

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 1

STUDIU ANALITIC COMPARATIV ÎNTRE
ULEIURI LUBRIFIANTE OBTINUTE DIN
ȚIȚEIURI ROMÂNEȘTI ȘI
ULEIURI SIMILARE STRĂINE

(AVEC UN RÉSUMÉ EN FRANÇAIS)

DE

C. CREANGĂ

CHEMIST ÎN INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

60.082

MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ
BUCUREȘTI

1935



Institutul Geologic al României

1000

Lămurirea prezentei în secunde recente, pozițiile de pro-
 vidență ale elementelor termostate, a fost stabilită în laboratorul
 de Chimie de Institutul Geologic, în urma experimentelor de la Dr.
 E. GABRIEL, referitor la laboratorului.
 Din ce în ce, de faptul că a rezultat un interes deosebit și
 a fost confirmat prin numeroase indicații experimentale deosebit
 interesante, se-a putut demonstra și unele date foarte interesante,
 care au fost utilizate în unele lucrări științifice.
 Pentru mai multe detalii vă rugăm să consultați la Dr. E.
 GABRIEL care are toate lucrările.

C. CRĂNĂCĂ

Iunie 1954



INTRODUCERE

Uleiurile minerale lubrifiante ocupă un loc important între produsele comerciale rezultate din prelucrarea țițeiurilor. Rafinările noastre de petrol, prevăzute cu instalațiile necesare, produc însemnate cantități de uleiuri. Aceste uleiuri românești întâlnesc o puternică concurență, atât pe piețele din străinătate cât și la noi în țară, din partea a numeroase fabricate străine. Se impunea deci un examen analitic amănunțit, care să verifice dacă sunt justificate anumite preferințe pentru produsele străine și, în același timp, să ne dea indicațiuni asupra posibilităților de ameliorare a calității uleiurilor noastre. În acest scop ne-am propus, prin studiul de față, să examinăm proprietățile uleiurilor românești prin comparație cu acele ale uleiurilor străine întâlnite frecvent în consumul intern.

Uleiurile românești, de care ne-am ocupat în special, aparțin mărcilor comerciale cunoscute: Creditoil, Luboil, Osin și Vega. Probele pentru analiză ne-au fost puse la dispoziție de către rafinările societăților, în cursul anilor 1930—1931; ele corespund stadiului de fabricație din acel timp. Pentru categoria uleiurilor străine ne-am procurat din comerț probe la aceeași epocă din mărcile: Gargoyle, Mobiloil, Castrol, Standard.

Din punct de vedere al utilizării, uleiurile examinate sunt de tipurile: uleiuri pentru mașini, uleiuri pentru motoare cu combustie internă (automobile, Diesel); uleiuri pentru cilindre.

În cursul acestor cercetări am determinat diversele conținuturi fizice cerute de analiza curentă pentru uleiuri și anume: densitatea, viscozitatea, temperatura de inflamabilitate,



TAB

Diverse date analitice

| Nr. crt. | Denumirea uleiului | Origina | Viscozitatea Engler la 50°C | Densitatea la 20°C |
|----------|--|----------|-----------------------------|--------------------|
| 1 | Agricol | Românesc | 2,1 | 0,9118 |
| 2 | Vega Rural Raf. | » | 2,7 | 0,9190 |
| 3 | Mobiloil E | Străin | 3,8 | 0,9093 |
| 4 | Mobiloil Aretie | » | 4,0 | 0,9174 |
| 5 | Luboil P. | Românesc | 4,7 | 0,9288 |
| 6 | Vega Extra Raf. | » | 4,8 | 0,9293 |
| 7 | Osin Nr. 1. | » | 5,0 | 0,9298 |
| 8 | Standard Medium | Străin | 5,2 | 0,9051 |
| 9 | Creditoil F. | Românesc | 5,9 | 0,9256 |
| 10 | Osin Nr. 2. | » | 6,5 | 0,9374 |
| 11 | Castrol | Străin | 6,5 | 0,9064 |
| 12 | Vega Industrial Raf. | Românesc | 6,8 | 0,9316 |
| 13 | Regal oo | » | 7,5 | 0,9297 |
| 14 | Creditoil AA | » | 7,9 | 0,9293 |
| 15 | Mobiloil A | Străin | 8,1 | 0,9241 |
| 16 | Standard Heavy | » | 8,6 | 0,9084 |
| 17 | Osin Nr. 3. | Românesc | 8,9 | 0,9427 |
| 18 | Luboil M. | » | 9,4 | 0,9353 |
| 19 | Vega Ideal Raf. | » | 9,6 | 0,9355 |
| 20 | Osin Nr. 4. | » | 11,6 | 0,9397 |
| 21 | Mobiloil BB | Străin | 11,7 | 0,9054 |
| 22 | Standard Heavy X | » | 11,9 | 0,8989 |
| 23 | Regal ooo | Românesc | 12,1 | 0,9305 |
| 24 | Creditoil A. | » | 12,6 | 0,9314 |
| 25 | Osin Nr. 5. | » | 12,7 | 0,9403 |
| 26 | Luboil T | » | 14,7 | 0,9374 |
| 27 | Vega Extra Greu II | » | 15,5 | 0,9367 |
| 28 | Mobiloil B | Străin | 17,2 | 0,8943 |
| 29 | Mobiloil CC | » | 17,8 | 0,8922 |
| 30 | Creditoil BB | Românesc | 18,4 | 0,9358 |
| 31 | Osin Nr. 6. | » | 18,7 | 0,9413 |
| 32 | Standard Heavy XX | Străin | 21,7 | 0,9044 |
| 33 | Osin Nr. 10 | Românesc | 23,9 | 0,9477 |
| 34 | Creditoil B. | » | 26,9 | 0,9351 |
| 35 | Mobiloil C | Străin | 31,5 | 0,9404 |
| 36 | Credolină | Românesc | 34,8 | 0,9471 |
| 37 | Osin Nr. 7. | » | 37,0 | 0,9492 |
| 38 | Vegolină SI | » | — | 0,9681 |
| 39 | Valvolină oo CM | » | — | 0,9658 |
| 40 | Osin Nr. 8. | » | — | 0,9660 |
| 41 | Ulei Cilindru CM 1 | » | — | 0,9479 |
| 42 | Valvolină ooo CM | » | — | 0,9625 |
| 43 | Ulei Cilindru CM 2 | » | — | 0,9532 |
| 44 | Ulei Cilindru american ¹⁾ | Străin | — | 0,9050 |

¹⁾ Furnizat de Bedford Petroleum Co.

