UDC 621.315.615.2:542.92:536.71

論文

52-A43

絶縁油熱分解の熱力学的考察

正員 白井 万次郎 (三菱電機)

正員 下地 貞夫 (三菱電機)

正員 石井 敏次 (三菱電機)

1. ま え が き

稼働中の変圧器の絶縁油中に溶解しているガスを分析して、変圧器の異常を初期に発見しようとする試みは、今日、変圧器の保守管理の手段として世界的に広く採用されている⁽¹⁾。分析されたガスの成分から、変圧器の内部異常の種類を推定することも行なわれているが、特定ガス間の比率を求めて推定する各種の定量的方法が最近提出されている⁽²⁾⁽³⁾。これらの定量的方法は、特定の国の変圧器群から得られたデータより帰納的に求められたものである。

変圧器内で発生するガスは、紙の分解を含む場合もあるが、主に油の分解によって発生したものである。油の分解の多くは熱に起因するものであるから、油の熱分解反応を考慮することにより、一般性のあるガス組成の解釈の基礎が得られるものと考えられる。

この報告は、炭化水素の熱分解によって発生するガスの組成を熱力学的平衡に基づいて計算し、それが炭化水素の熱分解の実験結果や、変圧器の油中ガス分析の結果にどの程度に反映しているかを検討したものである。

2. パラフィンの一次熱分解

絶縁油は、複雑な構造をもつ炭化水素の混合物であり、その各々の分子は分離、同定されていない。しかし、炭素結合の形によってパラフィン、ナフテンおよびアロマトックの三成分に分けることができる。これらの三成分のうち、最も熱分解を受けやすいのはパラ

フィンであると言われているから⁽⁵⁾、まずパラフィン系炭化水素の熱分解を考察してみよう。

炭化水素の熱分解は、通常、一次分解と二次分解とに分けて考えられている⁽⁵⁾。一次分解は、炭化水素が分解して分解生成物が元の炭化水素と平衡を保つ反応である。二次分解は、一次分解生成物が更に分解する反応のすべてを含む。変圧器内で油が過熱部分に接触する時間が短かったり、過熱部分の温度が低い場合には油の熱分解は一次分解が支配的であろうと考えられるから、まず一次分解を考察する。

パラフィンの一次分解には、炭素間結合の切断が起こる場合と脱水素反応が起こる場合とがある。炭素間結合が切断する場合には、低級のパラフィンとオレフィンが生成する。分子中のいずれの炭素間結合も切れる可能性があるから、多くの種類のパラフィンとオレフィンが生ずる。脱水素反応の場合は、水素とオレフィンが生ずる。従って、パラフィン (C_nH_{2n+2}) の熱分解は、次のような多くの反応が並行して進行する。

初め、 C_nH_{2n+2} が 1 モルあったとし、これがすべて分解したとき、 H_2 が a_0 モル、 CH_4 が a_1 モル、 $\dots\dots C_{n-2}H_{2n-2}$ が a_{n-2} モル生じたとすると、全体の反応は次式のように置くことができる。

(2)式の炭素と水素の数は、両辺が等しくなければならないから、

$$\sum a_i = 1 \quad (i=0, 1, \dots\dots, n-2) \dots\dots\dots (3)$$

ある温度で 1 モルのパラフィンが x モルだけ分解し

Thermodynamical Study on the Thermal Decomposition of Insulating Oil. By Manjirō Shirai, Member, Sadao Shimoji, Member & Toshitsugu Ishii, Member (Mitsubishi Electric Corporation).

