中東系絶縁油の性能 (第1報)

実験室的評価によるナフテン系絶縁油との比較

増永 緑*, 河野 吉紀, 長谷川 宏, 町田 英雄, 新沢 昭

日本石油(株), 105 東京都港区新橋 1-3-12

(昭和 59 年 12 月 6 日受理)

絶縁油は大部分, 流動点の低いナフテン系原油より製造されているが, 世界的に不足する傾向にある。そこで中東系原油から絶縁油を製造する場合の問題点を調べた。ナフテン系油と比べてろう分が多く流動点が高いので, 流動点降下剤の配合油を含め低温性能を検討した。また精製条件を検討して絶縁油の硫黄分および芳香族分と酸化安定性, 腐食性硫黄および水素ガス吸収性などが密接な関係にあることがわかった。その結果, 中東系油の芳香族分を 20% 前後となるよう精製し, また硫黄分を 0.1~0.3 wt% とし, これにアルキルベンゼンを 30 vol% 混合することにより, 絶縁油に要求されるこれらの諸特性をすべて満足する良好な絶縁油が得られた。

1. まえがき

絶縁油は主として流動点の低いナフテン系原油より製造されているが, 良質なナフテン系原油は世界的に不足気味である。^{1), 2)} したがって, 原油のほとんどすべてを輸入に依存しているわが国では, 安定供給の可能な原料油から絶縁油を製造する技術を確認しておく必要がある。このような状況から, 著者らは輸入原油の大部分を占める中東系原油から絶縁油を製造することを検討した。

中東系原油から絶縁油を製造する場合に問題となるのは, ナフテン系絶縁油に比べてろう分が多く流動点が高いこと, および硫黄分が多いことである。精製条件をきびしくして硫黄分を減らすことは可能であるが, 同時に組成も変化する。著者らは中東系原油を用い, その精製条件を検討して, 絶縁油の組成と酸化安定性, 腐食性硫黄, 水素ガス吸収性などの諸特性との関係から最適条件を求めるとともに, アルキルベンゼンの配合, さらに流動点降下剤の添加による流動点の変化を調べた。

2. 実験方法および供試油

2-1 実験方法

2-1-1 酸化安定性

(1) JIS 法酸化安定性試験

JIS C 2101 により試験した。

(2) アンブル法酸化試験

内径 36 mm, 長さ 300 mm のガラス製容器を用い, これに試料油 (150 ml) と銅触媒 (15.7 cm²/100 ml; 銅線 ϕ 1×750 mm, らせん状に巻く) を入れ, 約 20 分間ガラス製容器を振とうしながら真空 (1 mmHg 以下) に引いて試料油を十分脱気する。つぎに最初窒素を, つづいて酸素注入後の内圧が 550 mmHg になるよう酸素を張り込み, つづいて一定量の酸素 (10 ml/100 ml 油) を注入する。密封したガラスアンブルを 120°C で 72 時間加熱し, 一昼夜放置後劣化油の誘電正接 (以

Fig. 1 Copper Corrosion Test Apparatus under Voltage Stress

下 $\tan \delta$ と略す), 体積抵抗率を測定した。

2-1-2 腐食性硫黄

(1) JIS 法腐食性硫黄試験

JIS C 2101 により試験した。

(2) 課電腐食性硫黄試験

Fig. 1 のような試験容器に試料油を入れ, 窒素を吹込んで窒素置換し, 10 kV/2 mm の電圧を印加した状態で 100°C, 10 日間試験する。試験後, 銅電極に付着した硫黄を硫化水素にし, NaOH 水溶液に吸収させて滴定する方法³⁾で定量した。