ELA I

ale uleiurilor examinate

| Punctul de inflamabilitate | Fluiditatea în tuburi U *) | Punctul de congelare | Indicele Conradson |
|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|--------------------|
| 170 ^{0,5} | — | fluid la — 15 ⁰ | — |
| 170 ^{0,0} | la — 10 ⁰ 3,0 mm | — 11 ⁰ | 0,14 |
| 187 ^{0,5} | — | fluid la — 15 ⁰ | 0,10 |
| 185 ^{0,0} | — | » » — 15 ⁰ | 0,09 |
| 190 ^{0,0} | — | » » — 15 ⁰ | 0,16 |
| 190 ^{0,0} | la — 10 ⁰ 3,0 mm | — 10 ^{0,5} | 0,21 |
| 191 ^{0,0} | » — 4 ⁰ 3,5 » | — 5 ⁰ | 0,13 |
| 211 ^{0,0} | » — 12 ⁰ 1,5 » | — 11 ⁰ | 0,21 |
| 200 ^{0,5} | » — 15 ⁰ 2,0 » | — 13 ^{0,5} | 0,11 |
| 190 ^{0,0} | » — 13 ⁰ 1,5 » | — 13 ^{0,0} | 0,19 |
| 208 ^{0,0} | — | fluid la — 15 ⁰ | 0,14 |
| 195 ^{0,0} | la — 8 ⁰ 3,0 mm | — 7 ⁰ | 0,22 |
| 204 ^{0,0} | — | — 12 ⁰ | — |
| 212 ^{0,0} | la — 8 ⁰ 1,0 mm | — 7 ⁰ | 0,16 |
| 190 ^{0,0} | » — 11 ⁰ 1,0 » | — 12 ⁰ | 0,36 |
| 218 ^{0,0} | » — 12 ⁰ 1,0 » | — 13 ⁰ | 0,71 |
| 194 ^{0,0} | » — 5 ⁰ 2,0 » | — 7 ⁰ | 0,23 |
| 209 ^{0,0} | » — 6 ⁰ 1,0 » | — 6 ⁰ | 0,23 |
| 207 ^{0,0} | » — 2 ⁰ 1,5 » | — 2 ⁰ | 0,26 |
| 202 ^{0,0} | — | fluid la — 15 ⁰ | 0,42 |
| 228 ^{0,5} | — | — | 1,81 |
| 243 ^{0,0} | la — 6 ⁰ 1,0 mm | — 5 ⁰ | 1,25 |
| 211 ^{0,0} | — | — 11 ⁰ | — |
| 224 ^{0,0} | la — 0 ⁰ 1,0 mm | + 1 ⁰ | 0,22 |
| 203 ^{0,0} | — | fluid la — 15 ⁰ | 0,55 |
| 219 ^{0,0} | la — 0 ⁰ 2,0 mm | + 1 ⁰ | 0,47 |
| 222 ^{0,5} | » + 2 ⁰ 2,0 » | + 2 ⁰ | 0,37 |
| 247 ^{0,5} | » + 4 ⁰ 2,5 » | + 3 ^{0,5} | 1,40 |
| 268 ^{0,0} | — | + 31 ^{0,0} | 2,14 |
| 231 ^{0,0} | la — 2 ⁰ 1,0 mm | — 1 ^{0,0} | 0,40 |
| 213 ^{0,0} | » — 8 ⁰ 3,0 » | — 10 ^{0,0} | 0,80 |
| 256 ^{0,0} | » 0 ⁰ 1,5 » | + 1 ⁰ | 1,87 |
| 219 ^{0,0} | » 0 ⁰ 3,0 » | — 3 ⁰ | 0,59 |
| 245 ^{0,0} | » 2 ⁰ 2,0 » | + 1 ⁰ | 0,61 |
| 200 ^{0,0} | — | — | 3,77 |
| 259 ^{0,0} | la + 18 ⁰ 2,0 mm | + 16 ⁰ | 1,31 |
| 242 ^{0,0} | » + 5 ⁰ 2,0 » | + 2 ⁰ | 1,00 |
| 261 ^{0,0} | » + 4 ⁰ 0,5 » | + 4 ⁰ | 4,13 |
| 278 ^{0,0} | » + 6 ⁰ 1,5 » | + 5 ⁰ | 5,35 |
| 272 ^{0,0} | » + 7 ⁰ 1,5 » | + 5 ⁰ | 4,35 |
| 296 ^{0,5} | » + 6 ⁰ 1,0 » | + 4 ⁰ | 5,78 |
| 292 ^{0,0} | » + 9 ⁰ 1,0 » | + 6 ⁰ | 5,70 |
| 315 ^{0,0} | » + 9 ⁰ 1,0 » | + 6 ⁰ | 7,37 |
| 315 ⁰ | — | — 11 ⁰ | — |

*) HOLDE ediția VI p. 230.



temperatura de congelare, fluiditatea la temperaturi joase (tabelă I). În afară de acestea, pentru o cât mai bună cunoaștere a proprietăților lubrifiante ale uleiurilor de care ne ocupăm, am căutat să stabilim anumite caracteristici pentru aceste uleiuri, privitoare la: caracterul chimic global, variația viscozității cu temperatura, stabilitatea chimică.

În cele ce urmează vom examina rezultatele obținute, insistând asupra acelor care au o importanță deosebită pentru calificarea uleiurilor examinate.

I. DENSITATEA ULEIURILOR

Contrar părerilor care acordă densității o importanță secundară în examenul analitic al unui ulei, FREUND și TAMM ¹⁾, printr'o documentată lucrare au arătat că densitatea este una din proprietățile cele mai caracteristice care ne informează practic cu destulă precizie asupra caracterului chimic global al uleiului. Autorii au constatat că, la uleiuri de aceeași viscozitate la 50°C, volatilitatea, curba de viscozitate, tendința de a lăsa cox prin încălzire, ca și stabilitatea chimică, sunt în strânsă legătură cu caracterul chimic global, deci cu densitatea acestor uleiuri. Cunoscând densitatea, avem un criteriu satisfăcător pentru a caracteriza uleiurile din punct de vedere al proprietăților amintite mai sus.

Uleiurile cu caracter saturat (parafinic) au densitatea mică, la care corespund: volatilitate mai mică; viscozitate mai puțin influențată de temperatură; tendință de a lăsa cox în cantitate mai mare, prin încălzire la temperatură ridicată; o bună stabilitate chimică. În opoziție cu acestea, uleiurile obținute din țițeiuri asfaltoase și naftenice, caracterizate prin densitate mare, au: volatilitate mai mare; variația viscozității cu temperatura mai accentuată; tendință de a lăsa cox, prin încălzire la temperatură ridicată, mai mică; stabilitate chimică mai redusă.

¹⁾ FREUND și TAMM, *Petroleum*, 1933, Nr. 40, pag. 1; Nr. 41, pag. 1.



Examinând tabela I constatăm că valorile densităţii pentru uleiurile româneşti sunt apreciabil mai mari ca acele găsite pentru uleiurile străine, de aceeaşi viscozitate la 50°C. Cităm: 0,9374 pentru Osin Nr. 2 faţă de 0,9064 pentru Castrol; 0,9353 pentru Luboil M faţă de 0,9084 pentru Standard Heavy; 0,9314 pentru Creditoil A faţă de 0,9054 pentru Mobiloil BB; 0,9367 pentru Vega Extra Greu faţă de 0,8943 pentru Mobiloil B.

Ținând seamă de cele spuse mai sus, aceste rezultate indică o structură chimică ciclică pentru compușii ce predomină în compoziția uleiurilor românești în opoziție cu natura chimică mai parafinică a produselor străine.

Constanta Hill-Coats. Dacă, pentru uleiurile de aceeași viscozitate, la o temperatură dată, se poate cunoaște comparativ caracterul chimic al acestora prin densitate, acest criteriu nu mai poate fi aplicat în cazul uleiurilor de viscozități diferite.

HILL și COATS ¹⁾, plecând dela punctul de vedere expus mai sus, stabilesc o relațiune matematică între densitate și viscozitate ¹⁾. În această ecuație, *A* este constanta densitate-viscozitate a cărei valoare este hotărâtă de caracterul chimic al uleiului. *A* are aceeași valoare pentru uleiuri de origină și fabricație comună, indiferent de viscozitatea uleiului. Cu cât caracterul parafinic este mai accentuat cu atât se obțin valori mai mici pentru *A*, valorile cele mai mari se găsesc pentru uleiuri provenite din țiteiuri cu caracter chimic asfalto-naftenic. Cunoscând pe *A*, avem deci o indicație asu-

¹⁾ HILL-COATS, (*Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, Nr. 6; pag. 641). Ecuațiunile stabilite de acești autori sunt:

$$a) G = A + \frac{1,0752 - A}{10} \log. (K - 38);$$

$$b) G = 0,24 + 0,755 A + 0,022 \log. (V' - 35,5).$$

în cari *G* = densitatea la 60°F (15,6°C); *V* = vis. Saybolt la 100°F; *V'* = vis. Saybolt la 210°F; *A* = constanta densitate-viscozitate.



pra caracterului chimic al uleiului considerat, în același timp o identificare a originii lui.

