変圧器における絶縁油からの水素の発生

三菱電機株式会社
三菱電機株式会社
三菱電機株式会社

白 井 万次郎
石 井 敏 次
牧 野 芳 弘

1. ま え が き

油入変圧器にアークやコロナが発生したり局部過熱が存在すると、絶縁油や絶縁紙が分解して低分子の炭化水素、水素、炭酸ガス、一酸化炭素などが発生し油に溶解する。油に溶解したガスを分析して変圧器の異常を初期の段階で発見しようという試みは、今日、変圧器の保守管理の方法として国の内外を問わず広く行なわれている⁽¹⁾⁽²⁾。更に、分析されたガスの組成より、変圧器異常の種類を推定することも行なわれている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。これは油や紙の分解反応によって生成したガスの種類から、分解条件を推定しようとするものであるが、多くのガス分析結果の中には解釈に苦しむようなガス組成を示す場合も少なくない。

この報告は、そのような例として、新設変圧器の運転初期に水素のみが発生した場合の解釈を理論的、実験的に示したものである。

2. 新設変圧器のガス分析結果の一例

変圧器の異常はその運転初期に起こることが多いことから、運転開始後一定期間ガス分析を継続的に行なうことがある。第1図はその一例で、この変圧器は運転開始とともに可燃性ガスの増加が見られ、運転開始約5ヶ月後に最大値に達し、その後は減少傾向を示している。念のため運転開始8ヶ月後に油の脱気処理を行なった。その後は少量の可燃性ガスの発生をみた

第1図 新設変圧器の運転初期における可燃性ガスおよび水素の経時変化

Fig. 1. Changes of combustible gases and hydrogen dissolved in oil during initial period of transformer operation.

が、もとの水準のような大きな値には達しなかった。

この変圧器の可燃性ガス成分は、第1表に示すように大部分は水素と一酸化炭素であって、低分子量の炭化水素はほとんど含まれていない。普通、変圧器内部に異常のある場合には、水素のほかに炭化水素が比較的多く検出される。水素が多い場合にはコロナによるものと判断されることが多いが、この場合にも比較的多くの炭化水素が検出される。このことは筆者らのところでも実験的に確かめられている。第1表において示されている一酸化炭素については、低い温度でも起こるセルロース絶縁物の劣化によるものと考えられるが⁽⁶⁾、水素については説明が困難である。

第1図に示したような例は、このほかにも数台の変圧器において見られた。そこで、筆者らは変圧器の正常運転におけるような低い温度でも、絶縁油が脱酸素反応を起こし、水素を発生するのではないかと考え、

Generation of Hydrogen from Insulating Oil in Transformer.
By Manjiro Shirai, Member (Central Research Laboratory,
Mitsubishi Electric Corporation), Toshitsugu Ishii, Member &
Yoshihiro Makino, Member (Ako Work, Mitsubishi Electric
Corporation).

白井万次郎：正員，三菱電機株式会社中央研究所
石井敏次：正員，三菱電機株式会社伊丹製作所赤穂工場
牧野芳弘：正員，三菱電機株式会社伊丹製作所赤穂工場

第 1 表 第 1 図に示した変圧器に関する
ガス分析結果の例Table 1. Some examples of the detailed result
of gas analysis on transformer showed in Fig. 1.

運転期間 (月)	1	4	7	8	9	16
溶解ガス 総量 ppm (V/V)	73,500	105,000	102,000	46,000	120,000	102,000
O ₂	589	411	580	958	1,055	194
N ₂	72,400	104,000	101,000	44,700	118,000	101,000
CO ₂	404	830	822	271	617	519
CO	80	95	65	18	38	19
H ₂	76	241	179	17	29	32
CH ₄	こん跡	こん跡	こん跡	こん跡	0	0
C ₂ H ₂	6	同上	0	0	0	0
C ₂ H ₄	こん跡	同上	こん跡	こん跡	0	0
C ₂ H ₆	同上	同上	同上	同上	0	0
C ₃ H ₆	同上	同上	同上	同上	こん跡	こん跡
C ₃ H ₈	同上	同上	同上	0	0	0
可燃性ガス 総量	162	343	244	35	67	51