2-1-3 水素ガス吸収性

電気絶縁材料研究会絶縁油部会法により測定した。⁴⁾

2-1-4 流動点降下剤の分析

平均分子量はゲルパーミエーション・クロマトグラフィーにより求め, メチレン連鎖は赤外法⁵⁾で測定した。

2-2 供試油

主として用いた供試油は, 中東系油単体 (PA 油), 中東系油 70% とアルキルベンゼン 30% の混合油 (PB 油), および

* 連絡先

Table 1 Properties of Insulating Oils

Properties		Sample	Oil PA	Oil PB	Oil PC	Oil N
Copper Corrosion		Sulfur Amounts on Copper (μg)	1b	1b	1b	2a
	140°C×19 h		0.6	0.3	0.3	0.7
	140°C×144 h		6.4	4.3	4.1	7.2
Evaporation Loss, wt%			0.13	0.10	0.10	0.25
Flash Point, P. M., °C			144	148	148	136
Breakdown Voltage, kV/2.5 mm			>60	>60	>60	>60
Volume Resistivity, Ω-cm, @ 80°C			6.7×10 ¹⁵	8.9×10 ¹⁵	7.9×10 ¹⁵	8.5×10 ¹⁵
Dielectric Power Factor, 80°C, %			0.002	0.002	0.002	0.002
Dielectric Constant, @ 80°C			2.10	2.13	2.13	2.16
Specific Dispersion (25°C)			110	115	115	124
Specific Gravity, 15/4°C			0.847	0.857	0.858	0.874
Reaction			Neutral	Neutral	Neutral	Neutral
Total Acid Value, mgKOH/g			<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Total Sulfur, wt%			0.22	0.16	0.15	0.03
Pour Point, °C			−25	−27.5	−45	−32.5
Viscosity (cSt)	@ 40°C		7.76	8.71	9.59	5.68
	@ 100°C		2.15	2.29	2.47	1.80
Oxidation Stability (120°C×75 h)	Sludge, wt%		0.09	0.06	0.07	0.04
	A. V., mgKOH/g		0.45	0.22	0.21	0.20
Hydrogen Gas Absorption @ 50°C, 8 kV, mm Oil (130—50 min)			−15	−41	−41	−54
Oil Composition	Paraffinic Oil, vol%		100	70	70	0
	Naphthenic Oil, vol%		0	0	0	70
	Alkylbenzene, vol%		0	30	30	30
	EPC, wt%		0	0	0.10	0

Table 2 Relationship between Chemical Structure and Pour Point Depression of EPC

	Mean Molecular Weight	Carbon Number of -CH ₂ - in Pour Point Depressant, %				Pour Point of Oil* °C
		-(CH ₂) ₁ -	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) _{≥5} -	
EPC-A	20,000	8	7	16	34	-27.5
EPC-B	80,000	7	7	17	37	-30
EPC-C	35,000	7	6	14	45	-45
EPC-D	40,000	6	5	13	50	-45

* Change of Oil PB of -27.5 by adding 0.1 wt% pour point depressant

これに流動点降下剤としてエチレン・プロピレン・コポリマー (以下 EPC と略す) 0.1 wt% 添加したもの (PC 油) であり、これらの性状を **Table 1** に示した。アルキルベンゼンには JIS 規格 (C 2320) 2 種 2 号油の分岐鎖型重質アルキルベンゼンを用いた。

3. 結果および考察

3-1 流動点

中東系絶縁油に対して、流動点降下剤の添加を検討した。流動点降下剤として炭化水素系 EPC を選び、その分子量およびメチレン連鎖の長さが流動点降下作用に及ぼす影響を検討した。4 種類の EPC を PB 油に添加した結果を **Table 2** に示す。この結果から EPC の流動点降下作用はメチレン連鎖の長さに依存する傾向がある。すなわちメチレン連鎖 (CH₂) の数が 5 以上のものの比率が高い EPC-D および EPC-C は、この比率が低い EPC-A および EPC-B よりも流動点の降下能が大きい。

Table 2 の結果から流動点降下作用の最も大きな EPC-D を選び、その添加量を変えて実験した結果を **Fig. 2** に示す。

ここで中東系油単体 (PA 油) と、これにアルキルベンゼン 30% 配合油 (PB 油) を比較したが、アルキルベンゼン配合の PB 油のほうが流動点降下剤の添加効果大きい。