Autorii citați au obținut pentru A valorile indicate mai jos pentru uleiuri americane provenite din țipeiuri din regiuni diferite:

| | |
|------------------------|--------|
| Pensylvania | 0,8067 |
| Midcontinent | 0,8367 |
| Gulf Coast I | 0,8635 |
| » » II | 0,8845 |
| » » III | 0,9025 |

Constanta A se poate deduce fie prin calcul din ecuațiile propuse, fie utilizând nomograma întocmită de HOUGHTON și ROBB ¹⁾).

În tabela II sunt arătate valorile acestei constante pentru câteva din uleiurile de care ne ocupăm, deduse din nomograma amintită, cu ajutorul valorilor densității la 60°F și viscozității Saybolt la 100°F și 210°F.

Constanta Hill-Coats are valori apreciabil mai mari pentru uleiurile românești, fiind cuprinse între 0,877—0,892, față de acele găsite pentru uleiurile străine, care sunt inferioare valorii 0,850. În prima categorie, produsele de aceeași marcă au practic aceeași valoare, cu excepția uleiurilor Osin la care se observă mici variații explicabile prin faptul că uleiurile nu corespund la identitate de fabricație, provenind din trei rafinerii deosebite (Astra Română, Româno-Americană, Steaua Română). Atât la uleiurile Standard cât și la Mobiloil constatăm o variație a constantei cu tipul uleiului, ce poate fi datorită fie la deosebiri de compoziție chimică a țipeiurilor, fie la deosebiri de fabricație.

Valorile mari obținute pentru uleiurile românești le clasează în categoria produselor în care predomină compuși cu structură ciclică, asemănătoare cu produsele americane « Gulf

¹⁾ HOUGHTON și ROBB. *Industrial and Engineering Chemistry. Analytical Edition* (1931), Vol. 3, Nr. 2, pag. 144.



Coast II ». Uleiurile străine se aproprie de tipurile « Midcontinent » și « Pensylvania », cu caracter chimic pronunțat parafinic.

TABELA II
Constanta Hill-Coats

| Denumirea uleiului | Origina | Densi- tatea la 60°F | Viscoz. Engler la 50°C | Viscoz. Say- bolt la 100°F | Viscoz. Say- bolt la 210°F | Con- stanta Hill- Coats (A) |
|------------------------|----------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| Luboil P. | Romănesc | 0,9314 | 4,7 | 341 | 50 | 0,882 |
| » M | » | 0,9379 | 9,8 | 795 | 62 | 0,882 |
| Creditoil F | » | 0,9282 | 5,9 | 439 | 54 | 0,877 |
| » AA | » | 0,9319 | 7,9 | 643 | 59 | 0,877 |
| Osín Nr. 1. | » | 0,9324 | 5,0 | 381 | 51 | 0,882 |
| » Nr. 2. | » | 0,9400 | 6,5 | 598 | 56 | 0,889 |
| » Nr. 3. | » | 0,9453 | 8,9 | 780 | 62 | 0,892 |
| » Nr. 4. | » | 0,9423 | 11,6 | 1069 | 69 | 0,886 |
| Vega Extra Rafinat . . | » | 0,9319 | 4,8 | 370 | 51 | 0,883 |
| » Ideal Rafinat . . . | » | 0,9381 | 9,6 | 760 | 63 | 0,882 |
| Standard Medium . . | Străin | 0,9077 | 5,2 | 375 | 53 | 0,850 |
| » Heavy | » | 0,9110 | 8,6 | 655 | 66 | 0,846 |
| » » X | » | 0,9015 | 11,9 | 934 | 81 | 0,827 |
| Mobiloil BB | » | 0,9080 | 11,7 | 900 | 78 | 0,837 |
| » B | » | 0,8969 | 17,4 | 1289 | 105 | 0,816 |
| Castrol | » | 0,9090 | 6,5 | 528 | 59 | 0,847 |

II. VISCOZITATEA ULEIURILOR ȘI VARIATIA ACESTEIA CU TEMPERATURA

Viscozitatea mediului lubrifiant este factorul important care intervine în procesul de ungere și hotărăște în bună parte modul de funcționare al motorului pe care îl deservește. Deoarece motorul se poate găsi în condițiuni de temperatură variate, ungerea este cu atât mai bine asigurată în toate cazurile, cu cât uleiul își păstrează mai bine viscozitatea la variațiuni de temperatură. Din aceste motive, pentru aprecierea calității lubrifiante a unui ulei este necesar a se cunoaște



TAB
 Viscositatea Engler

| Nr. crt. | Denumirea uleiului | Origina | Viscozitatea | |
|----------|---|----------|--------------|---------|
| | | | 10°C | 20°C |
| 1 | Agricol | Românesc | — | 7,2 |
| 2 | Vega Rural Raf. | » | — | 11,6 |
| 3 | Mobiloil E | Străin | — | 20,6 |
| 4 | Mobiloil Arctic | » | — | 21,3 |
| 5 | Luboil P. | Românesc | 71,1 * | 30,9 |
| 6 | Vega Extra Raf. | » | 60,0 * | 32,1 |
| 7 | Osin Nr. 1. | » | 73,8 * | 33,7 |
| 8 | Standard Medium | Străin | 68,2 * | 31,0 |
| 9 | Creditoil F. | Românesc | 98,3 * | 41,9 |
| 10 | Osin Nr. 2. | » | 116,0 * | 50,7 |
| 11 | Castrol | Străin | 110,1 * | 47,8 |
| 12 | Vega Industrial Raf. | Românesc | 125,9 * | 51,7 |
| 13 | Regal oo | » | — | 59,5 |
| 14 | Creditoil AA | » | 172,9 * | 67,5 |
| 15 | Mobiloil A | Străin | — | 65,0 |
| 16 | Standard Heavy | » | 178,0 * | 59,3 |
| 17 | Osin Nr. 3. | Românesc | 217,9 * | 84,3 |
| 18 | Luboil M | » | 237,0 * | 86,1 * |
| 19 | Vega Ideal Raf. | » | 213,7 * | 79,3 * |
| 20 | Osin Nr. 4. | » | 313,0 * | 112,3 * |
| 21 | Mobiloil BB | Străin | 195,4 * | 81,9 * |
| 22 | Standard Heavy X | » | 200,6 * | 82,1 |
| 23 | Regal ooo | Românesc | — | — |
| 24 | Creditoil A. | » | — | 126,1 |
| 25 | Osin Nr. 5. | » | — | — |
| 26 | Luboil T | » | — | — |
| 27 | Vega Extra Greu | » | — | — |
| 28 | Mobiloil B | Străin | — | — |
| 29 | Mobiloil CC | » | — | — |
| 30 | Creditoil BB | Românesc | — | — |
| 31 | Osin Nr. 6. | » | — | — |
| 32 | Standard Heavy XX | Străin | — | — |
| 33 | Osin Nr. 10 | Românesc | — | — |
| 34 | Creditoil B | » | — | — |
| 35 | Mobiloil C | Străin | — | — |
| 36 | Credolină | Românesc | — | — |
| 37 | Osin Nr. 7. | » | — | — |
| 38 | Vegalină SI | » | — | — |
| 39 | Valvolină oo CM | » | — | — |
| 40 | Osin Nr. 8. | » | — | — |
| 41 | Cilindru CM 1 | » | — | — |
| 42 | Valvolină ooo CM | » | — | — |
| 43 | Cilindru CM 2 | » | — | — |
| 44 | Cilindru american ¹⁾ | Străin | — | — |

¹⁾ Furnizat de Bedford Petroleum Co.

