

# アルカン微小液滴の自己分裂に及ぼす炭素数の影響

## Effect of carbon number on self-explosion of small Alkane droplet

榎本 啓士\*, 太田 佳秀, 蓑 拓也, 植澤 智己  
 (Hiroshi ENOMOTO) (Yoshihide OHTA) (Takuya MINO) (Tomoki UESAWA)  
 金沢大学 金沢大学 金沢大学 金沢大学  
 (Kanazawa Univ.) (Kanazawa Univ.) (Kanazawa Univ.) (Kanazawa Univ.)

A 20 μm-diameter droplet evaporation under high temperature reducing atmosphere is observed directly with black/white high speed camera. The spatial resolution is 1 μm. The temporal resolution is 10 μs. The high temperature reducing atmosphere is produced by butane diffusion flame of 2.5 mm-flame diameter and is measured with a K-type thermocouple of 14 μm-wire diameter. The initial velocity of droplet is changed because a spray has several velocities droplets. Six linear chain alkanes (99.0% n-heptane, 98.0% n-octane, 99.0% n-decane, 98.0% n-dodecane, 99.0% n-tetradecane and 98.0% n-hexadecane) and three commercial fossil fuels (Gasoline No. 2, Kerosene and Diesel oil No. 1) are used. Except few cases, an explosion (self-explosion) is observed. The diameters at the explosion (self-explosion diameter) are from 5 μm to 10 μm. Larger carbon number alkane shows smaller self-explosion diameter. The initial evaporation rate of alkane has a minimum at a carbon number in case of slower initial velocity. On the other hand, in case of faster initial velocity, the initial evaporation rate shows a maximum. The self-explosion diameters and the initial evaporation rates of the commercial fossil fuels are almost same in the same initial velocity.

Keywords: Alkane, Self-explosion, Droplet, Carbon number

### 1. はじめに

液体燃料の微粒化は噴霧燃焼を利用する機関で用いられることが多い。特にレシプロ内燃機関では、高い効率と環境性能を両立させるため、燃焼室に直接燃料を噴射、間欠燃焼させる。一般のレシプロ内燃機関は4ストロークなので、燃焼空間は図1aに示すように体積と圧力が変化する。噴霧生成雰囲気は低温低圧領域(吸気行程、主に火花点火機関)と高温高圧領域(圧縮端、主に圧縮点火機関)に代表される。図1bにPT図を示す。この二つの領域で生成された噴霧(液滴)の蒸発、混合、燃焼行程を詳細に制御しなければならない。

形成される噴霧の液滴直径分布は対数正規分布を示す。Grosshans et al.<sup>(1)</sup> は噴射圧力 110 MPa で n-decane を噴射した場合、SMD (Sauter mean diameter) が 16 μm と報告している(図2a)。Moon et al.<sup>(2)</sup> は 15 MPa で模擬ガソリン燃料を噴射し、X線を用いた計測の結果、SMDは 15 μm と報告している。Moon et al. と同様の手法を用いて、Kastengren et al.<sup>(3)</sup> は 150 MPa で n-dodecane を噴射し、SMDは 2 μm と報告している。Grosshans et al. のSMDは、液滴直径分布を仮定して算出している。一方、X線を用いた二つの方法では、SMD算出に用いた液滴直径分布は明記されていないので、大きな液滴の割合が推算できない。Fan et al.<sup>(4)</sup> の考察でも、微粒化された物質の直径分布は対数正規分布を示しているので、対数正規分布を仮定したSMDを参考にする。

液滴直径分布が対数正規分布の場合、直径 20 μm 以上の合計体積は噴射体積の 60%になる。20 μm 以上の液滴が蒸発するために必要な時間や雰囲気条件を明らかにしなければならない。

Sato et al.<sup>(5)</sup> は微少重力環境を利用した、直径 1 mm の n-octane 液滴の蒸発挙動を報告している。一方、Hara et al. は