3-2 酸化安定性

3-2-1 JIS 法酸化安定性試験

2-2 項で中東系絶縁油の製造工程を述べたが、酸化安定性に大きく影響するのはフルフラール抽出と水素精製である。フルフラール抽出では主として樹脂分、芳香族分が除去され、水素精製では主に硫黄分が除去される。そこでフルフラール抽出における溶剤比および水素精製の水素化温度などの精製条件を変えることによる芳香族分と硫黄分の変化が、JIS 法酸化安定性に及ぼす影響を検討し、**Figs. 3** および **4** にその結果を示した。

フルフラール抽出では溶剤比を大きくするほど JIS 法酸化安定性は向上する。一方水素化精製については、過酷度に硫黄分を対応させて考えると、**Fig. 3** のとおり硫黄分が約 0.1 wt% より少なくなると酸化安定性は著しく悪くなる。これではフルフラール抽出での最適条件が見出せないため、硫黄分 0.2 wt% の油をクロマトグラフ法により飽和成分と芳香族分

Fig. 2 Pour Point Depression Effect of EPC

Fig. 4 Relationship between Aromatic Content and Oxidation Stability by JIS Method

Fig. 3 Relationship between Total Sulfur Content and Oxidation Stability (JIS Method)

Feed Stock	Aromatics, wt%
× Distillate	35~39
△ Furfural Extraction Sol. Ratio	0.5 33~38
□ "	1.0 23~26
○ "	1.5 18~22

に分別し、これらを再調合することにより、組成と酸化安定性との関係を調べた。Fig. 4 のとおり芳香族分約 20% 付近に最適値のあることがわかる。したがって、この場合にフルフルール抽出の溶剤比 1.0~1.5 が最適条件で、これより溶剤比を高めると過度精製となると考えられる。

中東系油 (PA 油) とナフテン系油 (N 油) との JIS 法酸化安定性を比較すると、Table 1 に示すようにナフテン系油のほうがよい。しかし中東系油 (PA 油) にアルキルベンゼンを約 30% 混合することにより、PB 油または PC 油と N 油との比較から明らかのようにナフテン系油 (N 油) と同等の成績を得た。

3.2.2 酸素量の少ない条件での酸化試験

Fig. 5 Relationship between Limited Oxidation Stability by Ample Method and Alkylbenzene Content

Fig. 6 Effect of Voltage Stress and Total Sulfur Content in Oil on Copper Corrosion

近年重視されている酸素との接触が比較的に少ない条件での加熱劣化試験として、アンブル法酸化試験により供試油を試験した。

Fig. 5 は鉱油にアルキルベンゼンを混合した場合のアンブ

Fig. 7 Relationship between Aromatic Content and Hydrogen Gas Absorption

ル法制限酸化試験の結果である。アルキルベンゼン単独が最もよく、鉱油にアルキルベンゼンの混合量が多いほど良好である。しかも鉱油間の比較をすると、精製度の高い中東系油(PA油)のほうがナフテン系油(N油)より優れていることがわかる。

3.3 腐食性硫黄

中東系油はナフテン系油に比べて硫黄分が多くなる傾向にあり、腐食性硫黄の点でよくないのではないかと懸念されたが、精製度を変えて検討した結果、中東系油の硫黄分が 0.4 wt% 以下ならば、JIS 規格の腐食性硫黄では 1b と良好であった。しかし、高電界下で熱劣化させた油の腐食性硫黄は Fig. 6 のとおり、油中の硫黄分が約 0.3 wt% 以上になると電極銅板に付着する硫黄量が急に増加する傾向が認められた。このような課電下での腐食性硫黄を考慮すると、中東系油の硫黄分は約 0.3 wt% 以下がよい。さらにアルキルベンゼンを 30% 混合することにより腐食性硫黄は向上する (Table 1)。

3.4 水素ガス吸収性

水素ガス吸収性は絶縁油の芳香族成分と関係する特性である。3.2.1 項で述べたフルフラール抽出-水素化精製条件を変えて各種の試料油を試製し、両者の関係を求めた。今回試製した中東系油では Fig. 7 のとおり芳香族分が多くなると、水素ガス吸収性は良好となる。アンプル法制限酸化特性などの点から、精製度の高い中東系油 (PA 油) は芳香族分が少なくなる傾向にあるので、Table 1 に示すようにこれらの特性をそこなわずに水素ガス吸収性を改良するにはアルキルベンゼンの配合が有効である。