白井万次郎: 正員, 三菱電機株式会社中央研究所

下地貞夫: 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

て平衡に達したとすれば、元の C_nH_{2n+2} は $(1-x)$ モル、分解生成物は各々 $a_i x$ となる。 x を平衡転化率という。全モル数は

$$(1-x) + 2 \sum a_i x = 1 + x$$

各成分の濃度（モル分率）は、

$$\left. \begin{array}{l} C_nH_{2n+2} : (1-x)/(1+x) \\ C_iH_{2i+2} \\ C_{n-i}H_{2(n-i)} \end{array} \right\} a_i x / (1+x)$$

分解生成物は元のパラフィンに対し、各々が平衡状態にあると考えられるから、次の関係を満足する。

$$K_i = [a_i x / (1+x)]^2 / [(1-x)/(1+x)] \\ = a_i^2 \{x^2 / (1-x^2)\} \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 K_i は(1)式の各反応の平衡定数である。

(1)式の反応で生ずるオレフィンの炭素数が4以上の場合には数種の異性体を生ずる。これらの異性体はパラフィンの分解ですべて生ずる可能性がある。この場合には、各異性体と元のパラフィンとの間の平衡定数をすべて加えたものを、そのオレフィン全体と、元のパラフィンとの間の平衡定数として計算すればよい⁽⁶⁾。

(3), (4)式を連立方程式として解くことにより

$$\left. \begin{array}{l} x = \sum \sqrt{K_i} / \sqrt{1 + (\sum \sqrt{K_i})^2} \\ a_i = \sqrt{K_i} / \sum \sqrt{K_i} \\ a_i x = \sqrt{K_i} / \sqrt{1 + (\sum \sqrt{K_i})^2} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

(1)式の反応の平衡定数を用いて、(5)式より平衡転化率 x と各分解生成物のモル数 $a_i x$ を求め得る。

平衡定数は各成分の標準自由エネルギーより計算することができ⁽⁷⁾、その値は温度によって変化する。

(5)式を用いてブタン (C_4H_{10})、ペンタン (C_5H_{12})、デカン ($C_{10}H_{22}$)、アイコサン ($C_{20}H_{42}$) の熱分解反応における平衡転化率を計算し、その値が第1図に示されている。この図より炭化水素は、炭素数が多くなるに

第1図 平衡状態における各種パラフィンの熱分解

Fig. 1. Thermal decomposition of various paraffines in equilibrium.

第2図 パラフィンの一次分解で発生するガスの組成

Fig. 2. Composition of gases generated by primary decomposition of paraffines.

従って低い温度で分解することがわかる。 C_4H_{10} も 300°C 以下でほとんど分解するから、パラフィンは平衡状態では 300°C 以上で、すべて C_3 以下の炭化水素に分解すると考えてよいであろう。

変圧器の保守管理で分析されている炭化水素ガスは通常 C_3 以下の炭化水素であるから、パラフィンの一次熱分解によって発生する各種の炭化水素のうちで、メタン (CH_4)、エタン (C_2H_6)、プロパン (C_3H_8)、エチレン (C_2H_4)、プロピレン (C_3H_6) を取上げ、これらと水素との和を 100% として各炭化水素および水素のパーセントを計算した。第2図は $C_{20}H_{42}$ と $C_{10}H_{22}$ との熱分解の結果を示している。多く発生するのは、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 のような飽和炭化水素であり、 C_2H_4 、 C_3H_6 のような不飽和炭化水素がこれに次ぐ。水素の発生は最も少ない。

稼働中の変圧器の保守管理のためのガス分析で得られているデータには、 C_2H_4 、 C_3H_6 のような不飽和炭化水素が、 C_2H_6 、 C_3H_8 のような飽和炭化水素より多い場合がかなりある。このような場合には、変圧器内で油の一次分解生成物が、更に分解する二次分解が起っているものと考えられる。

3. オレフィン、ナフテン、アロマチックの熱分解

パラフィンの二次分解の考察に移る前に、パラフィン以外の炭化水素の熱分解を熱力学的平衡から考察した結果を述べる。

オレフィンは精製された絶縁油中にはほとんど含まれていないと考えられている。しかし前章で述べたように、パラフィンの熱分解で多くの種類のオレフィンを発生するから、オレフィンの熱分解を考えておく必

第 3 図 平衡状態におけるオレフィンの熱分解

Fig. 3. Thermal decomposition of olefines in equilibrium.

