

電気絶縁油の分子構造が及ぼすストレイガスへの影響

潤滑油カンパニー 潤滑油研究開発部
工業用潤滑油グループ
とみた ひろこ
富田 絃子



潤滑油カンパニー 潤滑油研究開発部
工業用潤滑油グループ
いとう たかし
伊藤 岳史



1. はじめに

電気絶縁油は、油入変圧器や油入コンデンサなどの電気機器に広く使用されており、その役割は、変圧器などの高電圧電気機器内部の絶縁、冷却を目的としている。油入変圧器の保守管理に適用される方法として、絶縁油の油中ガス分析が国内外で広く採用されている。油中ガス分析とは、変圧器から採取した絶縁油に溶存している特定ガスを測定し、その量やガス組成比などから、過熱や放電といった変圧器内部で発生している不具合や状態を診断するものである。しかし、近年では温度異常や電気的な異常がないにもかかわらず、可燃性ガスが多量に発生し、誤診断に繋がるような現象が報告されている。この現象をストレイガス現象と呼んでおり、調査や検討が進められている一方、絶縁油の構造に起因した発生ガスの特性について報告した文献は少ない。本報では、鉱油の各組成を代表するモデル化合物を用いて、油の分子構造によるストレイガスへの影響を検討した。

2. 実験

2.1 試験油

鉱油系の絶縁油は主に炭化水素で構成されているが、多くの複雑な異性体から構成されているため、個別の詳細な化学構造と組成比率を示すことは不可能である。鉱油

中の炭化水素をタイプ分類で大別すると、炭素が鎖状につながった構造の①パラフィン系炭化水素、環状につながった②ナフテン系炭化水素、ベンゼン環を持つ③芳香族系炭化水素の3つで構成されている。この3つのタイプに代表される構造と、それに属する構造を持つ試験油の関係を表1に示す。ノルマルパラフィンの炭素数は13～16を選んだ。イソパラフィン、アルキル置換ナフテンおよびアルキルベンゼンは、いずれもヘキサデカンと同様の炭素数(16)を含む物質を選んだ。特にイソパラフィンは分子構造による影響が顕著に表れるように、分岐が多いものを選んだ。

2.2 試験方法

ASTM D7150-13 (Standard Test Method for the Determination of Gassing Characteristics of Insulating Liquids Under Thermal Stress) の Method A に従って試験を行った。

ストレイガス試験において、加熱時のガス生成量は、酸素による影響が大きいことが報告されている¹⁾。また、窒素バブリングでは酸素の除去が不十分になる可能性があり、試験結果がばらつく原因となる。したがって、分子の構造によるストレイガスへの影響が、顕著に表れるようにするため、本報では空気バブリング法で試験した。

試験手順の概要を以下に示す。

(1) 試験油 100ml を空気 (200ml/min) で 30 分間バブリングする。

表1 炭化水素タイプと試験油

タイプ	代表構造	試験油
①パラフィン系炭化水素	ノルマルパラフィン	トリデカン、テトラデカン、 ペンタデカン、ヘキサデカン
	イソパラフィン	2,2,4,4,6,8,8-ヘプタメチルノナン 2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン
②ナフテン系炭化水素	アルキル置換ナフテン	n- デシルシクロヘキサン、 n- ウンデシルシクロヘキサン、 n- ドデシルシクロヘキサン、 n- トリデシルシクロヘキサン
③芳香族系炭化水素	アルキルベンゼン	n- デシルベンゼン、n- ドデシルベンゼン、 n- ペンタデシルベンゼン

- (2) 50ml のシリンジに、空気バブリング後の試験油 40ml を充填し、これを 2 検体用意する。
- (3) 2 検体を 120℃、164 時間加熱する (先端をやや上向くように寝かせて配置する)。
- (4) 164 時間加熱後、少なくとも 1 時間冷却する。
- (5) 少量 (2-5ml) の油を端切りし、ASTM D3612 に従ってガス分析を行う。分析対象ガスは、CO₂、CO、H₂、CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂ であり、必要に応じて、C₃H₈、C₃H₆ を測定する。油中ガス濃度の単位は、体積比率で ppm を使用する。また分析結果を表示する際に、可燃性ガス総量 (Total Combustible Gas: TCG) を示し、H₂、CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂、CO の総和を示す。

3. 結果と考察

本試験では、2 検体ずつ試験を行ったが、大きなばらつきは見られなかったため、2 検体の平均値を報告する。まず検討に先立って、使用実績のある市販パラフィン系絶縁油のストレイガス試験を行った。結果を図 1 に示す。本結果では特異的な多量のガス発生は認められず、ストレイガスが発生するような油ではないことを確認した。この結果を以降に示す検討結果の比較標準と位置づけた。