4. まとめ

中東系絶縁油を開発するに当たって、ナフテン系絶縁油との大きな違いは流動点が高いことと、硫黄分が多いことである。

流動点の低下について、アルキルベンゼンおよび流動点降下剤の添加を検討した。また油の精製条件を検討して、硫黄分および芳香族分と絶縁油として要求される性能 (酸化安定性、腐食性硫黄、水素ガス吸収性など) との関係から最適値を求めた。同時にアルキルベンゼンの配合を検討した。これらの結果から次のことが明らかになった。

(1) 中東系絶縁油は流動点が高いので、炭化水素系の流動点降下剤 EPC を添加し、さらにアルキルベンゼンを配合した三者混合油は、流動点降下作用で相乗効果があり、それぞれの 2 成分の配合より流動点降下の効果が大きい。

(2) 中東系油の硫黄分および芳香族分は酸化安定性、腐食性硫黄、および水素ガス吸収性などと密接な関係があるので、精製条件を選択して芳香族分を 20% 前後とし、同時に硫黄分を 0.1~0.3 wt% とすることにより酸化安定性、腐食性硫黄とも良好な鉱油を得ることができた。

(3) 中東系油にアルキルベンゼンを 30 vol% 混合することにより、水素ガス吸収性、腐食性硫黄、アンプル法酸化安定性などが改良される。

References

- 1) Raab, E. L., National Fuels and Lubricants, Meeting, Nov. (1974), F&L-74-53.
- 2) Rouse, T. O., NAS Conf. Elec. Insulation Dielectr. Phenom. B-1, held at Buck Hill Falls, Penn., U.S.A., Oct. 18~21 (1976).
- 3) Sugawara, Y., *Sekiyu Gakkaishi*, **17**, (7), 576 (1974).
- 4) The study committee on electrical insulating oil of Japan (電気絶縁材料研究会絶縁油部会), Technical Report, No. 6, Feb. (1965).
- 5) Bucci, G., Simonazzi, T., P. Polymer Science Part C, No. 7, 203~212 (1964).

Summary

**Performance of Insulating Oils from Middle East Crudes (Part 1)
Comparison with Naphthenic Insulating Oils
by Laboratory Evaluation**

Midori MASUNAGA, Yoshiki KOHNO, Hiroshi HASEGAWA,
Hideo MACHIDA, and Akira SHINZAWA

Nippon Oil Co., Ltd., 1-3-12, Nishi-shinbashi, Minato-ku, Tokyo 105

In the past, electrical insulating oils for transformers and associated electrical equipment have been manufactured from naphthenic crude oils. The availability of naphthenic oils, however has declined in recent years. In this situation, Middle East crude oils which occur in much greater quantities, they are promising source of future insulating oils.

Unfortunately, non-naphthenic oils from Middle East crudes (paraffinic oils) have higher pour points than those of naphthenic oils due to their higher wax contents. Thus, a study of low temperature characteristics was carried out on straight paraffinic oils as well as on the same oils to which pour point depressants had been added.

A series of tests were developed to evaluate oxidation stability, copper corrosion and hydrogen gas absorption.

Sample oils having different composition were prepared. These tests were prepared by altering the refining conditions of the oils.

The sulfur content of paraffinic oil closely correlated with the oxidation stability (**Fig. 3**) and copper corrosion (**Fig. 6**). The amount of aromatics in paraffinic oil had greater effects on the oxidation stability (**Fig. 4**) and hydrogen gas absorbing ability (**Fig. 7**).

Blends of alkylbenzene and paraffinic oils were also investigated, as shown in **Figs. 5** and **7**.

In conclusion, paraffinic oils refined to contain approximately 20% of aromatics and 0.1 to 0.3 wt% of sulfur to which 30 vol % of alkylbenzene had been added showed excellent anti-corona, anti-corrosion, oxidation, and electrical properties.

.....

Keywords

Alkylbenzene, Insulating oil, Naphthenic oil, Pour point depressant, Transformer