要がある。

オレフィンが一次熱分解する場合にも、炭素間結合の切断と脱水素反応が起こる。炭素間結合が切断する場合には、オレフィンは二つの低級オレフィンに分解するか、パラフィンとジェン系またはアセチレン系炭化水素に分解する。脱水素反応の場合は水素とジェン系またはアセチレン系炭化水素が生ずる。

オレフィンの一次分解における平衡転化率もパラフィンと同様に、(5)式により計算することができる。若干のオレフィンの一次分解の平衡転化率が第3図に示されている。1-ペンテン (C_5H_{10}) は 300°C までにほとんど分解するが、1-ブテン (C_4H_8) は約 500°C でほとんど分解する。オレフィンはパラフィンより熱に対して安定であると言えよう。

ナフテンは絶縁油の成分としてかなりの部分を占めている。ナフテンは環状飽和炭化水素であり、加熱されて開環するとオレフィンになる。環に含まれる炭素数は各種のものが考えられるので、炭素数が3から8のものにつき、開環してオレフィンになる温度を熱力

第 4 図 平衡状態におけるナフテン環の熱分解

Fig. 4. Thermal decomposition of naphthenic ring in equilibrium.

第 5 図 平衡状態におけるアロマチックの熱分解

Fig. 5. Thermal decomposition of aromatics in equilibrium.

学的平衡より計算した。計算の結果は、第4図に示されている。熱に対して最も安定なのは、シクロペンタン (C_5H_{10}) とシクロヘキサン (C_6H_{12}) で、これらは 400 ~ 500°C まで安定である。シクロヘプタン (C_7H_{14})、シクロオクタン (C_8H_{16}) がこれに次ぐ。シクロプロパン (C_3H_6)、シクロブタン (C_4H_8) は室温ですでに不安定である。絶縁油は、その製造過程で熱にさらされるから、絶縁油に含まれるナフテンは5員環か6員環であろう。

絶縁油に含まれるアロマチック成分は、10~20% である。ベンゼンが開環してアセチレンになる分解温度を計算してみると、第5図に示すように 1,000°C 以上であり、ベンゼン環は熱に対して極めて安定であることがわかる。

絶縁油の三成分中、パラフィンが熱分解しやすいことは、これらの熱力学的平衡の計算からも明らかである。ナフテン環、ベンゼン環についての側鎖のパラフィンは、低い温度で分解するであろう。ブチルベンゼン ($C_{10}H_{14}$) が分解してベンゼンとブテンとになる温度が第5図に示されている。

4. 二次分解を含むパラフィンの熱分解

変圧器の油中溶解ガスの組成が、パラフィンの一次分解で発生するガスの組成と一致しない場合がある。これは二次分解が起こるためと考えられるから、二次分解を含むパラフィンの熱分解を次に考察する。

例えば、プロパンは二次分解を含めて、次の反応に従って分解するであろう。

(6)式の下二つの反応は二次分解である。(6)式の3番目の反応式を1番目の式に入れれば、

となつて、3番目の反応を含む熱分解も形式上一次分解として表わすことができる。同様にいずれの二次分解を含む熱分解も一次分解の形で表わすことができるから、二次分解を含む熱分解も一次分解と同様に扱ってみた。

プロパンの分解生成物は、(6)式で示されるように CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 , H_2 であると考えられるから、全体の反応は次の式で表わされる。

(7)式の炭素と水素の数は両辺で等しくなければならないから、

$$\left. \begin{aligned} b_1 + 2(b_2 + b_3) + 3b_4 &= 3 \\ 4(b_1 + b_2) + 2b_3 + 6b_4 + 2b_5 &= 8 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

全体のモル数は、平衡転化率を x とすると

$$\begin{aligned} (1-x) + \sum b_i x &= 1 + (\sum b_i - 1)x \\ (i=1, 2, \dots, 5) \end{aligned}$$

この場合、 $\sum b_i$ は一次分解の $2\sum a_i$ に相当する。

各成分のモル率は

$$\text{C}_3\text{H}_8: (1-x)/\{1-(\sum b_i - 1)x\}$$

$$\text{CH}_4: b_1 x / \{1-(\sum b_i - 1)x\}$$

$$\dots\dots\dots$$

(6)式の反応は平衡状態では次の式を満足する。

$$K_1' = b_1 b_2 x^2 / (1-x) \{1 + (\sum b_i - 1)x\}$$

第6図 二次分解を含む熱分解によって C_3H_8 から発生するガスの組成

Fig. 6. Composition of gases generated by primary and secondary decomposition of C_3H_8 .