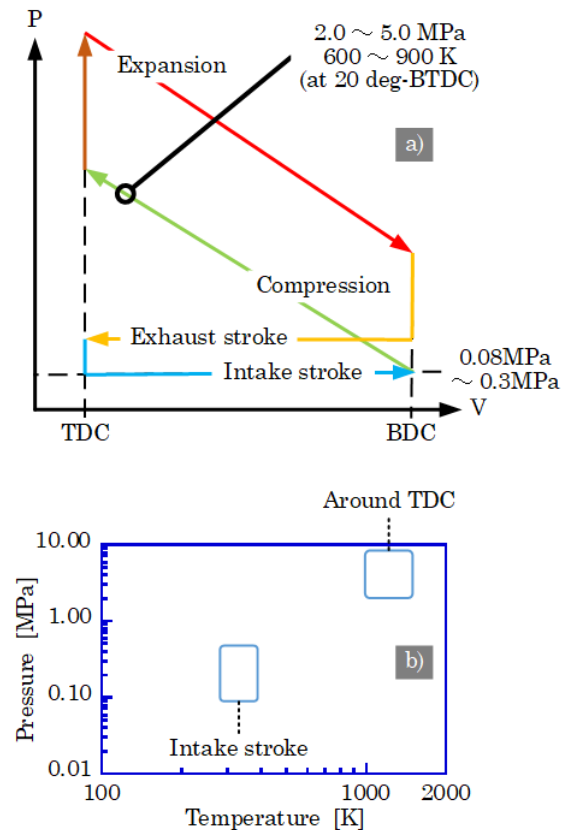


Fig 1 Schematic of injection environment in reciprocal combustion engine. a) Typical PV-chart. b) Pressure and temperature region of injection timing. TDC: top dead center, BCD: bottom dead center, BTDC: before TDC.

原稿受付: 2018年4月15日

\* 責任著者: 正会員, 金沢大学

(〒920-1192 石川県金沢市角間町1)

E-mail: eno@se.kanazawa-u.ac.jp

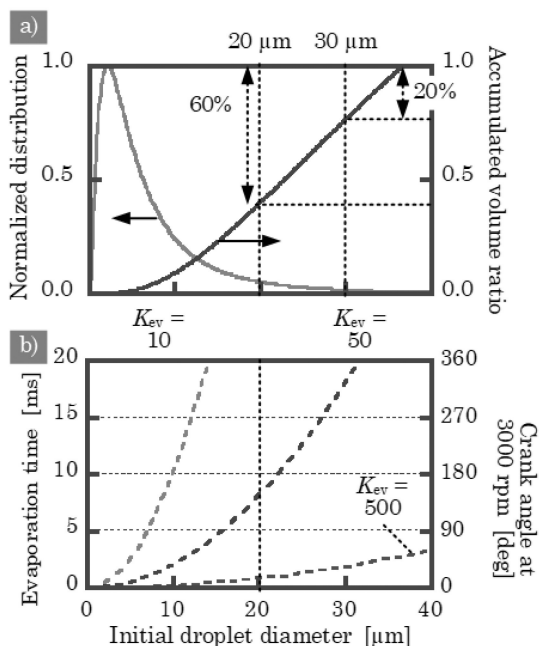


Fig 2 Droplet diameter distribution and evaporation time. a) Droplet diameter distribution (from Grosshans et al. (1)) and accumulated volume ratio. b) Typical evaporation time.

n-heptane 自由液滴を形成し、蒸発挙動を報告している。いずれも周囲炎を伴う蒸発なので、図 1b に示される条件と比較して雰囲気温度が高い。これらの実験の結果、蒸発速度係数(以下  $K_{ev}$ )は  $700 \mu\text{m}^2/\text{ms}$  程度と報告している。一方、Hara et al. (6) は自由液滴を用いているので、直径  $30 \mu\text{m}$  以下の液滴も観察している。直径  $30 \mu\text{m}$  以下では蒸発速度係数は半分以下の  $300 \mu\text{m}^2/\text{ms}$  になっている。

これらの実験結果から、液滴直径が小さくなると蒸発速度係数が小さくなるのがわかる。いずれの実験も、用いられた初期液滴直径は図 2a に示すそれと比較して遙かに大きく、それらの結果を直接実現証に適用するのは困難である。しかも、図 1b に示す、低温低圧領域で形成される噴霧の雰囲気温度は周囲炎温度よりも遙かに低いので、蒸発速度係数はさらに小さくなる。すると  $K_{ev}$  が  $10 \mu\text{m}^2/\text{ms}$  の場合、 $20 \mu\text{m}$  の液滴は圧縮終了時でも蒸発が完了しない。蒸発が完了しないので、すす生成の原因になる。しかしながら、 $20 \mu\text{m}$  の液滴の蒸発末期を直接計測した例はほとんどない。