その可能性を、まず熱力学的平衡論により考察してみた。

2. 絶縁油脱水素反応の熱力学的考察

絶縁油の成分は複雑な構造をもつかなり高分子量の炭化水素の混合物であって、その各々の分子は分離、同定されていない。しかし、炭素の結合の形によりパラフィン、ナフテン、アロマトックに分けることができ、脱水素反応を行なうとみられるものはパラフィンとナフテン成分である。現在使用されている絶縁油はパラフィンとナフテン成分で80~90%を占めるから、まず熱力学的データのそろっている直鎖状のパラフィンの脱水素反応を考えてみた。

直鎖状のパラフィンを C_nH_{2n+2} 、脱水素反応によって生ずるオレフィンを C_nH_{2n} とすれば、脱水素反応は次式で示される。

この反応は可逆反応である。いま、ある温度で1モルの C_nH_{2n+2} が x モル変化して平衡に達したとする。生成する C_nH_{2n} と H_2 はともに x モルである。この x を平衡転化率という。平衡状態では上記三つの成分が混合物の状態では存在する。従って、全体のモル数は $(1-x)+x+x=1+x$

であり、各成分の濃度(モル分率)は

$$C_nH_{2n+2}: (1-x)/(1+x)$$

$$C_nH_{2n}: x/(1+x), H_2: x/(1+x)$$

(1)式の反応の平衡定数を K とすれば

$$K = \left(\frac{x}{1+x} \right)^2 \bigg/ \left(\frac{1-x}{1+x} \right) = \frac{x^2}{1-x^2} \dots \dots \dots (2)$$

第 2 表 直鎖オレフィンの異性体の数

Table 2. Number of isomers of straight
chain olefine.

炭素数 n	直鎖パラ フィン	直 鎖 オ レ フ ィ ン	異性体の 数 n'
2	エタン	エチレン $C=C$	1
3	プロパン	プロペン $C=C-C$	1
4	ブタン	1-ブテン $C=C-C-C$ 2-ブテン(シス) 2-ブテン(トランス)	3
5	ペンタン	1-ペンテン 2-ペンテン(シス, トランス)	3
6	ヘキサン	1-ヘキセン 2-ヘキセン(シス, トランス) 3-ヘキセン(シス, トランス)	5
7	ヘプタン	1-ヘプテン 2-ヘプテン(シス, トランス) 3-ヘプテン(シス, トランス)	5
n	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n} (n : 偶数) (n : 奇数)	$n-1$ $n-2$

K は各成分の標準自由エネルギーの値より次式を用いて計算することができる。

$$\Delta F^0 = -RT \ln K \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 ΔF^0 は反応における標準自由エネルギーの変化、 R はガス恒数、 T は絶対温度である。 ΔF^0 は温度の関数であるから、(3)式を(2)式に代入すれば x の値を温度の関数として求めることができる。

(1)式の反応で直鎖パラフィンの脱水素により生じるオレフィンは水素のとれる位置により、異性体の生じることを考慮しなければならない。例えば第2表に示すように、エタン(C_2H_6)が脱水素して生じるエチレン(C_2H_4)は1種類しかない。プロパン(C_3H_8)の場合も同様である。しかし、ブタン(C_4H_{10})が脱水素する場合は端から1番目と2番目の炭素についた水素がとれる場合(この場合、生じるブテンを1-ブテンという)と、2番目と3番目の炭素についた水素がとれる場合(生じるブテンを2-ブテンという)とは異なる分子となる。更に2-ブテンの場合は真中に二重結合が生じた結果として、その両側のC-C結合には方向性を生じ、シス形とトランス形の2種の異性体を生じるから、ブテンには3種の異性体がある。同様にしてペンタン(C_5H_{12})には3種類、ヘキセン(C_6H_{12})には5種類の異性体がある。