* Valori deduse prin calcul după ecuția lui Walther.



ELA III
la diverse temperaturi

| Engler la | | | | | |
|-----------|-------|------|------|-------|-------|
| 35°C | 50°C | 60°C | 75°C | 100°C | 125°C |
| 3,4 | 2,1 | — | 1,5 | 1,1 | — |
| 4,9 | 2,7 | — | 1,6 | 1,3 | — |
| 8,0 | 3,8 | 2,7 | 1,9 | 1,5 | — |
| 8,3 | 4,0 | 2,8 | 2,0 | 1,5 | — |
| 10,8 | 4,7 | 3,1 | 2,1 | 1,5 | — |
| 10,1 | 4,8 | 3,2 | 2,1 | 1,5 | — |
| 11,5 | 5,0 | 3,3 | 2,3 | 1,6 | — |
| 11,5 | 5,2 | 3,5 | 2,3 | 1,6 | — |
| 13,8 | 5,9 | 3,8 | 2,3 | 1,6 | — |
| 15,9 | 6,5 | 4,1 | 2,5 | 1,6 | — |
| 16,5 | 6,5 | 4,5 | 2,7 | 1,7 | — |
| 16,4 | 6,8 | 4,2 | 2,6 | 1,7 | — |
| 18,0 | 7,5 | — | 2,6 | 1,9 | — |
| 20,4 | 7,9 | 4,9 | 2,8 | 1,7 | — |
| 20,0 | 8,1 | 5,0 | 2,9 | 1,8 | — |
| 20,3 | 8,6 | 5,4 | 3,1 | 1,8 | — |
| 23,7 | 8,9 | 5,3 | 3,0 | 1,7 | — |
| 25,3 | 9,4 | 5,6 | 3,1 | 1,8 | — |
| 23,9 | 9,6 | 5,5 | 3,0 | 1,8 | — |
| 31,4 | 11,6 | 6,8 | 3,6 | 2,0 | — |
| 28,1 | 11,7 | 7,3 | 4,1 | 2,2 | — |
| 28,4 | 11,9 | 7,6 | 4,2 | 2,2 | — |
| 32,3 | 12,1 | — | 3,8 | 2,1 | — |
| 34,7 | 12,6 | 7,2 | 3,7 | 2,0 | — |
| 36,9 | 12,7 | 7,4 | 3,9 | 2,0 | — |
| 42,8 | 14,7 | 8,3 | 4,2 | 2,1 | — |
| 44,8 | 15,5 | 8,7 | 4,4 | 2,1 | — |
| 40,7 | 17,2 | 11,1 | 5,8 | 2,8 | — |
| — | 17,8 | — | 6,3 | 2,9 | — |
| 56,1 | 18,4 | 10,1 | 4,9 | 2,4 | — |
| 55,1 | 18,7 | 10,5 | 5,2 | 2,4 | — |
| 56,5 | 21,7 | 11,4 | 6,6 | 3,0 | — |
| 76,2 | 23,9 | 12,7 | 6,0 | 2,5 | — |
| 88,1 | 26,9 | 14,4 | 6,7 | 2,8 | — |
| — | 31,5 | 15,9 | 7,8 | 3,3 | — |
| — | 34,8 | 18,3 | 8,1 | 3,2 | — |
| — | 37,0 | 18,9 | 8,4 | 3,2 | — |
| — | — | — | 15,4 | 4,7 | 2,3 |
| — | — | — | 17,7 | 5,4 | 2,5 |
| — | 123,0 | 55,6 | 21,3 | 6,2 | 2,8 |
| — | — | — | 18,7 | 6,2 | 2,7 |
| — | — | — | 23,8 | 7,0 | 2,9 |
| — | — | — | 25,0 | 7,8 | 3,4 |
| — | 49,1 | 33,2 | 16,0 | 6,3 | 3,2 |



această variație a viscozității, considerându-se uleiuri superioare acele a căror viscozitate este mai puțin influențată de temperatură. Această condiție este satisfăcută mai bine de uleiurile cu caracter chimic parafinic. Uleiurile provenind din țițeiuri de bază asfalto-naftenică sunt caracterizate printr-o variație mult mai mare a viscozității cu temperatura.

Pentru a cunoaște uleiurile examinate din acest punct de vedere, am urmărit variația viscozității cu temperatura, fie direct prin valorile viscozității la diferite temperaturi, fie caracterizând această variație prin constanta Walther ¹⁾ sau prin indicele de viscozitate Dean-Davis ²⁾.

a) *Viscozitatea la diferite temperaturi.* În tabela III sunt arătate valorile viscozității Engler pentru temperaturile: 10°C, 20°C, 35°C, 50°C, 60°C, 75°C, 100°C, și 125°C, valori calculate din viscozitatea cinematică determinată cu aparatul Vogel-Ossag pentru temperaturile indicate. Dacă comparăm uleiuri de aceeași viscozitate la 100°C, de ex. : Luboil P cu Mobiloil Arctic; Creditoil F cu Standard Medium, Vega Industrial și Luboil M cu Mobiloil A și Standard Heavy; Creditoil B cu Mobiloil B, etc., constatăm că viscozitatea uleiurilor românești crește în mai mare măsură cu scăderea temperaturii ca viscozitatea uleiurilor străine.

b) *Constanta Walther.* Variația viscozității cu temperatura se poate caracteriza după WALTHER ³⁾ prin parametrul m — factorul logaritmice de temperatură al viscozității — care intră

¹⁾ C. WALTHER: *Erdöl und Teer* (1931), 24, pag. 382.

²⁾ DEAN-DAVIS, *Chemical Metallurgical Engineering*, Vol. 36, Nr. 10, pag. 618.

³⁾ WALTHER (*l. c.*), exprimă relațiunea între viscozitate și temperatură prin ecuația:

$\log. \log. (V_K T + 0,95) = \log. \log. (V_K T_1 + 0,95) - m (\log. T - \log. T_1)$,
în care $V_K T$ și $V_K T_1$ sunt viscozitățile cinematice la temperaturile absolute T și T_1 , m este parametrul caracteristic uleiului cercetat, care se poate calcula cunoscând pe $V_K T$, $V_K T_1$ pe T și T_1 .



în ecuația matematică a viscozității ca funcție de temperatură, ecuație propusă de acest autor. Factorul m este caracteristic uleiului examinat, valoarea lui este cu atât mai mică cu cât viscozitatea variază mai puțin cu temperatura. Uleiuri de aceeași origină și de aceeași fabricație au pentru m valori apropiate.

În cazul nostru am stabilit valoarea acestei constante, din viscozitățile cinematice pentru 35°C și 100°C la un număr de uleiuri din cele examinate; rezultatele obținute se găsesc în tabela IV.