$$\left. \begin{aligned} K_2' &= b_3 b_4 x^2 / (1-x) \{1 + (\sum b_i - 1)x\} \\ K_3' &= b_3 b_5 x / b_2 \{1 + (\sum b_i - 1)x\} \\ K_4' &= b_2 b_5^2 x / b_1^2 \{1 + (\sum b_i - 1)x\} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

ここで、 K_i' は(6)式の反応の平衡定数である。

分解生成物のモル数 $b_i x$ は(8)式と(9)式を連立方程式として解くことにより、各温度について求めることができる。この計算は数値解法により計算機を用いて行なった。計算結果は第6図に示されている(付録参照)。

同様に、すべてのパラフィンの熱分解生成物の計算が可能であるが、分子中の炭素数が増加するに従って分解生成物の種類は極めて多くなり、その各々を計算することは困難である。しかし第1図と第3図に見られるように、すべての炭化水素は 300°C 以上の平衡状態では C_3 以下の炭化水素に分解すると考えられるので、そのように仮定して以下の考察を行なった。

絶縁油に含まれる炭化水素の平均炭素数は約20と言われているから、アイコサン($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$)の熱分解を考察してみよう。アイコサンの熱分解は次式で示される。但し、 C_3H_4 は通常分析されていないから省略する。

この場合、 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ がすべて分解する温度以上を考慮し、($x=1$)、分解生成物間には次の反応を満足する平衡状態にあると仮定した。

第7図 反応が独立に行なわれた場合の低分子炭化水素の分解温度

Fig. 7. Decomposition temperature of some light hydrocarbon in the case of independent reaction.

第 8 図 二次分解を含む熱分解によって $C_{20}H_{42}$ から発生するガスの組成

Fig. 9. Composition of gases generated by primary and secondary decomposition of $C_{20}H_{42}$.

第 9 図 二次分解を含む熱分解によって C_5H_{12} , C_8H_{18} から発生するガスの組成

Fig. 9. Composition of gases generated by primary and secondary decomposition of C_5H_{12} and C_8H_{18} .

これらの反応が単独に行なわれた場合の分解温度は第 7 図に示されている。分解生成物の計算はプロパンの場合と同様に行なった。但し $x=1$ とした。計算結果は第 8 図に示されている。

第 7 図、第 8 図は C_2H_6 , C_3H_8 に比べ CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 が多く発生することを示し、変圧器の油中ガス

分析でしばしば見られるガス組成とよく似た組成となっている。

絶縁油に含まれるナフテン、アロマチックのような環状炭化水素の側鎖についているパラフィンの炭素数は 20 以下であろう。側鎖の数は 1 分子に 1 個とは限らないから、かなり短い側鎖を含むことが考えられる。よって、炭素数が比較的小さいパラフィンの熱分解を同様に計算した。

第 9 図に C_5H_{12} と C_8H_{18} の計算結果が示されている。これらの結果をみると、分子中の炭素と水素の割合によって各温度における発生ガス組成がかなり異なることがわかる。

以上の計算では、炭化水素は加熱されると C_3 以下の炭化水素と水素に分解すると仮定している。しかし低分子の炭化水素が更に炭素と水素に分離することが考えられる。実際に油中で放電させれば少量の炭素が発生する。しかし炭素は固体として分離し、この反応は可逆反応とは考え難い。従って、この計算の条件には入れなかった。

5. PEM 比率

第 8 図、第 9 図を参考にして実際に得られた変圧器の油中ガス分析の結果を解釈することができるが、これらの図を比較検討することはやや複雑である。

第 8 図、第 9 図に示されているガス組成は、200～700°C の温度ではプロピレン、エチレン、メタン（以下 PEM と記す）が支配的である。これらの 3 種のガスの比率を三角座標に示したのが第 10 図である。破線は各炭化水素について同一熱分解温度を結んだもの

第 10 図 PEM 比率 (P: プロピレン, E: エチレン, M: メタン)

Fig. 10. PEM ratio (P: Propylene, E: Ethylene, M: Methane).