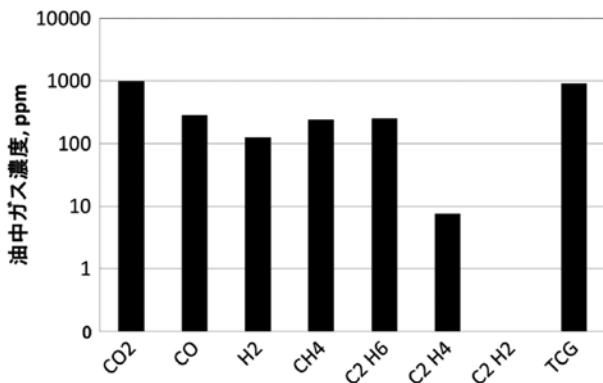


図 1 市販パラフィン系絶縁油の油中ガス分析結果

3.1 ノルマルパラフィン

表 2 にノルマルパラフィンの性状を記す。また、ノルマルパラフィンのストレイガス試験結果を図 2 に示す。ノルマルパラフィンは炭素数に関わらず、ほぼ同量のガス発生量であった。

図 1 と比較すると、市販パラフィン系絶縁油の H₂ 発生量約 100ppm に対し、ノルマルパラフィンのいずれも H₂ は 500 ~ 700ppm と、多く発生していた。また、CO および C₂H₄ についても、市販パラフィン系絶縁油よりも多く発生していた。特に C₂H₄ については、市販パラフィン系絶縁油が 8ppm に対し、ノルマルパラフィンは約 90ppm から 150ppm と 10 倍から 20 倍の量が発生していた。

ノルマルパラフィンから C₂H₄ が多量に発生する原因としては、酸化劣化挙動の影響と推察される。一般的に、アルキル末端の 1 級炭素よりもその隣の 2 級炭素の方が酸化を受けやすいことが知られている²⁾。ノルマルパラフィンでは、2 級炭素は、末端から 2 番目以降の炭素であることから、この 2 級炭素の酸化により、炭素が 1 つよりも 2 つの単位で多く発生したものと推察される。

表 2 ノルマルパラフィンの性状

名称	トリデカン	テトラデカン	ペンタデカン	ヘキサデカン
組成式	C ₁₃ H ₂₈	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₅ H ₃₂	C ₁₆ H ₃₄
分子量(MW)	184	198	212	226
比重(20/20)	0.75	0.76	0.77	0.77

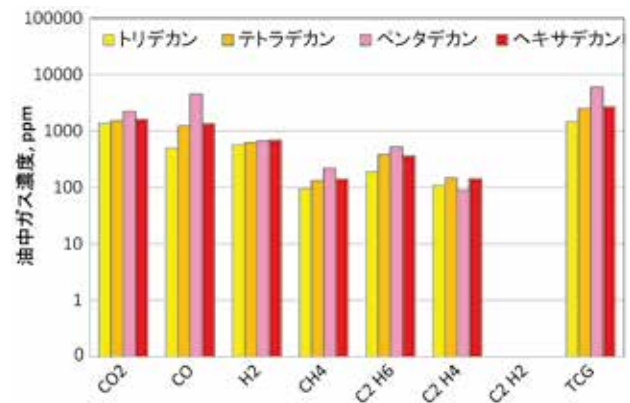


図 2 ノルマルパラフィン油中ガス分析結果

3.2 イソパラフィン

表 3 にイソパラフィンの性状を記す。また、イソパラフィンのストレイガス試験結果を、前述したヘキサデカンの試験結果と並べて図 3 に表記した。

図 3 から、2 種類のイソパラフィンはガスの発生傾向がかなり異なっていた。一方で、2 種類に共通して言えることとして、ヘキサデカンよりも CH₄ および C₃H₆ が特に多く発生していた。これらイソパラフィンの分子構造は、ヘキサデカンやその他のノルマルパラフィンと異なり、3 級炭素が存在する。この 3 級炭素は酸化劣化を受けやすいことが一般的に知られており²⁾、ここが起点となって分解し、炭素数が 1 もしくは 3 の単位で分解したと推察される(図 4)。

表 3 イソパラフィンの性状

名称	2, 2, 4, 4, 6, 8, 8-ヘプタメチルノナン	2, 6, 10, 14-テトラメチルペンタデカン
構造式	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & & \end{array}$	$\begin{array}{ccccccccccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & & & \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$
分子量(MW)	226	269
比重(20/20)	0.78	0.79