TABELA IV

Valorile constantei Walther

| Denumirea uleiului | Origina | Viscozitatea cinematică la 35°C | Viscozitatea cinematică la 100°C | Constanta Walther (m) |
|--------------------------------|----------|---|--|---------------------------|
| Creditoil F | Romănesc | 105 | 7,3 | 4,14 |
| » AA | » | 155 | 8,8 | 4,16 |
| » B | » | 668 | 18,9 | 4,06 |
| Luboil P | » | 82 | 6,3 | 4,18 |
| » M | » | 192 | 9,7 | 4,18 |
| » T | » | 325 | 12,7 | 4,15 |
| Osin Nr. 1 | Romănesc | 87 | 6,8 | 4,09 |
| » Nr. 2 | » | 120 | 8,0 | 4,09 |
| » Nr. 3 | » | 179 | 9,3 | 4,19 |
| » Nr. 4 | » | 238 | 11,5 | 4,13 |
| Vega Extra Rafinat | Romănesc | 77 | 6,5 | 4,04 |
| » Industrial Rafinat | » | 125 | 8,1 | 4,13 |
| » Ideal Rafinat | » | 181 | 9,6 | 4,14 |
| » Extra Greu II | » | 339 | 13,2 | 4,12 |
| Castrol | Străin | 125 | 8,9 | 3,91 |
| Mobiloil Arctic | Străin | 63 | 6,1 | 3,94 |
| » BB | » | 213 | 13,5 | 3,64 |
| » B | » | 309 | 19,1 | 3,39 |
| Standard Medium | Străin | 87 | 7,3 | 3,93 |
| » Heavy | » | 154 | 10,1 | 3,87 |
| » » X | » | 220 | 14,0 | 3,61 |



După cum se vede din această tabelă uleiurile românești au pentru m valori mai mari ca 4, foarte apropiate între ele, găsindu-se în jurul valorii medii 4,13, cifrele extreme fiind 4,04 și 4,19. Produsele străine conduc la factori sensibil mai mici, inferiori lui 4 și anume: pentru « Mobiloil » valori între 3,94—3,39; pentru « Standard » 3,93—3,61; pentru Castrol valoarea 3,91. Se poate observa în cazul uleiurilor străine că m este cu atât mai mic cu cât uleiul este mai greu.

Din cele arătate mai sus, caracterizând uleiurile prin constanta Walther, rezultă că uleiurile românești se aseamănă foarte mult între ele și se deosebesc de cele străine printr'o variație mai pronunțată a viscozității cu temperatura.

c) *Indicele de viscozitate Dean-Davis*¹⁾. În literatura de specialitate, se întâlnește frecvent indicele de viscozitate Dean-Davis, ca mijloc simplu de calificare a unui ulei din punct de vedere al viscozității. În general uleiurile minerale au indicele de viscozitate cuprins între 0 și 100; cu cât un ulei are un indice mai mare cu atât viscozitatea lui variază mai puțin cu temperatura.

Tabela V conține valorile acestui indice pentru uleiurile examinate de noi în această privință.

Uleiurile românești au indicele de viscozitate cuprins între valorile 16—47, corespunzând la o valoare medie 30. În

¹⁾ DEAN-DAVIS (*l. c.*), după acești autori uleiul de cercetat se compară cu alte două uleiuri de aceeași viscozitate cu el, la 210°F, aparținând la două serii extreme: 1. Uleiurile H cu indicele de viscozitate 100, a căror viscozitate variază foarte puțin cu temperatura; 2. Uleiurile L cu indicele 0, a căror viscozitate variază foarte mult cu temperatura. Indicele de viscozitate căutat (VI) se calculează după formula:

$$VI = \frac{L - U}{L - H} \times 100,$$

în care: L și H sunt viscozitățile Saybolt la 100°F a uleiurilor din seriile amintite, care au aceeași viscozitate la 210°F cu uleiul de cercetat, U este viscozitatea Saybolt la 100°F a acestui din urmă ulei. Valorile L și H se găsesc în tabelele întocmite în acest scop, valorile U se măsoară experimental.



cazul uleiurilor străine s'a găsit: pentru Mobiloil 82,101; pentru Standard 70, 74, 85; pentru Castrol 64. Valorile mai mici ale indicelui de viscozitate pentru uleiurile românești arată din nou o variație mai mare a viscozității lor cu temperatura.

TABELA V

. Valorile indicelui de viscozitate Dean-Davis

| Denumirea uleiului | Origina | Viscozitatea Saybold la 210°F | Viscozitatea Saybold la 100°F | Indicele de viscozitate |
|----------------------------|----------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Luboil P. | Romănesc | 50 | 341 | 47 |
| » M | » | 62 | 795 | 21 |
| Creditoil F. | » | 54 | 439 | 45 |
| » AA | » | 59 | 643 | 30 |
| Osin Nr. 1. | » | 51 | 381 | 36 |
| » Nr. 2. | » | 56 | 598 | 18 |
| » Nr. 3. | » | 62 | 780 | 19 |
| » Nr. 4. | » | 69 | 1069 | 16 |
| Vega Extra Rafinat | » | 51 | 370 | 42 |
| » Ideal Rafinat | » | 63 | 760 | 32 |
| Standard Medium | Străin | 53 | 373 | 70 |
| » Heavy | » | 66 | 655 | 74 |
| » » X | » | 81 | 934 | 85 |
| Castrol | » | 59 | 528 | 64 |
| Mobiloil BB | » | 78 | 900 | 82 |
| » B | » | 105 | 1289 | 101 |

Din cele expuse mai sus în privința viscozității, se constată deosebiri importante între cele două categorii de uleiuri. Asemenea deosebiri, între uleiuri de proveniență diferită, sunt datorite deosebirilor de compoziție chimică a constituenților principali ai acestor uleiuri. Uleiurile românești, îndepărtându-se de tipul parafinic, au proprietăți de viscozitate mai puțin favorabile ca acele ale uleiurilor ce corespund la acest tip.

III. TEMPERATURA DE INFLAMABILITATE

Temperatura de inflamabilitate, cerută în analiza curentă, indică în oarecare măsură gradul de volatilitate al uleiului. Valorile arătate în tabela I pentru această constantă au fost determinate cu aparatul Marcusson.

Comparând uleiuri de viscozitate egală la 50°C, constatăm că cele românești au puncte de inflamabilitate mai joase ca cele străine, diferențele în minus variind în general între 10°C și 20°C. Aceste rezultate indică o volatilitate ceva mai mare pentru uleiurile românești, fapt în strânsă legătură cu caracterul lor chimic mai puțin parafinic.

IV. COMPORTAREA LA TEMPERATURI JOASE

S'a determinat temperatura de congelare în eprubete de 15 mm diametru și fluiditatea în tuburi U ¹⁾ la temperaturi în jurul punctului de congelare. Valorile obținute se pot vedea în tabela I. Pentru uleiuri de viscozitate egală, aceste valori sunt de același ordin de mărime pentru ambele categorii de uleiuri examinate. Se vede deci că în privința comportării la temperaturi joase, uleiurile românești sunt în totul comparabile celor străine.

V. INDICELE DE REFRACTIE

În tabela VI se găsesc valorile indicelui de refracție pentru câteva tipuri de uleiuri românești și pentru un număr de uleiuri străine din marca Mobiloil, de asemenea și constantele:

$$\frac{n-1}{D} \text{ și } \frac{n^2-1}{n^2+1} \times \frac{1}{D}$$

în care n este indicele de refracție la 30°C, iar D densitatea uleiului la aceeaș temperatură ²⁾.

¹⁾ HÖLDE, ediția VI, pag. 230.

²⁾ Date obținute de d-na E. NEMTZAN-BRUKNER.



