行のディーゼルエンジンを改修することなくそのまま適用可能なドロップイン型燃料である。BDF はさらに、再生可能エネルギーである、比較的入手・精製しやすい、含硫黄・芳香族が少ない、引火点・セタン数が高いなどの長所を持ち合わせている。しかし一方で、コストの問題に加え、粘度が大きい、エネルギー含有量が低い、曇点・流動点が高い、NOx 排出量が高い、インジェクタ回りでのコーキングを引き起こす可能性がある、エンジン内材料適合性などの欠点が報告されている。このような欠点を補うため、ASTM（石油ディーゼルに対して ASTM-D975[2]、BDF に対して ASTM-D6751[3]）では純 BDF での使用は認められているものの、BDF は重量比数%～20%程度で石油ディーゼル燃料と混合して用いているのが現状である。上記で述べた欠点に加えて、BDF については酸化劣化しやすいという特徴がある。酸化劣化した BDF は酸化生成物として、不溶性堆積物やガムを生じて、燃料フィルターや供給管の詰まりなどを引き起こし、エンジンシステムに悪影響をおよぼす可能性がある[4]。Figure 1.1.3 には BDF によって詰まりを引き起こした燃料フィルターの写真を示す[5]。しかしながら、BDF の酸化劣化特性は石油ディーゼル燃料との混合によって改善されるものとは考えにくい。以下では、BDF の酸化劣化挙動について述べる。

1.1.2 BDF の酸化劣化特性

BDF の劣化に対する安定性を議論する際、以下の 3 つの条件に分けられる安定性が議論される。

1. 酸化安定性
2. 高温安定性
3. 保存安定性

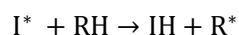
酸化安定性は空気中に含まれる酸素との反応によって引き起こされる劣化挙動に対する安定性であり、燃料タンクや燃料供給システム内での保管時に問題となる。本研究では、このように大気中酸素による劣化挙動を酸化劣化と呼ぶこととする。高温劣化は高温に対する劣化安定性であり、噴射システム周辺で問題となる。保存安定性は酸化安定性同様、長期の燃料保管時に問題となるが、この場合、タンク内に不純物として含まれる金属片や微生物分解に対する安定性も含まれる。高温・保存安定性に関する研究は他文献[4,6,7]に詳しい。ここでは、常用で最も重要である FAME の酸化劣化挙動について、その先行研究を踏まえて述べる。

BDF および FAME の酸化劣化のメカニズムについては多く調べられてきた。FAME の酸化劣化安定性を決めるのは飽和度であると考えられている。化学構造中において、炭素間飽和構造を有しているほど、酸化劣化しやすいことが報告されている。また、たとえ飽和構造を複数有していたとしても、共役であれば酸化安定性に寄与することも報告されている。

酸化劣化の進行は以下のように説明される[8]。

1. 初期段階

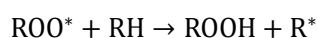
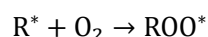
開始剤ラジカル (I^*) が脂肪酸基質 (RH) と反応して脂肪酸ラジカル (R^*) を生成する。



なお、開始剤ラジカルの生成原因は様々で、ヒドロペルオキシド (後述) と不純物として含まれる金属片などとの反応によるものと考えられている[9]。

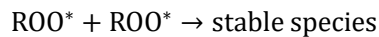
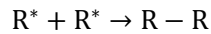
2. 増殖段階

脂肪酸ラジカル (R^*) は酸素分子と反応してペルオキシドラジカル (ROO^*) を形成する。ペルオキシドラジカルは不安定な物質なので、元の脂肪酸基質 (RH) から水素を引き抜きヒドロペルオキシド ($ROOH$) を形成する。同時に、脂肪酸ラジカルが生成されるので、これは再び酸素分子との反応に回って、触媒として増殖反応に関与する。



3. 終結段階

終結段階ではラジカル種同士が反応して非ラジカル種を形成する。これが最終酸化生成物である。



このようにして、最終酸化生成物として、アルデヒドや有機酸、アリルアルコールやポリマーなどが生成される[8,10]。これらの酸化劣化過程および酸化生成物種は酸化条件や原料となる油脂等によってさまざまであるため、統一的な見解は得られておらず、種々の BDF に対して、ガスクロマトグラフィー質量分析器 (Gas Chromatography-Mass Spectrometer : GC-MS)、ガスクロマトグラフィー水素炎イオン化検出器、フーリエ変換赤外分光分析器などによって酸化生成物分析が実施されている[10,11]。

1.1.3 BDF の酸化劣化による燃焼挙動への影響

BDF および FAME の酸化劣化によるエンジン部品に対する影響に加えて、エンジン性能や排気特性など、エンジン内燃焼に関わる挙動も限定的ではあるが、調べられている。Pullen らは劣化 FAME をディーゼルエンジンに適用し、劣化前後におけるエンジン性能を調査した[12]。彼らは劣化 FAME はエネルギー含有率が小さくなることによって燃料消費率が増大し、また、含酸素化合物になるために CO や HC の排出量が低下したことを報告している。一方で NO_x については大きな変化が見られなかった。これは、セタン数が大きく、噴射タイミングが早くなったことによるものと考察されている[13]。また、Yamane らは劣化大豆 FAME を単気筒シリンダーエンジンに適用し、劣化 FAME の含酸素構造により、CO・未燃炭化水素・スモーク数の減少を報告した[14]。一方で、NO_x については増加を示しており、これは劣化 FAME に含まれるヒドロペルオキシド等の反応性が高いことが燃焼圧および燃焼温度の増加を引き起こした可能性があるかと考察しているが、理由は明確ではない。

このように、酸化劣化による FAME の燃焼特性に関する研究は限定的である上、結果がエンジン作動条件や燃料種に依存しているため、知見が十分ではない。そこで、本研究では FAME の酸化劣化が燃焼挙動におよぼす影響を、エンジン内形状等の外部条件に依存しない系で調査することを目的とする。そのために、従来、非予混合燃焼挙動の測定に有効であるとされてきた液滴燃焼実験に劣化 FAME を適用し、その燃焼挙動を調査する。次項では液滴燃焼研究をレビューし、本研究の位置づけを述べる。

1.2 液滴燃焼

1.2.1 液滴燃焼研究の意義

多くの実用内燃機関において、液体燃料を微粒化し、着火する噴霧燃焼が用いられている。噴霧燃焼は液体燃料の微粒化、蒸発、燃料蒸気と雰囲気との混合、化学反応から構成される複合的な現象である。噴霧燃焼では、熱・物質・運動量輸送と化学反応が同時に進行し、液滴径分布や液滴火炎－周囲雰囲気との干渉など様々な要因の影響を受ける複雑な現象であるため、現象の詳細かつ正確な把握は未だ十分に行われていない[15,16]。そこで、噴霧の構成単位である液滴に着目し、単一液滴の燃焼挙動を調査する研究が多く行われてきた。

単一液滴燃焼は噴霧燃焼の基本単位としてのみならず、各相（液相・気相）における物質および熱輸送過程と相変化、化学反応を全て含んだ不均質燃焼の様相を呈していることから、燃焼学的にも重要な現象である[17]。

初期の液滴燃焼理論は Spalding[18]や Godsave[19]らによって構築された。当時の液滴燃焼理論では、液滴表面の後退速度が気相の分子輸送速度と比べて十分小さいことから、気相における輸送過程を定常であるとみなし、準定常理論が導かれる。準定常理論においては以下の事項が仮定される[20]。

- (1) 球対称性（強制対流および自然対流の影響を考慮しない）
- (2) 噴霧効果を見做す（液滴は単一で、無限に広がる酸化剤雰囲気に配置されたものとする）
- (3) 拡散律速
- (4) 定圧
- (5) 火炎面近似
- (6) 気相の輸送特性の定常性（定圧比熱と熱伝導率は定数であり、かつレイヌ数は1）
- (7) 気相における準定常性

準定常理論でモデル化される液滴燃焼の様式図を Fig.1.2.1 に示す。準定常理論に基づいた理論展開の結果として、液滴燃焼期間における d^2 則（液滴径の2乗が線形に減少する法則）や火炎径／液滴径比（Flame Standoff Ratio : FSR）が一定であるという法則が導かれる（導出の過程は Law[20]や William[21]らに詳しい）（Fig.1.2.2）。これらの法則は(1)-(7)に示した、半ば強引な仮定の下で導出された理論式に過ぎないにもかかわらず、その後実施された実験研究結果と定性的によく一致することから、準定常理論は今でも液滴燃焼分野における重要な理論として認知されている。

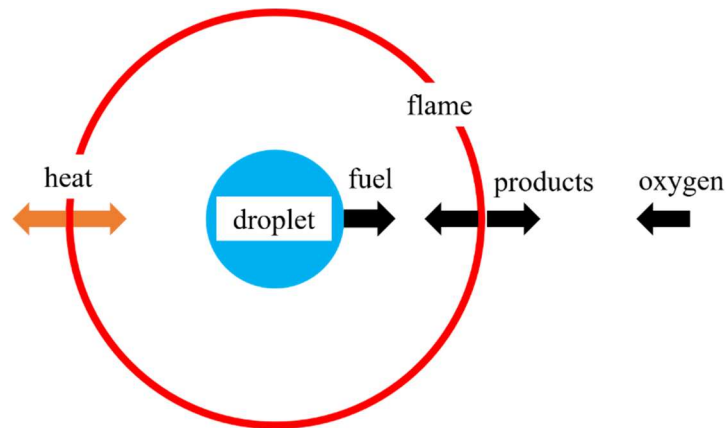


Fig. 1.2.1 Schematic of droplet combustion modeled in the quasi steady analysis.

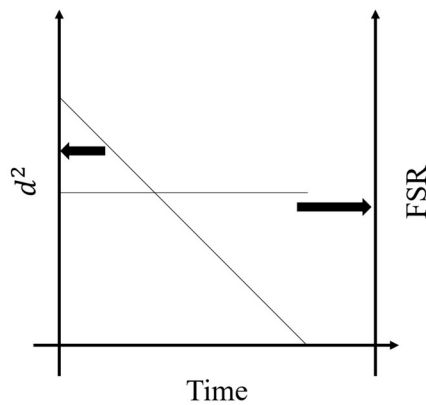


Fig. 1.2.2 Time histories of the droplet diameter squared and FSR (flame standoff ratio) based on the quasi-steady theory.

1.2.2 液滴燃焼実験

本項では準定常理論を基盤として展開されてきた液滴燃焼をサポートする液滴燃焼の実験的な先行研究をレビューし、準定常理論では考慮されていなかったいくつかの効果の影響と、それらを考慮するための理論の拡張について述べる。中でも、すすの発生、放射、多成分燃料の効果については本研究に深く関わるため、別項で述べることとする。

実験的に液滴燃焼を観察する場合に用いられる液滴径は数 mm オーダーであるのに対し、実燃焼器で用いられる噴霧径は数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ オーダーであるため、浮力の影響を大きく受けてしまい、比較検証を困難にする。そこで、微小重力環境下で実験することによって浮力の効果を抑える手法が用いられるようになった。熊谷や磯田らは、落下塔内で実験装置を

落下させることにより、微小重力環境を実現させ、初めて球対称火炎の観察と解析を実施した[22,23]. 彼らによって d^2 則が実験的にも成り立つことが示された. 彼らの研究以降、微小重力環境下での液滴燃焼実験が数多く実施されてきた. 近年では、落下塔のみならず、パラボリックフライトや観測ロケット、スペースシャトルや国際宇宙ステーションを利用することによって、長時間微小重力環境を模擬する実験も実施されている[24–26].

一方で、準定常理論とは異なる挙動も観察・報告された. 例えば、火炎径/液滴径比は燃焼後期につれて増大していく傾向などである[27]. これは準定常理論で置かれた仮定に起因するものであり、液滴燃焼の非定常性を示唆するものである. そこで、準定常理論では考慮されていなかった現象、すなわち燃料蒸気の蓄積[28]、液滴加熱[29]、有限化学反応速度[30]、熱輸送特性の非定常性効果[31]、気相拡散の非定常性[32]を考慮することにより、準定常モデルの拡張ないしは非定常モデルの構築が進められてきた. 詳細は Law[20]や William[33]らにレビューされている.

1.2.3 すすの影響

すすの生成もまた、液滴の非定常性に影響をおよぼす因子であり、これまで液滴燃焼中のすす生成挙動について多く調べられてきた. そもそもすすの生成が着目され始めたのは、準定常理論では燃焼速度定数は初期液滴径に依存しない、燃料に固有の値であると考えられていたにもかかわらず、すすを比較的発生させやすい炭化水素燃料に対して、すすの生成により燃焼速度定数が変化する現象が報告されたことによる[34,35]. Choi らは通常重力下において、液滴-雰囲気間の流速差(対流)の燃焼速度定数への影響を調査し、対流が十分小さくなると非線形的に燃焼速度定数が減少することを報告した. 彼ら是对流が小さい場合はすすが液滴周りに蓄積し、かつ対流の微小増加に対して敏感に蓄積量が減少することがこの原因であると考察している[34]. また、微小重力環境では、Jackson らが初期液滴径が増加すると、すすの生成量が急激に増加することで、燃焼速度定数が減少することを報告している[35]. 単一液滴燃焼において、すすは液滴表面と火炎間に蓄積し、すす殻(すす雲)を形成する[36]. すす殻の形成位置はステファン流と熱拡散力のバランスによって決定される[37]. すす殻は燃料蒸気の外部への輸送を物理的に妨げる効果を持つため、結果として燃焼速度定数を減少させる[37]. すす殻の熱輸送特性におよぼす効果も調査されており、三上らは熱電対による温度場計測を実施し、すす殻の熱容量が大きいために、伝熱過程に大きな影響をおよぼすことを明らかにした[38].

レーザー計測を適用することによって、液滴燃焼場内でのすすの非定常挙動についても

調べられている。Choi らはレーザー消光法により、すす体積分率の時々刻々の変化挙動を調査した[39]。これにより、n-ヘプタン液滴について、初期液滴径が 1.75mm の場合は 1.0mm の場合よりも瞬時最大すす体積分率が大きいことが示された。しかし、さらに大きな初期液滴径 (2.6~2.9mm) ではすす体積分率が逆に減少することも示唆されている[40]。また、Chen らはレーザー減衰法を適用し、平均すす体積分率が燃焼期間中増加し続けることを報告している。

すすの生成を考慮した液滴燃焼数値計算も多く実施されてきた。Saitoh らは n-ヘプタン液滴に対し、すすの固体放射がおよぼす火炎温度および火炎径への影響を調査した[41]。修正されたプラントル平均吸収係数を採用し、火炎温度がすす放射を考慮しない場合に比べて 25%程度低下し、その結果、燃焼速度定数がわずかに減少することを示した。Chang らもベンゼン液滴に対し、すす固体放射と液滴燃焼速度定数の関係性を調査した[42]。彼らは対照的に、すす放射考慮による燃焼速度定数の増大を報告しているが、この違いは雰囲気温度によるものであると考えられる。これら 2 つの先行研究は吸収係数を一定値とみなしているが、Baek らはすすを灰色体、CO₂ および H₂O を非灰色体近似して吸収係数を重みづけ計算した[43]。非灰色体近似の適用により、灰色体近似の場合よりも雰囲気への放射損失が大きくなり、火炎温度が減少することが示された。さらに、詳細反応モデルを考慮した液滴燃焼計算も実施されており、初期液滴径が増大すると、燃焼中間生成物・すす前駆体としてのアセチレンの生成量が増大し、ゆえにすすの生成も増大する挙動が数値計算的に示されている[44]。近年ではセクショナル法との組み合わせによるすす生成・成長計算も実施され始めている[45]。火炎内側では熱拡散力によりすす滞留時間が短いことから、火炎外側とは異なるすす成長過程モデルを適用することにより、すす粒子サイズ分布が改善された。

本研究では炭化水素燃料やバイオ燃料の液滴燃焼実験を実施するが、これらはすすを発生させ、それが液滴燃焼挙動にも影響をおよぼすことが予想される。本稿ではバイオ燃料の化学構造や雰囲気がおよぼすす発生挙動や燃焼速度定数に着目した。

1.2.4 放射の影響

放射の影響も、液滴燃焼の非正常に影響をおよぼす因子の一つである。放射が着目され始めたのはメタノール液滴において消炎現象が実験的に確認されてからである[46]。それまで、メタノール液滴燃焼に関しては、燃焼生成物である水蒸気が液滴表面へ凝縮することによって d^2 則に従わない挙動を示すことが報告されていた[47]。このような水蒸気の凝縮はメタノールの沸点が水の沸点よりも低いために見られる現象であり、エタノール液滴において

も観察される[48]. ところが, 雰囲気 He/O₂ 混合気に置換すると, He の熱伝導率が大きいため放射損失も大きくなり, 最終的に消炎に至ることが報告された[46]. そこで, 水蒸気凝縮と放射が消炎におよぼす影響について, それぞれ調査されることとなった. 凝縮については, Marchese らが液相輸送が深く関わる現象として, Pe 数 (ペクレ数) を用いて議論している[49]. 彼らは液滴の生成・配置・固定および表面張力の勾配, 水蒸気の凝縮が液滴燃焼挙動におよぼす影響を Pe 数を用いて整理している.

放射の消炎におよぼす影響に関してレビューする上で, ISS 上で行われた FLEX (Flame Extinguishment Experiment) プロジェクトについて言及しておく必要がある. 当プロジェクトは Williams (カリフォルニア大学サンディエゴ) をプロジェクトリーダーとし, 将来の宇宙防災に貢献することを目的として, アルコールおよび炭化水素液滴の消炎限界酸素濃度の測定や消炎メカニズムを微小重力環境 (ISS 上) で評価したプロジェクトである[50]. Figure 1.2.3 に FLEX で使用された燃焼実験装置を示す[51]. これまで, メタノールに対して報告されてきたような液滴燃焼中における消炎現象が, スペースシャトルコロンビア (STS-83) 上で実施された n-ヘプタン液滴においても, 初期液滴径および雰囲気条件によっては消炎することが報告された[52,53]. そこで, FLEX プロジェクトでは種々の燃料種および雰囲気条件での消炎現象に焦点が当てられた. すると, n-ヘプタンの初期液滴径が十分大きい時 (2~4mm), 燃焼中に消炎後, しばらく燃焼速度定数の小さい期間が持続し, やがて燃焼速度定数が 0 になるという段階的な消炎現象が観察された[50,54,55]. このような段階的な燃焼挙動は多成分燃料液滴以外に対しては初めて観察された現象であったが, これは負の温度係数挙動 (Negative Temperature Coefficient : NTC) により説明される. つまり, 初期液滴径が大きい場合, 火炎径も大きくなるため, CO₂ や H₂O 由来の不輝炎放射損失が大きくなり, 火炎温度が徐々に低下する. 火炎温度の低下はやがて高温酸化反応を抑制し, 熱炎消炎に至る (放射消炎) 一方で, 低温酸化反応が活発化し冷炎が保持される. これが第一の消炎後の, 燃焼速度定数が維持される期間である. その後液滴燃料が枯渇すると, 第二の消炎に至り, これは拡散に由来する消炎なので, 拡散消炎と呼ばれる. 冷炎維持の期間では拡散および放射による熱損失と化学反応による熱発生がダイナミクスにバランスしており, 雰囲気条件によっては再び熱炎発生に至る場合もある[56]. FLEX で実施された実験結果は Liu らによってまとめられている[57]. エネルギーバランスに関するスケール解析の結果から初期液滴径を外部への熱放射損失が支配的な領域・外部への熱伝導損失が支配的な領域・その中間領域に分類し, その境界を実験的に示した.

不輝炎ガスの放射を考慮した液滴燃焼計算も実施されている. Marchese は不輝炎ガスの

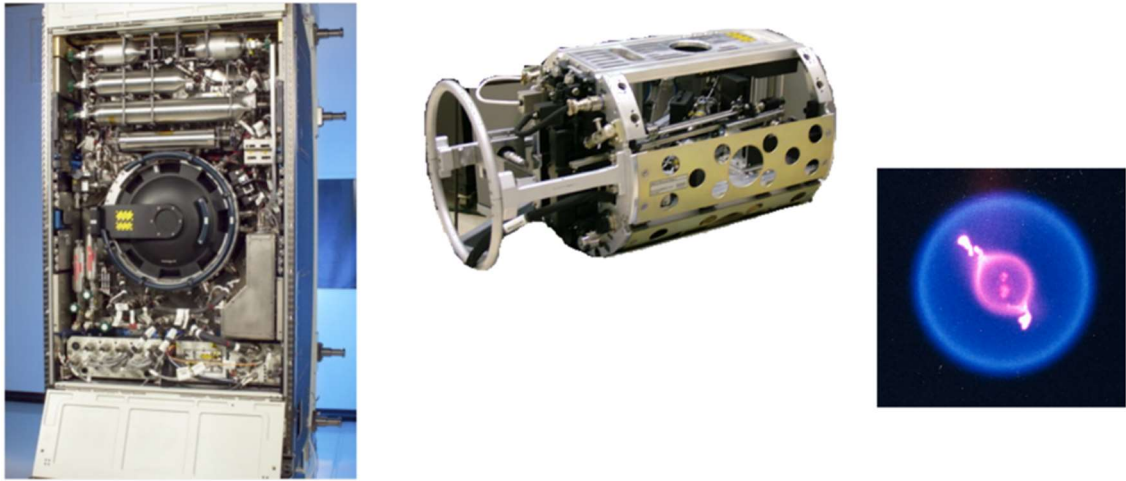


Fig. 1.2.3 The experimental apparatus used for FLEX project (left) and combustion chamber (middle) and a color image of the burning droplet (right) [51]

放射モデルに対し、CO、CO₂ および H₂O の効果を平均した吸収係数を考慮し、非灰色モデルによって評価した[58]. それにより、メタノール/水混合液滴に対し、初期液滴径が 1mm 以上の場合に初期液滴径の増大に伴い、非線形的に消炎径が増大することを示した. また、Kazacov らは上記の不輝炎ガスモデルに加え、液相内物質輸送についても考慮し、共沸効果によって凝縮水蒸気量が制限されることを示した[59].

1.2.5 多成分液滴燃焼

実用燃料は多成分燃料であり、多成分燃料液滴は単成分液滴には見られない現象が発生することから、多成分燃料液滴についても多く研究されてきた. 初期の液滴研究では多成分燃料の蒸発過程は蒸留モデル（液滴内の成分・温度は均質で、揮発性の順に蒸発する）で近似できるものと考えられていた[60]. ところが、その後の研究により、液相内流動が蒸発過程に大きな影響をおよぼすことが示されるようになった[61,62]. ここで、液相内流動の大きさの評価として以下の式で定義されるペクレ数 (Pe) を導入する.

$$Pe \equiv \frac{K}{D_l} \quad (1-1)$$

ここで、 K は燃焼速度定数であり、 D_l は液相内の拡散係数である. つまり、 Pe は蒸発による液滴表面後退速度と液相内の物質拡散速度の比を意味している. $Pe \rightarrow 0$ は液相内流動が十分大きく、蒸留モデルに相当する. 一方で、 $Pe \rightarrow \infty$ は液相内流動が十分小さく、拡散が律速段階であることを意味する. このような場合、各成分の蒸発率は液滴表面に占める成分比で

決定され、オニオンモデルに相当する。Law らは液相内の成分分布におよぼす P_e および Le （液相内ルイス数）の影響を調査した[61]。その結果、 P_e (Le) が大きい場合、高揮発性成分が優先的に蒸発して濃度減少し、液滴表面上に濃度境界層を形成することが理論的に示された。実験的には、揮発性差の大きな多成分液滴について、段階燃焼やパフィン、微小爆発などの特異な現象が起こることが報告されている[63]。これらの特異な現象のうち、段階燃焼は先の P_e に関する議論と合わせると以下のように説明される。

- (1) 液滴表面付近に分布していた高揮発性成分が優先的に蒸発し、やがて表面付近で濃度境界層が形成される。内部は初期濃度分率が維持される（初期遷移期間）。
- (2) 液相内での高揮発性成分が十分減少すると、低揮発性成分が積極的に蒸発に関与してくる。この期間において、外部から流入する熱は液滴の加熱に使用されるため、液滴蒸発速度は一時的に減少し、火炎径は縮小する（準定常的拡散律速期間）。
- (3) 液滴内の温度・濃度分布が維持されたまま蒸発する、拡散律速の蒸発挙動を示す。この期間では d^2 則におおよそしたがって液滴径が減少する（最終蒸発律速期間）。

これが段階燃焼である。また、表面濃度境界層が形成された後、液滴内部温度は表面上に分布する低揮発性成分によって支配されるので、高揮発性成分の沸点よりも十分大きくなる場合がある。このような場合、液滴内部では温度が局所過熱限界を超えて均質核生成が誘発され、やがて気泡の蓄積・成長、破裂に至ることがある。これがパフィンや微小爆発のメカニズムである[61,62]。初期の液滴燃焼研究では、液滴温度が局所的に過熱限界を超えた時点を気泡核生成の条件としていたが、この条件を満たしても液滴破裂現象が観察されない場合があること、および均質核生成は密度揺らぎを端緒とする確率論的な現象である[64]ことから、微小爆発発生を決定論的に統計解析する研究も行われている[65,66]。

1.2.6 バイオ燃料液滴燃焼

バイオ燃料、特に BDF の液滴蒸発・燃焼挙動についても多く調べられている。種々の BDF（パーム油 BDF[67]、大豆油 BDF[68]、廃食油 BDF[69]など）の他、その構成種である FAME についても調査されている。また、実用上の観点では、純 BDF を現行エンジンに適用する機会は少なく、アルコールあるいは原油ディーゼル燃料と混合させて用いることが多いことから、これらの混合燃料液滴も研究の対象となっている[70–72]。例えば、Marchese らは大豆油 BDF とその構成代表種 FAME（デカン酸メチル、ドデカン酸メチル、オレイン酸メチル）の点火遅れを計測し、オレイン酸メチルが全温度範囲で最も点火遅れが大豆油 BDF に近いことから、サロゲートとして適していると結論付けている[73]。Farouk らは酪酸メチ

ルと n-ヘプタン液滴の燃焼実験を実施し、n-ヘプタンの方が燃焼熱が大きいにもかかわらず、両燃料は同じような燃焼速度定数と火炎温度を示したことを報告した[74]。彼らはこの原因を酪酸メチルには含酸素化合物であるために、火炎径/液滴径比が小さくなったことにあると考察している。また、FAME の液滴燃焼数値解析も実施されており、Liu らはデカン酸メチルの液滴燃焼実験および詳細反応モデルを含んだ液滴燃焼シミュレーションの比較検証を実施している[75]。彼らは反応経路解析によって、反応帯におけるデカン酸メチルの主要な反応経路を明らかにしている。

1.3 本研究の目的

前項 1.1 で述べたように、BDF とその成分 FAME の劣化挙動に関して、酸化劣化のメカニズムやエンジンシステムへの影響は多く報告されている一方で、燃焼挙動に関する影響を調査した研究はごく稀である。しかしながら、酸化劣化は FAME の燃料特性を大きく変化させ、成分内に複数の酸化生成物を生じるため、燃焼挙動に対しても大きく関与してくることが予想される。また、排気特性やエンジンパフォーマンスについて、酸化劣化前後での比較研究を実施した先行研究もあるが ([13,14,76])、エンジン形状や作動領域によって結果が異なっており、これらに依存しない系での研究の実施が必要とされている。

そこで、本研究では劣化 FAME の単一液滴燃焼実験を微小重力下において実施する。単一液滴燃焼実験は液体燃料の蒸発、燃料蒸気の拡散、酸化剤との反応等噴霧燃焼を構成する物理化学事象を含んでいることから不均質系燃焼の基礎的挙動を調査する手段として、これまで多く用いられてきた。また、微小重力環境下で実験することにより、対流がおよぼす影響を取り除くことができる。

以上のことから、本研究では FAME の酸化劣化のおよぼす単一液滴燃焼挙動への影響について調査することを目的として、劣化前後の FAME の単一液滴燃焼実験を実施する。また、飽和構造等の分子構造が劣化挙動におよぼす影響が大きいことが報告されているため、飽和度の異なる 2 種類の FAME を用いて化学構造のおよぼす燃焼挙動への影響も調査する。

1.4 本研究のプロセス

本研究のプロセスは以下のようなものである。

まず、FAME の酸化劣化におよぼす分子構造への影響を調べることを目的としてオレイン酸メチルとラウリン酸メチルという、飽和度の異なる 2 種類の FAME の酸化劣化試験を実施した。酸化後の FAME は動粘度を測定し、劣化度の評価値として用いた。また、ガス

クロマトグラフィー質量分析器によって組成分析を実施し、酸化劣化の過程で生じる酸化生成物について調査した。

次いで、酸化劣化のおよぼす液滴燃焼挙動への影響を明らかにすることを目的として、劣化 FAME の室温雰囲気中における単一液滴燃焼実験を実施した。燃焼実験は全て微小重力環境下で実施した。燃焼挙動は液滴径 2 乗履歴や燃焼速度履歴、火炎形状によって評価した。その後、劣化前後で燃焼挙動が変化することについて、前章での結果を踏まえて考察した。

その後、劣化 FAME の燃焼挙動におよぼす雰囲気温度・圧力への影響を調べることを目的として、高温・高圧雰囲気での劣化 FAME の単一液滴燃焼実験を実施した。加えて、劣化 FAME の劣化度を試験時間を変更することによって調査し、劣化度合いのおよぼす影響についても調査した。雰囲気温度・圧力および劣化度によって燃焼挙動が変化することについて、前章までの内容や物性値変化等の観点から議論した。

次章以降では、上記内容を順に述べることとする。

2. FAME 酸化試験

2.1 概要

本章ではFAMEの酸化劣化挙動におよぼす分子構造におよぼす影響を明らかにするため、不飽和度の異なる2種類のFAMEを用いた酸化劣化試験を実施した。酸化試験装置としてランシマット試験法を用いた。劣化度は動粘度を用いて評価し、また、ガスクロマトグラフィー質量分析器によって酸化後の組成分析を実施した。酸化劣化の結果生成される酸化生成物の組成から、燃料性状変化の原因を考察する。

2.2 実験器具および実験条件

2.2.1 燃料

本章では代表的なFAME種としてラウリン酸メチル (Methyl Laurate : LME, C12:0) およびオレイン酸メチル (Methyl Oleate : OME, C18:1) を用いた。Figure 2.2.1は各種バイオディーゼル燃料中のFAME含有量を示したものである (Barabasらのデータを基に作成した [77])。Figure 2.2.1に示すように、OMEは藻、菜種、パーム油由来のFAMEに、LMEはココナッツ油由来のFAMEにそれぞれ主に含まれている。Figure 2.2.2とTable 2.2.1にLMEとOMEの分子構造および物性値をそれぞれ示す [69,77-79]。ここで、誘導時間 (Induction Period:

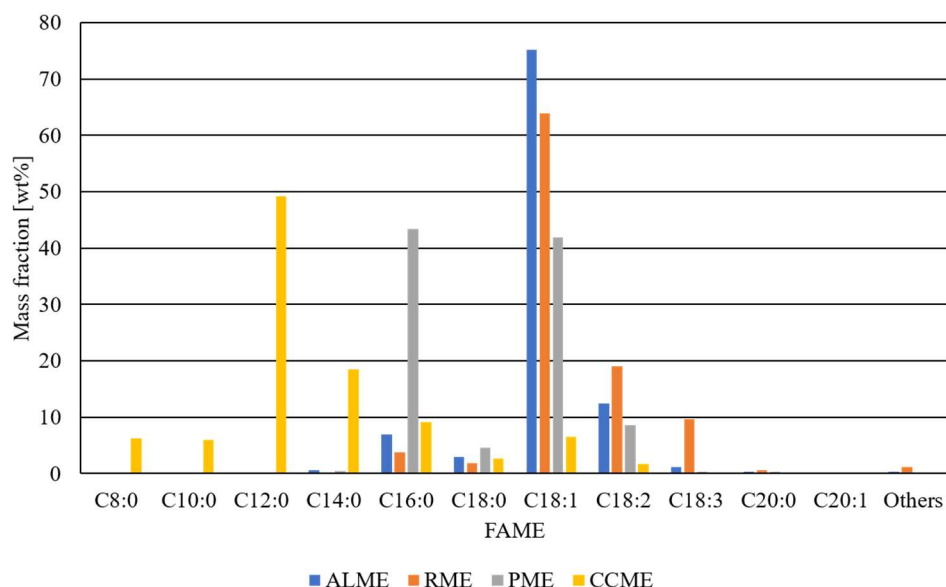


Fig. 2.2.1 FAME constitutions of various biodiesels. (ALME: Algae methyl ester, RME: Rapeseed oil methyl ester, PME: Palm oil methyl ester, CCME: Coconut oil methyl ester) [77].