同様な類推により C_nH_{2n+2} の脱水素によって生じる C_nH_{2n} は n が偶数の場合には $(n-1)$ 個、 n が奇数の場合には $(n-2)$ 個の異性体を生じる。直鎖パラフ

インの脱水素によって生成するオレフィンはいずれも異性体の混合物である。

次に、直鎖パラフィンの脱水素反応によって各種のオレフィンの異性体を生じる場合の平衡がどのようになるかを考察してみよう。

直鎖オレフィンの異性体の数を n' とし、その各々を $(C_nH_{2n})_1, (C_nH_{2n})_2, \dots, (C_nH_{2n})_{n'}$ と記し、1モルの直鎖パラフィン C_nH_{2n+2} がすべて反応した場合に各異性体が $a_1, a_2, \dots, a_{n'}$ モル生じたとすると、直鎖パラフィンの脱水素反応は次の化学方程式で表わされる。

両辺のCとHの数は等しくなければならないから

$$\sum a_i = 1 \quad (i=1, 2, \dots, n') \quad (5)$$

平衡転化率が x の場合の各成分のモル数は

$$C_nH_{2n+2}: (1-x)$$

$$(C_nH_{2n})_i: a_i x$$

$$H_2: x$$

全モル数は

$$(1-x) + \sum a_i x + x = 1+x$$

であり、各成分の濃度は

$$C_nH_{2n+2}: (1-x)/(1+x)$$

$$(C_nH_{2n})_i: a_i x/(1+x)$$

$$H_2: x/(1+x)$$

となる。従って、(4)式の反応の平衡定数 K' は(5)式の関係を用いて

$$K' = a_1^{a_1} a_2^{a_2} \dots a_{n'}^{a_{n'}} (x^2/1-x^2) \dots \quad (6)$$

で表わされる。この場合、 a_i の各々の値がわからなければ K' の計算はできないし、 x の値を求めることもできない。

a_i の値は各異性体が元のパラフィンに対して、同時に平衡が成立するという条件から求めることができる。この場合の化学方程式は $(C_nH_{2n})_i$ が a_i モル生じるには化学量論的に C_nH_{2n+2} と H_2 も a_i モルでなければならないから、化学反応は(1)式に従う。従って、各異性体について次の平衡が成立する。

$$K_i = a_i x^2 / (1-x^2) \quad (7)$$

ここで、 K_i はオレフィンの各異性体の元のパラフィンに対する平衡定数である。

(5)、(7)式を連立方程式として解くと

$$a_i = K_i / \sum K_i \quad (8)$$

$$x = \sqrt{\sum K_i / (1 + \sum K_i)} \quad (9)$$

$1 \gg x$ の場合には

第3表 直鎖パラフィン脱水素反応の平衡定数

Table 3. Equilibrium constant for the dehydrogenation of straight chain paraffin.

直鎖パラフィン	直鎖オレフィン	平衡定数 (K)	
		298	500
アイコサン ($C_{20}H_{42}$)	1-アイコセン ($C_{20}H_{40}$)	3.34×10^{-16}	3.85×10^{-7}
ブタン (C_4H_{10})	1-ブテン (C_4H_8)	5.56×10^{-17}	3.27×10^{-7}
	2-ブテン(シス)	2.71×10^{-15}	8.69×10^{-7}
	2-ブテン(トランス)	8.71×10^{-15}	1.57×10^{-6}
	混合物 ($\sum K_i$)	1.15×10^{-14}	2.77×10^{-6}
ペンタン (C_5H_{12})	1-ペンテン (C_5H_{10})	7.38×10^{-16}	4.39×10^{-7}
	2-ペンテン(シス)	8.41×10^{-15}	2.35×10^{-6}
	2-ペンテン(トランス)	1.83×10^{-14}	3.03×10^{-6}
	混合物 ($\sum K_i$)	2.68×10^{-14}	6.82×10^{-6}
ヘキサン (C_6H_{14})	1-ヘキセン (C_6H_{12})	4.08×10^{-16}	4.05×10^{-7}
	2-ヘキセン(シス)	3.79×10^{-14}	6.05×10^{-6}
	2-ヘキセン(トランス)	3.48×10^{-14}	4.67×10^{-6}
	3-ヘキセン(シス)	2.45×10^{-15}	8.34×10^{-7}
	3-ヘキセン(トランス)	2.17×10^{-14}	2.71×10^{-6}
	混合物 ($\sum K_i$)	9.69×10^{-14}	1.47×10^{-5}

