

Problematyka starzenia estru naturalnego - hydroliza

Streszczenie. Pomimo wielu zalet estrów naturalnych ich stosowanie w transformatorach energetycznych może przysparzać problemów wynikających z tocących się w nich procesów utleniania oraz hydrolizy. Oba mechanizmy starzenia różnią się pod względem generowanych produktów rozkładu estru, co powoduje, że procesy te w inny sposób zmieniają jego właściwości. Autorzy artykułu przedstawili wpływ procesu hydrolizy na właściwości fizykochemiczne, elektryczne oraz strukturę chemiczną estru naturalnego.

Abstract. Despite the many advantages of natural esters, their application in power transformers can pose problems due to the oxidation and hydrolysis processes taking place within them. The two ageing mechanisms differ in terms of the generated decay products of ester, which cause that these processes change its properties in another way. The authors of this article presented the influence of the hydrolysis process on the physicochemical, electrical and chemical properties of natural ester. (**Natural esters ageing issues – hydrolysis**).

Słowa kluczowe: estry naturalne, skład chemiczny, hydroliza, utlenianie, produkty starzenia.

Keywords: natural esters, chemical composition, hydrolysis, oxidation, decay products.

Wstęp

Jednym z głównych elementów transformatora energetycznego jest jego układ izolacyjny, który zbudowany jest przede wszystkim z materiałów celulozowych impregnowanych olejem mineralnym. Jest to rozwiązanie wykorzystywane na masową skalę od ponad stu lat. W ostatnich latach duży nacisk kładziony jest na technologie zrównoważone i przyjazne dla środowiska. Z tego też względu coraz większym zainteresowaniem cieszą się ciecze alternatywne do oleju mineralnego. Przykładami takich cieczy są estry naturalne.

Pierwsze badania związane z elektroizolacyjnymi olejami naturalnymi rozpoczęto w latach 90. XX wieku [1]. Trzy dekady prac nad tymi cieczami pozwoliły na opracowanie kilku dielektryków ciekłych, które coraz chętniej wybierane są przez operatorów sieciowych i przemysł. Obecnie największą popularnością cieszą się estry naturalne produkowane przede wszystkim z ziaren soi (FR3, Midel eN 1215) oraz z nasion rzepaku (Midel eN 1204) i słonecznika (Biotemp). Warto podkreślić, że wachlarz roślin, które aktualnie są wykorzystywane do produkcji cieczy elektroizolacyjnych, będących w fazie badań, jest bardzo szeroki. Do roślin tych zaliczyć należy m. in. jatrofę, miodek indyjską czy palmę kokosową [2].

Liczba transformatorów izolowanych cieczami wyprodukowanymi na bazie roślin oleistych szybko rośnie. Szacuje się, że liczba jednostek izolowanych estrem naturalnym, tylko jednej marki, przekracza 3 miliony [3]. Jak już wcześniej wskazano, popularność estrów naturalnych wynika przede wszystkim z faktu, że są one przyjazne dla środowiska. W przypadku cieczy FR3 biodegradowalność oceniona w oparciu o test OECD 301F przekracza 99% [4]. Kolejną zaletą estrów naturalnych jest dużo wyższa temperatura zapłonu i palenia ich par w stosunku do oleju mineralnego [5], co znacznie zwiększa bezpieczeństwo eksploatacji transformatorów. Do innych zalet estrów naturalnych zaliczyć należy wyższą przenikalność elektryczną (ϵ_{10} =3,2) w stosunku do oleju mineralnego (ϵ_{10} =2,2), co pozytywnie wpływa na rozkład natężenia pola elektrycznego w układzie izolacyjnym. Na uwagę zasługuje również duża różnica w rozpuszczalności wody w estrach naturalnych i olejach mineralnych. Dla temperatury pracy transformatora równej 50°C, dla izolacji celulozowej o zawilgoceniu równym 2%, zawartość wody w estrze naturalnym będzie równa około 160 ppm, podczas gdy w oleju mineralnym będzie to zaledwie 18 ppm [6]. Niemniej jednak wilgotność względna w obu tych cieczach, w wyżej

wskazanych warunkach, będzie równa około 11%, a więc zgodnie z danymi z [7] napięcie przebicia obu tych cieczy będzie zbliżone.