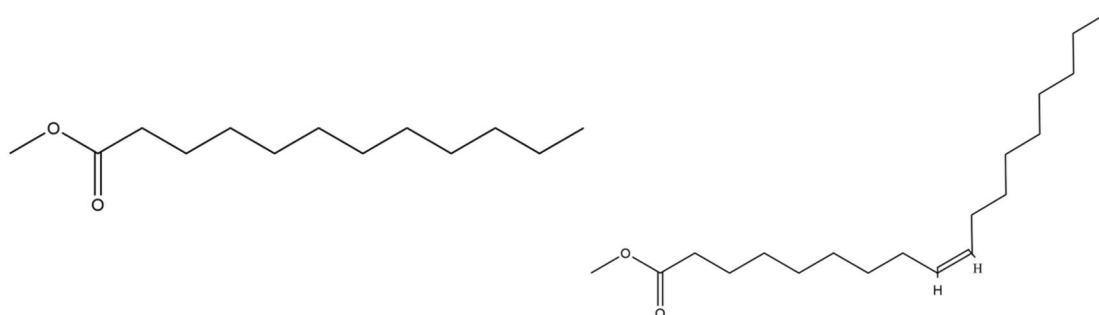


Figure 2.2.2 Molecular structures of LME(left) and OME(right).

IP)は酸化安定性を示す物性値であり、IPが短いほど酸化しやすいことを示している(詳細は後述する)。前章で不飽和度の大きいFAMEほど酸化安定性に乏しいことは述べた。Figure 2.2.2に示されているように、LMEは飽和化合物であるものの、OMEは炭素間二重結合を1つ有する不飽和FAMEである。したがってOMEはLMEよりも酸化安定性に劣り、ゆえにIPも短くなっていると考えられる。

2.2.2 実験器具および実験条件

FAME酸化加速試験の手法としてランシマット試験を利用した。ランシマット試験は油脂や脂肪の酸化安定性評価手法としてEN14112(欧州統一規格)[80]で規格されている手法である。本研究で用いたランシマット試験装置をFig. 2.2.3に示す。本研究において、試験管(IWAKI, 共栓試験管 19/28)に保管された燃料サンプルは恒温槽(Thomas, TV-7NS)内に保持されている。恒温槽内はシリコンオイル(Shinetsu, KF-96-100CS)で満たされている。

Table 2.2.1 Physicochemical properties of LME and OME.

Item	LME	OME
Molecular Weight [g/mol][69]	214.34	296.49
Density at 323 K[kg/m ³][77]	846.1	852.3
Normal boiling point [K][78]	535	622
Cetane number [79]	61.99	62.39
Heat of combustion [kJ/kg][79]	37968	40092
Induction period [h][69]	>40	15.7±0.2

Table 2.2.2 Experimental conditions for the oxidation test.

Item	
Fuel	LME, OME
Oxidation time [h]	6, 12, 24
Oxidation temperature [K]	373
Flow rate of the air [L/min]	0.1

この恒温槽の温度設定誤差は $\pm 0.01 \sim 0.02$ °C である。また、エアポンプ (iwata, DSS-02) から新気が常に 0.1 L/min で供給される。燃料サンプル上部にはリービッヒ冷却器が設置されており、燃料蒸気を凝縮することで、蒸発による体積損失を防いでいる。本研究において酸化試験は 373 K, 6 または 24 時間の条件下で実施した。酸化試験条件の選定理由については後に述べることとし、酸化条件を Table 2.2.2 に示す。以下では劣化燃料をその酸化試験時間と共に LME24 や OME24 などとして表す。

FAME の酸化劣化度の指標として動粘度および組成変化を用いた。以下では、本研究で用いた動粘度試験装置および組成分析装置について述べる。

動粘度試験はウベローデ粘度計 (Shibata, SU-5342) を用いた。試料温度はランシマツト試

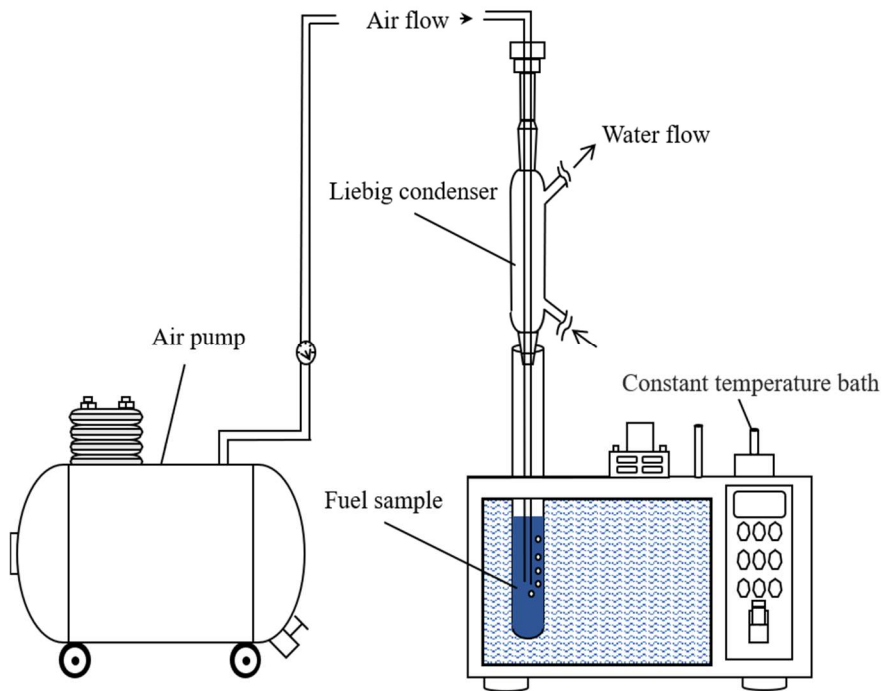


Fig. 2.2.3 Schematic of the experimental setup for oxidation test.



Fig. 2.2.4 GC-MS (Shimadzu, QP-2020).

験で用いたのと同様の恒温槽 (Thomas, VT-7NS) を用いて調節した。動粘度はウベローデ粘度計に記された 2 本の標線間を燃料が通過する時刻 t [sec] を用いて

$$\nu = Ct \text{ [cSt]}$$

と計算される。ただし、 C は各粘度計に依存する粘度計定数であり、本試験においては $C = 0.002570$ [cSt/s] である。動粘度試験は同じ試料に対して 3 回測定を実施し、その平均を算出した。

組成分析はガスクロマトグラフィー質量分析器 (GC-MS, Shimadzu, QP-2020) (Fig.2.2.4) を用いて実施した。GC-MS は気化器、カラムおよび検知器から構成され、カラムとして GC-MS 用カラム (Shimadzu, SH-Rxi-1HT) が取り付けられている。燃料サンプルは $2 \mu\text{L}$ をおよそ 10 mL のジエチルエーテルで希釈した後、 $1 \mu\text{L}$ が気化器のインジェクションポートに打ち込

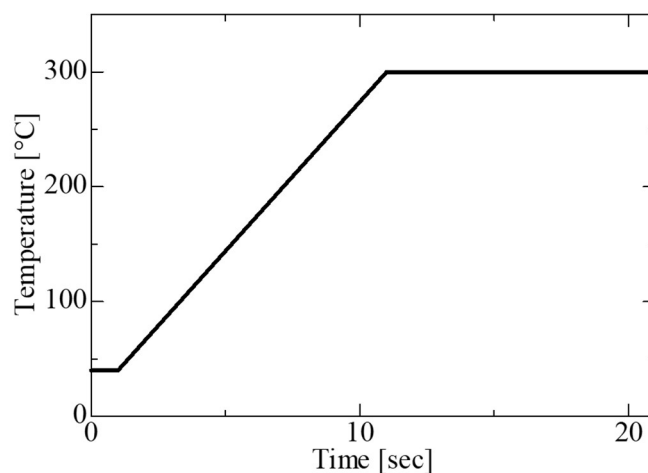


Fig. 2.2.5 Time history of the temperature of the column attached in the GC-MS.

まれる。なお、燃料サンプルの希釈時の計量にはデジタルマイクロピペット（アズワン、Pipette-Guy II）および駒込ピペット（マルエム、0801-05）を使用した。気化器温度は 250°C に保持されている。Figure 2.2.5 にカラムの温度履歴を示す。カラムは測定開始後 1 分間 40°C に保たれ、その後の 10 分間は 5°C/分のペースで 300°C まで昇温し、最後に 300°C で 10 分間保持される。その間カラム流量は 1.24 mL/分に保たれる。得られたクロマトグラムは NIST14s ライブラリ[81]を参照に含有化合物が類推される。

2.3 実験結果

2.3.1 酸化試験による外見変化

まず酸化試験による外見の変化を示す。Figure 2.3.1 は LME, LME24, OME および OME24 の外見写真を並べたものである。LME は酸化試験前後共に無色透明の液体であり、酸化試験前後において外見に大きな変化は見られなかった。一方で、OME は酸化試験前は無色透明の液体であるものの、酸化試験後はやや淡黄色の透明液体に変化した。このことから、LME は酸化試験により外見に変化はほとんど見られないものの、OME は酸化試験後に外見が変化し、やや淡黄色を帯びるようになった。

また、OME24 では色の変化が見られたものの、相分離などは見られなかった。このことは OME24 が均質的に混合された多成分燃料であることを示している。もし、OME24 がエマルジョン型の不均質燃料へ変性したのであれば、液体は懸濁しているはずであるが、そのような変性は確認されなかった。このことは後の液滴燃焼挙動を考察する上で重要であるので、ここに述べておく。

2.3.2 酸化試験による動粘度の変化

続いて、酸化試験による動粘度の変化を示す。Figure 2.3.2 は LME, LME24, OME, OME6,

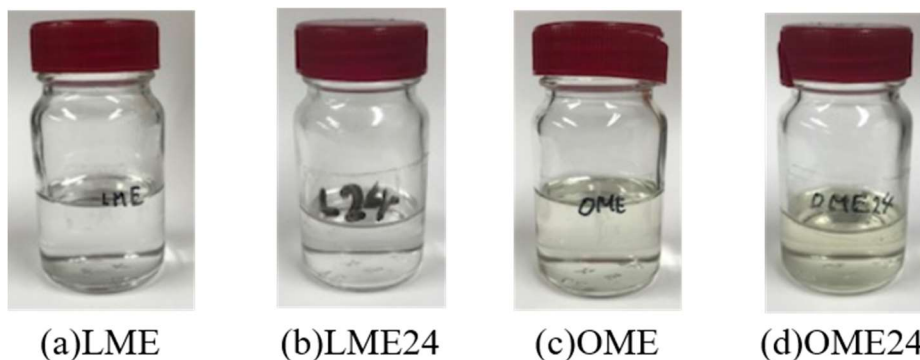


Fig. 2.3.1 Changes in the appearance of LME and OME during the oxidation test.

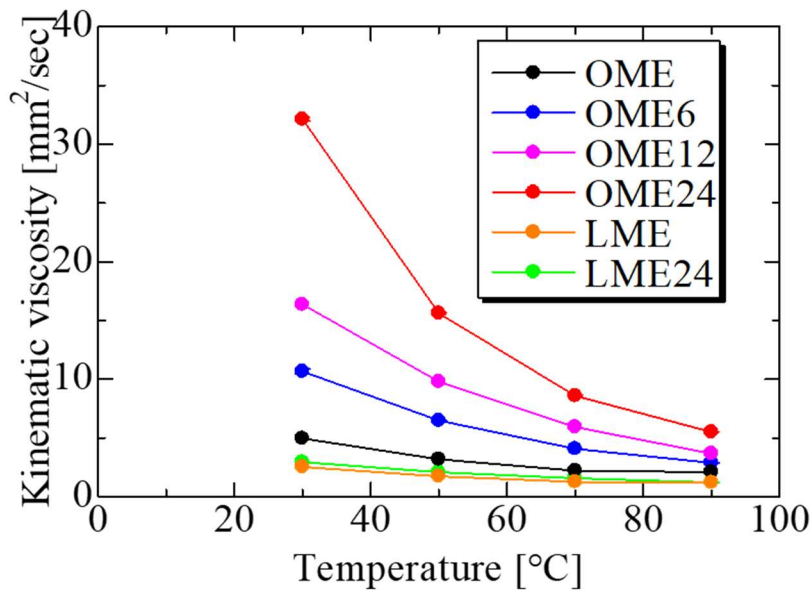


Fig. 2.3.2 Kinematic viscosities of fuels at various temperatures.

OME12 および OME24 の 30°C, 50°C, 70°C および 90°C における動粘度測定結果を並べたものである。動粘度測定は各試料に対して 3 回測定を行い、その平均値をプロット化している。3 回の測定による標準誤差はせいぜい $\pm 1.9\%$ であったため、図中におけるプロットの大きさよりも十分小さいかった。

全ての燃料は高温になるにつれて、動粘度が減少した。LME と OME を比べると、LME の方が動粘度が低く、酸化試験後の LME24 についても、同様に動粘度は OME よりも小さい。また、LME と LME24 の動粘度に大きな差は見られず、せいぜい 2.4% (70°C) であった。一方で、OME は酸化試験時間の増大に伴い、動粘度が増大した。特に、30°C において OME24 は OME の 545% も大きかった。このことから、OME では酸化加速試験の結果、動粘度が大きく増大したことが明らかとなった。

2.3.3 酸化試験による燃料組成の変化

これまで明らかにされた酸化劣化による外見や動粘度などの燃料特性におよぼす組成変化の影響を調べるため、GC-MS による定性分析を各燃料に対して実施した。Figure 2.3.3 に LME, LME24, OME, OME6, OME12 および OME24 の定性分析結果を、さらに Fig. 2.3.4 により詳細な OME24 の定性分析結果を示す。また、Table 2.3.1 に GC-MS で検出された酸化生成物の構造式を示す。LME と LME24 には主成分としての LME 以外にミリスチン酸メチルが微量含まれており、また、LME と LME24 の成分には大きな差が見られなかった。一

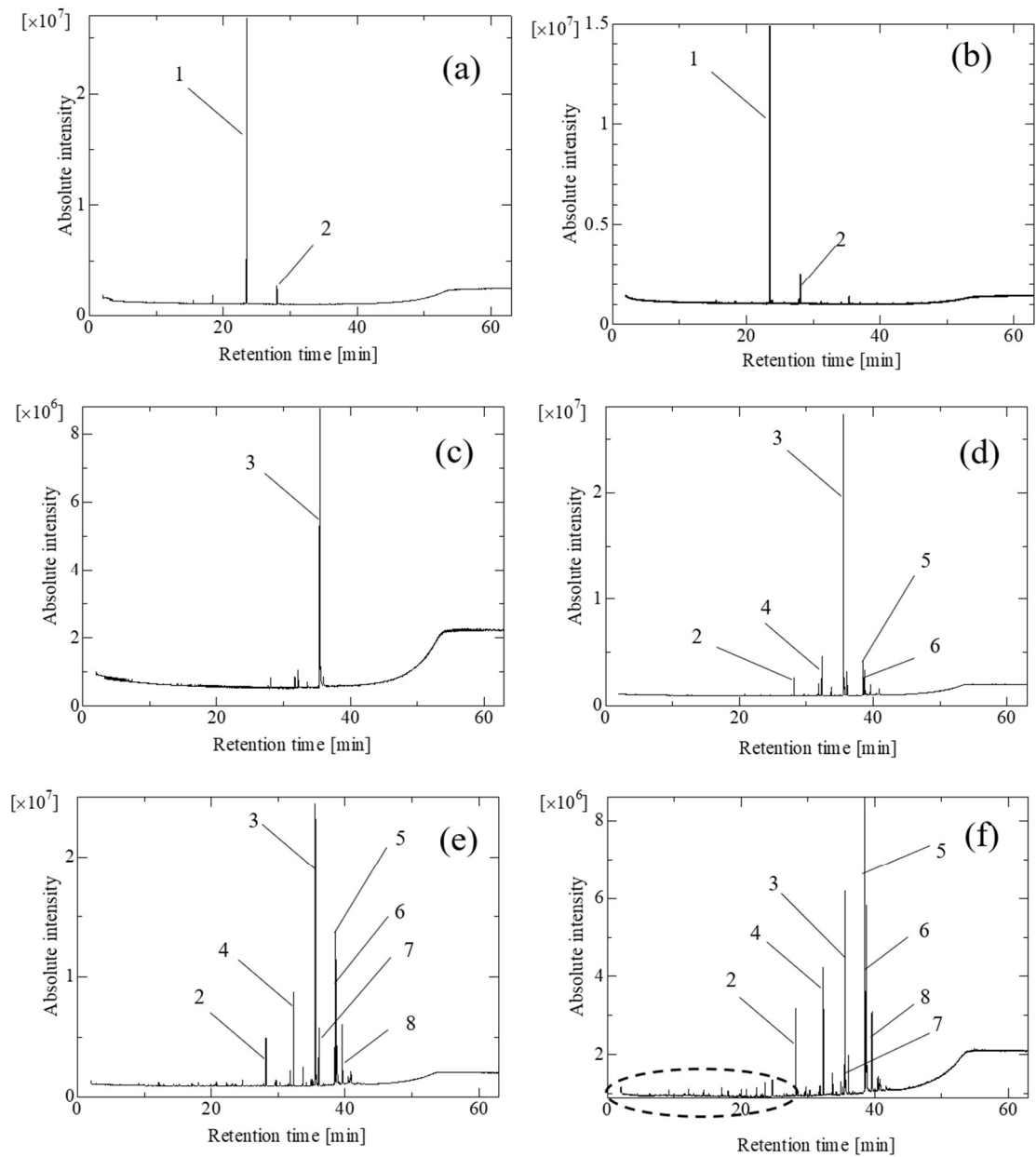


Fig. 2.3.3 Chromatograms of GC-MS for (a) LME, (b) LME24, (c) OME, (d) OME6, (e) OME12, and (f) OME24. (1: Methyl laurate, 2: Methyl myristate, 3: Methyl oleate, 4: Methyl palmitate, 5: Methyl 9,10-epoxy-octadecanoate, 6: Methyl 9,10-epoxy-octadecanoate, 7: Methyl stearate, 8: unknown)

方、酸化試験前の OME は主成分としての OME のピークのみが検出された。しかし、酸化試験後に、複数の酸化生成物が検出された。主な酸化生成物はミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチルおよび 9,10-エポキシオクタデカン酸メチルである。

Figure 2.3.4 に示すようにその他にも多くの酸化生成物が生成されるが、これらはピークが

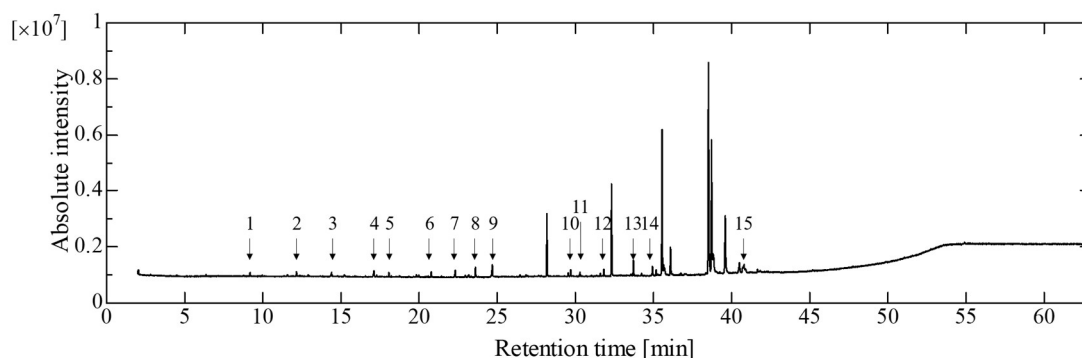


Fig. 2.3.4 Detailed chromatograms of GC-MS for OME24 including small amount of oxidation products. (1. Octanal 2. Nonanal 3. n-Caprylic acid 4. n-Capric acid 5. Methyl undecenoate 6. Methyl 9-oxononanoate 7. Suberic acid monomethyl ester 8. Methyl laurate 9. Dimethyl azelate 10. Methyl pentadecanoate 11. Methyl 12-methyltridecanoate 13. Methyl palmitoleinate 14. Methyl 14-methylhexadecanoate 15. Methyl 8-(2-hexyleyleopropyl)-octanoate 16. Methyl 9,10-dihydroxyoctadecanoate).

先の 4 種に比較して小さいため、燃料性状や燃焼挙動への影響は小さいと考えられる。また、酸化試験時間の増大に伴い、OME が減少して、これらの酸化生成物が生成される様子が観察された。中でも特に、9,10-エポキシオクタデカン酸メチルの生成が顕著だった。そこで、9,10-エポキシオクタデカン酸メチルに着目すると、OME6 では9,10-エポキシオクタデカン酸メチルのピークは比較的小さい一方で、OME12 や OME24 ではピークがかなり大きく、顕著になっていることが分かる。このことは、酸化生成物の生成が、酸化時間の増大に対して非線形的に増大することを示唆している。

Table 2.3.1 Chemical structural formulae of oxidation products.

Name	Structure
Methyl myristate (C ₁₅ H ₃₀ O ₂)	
Methyl palmitate (C ₁₇ H ₃₄ O ₂)	
Methyl stearate (C ₁₉ H ₃₈ O ₂)	
Methyl 9,10-epoxy-octadecanoate (C ₁₉ H ₃₆ O ₃)	

Table 2.3.2 Kinematic viscosities at 323 K of the oxidation products.

Name	Kinematic viscosity [mm^2/s] [83]
Methyl laurate	2.05
Methyl oleate	3.74
Methyl myristate	2.76
Methyl palmitate	3.60
Methyl stearate	4.65
Methyl 9,10-epoxy-octadecanoate	N/A

一般的に、燃料特性（特に動粘度）が大きく変化する酸化時間のことを誘導期間（Induction Period, IP）と呼ぶ。より厳密には、ランシマツト試験中において、燃料蒸気を蒸留水へ通し、その蒸留水の電導度を観察したとき、電導度の変化率が最も大きくなる時刻が IP として定義されることが多い。例として Pullen らによる菜種油ディーゼル燃料のランシマツト試験中における蒸留水の電導度の時間変化を Fig. 2.3.5 に示す[8]。初めは電導度が徐々に増加するものの、ある程度試験時間が経過すると急激に増加する。試験時間と共に電導度が増大する原因は、酸化生成物として、ヒドロペルオキシドおよびその分解生成物としての揮発性有機酸（特にギ酸）が生じ、これが蒸留水に捕獲されるためである[4]。電導度の変化率が最も大きくなる点とはすなわち、電導度の時間履歴における変曲点であり、二階微分を計算することで評価できる。Fig. 2.3.5 の場合、IP は 4.54 時間である。IP 前後において、ペルオキシドの生成と消費が大きく進行し、酸化生成物の生成が盛んにおこなわれるため、蒸留水の電導度が大きくなると共に、試料（BDF）の燃料特性は大きく変化する。特に、動粘度の変化は著しい上、比較的容易に計測できることから、酸化劣化度の指標として度々用いられている[82]。本研究において、酸化時間 12～24 時間にかけて動粘度は大きく増加し（Fig. 2.3.2）、燃料組成も大きく変化した（Fig. 2.3.3）。燃料組成については、6 時間ではわずかなピークしか検出されなかった 9,10-エポキシオクタデカン酸メチルが 24 時間では顕著に現れ、またリテンションタイムの小さい未特定な酸化生成物も観察されるようになった。このことは 6 時間から 24 時間にかけて非線形的な酸化劣化を引き起こしたことを示しており、したがって、本研究の酸化条件における OME はこの間で IP を取るものと考えられる。ゆえに、本研究では IP 前後での燃料性状と燃焼挙動の変化を調べるために、酸化時間として 6 時間（OME6）および 24 時間（OME24）を選択した。

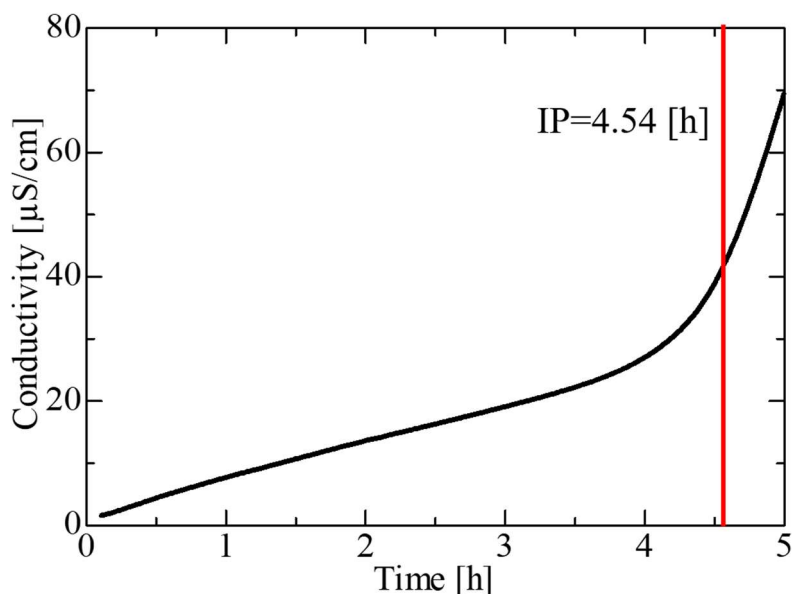


Fig. 2.3.5 Time history of the conductivity for a rapeseed biodiesel sample, IP=4.54 h [8].

OME24 で粘度が増大した原因を考察するため、Table 2.3.2 に各酸化生成物の 323 K における動粘度を示す。Table 2.3.2 に示した FAME の動粘度は Pratas らの粘度および密度に関する実験値を基に算出した[83]。Table 2.3.2 に示されるように、酸化生成物として生じた FAME の動粘度は約 2.0~5.0 mm²/s の範囲であり、OME6 (6.49 mm²/s) や OME24 (15.6 mm²/s) に比べて小さいため、劣化 OME の動粘度増大の要因としては考えられない。これら FAME 以外の酸化生成物として、GC-MS で顕著に検出された化合物は 9,10-エポキシオクタデカン酸メチルであり、これに関する動粘度の値は計測されてないが、劣化 OME の中で主要なピーク値を示したことを考慮すると、酸化劣化により生じた 9,10-エポキシオクタデカン酸メチルの動粘度が大きかったことが、動粘度増大を引き起こしたものと考えられる。

LME に比べて、OME が酸化劣化による燃料性状・組成の変化が観察された原因は飽和度の違いにある。すなわち、Fig. 2.2.2 に示したように LME は飽和 FAME である一方で、OME は炭素間二重結合を 1 つ有する不飽和 FAME である。前章で述べたように、アリル位に結合する水素原子は引き抜き反応を引き起こしやすく、ここに酸素が結合することで酸化劣化が進行する。その結果 OME では種々の酸化生成物が生じたものと考えられる。

2.4 結論

FAME の酸化劣化による燃料特性の変化について調査した。分子構造による酸化安定性への影響を明らかにするため、燃料として飽和 FAME である LME と炭素二重結合を 1 つ有

する OME を用いた。酸化加速試験としてランシマット試験を実施し、両 FAME を恒温槽内に 373 K で 6 または 24 時間保持した。燃料特性として、動粘度測定と、GC-MS による組成分析を実施した。

LME は本研究の酸化条件においては、動粘度および組成に大きな変化が見られなかった。一方で OME では動粘度は大きく増加し、燃料内に酸化生成物が生成されたことが確認された。これらの燃料の酸化劣化度の違いは、飽和構造によるものである。すなわち、OME のアリル位の炭素に酸素が結合したことで、OME では酸化劣化が進行したものと考えられる。

3. 室温雰囲気中における劣化 FAME の液滴燃焼実験

3.1 概要

第 2 章で FAME (OME および LME) の酸化実験を実施し, LME では酸化実験後に大きな変化は見られなかったものの, OME では酸化劣化が進行して粘度が増大し, 燃料内に複数の酸化生成物が生じることが分かった. それを踏まえ, 本章では劣化前後の OME の液滴燃焼実験を実施し, 酸化劣化がおよぼす液滴燃焼挙動への影響を調べた. さらに, 雰囲気中の二酸化炭素濃度を変化させることで, 雰囲気組成の劣化 OME の燃焼挙動におよぼす影響を調査した.