$$x \doteq \sqrt{\sum K_i} \quad (10)$$

なる簡単な関係を得る。(8)、(9)式より求められた a_i 、 x の値が(6)式を満足することは容易に証明できる(付録I参照)。

x の値は K_i がすべて得られた場合に、(10)式により求めることができる。炭素数の小さい炭化水素については標準自由エネルギーのデータがそろっているで⁽⁷⁾、 K と $\sum K_i$ の計算値を第3表に示す。

絶縁油は平均炭素数約20の炭化水素から構成されている。炭素数20の直鎖炭化水素についてはアイコサン ($C_{20}H_{42}$) と 1-アイコセン ($C_{20}H_{40}$) のデータが得られているが、アイコセンの他の異性体についてはデータがみあたらない。アイコセンは理論的には19の異性体をもつ。そこでアイコサンより各種のアイコセンの混合物が生じる場合の平衡転化率を次のように推定してみた。

K_i の平均値を K_m とすれば、 $\sum K_i = n' K_m$ となる。アイコサンと 1-アイコセンの平衡定数を K_1 とし、 $K_m/K_1 = \alpha$ とおくと、(10)式は次式となる。

$$x = \sqrt{\alpha n' K_1} \quad (11)$$

第3表の計算値を見ると、パラフィンと 1-オレフィンとの平衡定数は他の異性体との平衡定数より1けた以上小さいから、 α は少なくとも1以上と推定される。オレフィンの異性体の標準自由エネルギーの値がすべてそろっているブテン、ペンテン、ヘキセンの α の値はそれぞれ25℃で68.9、12.4、47.5となる。従って、アイコセン混合物が生じる場合はアイコサンと 1-アイコセンの標準自由エネルギーから計算された平衡転化率の少なくとも $\sqrt{19}$ 倍の平衡転化率を示すも

第2図 アイコサン ($C_{20}H_{42}$) の脱水素反応における平衡転化率

Fig. 2. Moles of hydrogen at the dehydrogenation equilibrium of one mole of eicosane ($C_{20}H_{42}$).

のと推定される。これは推定にすぎないが、オレフィンの異性体の数が増加すれば、平衡転化率の値が大きくなることは確かである。

第2図は、アイコサンと1-アイコセンの標準自由エネルギーより計算した x と $\sqrt{19}x$ の値の対数を絶対温度の逆数に対して示したものである。1 $\gg x$ の場合、 $\log x$ と $(1/T)$ は直線関係にある。これは炭化水素の標準自由エネルギーが問題とされる温度範囲で、温度に対し直線として示されるからである（付録II参照）。

ところで、変圧器のガス分析で問題とされるような水素の発生量は、平衡転化率 x の値でどの位になるかを検討してみよう。我が国では可燃性ガスの総量の上限は約 500ppm (V/V) とされることが多い。これは発生した可燃性ガスの標準状態における体積の絶縁油の体積に対する割合である。可燃性ガスの発生量がこの値を超える場合は、変圧器には何らかの異常があるとみなされている。

絶縁油の平均分子量は約 280 とされているから、油の比重を 0.9 とすると、1モルの油は 311ml である。平衡転化率が x の場合の水素の発生量は、標準状態で $22,400x$ (ml) であるから

$$22,400x/311=500 \times 10^{-6}$$

$$x=6.9 \times 10^{-6}$$

となる。従って、 x が $10^{-6} \sim 10^{-5}$ になる温度を第2図より求めると、アイコサンから1-アイコセンのみが

第4表 直鎖パラフィン以外の飽和炭化水素の脱水素反応の平衡定数

Table 4. Equilibrium constant for the dehydrogenation of some saturated hydrocarbon other than straight chain paraffin.