Niestety estry naturalne mają też wady. Są droższe od oleju mineralnego, głównie ze względu na koszty związane z ich syntezą. Ponadto charakteryzują się wysoką temperaturą płynięcia oraz słabą stabilnością termooksydacyjną, co powoduje niechęć w stosowaniu ich szczególnie w transformatorach „swobodnie oddychających” [1].

Pod względem chemicznym estry naturalne stanowią grupę węglowodorów organicznych, które powstają w reakcji estryfikacji podczas obróbki termicznej nasion roślin oleistych [2]. Każda cząsteczka estru zawiera w swojej strukturze fragment pochodzący od glicerolu, który jest połączony wiązaniem estrowym z resztami kwasowymi wyższych kwasów tłuszczowych. Reszty te mogą być identyczne pod względem budowy chemicznej, jednak większość olejów należy do grupy estrów mieszanym zawierających w jednej cząsteczce reszty kwasowe pochodzące od różnych kwasów tłuszczowych. W zależności od źródła pozyskiwania estru różnią się one właściwościami, co jest determinowane przez skład chemiczny reszt kwasowych oraz stopień ich nasylenia [8]. W tabeli 1 przedstawiono procentową zawartość kwasów tłuszczowych w trzech najpopularniejszych rodzajach olejów roślinnych [9].

Tabela 1. Procentowa zawartość kwasów tłuszczowych w wybranych olejach roślinnych [9]

Rodzaj kwasu tłuszczowego	olej rzepakowy	olej słonecznikowy	olej sojowy
palmitynowy	4,1	6,1	11
stearynowy	1,8	3,9	4
oleinowy	60,9	42,6	23,4
linolenowy	8,8	1	7,8
linolowy	21	46,4	53,2

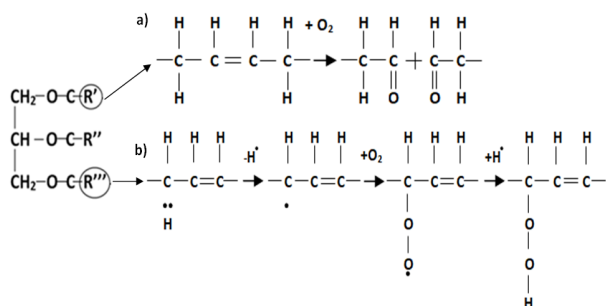
Z danych przytoczonych w tabeli 1 wynika, że w przypadku wybranych olejów, nasycone kwasy tłuszczowe, tj. kwas palmitynowy i stearynowy stanowią niewielki procent wszystkich kwasów wchodzących w skład olejów roślinnych. Natomiast dominujący jest udział kwasów nienasyconych tj. oleinowego, linolowego i linolenowego. Ich obecność obniża temperaturę płynięcia i zmniejsza lepkość estrów [8], co poprawia warunki chłodzenia transformatora, ale niestety kwasy te pogarszają stabilność

oksydacyjną cieczy ze względu na obecność wiązań nienasyconych w ich strukturze chemicznej.

Starzenie estru naturalnego – utlenianie i hydroliza

Zasadniczym problemem związanym z eksploatacją olejów naturalnych jest ich tendencja do starzenia w obecności powietrza, wody, metali i pod wpływem wysokiej temperatury [2, 8]. Aby ograniczyć wpływ katalizatorów starzenia, takich jak powietrze i woda, cieczy te stosowane są głównie w transformatorach hermetyzowanych. Estry posiadają dodatki chemiczne tj. butylowany hydroksytoluen - BHT, tert-butylohydrochinon - TBHQ, butylowany hydroksyanizol - BHA, galusan propylu - PrG, α -tokoferol, opóźniające proces starzenia [2], jednak po ich zużyciu proces ten przyspiesza [8]. W zależności od dominującego czynnika tj. woda lub powietrze odpowiednio zachodzi hydroliza lub utlenianie. Oba mechanizmy starzenia zmieniają strukturę estru naturalnego i prowadzą do generacji różnych produktów rozkładu.