3.2 落下塔

微小重力環境を模擬する手段としては落下塔・航空機実験・サウンディングロケット・宇宙ステーションなどが挙げられるが, 本研究では重力レベルの精度が高く, かつ比較的簡便に実験回数を重ねることが可能な落下塔を利用した. 使用した落下設備の外観写真を Fig. 3.2.1 に示す. 落下塔は東京大学工学部 7 号館に付設されている施設であり, 高さは約 10 m で微小重力環境を約 1.4 秒間模擬することが可能である. 空気抵抗による落下装置の減速を防ぐため, 二重箱方式を採用した. 外箱は 520×670×1190 の岡持ち型になっている. 落下前に実験装置と外側が上面で接しており, 落下中は実験装置の下面が外箱の下面に徐々に追いついていく. 両者の下面接触が起こると実験装置内の微小重力環境は崩れるため, 落下前の下面同士の距離はできるだけ大きく確保する必要があり, これが外箱が岡持ち型になっ



Fig. 3.2.1 Appearance of the drop tower.

ている理由である。また、外箱は空気抵抗を受けて減速するが、減速度は外箱の重量は小さいほど大きくなるため、軽すぎると落下途中での実験装置との接触が起きやすくなる。そのため、外箱の底面は黒皮（厚さ 36 mm）を用い、外箱全体の重量が 28 kg になるよう設計されている。着地時の衝撃緩和剤として、落下塔下部にはウレタン製スポンジが敷かれており、衝撃力は 50 G 以下である。重力レベルは約 $10^{-4} G$ であり、球対称火炎を十分実現できるレベルである。

3.3 実験装置および実験条件

本研究で使用した液滴燃焼実験装置を Fig. 3.3.1 に示す。実験装置は燃焼容器・計測装置（カメラ）・燃料供給部・点火装置・制御部から構成される。

3.3.1 燃焼容器

高圧燃焼容器は超々ジュラルミン製であり、この中で液滴の燃焼実験が行われる。燃焼容器内部は $\phi 100 \times 300$ の円筒型であり、上下にはフランジが取り付けられている。側面には $\phi 40$ の観測窓が 4 つ用意されている。上部のフランジには燃料供給系および点火装置が取り付け

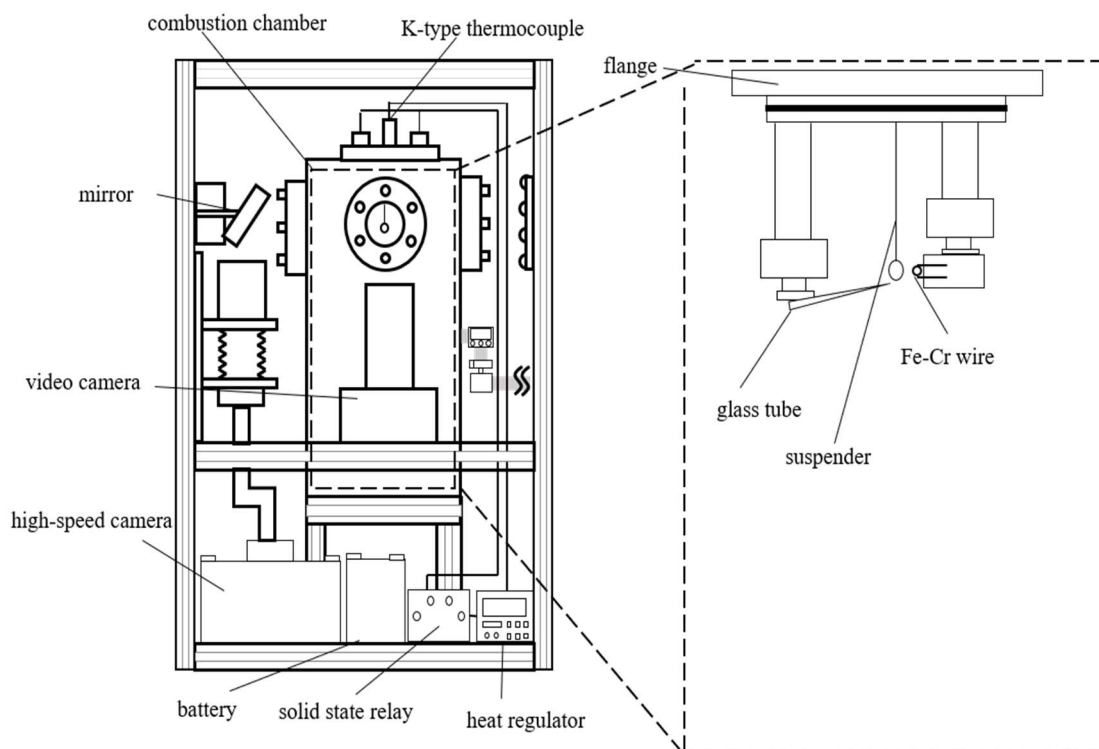


Fig. 3.3.1 Schematic of the experimental setup for the droplet combustion at the room temperature.

けられている。また、燃焼容器の側面や上部には燃料供給管や点火・モーター制御用電線を貫通させるための穴が複数用意されている。

3.3.2 燃料供給部

液滴は $\phi 0.05$ mm の懸垂線の先端に保持される。懸垂線としては一般に炭化ケイ素 (SiC) ファイバーや石英線が用いられるが、本研究では熱伝導性に優れた石英線を使用した。液滴を保持しやすくするように、懸垂線の先端は約 $\phi = 0.10$ mm の球状に加工されている。液滴の形成は先端を 40 μ m に細く加工したガラス管を通じて行う。ガラス管はテフロンチューブ ($\phi 1/32$ in) を介して、燃焼容器外部のシリンジ (伊藤製作所, イトーマイクロシリンジ MSN100) につながっており、このシリンジによって手動で初期液滴径の操作がある程度可能になっている。

3.3.3 点火装置

液滴は鉄クロム線 (Nilaco, 鉄クロム 30, $\phi 0.23$ mm \times 30mm) によって加熱・点火される。鉄クロム線はあらかじめ液滴表面から約 0.25 mm の位置に配置されており、落下開始と共に DC12V が印加され、加熱を開始する。0.16 秒間の加熱後に、火炎との干渉を防ぐため、鉄クロム線は退避する。鉄クロム線の移動はサーボモーター (GWS, PICO+F/BB/F) によって行われる。

3.3.4 計測装置 (カメラ)

液滴の燃焼挙動は高速度カメラとデジタル一眼カメラの 2 つのカメラで撮影される。高速度カメラ (Photron, FAST-CAM MH4-10K, 500 fps, 1/16000 sec) にはベローズ (Nikon, PB-6) と Nikkor レンズ (Nikon, Nikkor, 135 mm, F2.8) が取り付けられており、LED (OptoSupply, OSW54L5111P \times 3 個直列, 12V) 照射された液滴影画像を撮影する。高速度カメラで撮影された液滴影画像を基に液滴径を算出した (詳細は後に述べる)。デジタル一眼カメラ (SONY, $\alpha 6500$, 120 fps, 1/400 sec, ISO 1000) は液滴の火炎画像をカラー撮影するために用いた。デジタル一眼カメラを高速で連続撮影することにより、火炎の連続画像を取得した。両カメラで撮影された画像はカメラ内に保存され、落下後にケーブルを介して PC へ取り出せるようになっている。

3.3.5 制御部

実験装置は落下塔上部とあらかじめケーブルおよびポリプロピレンテープで接続されており、ポリプロピレンテープを切断することによって落下が開始される。装置が落下を開始すると同時にケーブルも装置から外れて制御部にトリガ信号が生成され、落下開始が検知される。トリガ信号が生成されると、高速度カメラは撮影を開始し、点火装置が駆動を開始する。

また、燃焼容器には圧力センサが取り付けられており (Keyence, AP-C33), 容器内部の圧力が監視されている。圧力センサの圧力表示誤差は $\pm 0.2\%$ である。

3.3.6 液滴径計測手順

高速度カメラによって撮影された液滴影画像から、時々刻々の液滴径を算出した。ここではその算出手順について述べる。なお、算出のために用いた画像解析ソフトウェアは中谷ら [84,85] のものと同様であり、詳細はそちらを参考して頂くこととし、本稿では概要について述べる。

液滴画像解析手順を Fig. 3.3.2 に示す。高速度カメラによって撮影された液滴影画像は 546×546 pixel の bmp 画像であり、これらが 500 fps で撮影されたデータが PC に取り出される。この bmp 画像は Visual Basic により作成されたソフトウェアによって画像解析処理が行われる。まず、画像を懸垂線が垂直になるように回転させた後、画像領域を削除する (a)。その後、ポスタリゼーション (階調変更) して、液滴輪郭を強調させる (b)。メディアンフィルタを 3×3 画素毎に施してノイズを除去する (c)。そして、任意に閾値を選択して、画像を二値化する (d)。画像上に残った影物体をグルーピングした上で、各物体の面積を基にグルーピングし、液滴影以外の物体を削除する (e)。最後に懸垂線と液滴の境界を自動検知し、懸垂線を除去する (f)。このようにして液滴径を算出するための最終処理画像が得られる。一連の操作 (a-f) は、各燃焼実験で取得された連続画像に対して、自動的に一括処理を施すようにソフトウェアが作成されている。

上記の過程を経て得られた液滴画像から液滴径が算出される。液滴画像から液滴径を算

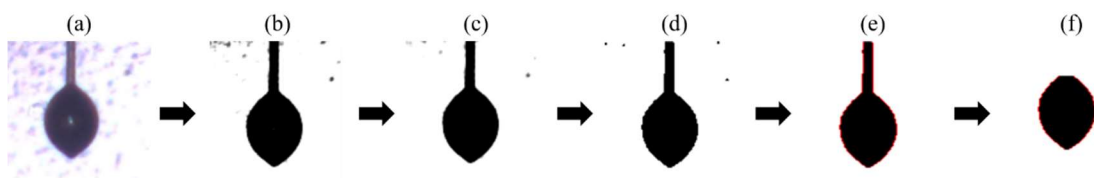


Fig. 3.3.2 Imaging process of the backlit droplet images.

出す手法についてはこれまでいくつか議論されているものの、統一的な定義は存在していない。これは、懸垂線上で保持された液滴の場合、液滴は表面張力のために、実際には完全球体ではなく、懸垂線方向に伸びたような形状になってしまうためである。そこで、中谷らは液滴径 (d) の定義方法について、

- i. 液滴を回転楕円体とみなしてその体積と同じ体積を持つ球の直径を液滴有効径とみなす。すなわち、回転楕円体の長径と短径をそれぞれ $2a$, $2b$ とすれば

$$d^2 = (a^2b)^{\frac{2}{3}} \quad (3-1)$$

- ii. 液滴を回転体とみなしてその表面積と同じ表面積を持つ球の直径を液滴有効径とみなす。すなわち、回転体の表面積を S とすれば

$$d = \sqrt{\frac{S}{\pi}} \quad (3-2)$$

の2通りの定義法について検討している[86]。彼らによれば、液滴燃焼の後期では上2つの定義法はどちらも近い値を示すものの、初期では最大5%程度の差を示す。これは、燃焼初期では液滴の温度が低いために懸垂線付近での表面張力が大きく、液滴は上下非対称な形状であるものの、燃焼が進んで液滴温度が高くなるにつれて、液滴が回転楕円体に近づくためであると考察される。そこで、本研究では(ii)の定義法に従って、液滴を軸対称の回転体とみなし、その表面積と同じ直径を持つ球体の直径を液滴の有効径と定義した。この算出方法による計測誤差は、液滴径が小さくなるほど大きくなるものの、せいぜい300ピクセルに対して0.8%であり、十分小さいと考えられる。ただし、この定義法では液滴の軸対称性を仮定するため、液滴が回転体から大きく外れて変形した場合は適切でなくなる。そのような変形が生じるのは液滴内気泡が破裂して縮小した場合である。本研究では破裂直後の縮小した液滴の液滴径に対する議論は避けることとする。

3.3.7 瞬間燃焼速度算出手順

準定常理論より導かれる重要な法則の一つは d^2 則であり、これは液滴径 d が以下の式にしたがって変化することを意味している。

$$d^2 = d_0^2 - Kt \quad (3-3)$$

ここで、 K は燃焼速度定数、 t は時間である。 d^2 則は液滴径の2乗が時間に依らず一定の燃焼速度定数で変化することを意味する。ところが、いくつかの先行研究が示しているように、放射等によって瞬間燃焼速度が燃焼期間中に変化することが示されてきた[87]。このことはすなわち、 d^2 則の下で燃焼速度定数を算出しようとする、燃焼期間のうちどの期間の液滴径変化をもって算出するのかによって結果が変わってしまうことを示唆している。そこで、 d^2 の履歴から瞬間燃焼速度を算出することが行われている[88,89]。Baeら[88]は (d^2/d_0^2) 履歴を4次関数近似することで、Avedisianら[89]は (d^2/d_0^2) 履歴を (t/d_0^2) で微分した後log関数で近似することでそれぞれ瞬間燃焼速度を算出している。しかしながら、これらの定義法では瞬間燃焼速度履歴が滑らかになりすぎて、すすの流動等に伴う瞬時的な変化を捉えることができない。そこで、本研究では液滴径2乗の瞬間変化率を瞬間燃焼速度 K_i と定義し、液滴燃焼期間における瞬間燃焼速度の挙動に着目した。瞬間燃焼速度はすなわち、以下の式で表される

$$K_i(t) = -\frac{dd(t)^2}{dt} \quad (3-4)$$

実際には、液滴径の時間履歴に対し、1次風上差分を算出した。これだけでは、わずかな液滴径の変化に対して敏感に K_i が反応してしまうので、5時刻ごとに移動平均をとって、瞬間燃焼速度の全体的な変化を調べることを目的とした。

3.3.8 類似度

後に示すように、実験条件によっては液滴燃焼中にパフィンングなどの、気泡の発生・破裂による液滴表面が大きく変形する現象が観察される場合がある。そのようなパフィンング挙動を評価する際には、パフィンングの発生時刻や気泡破裂時の変形度などを評価値とする場合が多い。しかし、パフィンングが高速度カメラの撮影速度よりも短い時間に起きるような場

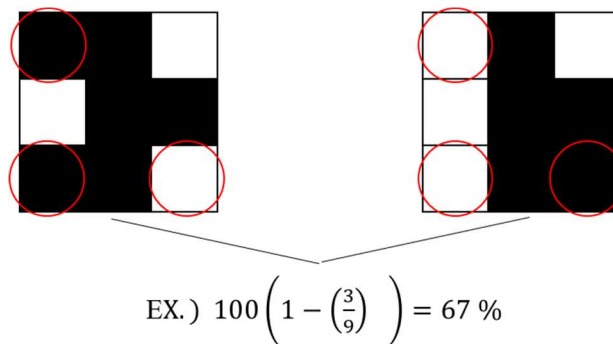


Fig. 3.3.3 Example of the calculation of the similarity.

合や、大きな液滴変形を伴わない場合、3.2.3 項で定義したような液滴径履歴ではパフィン
グを捉えることが難しい。そこで、前時刻に撮影された画像との「類似度 (similarity)」を
調べることによって、パフィングの発生挙動を評価することとする。類似度の算出手法は
Zhang らの評価方法[90]を参照した。類似度は、各画像に対して以下のように定義される。

$$Similarity \equiv 100 \times \left(1 - \frac{\sum_{i,j}^{XY} (P_1(i,j) - P_2(i,j))^2}{X \times Y} \right) [\%] \quad (3-5)$$

ここで、 P は懸垂線を除いた二値化画像の画素で、下付き文字 1 と 2 は連続する前後の画
像を、 X と Y は切り出した画像範囲のピクセル数である。本研究において X および Y はそ
れぞれ 160 と 120 に設定した。類似度の算出例を Fig. 3.3.3 に示した。類似度は 2 次元液滴
影画像から算出されるため、紙面垂直方向のパフィングを捉えることができない可能性が
あるが、そのようなパフィングが発生した際に生じる液滴表面の変形が紙面方向側へ伝搬
した場合の挙動は捉えることが可能である。

3.3.9 実験条件

本研究の実験条件を Table 3.3.1 に示す。本章において、燃焼実験は全て大気圧室温中で実
施された。劣化の影響を調査するため、第 2 章で劣化による燃料特性の変化が確認された
OME と OME24 を用いた。

また、後章で高温雰囲気中での液滴燃焼実験を実施するにあたり、OME に対してはす
が多く発生するために、液滴影写真で液滴表面が不明瞭になってしまう場合が観察された。
このような場合、液滴径および瞬間燃焼速度計測が困難になってしまう。そこで、高温雰
囲気中での燃焼実験では窒素を二酸化炭素に一部置換した CO₂ 60 %, O₂ 21 %, N₂ 19 % 混合気
中で実施した。二酸化炭素は熱容量が大きいので、火炎温度を低下させ、すす生成量を低減

Table 3.3.1 Experimental conditions for droplet combustion experiment at room temperature.

Item	
Pressure [MPa]	0.1
Temperature [K]	room temperature
Fuel	OME, OME24
Atmosphere composition	CO ₂ 60 %, O ₂ 21 %, N ₂ 19 % または O ₂ 21 %, N ₂ 79 % (乾燥空気)

する効果が期待される[91]. 室温では高温雰囲気中よりも燃料分解速度・すす前駆体生成率が小さいため、すすの生成量は多くないが、高温雰囲気との結果を比較考察するため、室温実験でも一部の実験は CO₂ 60%, O₂ 21%, N₂ 19% 混合気中で実施した. CO₂ に置換したことによる液滴燃焼挙動への影響を調べるため、乾燥空気中でも実験を実施した.

3.4 結果および考察

3.4.1 室温 OME 液滴燃焼実験

液滴燃焼の挙動を火炎の様子（形状および色）、 d^2 および K_i の履歴によって評価する. Fig.3.4.1 に室温 CO₂ 60%雰囲気中における OME の d^2 と K_i の時間履歴を示す. また, Fig. 3.4.1 の下部にはデジタル一眼カメラで撮影された 0.1 秒おき (0.2 秒~0.6 秒) の液滴影および火炎の様子を示す. これらの画像は初期液滴径 $d_0=0.657$ mm のものである. 比較のために、本研究を通じてデジタル一眼カメラの露光時間および ISO 感度、マクロレンズの絞り値を同じ値に設定しているため、画像上で火炎を確認しづらくなっている. しかし、液滴影画像において、懸垂線の一部の輝度が増加していること、および K_i が燃焼後期に向かって上昇傾向を示していること（詳しくは後に述べる）などから、点火していることは確認でき、また、鉄クロムによる加熱期間中に点火する. しかしながら、室温中の実験では火炎発光が鉄クロム線の発光に比べて十分弱いため、正確な点火時刻（初めてデジタル一眼カメラで火炎が観察された時刻）を観察することはできなかった. なお、室温実験において、「0 秒」は実験装置が落下を開始した時刻であり、0 秒における液滴径を「初期液滴径 (d_0)」として定義する. 鉄クロム線が液滴影画像に写りこんでいる時刻は、Fig. 3.4.1 から除いている. Fig. 3.4.1 に示されているように、 d^2 履歴上では、全ての液滴について、おおよそ直線的に d^2 が減少しており、これは OME がこの条件下（室温、0.1MPa, CO₂ 60% 雰囲気）において d^2 にはほぼ従っていることを示している. ところが、 d^2 則に厳密に従うとすれば、 K_i は燃焼期間中において一定の値を示すはずであるが、 K_i は徐々に上昇している挙動を示している. この上昇傾向は液滴加熱や放射が関係しているものと考えられ、同様の事象を中谷らは n-デカンおよび 1-ブタノールについて報告している[84,85]. ここで、参考のために、中谷らの n-デカンの大気圧室温、CO₂ 60%中における K_i および火炎画像を Fig. 3.4.2 に示す. ただし、OME は沸点が高い（標準沸点 622 K）ため加熱時間 0.16 秒である一方で、n-デカン（標準沸点 447 K）は加熱時間 0.10 秒であることに留意する必要がある. 中谷らは n-デカン、1-ブタノールおよびエタノールの室温中において液滴燃焼実験を実施し、n-デカン、1-ブタノールについては液滴加熱および放射の影響で K_i が徐々に上昇する傾

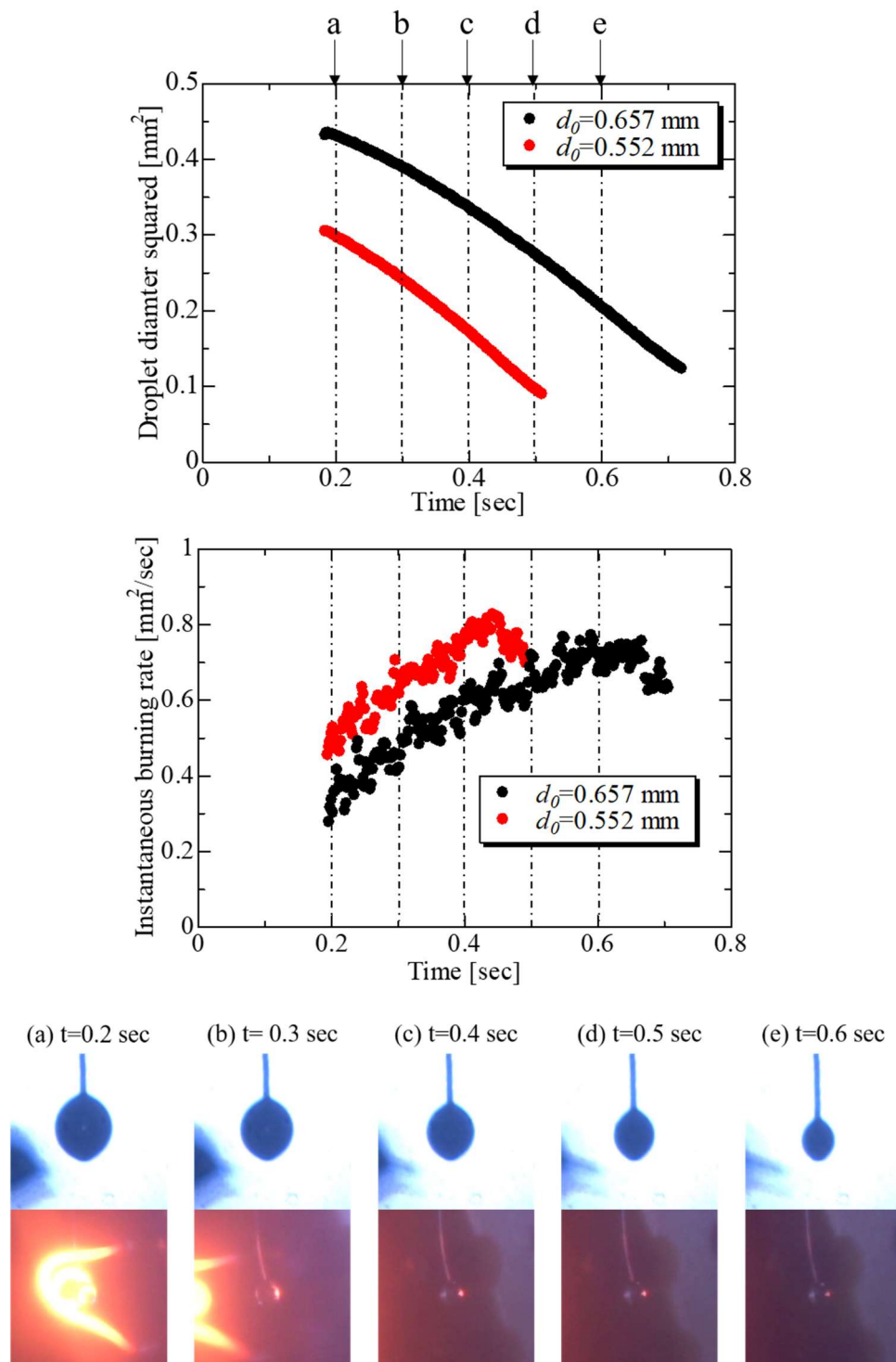


Fig. 3.4.1 Time histories of the droplet diameter squared (upper) and the instantaneous burning rate (middle), and images of the backlit droplet and flame (lower) of OME at 0.1 MPa, room temperature, CO_2 60 %. Images are of $d_0 = 0.657 \text{ mm}$.

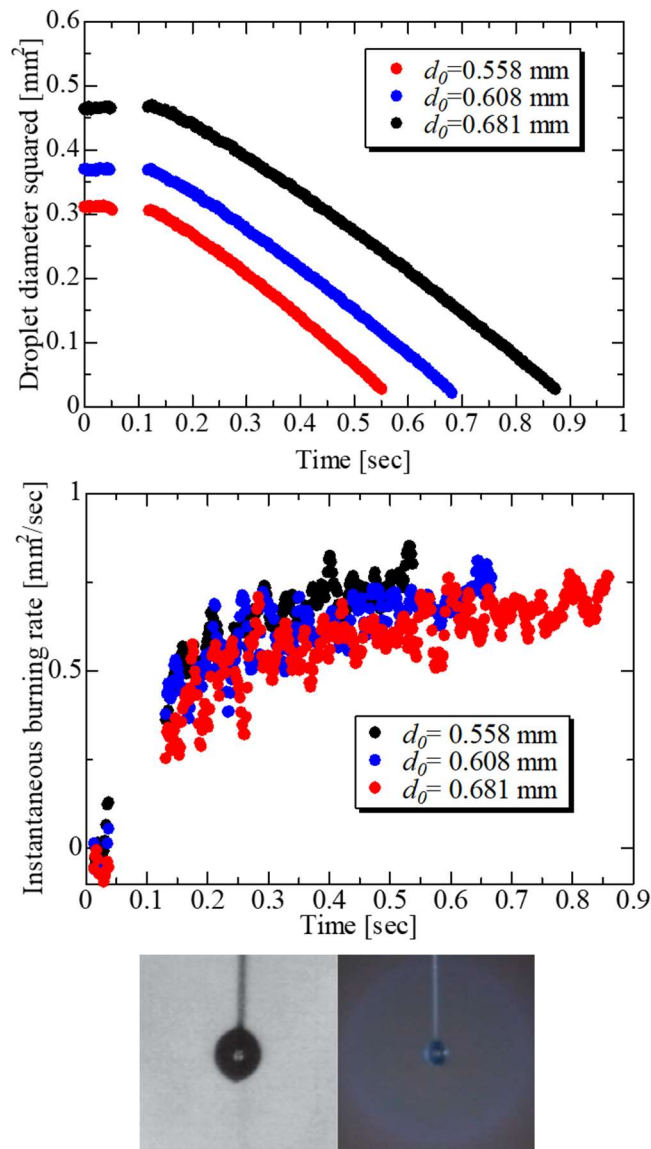


Fig. 3.4.2 Time histories of the droplet diameter squared (upper) and the instantaneous burning rate (middle), and images of the backlit droplet and flame (lower) of n-decane at 0.1 MPa, room temperature, CO₂ 60 %. Images of the backlit droplet and flame are of $d_0 = 0.55$ mm and 0.56 mm, respectively [84][85].