	飽和炭化水素	不飽和炭化水素	K_{298}
分枝パラフィン	2-メチルブタン (C_5H_{12})	2-メチル-1-ブテン (C_5H_{10})	7.46×10^{-15}
		3-メチル-1-ブテン	1.84×10^{-16}
		2-メチル-2-ブテン	8.26×10^{-14}
		混合物 (ΣK_i)	9.02×10^{-14}
	2-メチルペンタン (C_6H_{14})	2-メチル-1-ペンテン (C_6H_{12})	3.05×10^{-15}
		4-メチル-1-ペンテン	2.00×10^{-17}
		2-メチル-2-ペンテン	4.06×10^{-14}
		4-メチル-2-ペンテン (シス)	4.90×10^{-16}
		4-メチル-2-ペンテン (トランス)	1.35×10^{-15}
		混合物 (ΣK_i)	4.55×10^{-14}
	3-メチルペンタン (C_6H_{14})	3-メチル-1-ペンテン (C_6H_{12})	2.33×10^{-15}
		3-メチル-2-ペンテン (シス)	5.79×10^{-14}
		3-メチル-2-ペンテン (トランス)	1.26×10^{-13}
		混合物 (ΣK_i)	1.64×10^{-13}
ナフテン	シクロペンタン (C_5H_{10})	シクロペンテン (C_5H_8)	2.09×10^{-13}
	シクロヘキサン (C_6H_{12})	シクロヘキセン (C_6H_{10})	6.41×10^{-14}
	メチルシクロペンタン (C_6H_{12})	1-メチルシクロペンテン (C_6H_{10})	2.20×10^{-12}
		3-メチルシクロペンテン	1.22×10^{-14}
		4-メチルシクロペンテン	1.19×10^{-16}
		混合物 (ΣK_i)	2.21×10^{-12}

生じる場合は 100°C をやや超えるが、アイコセンの異性体の混合物が生じる場合は、 $\sqrt{19}x$ の値よりみて 100°C 以下になると推定される。後者の場合は変圧器の正常運転の温度で、問題とされるような水素を発生する可能性がある。

以上は、直鎖パラフィンの脱水素反応について考察したが、絶縁油には飽和炭化水素として分枝したパラフィンやナフテンが含まれる。これらの分子の中で標準自由エネルギーが与えられているものについて、脱水素反応の平衡定数を計算し第4表に示した。これらは低分子量の炭化水素であるが、 K や ΣK_i は 1×10^{-14} 以上の値を示し、アイコサンと1-アイコセンの平衡定数より1けた以上大きいから、 100°C 以下でやはり問題となるような量の水素を発生する可能性がある。

しかし、化学反応は以上に考察したような平衡に必ずしも短時間では達しない。反応速度を考慮する必要がある。反応速度は反応速度定数に比例するが、速度定数は自由エネルギーからは計算できない。実験的に求められている炭化水素熱分解の反応速度は温度によ

って大きく変化し、低い温度では非常に小さな値になることが知られている⁽⁸⁾。従って、低い温度では炭化水素の脱水素反応もほとんど進行しないものと考えられる。しかし、脱水素反応を促進するような触媒が存在すれば、低い温度でも反応は進行するであろう。