Proces utleniania w oleju roślinnym przebiega w obrębie struktury chemicznej reszt kwasowych (rys.1). Wyróżnia się dwa mechanizmy utleniania, tj. z udziałem tlenu cząsteczkowego oraz mechanizm rodnikowy. Pierwszy mechanizm prowadzi do rozpadu wiązania podwójnego w resztach kwasowych [8]. Produktami starzenia są wówczas aldehydy i ketony [2]. Natomiast rodnikowy mechanizm polega na dobudowywaniu tlenu do rodnika, który powstał po odłączeniu się od łańcucha węglowodorowego najlżejszy związanego wodoru. W takiej sytuacji odłączony wodór H[•] staje się rodnikiem i może tworzyć nadtenki z tlenem [10].

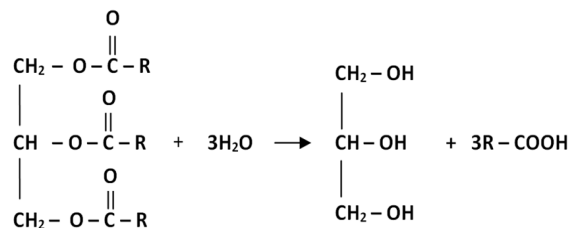


Rys.1. Mechanizmy utleniania reszt kwasowych w estrze naturalnym – a) proces utleniania reszty kwasowej R' z udziałem tlenu, b) rodnikowy mechanizm utleniania reszty kwasowej R''

Wczesnym symptomem procesu utleniania jest pojawienie się produktów rozkładu estru, natomiast po zużyciu się dodatków antyoksydacyjnych dochodzi do powstania na powierzchni estru cienkiej powłoki. W kolejnym stadium dochodzi do polimeryzacji estru w całej jego objętości. Jednym z groźniejszych następstw utleniania jest żelowanie estru [2, 11], w wyniku którego ciecz traci płynność i zdolność odprowadzania ciepła [9]. Należy jednak zaznaczyć, że krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe pojawiające się w końcowej fazie utleniania nie są tak agresywne dla izolacji celulozowej jak kwasy organiczne generowane w trakcie starzenia oleju mineralnego. Ponadto, w estrze naturalnym nie powstają szlamy, tak jak to ma miejsce w przypadku starzenia oleju mineralnego [2, 8].

Drugi mechanizm starzenia estru, hydroliza [12] (rys. 2), polega na stopniowej reakcji chemicznej pomiędzy resztami kwasowymi estru naturalnego a cząsteczkami wody. W wyniku tej reakcji dochodzi do rozpadu estru naturalnego na cząsteczkę glicerolu i trzy cząsteczki długołańcuchowych kwasów tłuszczowych, co zobrazowano na rysunku 2. Należy zauważyć, że powstające kwasy tłuszczowe

charakteryzują się bardzo długim łańcuchem węglowodorowym i stosunkowo krótką grupą karboksylową -COOH, co powoduje, że kwasy te klasyfikuje się jako łagodne i niepowodujące korozji metali.



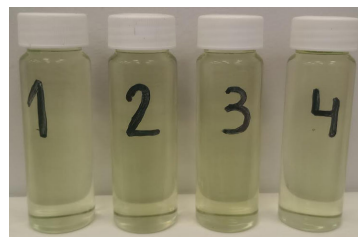
Rys.2. Schemat reakcji hydrolizy estru naturalnego

Produkty starzenia powstałe w reakcjach utleniania i hydrolizy prowadzą do zmiany właściwości elektrycznych i fizykochemicznych estru [8, 11, 12]. Ponadto należy zwrócić uwagę na istotne znaczenie hydrolizy dla utrzymania niskiej zawartości wody w papierze celulozowym impregnowanym estrem naturalnym i możliwość przedłużenia jego żywotności [12]. Zważywszy, że estry naturalne weszły na rynek dopiero w latach 90. ubiegłego wieku, mechanizmy ich starzenia nie są w pełni poznane, a ocena kondycji tych cieczy w czasie eksploatacji nadal stwarza trudności. W związku z tym przedmiotem zainteresowania autorów artykułu są aspekty związane z procesami starzenia tej cieczy elektroizolacyjnej.