向を示したと考察している。液滴加熱とは、燃焼期間中において液滴内部の温度が徐々に上昇する効果である[29]。すなわち、液滴が鉄クロム線による加熱で点火したとき、液滴内部の温度は比較的低いまま、表面付近の温度のみが沸点近くに達しており、燃焼時間の進行に伴って内部の温度も徐々に高温になっていく。これが液滴加熱の効果である。一方で、放射の効果とは、外部雰囲気への放射損失が燃焼に伴って徐々に減少することで、 K_i が上昇する効果である。すなわち、

液滴が点火すると、放射に寄与する H_2O や CO_2 が液滴周りに蓄積する。これらの蓄積は外部への放射を増加させる効果を持つが、これにより、火炎温度は徐々に減少する。すると却って、火炎温度の減少が放射損失の減少を引き起こし、 K_i が上昇する原因となる[59]。本研究では、 n -デカンや 1-ブタノールと同様に OME も液滴加熱・放射損失低減の効果によって K_i が上昇する挙動を示した。ちなみに、エタノールでは K_i はほぼ一定の値を示す。これは水蒸気の液滴への凝縮によって K_i 上昇の効果が抑えられるためである[84,85]。

次に、OME と n -デカン（大気圧室温、 CO_2 60% 雰囲気）の火炎および K_i について考察する。火炎画像は、どの液滴についても青炎であり、ほとんど認識できないくらいの輝度であることを示している。このことは、すすの生成が、この条件の下では、全ての液滴について、十分抑制されたことを示している。また、 K_i については、全ての燃料種について、 d_0 が小さいほど、同時刻の K_i が大きい。この原因は、液滴径が大きいほど、火炎径は一般的に大きくなる[58]ため、それに伴い、放射損失が大きくなり、ゆえに K_i が小さくなったものと考えられる。

3.4.2 室温 CO_2 60% 雰囲気中 OME24 燃焼実験

続いて酸化実験後の OME24 を大気圧室温 CO_2 60% で実施した。Figure 3.4.3 に OME24 の d^2 および $d_0 = 0.526 \text{ mm}$ の液滴影および火炎画像を示す。図中の矢印は各画像の撮影時期に相当する。OME の場合とは異なり、液滴形状は大きく変形し、パフリングが発生している (e)。室温雰囲気における OME24 の燃焼挙動は以下のようなものである。まず、鉄クロム線によって液滴が加熱されると、熱膨張により液滴径が微増する。加熱完了後、約 0.08~0.10 秒間は準定常的に蒸発する (a)。その後、燃料蒸気や微小液滴が表面から吹き出し、液滴表面に変形が生じる (b, c)。また、液滴内部には気泡が発生し、膨張する (d)。その膨張期間においても、液滴表面からの蒸気や微小液滴の噴き出しが観察される。やがて、気泡内部の圧力が十分大きくなると気泡が破裂する (e)。破裂は微小な液滴を周囲に噴き出すのみで、大きな質量損失を伴うことはない。このような微小液滴や燃料蒸気の噴き出しが液滴寿命後期まで観察される (f, g, h)。また、液滴破裂の規模は燃焼が進むにつれて小さくなっていく。このような液滴破裂挙動は「パフリング (puffing) [92]」や「破裂的燃焼 (disruptive burning) [93]」と呼ばれる。なお、前述したように、電熱線空の発光が火炎からの発光に比べて十分強いために正確な点火時刻（最初にデジタル一眼カメラで火炎が確認される時刻）を室温実験では定義することができなかった。しかし、電熱線が加熱後、液滴から十分退避したとき（およそ 0.35 秒後）には火炎が確認されたことから、電熱線

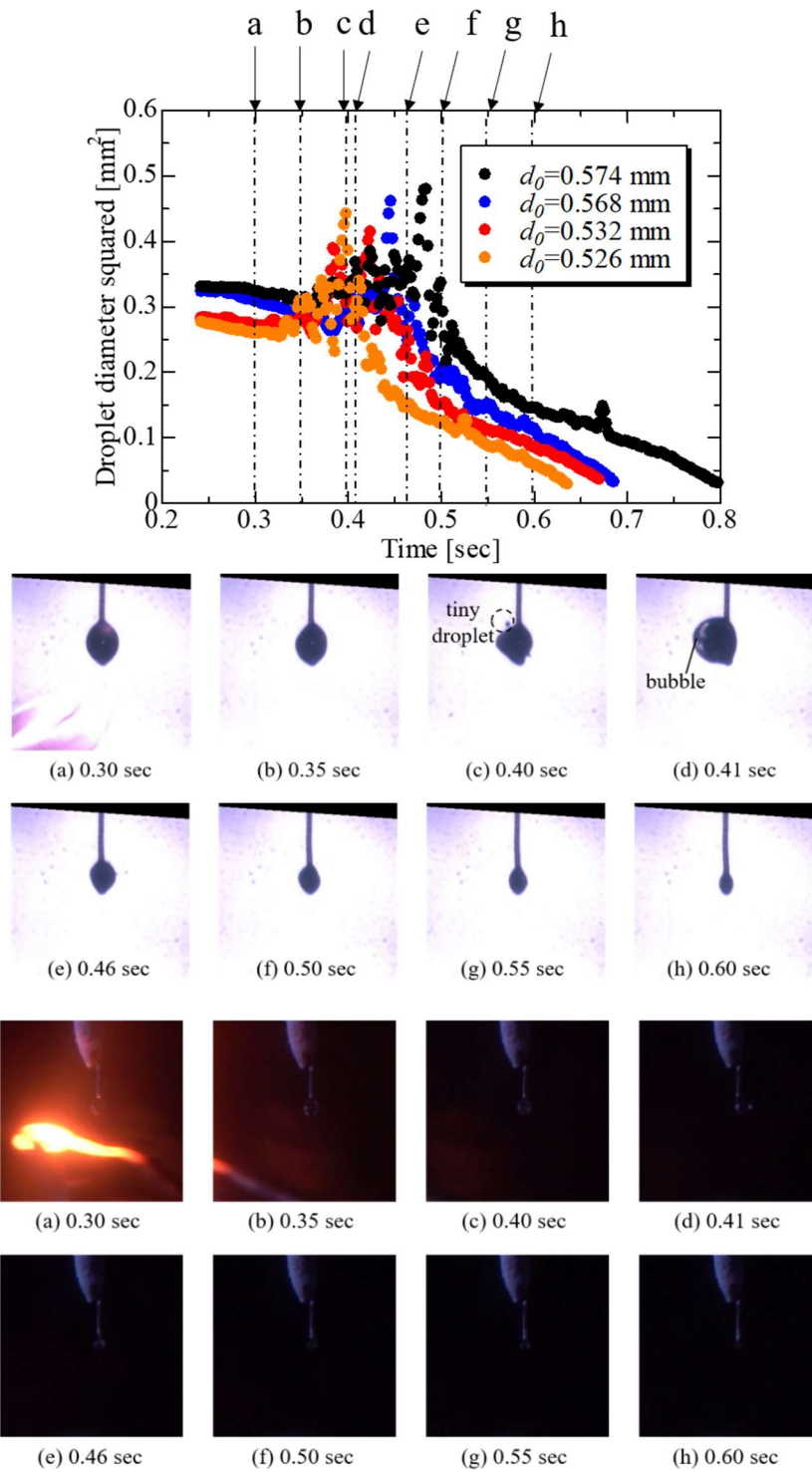


Fig. 3.4.3 Time histories of the droplet diameter squared (upper) and images of the backlit droplet (middle) and flame (lower) of OME24 at 0.1 MPa, room temperature, CO₂ 60 %. Images are of $d_0 = 0.526$ mm.

による加熱途中あるいは加熱完了直後に点火したものと考えられる。このタイミングはおおよそパフイングが開始する時刻とほぼ一致するが、どちらが先に生じるかについては判断できなかった。

OME の場合とは対照的に、OME24 でパフイングが発生した原因は酸化生成物間の揮性差にあると考えられる。多成分混合液滴において、揮発性差がパフイングを生じることが多くの先行研究で報告されている。例えば、Han らはアセトン/ブタノール/エタノール液滴の、Ma らはエタノール/BDF 混合燃料液滴の液滴蒸発・燃焼実験を実施し、それぞれのパフイング挙動を観察した上、混合成分比とパフイングの激しさについて調査している[94,95]。OME24 に含まれる酸化生成物の標準沸点を Table 3.4.1 に示す。ただし、9,10-エポキシオクタデカン酸メチルについては不明である。表記の酸化生成物間でミリスチン酸メチルは最も沸点が低く 568 K であり、ステアリン酸メチルは最も沸点が高く 625 K であった。これらの差は 57 K であり、ミリスチン酸メチルを始めとする高揮発性酸化物が過熱状態に達したことがパフイングを引き起こしたものと考えられる。

ここで、パフイング挙動におよぼす懸垂線の影響について考察する。前章で述べたように、OME24 では外見上、相分離や透明度の変化は観察されなかったことから、エマルジョンのような不均質燃料ではなく、均質混合燃料であると考えられた。均質混合燃料とエマルジョン燃料のパフイング・微小爆発挙動の違いは、均質混合燃料の場合は高揮発性成分が液滴中心で過熱状態に達して気泡核生成を引き起こすことから誘起される（第 1 章参照）のに対し、例えば W/O エマルジョン燃料の場合は燃料内に分散相として存在する微小水滴が過熱状態に達することから誘起される[96]。つまり、エマルジョン燃料の場合は液滴中心だけではなく、各所で核生成が発生する。それを踏まえると、Fig. 3.4.3 に示されたパフイング挙動はエマルジョン燃料型の挙動であり、燃料は均質混合燃料でありながら、不均質燃料型のパ

Table 3.4.1 Normal boiling points of OME and oxidation products.

Name	boiling point [K] [78]
Methyl oleate	622
Methyl myristate	568
Methyl palmitate	611
Methyl stearate	625
Methyl 9,10-epoxy-octadecanoate	N/A

フイング挙動が観察されたことになる。この原因は、懸垂線の影響によって説明される。Blander らは多成分混合液滴のパフイング挙動について、懸垂線の存在によって核生成率を変化させる可能性について言及している[64]。彼らは懸垂線が不均質面となり、かつ、不均質核生成の過熱限界は均質核生成の核生成に比べて低いので、たとえ均質混合燃料であっても不均質的なパフイング挙動が観察されることを報告している。本研究では液滴の保持方法として懸垂線を使用しているため、同様の現象が観察されたものと考えられる。ただし、不均質核生成の過熱限界は小さいために、もし懸垂線を使用しない自由液滴で燃焼実験が実施された場合、より過熱限界が高く、かつより核生成率の大きい均質核生成が生じて、微小爆発が観察された可能性があることを述べておく。

3.4.3 OME24 の室温 CO₂ 60 % 雰囲気中における燃焼挙動の類似度評価

次に雰囲気温度におけるパフイング挙動をより詳細に比較するため、類似度を各雰囲気中において算出した。前項で見られたような瞬時的な蒸気の噴き出しを伴うパフイングでは、液滴径の変化を伴わないパフイングが発生するため、本研究では1フレーム前の画像を基に連続画像の類似度を算出し、パフイング挙動の評価に用いた。まず、パフイングを起こすことなく準定常的に燃焼する場合、どの程度の値を類似度が持つかを調べるため、室温雰囲気中の OME に対して類似度を算出した。初期液滴径 0.657 mm の場合のみの結果を Fig. 3.4.4 に示す。Figure 3.4.4 では類似度が観測開始直後に上昇して以降、100 % 付近でほぼ一定

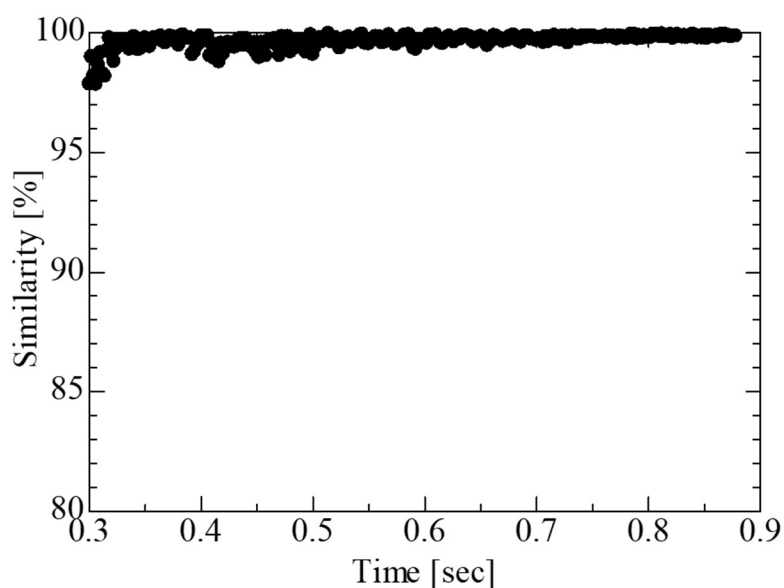


Fig. 3.4.4 Time histories of the similarity of OME at 0.1 MPa, room temperature, CO₂ 60 %. $d_0 = 0.657$ mm.

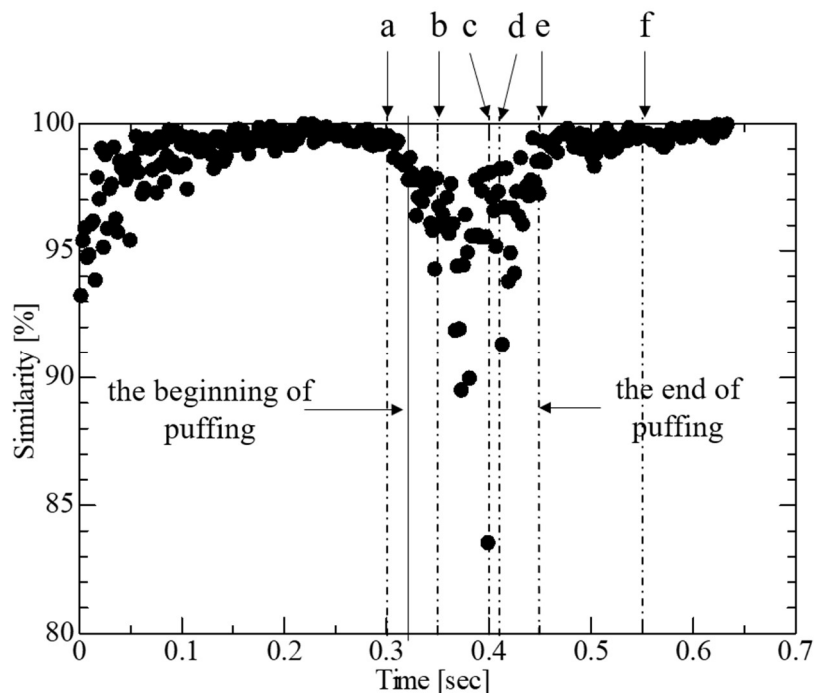


Fig. 3.4.5 Time histories of the similarity of OME24 at 0.1 MPa, room temperature, CO₂ 60 %. $d_0=0.510$ mm.

の値を示す。この初期の類似度の上昇は、ポリプロピレンテープを切断して実験装置を落下させ始めた際に生じた液滴の揺れが徐々に治まったことによるものである。この初期期間を除くと、それ以降は全て類似度が 98 %以上の値を示す。パフイングによる液滴表面の局所的な変形が生じた場合、類似度は急激に減少すると考えられる。そこで、以下の議論においては類似度が 98 %を下回った場合をパフイングの発生とみなす。また、初期期間を除いて類似度が 98 %を初めて下回った時刻をパフイングの開始時刻、それ以降下回らない時刻をパフイングの終了時刻と定義する。

Figure 3.4.5 に室温雰囲気中における OME24 の類似度の変化を示す。初期液滴径は 0.510 mm である。各矢印は Fig. 3.4.3 中の矢印とその前の時刻における画像を用いて類似度が算出された時刻に対応している。Figure 3.4.5 においても計測開始直後に類似度が上昇するが、これは実験装置の落下開始に伴う揺れが次第に治まることに起因する。この上昇後しばらくは 100 %を若干下回った値で一定となる (a)。約 0.3 秒以降では類似度が減少するものの、緩やかな減少である (b)。この減少は気泡の膨張に伴い、液滴径が増大することに起因するが、室温においては、急激に気泡は成長せず、小規模の蒸気および微小液滴の噴き出しを時々伴いながら徐々に膨張する。したがって類似度は徐々に減少していく様子が見られる。やがて気泡が十分に大きくなると、液滴は破裂し、その時類似度はピーク値を取る (c と d

の間)。しかし、パフィンクに伴う周期的な増減は見られず、液滴寿命後期まで、類似度の低い状態が続く。これは室温雰囲気中においては、大規模な液滴の破裂の代わりに、小規模のパフィンクが持続的に発生することを示す。さらに、0.45 秒以降では類似度が再び 98 % 以上の値を取り続ける (e-h)。これは、パフィンクが 0.45 秒以降ほとんど起きないことを示している。その原因として 0.45 秒以降の液滴には高揮発性成分がほとんど含まれていないことが示唆される。

3.3.4 室温空气中 OME24 燃焼実験

続いて雰囲気組成の影響を調べるため、OME24 の液滴燃焼実験を室温空气中で実施し、CO₂ 60 % 雰囲気での結果と比較した。Figure 3.4.6 に OME24 の室温空气中における d^2 および初期液滴径 0.518 mm の液滴影・火炎画像を示す。Figure 3.4.3 と 3.4.6 の比較から示されるように、パフィンクの発生時刻は CO₂ 60% 雰囲気および空气中において大きな差を示さなかった。また、空气中においても、鉄クロム線による加熱・点火以降、表面からの断続的な蒸気・微小液滴の噴き出しが確認された。雰囲気組成のパフィンク発生時刻におよぼす影響を調査するため、各雰囲気組成において 5 回ずつ実験を行い、初期液滴径とパフィンクの発生時刻の関係性をプロットしたものを Fig. 3.4.7 に示す。パフィンクの発生が確率論的性質を含む事象である [65] ため、特に 0.56 mm での二酸化炭素混合気中のように、おおよそ 0.05 秒程度のばらつきが見られた。雰囲気組成による比較を行った場合、このばらつき内に両データのパフィンク発生時刻が収まっていることから、雰囲気組成によるパフィンク発生時刻への影響はほとんどなかったことが示唆される。気泡核生成は古典理論的には液滴温度が局所的に過熱限界に達したときに発生するものと説明される [61]。室温実験においては、電熱線および点火後の火炎によって液滴表面付近のみが加熱され、そこで核生成しパフィンクの発生に至る。Fig. 3.4.3 と Fig. 3.4.6 を比較すると火炎の色は明らかに異なっており、ゆえにすすの生成量や火炎からの熱流束も異なるものと推測されるが、鉄クロム線による加熱で表面付近はミスチン酸メチルを始めとする高揮発性酸化物の過熱限界付近に達していたため、これらの影響とはほぼ無関係にパフィンクが開始したものと考えられる。

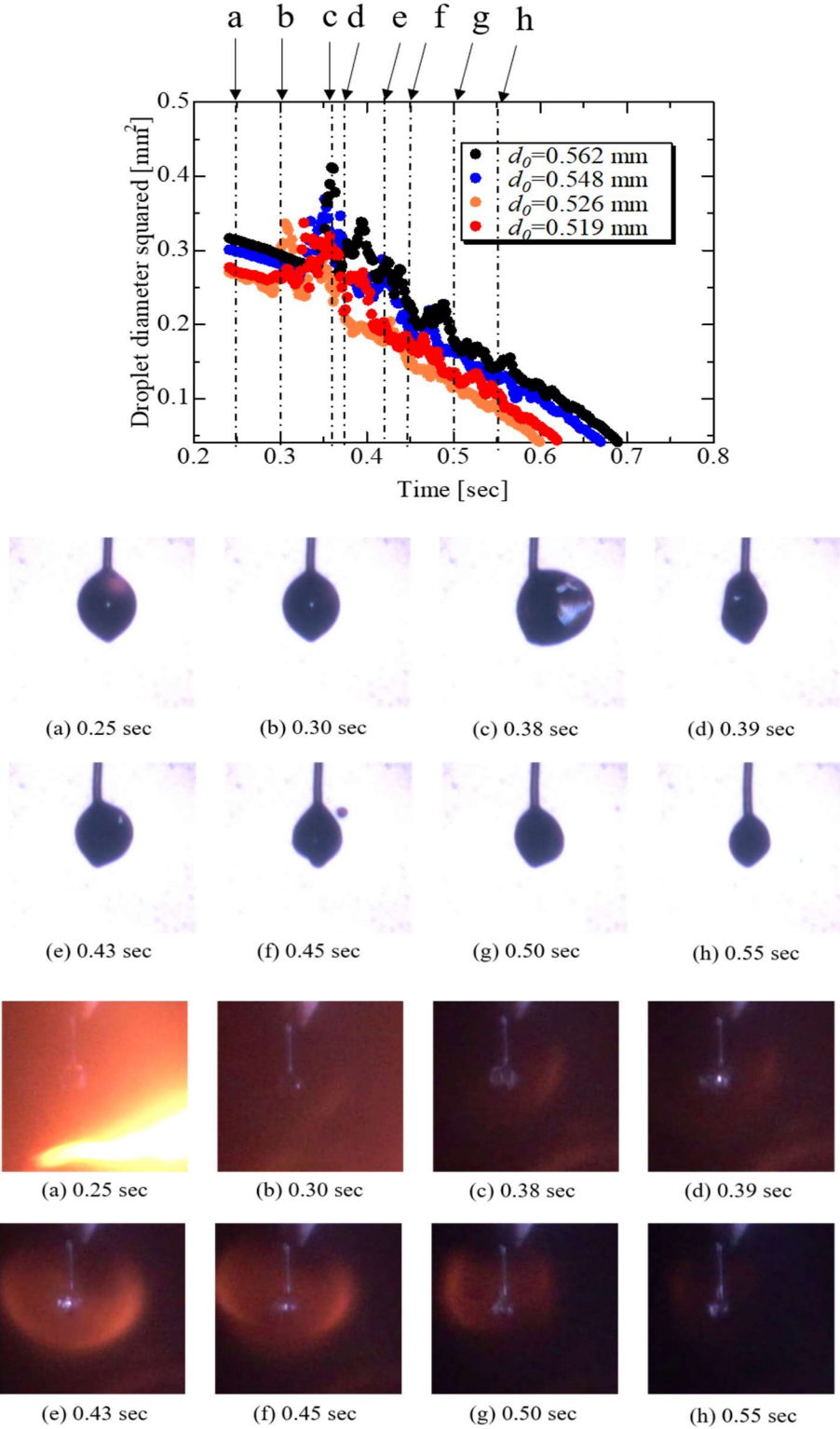


Fig. 3.4.6 Time histories of the droplet diameter squared (upper) and images of the backlit droplet (middle) and flame (lower) of OME24 at 0.1 MPa, room temperature, air. Images are of $d_0 = 0.519$ mm.

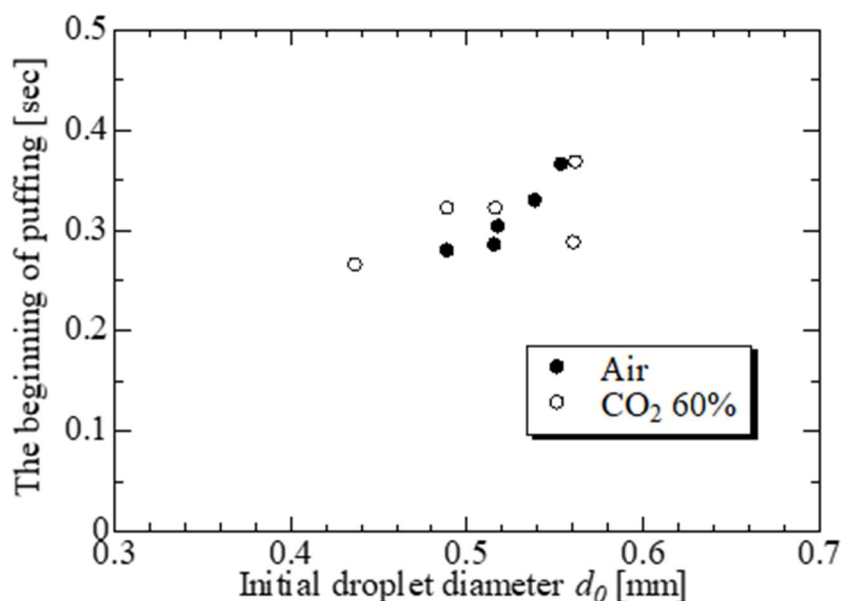


Fig. 3.4.7 The beginnings of puffing of OME24 at room temperature in air and CO₂ 60 %.

3.5 結論

OME の酸化劣化による液滴燃焼挙動への影響を調べることを目的として、微小重力環境下大気圧室温雰囲気下において OME および OME24 の単一液滴燃焼実験を実施した。さらに、雰囲気組成の OME24 におよぼす影響を明らかにすることを目的として、組成を空気中と CO₂ 60 %混合気中の 2 種類で実験を実施した。以下の結論を得た。

1. OME は、大気圧室温 CO₂ 60 %において、パフイングなどを伴うことなく準静的に燃焼した。 K_i は徐々に増加していく挙動を示したが、これは液滴加熱と放射損失の影響によるものと考察される。
2. OME24 は大気圧室温下においてパフイングが見られた。このパフイングの原因は酸化生成物間の揮発性差が大きいためであると考えられる。また、パフイングは微小液滴や蒸気の噴き出しを伴うようなパフイングであった。これは、鉄クロム線の強制点火により、液滴表面が加熱し点火したことで、液滴温度が上昇し、ミリスチン酸メチルを始めとする高揮発性成分の過熱状態に達したためと考えられる。このようなパフイング発生期間において、類似度は常に低い値を示した。
3. OME24 のパフイング挙動、特にパフイング開始時刻や類似度履歴は、大気圧室温下において雰囲気中の CO₂ 濃度を変化させても大きな違いは見られなかった。これは鉄クロム線による加熱で液滴表面付近は十分に過熱限界近くまで加熱されたことにより、点火後の火炎温度等の影響は小さかったためと考えられる。

4. 高温雰囲気中における劣化 FAME の液滴燃焼実験

4.1 概要

前章では室温雰囲気中における OME および OME24 の単一液滴燃焼実験を実施し、酸化劣化による液滴燃焼挙動への影響を明らかにした。その結果、酸化生成物の生成により、劣化後の OME ではパフィンが観察された。それを踏まえて、本章では、OME24 の液滴燃焼実験を高温雰囲気中で実施し、雰囲気温度におよぼすパフィンへの影響を調査する。また、LME と LME24 についても液滴燃焼実験を実施し、OME との比較から飽和度を始めとする分子構造による劣化と燃焼挙動の関係性を明らかにする。

4.2 実験器具および実験条件

4.2.1 高温実験用液滴燃焼実験装置

本研究で使用した液滴燃焼実験装置を Fig. 4.2.1 に示す。実験装置自体は前章に示した室温実験とほぼ同じセットアップを使用しており、ここでは異なる部分についてのみ述べる。燃焼容器は室温実験で用いられたものと同じ容器を使用しているが、上部のフランジを交換するだけで高温実験に切り替えることができるように設計されている。燃焼容器の上部フランジには電気炉が取り付けられており、装置の落下中にこの高温炉に液滴を挿入することによって液滴を自発点火させる。電気炉は円筒形 ($\Phi 95 \times 100$) であり、周囲には 4 つの観察窓 (20×20) を有する。電気炉の周囲には断熱材が巻かれており、内部温度が一定に保たれるようになっている。電気炉の底部はスリット (20×30) を有しており、液滴はこのスリットを通して挿入される。また、液滴は、室温実験の場合と同様に石英線によって懸垂されているが、石英線の支持機構はサーボモーター (FUTABA, S3175HV) によって上下移動が制御されている。サーボモーターの回転運動はリニアガイド (Misumi, SEBN8-130-MC) を介したクランク機構を採用することによって懸垂線支持機構の上下運動へと変換される。実験装置が落下を開始するとサーボモーターが作動し、0.3 秒後に液滴は高温炉内に配置されるよう制御されている。また、高温炉直下に CMOS カメラ (Sparkfun, CMOS camera module-648 \times 480) が用意されているが、これは液滴がガラス管から懸垂線へ適切に懸垂されることをモニターするために用いられる。高温炉内の温度は K 種熱電対 (As one, KTO-16150) により測定され、ソリッドステートリレー (Omron, G3PA-220B-VD) および温度調節器 (KEYENCE, TF-22) によって制御される。熱電対の温度測定誤差は $\pm 0.75\%$ であり、また、温度調節器は $\pm 0.3\%$ の精度で温度制御可能である。

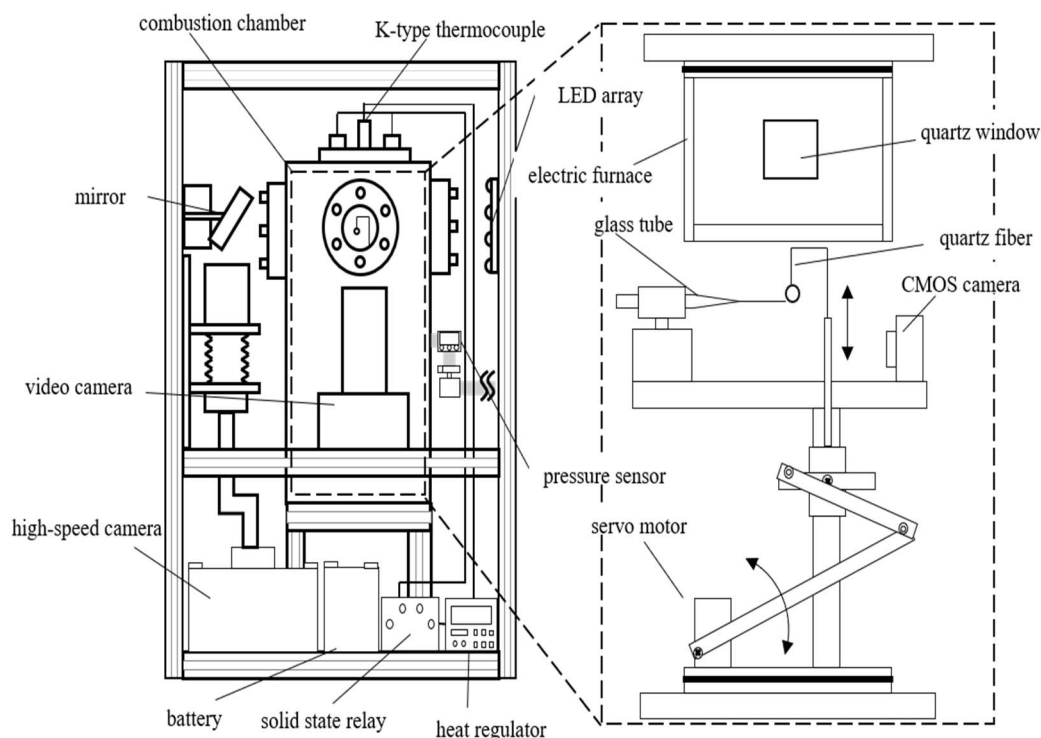


Fig. 4.2.1 Schematic of the experimental setup for the droplet combustion at high temperature.