本研究では直径  $20 \mu\text{m}$  の液滴を用いて、還元雰囲気での市販燃料の蒸発末期の挙動を直接観察した。その結果、完全に蒸発せず、途中で分裂現象が観察されることがわかった。この分裂現象を積極的に制御できれば、蒸発速度係数が小さい条件でも蒸発完了までの時間を短くすることができる。液滴分裂現象は Shinjo et al. (7) が CFD (computational fluid dynamics) によって分析しており、分裂現象は沸点の異なる成分が混在した場合に生じる、としている。

この現象を詳しくするために、1号軽油 (JIS K2204, No. 1, 以下 D1), 灯油 (JIS K2203, 以下 KE), 2号ガソリン (JIS K2202, No. 2, 以下 G2) と合わせて、市販燃料の代表組成である n-heptane (99.0%, 以下 nC7), n-octane (98.0%, 以下 nC8), n-decane (99.0%, 以下 nC10), n-dodecane (98.0%, 以下

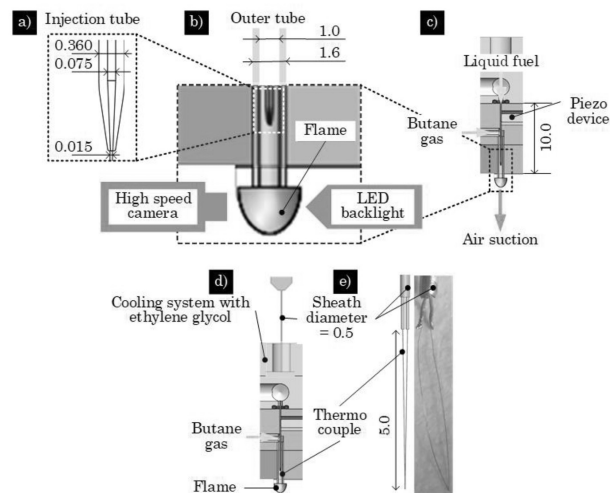


Fig 3 Schematic of experimental apparatus. a) Injection tube. b) Outer tube and the diffusion flame. c) Assembly of the devices. d) Temperature measurement. e) Detail of the thermocouple.

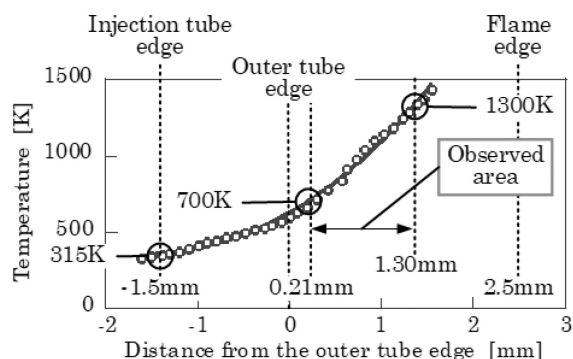


Fig 4 Temperature distribution in the diffusion flame.

nC12), n-tetradecane (99.0%, 以下 nC14), n-hexadecane (98.0%, 以下 nC16) を用いた。

## 2. 装置概要

図 3 に実験装置概要を示す。図 3a は液滴を生成する噴射管の先端部詳細を示す。材質はガラスである。先端はテーパ状になっており、先端部の穴直径は  $15 \mu\text{m}$  である。詳細は Enomoto (8) を参照されたい。この噴射管を外側管(ガラス、外径  $1.6 \text{ mm}$ , 内径  $1.0 \text{ mm}$ , 図 3b)に挿入する。外側管内にはブタンガス(98%)を導入し、先端に拡散火炎を形成する(図 3c)。ブタンガス流量はマスフローコントローラ(KOFLOC, 8500MC)によって、室温で  $7.0 \text{ cc/min}$  になるように調整した。よって、管内平均流速は  $0.15 \text{ m/s}$  になる。外側管内は Poiseuille flow になっていると思われるので、液滴が移動する中心軸上の流速は  $0.3 \text{ m/s}$  になる。

この拡散火炎中の蒸発現象を長距離顕微鏡(VS-technology, VS-TM10-55CO + SV-2.0X)を取り付けた高速度カメラ(Photron, SA-Z, black/white, 0.1M fps)で撮像する。背景光として連続 LED ランプ(Sumita, LS-L109)を用いた。