である。

分解する炭化水素の炭素に対する水素の割合が多くなるとメタンの量がふえる。一定の炭化水素では熱分解温度が高いほどプロピレンに対するエチレンの割合が増加する。破線で示された等温線は PE 軸に対してほとんど垂直であるので、PEM が支配的なガス組成に対しては、PE だけの比率によって熱分解温度の高低を推定することができる。実際の変圧器の油中ガス分析の結果では、PEM のうち E が欠けている場合があるが、これは第 10 図よりみて、PEM がそろっている場合より温度が低い場合であると考えてよい。

第 8 図および第 9 図よりみて、1,000°C 以上ではアセチレンと水素とが著しく増加する。石油のクラッキングでは、アセチレンは 700°C 位から発生すると言われている⁽⁶⁾。

油中ガス分析でアセチレンが検出された場合には、一般には変圧器内でアークが起っていると判断されることが多いが、局部過熱の場合でも温度が高い場合にはアセチレンが発生する。従って、アセチレンの発生量が少ない場合には必ずしもアークが起っているとは言えない。

第 8 図よりみて 800°C 以上ではエチレン、メタン、アセチレンの発生が支配的となるので、これら 3 種のガスの比率を三角座標で示し、PEM 比率の場合と同様に温度を推定することができる。しかし、実際の変圧器のガス分析で得られるデータでは、アセチレンを多量に含むものは極めて少ないので、ここでは省略する。

6. 実験例による熱力学的考察の検討

以上の熱力学的考察の結果を、若干の実験データにより検討してみよう。

第 1 表は、脱気油をガラスアンプルに入れ、油面上には窒素を満たして熔封し、100~180°C で加熱した場合に発生したガスの分析結果を示している。低い温度でも、油から少量のガスが発生しており、これらは

第 1 表 低温加熱による絶縁油の分解ガス組成
Table 1. Composition of gases generated from insulating oil by heating at lower temperature.

加熱温度 °C		100		120		150		180	
加熱日数		30	70	30	70	30	70	30	70
分解生成物 (ppm V/V)	CH ₄	こん跡	こん跡	27	こん跡	47	57	90	166
	C ₂ H ₆	30	34	51	25	58	45	62	108
	C ₃ H ₈	9	12	15	こん跡	20	10	23	47
	C ₂ H ₄	こん跡	0	8	0	こん跡	0	6	21
	C ₃ H ₆	0	0	こん跡	0	こん跡	0	こん跡	7

C₂H₆、C₃H₈ のような飽和炭化水素が、C₂H₄、C₃H₆ のような不飽和炭化水素より多い。これらは温度が低いために油の熱分解が二次分解に至らず、一次分解が支配的である場合と考えてよからう。

Schutt 氏ら⁽⁸⁾ は、エチレンを得るために各種の炭化水素を熱分解した場合に発生したガスの分析データを報告している。分解温度は 700~800°C であり、PEM の発生が最も多く全ガス量の約 70% を占める。いずれの場合も少量のアセチレンを含んでいる。この PEM 比率をとって第 10 図にプロットしてみると、いずれも 627~727°C の間にくる。ブタン、プロパンのように炭素に対する水素の割合の多い炭化水素では計算結果と同様、Schutt 氏らの実験データでもナフサ、ガソリンなどに比べてメタンの割合が多くなっている。

絶縁油については、木下氏ら⁽⁹⁾の発表した 20kVA 変圧器で鉄心を加熱した場合のデータがある。加熱温度は 500~800°C である。この場合も PEM が支配的であり、可燃性ガス総量の約 80% を占めている。この PEM 比率をとって第 10 図にプロットしてみると、500°C と 610°C のデータは図中で妥当な位置を示す。800°C のプロットはややはずれている。実験の詳細は不明であるが、CH₄ は絶縁油に対する溶解度が小さいため、油面から逃げたものと推定される。

筆者らの所で得られている変圧器の油中ガス分析のデータも、ガス発生量の多いものは PEM が支配的であり、その PEM 比率はほとんど第 10 図の斜線を施した部分に集中していた。