4.2.2 実験条件

本章で実施した実験条件を Table 4.2.1 に示す. FAME の劣化前後での燃焼挙動を比較するため, 燃料として LME, LME24, OME, OME6 および OME24 を用いた. 加えて, 炭化水素燃料と FAME の化学構造の違いによる燃焼挙動を明らかにするため, 代表的な炭化水素燃料種として n-デカンによる実験も実施した. 雰囲気温度は全て 1023 K に設定した. さらに, 圧力雰囲気の燃焼挙動への影響を比較するため, 雰囲気圧力は 0.1 MPa および 0.5 MPa で実施した. また, 前章で述べたように, 高温雰囲気中における液滴燃焼実験ではさすが液

Table 4.2.1 Experimental conditions for droplet combustion experiment at high temperature.

Item	
Pressure [MPa]	0.1 or 0.5
Temperature [K]	1023
Fuel	LME, LME24, OME, OME6, OME24
Atmosphere composition	CO ₂ 60 %, O ₂ 21 %, N ₂ 19 %

滴周囲に発生することによって、液滴影の撮影画像において液滴表面が認識しにくくなる。そこで、二酸化炭素を雰囲気中に加えることによって、すすの発生量を抑制し、雰囲気はCO₂ 60%, O₂ 21%, N₂ 19%の混合気とした。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 LME および LME24 の高温における液滴燃焼挙動

LME の液滴燃焼挙動を火炎画像、液滴径 2 乗 (d^2) 履歴、瞬間燃焼速度 (K_i) 履歴から評価する。Figure 4.3.1 と Fig. 4.3.2 に LME および LME24 の 0.1 MPa, 1023 K, CO₂ 60 % 雰囲気における d^2 , K_i および火炎の変化の様子を示す。火炎画像は LME については初期液滴径 (d_0) 0.572 mm の、LME24 については $d_0 = 0.559$ mm のものを示している。ここで、高温

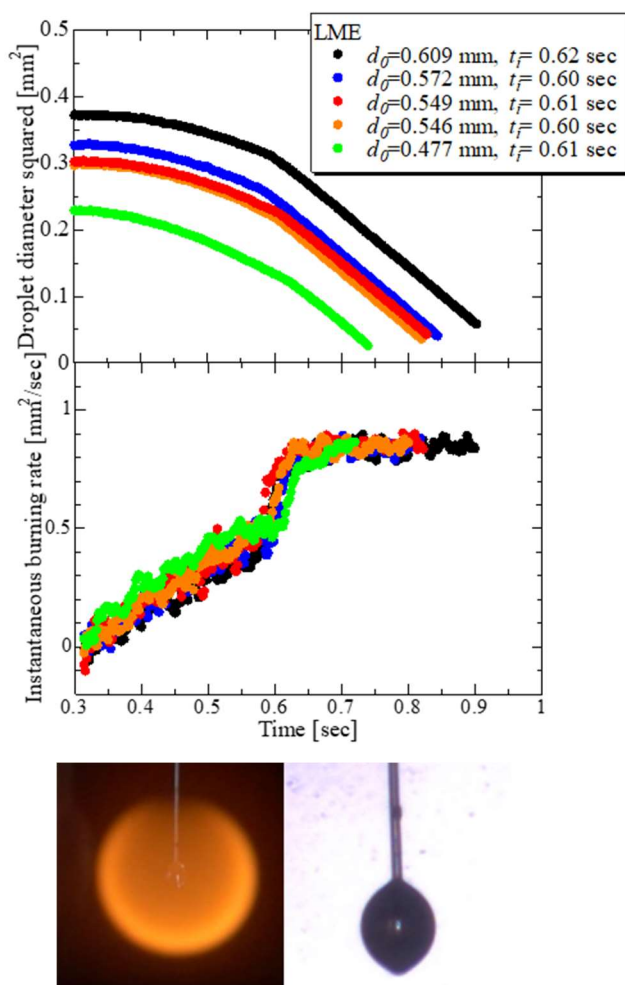


Fig. 4.3.1 Time histories of the droplet diameter squared (upper) and the instantaneous burning rate (middle), and images of the backlit droplet and flame (lower) of LME at 0.1 MPa, 1023 K, CO₂ 60 %. Images are of $d_0 = 0.572$ mm.

実験における「0 秒」は実験装置が落下を開始した時刻であり、0.3 秒において電気炉への液滴挿入・固定を完了する。電気炉挿入後に初めて液滴影が撮影されるため、高温実験において d_0 とは0秒における液滴径ではなく、0.3秒における液滴径であることに留意する必要がある。なお、図中の t_i は点火遅れであり、デジタル一眼カメラで初めて液滴火炎が観察された時刻である。

全ての液滴は電気炉への挿入後、蒸発を開始し、やがて自発点火後、燃焼に至る。 d^2 は挿入後直後から緩やかに減少し、点火後は大きく減少していく。点火後の d^2 履歴はほぼ直線的に減少しており、これはLMEおよびLME24がおおよそ d^2 則に従っていることを示している。一方で、両燃料の K_i ($\equiv -dd^2/dt$)はほぼ一定であり、このこともまた、燃焼挙動がおおよそ d^2 則に従っていることを示している。LMEとLME24の K_i および t_i の大きさを比較すると、大きな差は見られなかった。これらの結果と、酸化試験前後において燃料性状および化学組成に大きな変化が見られなかったという結果(第2章)から、LMEは本研究における酸化試験前後では酸化劣化がそれほど進行せず、それゆえに液滴燃焼挙動も大きく変化しなかったことが結論付けられた。

4.3.2 OMEの高温における液滴燃焼挙動

次に、OMEの高温における燃焼挙動について述べる。Figure 4.3.3に0.1 MPa, 1023 K, CO₂ 60%雰囲気におけるOMEの d^2 , K_i および火炎の変化の様子を示す。火炎画像は $d_0=0.567$ mmのOMEを示している。0.3秒直後から、LMEでは見られなかったような d^2 が微増する様子が見られる。これは液滴の熱膨張によるものである。LMEの沸点(535 K)に比べて、OMEの沸点(622 K)が大きかったため、蒸発率が十分大きくなる前にこのような熱膨張が見られたものと考えられる。点火直後から、液滴周りにすすが生成され、輝度の大きい輝炎が見られる。これが液滴表面を不明瞭にするため、正確に液滴径が算出できなくなる場合があり、その期間は図から除いている。点火すると K_i は急増し、やがて一定の値を示す。橋本らはパームメチルエステル(Palm Methyl Ester: PME)の単一液滴蒸発実験を実施し、燃料蒸発後に懸垂線に残留物が残存することを報告している[67]。彼らは、この蒸発残留物はPMEの成分として含まれているOMEやリノール酸メチルなどの不飽和FAMEの重合化が、液滴が蒸発期間において高温になったことによって促進されたためと考察している。もし、このような重合化が起きるとすれば、 K_i は減少するはずであるが、本研究ではそのような減少傾向は観察されることもなく、懸垂線の残留物も見られなかった。これは、高温雰囲気実験では K_i が重合反応速度に比べて大きかったため、重合化する前に液滴の蒸発が完了したため

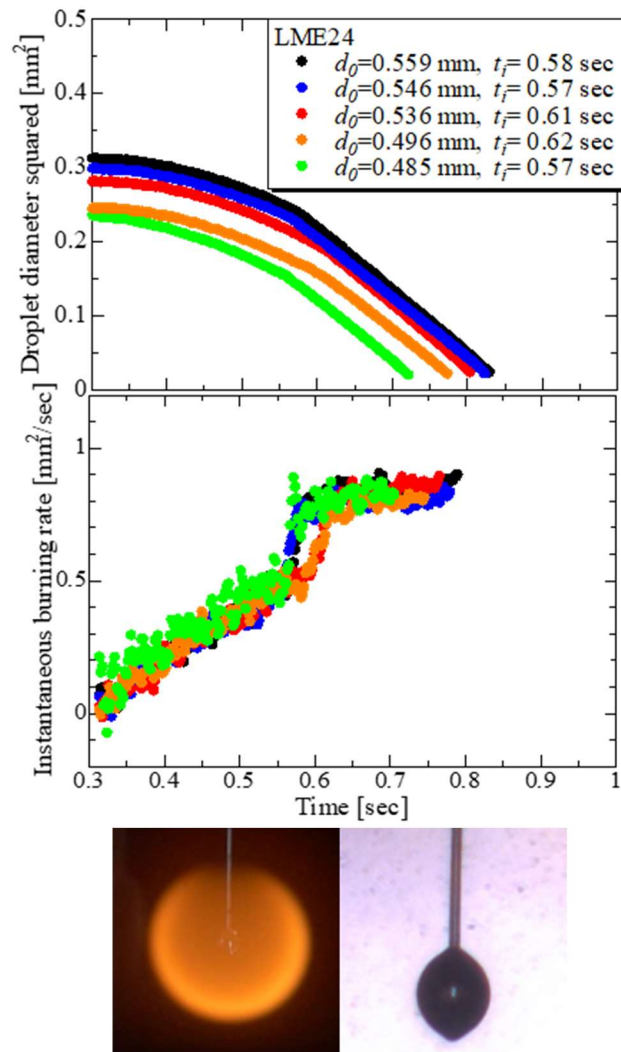


Fig. 4.3.2 Time histories of the droplet diameter squared (upper) and the instantaneous burning rate (middle), and images of the backlit droplet and flame (lower) of LME24 at 0.1 MPa, 1023 K, CO₂ 60 %. Images are of $d_0 = 0.559$ mm.

と考えられる。

次に、室温と高温雰囲気における OME 燃焼挙動を比較する。Figure 4.3.3 と第 3 章で示した Fig. 3.4.1 を比較すると、室温では K_i が増加していたのに対し、高温雰囲気では K_i が燃焼期間においてほぼ一定の値を示している。これは、第 3 章で考察されているように、 K_i の増加挙動が液滴加熱および放射によるものであることを示しているものと思われる。すなわち、第一に液滴加熱とは鉄クロム線の加熱直後は液滴内部が比較的低温だった状態が、燃焼が進むにつれて加熱されることで徐々に K_i が上昇する現象であるが、高温雰囲気では電気炉に液滴が挿入されてから加熱されて、液滴内部まで十分沸点付近に達してから自発点火し

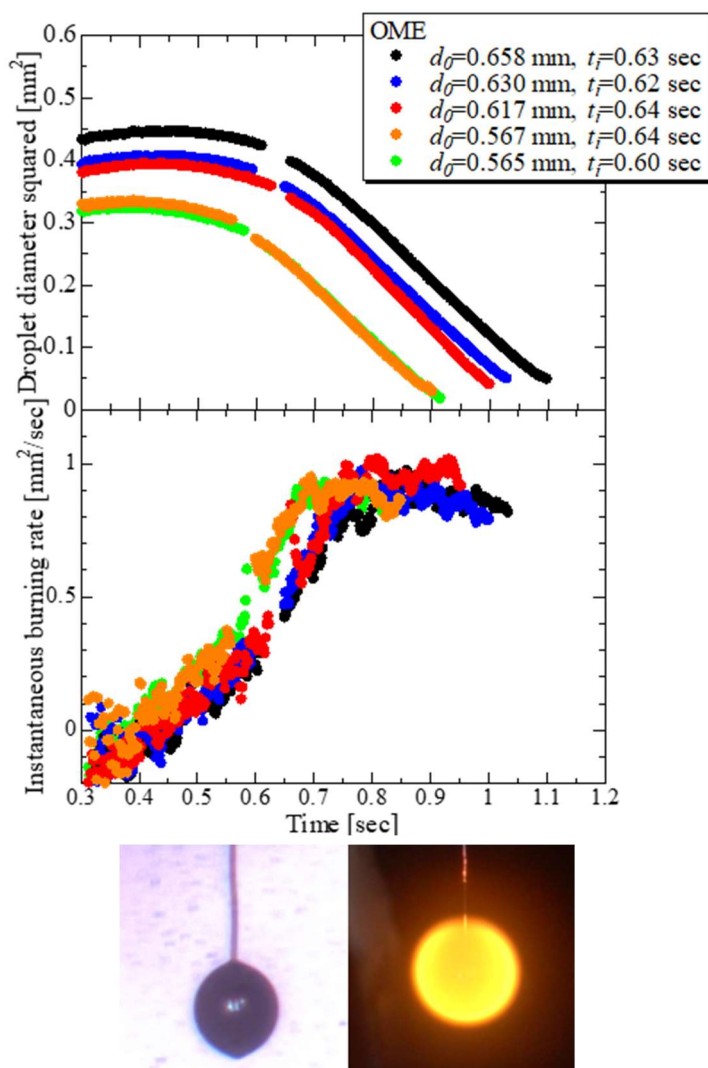


Fig. 4.3.3 Time histories of the droplet diameter squared (upper) and the instantaneous burning rate (middle), and images of the backlit droplet and flame (lower) of OME at 0.1 MPa, 1023 K, CO₂ 60 %. Images are of $d_0=0.567$ mm.

たため、この効果が抑えられたものと考えられる。第二に、放射は雰囲気への放射損失が液滴寿命後半に小さくなることで K_i が徐々に増加する現象であるが、高温においては液滴寿命前半でもこの損失が抑えられるため、 K_i はほぼ一定の値を示すように寄与したものと考えられる。

4.3.3 n-デカンの高温における液滴燃焼挙動

次に FAME と炭化水素の化学構造の違いによる液滴燃焼挙動への影響を明らかにするために、n-デカンの高温雰囲気中液滴燃焼実験を実施し、OME の結果と比較した。Figure 4.3.4

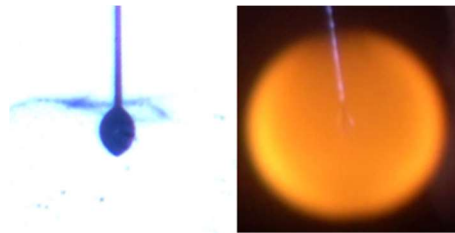
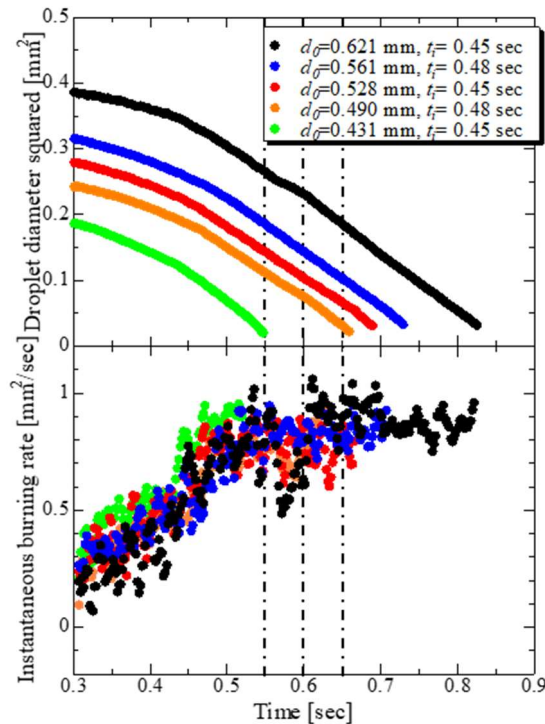


Fig. 4.3.4 Time histories of the droplet diameter squared (upper) and the instantaneous burning rate (lower), and images of the backlit droplet and flame of n-decane at 0.1 MPa, 1023 K, CO₂ 60 %. Images are of $d_0=0.490$ mm.

に 0.1 MPa, 1023 K, CO₂ 60 % 雰囲気における n-デカンの d^2 , K_i および液滴影と火炎の変化の様子を示す。画像は $d_0=0.490$ mm の n-デカンを示している。液滴影について両燃料を比較する (Fig. 4.3.3 と Fig. 4.3.4) と、n-デカンの方が分子中に含まれる炭素数は少ないにもかかわらず、液滴周りにすすが多く形成されているのが分かる。これは、OME が化学構造中に酸素原子を 2 つ含むため、すすの酸化が進行したことによって、すすの生成量が OME では抑制されたことが原因であると考えられる。同様にして、BDF 液滴はその含酸素構造のために、石油ディーゼル燃料に比べるとすすの生成量が少ないことが報告されている[69]。

K_i について見てみると、n-デカンは d_0 によってその挙動が異なっているように思われる。まず、 $d_0=0.528$ mm と 0.561 mm の場合は、 K_i がおよそ $0.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ で一定の値を示している。その一方で $d_0=0.621$ mm の場合は K_i が短い時間 (0.5~0.55 秒) $0.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ を保持した後、

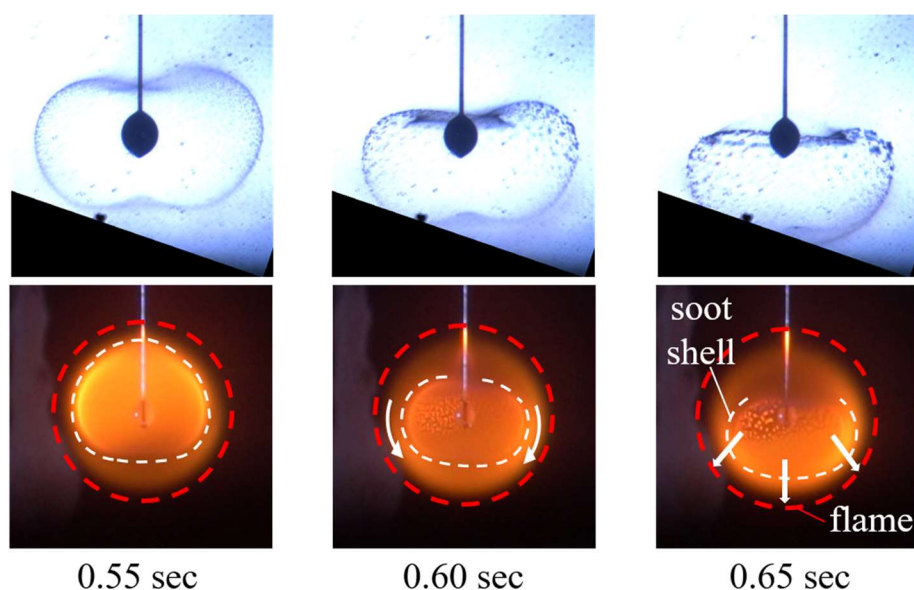


Fig. 4.3.5 Instant backlit droplet and flame images of n-decane droplet with $d_0=0.621$ mm at 1023 K and 0.55, 0.60, and 0.65 sec.

大きく変動し、その後再び一定の値を示した。この変動はすすの流動と大きく関わっているものと考えられる。Figure 4.3.5には高温雰囲気中における n-デカン ($d_0=0.621$ mm) の、0.55 秒、0.60 秒、および 0.65 秒における液滴影と火炎画像が示されている。0.55~0.65 秒にかけて火炎は球対称形状をおおよそ保っているものの、すす殻は球形を保持できずに、崩壊している。0.55 秒からすすは徐々に下方に流れていく。すす殻が 0.6 秒で液滴に接近した時、 K_i は急激に減少する。この減少はすすが懸垂線周りに集積し、液滴上部を覆ったことによって火炎から液滴への熱流束が減少したことが原因であると考えられる。0.65 秒以降はすす殻の崩壊が終了して液滴周りのすす濃度は小さくなり、その結果 K_i は崩壊前よりも若干大きな値で、一定値を保つ。ここで、すすの崩壊の原因は懸垂線周りの微小対流によるものと考えられることを述べておく。液滴保持に使用される懸垂線は、 $50\ \mu\text{m}$ とかなり細いものを使用しているものの、表面張力のために、懸垂線方向に若干伸びたような形状に変形させる。密度起因で生じるステファン流は液滴表面に対して垂直に発生するので、この液滴変形が非球対称的な流動場および温度場を形成する。その結果、微小対流が発生し[97]、すす殻の崩壊を引き起こしたものと考えられる。一方で、 d_0 が小さい場合は、このようなすす殻生成と崩壊は見られず、燃焼期間中 K_i はほぼ一定の値を示した。

4.3.4 OME6 の高温における液滴燃焼挙動

OME の場合とは対照的に、酸化劣化後の OME6 および OME24 はパフィン等々の非定常

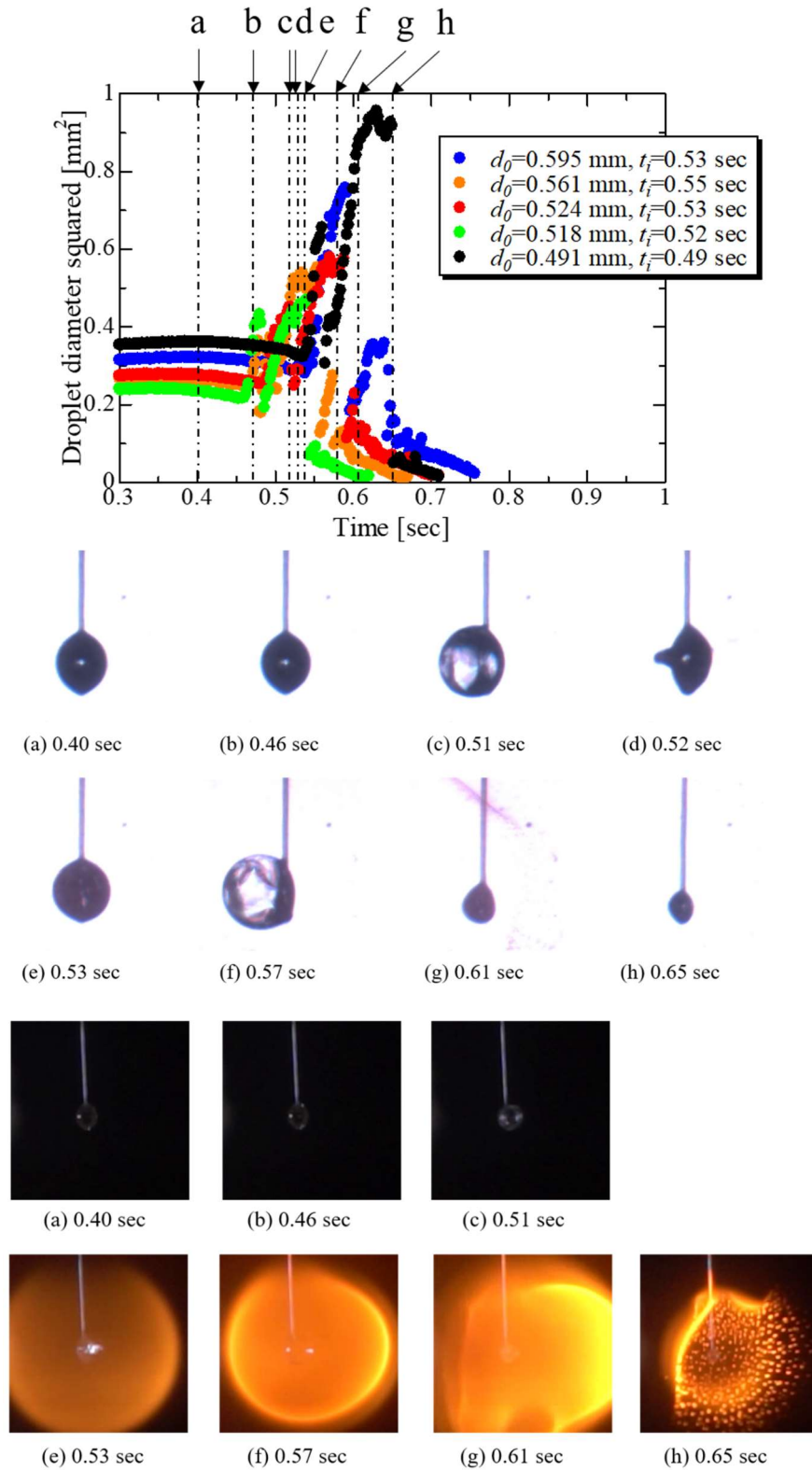


Fig. 4.3.6 Time histories of the droplet diameter squared and instantaneous droplet images for OME6. The upper images are backlit droplet images and lower ones are flame images with $d_0 = 0.524$ mm.

的な液滴燃焼挙動を示した。Figure 4.3.6 に 0.1 MPa, 1023 K, CO₂ 60 % 雰囲気における OME6 の d^2 および液滴影と火炎の変化の様子を示す。画像は $d_0=0.524$ mm の OME6 を示しており、矢印で示した時刻が各画像の撮影時刻に相当する。 $d_0=0.524$ mm での液滴燃焼挙動は以下のようなものである。OME6 も高温炉挿入直後は熱膨張を伴いながら準静的に蒸発する (a, b)。およそ 0.52 秒までパフィンングや気泡生成することなく準静的に蒸発する。やがて 0.51 秒で液滴表面が急に変形し、膨張し始める (c)。この液滴変形は液滴内部での蒸気の蓄積によるものであり、やがて蒸気が十分蓄積して気泡内の圧力が大きくなると、液滴の破裂に至る (d) (ただし、撮影速度の設定のために、(c) における液滴火炎画像は載せていない)。液滴破裂したとしても、懸垂線上の液滴全てが無くなるわけではなく、表面張力のために一部が残存する。やがて、液滴が点火し、液滴周りに球対称火炎が形成される (e)。ただし、 $d_0=0.524$ mm の場合は点火後に気泡が発生したが、前章で述べたように、点火・気泡核生成ともに確率論的な現象である [65] ため、気泡の発生が点火前に観察されたケースもあった。燃焼中液滴内で気泡が膨張すると、それに伴い火炎も変形していく (f)。やがて、液滴が破裂すると、それに伴ってさらに火炎は変形する (g)。液滴が破裂すると、燃料体積の一部が失われるため、破裂前後で d^2 は大きく減少する (e と g の間)。このような気泡核生成、気泡膨張、液滴破裂が液滴燃焼後期まで断続的に繰り返される。ただし、その激しさは d と f の間で見られたような激しさはなく、徐々に弱くなっていった。

4.3.5 OME24 の高温における液滴燃焼挙動

酸化劣化度の OME 液滴燃焼挙動におよぼす影響を明らかにするため、OME24 の液滴燃焼実験を実施し OME6 と比較した。Figure 4.3.7 に 0.1 MPa, 1023 K, CO₂ 60 % 雰囲気における OME24 の d^2 および液滴影と火炎の変化の様子を示す。画像は $d_0=0.545$ mm の OME24 を示しており、矢印で示した時刻が各画像の撮影時刻に相当する。OME6 の場合と同様に、OME24 もまた、パフィンングや気泡形成を引き起こすことなく準静的に蒸発する。しばらく蒸発した後やがて点火し (c)、その後液滴内で気泡が生じる (d) (前述のように、気泡形成と点火のタイミングは必ずしもこの順ではない)。さらに、OME6 と OME24 について、気泡生成が初めて確認された時刻に大きな差は見られなかった (これについては後に述べる)。点火後、気泡はやがて膨張し始め、液滴および火炎の変形を引き起こす (d)。気泡内の圧力が十分大きくなると、液滴は破裂する。 $d_0=0.513$ mm の場合を除くと、燃料の一部が懸垂線上に残存する (e)。OME6 と比べると、その後のパフィンングが断続的に、液滴寿命終期まで発生する (f, g および h)。しかし、液滴破裂毎の体積損失は OME6 よりも小さく、かつ破

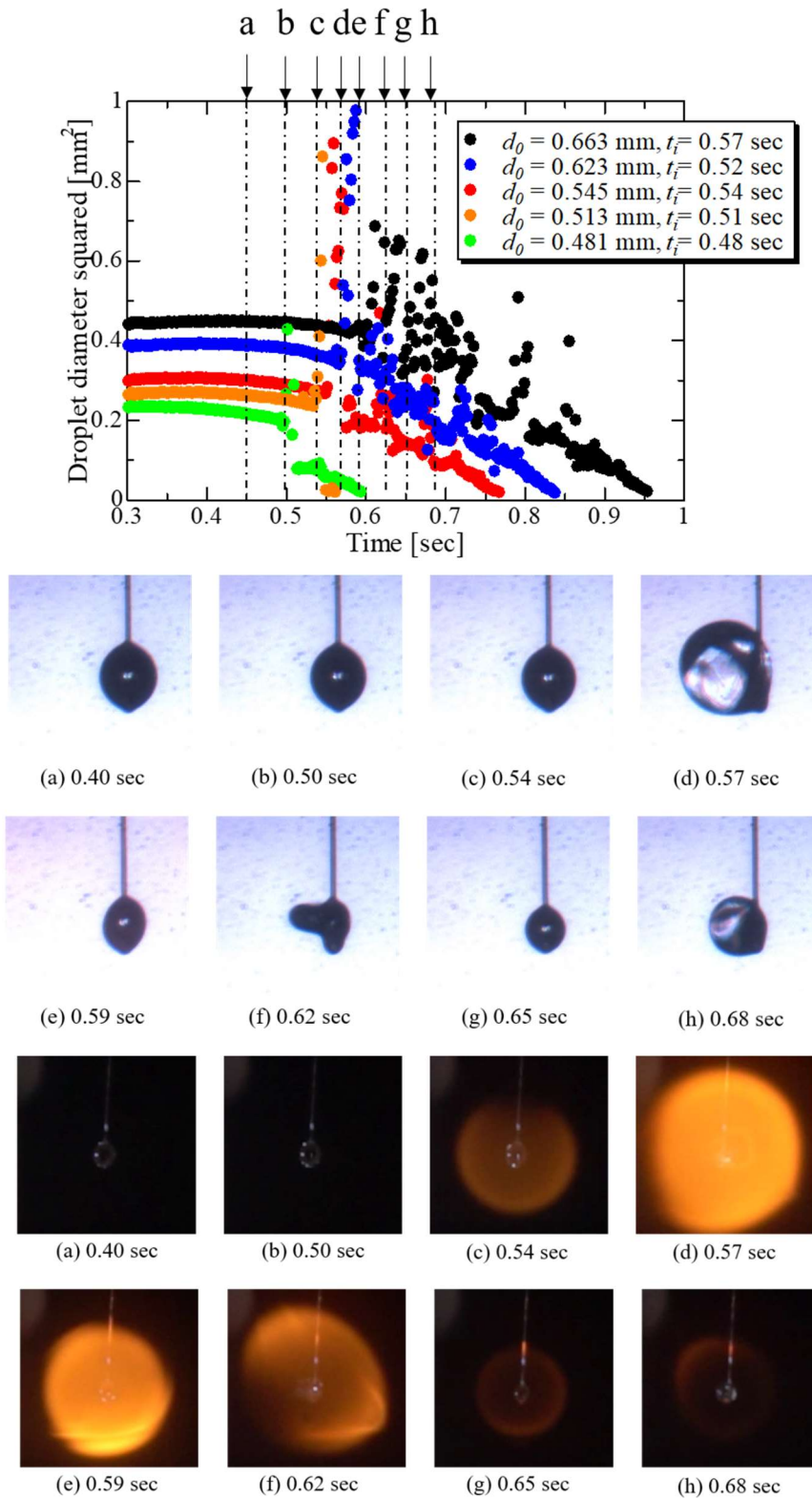


Fig. 4.3.7 Time histories of the droplet diameter squared and instantaneous droplet images for OME24. The upper images are backlit droplet images and lower ones are flame images with $d_0 = 0.545$ mm.