この拡散火炎からの熱流束により、噴射管や燃料溜まりの温

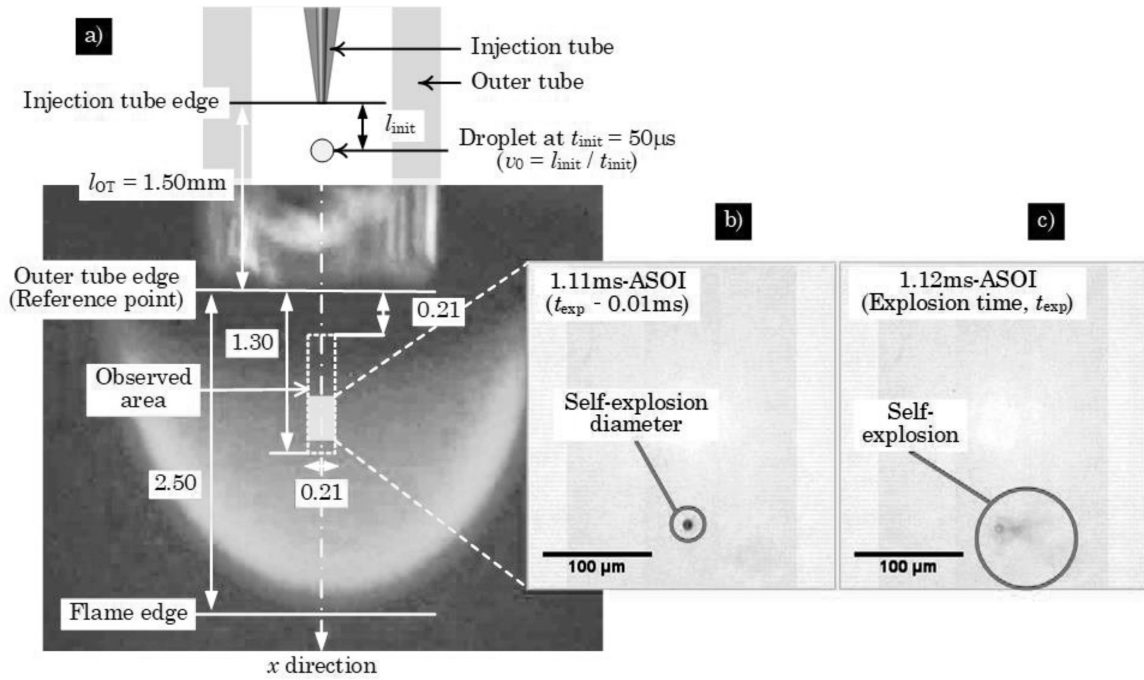


Fig 5 Direct photo of the butane diffusion flame and the self-explosion (unit: mm). a) butane diffusion flame and the definitions, b) definition of self-explosion diameter, c) direct photo of self-explosion.

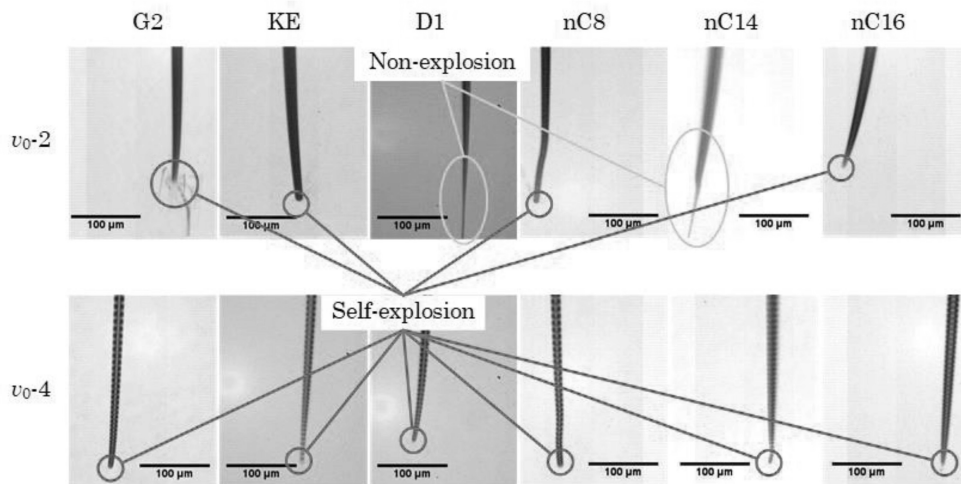


Fig 6 Superposition photos.