Biorąc pod uwagę wyżej opisane zagadnienia dotyczące procesów starzenia estru naturalnego, autorzy przeprowadzili badania wpływu procesu hydrolizy estru naturalnego na jego wybrane właściwości fizykochemiczne i elektryczne.

Wyniki badań

W celu zbadania wpływ procesu hydrolizy na zmiany właściwości estru naturalnego przygotowano cztery próbki tej cieczy o różnym początkowym poziomie zawartości wody. W badaniach wykorzystano ester naturalny o nazwie handlowej FR3 wyprodukowany na bazie nasion soi. Na rysunku 3 przedstawiono próbki estru naturalnego przygotowane do badań.



Rys.3. Próbkę estru naturalnego o różnym poziomie zawilgocenia przed procesem starzeniem

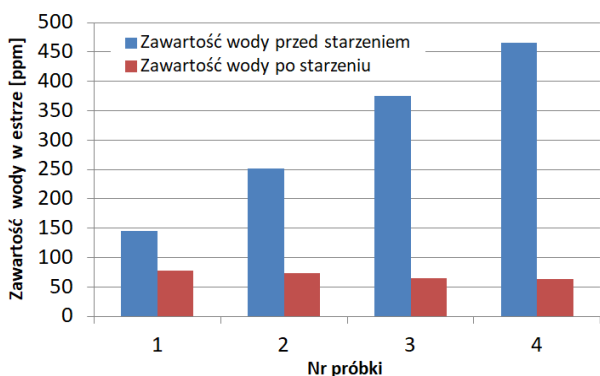
W celu otrzymania wyżej opisanych próbek nowego estru naturalnego dodano odpowiednią objętość wody, tak aby różniły się zawilgoceniem o około 100 ppm. Następnie próbki pozostawiono do rozpuszczenia w wodzie. Proces rozpuszczania wody był wspomagany przez zastosowanie mieszadła magnetycznego. Zawartość wody w poszczególnych próbkach została oznaczona metodą miareczkowania Karla Fischera. W tabeli 2 przedstawiono początkową zawartość wody przed procesem starzenia estru naturalnego.

Tabela 2. Zawartość wody w próbkach estru naturalnego przed procesem starzenia

Numer próbki	Zawartość wody w estrze naturalnym [ppm]
1	145
2	252
3	375
4	466

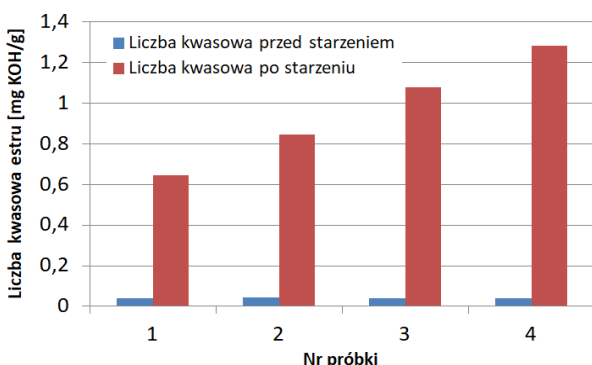
Przygotowane próbki estru były starzone termicznie w temperaturze 150°C przez okres 21 dni. Właściwości estru naturalnego były badane zarówno przed jak i po procesie jego starzenia. Badaniu poddano następujące właściwości estru: zawartość wody, liczbę kwasową, współczynnik strat dielektrycznych, rezystywność. Ponadto przeprowadzono analizę spektroskopową NIR-VIS-UV oraz FTIR-ATR.