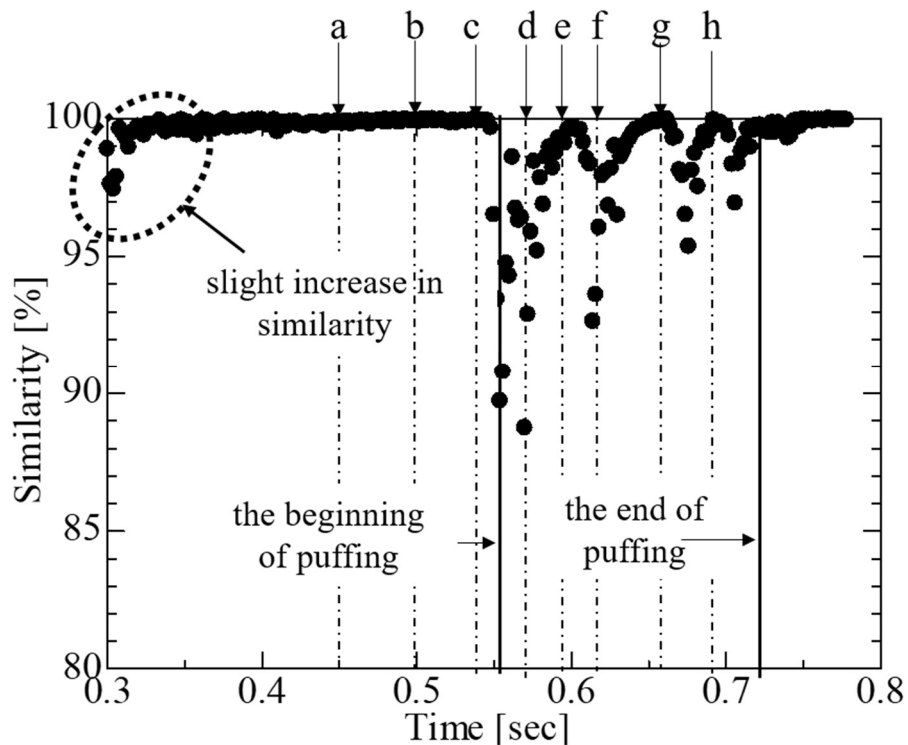


Fig. 4.3.8 Time histories of the similarity of OME24 at 0.1 MPa, 1023 K, CO₂ 60 %.

裂頻度も高い。OME6 と OME24 のパフイング挙動の違いの原因については次項で考察する。

次に、より詳細にパフイング挙動を解析するため、高温雰囲気中の OME24 においても類似度を算出した。Figure 4.3.8 に 0.1 MPa, 1023 K, CO₂ 60 % 雰囲気における OME24 の類似度の履歴を示す。初期液滴径は 0.545 mm である。図中の a から h は Fig. 4.3.7 における時刻に相当する。液滴の挿入による振動が低減することによる類似度の上昇以降、ほぼ 100% で横ばいとなり、これは準定常的な蒸発が進行していることを示している (a, b, c)。その後、0.57 秒付近で急激に類似度が減少する。これは気泡が発生し膨張・破裂する時期に相当する (d)。やがて 0.57 秒付近で液滴が破裂すると類似度は再び急上昇して 98% 付近の値をとり、その後、緩やかな上昇に転じる (e)。その後新たに気泡が成長するたびに、類似度が急降下しては急上昇し、緩やかな上昇に転じるという周期的な増減が繰り返される (f, g, h)。既に述べたように、液滴寿命の後期になるにつれて、気泡の大きさは小さく、破裂も小規模になる様子が類似度のグラフからも判別できる。特に 0.72 秒以降では類似度はほぼ 100% 近くで、準定常的に燃焼している。

4.3.6 OME6 および OME24 のパフイング開始時刻に関する考察

パフイングの開始時刻は多成分液滴のパフイング挙動を特徴づけるうえで重要な評価値

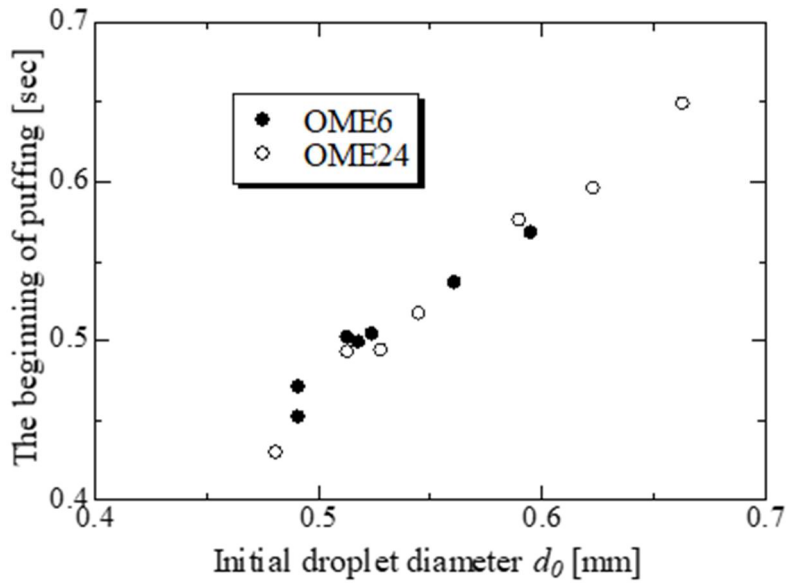


Fig. 4.3.9 The time of bubble formation of OME6 and OME24.

であり，成分比の影響を強く受けるパラメータである．本項でも前章同様に，類似度が 98 % を下回った時刻をパフイングの開始時刻とみなし，酸化劣化の組成変化がパフイング開始時刻の変化におよぼす影響について調査する． Figure 4.3.9 は劣化 OME（OME6 および OME24）のパフイング開始時刻を，横軸を d_0 として示したグラフである．両燃料とも， d_0 の増加に伴ってパフイング開始時刻もおおよそ増加している．ここで，Watanabe らは， d_0 の増加に伴うパフイング開始時刻の増加の原因について，油中水滴型（W/O 型）エマルジョン液滴に関するエネルギーバランスの式によって，理論的に説明している[93]．ここでは，Watanabe らと同様の手法で，パフイング開始時刻と d_0 の関係式を理論的に調査する．気泡核生成する前の液滴表面上のエネルギーバランスの式は以下のように書ける

$$\frac{\pi}{6} d_e^3 \rho_e C_{p,e} \frac{dT_e}{dt} = \pi d_e^2 h_c (T_g - T_e) + \pi d_e^2 \epsilon_e \sigma_s (T_f^4 - T_e^4) - \dot{m} L \quad (4-1)$$

ただし， T_e は液滴温度， T_g は気体温度， T_f は火炎温度， d_e は液滴径， h_c は熱伝達率， ρ_e は液滴の密度， $C_{p,e}$ は液滴の比熱， ϵ_e は液滴の放射率， σ_s がステファン・ボルツマン定数， \dot{m} は燃料蒸気の質量流束， L は蒸発潜熱である[93]．ここで，核生成は電気炉に液滴が挿入されてすぐに発生するため，液滴の沸点に比べて十分液滴温度は低いままであり，ゆえに蒸発質量流束 \dot{m} は無視できるほど小さいと考えられる．式 (4-1) において蒸発質量流束 \dot{m} の項を除くと液滴温度の増加率が液滴径に反比例していることが分かる．上で述べたように，パフイングは点火よりも前に発生する場合もあるが，たとえそのような場合でも (式 (4-1) で放

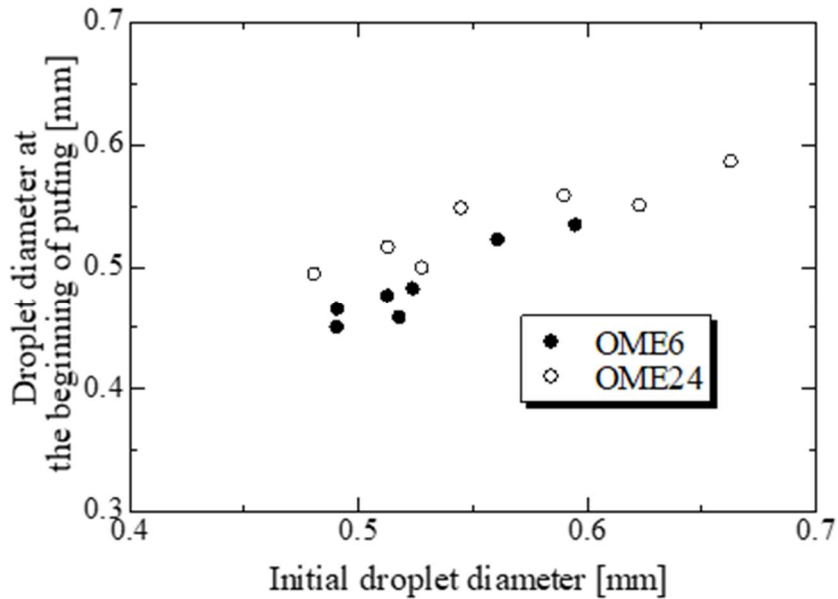


Fig. 4.3.10 Droplet diameters of OME6 and OME24 at the beginning of puffing.

射寄与の右辺第2項がゼロであったとしても), この反比例関係は成り立つ. 一方で, Blanderらは均質核生成における核生成率 J を理論的に以下のように導出している[64].

$$J = N \left[\frac{2\sigma}{\pi m B} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{16\pi\sigma^3}{3kT[P_v - P_L]^2} \right] \quad (4-2)$$

ここで, N は液体の数密度, σ は表面張力, m は形態係数, $B = 1 - 1/3(1 - P_L/P_v)$, k はボルツマン定数, P_v は蒸気圧力, P_L は液相表面上圧力である. 式(4-2)は温度の増大に対して3~4倍のオーダーで核生成率が増加することを示唆している[64]. 以上のことから, d_0 の増加に伴って液滴の温度上昇率が減少し, その結果核生成率が減少し, 気泡生成時間は長くなったと考察される. さらに, 点火前は, 熱膨張による液滴径の増大と蒸発による液滴径減少の両効果が相殺されたため, 液滴径はほとんど変化していない. このことから, パフイング開始時における液滴径も d_0 の増加に伴って増加する. これはFig. 4.3.10に示されている通りである.

Fig. 4.3.9はまた, OME6とOME24でパフイング開始時刻に大きな差が見られなかったことを示している. これは液滴の温度上昇率を用いて説明できる. ここで, パフイング開始時刻においては液滴径は計測開始時からほとんど変化していないこと, および, h_c および ϵ_c は燃料の劣化変性とはほぼ無関係な定数であることから, 式(4.1)は液滴の温度上昇率が $\frac{1}{\rho_e c_{p,e}}$ に比例することを示している. 多成分燃料における密度および比熱は以下のように評価で

きて,

Table 4.3.1 Densities and heat capacities of the oxidation products in degraded OME.

Name	Densities at normal boiling point [kg/m ³]	Specific heat at 293 K [cal/mol/K]
Methyl oleate	685	143.94
Methyl myristate	690	119.22
Methyl palmitate	684	133.74
Methyl stearate	678	148.26
Methyl 9,10-epoxy-octadecanoate	707	150.94

(*) 推算法は補遺に記載 [110]

$$\rho_e = \rho_a \phi_a + \rho_b \phi_b + \dots \quad (4-3)$$

$$C_p = \frac{\rho_a \phi_a C_{p,a} + \rho_b \phi_b C_{p,b} + \dots}{\rho_e} \quad (4-4)$$

ここで ϕ_a と ϕ_b は、それぞれ成分 a と b の質量分率である。酸化生成物の密度および比熱を Table 4.3.1 に示す。各種 FAME の密度および比熱の算出には物性推算法を用いた[98]。導出過程は補遺に示す。Table 4.3.1 に示されているように、酸化生成物間の密度および比熱に大きな差は見られなかった。したがって OME6 と OME24 ではパフィン開始時刻に大きな差が見られなかったものと考えられる。

4.3.7 微小液滴の噴出・生成挙動に関する考察

ここで、パフィン中に噴出する微小液滴の形成過程について考察する。液面上に形成された気泡の破裂に伴う微小液滴の形成機構についてはいくつかのモードが存在することが報告されているが、そのうち jet drop の噴出による微小液滴の形成機構の模式図を Fig. 4.3.11 に示す[99]。このモードでは気泡破裂後に生じた液柱から jet drop が分離することで微小液滴が形成される。ただし、このモードで微小液滴が形成されるためには、いくつか条件がある。すなわち、気泡の崩壊による気・液境界面の変化エネルギーが微小液滴の噴出エネルギーに変換されると考えると、表面張力は十分大きく、粘度は十分大きくなくてはならない[100]。この条件は Walls らによればオーネズルゲ数 $Oh \equiv \mu/\sqrt{\rho r \sigma}$ (ただし μ は粘度、 ρ は密度、 r は気泡径、 σ は表面張力) について、 $Oh \leq 0.037$ であるとされる[101]。そこで、燃焼中における OME24 の Oh を推算することを試みる。燃焼中の液滴温度はおおよそ液滴成分の

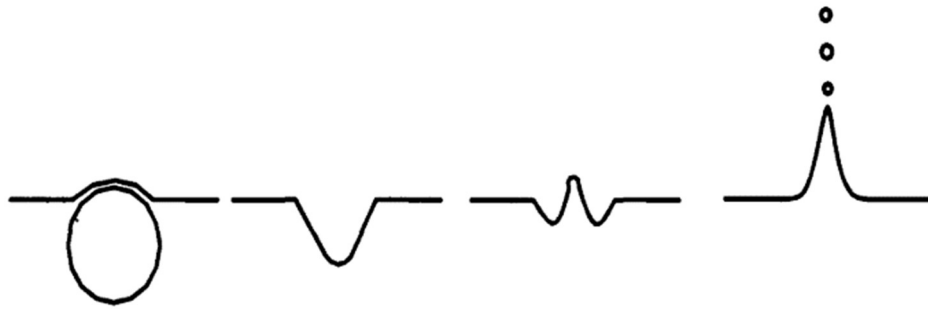


Fig. 4.3.11 Schematic of micro droplet formation from jet- drop [99].

沸点付近にあると考えられるので、ミリスチン酸メチルの標準沸点 (568 K) であるとする。この温度における粘度はアンドレードの式 $\mu = B \exp(-E/RT)$ (ただし、 B は比例定数、 R は気体定数、 E は流動活性化エネルギー) により、Fig. 2.3.2 の値から補間することで求めた。表面張力は Fig. 4.3.13 (後述) から $\sigma \sim 5 \text{ dyn/cm}$ とした。このとき、

$$Oh \sim \frac{700 \times 2 \times 10^{-7}}{\sqrt{700 \times 5 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3}}} \sim 0.06$$

$Oh \sim$ となり、0.037 よりも十分小さい。したがって本研究における微小液滴は Fig. 4.3.11 に示す液柱からの jet drop 形成によるものと説明される。

また、噴出後の微小液滴は燃焼し続け、時に新たにパフィンがないしは微小爆発を伴うものも観察された。その一例を Figure 4.3.12 に示す。飛行中の微小液滴は噴出後すぐに撮像範囲から外れるため、その燃焼速度を算出するのは不可能であったが、噴出からパフィンに至るまでの時間は懸垂液滴が高温炉に挿入されてからパフィンを生ずるまでの時間よりも短かった。これは微小液滴の液滴径が懸垂液滴の径よりも小さく、かつ噴出時においてすでに液滴温度が高かったためと考えられる。

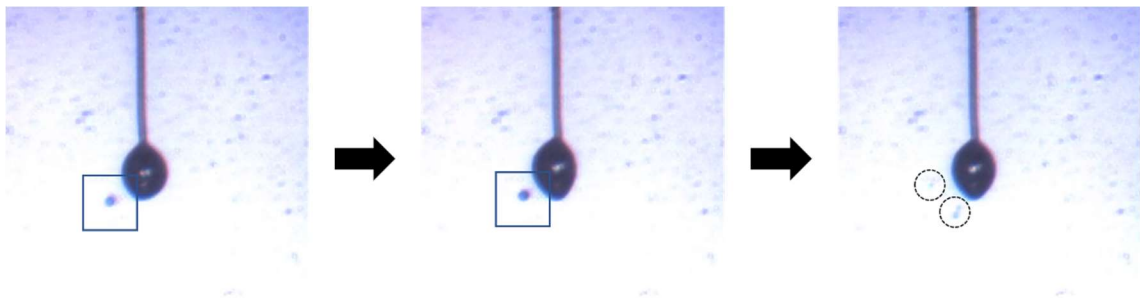


Fig. 4.3.12 Puffing of micro-droplet after ejection for OME24 at 0.1 MPa, 1023 K, CO2-60 %.

4.3.7 OME6 および OME24 のパフィンク挙動の比較

次に、OME6 と OME24 の燃焼挙動を比較することで、酸化劣化度のパフィンク挙動におよぼす影響を明らかにする。OME6 と OME24 の燃焼挙動はそれぞれ Fig. 4.3.6 と Fig. 4.3.7 に示した通りである。前項で述べたようにパフィンク開始時刻には大きな差が見られなかったものの、いくつかの異なる挙動が観察された。まず、OME24 のパフィンクごとの質量損失は OME6 の質量損失よりも小さい。これは OME24 の方が粘度が大きいことが原因と考えられる。液滴燃焼中における液滴温度は酸化生成物の沸点付近であるため、およそ 600 K であると考えられるが、その温度域において OME6 および OME24 の動粘度はそれぞれ 0.13 および 0.25 mm²/s であり（上述のアンドレードの式によって Fig. 2.3.2 の実験データを補間した）、30~90 K の場合と同様に OME24 の方が動粘度が大きい。また、OME24 の方が質量損失が小さいことにより、液滴寿命は長くなっている。さらに、液滴燃焼中に発生するパフィンクの頻度は OME24 の方が OME6 よりも大きい。これは以下のように説明できる。まず、パフィンクの発生前に揮発性の高い酸化生成物が蒸発して液滴内で気泡を形成する。液滴が破裂した時、蒸気と燃料の一部がともに噴出し、その後には低揮発性の酸化生成物とまだ気化していなかった一部の高揮発性酸化生成物が懸垂線に残存する。上述のように、OME24 の方が OME6 よりも粘度が大きい。それゆえに、OME24 については多くの高揮発性酸化生成物が破裂後も懸垂線に残存し、これが OME24 でより高頻度にパフィンクを発生させたのだと考えられる。

加えて、OME24 は OME6 よりも気泡の生成から液滴破裂に至るまでの時間は OME24 の

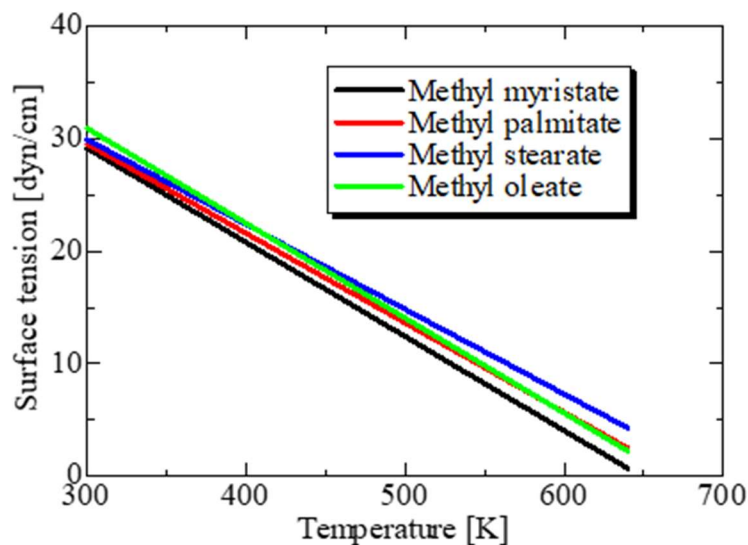


Fig. 4.3.13 Surface tension of the oxidation products at various temperature.

方が短い。ヤング・ラプラスの式 $P_{in} = P_{out} + 2\sigma/r$ （ただし、 P_{in} は気泡内圧力、 P_{out} は雰囲気圧力、 r は気泡径）に示されるように、気泡成長過程は気泡内外の圧力差および表面張力で支配されると考えられる。ここで、各酸化生成物の表面張力を Phankosol の式[102]を基に算出する。Figure 4.3.13 に各種酸化生成物の表面張力を示す。Figure 4.3.13 に示すように表面張力差は 600 K において 5 dyn/cm 程度であり、このことは OME6 と OME24 で成分が異なることによる表面張力差は大きくないことを示唆している。すなわち、気泡核生成後の成長過程は表面張力よりもむしろ高揮発成分の蒸発による気泡内圧力の増加度が支配的であることが示される。つまり、高揮発性の酸化生成物が OME24 内により多く含まれているために、OME24 は気泡径の膨張率が增大していると考えられる。Fig. 2.3.3 に示されているように、ミリスチン酸メチル(GC-MS で検出された中で最も標準沸点の小さい酸化生成物)は OME の酸化劣化に伴って多く生成されるために、OME24 の方が OME6 よりも核生成率を高め、液滴破裂に至る時間が短くなったと考えられる。

4.3.8 OME24 のパフィンング挙動におよぼす雰囲気温度の影響

劣化 OME のパフィンング挙動におよぼす雰囲気温度の影響を明らかにすることを目的として、第 3 章で示した室温中における OME24 の燃焼挙動 (Fig. 3.4.3) と高温中における OME24 の液滴燃焼挙動 (Fig. 4.3.7) を比較する。両条件を比較してみると、高温では気泡の生成や液滴の破裂を伴うような大きな質量損失を引き起こすパフィンングが観察されるのに対して、室温では燃料蒸気の噴き出しを伴うような小規模のパフィンングが観察された。この雰囲気温度の違いによってパフィンング挙動も異なる原因は火炎温度によるものと考えられる。これについては次項に述べる。

前章で室温雰囲気中の OME24 の類似度挙動については述べた。室温における OME24 の類似度の特徴的な挙動の一つは 0.45 秒以降で準定常的な燃焼挙動に遷移し、それ以降パフィンングが観察されなくなることであった。高温でも、このような燃焼寿命終期での準定常的な燃焼期間が観察されたが、室温に比べるとその期間は短い。これは高温の場合と比べて、液滴の破裂による体積損失が室温の場合は小さかったことが関係していると考えられる。高温の場合は Fig. 4.3.7 に示されるように、液滴の各破裂によって大きな質量損失が生じ、その噴き出した液滴断片には低揮発性成分もある程度含まれる。これはゆえに、懸垂線上の液滴成分は高揮発性成分のみならず、低揮発性成分の減少も引き起こす。一方で、室温の場合は、パフィンングは気泡内蒸気と微小液滴の噴き出しを生じるのみで、大きな質量損失を生じない。つまり、室温雰囲気中の場合、パフィンングは主に高揮発性成分由来の蒸気を伴うも

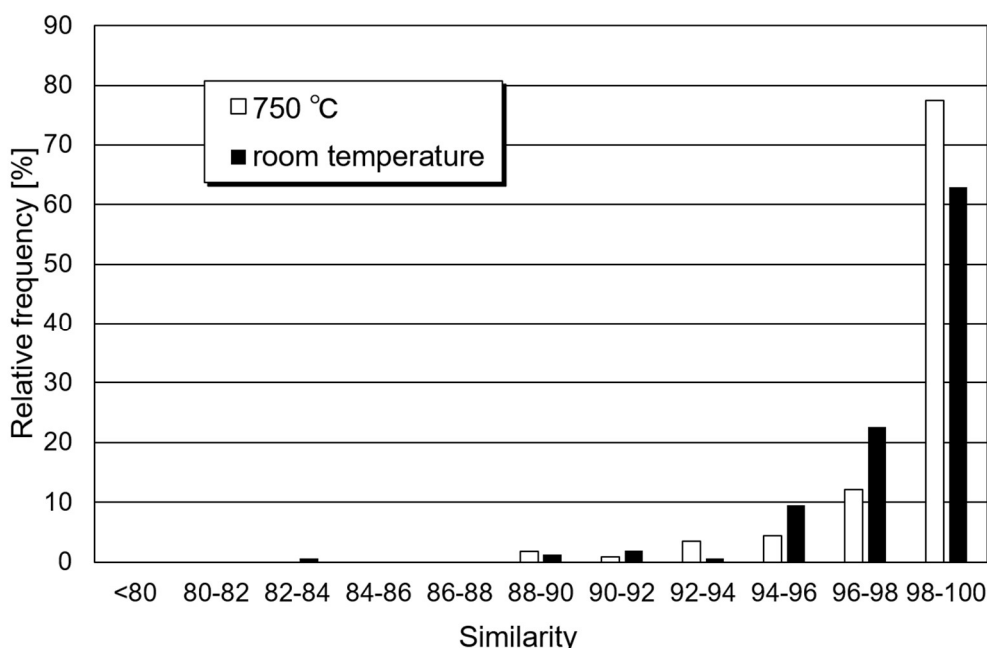


Fig.4.3.14 Relative distributions of similarity of OME24 at 1023 K and room temperature in CO₂ 60 % atmosphere.

のであり、液滴寿命後半には低揮発性成分が液滴内に多く残存していたと考えられる。

Figure 4.3.14 は Fig. 3.4.5 と Fig. 4.3.8 に示した OME24 の高温および室温雰囲気中における類似度の相対度数を示したグラフである。ただし、本研究においてはパフィンングの挙動に焦点を当てているため、パフィンングの開始時刻以降のみを対象として相対度数分布を掲載している。どちらの雰囲気においても類似度 98~100 %の時に相対度数が 60 %以上で最も高く、類似度が低くなるにつれて、相対度数も概ね低くなる。雰囲気温度による相対度数を比較すると、高温雰囲気では類似度 98~100 %の相対度数が室温の場合よりも高く、一方で類似度 94~98 %では低く、さらに類似度 92 %では高い。このことは、前述したように、高温雰囲気中ではパフィンングが突発的に起こることと関係している。すなわち、高温雰囲気においては、パフィンング開始時刻以降も、パフィンングとパフィンングの発生間で準静的に燃焼する期間が存在するため、類似度 98~100 %が高くなった。また、パフィンングの発生と破裂が突発的であるため、類似度 92~94 %の相対度数が大きくなったものと考えられる。一方で、室温の場合はパフィンング開始時刻以降常にパフィンングが発生するため、類似度 98~100 %の相対度数が低く、94 ~98 %が高くなったものと思われる。

4.3.9 霧囲気温度による OME24 の気泡成長・破裂挙動への影響に対する考察

既に述べたように、室温霧囲気中においては OME24 液滴は燃料蒸気や微小液滴を伴うパフイングが観察されるのに対し、高温霧囲気中では気泡が核生成・成長して液滴の破裂に至る。すなわち、高温霧囲気中では、大きな気泡が液滴内部から膨張して液滴の破裂を引き起こすので、室温の場合よりも規模の大きなパフイングを生じる。この霧囲気温度によってパフイング挙動が異なる原因は、火炎温度が異なるためであると考えられる。ここで、室温と高温における OME の CO₂ 60% 霧囲気における断熱火炎温度を比較する。OME の標準生成エンタルピーは Osmont らの報告値[[103]]を、比熱については温度に依らず一定と仮定して 298 K における推算値[[104]]を用いた。結果、断熱火炎温度は室温の場合は 1650 K であるのに対し、高温の場合は 1820 K であり、高温中の方が断熱火炎温度は 150 K 程度大きく推算される。すなわち、室温霧囲気中では火炎温度が低いため、液滴表面付近のみがミリスチン酸メチルを始めとする高揮発性酸化物の過熱状態に達するのに対し、高温霧囲気では火炎温度が高いため、液滴内部まで過熱状態に達し、液滴全体で核生成しうる状態になる。これにより、高温では液滴内部から気泡が生成され、破裂規模が拡大するような挙動が観察されたものと考えられる。また、液滴の破裂は、液滴内部で生じた気泡が、膨張して液滴表面に到達したときに引き起こされるものとするならば、液滴中心付近での核生成は核生成後の成長時間の拡大を意味する。すなわち、高温ではより内部で核生成したことにより、室温の場合に比べると、気泡の成長により長い時間が費やされたものと考えられる。

ここで、多成分液滴のパフイング挙動を決定するパラメータであるペクレ数におよぼすペクレ数の影響について考察する。第 1 章で述べたように、ペクレ数は燃焼速度定数 K と液相内拡散係数 D_l の比で表される。室温から 1023 K に霧囲気温度を変化させた時、Fig. 3.4.1 と Fig. 4.3.3 の比較から推測されるようにおおよそ $K \sim 0.1$ [mm²/s] 上昇する。これはすなわち、ペクレ数を $Pe \sim 10^{-1}$ 程度上昇させることを意味する。ペクレ数の上昇は、高揮発性成分の蒸発が液相内流動よりもより大きな速度で起こることを意味しており、したがって高温霧囲気中では室温霧囲気中よりも液滴の破裂が頻発したと考えられる。

加えて、霧囲気温度が異なることにより、液滴温度も異なり、これが気泡の膨張率を変化させていることもまた、パフイング挙動に影響していると考えられる。ここで、Rayleigh の気泡成長理論によれば、気泡の成長挙動に関しては以下の方程式で表される[105]。

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{p_v - p_0}{\rho_L} - 2 \frac{\sigma R}{\rho_L} \quad (4-5)$$

ただし、 $R = R(t)$ は気泡半径、 p_v は気泡内圧力、 p_0 は気泡外部圧力、 σ は表面張力係数、

ρ_L は液体密度である。この方程式の解として、以下が得られる[105].

