



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

SECAGEM DE ÓLEOS ISOLANTES UTILIZANDO SISTEMA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

F.M.T. de Luna, M.C.G. Albuquerque, H.L.B. Buarque, D.C.S. Azevedo e C.L. Cavalcante Jr.

Universidade Federal do Ceará – UFC, Departamento de Engenharia Química - DEQ
Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção – GPSA
Campus do Pici, Bloco 709 – Fortaleza – CE 60455-760, Brasil
mcguimaraes@secrel.com.br; hbuarque@fisica.ufc.br; dianacsa@ufc.br, celio@ufc.br
Tel.: (85) 2889596, Fax: (85) 2889601

Resumo – O óleo isolante pertence a uma classe de óleos lubrificantes que tem como função principal isolar e resfriar equipamentos elétricos. Estes óleos podem ser de base mineral (derivados do petróleo) ou sintética. Para um bom desempenho de suas funções é necessário que o óleo apresente características e propriedades específicas, tais como alta rigidez dielétrica, baixo índice de acidez e de teor de água, entre outras. A água pode estar presente no óleo de forma livre ou dissociada o que pode ocasionar problemas no seu rendimento, já que a água influencia direta e significativamente suas propriedades elétricas. No método comumente empregado para a remoção de água do óleo isolante, este produto é submetido a temperaturas entre 50 a 80°C, e a alto vácuo, o que pode vir a favorecer um processo de oxidação precoce do óleo. Neste trabalho, propõe-se utilizar um processo adsorptivo de purificação para retirada de umidade de óleo isolante virgem em condições ambientes. Foram utilizados leitos empacotados para avaliar a eficiência do processo, bem como para obter dados cinéticos e hidrodinâmicos preliminares.

Palavras-Chave: óleo isolante; umidade; adsorção

Abstract – Insulating oil is a type of lubricants which main function is to insulate and to cool electrical equipments. These oils may be from mineral base (petroleum derivates) or from synthetic base. A good performance of the functions of oil depends on their features and specific properties (e.g. high dielectric breakdown voltage, low acidity index and low humidity). The water can be in the oil as free or as dissociated causing problems in the functions of the insulating liquid, because the water influences direct and meaningfully the electrical properties of that lubricant. The method generally used to drying of the insulating oil submits it to temperatures between 50 and 80°C and to high vacuum. This can collaborate with a precocious oxidative process in the oil. In this study, it intends to use an adsorptive process of purification to remove the humidity from the fresh insulating oil at room conditions. Thus, it has been used packed beds to evaluate the efficiency of this process, as also to obtain preliminary kinetic and hydrodynamic data.

Keywords: insulating oil, humidity, adsorption

1. Introdução

Os óleos lubrificantes minerais são derivados do petróleo, tendo a função básica de reduzir o atrito e o desgaste entre duas superfícies em contato. Os óleos lubrificantes podem ser classificados em diversos tipos, a depender da sua aplicação (Carreteiro e Moura, 1998). O óleo isolante é um tipo de óleo lubrificante, usado em transformadores, disjuntores e outros equipamentos elétricos, com funções de isolamento e resfriamento.

O desempenho de um óleo mineral num sistema de isolamento depende de certas características básicas do óleo que podem afetar o desempenho geral do equipamento elétrico. Para isolar, não permitindo a formação de arco voltaico entre dois condutores com diferença de potencial, o óleo deve estar isento de umidade. A presença de água no óleo isolante é prejudicial para seu funcionamento ideal. De acordo com a NBR 5356/93, o teor máximo de água exigido para o recebimento do óleo isolante na indústria de transformadores é de 35 ppm e para que esse mesmo óleo seja utilizado em transformadores novos, esse teor passa a ser de, no máximo, 15 ppm.

A água presente num óleo isolante pode ter origem na umidade atmosférica ou ser produzida pela deterioração de materiais isolantes. Pode também se apresentar na forma livre ou dissolvida no óleo. O excesso de água no óleo pode muitas vezes ser detectado por inspeção visual, visto que a água pode surgir na forma de gotículas, ou mesmo estar emulsionada, causando algumas vezes uma leve turvação do óleo.