以上の考察から変圧器に使用されている金属材料のなかに、絶縁油の脱水素反応の触媒となるものがあるのではないかと考えて、次に各種金属の触媒作用を実験的に検討した。

4. 変圧器に使用されている金属の触媒作用

実験に際しては脱気した 2 号鉱油 100 ml (油中水分 30 ppm 以下) と検討すべき金属材料とを内容積 140 ml のガラスアンブルに入れ、油面上に窒素を満たしてアンブルを熔封する。これを 100°C で 30 日間加熱したあと、発生したガス(油中溶解ガスおよび油面上ガス)をガスクロマトグラフを用いて分析した。

検討した金属材料は銅、鉄、ステンレス鋼、けい素鋼および鉄錆である。銅は直径 1 mm の電気用硬銅線、鉄は直径 2 mm の鉄線 (SWM-B)、ステンレス鋼は直径 1.5 mm の鋼線 (SUS-309)、けい素鋼は厚さ 0.5 mm の鋼板を幅 2 mm に切断して使用した。金属の量は、油 100 ml に対して表面積が約 60 cm² の割合で加えたが、鉄錆については粉末を 0.5 g 加えた。その他に比較のため金属材料を加えない油のみの試料を作った。各試料とも試験の繰り返し数は 2 とした。

実験結果は第 3 図に示す。絶縁油からの水素の発生を著しく促進していると認められるのはステンレス鋼であり、この場合の可燃性ガスはほとんど水素であって、他の炭化水素は含まれていない。

第 4 図はステンレス鋼 (SUS 304) と 2 号鉱油を第 3 図の場合と同じ条件でアンブルづめし、100、120、150 および 180°C の各温度で 0~70 日間加熱したあと、発生ガスを分析した結果である。可燃性ガスはほとんど水素のみであり、水素の発生量は温度が高くなるほど多くなっている。180°C の場合は水素の発生に飽和の傾向がみられる。図には示されていないが、油のみを加熱した場合には可燃性ガスの発生はほとんど見られなかった。

次に、油の種類によって水素発生に差があるかどうかを調べるため、1 号鉱油、硫酸精製 2 号鉱油、水素精製 2 号鉱油、パラフィン系 2 号鉱油、輸入変圧器油 WEMCO-C、アルキルナフタレンおよびドデシルベンゼンについて、第 4 図の場合と同様な実験を行なった。

第 5 図に 100°C、30 日加熱後の結果を示す。いずれ

第 3 図 絶縁油の水素および可燃性ガス発生に及ぼす各種金属の影響

Fig. 3. Effect of various metals on the evolution of hydrogen and total combustible gases from the insulating oil.

第 4 図 絶縁油の水素および可燃性ガス発生に及ぼす加熱温度の影響

Fig. 4. Effect of temperature on the evolution of hydrogen and total combustible gases from the insulating oil.

の場合も油だけを加熱した場合に比べて、ステンレス鋼を加えた場合は水素の発生量が多くなる。2 号鉱油は原油や精製法が変わってもあまり差がない。また油のみを加熱した場合に水素の発生量が相対的に多い油が、ステンレス鋼を加えた場合にも水素の発生量が多

第5図 水素発生量の絶縁油による違い

Fig. 5. Difference of hydrogen evolution among the various oils.

ということもない。

以上の実験では、ステンレス鋼として変圧器に使用されている SUS 304, または SUS 309 を用いたが、ステンレス鋼の種類による差を調べるため、各種のステンレス鋼について同様な実験を行なった。加熱条件は 150°C, 10 日間とし、油は 2 号鉱油を用いた。検討したステンレス鋼はマルテンサイト系の SUS 420 J₂, オーステナイト系の SUS 316, 309 S, 304, 308, 304 WPA および固溶化処理をした SUS 309, 309 S, 316 である。固溶化は金属組織を均一化するため、ステンレス鋼の使用にあたって行なわれる熱処理 (1,000°C, 約 15 分加熱) である。第 3 図～第 5 図の実験で用いたステンレス鋼も一度固溶化処理を行なったものである。