以上の例から考え、熱力学的平衡から計算されたガス組成は、その計算方法に幾つかの仮定を含むにもかかわらず、炭化水素や絶縁油の熱分解のデータにかなり反映しているものと考えられる。

7. む す び

変圧器の保守管理に広く採用されている油中ガス分析の結果の解釈に理論的根拠を得たいと考え、炭化水素の熱分解を熱力学的平衡に基づいて考察し、次の事項が明らかになった。

(1) 炭化水素の熱分解は、一次分解と二次分解とに分けられるが、計算上、一次分解では飽和炭化水素ガスが不飽和炭化水素ガスより多く発生する。

(2) 比較的高い温度で加熱された場合は二次分解が起こり、メタン、エチレン、プロピレンが多く発生する。これら三種のガスの比率より、加熱温度を推定することができる。更に高温ではアセチレンが発生し、温度が高くなるほどその量は増加する。

(3) 以上は平衡状態にあるガスの組成であるが、炭化水素熱分解に関する報告や変圧器油中溶解ガスの分析データと比較してみると、平衡状態のガス組成がこれらのデータにかなり反映しているものと考えられる。

終りに、この報告の数値計算に貴重な助言を賜った京都大学数理解析研究所教授 一松 信氏に感謝する。また、数値計算に協力された小林健三氏、宮花節子氏、実験に協力された牧野芳弘氏に感謝する。

(昭和51年5月14日受付)

文 献

- (1) 木下・松村・広瀬：電学論 94-B, 65 (昭 49-2)
- (2) E. Dörnenburg & O. E. Gerber: Brown Boveri Rev. 54, 104 (1967)
- (3) B. Fallow: Electra No. 42, 31 (1976)
- (4) W. D. Halstead: J. I. P. 59, No. 569, 239 (1973)
- (5) A. E. Dunstan, et al.: The Science of Petroleum III, 2099 (1938)
- (6) 白井・石井・牧野：電学論 96-A, 259 (昭 51-6)
- (7) D. R. Stull, E. R. Westrum & G. C. Sinke: The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, p. 135 (1969)
- (8) Schutt, Zdonik: Oil Gas J. Part I p. 98 (1956)
- (9) 白井・下地・小林・宮花：情報処理学会第16回大会講演文集 p. 631 (昭 50)

付 録

炭化水素熱分解平衡の数値解法 炭化水素 X の 1 モルが分解して、分解生成物 $A_1, A_2, \dots, A_n$ がそれぞれ $b_1, b_2, \dots, b_n$ モル生成されたとすると、(7)式に示したプロパンの分解反応は一般的に次式で表わされる。

$$X = b_1 A_1 + b_2 A_2 + \dots + b_n A_n \quad \dots\dots (付 1)$$

これは $bB = cC + dD$ の形の反応が何段にも行なわれている状態と考えることができ、それぞれの反応について平衡が成立つことが要請される。

一次分解では、(1)式に示される諸反応があり、一般的に次式で表わされる。

$$X = m_i A_i + m_j A_j$$

これらの反応の平衡定数を示す(4)式は一般的に次式で表わされる。

$$K_\lambda(T) = \frac{b_i^{m_i} b_j^{m_j} x^{m_i+m_j}}{(1-x) \left\{ 1 + \left(\sum_{i=1}^n b_i - 1 \right) x \right\}^{m_i+m_j-1}} \quad \dots\dots (付 2)$$

ここで、 $K_\lambda(T)$ は、温度 T における平衡定数である。

二次分解では、(6)式に示される諸反応は一般的に

次式で表わされる。

$$m_i A_i = m_k A_k + m_l A_l$$

これらの反応の平衡定数を示す(9)式は、一般に次式で表わされる。

$$K_\mu(T) = \frac{b_k^{m_k} b_l^{m_l} x^{m_k+m_l-m_i}}{b_i^{m_i} \left\{ 1 + \left(\sum_{i=1}^n b_i - 1 \right) x \right\}^{m_k+m_l-m_i}} \quad \dots\dots (付 3)$$