De acordo com o descrito em Carreteiro e Moura (1998), além dessas características, o óleo mineral isolante deve ser resistente à oxidação e à formação de ácidos e borras. Booser (1991) afirma que a oxidação dos óleos de petróleo é a forma mais comum de sua degradação. Esta reação tem início quando o oxigênio, que está livre no ar ou dissolvido no óleo (ou ainda, como produto da degradação da celulose), entra em contato com hidrocarbonetos instáveis. A reação de oxidação do óleo é catalisada principalmente pela água, mas também pela presença de cobre ou ferro proveniente das bobinas ou do núcleo do transformador. A água pode ser um dos subprodutos da oxidação da celulose, ou originado da condensação da umidade do ar, que penetra no reservatório devido, principalmente, a falhas na vedação do equipamento elétrico.

Durante a produção do óleo isolante virgem, não se consegue eliminar totalmente a água proveniente do óleo básico. É preciso então que, na sua etapa final de acabamento, seja reduzida ao máximo a umidade que é facilitadora do processo de oxidação. Atualmente, o método mais utilizado submete o óleo a temperaturas entre 50 e 80°C, e a vácuo elevado, o que também favorece o processo oxidativo do óleo. A busca de métodos alternativos para a desumidificação do óleo isolante está crescendo por parte de indústrias como a Velcon, Telstar, entre outras (Velcon Systems, 2002; Telstar, 2002).

A adsorção se apresenta como um método de secagem de óleos isolantes virgens, pois, de acordo com Araújo (1996), é um processo eficiente e que pode ser realizado em temperatura ambiente e à pressão atmosférica.

Neste trabalho, procurou-se avaliar a eficiência da adsorção em peneiras moleculares como método alternativo para a retirada da água presente no óleo isolante virgem. Inicialmente, foram selecionados os zeólitos tipo A como adsorventes para a remoção de umidade, dada sua conhecida seletividade para água. Em seguida, foram realizados experimentos em leitos empacotados com zeólitos 3A, de modo a verificar a desumidificação do óleo isolante em condições dinâmicas.

2. Metodologia Experimental

Para a execução deste trabalho, foi utilizado um óleo isolante refinado, gentilmente cedido pela PETROBRAS/LUBNOR, cujas principais características físicas, químicas e elétricas foram determinadas através de ensaios padronizados. Na Tabela 1, são apresentados os resultados de caracterização obtidos.

Tabela 1 – Propriedades do óleo isolante utilizado.

Propriedade	Valor	Método (ASTM, 2001)
rigidez dielétrica, kV	30,4	ASTM D877
massa específica, g/cm ³	0,8922	ASTM D1298
tensão interfacial, dyna/cm	45,01	ASTM D971
Índice de Acidez Total, mg KOH/g amostra	0,00	ASTM D974
teor de água, ppm	57,0	ASTM D1744
viscosidade cinemática, cm ² /s	0,1008	ASTM D445

Os adsorventes testados foram zeólitos 3A na forma comercial pelletizada com diâmetros de 0,22 e 0,0425cm identificados como adsorvente 1 e 2, respectivamente. Os diâmetros médios dos adsorventes foram obtidos pelo método do peneiramento, utilizando-se o sistema Tyler/Mesh. Os adsorventes também foram fisicamente caracterizados pelo método da picnometria com água, como descrito em Neves (1995), de modo a se obter as densidades reais e aparentes, e assim, as suas frações de vazio (Tabela 2). Um estudo de caracterização química quantitativa do zeólito utilizado foi realizado com Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva – EDX (Tabela 3).

Tabela 2 – Propriedades dos zeólitos 3A utilizados.

Parâmetro	Adsorvente 1	Adsorvente 2
diâmetro do pellet, cm	0,220	0,043
densidade, g/cm ³	2,685	2,851
fração de vazios	0,54	0,42

Tabela 3: Composição dos zeólitos 3A utilizados (EDX).

Adsorventes	Elemento	% em peso
1 e 2	O	40,81
	Na	08,88
	Mg	02,08
	Al	18,69
	Si	21,99
	K	07,56
	Total	100,00

Inicialmente, foi preparado um leito empacotado de geometria cilíndrica (Sistema 1), na posição vertical, preenchido com pellets do adsorvente 1, tratados termicamente. Como coluna de empacotamento, utilizou-se uma bureta de 25 mL contendo algodão devidamente compactado na sua base inferior, de modo que o volume disponível para os adsorventes mantivesse sua área transversal constante. O preenchimento do leito com o adsorvente se dava pela adição dos pellets no topo da coluna vertical, através de um funil, com o auxílio de pequenas vibrações na base inferior da coluna. A adição de adsorvente cessava quando a altura do leito atingia 38,6 cm.