気泡内圧力が飽和蒸気圧よりも十分大きい時

$$R \sim At \tag{4-6}$$

気泡内圧力が飽和蒸気圧とほぼ等しい時

$$R \sim Bt^{\frac{1}{2}} \tag{4-7}$$

ただし、 $A = (2h_{fg}\rho_v\Delta T/3\rho_L T_{sat})^{1/2}$ 、 $B = (12\alpha_L/\pi)^{1/2}J_a$ であり、 h_{fg} は蒸発潜熱、 T_{sat} は飽和温度、 $\Delta T = T - T_{sat}$ 、 α_L は液体の温度拡散率、 $J_a = \Delta T c_L \rho_L / h_{fg} \rho_v$ はヤコブ数、 c_L は液体の熱容量である。実際には核生成により気泡が生じた直後は気泡の曲率が大きいいため、気泡内圧力は大きく、式(4-6)に従う「慣性支配モード」となる。一方で、ある程度気泡系が大きくなると、圧力は低下して式(4-7)に従う「拡散支配モード」となり、定圧で気泡が成長する[106]. 式(4-6)および(4-7)はどちらのモードにせよ、 ΔT の増大に伴い気泡成長率が増大することを意味している。したがって高温雰囲気では、室温雰囲気よりも気泡成長率が大きいと考えられる。

以上のことから、高温雰囲気では

1. 液滴内部まで過熱状態に至り、気泡核生成を引き起こしやすくなったこと。
2. 1により、気泡が液滴表面に到達し、液滴破裂を引き起こすまでの時間が長くなったこと
3. 2に加えて、液滴温度が高いために気泡成長率も高いこと

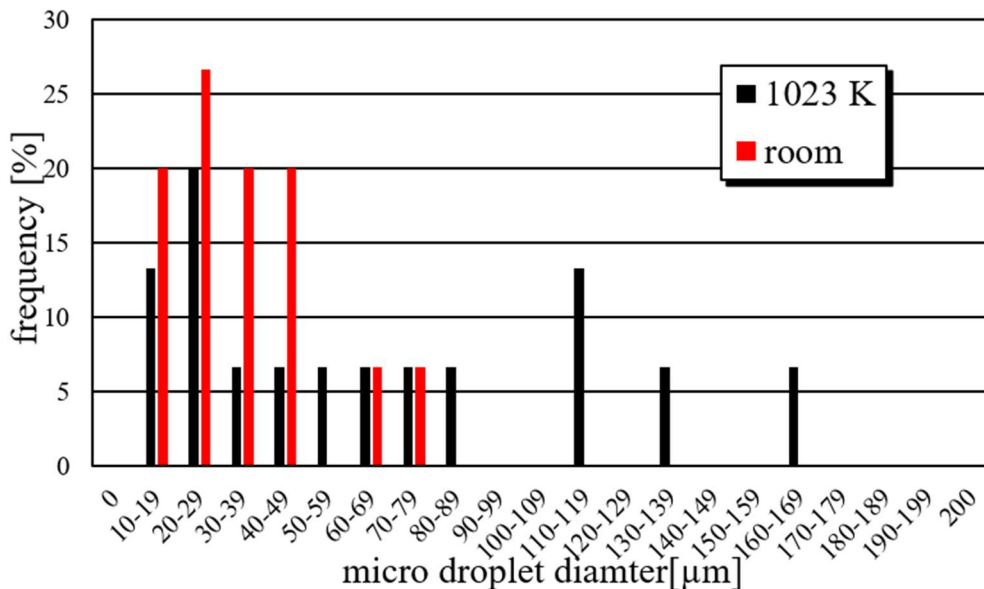


Fig. 4.3.15 Diameter distribution of micro droplets of OME24 at 1023 K and room temperature.

これらが組み合わさって、高温雰囲気でのより大きな規模でのパフィンク挙動、液滴破裂挙動が引き起こされたものと考えられる。そして、これらの挙動の違い根本的な原因は、高温雰囲気中ではよりペクレ数が大きくなることとして説明することが可能である。

最後に、破裂後に噴出する微小液滴の粒径分布に対する雰囲気温度の影響について述べる。Figure 4.3.15 に室温および 1023 K における微小液滴の粒径分布を示す。室温雰囲気では直径 10~50 μm ほどの微小液滴が形成されるのに対し、1023 K ではこれらに加え、100 μm を超える微小液滴の形成が確認される。この差は雰囲気温度による気泡径の差が原因であると考えられる。すなわち、既に述べたように 1023 K では気泡が室温の場合よりも大きいために、液滴径の大きな微小液滴の噴出が観察されたものと考えられる。

4.3.10 OME24 の高温高圧における液滴燃焼挙動

次に OME24 のパフィンク挙動におよぼす雰囲気圧力の影響を明らかにするため、0.5 MPa, 1023 K, CO₂ 60 %で OME24 の単一液滴燃焼実験を実施した。Fig.4.3.16 に 0.5 MPa, 1023 K, CO₂ 60 %雰囲気における OME24 の d^2 および液滴影と火炎の変化の様子を示す。画像は $d_0=0.606$ mm の OME6 を示しており、矢印で示した時刻が各画像の撮影時刻に相当する。雰囲気圧力を高めたことにより、大気圧下 (Fig. 4.3.7) とは異なるいくつかの挙動が観察された。まず、大気圧下に比べると、すすの生成量が多く、火炎輝度も大きかった。これは圧力増大に伴い、反応速度が増大したことが主な原因と考えられる。

すなわち、0.5 MPa ではすす前駆体の生成速度の増大が引き起こされたことにより、0.5MPaの方が大気圧下よりもすす生成量が多くなったものと考えられる。

さらに、0.5 MPa においてもパフィンクは発生するものの、Fig. 4.3.7 と Fig.4.3.16 を比較すると、0.5 MPaの方が燃焼中の液滴径の増減が小さく、パフィンクの規模は小さいことが分かる。実際には、0.5 MPaにおいてパフィンクは、液滴内の気泡の発生・膨張と液滴を伴うようなパフィンクではなく、室温で観察されたような燃料蒸気の噴き出しが断続的に発生する形態のパフィンクが観察された。この圧力によるパフィンク規模の抑制効果は、高圧下において気泡内圧力と雰囲気圧力の差が小さくなったことによるものと考えられる。微小爆発挙動におよぼす圧力の影響については、Wang らの実験によって確かめられている[107]。彼らは圧力の影響について、以下の2つの効果が観察されると報告している。

1. 圧力の増大に伴い、過熱限界に比べて沸点がより大きく増大することにより、微小爆発の発生が促進される効果
2. 圧力の増大に伴い、気泡内外の圧力差が減少することにより、微小爆発の発生が抑制

される効果

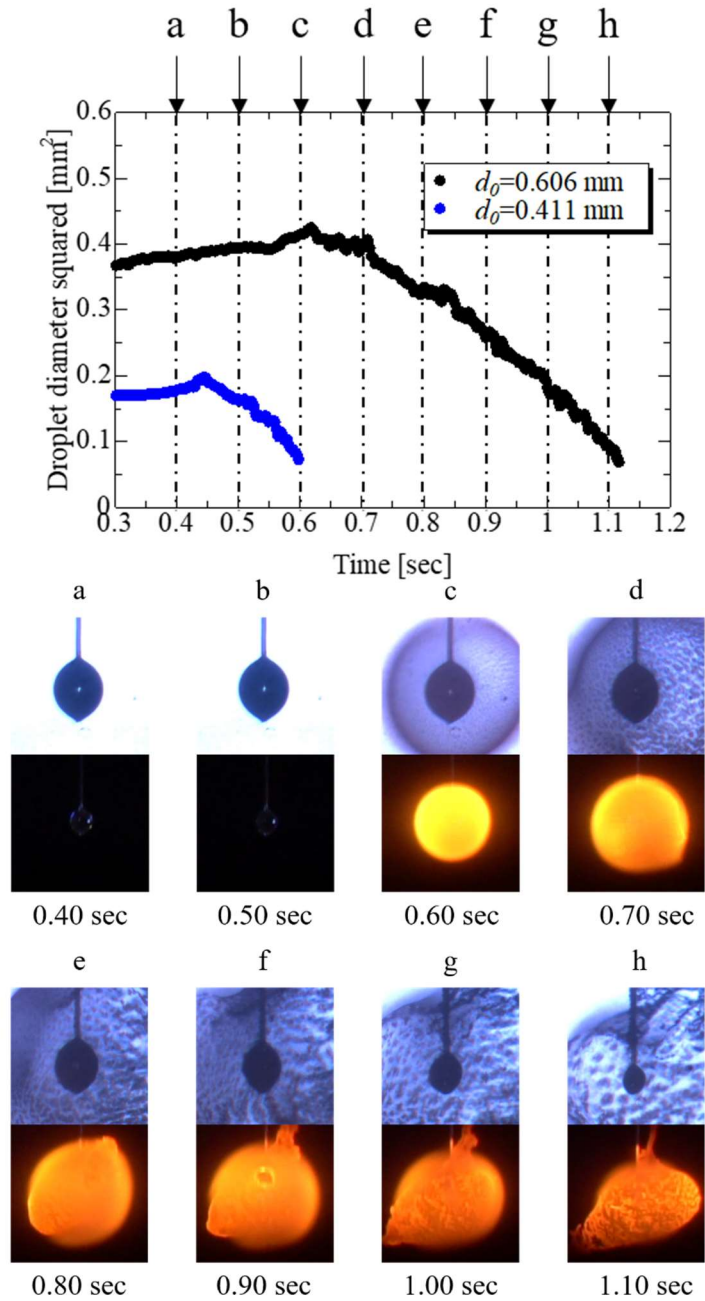


Fig. 4.3.16 Time histories of the droplet diameter squared OME24 at 0.5 MPa, 1023 K, CO₂ 60 %. The upper images are backlit droplet images and lower ones are flame images with $d_0=0.6064$ mm.

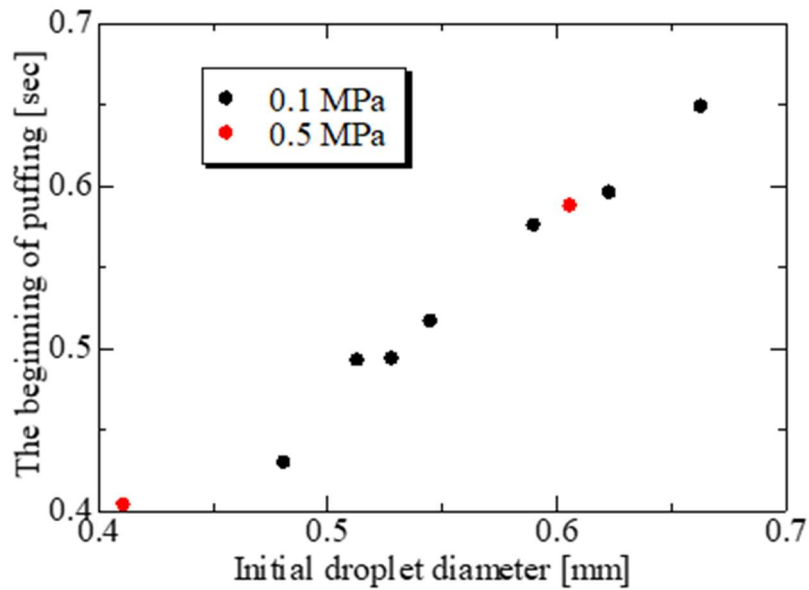


Fig. 4.3.17 The beginning of puffing of OME24 at 0.1 and 0.5 MPa, 1023 K, CO₂ 60 %.

上記で観察された、パフリング規模の低減は2の効果が表示されたものと考えられる。1の効果について、Wangらは、この効果は実験的にはパフリング発生時刻が早まる効果として表れたと報告している。そこで、Fig. 4.3.9に0.5 MPaでのパフリング開始時刻を改めて追加したものをFig. 4.3.17に示す。0.5 MPaでの実験回数が限定されているものの、大気圧でのパフリング時刻に大きな差が見られなかった。この原因は0.5 MPaは臨界圧力に比べて小さいため、沸点・過熱限界ともに大きく変化しなかったことにあると考えられる。ここで、Lawによれば純燃料の過熱限界 T_L は圧力に対して以下のように書ける[61]

$$\left(\frac{T_L}{T_c}\right) \approx 0.889 + 0.0952\left(\frac{P}{P_c}\right) \quad (4-10)$$

ただし、 T_c および P_c はそれぞれ臨界温度および臨界圧力である。Table 2.3.1の酸化生成物のうち、最も標準沸点の低いミリスチン酸メチルについて着目すると、大気圧での過熱限界は666 Kであるのに対し、0.5 MPaでの過熱限界は675 Kである（ミリスチン酸メチルの T_c については原子団寄与法[108]によって算出した。詳細は補遺に記す。）。一方で、沸点は圧力の増大に対して増大するが、その増加傾向は過熱限界に比べて小さい。すなわち、過熱限界と沸点の温度差は0.5 atmの増加に対してせいぜい10 K（ $\approx 675 - 666$ K）程度しか増大しない。したがって、0.5 MPa程度では過熱限界および沸点を大きく変化させず、ゆえに気泡発生時刻に大きな差が見られなかったものと考えられる。

4.4 結論

高温雰囲気中における劣化 FAME の燃焼挙動を調査するため、LME と OME および酸化試験後の LME24、OME6 および OME24 の単一液滴燃焼実験を実施した。LME と OME を比較することによって、飽和度の酸化挙動と燃焼挙動におよぼす影響を、OME6 と OME24 を比較することによって、酸化進行度の影響を調査した。さらに、第3章で実施した室温実験との比較から、雰囲気温度の影響を明らかにした。加えて、高圧下でも実験することによって雰囲気圧力の影響についても調査した。以下の結論を得た。

1. LME は劣化前後において、おおよそ d^2 則に従う準定常的な燃焼挙動を示す。
2. OME は酸化劣化が進行するにつれて、粘度が大きくなることにより、各破裂毎の質量損失が小さくなる。これにより、破裂後の懸垂線に残る液滴燃料の中に高揮発性成分が多く残ることになり、したがってパフイングの頻度が増加する。
3. OME6 と OME24 では気泡発生時刻は大きく変化しなかった。これは酸化生成物間の比熱および密度が互いに近い値を取るためと考えられる。
4. OME24 は高温においては気泡の発生・膨張と液滴の破裂を伴うパフイング挙動を繰り返し示し、室温におけるパフイング挙動（燃料蒸気・微小液滴の噴き出しが断続的に持続する）とは異なる。これは火炎温度と液滴内部温度の違いによるものと考えられる。
5. 雰囲気圧力の増大に伴い、気泡内と雰囲気の圧力差が小さくなることによって、パフイングの発生規模が小さくなる。ただし、0.5 MPa 程度では沸点および過熱限界温度は大きく変化しないため、気泡発生時刻も大きく変化しない。

5. 結言

FAME の酸化劣化による燃料性状の変化とそれがおよぼす燃焼挙動への影響を明らかにすることを目的として、FAME の酸化加速実験および単一液滴燃焼実験を実施した。液滴燃焼実験を微小重力環境下において、様々な雰囲気中で実施することにより、劣化 FAME のパフィン挙動におよぼす雰囲気の影響についての多くの知見を得た。以下に得られた主な知見をまとめる。

- 酸化試験により OME は分解し、燃料内に様々な酸化生成物が生じる。その結果、燃料の色の変化や動粘度の増大が引き起こされる。一方で、LME は酸化劣化による燃料性状の変化は特に見られなかった。これは、OME が炭素二重結合を 1 つ有する不飽和 FAME であるのに対し、LME は不飽和 FAME であるため、酸化安定性が大きいためと考えられる。
- 0.1 MPa, 1023 K, CO₂ 60 % 雰囲気中において、LME および LME24 はほぼ d^2 則に従った準定常的な燃焼挙動を示す。このことは同時に、LME はほとんど酸化劣化が進行せず、ゆえに酸化試験前後で燃焼挙動がほとんど変化しないことを示唆している。
- 0.1 MPa, 1023 K, CO₂ 60 % 雰囲気中および 0.1 MPa, 室温, CO₂ 60 % 雰囲気中において、OME はパフィン等を発生せず、ほぼ準定常的な液滴燃焼挙動を示した。しかし、瞬間燃焼速度は 1023 K ではほぼ一定の値を示したのに対し、室温では徐々に増加する傾向を示した。これは、室温中では液滴の加熱と放射損失の影響によって瞬間燃焼速度が増大するが、この効果が高温雰囲気中では抑制されたためと考えられる。
- 劣化 OME (OME6 と OME24) は室温中においても高温中 (1023 K) においてもパフィンを示す。これは酸化生成物間の揮発性差が大きいため、液滴加熱または燃焼段階においてミリスチン酸メチルを始めとする高揮発性酸化物が過熱状態に達するためと考えられる。
- 酸化劣化の進行に伴い、OME のパフィンごとに離脱する液体の質量損失は小さくなる。これは酸化劣化度に伴って動粘度が増大するためと考えられる。また、質量損

失が小さくなることにより、液滴寿命が増大する一方で、液滴破裂の度に液滴破裂後も燃料内に残存する高揮発性酸化物の含有量が大きくなるので、パフイングの発生頻度が増加する。

- 室温中において OME24 のパフイングは燃料蒸気や微小液滴の噴き出しを伴う形態であるのに対し、高温中においては液滴内での気泡の核生成・膨張および液滴の破裂が繰り返されるようなパフイングが観察される。この雰囲気によるパフイング挙動の違いは、高温中では火炎温度が高いため、液滴内部への物質輸送に比べて熱輸送が発達し、ペクレ数が増大したためと考えられる。
- 0.5 MPa, 1023 K, CO₂ 60 %雰囲気ではパフイングの規模が 0.1 MPa の場合に比べて小さくなる。これは、気泡内と雰囲気の圧力差が小さくなったためと考えられる。一方で、気泡発生時刻に対する圧力の効果はほとんど見られなかった。これは 0.5 MPa は臨界圧力に比べて小さいため、0.5 MPa においても沸点および過熱限界がほとんど変化しなかったためと考えられる。

本研究により、FAME の酸化劣化による燃焼挙動に対する影響が明らかにされた。本研究の結果を実用ディーゼルエンジンに適用させて考察すれば、FAME は酸化劣化することにより、粘度が増大して微粒化が妨げられる一方で、パフイングの発生により微粒化が促進されるかもしれないという、相反的な効果を示す可能性を示唆している。しかしながら、実エンジンの運転条件であるような高圧下においては、本研究が示すように、パフイングが抑制される。さらに、インジェクタが形成する噴霧の噴霧径が数 μ オーダーであることもパフイングを抑制する可能性があることが予測される。実エンジンにおける劣化 BDF および劣化 FAME の噴霧燃焼挙動については今後の研究課題としたい。

補遺

OME の酸化生成物の 1 つとして生成される 9,10-エポキシオクタデカン酸メチルについては、比熱や密度などの実験値が乏しく、その物性値を報告した文献が限定されている。しかしながら、劣化 OME 内では酸化生成物として多く含まれているため、その物性を知るとは、劣化 OME の燃料特性を考察する上でも重要であると考えられる。加えて、酸化生成物として生じる多くの FAME の物性 (特に比熱) についても計測データが限定されている。そこで、本研究では 9,10-エポキシオクタデカン酸メチルを始めとする酸化生成物の密度および比熱について、「物性推算法」によってそれらの値を評価した。ただし、大抵の物性値推算には少なくとも構造式と沸点に関する情報が必要であるため、粘度あるいは標準沸点そのものをこの手法で予測することはできなかった。本章では構造式のみで推算可能な 9,10-エポキシオクタデカン酸メチルの密度と比熱のみを推算している。

「物性推算法」は、各物質の物性値を化学構造や沸点等を基に算出することを試みる学問分野である。近年の化学工業の発達に伴い、既知物質のみならず未知物質についてもその物性を予測する必要性が求められている。また、たとえ既知物質であっても、超臨界圧などより広範な環境における物性値を評価することも重要となっている。そこで、その物質に対する限られた情報 (主に構造式と沸点) から、目的とする物質の、目的とする条件下での物性値を予測する手法として「物性推算法」が研究されてきた。本章では、物性推算法の参考書として広く参照されている「The Properties of Gas and Liquids (Reid, 1958)」[109]と「物性推算法 (大江, 1989)」[110]を基に述べている。

大江によれば物性推算法は以下の 3 つに分類される[104]。

1. 物理化学の理論に立脚した推算法
2. 分子構造の加算性に立脚した推算法
3. 対応状態原理による推算法

1 の推算法は基本的には理論に基づくものの、純粹に理論式による立法は少なく、経験的な項を少なからず含んでいる半経験的な手法である。2 は近年に発達している手法であり、分子構造を構成するグループに分割し、そこから未知の物性値を推算する手法である。有機化合物に対して有効であると言われている。3 は古くから研究されている最も普遍的な手法である。各推算法について、上記の 3 つに分類・整理した表を Table 6.1 に示す。9,10-エポキシオクタデカン酸メチルについては、分子構造以外は全て未知なので、2 の手法に従って各物性値を算出した。

1. 酸化生成物の比熱の算出

有機化合物の純粋液体の比熱は、分子の構造に基づく加算性を利用して推算できる。推算法としては Chueh・Swanson の方法や Missenard の方法がある。Missenard の方法は 298～373 K まで様々な温度での比熱を算出可能であるが、二重結合を有する化合物に対しては適用できない。そのため、適用可能温度は 293 K に限定されるが Chueh・Swanson[111]の方法を用いることとした。Chueh・Swanson の方法で用いられる、各原子団の寄与値を Table 6.2 に示す。目標物質に二重結合や三重結合が含まれている場合は、これらの寄与値の総計に 4.5 を加えなければならない。

まず、Chueh・Swanson の方法が FAME に対しても有効であることを確認するため、実験値が求められているミリスチン酸メチルに対してこの方法を適用すると、

$$\begin{aligned} C_p &= (CH_3 -) + (-CH_2 -) \times 12 + (-COO -) + (CH_3 -) = 8.8 + 12 \times 7.26 + 14.5 + 8.8 \\ &= 119.22 \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right] \end{aligned}$$

Fuchs らによればミリスチン酸メチルの 298.15 K における比熱は 119.47 [cal/mol·K]であり [112]、誤差は 0.2%程度なので、おおよそ良い精度で求めることができていることが分かる。この手法によって求めた比熱を Table 4.3.1 に示した。例えば 9,10-エポキシオクタデカン酸メチルの比熱は

$$\begin{aligned} C_p &= (CH_3 -) \times 2 + (-COO -) + (-CH_2 -) \times 14 + (-CH) \times 2 + (-O -) \\ &= 8.8 \times 2 + 14.5 + 7.26 \times 14 + 4.4 \times 2 + 8.4 = 150.94 \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right] \end{aligned}$$

2. 9,10-エポキシオクタデカン酸メチルの密度の算出

密度に対しても加算性に基づいた推算法が適用できる。これは、密度が単位体積当たりの質量であり、物質の質量はそれを構成する分子容（液体 1 mol 当たりの体積）および分子数と密接にかかわっていることから、予測される結果である。加算性に立脚する密度推算法はシュレーダの加算因子とそれを修正したレバスの加算因子[98]があり、本研究ではレバスの加算因子を用いる。レバスの加算因子により、標準沸点における分子容が推算される。Table 6.3 にレバスの式で用いられる分子用の加算因子を示す。これに基づいてミリスチン酸メチルの密度を算出すると、

$$\begin{aligned}
V_c &= (CH_3) + (CH_2) \times 12 + (COO) + (CH_3) \\
&= (14.8 + 3 \times 3.7) + (14.8 + 2 \times 3.7) \times 12 + (14.8 + 2 \times 9.1) \\
&\quad + (14.8 + 3 \times 3.7) = 351.2 \left[\frac{cm^3}{mol} \right] = 1.45 \left[\frac{cm^3}{g} \right] \rightarrow \rho = 689 \left[\frac{kg}{m^3} \right]
\end{aligned}$$

ミリスチン酸メチルの標準沸点における密度は調べられていないため、本手法が FAME に対しても適用可能であるか直接確かめることはできないが、Pratas らはミリスチン酸メチルは室温前後での密度を実験的に計測しており、彼らのデータをプロットしたものを Fig. 6.1 に示す。標準沸点 (541 K) における密度が、Pratas のデータのおおよそ補間曲線上にあることから FAME の密度推算手法として、レバスの式は有効であることが示された。こうして求められる 9,10-エポキシオクタデカン酸メチルの密度は

$$\begin{aligned}
V_c &= (CH_3 -) + (-CH_2 -) \times 7 + (CH - O - CH) + (-CH_2 -) \times 7 + (-COO -) + (CH_3 -) \\
&= (14.8 + 3 \times 3.7) + (14.8 + 2 \times 3.7) \times 7 + (2 \times 14.8 + 2 \times 3.7 + 7.4) \\
&\quad + (14.8 + 2 \times 3.7) \times 7 + (14.8 + 2 \times 9.1) + (14.8 + 3 \times 3.7) = 441.7 \left[\frac{cm^3}{mol} \right] \\
&= 1.41 \left[\frac{cm^3}{g} \right] \rightarrow \rho = 707 \left[\frac{kg}{m^3} \right]
\end{aligned}$$

3. ミリスチン酸メチルの臨界温度の算出

大気圧から 0.5 MPa に圧力を変化させた場合に、OME24 のパフリング開始時刻が変化し

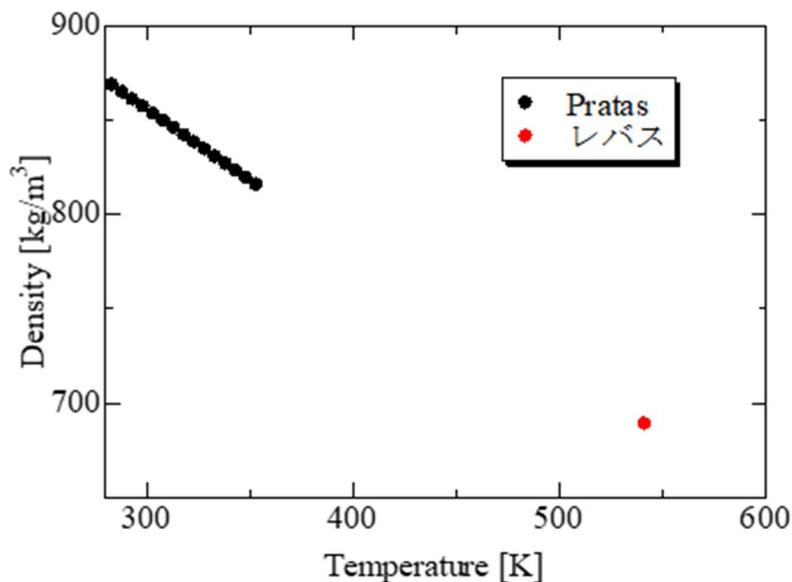


Fig. 6.1 Densities of methyl myristate at various temperature [83][99].

なかった原因を考察するために、OME24 中の（検出された）酸化生成物の中で最も高揮発性成分であるミリスチン酸メチルの過熱限界および沸点が 0.5 MPa でどう変化するかを算出することを試みる。過熱限界は式 (4-10) で示したように、臨界圧力および臨界温度を必要とするため、分子構造による臨界定数の算出を試みる。算出方法としてはライダーセンの方法やクリンセヴィスツ・ライドの方法[113]があるが、後者の方が前者よりも精度高く予測できるので、後者を本研究では用いる。推算式は以下で示される。

$$T_c = 45.40 - 0.77 \times M + 1.55 \times T_b + \sum \Delta_T \quad (6-1)$$

$$P_c = \frac{M}{(0.335 + 0.010 \times M + \sum \Delta_p)^2} \quad (6-2)$$

$$V_c = 25.2 + 2.80 \times M + \quad (6-3)$$

ただし、 Δ_T および Δ_p はそれぞれ Table 6.4 の加算値であり、 T_b は標準沸点である。 T_c の算出には標準沸点の値が必要であるが、これは Graboski らの実験値[114] ($b.p. = 568 K$) を使用した。その結果ミリスチン酸メチルの臨界圧力および臨界温度は

$$\begin{aligned} T_c &= 45.40 - 0.77 \times 242.4 + 1.55 \times 568 + ((CH_3 -) \times 2 + (-CH_2 -) \times 12 + (-COO-)) \\ &= 45.40 - 0.77 \times 242.4 + 1.55 \times 568 + (-2.433 \times 2 + 12 \times 0.353 + 8.89) \\ &= 747.4 [K] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_c &= \frac{242.4}{(0.335 + 0.010 \times 242.4 + ((CH_3 -) \times 2 + (-CH_2 -) \times 12 + (-COO-))^2} \\ &= \frac{242.4}{(0.335 + 0.010 \times 242.4 + (0.260 \times 2 - 12 \times 0.015 - 0.277))^2} = 30.4 [bar] \\ &= 3.04 [MPa] \end{aligned}$$

と計算される。

Table 6.1 Categories of the prediction methods for thermophysical properties [111].