Na rysunku 4 przedstawiono zawartość wody w estrze naturalnym zarówno przed i jak i po procesie jego starzenia. Z wykresu wynika, że po procesie starzenia zawartość wody we wszystkich próbkach była na podobnym poziomie, pomimo ich różnego zawilgocenia początkowego. Zatem zużycie wody w reakcji hydrolizy estru rosło wraz ze wzrostem zawartości wody w estrze przed procesem starzenia.



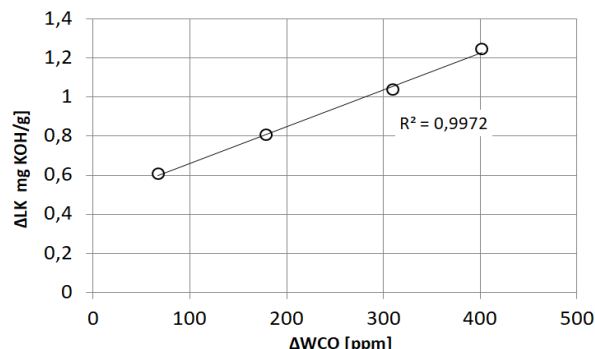
Rys.4. Zawartość wody w estrze naturalnym przed i po procesie starzenia

Z kolei rysunek 5 przedstawia wyniki pomiarów liczby kwasowej próbek przed i po procesie starzenia. Niezależnie od wyjściowego zawilgocenia estru jego liczba kwasowa przed procesem starzenia była równa 0,04 mg KOH/g. Natomiast po procesie starzenia liczba kwasowa w każdej kolejnej próbce była coraz wyższa. Wzrost liczby kwasowej należy wiązać z reakcją hydrolizy, która prowadzi do rozpadu cząsteczki estru na wolne kwasy tłuszczowe i glicerol.



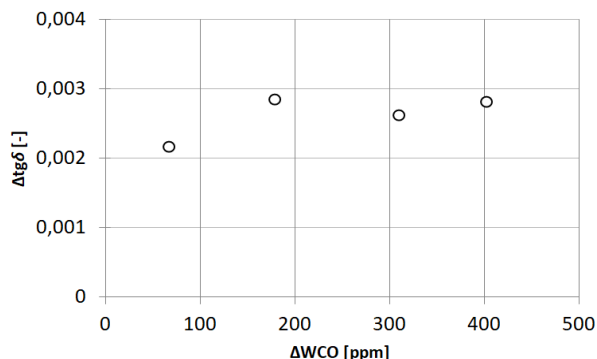
Rys.5. Liczba kwasowa estru naturalnego przed i po procesie starzenia

Na rysunku 6 wykreślono zależność pomiędzy przyrostem liczby kwasowej ΔLK w każdej próbce a ilością wody ΔWCO jaka przereagowała w czasie hydrolizy. Otrzymana zależność ma charakter liniowy z wysokim współczynnikiem determinacji R^2 .

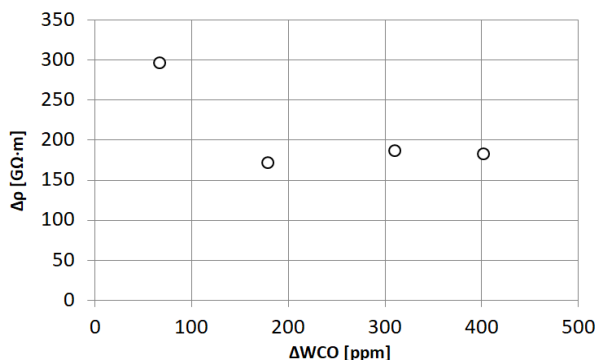


Rys.6. Przyrost liczby kwasowej w zależności od ilości wody, która przereagowała z estrze naturalnym w procesie hydrolizy

Sprawdzono również w jakim stopniu hydrolityczne starzenie estru wpływa na wybrane właściwości elektryczne tej cieczy. Na rysunku 7 oraz na rysunku 8 zaprezentowano odpowiednio zmianę współczynnika strat dielektrycznych $\Delta tg\delta$ oraz zmianę rezystywności $\Delta\rho$ estru naturalnego w zależności od ilości wody ΔWCO , która przereagowała w procesie hydrolizy. Widzimy, że przyrost współczynnika strat dielektrycznych jest niezależny od ubytku wody. W przypadku zmian rezystywności również nie obserwujemy wpływu procesu hydrolizy na zmianę tej właściwości.