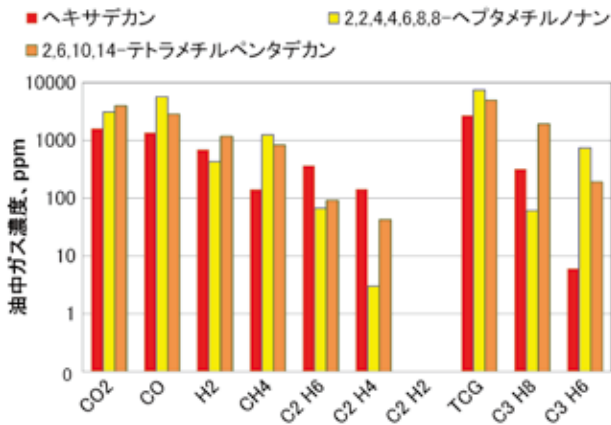


図3 イソパラフィン油中ガス分析結果

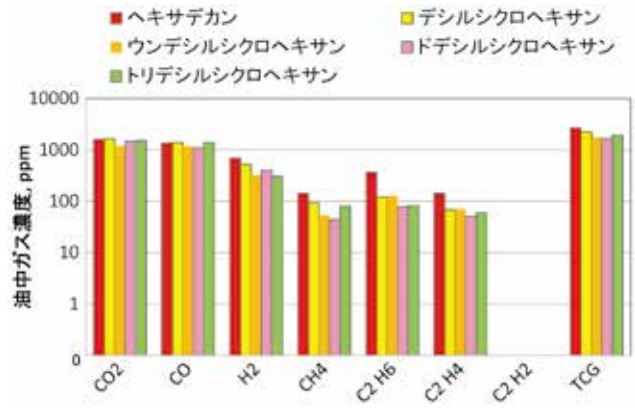


図5 アルキル置換ナフテン油中ガス分析結果

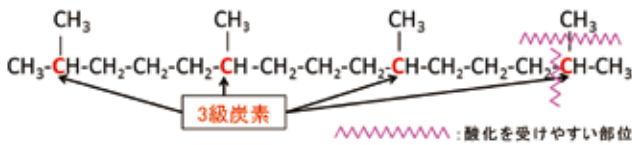


図4 2,6,10,14-テトラメチルペンタデカンの構造および酸化劣化部位

3.3 アルキル置換ナフテン

表4にアルキル置換ナフテンの性状を記す。また、アルキル置換ナフテンのストレイガス試験結果を、前述したヘキサデカンの試験結果と並べて図5に表記した。

図5から、いずれのアルキル置換ナフテンも置換基の長さに関わらず同様のガスの発生傾向であった。また、飽和炭化水素であるCH₄およびC₂H₆の量をヘキサデカンと比較すると、いずれも発生量は少ない傾向であった。そこで、各々の試験油の飽和炭化水素(CH₄とC₂H₆の合計)の発生量を図6に示すと、いずれの試験油もヘキサデカンよりも飽和炭化水素(CH₄とC₂H₆の合計)は少ないことが改めて確認できた。飽和炭化水素は一般的に酸化劣化によって発生することが知られている³⁾。しかしながら、アルキル置換ナフテンは3級炭素が存在していることによって、ノルマルパラフィンよりも相対的に酸化安定性に劣ると考えられているが⁴⁾、今回の結果とは一致しなかった。この現象は、酸化劣化に加えて別の要因も影響していることが示唆されるため、今後、原因を検討していきたい。

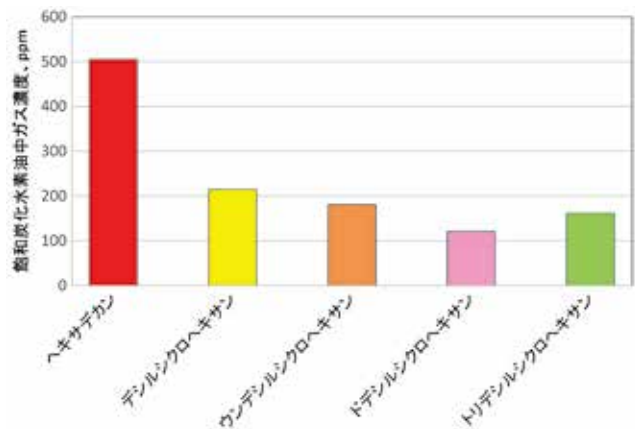


図6 アルキル置換ナフテンの飽和炭化水素ガス分析結果

3.4 アルキルベンゼン

表5にアルキルベンゼンの性状を示す。また、アルキルベンゼンのストレイガス試験結果を、前述したヘキサデカンの試験結果と並べて図7に表記した。

図7から、アルキルベンゼンは置換基の炭素数に関わらず、いずれも同様の傾向であった。さらに、いずれのアルキルベンゼンも、アルキル置換ナフテンと同様に、飽和炭化水素ガスの発生量が少なかった。飽和炭化水素の発生量(CH₄とC₂H₆の合計)を図8に示すが、アルキルベンゼンの飽和炭化水素量は、アルキル置換ナフテンよりもさらに少ない値であった。アルキルベンゼンはアルキル置換ナフテンよりも酸化安定性に優れることが知られており⁴⁾、酸化安定性の序列が反映したものと考えられる。