TABELA VI
Indici de refracție

| Denumirea uleiului | Origina | Indicele de refrac- ție(30°C) (n) | Densita- tea la 30°C | $\frac{n-1}{D}$ | $\frac{n^2-1}{n^2+1} \times \frac{1}{D}$ |
|-----------------------|----------|--|----------------------------|-----------------|--|
| Agricol | Romănesc | 1,50902 | 0,9140 | 0,55691 | 0,32668 |
| C.F.R. | » | 1,51752 | 0,9285 | 0,55736 | 0,32608 |
| Diesel | » | 1,51465 | 0,9225 | 0,55789 | 0,32671 |
| Regal ooo . . | » | 1,51415 | 0,9296 | 0,55306 | 0,32393 |
| Osin. | » | 1,51125 | 0,9318 | 0,54866 | 0,32161 |
| Mobiloil A . . | Străin | 1,50792 | 0,9183 | 0,55311 | 0,32457 |
| » BB | » | 1,50200 | 0,8991 | 0,55831 | 0,32822 |
| » E | » | 1,50311 | 0,9035 | 0,55687 | 0,32755 |
| » Arctic . . . | » | 1,50673 | 0,9115 | 0,55593 | 0,32635 |
| Castrol . . . | » | 1,49646 | 0,9008 | 0,55114 | 0,32457 |
| Mobiloil B . . | » | 1,49957 | 0,8971 | 0,55690 | 0,32760 |

Examinând această tabelă se poate vedea că nu există deosebiri apreciabile între valorile obținute pentru cele două categorii de uleiuri.

VI. INDICELE CONRADSON

Caietul de sarcini american prevede în analiza uleiurilor de uns proba Conradson, ca mijloc de apreciere a depunerilor de cărbune în motor la întrebuințare. Cu cât indicele Conradson este mai mic cu atât uleiul este considerat mai bine calificat.

FREUND și TAMM ¹⁾ examinând uleiurile minerale de origini diferite au arătat că valoarea indicelui Conradson depinde în prima linie de caracterul chimic global al produsului. Autorii compară uleiuri de vîscozitate egală la 50°C și constată că cele de tip parafinic, din cauza unei volatilități mai reduse, dau valori mult mai mari pentru indicele

¹⁾ FREUND și TAMM, (l. c.).



Conradson ca uleiurile cu caracter naftenic, cu toate că în practică primele uleiuri se comportă mai bine.

La concluziuni asemănătoare ajunge și EHLERS ¹⁾, în privința indicelui Conradson, stabilind că nu se pot compara și califica prin această probă uleiuri de origini diferite.

Dacă în asemenea cazuri, indicele Conradson nu poate da indicații de calitate în sensul obișnuit al interpretării acestei constante, totuși deosebirile pe care le înregistrăm, pe această cale, ne informează în oarecare măsură asupra caracterului chimic parafinic sau naftenic al uleiurilor comparate, așa cum rezultă din cercetările lui FREUND și TAMM. Numai în cazul uleiurilor de origine comună proba Conradson ne poate da indicații asupra gradului și procedului de rafinare.

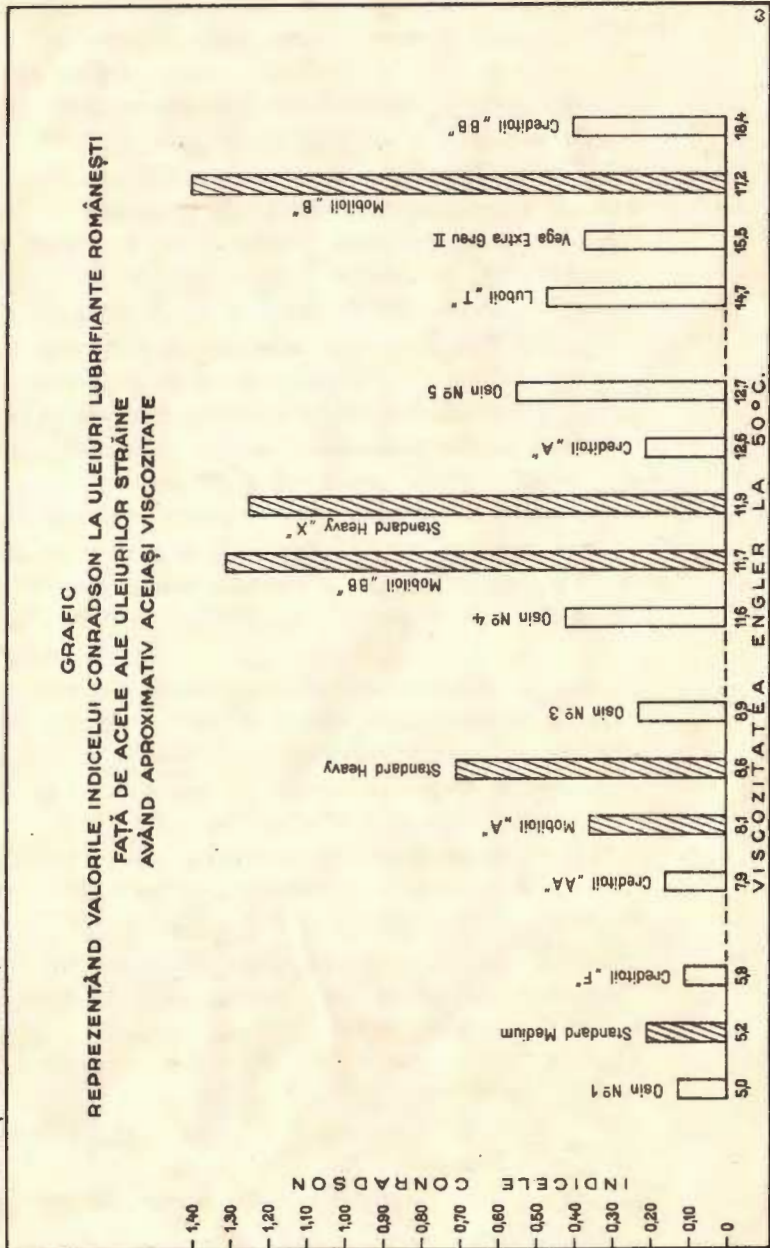
Dat fiind observațiile făcute mai sus, vom putea interpreta și deosebirile accentuate ce se constată din examinarea valorilor obținute de noi pentru indicele Conradson (tabela I și graficul) între uleiurile românești și cele străine. După cum se vede, am obținut pentru uleiurile românești valori mult mai mici pentru indicele Conradson decât pentru uleiurile străine, rezultate concordante cu cele discutate anterior în privința celorlalte proprietăți, care arată că uleiurile românești au un caracter mai puțin parafinic decât cele străine.

VII. STABILITATEA CHIMICĂ

Este bine cunoscut faptul că uleiul în timpul funcționării motorului este supus la transformări de ordin chimic datorite contactului cu aerul, temperaturii ridicate, acțiunii catalitice a suprafețelor metalice, etc. Fenomenele survenite sunt în mare parte efecte de oxidare și de polimerizare, manifestându-se prin modificarea constantelor fizice ale uleiului, prin creșterea acidității și prin precipitări de substanțe solide, ca rășini, asfalt, cox. Cu cât uleiul este mai vulnerabil la agenții

¹⁾ EHLERS, Motorenbetrieb und Maschinen-Schmierung, *Petroleum* (1933), Nr. 5, pag. 3.





INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI, Laboratorul de Chimie

IMPR. ATEL. INST. GEOLOGIC AL ROM.



60.082

amintiți, cu atât sunt mai mari inconvenientele în procesul de ungere, consumul de ulei este mai apreciabil și motorul expus la deteriorări.