度が上昇する。その結果、噴射管内に気泡が生じるので、冷却装置を備えた。雰囲気温度を計測するために、図 3d に示すように噴射側から K 型熱電対を挿入した。K 型熱電対の素線直径は 14 μm、接合部直径は 20 μm であった(図 3e)。この熱電対の先端部は空間分解能 1 μm で設置した。

図 4 にこの熱電対を用いて計測した温度分布を示す。噴射管先端では 315K であり、ガソリンの沸点より低かった。一方、分裂現象が観察された領域は 800 K から 1300 K の間であった。よって、K 型熱電対で計測できる範囲であった。Nakamura et al.<sup>9)</sup> は同程度の大きさの微小拡散火炎を計測、分析している。K 型熱電対の温度分解能は 0.1 K である。しかしながら、図 4 で示した温度分布は雰囲気流れの乱れや燃焼反応のじょう乱を平均した値、と考えられるので、2%程度の誤差があると考えられる。後述するが、この温度誤差は、本稿で考察する蒸発現象に大きな影響を与えないので、詳細な分析は別紙に譲る。

### 3. 結果と考察

本研究で用いたブタン拡散火炎の詳細(図 5a)と、自己分裂現象の直接写真(図 5b, c)を示す。直接写真の空間分解能は 1 μm であった。ブタン拡散火炎の大きさは直径 2 mm 程度、火炎色は青であった。本研究の観察領域は図 5a の観察領域に示されるとおり、拡散火炎端から十分離れた領域で生じており、還元雰囲気である。直接写真は 10 μs の時間分解能で撮像されているので、液滴の影が消滅したフレームの一つ前(図 5b)を自己分裂時刻とした。自己分裂時刻のフレームにある液滴の直径を自己分裂直径とした。

自己分裂現象に与える、液滴への熱流束の影響を検証するため、初速を 2 m/s (以下  $v_{0-2}$ )、3 m/s (以下  $v_{0-3}$ )、4 m/s (以下  $v_{0-4}$ ) に変化させた。初速は噴射管出口で計測される(図 5a)。噴射



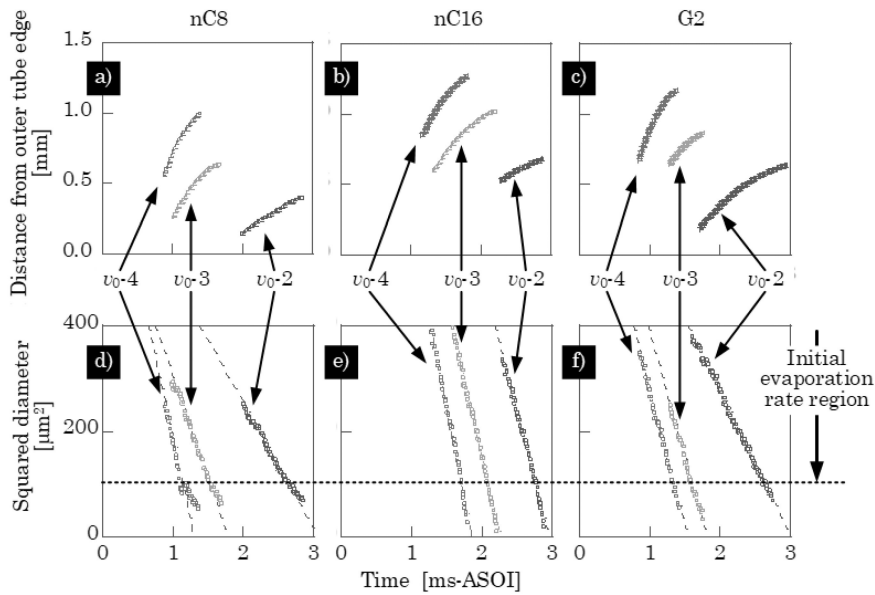


Fig 7 Time histories of the squared diameters and the position from outer tube edge. a) time histories distance from outer tube edge (nC8), b) time histories of distance from outer tube edge (nC16), c) time histories of distance from outer tube edge (G2), d) time histories of squared diameter (nC8), e) time histories of squared diameter (nC16), f) time histories of squared diameter (G2),

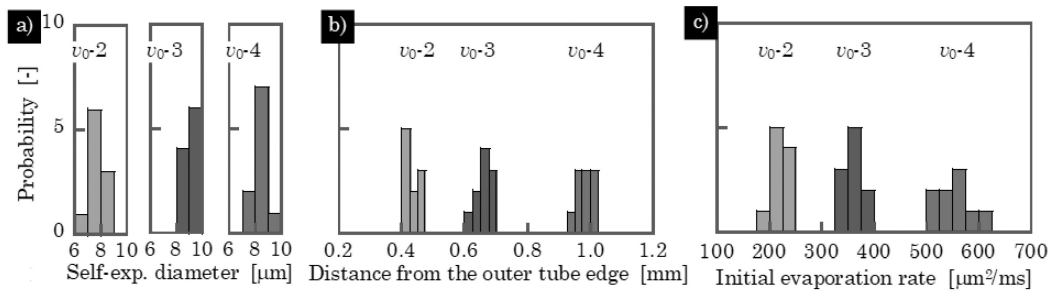


Fig 8 Reproducibility of the self-explosion. a) self-explosion diameter, b) distance from the outer tube edge, c) initial evaporation rate.