Os resultados, obtidos a partir do sistema 1, foram utilizados na preparação dos experimentos em leito fixo (sistema 2), que consistiu em uma coluna empacotada de 12,5cm de comprimento e de 0,40cm de diâmetro, preenchida com o adsorvente 2, também termicamente tratados. Para compor o sistema de leito fixo, utilizou-se um sistema de bombeamento similar à de um sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), responsável pelo fluxo constante do óleo isolante virgem. Ambos os sistemas foram mantidos à temperatura ambiente, entretanto com vazões distintas. A Figura 1 ilustra os sistemas utilizados.

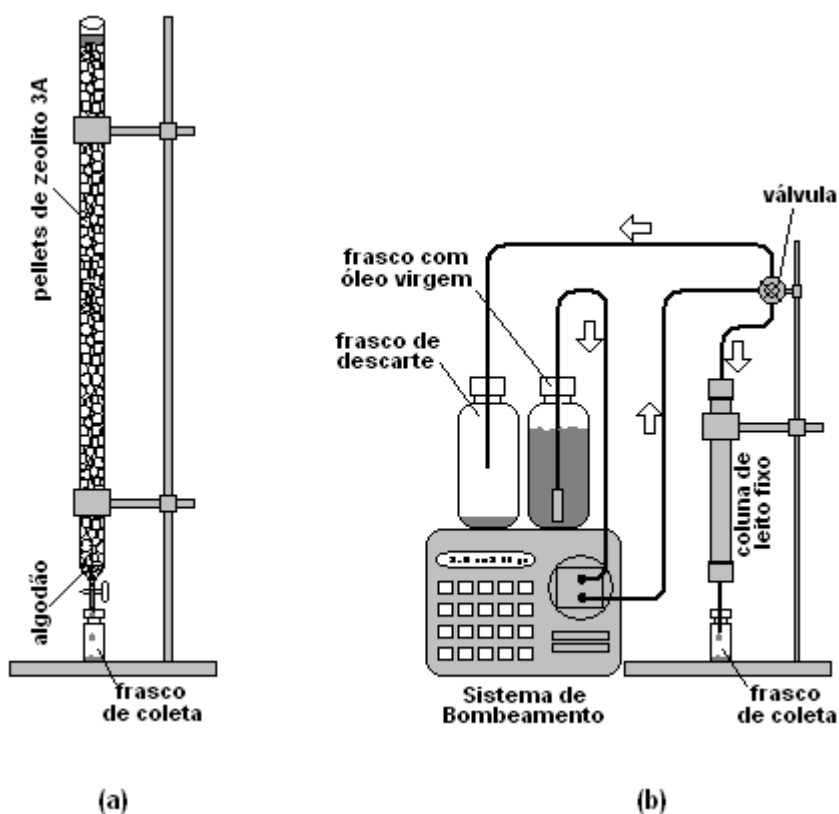


Figura 1 – leitos adsorvedores: (a) Sistema 1; (b) Sistema 2.

As propriedades físicas dos leitos empacotados utilizados para os experimentos também foram determinadas e são apresentadas na Tabela 4:

Tabela 4 – Propriedades dos Leitos Adsorvedores.

Propriedade	Sistema 1	Sistema 2
densidade, g/cm ³	0,616	0,769
porosidade	0,501	0,539
diâmetro, cm	1,20	0,40
comprimento, cm	38,6	12,5

As alíquotas de óleo isolante retiradas periodicamente da saída dos leitos adsorvedores foram analisadas quanto ao teor de água presente. O teor de água no óleo foi determinado segundo a técnica Karl Fisher (ASTM, 2001) utilizando um analisador coulométrico marca Aquatest-210.