	理論式による推算法	分子構造の傘性 による推算法	対応状態原理に よる推算法
臨界定数	N/A	ライダーセン・ ベテレの方法	N/A
密度 (気体)	理想気体・実在気体 の状態方程式	N/A	リー・ケスラー の方法
密度 (液体)	N/A	シュレーダ・レ バスの方法	グン・ヤマダ, イエン・ウッ ド, チュエ・ブ ラウズニッツの 方法
比熱 (気体)	気体分子運動論 (理 想気体に対して) 状態方程式 (実在気 体に対して)	シン・デュラ ン・ラマロ, リ ハニ・ドライソ ワミの方法	リー・ケスラー の方法
比熱 (液体)	N/A	チュエ・スワン ソン, ミゼナー ドの方法	ロウリンソン・ ボンディの方法
粘度 (気体)	気体分子運動論, エ ンスコーク式	ライヘンベルグ の方法	ソドズの方法
粘度 (液体)	N/A	オリック・アー バー, トマス, モリスの方法	レスツォウ・ス ティールの式
拡散係数 (気体)	ボルツマン式の解 チャップマン・エン スコグの式	N/A	ドーソン・クォ リ・コバヤシ式
拡散係数 (液体)	ウィルケ・チャン式	N/A	N/A
熱伝導度 (気体)	気体分子運動論 (オ イケン式), 次元解 析 (ミシク・ソドス 式)	ロイ・ソドス式	スティール・ソ ドス式
熱伝導度 (液体)	佐藤の式, ミゼナー ド式	N/A	N/A

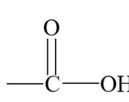
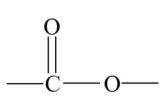
Table 6.2 Contributions of atomic groups for estimating the constant pressure specific heat of the liquids [cal/mol/K][112].

Atomic group	value
パラフィン系炭化水素	
—CH ₃	8.80
—CH ₂ —	7.26
$\begin{array}{c} \\ \text{—CH—} \end{array}$	5.00
$\begin{array}{c} \\ \text{—C—} \\ \end{array}$	1.76
酸素化合物	
—O—	8.4
$\begin{array}{c} > \\ \text{—C=O} \end{array}$	12.66
$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	12.66
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—OH} \end{array}$	19.1
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—O—} \end{array}$	14.5
環状化合物	
$\begin{array}{c} \\ \text{—C—H} \end{array}$	4.4
$\begin{array}{c} \\ \text{—C=} \end{array}$	2.9
$\begin{array}{c} \\ \text{—C—} \\ \end{array}$	2.9
—CH=	5.3
—CH ₂ —	6.2

Table 6.3 Contributions of atoms for estimating the molecular volumes of the liquids [cm³/mol][99].

Atom	contributions [cm ³ /mol]
C	14.8
H	3.7
O (下記以外)	7.4
O (メチルエステル, メチルエーテル)	9.1
O (エチルエステル, エチルエーテル)	9.9
O (プロピル以上のエステル)	11.0
O (プロピル以上のエーテル)	11.0
酸	12.0
S, P, N に結合している場合	8.3

Table 6.4 Contributions of atoms for estimating the critical pressure, temperature and volume of the liquids [cm³/mol][114].

Structure	Δ_T	Δ_p
—CH ₃	-2.433	0.260
—CH ₂ —	0.353	-0.015
	-25.085	-0.251
	8.890	-0.277
—O—	5.389	-0.143
—O— (環状)	7.127	-0.116

謝辞

本研究を行うにあたり，御指導頂いた東京大学工学部航空宇宙工学科津江光洋教授，中谷辰爾准教授に深く感謝申し上げます。また，本論文の審査にあたり，御指導受け賜りました東京大学大学院工学系研究科航空宇宙工学専攻嶋田徹教授，東京大学工学部航空宇宙工学科姫野武洋准教授，日本大学生産工学部環境安全工学科今村宰准教授に感謝申し上げます。また，実験および装置の製作等に協力して頂いた当研究室の内海正文技官，奥抜竹雄技官，工学部マテリアル工学科の杉田洋一技官，航空宇宙工学科の岩田悌次技官に厚く御礼申し上げます。

また，博士課程での研究にあたり，Center of Applied Space Technology and Microgravity (ZARM)の Christian Eigenbrod 氏， Florian Meyer 氏， University of Washington の Prof. James C. Hermanson 氏， Leibniz Institute of Photonic Technology の Dr. Wolfgang Paa,氏， Volker Wagner 氏にも多くのご指導・ご協力頂きました。深く感謝申し上げます。また，津江・中谷研究室学生の皆様には多大な御支援頂いたことに深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] IEA, 2010, *World Energy Outlook 2010*, IEA.
- [2] ASTM, 2008, “Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels. In: Annual Book of ASTM Standards.”
- [3] ASTM, 2008, “Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels.”
- [4] Waynick, J. A., 2005, *Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products*.
- [5] Bhale, P. V., Deshpande, N. V., and Thombre, S. B., 2009, “Improving the Low Temperature Properties of Biodiesel Fuel,” *Renew. Energy*, **34**(3), pp. 794–800.
- [6] Dunn, R. O., 2008, “Antioxidants for Improving Storage Stability of Biodiesel,” *Bioprod. Biorefining Innov. a Sustain. Econ.*, **2**(4), pp. 304-318.
- [7] Schleicher, T., Werkmeister, R., Russ, W., and Meyer-Pittroff, R., 2009, “Microbiological Stability of Biodiesel-Diesel-Mixtures,” *Bioresour. Technol.*, **100**(2), pp. 724–730.
- [8] Pullen, J., and Saeed, K., 2012, “An Overview of Biodiesel Oxidation Stability,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **16**(8), pp. 5924–5950.
- [9] Frankel, E., 2005, *Lipid Oxidation. 2nd Ed.*, The Oily Press, PJ Barnes & Associates.
- [10] Knothe, G., 2007, “Some Aspects of Biodiesel Oxidative Stability,” *Fuel Process. Technol.*, **88**(7), pp. 669–677.
- [11] Flitsch, S., Neu, P. M., Schober, S., Kienzl, N., Ullmann, J., and Mittelbach, M., 2014, “Quantitation of Aging Products Formed in Biodiesel during the Rancimat Accelerated Oxidation Test,” *Energy and Fuels*, **28**(9), pp. 5849–5856.
- [12] Pullen, J., and Saeed, K., 2014, “Factors Affecting Biodiesel Engine Performance and Exhaust Emissions - Part II: Experimental Study,” *Energy*, **72**, pp. 1–16.
- [13] Monyem, A., and H. Van Gerpen, J., 2001, “The Effect of Biodiesel Oxidation on Engine Performance and Emissions,” *Biomass and Bioenergy*, **20**(4), pp. 317–325.
- [14] Yamane, K., Kawasaki, K., Sone, K., Hara, T., and Prakoso, T., 2007, “Oxidation Stability of Biodiesel and Its Effects on Diesel Combustion and Emission Characteristics,” *Int. J. Engine Res.*, **8**(3), pp. 307–319.
- [15] Law, C. K., 2010, *Combustion Physics*.
- [16] Beér, János Miklós, and N. A. C., 1972, *Combustion Aerodynamics*, Applied Science, New York.
- [17] Masato, M., 2008, “燃料液滴の燃焼,” *日本燃焼学会誌*, **50**(153), pp. 196–205.
- [18] Spalding, D. B., 1953, “The Combustion of Liquid Fuels,” *Symp. Combust.*, **4**(1), pp. 847–864.
- [19] Godsave, G. A. E., 1953, “Studies of the Combustion of Drops in a Fuel Spray-the Burning of

- Single Drops of Fuel,” *Symp. Combust.*, **4**(1), pp. 818–830.
- [20] Law, C. K., 1982, “Recent Advances in Droplet Vaporization and Combustion,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, **8**(3), pp. 171–201.
- [21] Sirignano, W. A., 1983, “Fuel Droplet Vaporization and Spray Combustion Theory,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, **9**(4), pp. 291–322.
- [22] S.Kumagai, 1956, “Combustion of Fuel Droplets in a Falling Chamber with Special Reference to the Effect of Natural Convection,” *Jet Propuls.*, **26**(9), pp. 786–790.
- [23] S.Kumagai, T.SAKAI, and S.OKAJIMA, 1971, “Combustion of Free Fuel Droplets in a Freely Falling Chamber,” *Int. Symp. Combust. Abstr. Work. Posters*, **13**(1), pp. 779–875.
- [24] Farouk, T., and Dryer, F. L., 2011, “Microgravity Droplet Combustion: Effect of Tethering Fiber on Burning Rate and Flame Structure,” *Combust. Theory Model.*, **15**(4), pp. 487–515.
- [25] Dietrich, D. L., Haggard, J. B., Dryer, F. L., Nayagam, V., Shaw, B. D., and Williams, F. A., 1996, “Droplet Combustion Experiments in Spacelab,” *Symp. Combust.*, **26**(1), pp. 1201–1207.
- [26] Gokalp, I., Chauveau, C., Richard, J. R., Kramer, M., and Leuckel, W., 1989, “Observations on the Low Temperature Vaporization and Envelope or Wake Flame Burning of N-Heptane Droplets at Reduced Gravity during Parabolic Flights,” *Symp. Combust.*, **22**(1), pp. 2027–2035.
- [27] Okajima, S., and Kumagai, S., 1975, “FURTHER INVESTIGATIONS OF COMBUSTION OF FREE DROPLETS,” *Symp. Combust.*, **15**(1), pp. 401–407.
- [28] Law, C. K., Chung, S. H., and Srinivasan, N., 1980, “Gas-Phase Quasi-Steadiness and Fuel Vapor Accumulation Effects in Droplet Burning,” *Combust. Flame*, **38**(C), pp. 173–198.
- [29] Sirignano, W. A., and Law, C. K., 1977, “Unsteady Droplet Combustion and Droplet Heating-II: Conduction Limit,” *Combust. Flame*, **28**, pp. 175–186.
- [30] Law, C. K., 1975, “Asymptotic Theory for Ignition and Extinction in Droplet Burning,” *Combust. Flame*, **24**(C), pp. 89–98.
- [31] G.L., H., V.E., D., and A.F., M., 1975, “Droplet Evaporation: Effects of Transient and Variable Properties Evaporation of a Droplet Effects of the Transitional Period and Variable Properties,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, **18**, pp. 1003–1008.
- [32] Matalon, M., and Law, C. K., 1983, “Gas-Phase Transient Diffusion in Droplet Vaporization and Combustion,” *Combust. Flame*, **50**(C), pp. 219–229.
- [33] Williams, F. A., 2018, *Combustion Theory: The Fundamental Theory of Chemically Reacting Flow Systems, Second Edition*.
- [34] Choi, M. Y., Frederick L., D., and Haggard, J. B., 1990, “Observations on a Slow Burning Regime for Hydrocarbon Droplets: N-Heptane/Air Results,” *Symp. Combust.*, **23**(1), pp. 1597–1604.
- [35] Jackson, G. S., Avedisian, C. T., and Yang, J. C., 1992, “Observations of Soot during Droplet Combustion at Low Gravity: Heptane and Heptane/Monochloroalkane Mixtures,” *Int. J. Heat*

- Mass Transf., **35**(8), pp. 2017–2033.
- [36] Shaw, B. D., Dryer, F. L., Williams, F. A., and Haggard, J. B., 1988, “Sooting and Disruption in Spherically Symmetrical Combustion of Decane Droplets in Air,” *Acta Astronaut.*, **17**(11–12), pp. 1195–1202.
- [37] Jackson, G. S., and Avedisian, C. T., 1994, “The Effect of Initial Diameter in Spherically Symmetric Droplet Combustion of Sooting Fuels,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **446**(1927), pp. 255–276.
- [38] Mikami, M., Niwa, M., Kato, H., Sato, J., and Kono, M., 1994, “Clarification of the Flame Structure of Droplet Burning Based on Temperature Measurement in Microgravity,” *Symp. Combust.*, **25**(1), pp. 439–446.
- [39] Choi, M. Y., and Kyeong-Okk, L., 1996, “Investigation of Sooting in Microgravity Droplet Combustion,” *Symp. Combust.*, **26**(1), pp. 1243–1249.
- [40] Manzello, S. L., Choi, M. U., Kazakov, A., Dryer, F. L., Dobashi, R., Hirano, T., 2000, “Multicomponent Droplet Combustion with Rapid Internal Mixing,” *Proc. Combust. Inst.*, **28**(1), pp. 1079–1086.
- [41] Saitoh, T., Koji, Y., and Raymond, V., 1993, “Effect of Thermal Radiation on Transient Combustion of a Fuel Droplet,” *J. Thermophys. heat Transf.*, **7**(1), pp. 94–100.
- [42] Chang, K. C., and Shier, J. S., 1995, “Theoretical Investigation of Transient Droplet Combustion by Considering Flame Radiation,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, **38**(14), pp. 2611–2621.
- [43] Baek, S. W., Park, J. H., and Choi, C. E., 1999, “Investigation of Droplet Combustion with Nongray Gas Radiation Effects,” *Combust. Sci. Technol.*, **142**(1), pp. 55–79.
- [44] Jackson, G. S., and Avedisian, C. T., 1996, “Modeling of Spherically Symmetric Droplet Flames Including Complex Chemistry: Effect of Water Addition on n-Heptane Droplet Combustion,” *Combust. Sci. Technol.*, **115**(1–3), pp. 125–149.
- [45] Alessndro Stagni, Alberto Cuoci, Alesso Frassoldati, Eliseo Ranzi, T. F., 2018, “Numerical Investigation of Soot Formation from Microgravity Droplet Combustion Using Heterogeneous Chemistry,” *Combust. Flame*, **189**(1), pp. 393–406.
- [46] Cho, S. Y., Choi, M. Y., and Dryer, F. L., 1991, “Extinction of a Free Methanol Droplet in Microgravity,” *Symp. Combust.*, **23**(1), pp. 1611–1617.
- [47] Choi, M. Y., Dryer, F. L., Haggard, J. B., and Brace, M. H., 1989, “Third International Colloquium on Drops and Bubbles,” *AIP Conf. Proc.*, A.I. of P.N. York, ed., p. 197.
- [48] Gulati, A., and Ramani, M., 1992, “Lee, A., and Chung King Law. "An Experimental Investigation on the Vaporization and Combustion of Methanol and Ethanol Droplets,” *Combust. Sci. Technol.*, **86**(1), pp. 153–176.
- [49] Marchese, A. J., and Dryer, F. L., 1996, “The Effect of Liquid Mass Transport on the Combustion and Extinction of Bicomponent Droplets of Methanol and Water,” *Combust. Flame*, **105**(1–2), pp.

- 104–122.
- [50] Dietrich, D. L., Nayagam, V., Hicks, M. C., Ferkul, P. V., Dryer, F. L., Farouk, T., Shaw, B. D., Suh, H. K., Choi, M. Y., Liu, Y. C., Avedisian, C. T., and Williams, F. A., 2014, “Droplet Combustion Experiments Aboard the International Space Station,” *Microgravity Sci. Technol.*, **26**(2), pp. 65–76.
- [51] Forman, W., Frederick L., D., Mun, C., Benjamin, S., Vedha, N., Michael, H., Daniel, D., Mark, H., and ZIN Technologies, I., “FLEX Quad Chart” [Online]. Available: https://www1.grc.nasa.gov/wp-content/uploads/FLEX_Quad.pdf.
- [52] Nayagam, V., Haggard, J. B., Colantonio, R. O., Marchese, A. J., Dryer, F. L., Zhang, B. L., and Williams, F. A., 1998, “Microgravity N-Heptane Droplet Combustion in Oxygen-Helium Mixtures at Atmospheric Pressure,” *AIAA J.*, **36**(8), pp. 1369–1378.
- [53] Marchese, A. J., Dryer, F. L., and Nayagam, V., 1999, “Numerical Modeling of Isolated N-Alkane Droplet Flames: Initial Comparisons with Ground and Space-Based Microgravity Experiments,” *Combust. Flame*, **116**(3), pp. 432–459.
- [54] Nayagam, V., Dietrich, D. L., Ferkul, P. V., Hicks, M. C., and Williams, F. A., 2012, “Can Cool Flames Support Quasi-Steady Alkane Droplet Burning?,” *Combust. Flame*, **159**(12), pp. 3583–3588.
- [55] Dzik, J., Nayagam, V., and Williams, F. A., 2010, “Ignition and Combustion of N-Heptane Droplets in Carbon Dioxide Enriched Environments,” *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, **37**(3), pp. 221–225.
- [56] Farouk, T. I., Hicks, M. C., and Dryer, F. L., 2015, “Multistage Oscillatory ‘Cool Flame’ Behavior for Isolated Alkane Droplet Combustion in Elevated Pressure Microgravity Condition,” *Proc. Combust. Inst.*, **35**(2), pp. 1701–1708.
- [57] Liu, Y. C., Xu, Y., Hicks, M. C., and Avedisian, C. T., 2016, “Comprehensive Study of Initial Diameter Effects and Other Observations on Convection-Free Droplet Combustion in the Standard Atmosphere for n-Heptane, n-Octane, and n-Decane,” *Combust. Flame*, **171**, pp. 27–41.
- [58] Marchese, A. J., and Dryer, F. L., 1997, “The Effect of Non-Luminous Thermal Radiation in Microgravity Droplet Combustion,” *Combust. Sci. Technol.*, **124**(1–6), pp. 371–402.
- [59] Kazakov, A., Conley, J., and Dryer, F. L., 2003, “Detailed Modeling of an Isolated, Ethanol Droplet Combustion under Microgravity Conditions,” *Combust. Flame*, **134**(4), pp. 301–314.
- [60] Law, C. K., 1976, “Multicomponent Droplet Combustion with Rapid Internal Mixing,” *Combust. Flame*, **26**, pp. 219–233.
- [61] Law, C. K., 1978, “Internal Boiling and Superheating in Vaporizing Multicomponent Droplets,” *AIChE J.*, **24**(4), pp. 626–632.
- [62] Makino, A., and Law, C. K., 1988, “On the Controlling Parameter in the Gasification Behavior of Multicomponent Droplets,” *Combust. Flame*, **73**, pp. 331–336.

- [63] Wang, C. H., Liu, X. Q., and Law, C. K., 1984, "Combustion and Microexplosion of Freely Falling Multicomponent Droplets," *Combust. Flame*, **56**(2), pp. 175–197.
- [64] Blander, M., and Katz, J. L., 1975, "Bubble Nucleation in Liquids," *AIChE J.*, **21**(5), pp. 833–848.
- [65] Mikami, M., Yagi, T., Kojima, N., 1998, "Occurrence Probability of Microexplosion in Droplet Combustion of Miscible Binary Fuels," *Symp. Combust. Combust. Inst.*, **27**(2), pp. 1933–1941.
- [66] Tsue, M., Kadota, T., Segawa, D., and Yamasaki, H., 1996, "Statistical Analysis of Onset of Microexplosion for an Emulsion Droplet," *Symp. Combust.*, **26**(1), pp. 1629–1635.
- [67] Hashimoto, N., Nomura, H., Suzuki, M., Matsumoto, T., Nishida, H., and Ozawa, Y., 2015, "Evaporation Characteristics of a Palm Methyl Ester Droplet at High Ambient Temperatures," *Fuel*, **143**, pp. 202–210.
- [68] Hoxie, A., Schoo, R., and Braden, J., 2014, "Microexplosive Combustion Behavior of Blended Soybean Oil and Butanol Droplets," *Fuel*, **120**, pp. 22–29.
- [69] Li, T. X., Zhu, D. L., Akafuah, N. K., Saito, K., and Law, C. K., 2011, "Synthesis, Droplet Combustion, and Sooting Characteristics of Biodiesel Produced from Waste Vegetable Oils," *Proc. Combust. Inst.*, **33**(2), pp. 2039–2046.
- [70] Pan, K. L., Li, J. W., Chen, C. P., and Wang, C. H., 2009, "On Droplet Combustion of Biodiesel Fuel Mixed with Diesel/Alkanes in Microgravity Condition," *Combust. Flame*, **156**(10), pp. 1926–1936.
- [71] Pan, K. L., and Chiu, M. C., 2013, "Droplet Combustion of Blended Fuels with Alcohol and Biodiesel/Diesel in Microgravity Condition," *Fuel*, **113**, pp. 757–765.
- [72] Botero, M. L., Huang, Y., Zhu, D. L., Molina, A., and Law, C. K., 2012, "Synergistic Combustion of Droplets of Ethanol, Diesel and Biodiesel Mixtures," *Fuel*, **94**, pp. 342–347.
- [73] Marchese, A. J., Vaughn, T. L., Kroenlein, K., and Dryer, F. L., 2011, "Ignition Delay of Fatty Acid Methyl Ester Fuel Droplets: Microgravity Experiments and Detailed Numerical Modeling," *Proc. Combust. Inst.*, **33**(2), pp. 2021–2030.
- [74] Farouk, T. I., Liu, Y. C., Savas, A. J., Avedisian, C. T., and Dryer, F. L., 2013, "Sub-Millimeter Sized Methyl Butanoate Droplet Combustion: Microgravity Experiments and Detailed Numerical Modeling," *Proc. Combust. Inst.*, **34**(1), pp. 1609–1616.
- [75] Liu, Y. C., Farouk, T., Savas, A. J., Dryer, F. L., and Thomas Avedisian, C., 2013, "On the Spherically Symmetrical Combustion of Methyl Decanoate Droplets and Comparisons with Detailed Numerical Modeling," *Combust. Flame*, **160**(3), pp. 641–655.
- [76] Pullen, J., and Saeed, K., 2014, "Factors Affecting Biodiesel Engine Performance and Exhaust Emissions - Part I: Review," *Energy*, **72**, pp. 1–16.
- [77] Barabas, I., and Todoru, I.-A., 2011, *Biodiesel Quality, Standards and Properties*, IntechOpen, Rijeka, Croatia.

- [78] Moser, B. R., 2009, "Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **86**(7), pp. 699–706.
- [79] Yuan, W., Hansen, A. C., and Zhang, Q., 2005, "Vapor Pressure and Normal Boiling Point Predictions for Pure Methyl Esters and Biodiesel Fuels," *Fuel*, **84**(7–8), pp. 943–950.
- [80] 14112, C. E., 2016, *Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Oxidation Stability (Accelerated Oxidation Test)*.
- [81] National Institute of Standards and Technology, 2014, *NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library V2014*.
- [82] ISO, U.-E., and 3104, 1994, *Petroleum Products — Transparent and Opaque Liquids — Determination of Kinematic Viscosity and Calculation of Dynamic Viscosity*.
- [83] Pratas, M. J., Freitas, S., Oliveira, M. B., Monteiro, S. C., Lima, Á. S., and Coutinho, J. A. P., 2011, "Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel," *J. Chem. Eng. Data*, **56**(5), pp. 2175–2180.
- [84] Nakaya, S., Segawa, D., Kadota, T., Nagashima, Y., and Furuta, T., 2011, "Combustion Behaviors of Isolated N-Decane and Ethanol Droplets in Carbon Dioxide-Rich Ambience under Microgravity," *Proc. Combust. Inst.*, **33**(2), pp. 2031–2038.
- [85] Nakaya, S., Fujishima, K., Tsue, M., Kono, M., and Segawa, D., 2013, "Effects of Droplet Diameter on Instantaneous Burning Rate of Isolated Fuel Droplets in Argon-Rich or Carbon Dioxide-Rich Ambiences under Microgravity," *Proc. Combust. Inst.*, **34**(1), pp. 1601–1608.
- [86] Nakaya, S., Tsue, M., and Segawa, D., 2014, "Effects of Ambient Carbon Dioxide on Burning Behaviors of Isolated Fuel Droplets under Microgravity," *Int. J. Microgravity Sci.*, **31**(4), pp. 8–14.
- [87] Bae, J. H., and Avedisian, C. T., 2009, "Nonane Droplet Combustion with and without Buoyant Convection: Flame Structure, Burning Rate and Extinction in Air and Helium," *Proc. Combust. Inst.*, **32 II**(2), pp. 2231–2238.
- [88] Bae, J. H., and Avedisian, C. T., 2006, "High-Pressure Combustion of Submillimeter-Sized Nonane Droplets in a Low Convection Environment," *Combust. Flame*, **145**(3), pp. 607–620.
- [89] Avedisian, C. T., and Callahan, B. J., 2000, "Experimental Study of Nonane/Hexanol Mixture Droplet Combustion without Natural or Forced Convection," *Proc. Combust. Inst.*, **28**(1), pp. 991–997.
- [90] Zhang, Y., Huang, R., Xu, S., Huang, Y., Huang, S., Ma, Y., and Wang, Z., 2017, "The Effect of Different N-Butanol-Fatty Acid Methyl Esters (FAME) Blends on Puffing Characteristics," *Fuel*, **208**, pp. 30–40.
- [91] Kadota, T., Hiroyasu, H., and Farazandehmehr, A., 1977, "Soot Formation by Combustion of a Fuel Droplet in High Pressure Gaseous Environments," *Combust. Flame*, **29**(C), pp. 67–75.
- [92] Okai, K., Moriue, O., Araki, M., Tsue, M., Kono, M., Sato, J., Dietrich, D. L., and Williams, F.

- A., 2000, "Pressure Effects on Combustion of Methanol and Methanol/Dodecanol Single Droplets and Droplet Pairs in Microgravity," *Combust. Flame*, **121**(3), pp. 501–512.
- [93] Watanabe, H., Harada, T., Matsushita, Y., Aoki, H., and Miura, T., 2009, "The Characteristics of Puffing of the Carbonated Emulsified Fuel," *Int. J. Heat Mass Transf.*, **52**(15–16), pp. 3676–3684.
- [94] Han, K., Yang, B., Zhao, C., Fu, G., Ma, X., and Song, G., 2016, "Experimental Study on Evaporation Characteristics of Ethanol-Diesel Blend Fuel Droplet," *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **70**, pp. 381–388.
- [95] Ma, X., Zhang, F., Han, K., Yang, B., and Song, G., 2015, "Evaporation Characteristics of Acetone-Butanol-Ethanol and Diesel Blends Droplets at High Ambient Temperatures," *Fuel*, **160**, pp. 43–49.
- [96] Lasheras, J. C., Kennedy, I. M., and Dryer, F. L., 1981, "Burning of Distillate Fuel Droplets Containing Alcohol or Water: Effect of Additive Concentration," *Combust. Sci. Technol.*, **26**(3–4), pp. 161–169.
- [97] Liu, Y. C., Xu, Y., Avedisian, C. T., and Hicks, M. C., 2015, "The Effect of Support Fibers on Micro-Convection in Droplet Combustion Experiments," *Proc. Combust. Inst.*, **35**(2), pp. 1709–1716.
- [98] Le, Bas, G., 1915, "The Molecular Volumes of Liquid Chemical Compounds," *Longmans, Green*, New York.
- [99] Nabesaka, S., Eto, K., and Takehara, Y., 2002, "水表面の気泡の破裂現象に対する表面張力と粘性の影響の個別評価の試み," *土木学会論文集*, **705**(59), pp. 19–29.
- [100] Takahashi, T., Miyahara, T., and Sanada, Y., 1979, "単一気泡の崩壊による滴生成," *化学工学論文集*, **5**(6), pp. 565–570.
- [101] Walls, P. L. L., Henaux, L., and Bird, J. C., 2015, "Jet Drops from Bursting Bubbles : How Gravity and Viscosity Couple to Inhibit Droplet Production," **021002**, pp. 4–7.
- [102] Phankosol, S., Sudaprasert, K., Lilitchan, S., and Aryasuk, K., 2014, "Estimation of Surface Tension of Fatty Acid Methyl Ester and Biodiesel at Different Temperatures," *FUEL*, **126**, pp. 162–168.
- [103] Osmont, A., Catoire, L., and Gokalp, I., 2007, "Thermochemistry of Methyl and Ethyl Esters from Vegetable Oils," *Int. J. Chem. Kinet.*, **39**(9), pp. 493–499.
- [104] Ohe, S., 2015, "解説 化学工学における熱物性推算法の現状 An Overview of Prediction Methods for Thermophysical Properties in Chemical Engineering," *Calorim. Therm. Anal.*, **42**(3), pp. 110–118.
- [105] Mikic, B. B., and Rohsenow, W. M., 2008, "Bubble Growth," *Encycl. Microfluid. Nanofluidics*, (October), pp. 163–163.
- [106] Shinjo, J., Xia, J., Ganippa, L. C., and Megaritis, A., 2014, "Physics of Puffing and Microexplosion of Emulsion Fuel Droplets," *Phys. Fluids*, **26**(10).

- [107] Wang, C. H., and Law, C. K., 1985, "Microexplosion of Fuel Droplets under High Pressure," *Combust. Flame*, **59**(1), pp. 53–62.
- [108] Constantinou, L., and Gani, R., 1994, "New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds," *AIChE J.*, **40**(10), pp. 1697–1710.
- [109] Robert, C. R., John, M. P., and Bruce, E. P., 1988, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill International editions.
- [110] 大江修造, 2002, *物性推算法*, データブック出版社.
- [111] Chueh, C. F., and Swanson, A. C., 1973, "Estimating Liquid Heat Capacity," *Chem. Eng. Prog.*, **69**(7), pp. 83–85.
- [112] Fuchs, R., 1979, "Heat Capacities of Some Liquid Aliphatic, Alicyclic, and Aromatic Esters at 298.15 K," *J. Chem. Thermodyn.*, **11**(10), pp. 959–961.
- [113] K.M., K., and R.C., R., 1984, "Estimation of Critical Properties With Group Contribution Methods," *AIChE J.*, **30**(1), pp. 137–142.
- [114] Michael, S. G., and Robert, L. M., 1998, "COMBUSTION OF FAT AND VEGETABLE OIL DERIVED FUELS IN DIESEL ENGINES," *Science (80-)*, **24**(97), pp. 125–164.