実験結果は第 6 図に示す。マルテンサイト系の SUS 420 J₂ は油の水素発生をほとんど促進しないが、オーステナイト系のステンレス鋼は、いずれも油の水素発生を促進する。特に、固溶化処理を行なったステンレス鋼は水素の発生を著しく促進する。ステンレス鋼は種類によるばかりでなく、熱処理によっても触媒作用

第6図 絶縁油の水素および可燃性ガス発生に及ぼすステンレス鋼の種類の影響

Fig. 6. Effect of the kinds of stainless steel on the evolution of hydrogen and total gases from the insulating oil.

第7図 ステンレス鋼の油中加熱による触媒作用の低下

Fig. 7. Decrement of the catalytic action of stainless steel by heat treatment in the insulating oil.

に差のあることがわかる。

文献(9)には炭化水素の脱水素反応の触媒として、

アルミナを担体とする酸化クロムがあげられており、これは 50～70℃ の低い温度でも触媒として作用するが、その触媒寿命は短いことが示されている。ステンレス鋼の触媒作用にも寿命があるのではないかと考えて、次にこの点を検討した。

SUS 304 をあらかじめ油中で 100, 120, 150, 180℃ で 30 日間加熱したあと、これを触媒金属として 2 号鉱油とともにアンブルにつめ、100℃ で 27 日間加熱後ガス分析を行ない、未処理のステンレス鋼を加えた場合と比較した。

実験結果を第 7 図に示す。100～180℃ のいずれの温度で処理したステンレス鋼も、未処理のステンレス鋼を加えた場合に比べて水素の発生量は減っており、触媒作用が減少していることを示している。

これは第 1 図の実際の変圧器における水素の発生が時間の経過とともに減少し、更に油の脱気処理後ほとんど水素が発生しなくなった現象を説明するものと考えられる。

5. む す び

(1) 新設変圧器の運動初期に油中溶解ガスの分析を継続的行なったところ、水素と一酸化炭素のみで他の炭化水素を含まない可燃性ガスの発生が見られた。

(2) この現象を解析するにあたって、油が変圧器の正常運転の温度においても少量の水素を発生するのではないかと考えて、炭化水素の脱水素反応を熱力学的平衡論により考察した。その結果、ガス分析で問題となる程度の水素が、低い温度でも発生する可能性のあることがわかった。

(3) しかし、低い温度では反応速度が極めて遅くなることが考えられるので、反応が進行するには触媒作用をもつ金属が変圧器中に存在することが推定された。

(4) 変圧器に使用されている各種の金属を絶縁油とともに加熱してみると、ステンレス鋼が油の脱水素反応に触媒作用をもつことがわかった。この場合、加熱温度が高いほど水素の発生量が多い。油の種類によっては水素の発生量にあまり大きな差はないが、ステンレス鋼の種類、熱処理によっては差がある。また、この触媒作用の寿命は短い。

以上の結果から、新設変圧器の運転初期に見られた水素の発生は、変圧器の正常運転温度での、ステンレス鋼の触媒作用による絶縁油脱の水素反応が原因であると結論した。

終わりに、この研究にあたり貴重など助言をいただ

いた関西電力(株) 本田 茂氏、関電版急商事(株)宮崎輝久博士、鵜沢央二氏に感謝の意を表します。

(昭和 50 年 5 月 8 日受付、同 50 年 12 月 26 日再受付)

文 献

- (1) 木下・松村・広瀬：電気学会論文誌 94-B, 65 (昭 49-2)
- (2) 木下・松村・広瀬：版上：同上 94-B, 73 (昭 49-2)
- (3) 伊勢：石油学誌 17, 7, 564 (昭 49)
- (4) J. Galand; R. E. G-Tome 81, N° 11, 727 (1972)
- (5) E. Dornenbrag; Brown Boveri Rev. 61, 238 (1972)
- (6) 石井・鎌波：電学誌 90, 910 (昭 45-5)
- (7) D. R. Stull: The Chemical Thermodynamic of Organic Compounds (1969) John Wiley & Son Inc.
- (8) 斯波：石油炭化水素化学 4, 117 (昭 32) 共立社
- (9) W. L. Nelson: Petroleum Refinery Engineering 774 (1969) Mc Graw-Hill