3. Modelagem Matemática

Um modelo matemático para a dinâmica das colunas adsorvedoras, foi utilizado para estimar parâmetros hidrodinâmicos, cinéticos e de equilíbrio, a partir dos resultados experimentais. O modelo considera, para ambos os casos, o fluxo na coluna pistonado com dispersão axial, bem como somente contabiliza as resistências de filme entre a fase fluida extra e intraparticular. Para o sistema 1, foram também avaliados dois modelos de equilíbrio para a adsorção de água nos adsorventes: isoterma linear ou isoterma de Langmuir.

Os balanços de massa adimensionais na fase fluida extra e intraparticular para os leitos adsorvedores podem ser dados como segue:

$$\frac{\partial C_b(\alpha, \tau)}{\partial \tau} + \frac{\partial C_b(\alpha, \tau)}{\partial \alpha} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \gamma \cdot [C_b(\alpha, \tau) - C_p(\alpha, \tau)] = \frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{\partial^2 C_b(\alpha, \tau)}{\partial \alpha^2} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_p(\alpha, \tau)}{\partial \tau} = \left[\frac{1}{\varepsilon_p + K \cdot (1-\varepsilon_p) / (1 + \lambda \cdot C_p)} \right] \cdot \gamma \cdot [C_b(\alpha, \tau) - C_p(\alpha, \tau)] \quad (2)$$

sendo que $C_b = \frac{c_b}{c_o}$, $C_p = \frac{c_p}{c_o}$, $\alpha = \frac{z}{L}$, $\tau = \frac{u}{L} \cdot t$, $\gamma = \frac{k_f \cdot a}{u/L}$, $Pe_L = \frac{uL}{D_L}$ e $\lambda = \begin{cases} 0,0 & \text{, se isoterma de Henry} \\ b \cdot c_o & \text{, se isoterma de Langmuir} \end{cases}$, onde c_b , c_p e c_o são, respectivamente, as concentrações da fase fluida extra e intraparticular e a concentração de alimentação do leito adsorvente; z e t , a coordenada axial e o tempo; u e L , respectivamente, a velocidade intersticial do fluido e o comprimento do leito adsorvedor; k_f , o coeficiente de transferência global de massa, a , a razão área superficial e volume do pellet adsorvente; D_L , o coeficiente de dispersão axial; ε e ε_p , a porosidade do leito e a fração de vazios do adsorvente, respectivamente; K e b , as constantes de Henry e de equilíbrio de adsorção de Langmuir para a água em zeólito 3A.

As condições iniciais e de contorno para os sistemas são:

$$C_b(\alpha, 0) = 1; C_p(\alpha, 0) = 0; C_b(0, \tau) = 1; \frac{\partial C_b(1, \tau)}{\partial \alpha} = 0 \quad (\text{Sistema 1}) \quad (3)$$

$$C_b(\alpha, 0) = 0; C_p(\alpha, 0) = 0; C_b(0, \tau) = 1 + \left(\frac{1}{Pe_L} \right) \frac{\partial C_b(0, \tau)}{\partial \alpha}; \frac{\partial C_b(1, \tau)}{\partial \alpha} = 0 \quad (\text{Sistema 2}) \quad (4)$$

As equações acima foram implementadas num programa computacional de modelagem de processos, gPROMS¹ e resolvidas utilizando-se o método de colocação ortogonal em elementos finitos. Foram feitas diversas simulações de modo a ajustar os parâmetros do modelo aos resultados experimentais.

Para o ajuste do modelo, os parâmetros iniciais foram estimados utilizando-se correlações para o cálculo do coeficiente de transferência de massa (Wilson e Geankoplis, 1966) e para o cálculo do coeficiente de dispersão axial (Wakao e Funazkri, 1978), bem como foram utilizadas as difusividades e os parâmetros de equilíbrio determinados em Azevedo (1993) para a adsorção de água em zeólitos tipo A. O ajuste dos parâmetros foi conduzido de modo a diminuir a média dos desvios relativos (δ_r) com relação aos dados experimentais.

¹ gPROMS – general Process Modelling System DOS Version 1.4F (Imperial College, 1996)

4. Resultados e Discussão

Adotando-se as metodologias descritas anteriormente foram obtidos resultados experimentais e de modelagem para o sistema 1, mostrados na Figura 2. Percebe-se que o zeolito 3A foi capaz de reduzir o teor de umidade de 75 ppm para 15,5 ppm, cerca de 20% do teor de água inicialmente presente no óleo. Assim, os valores de umidade obtidos no processo em estudo foram muito inferiores aos tecnicamente permitidos para o comércio com a indústria de transformadores, e até mesmo dentro dos limites para a utilização do óleo em equipamentos elétricos.