Pentru cunoașterea gradului de stabilitate chimică a uleiurilor lubrifiante, s'a imaginat numeroase procedee de laborator prin care se determină o alterare artificială a uleiului prin oxidări în condițiuni determinate. Toate aceste metode au inconvenientul că transformările provocate nu sunt identice cu acele care au loc în mod natural la întrebuințare. Ele depind de condițiunile speciale ale fiecărui procedeu de oxidare. Din aceste motive tuturor acestor metode li se aduc serioase obiecțiuni și încă nu dispunem de una general admisă, care să măsoare gradul de stabilitate chimică a uleiurilor de uns. Rezultatele acestor probe de laborator dacă nu au un caracter general de valabilitate, ne dau totuși indicații mulțumitoare atunci când urmărim comparativ o serie de uleiuri prin aceeași metodă.

Am studiat stabilitatea chimică a uleiurilor de care ne ocupăm, supunându-le la probe de oxidare în laborator după două procedee.

O primă serie de uleiuri au fost oxidate încălzindu-le la temperatura de 175°C timp de 50 ore într'un curent de aer. După oxidare s'a stabilit: creșterea procentuală a viscozității la 50°C , conținutul în cox (substanțe insolubile în benzen), în asfalt tare (substanțe insolubile în benzină normală, solubile în benzen). Valorile obținute se găsesc în tabela VII ¹⁾.

Se constată din aceste valori că uleiurile românești, cu excepția uleiului Regal 000, dau date apreciabil mai mari atât pentru creșterea viscozității cât și pentru conținutul în asfalt și cox ca uleiurile străine. Se vede deci că, în condițiuni identice de oxidare, uleiurile de proveniență românească suferă transformări de ordin chimic mai importante ca cele străine.

A doua serie de încercări au fost executate asupra uleiurilor indicate în tabela VIII, în condițiunile de oxidare ale

¹⁾ Date puse la dispoziție de d-l E. CASIMIR.



metodei Ehlers¹⁾. După acest procedeu oxidarea se face în curent de oxigen la temperatura de 170°C timp de cinci ore. După oxidare am determinat: creșterea viscozității la 50°C; conținutul în substanțe solide separate în ulei, filtrând uleiul la cald; indicele de gudroane; indicele de cox; indicii de aciditate și de saponificare. Rezultatele obținute se pot urmări în tabela de mai jos.

TABELA VII

Oxidabilitatea uleiurilor la 175°C timp de 50 ore în curent de aer

| Denumirea uleiului | Origina | Viscoz. Engler la 50°C. înainte de oxidare | Viscoz. Engler la 50°C. după oxidare | Creșterea viscoz. la 50°C. % | Asfalt tare % | Cox % |
|--------------------|----------|--|--------------------------------------|------------------------------|---------------|-------|
| Agricol | Românesc | 2,1 | 3,1 | 47,6 | 1,49 | 0,23 |
| C.F.R. | » | 4,0 | 5,4 | 35,0 | 0,97 | 0,12 |
| Diesel | » | 7,5 | — | — | 1,21 | 0,14 |
| Regal ooo . . . | » | 11,6 | 14,7 | 31,7 | 0,52 | 0,10 |
| Castrol | Străin | 6,5 | 7,8 | 20,0 | 0,61 | 0,18 |
| Mobiloil E . . | » | 3,5 | 3,9 | 12,0 | 0,48 | 0,02 |
| » Arctic . . . | » | 4,1 | 5,4 | 32,6 | 0,75 | 0,02 |
| » A | » | 7,9 | 8,4 | 6,3 | 0,31 | 0,01 |
| » BB | » | 10,9 | 12,4 | 14,2 | 0,52 | urme |
| » B | » | 16,3 | 17,2 | 5,5 | 0 | 0 |
| » CC | » | 17,8 | — | — | 0 | 0 |

În privința acestor rezultate, avem de făcut observațiunile ce urmează:

1. *Creșterea viscozității.* Pentru uleiurile românești creșterea viscozității cinematice la 50°C variază între cca 17—19%, cu excepția uleiurilor Creditoil pentru care am obținut valori mai mici, asemănătoare cu acele corespunzătoare uleiurilor străine: Mobiloil BB, Mobiloil B și Standard Heavy X,

¹⁾ EHLERS, (Petroleum) Motorenbetrieb und Maschinen-Schmierung, 1930, Nr. 4, pag. 3.



TABELA VIII

Oxidabilitatea uleiurilor după metoda Ehlers

| Denumirea uleiului | Origina | Viscoz. cinemat. la 50°C. înainte de oxidare | Creșterea viscoz. cinemat. la 50°C. în procente | Substanțe solide separate în ulei | Indicele de gudroane (Verteerungszahl) | Indicele de cox (Verkokungszahl) | Indicele de acidi- tate mg. KOH | Indicele de saponificare mg. KOH |
|-----------------------|----------|--|---|--------------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------------------|--|
| Luboil P . . | Româneșc | 35 | — | 0,02 | 0,53 | 0,20 | 0,24 | 1,28 |
| » M . . | | 71 | 18,3 | 0,09 | 0,68 | 0,44 | 0,49 | 1,74 |
| Creditoil A . . | | 95 | 5,3 | urme | 0,59 | 0,20 | 0,43 | 1,34 |
| » BB . . | | 139 | 11,6 | » | 0,50 | 0,21 | 0,38 | — |
| Osin Nr. 1 . . | | 37 | — | 0,04 | 0,48 | 0,16 | 0,25 | — |
| » Nr. 3 . . | | 67 | 19,0 | 0,18 | 0,90 | 0,66 | 0,70 | 1,67 |
| » Nr. 4 . . | | 88 | 18,4 | 0,10 | 0,79 | 0,56 | 0,55 | 1,37 |
| » Nr. 10 . . | | 181 | — | 0,09 | 0,54 | 0,75 | 0,54 | 1,52 |
| Vega Industr. . . | | 51 | 16,8 | 0,26 | 0,75 | 0,55 | 0,72 | 1,88 |
| Vega Ideal . . | | 70 | — | 0,29 | 0,73 | 0,75 | 0,70 | 2,18 |
| Stand. Med. . . | Străin | 39 | 16,8 | 0,05 | 0,37 | 0,20 | 0,30 | 1,39 |
| Stand. Heavy X | | 92 | 6,6 | urme | 0,33 | 0,30 | 0,59 | 1,53 |
| Mobiloil A . . | | 61 | 22,9 | 0 | 0,46 | 0,14 | 0,36 | 1,18 |
| » BB . . | | 89 | 10,3 | 0,05 | 0,39 | 0,44 | 0,56 | 1,90 |
| » B . . | | 130 | 6,0 | urme | 0,25 | 0,10 | 0,58 | 1,23 |

care au creșteri cuprinse între 6—10%. Uleiurile străine Standard Medium și Mobiloil A se aseamănă cu primele uleiuri românești.

2. *Substanțe solide separate în ulei.* După oxidare, uleiurile au fost filtrate la cald și s'a determinat cantitatea de depozit rămas pe filtru. Uleiurile străine lasă un depozit foarte mic, în majoritatea cazurilor nedozabil. Comportare asemănătoare o au uleiurile românești: Luboil P, Osin Nr. 1, Creditoil A și BB; celelalte uleiuri românești se deosebesc evident de cele străine prin valori mai mari pentru depozit, variind între 0,10—0,30%.



3. *Indicele de gudroane.* variază între 0,48—0,90% pentru uleiurile românești și între 0,25—0,46% pentru cele străine, valori care pun în evidență deosebiri apreciabile între unele din uleiurile românești și uleiurile străine.