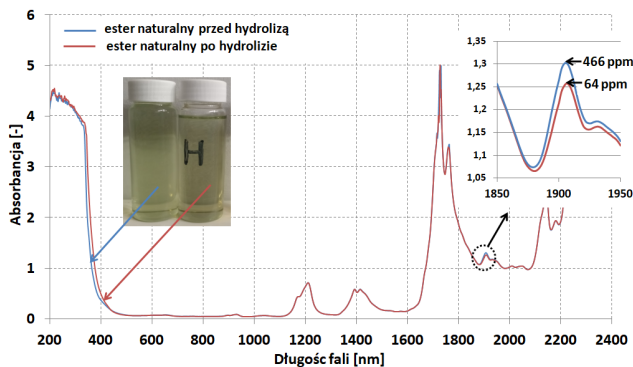
Rys.7. Zmiana współczynnika strat dielektrycznych estru naturalnego w zależności od ilości wody, która przereagowała w procesie hydrolizy



Rys.8. Zmiana rezystywności estru naturalnego w zależności od ilości wody, która przereagowała w procesie hydrolizy

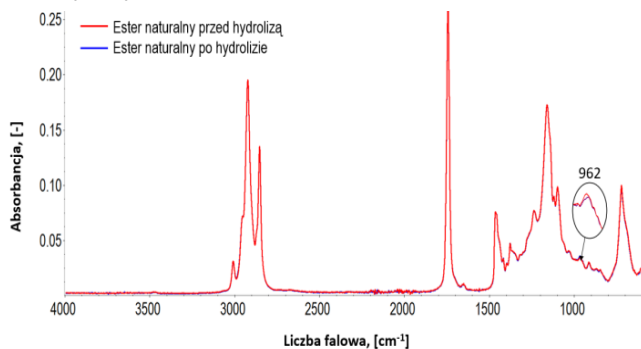
Aby potwierdzić, że struktura chemiczna estru naturalnego nie ulega znacznym zmianom w procesie hydrolizy wyniki zostały uzupełnione o pomiary

spektroskopowe. Na rysunku 9 przedstawiono zależność absorbancji od długości fali dla próbki nr 4 przed oraz po starzeniu estru. Analizując wykres zauważyć można tylko nieznaczny wzrost absorbancji w zakresie widzialnym, co związane jest z niewielką zmianą barwy estru naturalnego po starzeniu i świadczy o toczącym się procesie starzenia [8, 11]. Ponadto, potwierdzono spadek zawartości wody w próbce po starzeniu, co zaobserwowano dla długości fali około 1900 nm.



Rys.9. Porównanie absorbancji dla estru naturalnego przed i po procesie hydrolizy – analiza NIR-VIS-UV

Również wyniki analizy absorbancji w zakresie promieniowania podczerwonego przedstawione na rysunku 10 nie wykazały znaczących modyfikacji struktury chemicznej estru. W przypadku prowadzonego procesu hydrolizy jedyną zmianą widoczną na widmie jest pojawienie się niewielkiego wzrostu absorbancji przy liczbie falowej 962 cm^{-1} , co wskazuje na wzrost stężenia wiązań nienasyconych trans lub monopodstawionych wiązań nienasyconych.