開始信号(signal of injection, 以下 SOI)がゼロの時刻を基準に、50  $\mu$ s-ASOI (after signal of injection) の液滴位置を計測し、初速を算出した。外側管端での液滴速度は 1.5 m/s 以上だったので、ボタン流れの影響は無視した。初速が大きいほどより遠方、つまり高温領域に到達するので、より大きな熱流束を受けることになる。

図 6 に自己分裂に至るまでの液滴像を重ね合わせた映像を示す。ほぼすべての条件で分裂現象が見られる。熱流束が小さい  $v_{0-2}$  の条件では、D1 と nC14 だけ明確な自己分裂が見られなかった。自己分裂が見られない場合、筋状の軌跡が観察される。この筋の太さは観察領域では変化しなかったため、より高温な雰囲気にもかかわらず、蒸発も進行していないと考えられる。一方、さらに低い温度雰囲気では自己分裂しない可能性がある。これらの事象から、1) 自己分裂現象を生じる熱流束には閾値があること、2) 還元雰囲気では最後まで蒸発しないこと、が予想される。本稿で実験した範囲では自己分裂しない条件が少なかったため、別紙で考察する。

図 7 に液滴位置履歴と液滴直径二乗履歴を示す。いずれの条件でも初速が大きいほど外側管端から遠い点まで到達している。

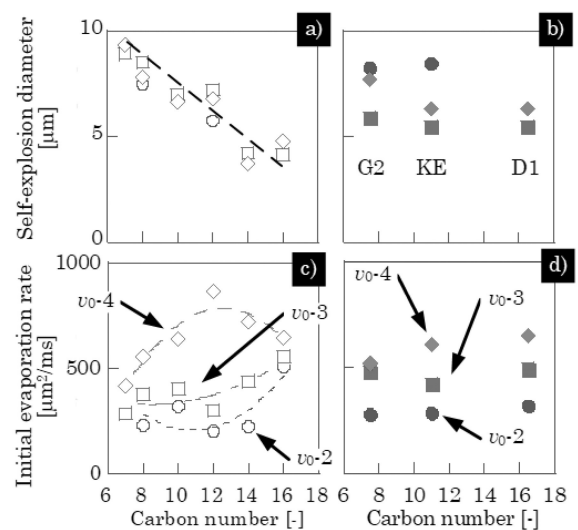


Fig 9 Carbon number effect. a) self-explosion diameter of alkanes, b) self-explosion diameter of commercial fuels, c) initial evaporation rate of alkanes, d) initial evaporation rate of commercial fuels.



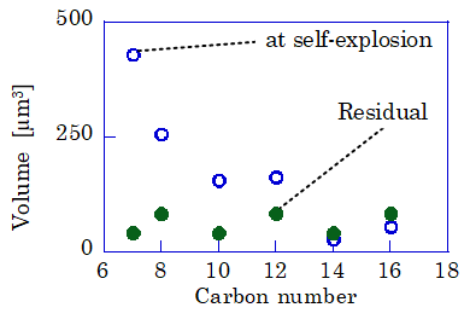


Fig 10 Residuals volume.

nC8はnC16と比較して沸点が低いので、外側管端に近い位置で自己分裂している。G2は初速が早い場合、nC8とnC16の間にあるが、初速が遅い場合、nC8に近い挙動を示す。nC8はG2の主要組成であることが原因と思われるが、熱流束の相違によって蒸発速度係数が異なるのは興味深い。液滴速度二乗履歴から蒸発速度係数を算出する。このとき、自己分裂直径より大きく、計測開始時の直径より小さい領域を用いなければならない。そこで、本稿では液滴直径二乗が $100\mu\text{m}^2$ 以上 $250\mu\text{m}^2$ 以下の条件で蒸発速度係数を算出した。この範囲では雰囲気温度の変化量は400Kを超える。つまり、雰囲気温度変化は蒸発速度係数に大きな影響を与えていない。本稿で計測された温度分布は2%程度の誤差を含むが、この程度であれば蒸発速度係数に与える影響は無視できる。