Os parâmetros otimizados ao modelo para o Sistema 1, apresentados na Tabela 5, indicam uma forte influência da resistência de filme para este sistema, visto que a razão entre os tempos difusionais de filme externo e intraparticular ($2\epsilon D_c/d_p k_f$) foi da ordem de 10^{-3} , assumindo a difusividade da água no zeolito 3A (D_c) como dada por (Ruthven, 1984) e tomando o valor do diâmetro do pellet (d_p) apresentado na Tabela 2. Além disso, pode ser observado somente uma pequena influência da dispersão axial sobre o comportamento hidrodinâmico do sistema. Foi avaliada também a influência da isoterma de equilíbrio para o sistema em estudo, verificando-se que a utilização do modelo de Langmuir em relação ao de Henry não melhorava significativamente os desvios observados, conforme observado no parâmetro λ mostrado na Tabela 5, sugerindo um equilíbrio linear entre a fase fluida e a fase adsorvida.

As condições experimentais utilizadas no Sistema 2 (Leito Fixo) foram planejadas de modo a minimizar a dispersão axial e a influência da resistência de filme. Na modelagem deste leito, só foi considerada a isoterma de Henry para o equilíbrio de adsorção. A Tabela 5 apresenta os parâmetros do modelo ajustados para ambos os sistemas, mostrando inclusive, a média dos erros relativos para o ajuste. Apesar de uma grande dispersão no ajuste na região de “breakthrough” para o sistema em leito fixo, provavelmente devido ao modelo simplificado usado nos ajustes, os parâmetros otimizados mostraram desprezível a influência da dispersão axial.

Tabela 5 – Parâmetros ajustados para os sistemas estudados.

Parâmetro	Sistema 1	Sistema 2
D_L , cm^2/s	1,06	0,17
k_f , cm/s	$1,26 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^0$
K	$3,90 \times 10^4$	$1,19 \times 10^4$
λ	0,0	0,0
δ_r , %	9,59	9,87

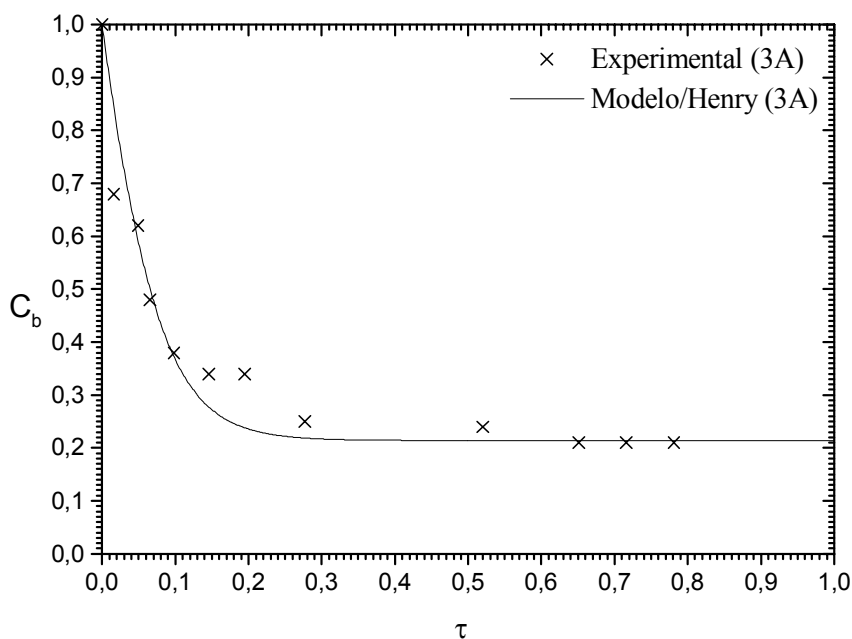


Figura 2 – Resultados experimentais e de modelagem para o Sistema 1.