表4 アルキル置換ナフテンの性状

名称	デシルシクロヘキサン	ウンデシルシクロヘキサン	ドデシルシクロヘキサン	トリデシルシクロヘキサン
組成式	C ₁₆ H ₃₂	C ₁₇ H ₃₄	C ₁₈ H ₃₆	C ₁₉ H ₃₈
構造式	(CH ₂) ₉ CH ₃ 	(CH ₂) ₁₀ CH ₃ 	(CH ₂) ₁₁ CH ₃ 	(CH ₂) ₁₂ CH ₃
分子量(MW)	224	238	252	267
比重(20/20)	0.82	0.82	0.82	0.82

表5 アルキルベンゼンの性状

名称	デシルベンゼン	ドデシルベンゼン	ペンタデシルベンゼン
組成式	C ₁₆ H ₂₆	C ₁₈ H ₃₀	C ₂₁ H ₃₆
構造式	(CH ₂) ₉ CH ₃ 	(CH ₂) ₁₁ CH ₃ 	(CH ₂) ₁₄ CH ₃
分子量(MW)	218	246	289
比重(20/20)	0.86	0.86	0.86

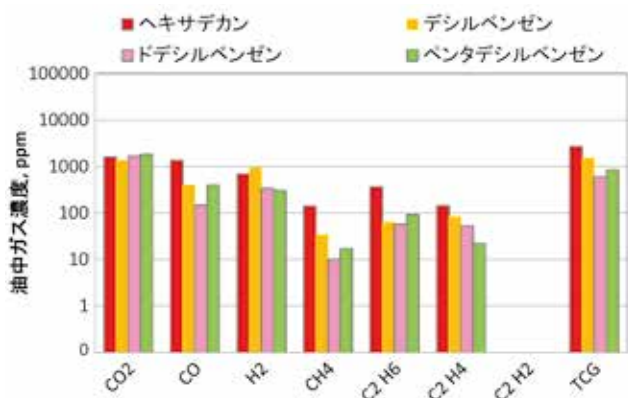


図7 アルキルベンゼン油中ガス分析結果

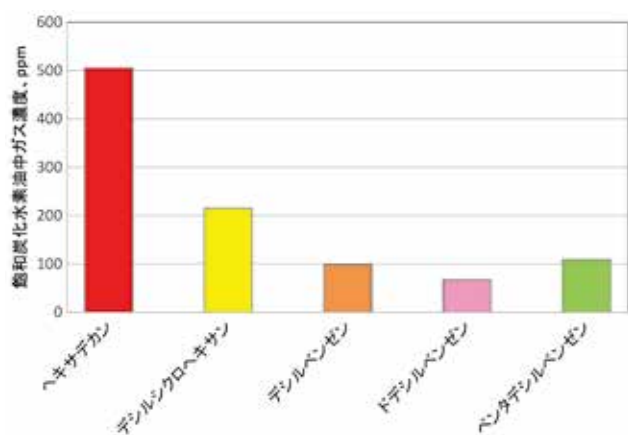


図8 アルキルベンゼンの飽和炭化水素ガス分析結果

4. おわりに

本報告では油の分子構造という観点から、ストレイガス試験結果に及ぼす影響を検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 試験油の分子構造によって、発生する油中ガスの量が異なる。
- (2) ノルマルパラフィンではCOおよびC₂H₄の発生量が多く、それに対し、イソパラフィンではCH₄およびC₃H₆が多い。
- (3) アルキル置換ナフテンは、飽和炭化水素であるCH₄およびC₂H₆の発生量が少なく、アルキルベンゼンはさらに少ない。

ストレイガス現象については、国内での発生報告例がなく、詳細な原因などまだわかっていないことが多い。さらには、油に着目して報告されている件数もまだ十分とは言えない。当社は絶縁油メーカーとして、今後もストレイガス現象の原因究明に貢献していきたい。

－ 参考文献 －

- 1) 伊藤岳史；絶縁油成分が及ぼす Stray Gassing 試験への影響，第36回絶縁油分科会研究発表会要旨集，

18 (2016)

- 2) Leslie R. Rudnick; Lubricant Additives: Chemistry and Applications, Second Edition (Chemical Industries), Chemical Industries/124 (2009)
- 3) 電気協同研究会；電力用変圧器改修ガイドライン，電気協同研究第65巻第1号,30 (2009)
- 4) 五十嵐仁一；鉱油系潤滑油に求められる最適基油組成とは 1.潤滑油を構成する炭化水素の自動酸化，日石レビュー，第32巻，第3号 (1990)