この現象の再現性を検証するため、連続する10回の自己分裂現象の頻度を図8に示す。nC8を用いた。自己分裂直径の標準偏差はほぼ空間分解能である $1\mu\text{m}$ の範囲であったので、自己分裂直径の再現性は十分高い。自己分裂位置のばらつきは $50\mu\text{m}$ 以内であったので、高速度カメラの位置を動かさずに計測できた。蒸発速度係数は、最も熱流束が小さい $v_{0-2}$ では $200\mu\text{m}^2/\text{ms}$ 程度であった。蒸発速度係数の標準偏差は、 $v_{0-2}$ の場合最大 $20\mu\text{m}^2/\text{ms}$ 、 $v_{0-4}$ の場合最大 $35\mu\text{m}^2/\text{ms}$ であった。いずれも平均値に対して10%以下なので、平均値で代表させた。

アルカンの自己分裂直径は、炭素数が大きいほど自己分裂直径が小さくなる(図9a)。本稿で用いたアルカンは市販薬品なので、微量ながら不純物がある。この不純物は質量分析計で検定した結果、ほぼ同じ炭素数の物質であることがわかっている。よって、不純物の沸点は溶媒の沸点と極端に異ならないと思われる。一方、Shinjo et al. の考察を鑑みると、蒸発が進行して、液滴に含有される比較的沸点が高い成分の割合が多くなり、分裂現象を発現した、としている。炭素数が大きくなると、この不純物の沸点と主要成分の沸点との差がより小さくなり、より小さな直径になるまで分裂現象が見られなかったと思われる。図10に自己分裂時の体積と、蒸発前に含有する不純物の体積との比較( $v_{0-4}$ の場合)を示す。この図からも、炭素数が12以下の場合、自己分裂時の体積は不純物体積よりも大きいことがわかる。一方、炭素数が14および16の場合、自己分裂時の体積は不純物体積とほぼ同じになる。しかしながら、炭素数が大きいアルカンは不純物の割合が多いので、分裂時には液滴のほとんどが不純物になる。いずれにしても、不純物の割合はおおむね1%である、少量の不純物で自己分裂現象を制御できる可能性を示唆している。

一方、混合物である市販燃料では、初速によって自己分裂直

径の傾向が異なった(図9b)。 $v_{0-3}$ の場合、どの燃料でも同じ自己分裂直径であった。 $v_{0-2}$ の場合、最も大きな自己分裂直径を示した。しかしながら、 $v_{0-4}$ の場合、 $v_{0-3}$ と $v_{0-2}$ の中間の自己分裂直径であった。この結果は、ゆっくり加熱するとより大きな直径で分裂する可能性を示唆している。Ogawa<sup>(10)</sup>は市販軽油の組成を分析し、融点が室温以上の高級アルカンも相当量含まれることを報告している。Kadota et al.<sup>(11)</sup>の研究に代表される、沸点差が大きい物質を混ぜることで分裂現象を促進できるなら、溶解度が十分であれば、分裂促進剤として高級アルカンを用いることもできる。市販ガソリンであれば、少量の軽油を混合するだけでもこの自己分裂現象を制御できる可能性がある。

図9cはアルカンの蒸発速度係数を示す。 $v_{0-2}$ の場合、炭素数12で極小値を示している。一方、 $v_{0-4}$ の場合、炭素数12で極大値を示している。温度差による熱流束はいずれの炭素数でもほぼ同じなので、ふくしゃの影響が現れていると考えられる。ふくしゃによる熱流束を記述する上で、molecular cross-section areaが重要である。Laib et al.<sup>(12)</sup>はアルカンのmolecular cross-section areaの炭素数依存性を考察し、炭素数に対してほとんど変化しない、と結論している。しかしながら、Laib et al.の実験結果を精査すると、炭素数14で他のアルカンよりもより大きな値を示している。よって、炭素数14近辺でふくしゃによる熱流束が大きくなった可能性がある。

一方、蒸発したアルカンは液滴周囲に対流し、周囲を覆う。この周囲を覆う気体アルカンはせいぜい沸点程度の温度である。蒸発速度係数が大きいとより早く蒸発する、つまり液滴表面に生じるStefan流れの流速が大きくなる。前述したふくしゃの影響と、蒸発して液滴を囲むアルカン気体の影響を加味した分析が必要である。