また、化学量論的關係から、(8)式に示すような b_i について線形の拘束条件があり、これは一般的に次式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n c_i b_i - c_x &= 0 \\ \sum_{i=1}^n h_i b_i - h_x &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots (付 4)$$

但し、 c および h はそれぞれに含まれる炭素および水素の数である。

(付2)～(付4)式を連立した系は、 x および n 個の b_i に対する方程式として、実数の範囲内においても一直線、あるいは一平面上のすべての点を根となし得るが、領域を第一象限に限り、更に化学的に可能な変域内に制限すると、孤立した1点だけが根となって、(付1)式で表わされる分解反応の定常状態を記述する基礎方程式として用いることができる。

このような非線形連立方程式の数値解法としては、ニュートン・ラプソン法によるのが一般的であり、ここでもそれを原形および変形した形で用いた。(付2)式は、分母を払って

$$\begin{aligned} f_\lambda(x, b_i, T) &= b_i^{m_i} b_j^{m_j} x^{m_i+m_j} \\ &\quad - K_\lambda(T) (1-x) y^{m_i+m_j-1} \\ y &= 1 + \left(\sum_{i=1}^n b_i - 1 \right) x \quad \dots\dots (付 5) \end{aligned}$$

などとした。予備的に CH_4 の系について(付2)式のままでのものと比較したところ、(付5)式の形としたほうが数値的にはるかに安定であった⁽⁹⁾。

プロパンやアイコサンについての方程式の数値解法は、次のように要約される。

(1) 変域の制限 x および各 b_i の値を化学的に可能な範囲内に制限して計算を行なう。反復計算を進めて根の近似値がこの範囲外に出た場合には、適当な形で制限範囲内にもどして計算を続ける。

(2) ヤコビアン行列 J (付5)式などを x および b_i について微分し、それに根の近似値を代入して各導関数の値を計算するという、直接的な方法を探った。また(付4)式は適当な変数について解き、(付5)式などに代入して元数を減少させることに用いた。

(3) 変数の変換 平衡定数 $K_\lambda(T)$ および $K_\mu(T)$ は、いま考える温度範囲内において4けたから14けたにも及ぶ変化を示し、またそれぞれの間においても、それに近い大きさの差がある。従って、変数の制限範囲内でも、根以外のところで修正項が極端に小さくなって近似が進まないままに反復計算を続けるとか、変域の境界で止めるなどが見られたが⁽⁹⁾、ここでは極端に小さくなる変数は逆数に変換することによって正しい収束値が得られた。

(4) 変形ニュートン法 収束を加速したり、あるいは発散を抑えるために変形ニュートン法を用いた。 x および各 b_i をまとめて書き、これは(付4)式を用いて元数を減少させ、また適当に逆数に変換したものとする。平衡方程式 $f_\lambda(x, T)$ および $f_\mu(x, T)$ をまとめて $f(x, T)$ と書く。第 k 近似 x_k を用いて第 $k+1$ 近似 x_{k+1} を

$$x_{k+1} = x_k - W \cdot J(x_k)^{-1} f(x_k, T) \dots (\text{付6})$$

として計算を行なうが、ここで残差平方和 $\varphi(W)$ を

$$\varphi(W) = \sum_i |f_i[x_k - W \cdot J(x_k)^{-1} f(x_k, T)]|^2 \dots (\text{付7})$$

最小にする W を区間縮小法によって求めた。

(5) 出発値 十分に高い温度あるいは低い温度においては、根および場所を見当づけることができ、これを反復計算の出発値とし、中間の温度においてはその前の温度において得られた収束値を出発値に用いた。温度の変化の幅が大きいと収束しなくなるので、できるだけ小さくする必要がある。

アイコサンのように高炭素数の場合には、一次分解の $K_\mu(T)$ が極めて大きな値を取り、 $x \approx 1$ とおけるので、(付2)式は不要となる。(付3)および(付4)式

付第1図 計算のフロー図

app. Fig. 1. Flow diagram of calculation by computer.

を連立して、上と同様な方法で数值的に解いた。原系の分子量は、(付4)式における v_x および h_x の値に反映されている。

以上をまとめて、計算のフローを付第1図に示す。