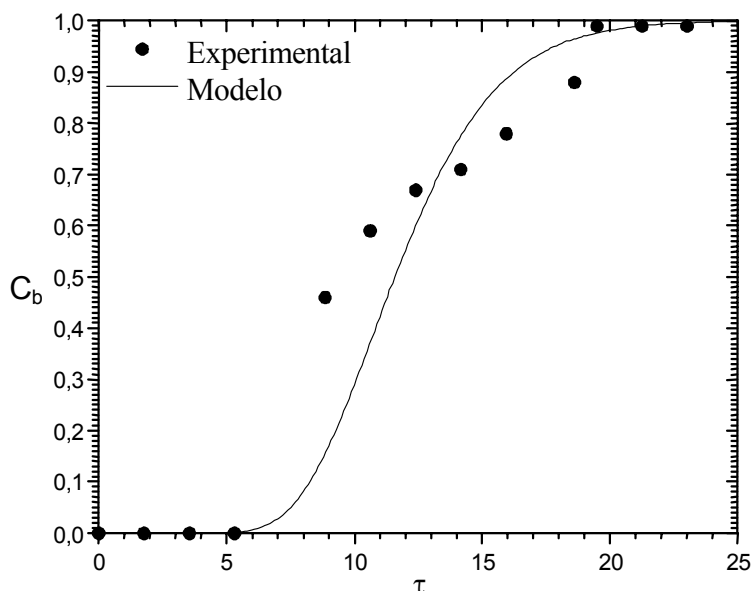


Figura 3 – Resultados experimentais e de modelagem para o Sistema 2.

5. Conclusões

Adsorventes zeolíticos do tipo A (neste caso, zeolito 3A) foram avaliados com sucesso na remoção da umidade do óleo isolante. Os experimentos em leitos empacotados mostraram que o processo de purificação adsorptivo é bastante eficiente para a desumidificação do óleo isolante virgem, reduzindo em torno de 20% o teor de água presente no mesmo.

Os modelos utilizados forneceram parâmetros hidrodinâmicos e cinéticos, indicando, para os sistemas utilizados pouca influência da dispersão axial, mas forte influência das resistências de filme nas condições estudadas.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem à Agência Nacional do Petróleo (ANP) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio financeiro e à PETROBRAS/LUBNOR pelo incentivo e incansável suporte técnico-científico

7. Referências

- ASTM – American Society for Testing and Materials. Methods D445, D877, D971, D974, D1298, D1744, D6304. Standards, Section 5, 2001.
- ARAÚJO, Maria Adelina Santos. *Adsorção Aplicada ao Rerrefino de Óleos Lubrificantes Usados*. 150p. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: COPPE, 1996.
- AZEVÊDO, Diana Cristina Silva. *Estudos Cinéticos e Termodinâmicos da Adsorção para Sistemas Etanol-Água sobre Zeólita 3A. Comercial*. 195p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: DEQ/UFSCar, 1993.
- BOOSER, E. R.. *Lubrication and Lubricants*. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Fourth Edition, New York: Wiley-Interscience, 1991. V. 15
- CARRETEIRO, Ronaldo P. e MOURA, Carlos R. S.. *Lubrificantes e Lubrificação*. 2. ed., São Paulo: Makron Books, 1998.
- IMPERIAL COLLEGE. *General Process Modelling System DOS – gPROMS (Software)*, version 1.4F, 1996.
- NEVES, Sérgio Bello, *Adsorção Líquido-Sólido. Estudo Experimental e Modelagem de uma Coluna de Leito Fixo*, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal da Bahia. Salvador-BA, 1995.
- RUTHVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: Wiley, 1984.
- TELSTAR. *Vacuum Insulation Oil Treatment Plants*. Industrial Vacuum Division (Telstar Industrial), Terassa (Espanha). 2002. http://www.telstar.es/archivos/productos/catalogos/Cat_EDCEDs_i.pdf.
- VELCON. *Transformer Oil Dehydration System (Superdri® Filter System SDS20)*. Velcon Filters, Colorado (USA), 2002. http://www.velcon.com/datasheet/1793-R5Rev05_01.pdf.
- WAKAO, N; FUNAZKRI, T; *Chem. Eng. Sci.*, v. 33, p. 1375, 1978.
- WILSON, E.J.; GEANKOPLIS, C.J. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, v. 5, p. 9, 1966.