市販燃料の場合、初速が大きくなると蒸発速度係数も大きくなった。最も熱流束が小さい、つまり雰囲気温度が低い $v_{0-2}$ の場合、いずれの市販燃料でも蒸発速度係数は $200\mu\text{m}^2/\text{ms}$ であった。自然吸気レシプロ内燃機関の吸気行程では吸気温度が低いので、蒸発速度係数はとても小さくなる。よって、直径 $30\mu\text{m}$ 程度の液滴は圧縮終了時にも蒸発しきれない可能性がある。市販燃料の場合、小さな熱流束でも自己分裂する可能性が示唆されている。今後の実験結果を待ちたい。

#### 4. おわりに

市販燃料と、それらを構成する主要アルカンを用いて、還元高温雰囲気での蒸発末期挙動を観察し、蒸発速度係数と自己分裂現象を考察した。初期液滴直径は $20\mu\text{m}$ であった。高温還元雰囲気はブタン拡散火炎で生成した。その結果、本稿の実験範囲ではほぼすべての条件で自己分裂現象を確認した。自己分裂時の液滴直径は炭素数の少ないアルカンほど大きかった。

液滴移動速度を変数として、液滴に供給される熱流束を変化させた。その結果、熱流束が大きい場合、蒸発速度係数は炭素数12で極大値を示した。一方、熱流束が小さい場合、蒸発速度係数は炭素数12で極小値を示した。

市販燃料は混合物なので、加熱速度によって複雑な挙動を示したと思われる。微小液滴の分裂現象は、従来の議論では組成の沸点の相違で説明されることが多かったが、それだけでは十分な説明が困難な結果を得た。特に微量成分がもつ影響を考察

する必要がある。

## 謝 辞

背景考察にあたり，株式会社豊田中央研究所 瀧昌弘様に多大なご協力をいただいた。研究遂行は日本微粒化学会 2015 年度微粒化研究推進助成 (No. 2015-01) により支持された。ここに記して謝す。

## 文 献

- (1) H. Grosshans, E. Kristensson, R.-Z. Szasz, E. Berrocal: "Prediction and Measurement of the local extinction coefficient in sprays for 3D simulation/experiment data comparison", *Int. J. Multiphase Flow* 72 (2015), 218-232.
- (2) S. Moon, T. Li, K. Sato, H. Yokohata: "Governing parameters and dynamics of turbulent spray atomization from modern GDI injectors", *Energy* 127 (2017), 89-100.
- (3) Kastengren, J. Ilavsky, J. P. Viera, R. Payri, D.J. Duke, A. Swantek, F. Z. Tilocco, N. Sovis, C. F. Powell: "Measurements of droplet size in shear-driven atomization using ultra-small angle x-ray scattering", *Int. J. Multiphase Flow* 92 (2017), 131-139.
- (4) L. Fan, C. Zhu: "Principles of Gas-Solid Flows", Cambridge University Press, 2005.
- (5) J. Sato, M. Tsue, M. Niwa, M. Kono: "Effects of natural convection on high-pressure droplet combustion", *Combustion and Flame* 82 (1990), 142-150.
- (6) H. Hara, S. Kūmagai: "The effect of initial diameter on free droplet combustion with spherical flame", *Proc. Combust. Inst.* 25 (1994), 423-430.
- (7) J. Shinjo, J. Xia: "Combustion characteristics of a single decane/ethanol emulsion droplet and a droplet group under puffing conditions", *Proc. Combust. Inst.* 36 (2017), 2513-2521.
- (8) H. Enomoto: "拡散火炎を通過する微小液滴の観察", *Eurozoru Kenkyu*, 27 (2) (2012), 176-181.
- (9) Y. Nakamura, A. Kubota, H. Yamashita, K. Saito: "マイクロフレームの火炎構造に関する数値解析 -火炎小型化に向けた可能性の追求-", *J. Society of Mechanical Eng.*, 74 (739) (2008), 699-706.
- (10) T. Ogawa: "ディーゼル排出ガスに及ぼす軽油性状の影響 第1報) 軽油の分析・評価法の開発", *R&D review of Toyota CRDL* 32 (2) (1997), 75-86.
- (11) T. Kadota, H. Yamasaki: "Recent advances in the combustion of water fuel emulsion", *Prog. Energy Combustion Sci.* 28, 385-404 (2002).
- (12) J. P. Laib, D. M. Mittleman: "Temperature-Dependent Terahertz Spectroscopy of Liquid n-alkanes", *J. Infrared Milli Terahz Waves* 31 (2010), 1015-1021.