Rys.10. Porównanie absorbancji dla estru naturalnego przed i po procesie hydrolizy – analiza FTIR

Wnioski

Analizując powyżej przedstawione wyniki badań można stwierdzić, że ubytek wody w każdej próbce świadczył o wystąpieniu procesu hydrolizy. W miarę wzrostu ilości wody, która przereagowała w procesie hydrolizy zwiększała się liczba kwasowa estru naturalnego. Zgodnie z przedstawionym równaniem opisującym proces hydrolizy estru, dodawanie substratu w reakcji, czyli w tym wypadku wody, przekłada się na zwiększenie produkcji kwasów tłuszczowych, czego konsekwencją są coraz wyższe wartości liczby kwasowej. Zauważono, że pomimo coraz większej generacji kwasów tłuszczowych, tzn. przy coraz wyższej wartości liczby kwasowej w próbce, nie dochodziło

do znaczącego pogorszenia współczynnika strat dielektrycznych oraz rezystywności. Wzrost ubytku wody w każdej próbce nie wpływał na zmianę tych właściwości.

Kierunki dalszych prac będą skoncentrowane na zbadaniu wpływu procesu hydrolizy na właściwości papieru celulozowego głównie w kontekście możliwości przedłużenia jego żywotności. Ponadto zostaną przeprowadzone szeroko zakrojone badania porównawcze właściwości estru naturalnego po procesie hydrolizy oraz utleniania. Prace będą w głównej mierze dotyczyły analizy produktów rozkładu estru naturalnego powstających w wyniku tych dwóch reakcji i ich wpływu na kondycję estru naturalnego.

Praca sfinansowana ze środków MEiN w ramach subwencji badawczej nr 0711/SBAD/4663.

Autorzy: mgr inż. Dominika Szczęśniak, Politechnika Poznańska, Instytut Elektroenergetyki, ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań, E-mail: dominika.a.szczesniak@doctorate.put.poznan.pl, dr hab. inż. Piotr Przybyłek, prof. PP, Politechnika Poznańska, Instytut Elektroenergetyki, ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań, E-mail: piotr.przybylek@put.poznan.pl, dr hab. inż. Agnieszka Marcinkowska, Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, E-mail: agnieszka.marcinkowska@put.poznan.pl.

LITERATURA

- [1] Rao U.M. et al., Alternative Dielectric Fluids for Transformer Insulation System: Progress, Challenges, and Future Prospects, *IEEE Access*, 7 (2019), 184552-184571
- [2] Oparanti S.O., Rao U.M., Fofana I., Natural Esters for Green Transformers: Challenges and Keys for Improved Serviceability, *Energies*, 16 (2023), 61
- [3] <https://www.powersystems.technology/community-hub/technical-articles/degradation-of-insulating-liquids-myths-and-facts.html>
- [4] CIGRE Brochure nr 436, Experiences in Service with New Insulating Liquid, (2010)
- [5] Dombek G., Gielniak J., Fire safety and electrical properties of mixtures of synthetic ester/mineral oil and synthetic ester/natural ester, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 25 (2018), No. 5, 1846-1852
- [6] Przybyłek P., Water saturation limit of insulating liquids and hygroscopicity of cellulose in aspect of moisture determination in oil-paper insulation, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 23 (2016), No. 3, 1886-1893
- [7] Atanasova-Höhlein I. et al., Experience with capacitive on-line sensors for moisture evaluation in transformer insulation, *IEEE Electr. Insul. Mag.*, 35 (2019), No. 2, 18-26
- [8] Rao U.M., Fofana I., Monitoring the Sol and Gel in Natural Esters under Open Beaker Thermal Aging, *IEEE International Conference on Condition Assessment Techniques in Electrical Systems (CATCON)*, (2021), 127-131
- [9] Milan S., Study of the dielectric properties of vegetable oils and their constituents, *Diagnostic of Electrical Machines and Insulating Systems in Electrical Engineering (DEMISEE)*, (2016), 16-19
- [10] Xu Y. et al., Oxidation stability assessment of a vegetable transformer oil under thermal aging, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 21, (2014), No. 2, 683-692
- [11] Lu W., Liu Q., Wang Z. D., Gelling behavior of natural ester transformer liquid under thermal ageing, *International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE)*, (2012), 643-647
- [12] Dumitran L.M. et al., Thermal ageing effects on the dielectric properties and moisture content of vegetable and mineral oil used in power transformers, in 8th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering, (2013), 1-6