付 録

(I) (4) 式の反応における標準自由エネルギーの変化は水素の標準自由エネルギーは 0 であるから

$$\begin{aligned} \Delta F^0 = & a_1 \Delta F^0_{(C_n H_{2n})_1} + a_2 \Delta F^0_{(C_n H_{2n})_2} \\ & + \cdots \cdots + a_{n'} \Delta F^0_{(C_n H_{2n})_{n'}} - \Delta F^0_{(C_n H_{2n+2})} \end{aligned} \quad \text{..... (付 1)}$$

ここで、 $\Delta F^0_{(C_n H_{2n})_1}$ は $(C_n H_{2n})_1$ の 1 モルあたりの標準自由エネルギーを示す。他の成分も同じである。

(5) 式の関係より(付 1) 式は次式のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} -\Delta F^0 = & a_1 (\Delta F^0_{(C_n H_{2n})_1} - \Delta F^0_{(C_n H_{2n+2})}) \\ & + a_2 (\Delta F^0_{(C_n H_{2n})_2} - \Delta F^0_{(C_n H_{2n+2})}) + \cdots \cdots a_{n'} (\Delta F^0_{(C_n H_{2n})_{n'}} - \Delta F^0_{(C_n H_{2n+2})}) \end{aligned}$$

(3) 式により

$$\begin{aligned} \Delta F^0 = & a_1 (-R T \ln K_1) + a_2 (-R T \ln K_2) \\ & + \cdots \cdots + a_{n'} (-R T \ln K_{n'}) \end{aligned}$$

上式を次式のように書き換える。

$$\begin{aligned} \Delta F^0 / R T = & a_1 \ln (K_1 / \sum K_i) + a_2 \ln (K_2 / \sum K_i) \\ & + \cdots \cdots + a_{n'} \ln (K_{n'} / \sum K_i) + \ln (\sum K_i) \end{aligned} \quad \text{..... (付 2)}$$

(3), (8), (9) 式より

$$\begin{aligned} \ln K = & a_1 \ln a_1 + a_2 \ln a_2 + \cdots \cdots + a_{n'} \ln a_{n'} \\ & + \ln (x^2 / 1 - x^2) \\ \therefore K = & a_1^{a_1} a_2^{a_2} \cdots \cdots a_{n'}^{a_{n'}} (x^2 / 1 - x^2) \end{aligned}$$

すなわち、(6) 式が導かれる。

付第 1 図 ヘキサン (C_6H_{14}) の脱水素反応における平衡転化率

app. Fig. 1. Moles of hydrogen at the dehydrogenation of one mole of hexane (C_6H_{14}).

(II) 脱水素反応における標準エネルギーの変化 ΔF^0 は、ここで問題とされているような温度範囲で、温度に対して直線として示される。

$$\Delta F^0 = A + B T \quad \dots\dots\dots (付 3)$$

ここで、 A, B は定数である。

$1 \gg x$ の場合は (2) 式または (6), (3) 式, (付 3) 式の関係より

$$2 \log x = \ln K = -(A + B T)/R T \quad \dots\dots\dots (付 4)$$

よって、 $1 \gg x$ の場合、直鎖パラフィンより 1-オレフィンまたはオレフィン異性体混合物を生じる場合の $\log x$ は $1/T$ に対して直線となる。ただし、この二つの直線の傾斜は多少異なる。この関係を各異性体のデータがそろっているヘキサン (C_6H_{14}) よりヘキセン (C_6H_{12}) を生じる場合を付第 1 図に示す。