4. *Indicele de cox.* Uleiurile Luboil P, Osin Nr. 1, Creditoil A și BB au valori pentru indicele de cox asemănătoare cu acelea găsite pentru uleiurile străine. Pentru celelalte uleiur-românești s'au găsit valori sensibil mai mari.

5. *Indicii de aciditate și de saponificare.* În privința acestor indici nu se pot constata deosebiri între cele două categorii de uleiuri.

Rezumând rezultatele probei de oxidabilitate, după metoda Ehlers, constatăm că uleiurile românești Luboil P, Osin Nr. 1, Creditoil A și BB se apropie în unele privințe de uleiurile străine. Celelalte uleiuri românești studiate dovedesc o rezistență chimică la oxidare mai mică ca cele străine.

Trebue să remarcăm că atât uleiurile românești cât și cele străine de care ne-am ocupat nu pot satisface condițiile¹⁾ severe impuse de clasificarea Ehlers, cu excepția uleiului Mobiloil B care se clasează printre uleiurile « normale ». Toate celelalte au o stabilitate chimică nesatisfăcătoare după acest criteriu.

Deosebirile, înregistrate cu privire la stabilitatea chimică între cele două categorii de uleiuri, trebuiesc atribuite, așa

¹⁾ În ultimul timp ni s'a prezentat pentru analiză un ulei denumit « Peboil », obținut de Societatea Petrolul București. Caracteristicile lui sunt: viscozitatea Engler la 50° = 14,2; constanta densitate-viscozitate = 0,834; indicele de viscozitate = 82,3; proba de oxidabilitate Ehlers: produse insolubile în ulei la cald nu conține, indicele de gudroane = 0,18%, indicele de cox = 0,015. După cum se vede constanta Hill-Coats și indicele de viscozitate ale acestui ulei sunt practic egale cu valorile găsite pentru uleiul străin Mobiloil BB. Privitor la proba de oxidabilitate uleiul Peboil a fost găsit superior tuturor uleiurilor examinate în acest studiu, clasificându-se după EHLERS în grupa uleiurilor de primă calitate.



cum a mai fost arătat în cursul acestei lucrări, caracterului lor chimic diferit.

VIII. ULEIURI DE CILINDRE

Înainte de a încheia această expunere, vom arăta rezultatele obținute, studiind mai de aproape câteva uleiuri de cilindre, care în mod natural se grupează aparte prin caracterul lor de uleiuri foarte grele.

Au fost examinate trei uleiuri românești, procurate dela Societatea Steaua Română, pe care le-am denumit cu literele A, B, C și un ulei străin de proveniență americană, notat în tabelele care urmează cu S. Uleiul A este un produs nerafinat, celelalte trei sunt uleiuri rafinate.

În tabela IX se găsesc constantele fizice ale acestor uleiuri, privitoare la densitate, viscozitate, punct de inflamabilitate și temperatura de congelare ¹⁾.

TABELA IX

Date analitice ale uleiurilor pentru cilindre

| Denumirea uleiului | Densitatea la 15°C | Viscozitatea Engler la | | | | | | Punctul de in- flamabilitate | Temp. de congelare |
|---|-----------------------|------------------------|------|------|------|-------|-------|---------------------------------|-----------------------|
| | | 40°C | 50°C | 60°C | 75°C | 100°C | 125°C | | |
| A Ulei pentru cilindre român. distilat . . . | 0,952 | 96,8 | 44,8 | 27,7 | 12,2 | 4,3 | 2,2 | 271C | +5C |
| B Ulei pentru cilindre român. rafinat Nr. 1 . | 0,944 | 90,0 | 41,7 | 23,5 | 10,0 | 3,9 | 2,0 | 272C | +1C |
| C Ulei pentru cilindre român. rafinat Nr. 2 . | 0,937 | 75,4 | 38,8 | 20,5 | 9,9 | 3,7 | 2,0 | 279C | +9C |
| S Ulei pentru cilindre american | 0,908 | 91,7 | 49,1 | 33,2 | 16,0 | 6,3 | 3,2 | 315C | -11C |

¹⁾ Date puse la dispoziție de d-l E. CASIMIR.



Examinând aceste rezultate, comparativ, se desprind următoarele observații:

Densitatea uleiurilor de cilindre obținute din țițeiurile românești este mult superioară aceleia găsită pentru uleiul american. Viscositatea, pentru primele uleiuri variază cu temperatura în mult mai mare măsură ca viscositatea uleiului S. Uleiurile românești au puncte de inflamabilitate mai joase și temperaturi de congelare mult mai ridicate față de datele obținute pentru uleiul american. Deosebirile trebuie atribuite în bună parte, ca și în cazul celorlalte uleiuri studiate, deosebirilor de compoziție chimică semnalate în cursul acestei lucrări.

În tabela X sunt arătate valorile obținute pentru conținutul în asfalt tare și pentru aciditatea uleiurilor originale ¹⁾.

TABELA X

Indicele de aciditate și conținutul în asfalt tare

| Denumirea uleiului | | Indicele de aciditate în mg. KOH | Asfalt tare % |
|--------------------|---|----------------------------------|---------------|
| A | Ulei pentru cilindre românesc distilat | 0,38 | 0,33 |
| B | Ulei pentru cilindre românesc rafinat Nr. 1 | 0,09 | 0,08 |
| S | Ulei pentru cilindre american. . | 0,05 | nu conține |

Atât în ce privește aciditatea cât și conținutul în asfalt tare, uleiul american dă valorile cele mai mici.

Tabela XI conține rezultatele obținute pentru proba de oxidabilitate. Uleiurile au fost oxidate timp de 50 ore la temperatura de 175°C în curent de aer. După oxidare s'a stabilit creșterea viscozității la 100°C, conținutul în asfalt tare și conținutul în cox ¹⁾.

¹⁾ Date puse la dispoziție de d-l E. CASIMIR.



Rezultatele probei de oxidabilitate arată că: creșterea viscozității este mai mare pentru uleiul A românesc distilat, uleiurile B și S dau aceeași valoare; conținutul în cox este ceva mai mare pentru uleiul american; deosebiri mai importante înregistrăm în privința conținutului în asfalt tare, uleiurile românești având valori apreciabil mai mari.

TABELA XI

Rezultatele probei de oxidabilitate

| Denumirea uleiului | | Viscozitatea Engler la 100°C | Creșterea viscoz. la 100°C % | Conținutul în asfalt tare % | Conținutul în cox. % |
|--------------------|---|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| A | Ulei pentru cilindre românesc, distilat. | 5,5 | 27,9 | 2,12 | 0,05 |
| B | Ulei pentru cilindre românesc, rafinat Nr. 1. | 4,4 | 12,8 | 0,42 | 0,02 |
| C | Ulei pentru cilindre românesc rafinat, Nr. 2. | — | — | 0,23 | urme |
| S | Ulei pentru cilindre american | 7,1 | 12,7 | 0,05 | 0,10 |

IX. CONCLUZIUNI

Din observațiunile făcute în acest studiu, putem trage următoarele încheieri:

1. Datele obținute pentru densitate și constanta Hill-Coats indică un caracter chimic ciclic pentru uleiurile românești, deosebit de acel mai parafinic al uleiurilor străine.

2. Ca o consecință a acestui caracter chimic diferit, uleiurile românești sunt caracterizate în general prin: o variație mai accentuată a viscozității cu temperatura; puncte de inflamabilitate mai joase; valori mai mici pentru indicele Conradson; stabilitate chimică mai redusă, față de caracteristicile corespunzătoare găsite pentru uleiurile străine.



3. Aceste constatări arată că pentru a se putea obține ameliorați de calitate pentru uleiurile noastre, fabricația trebuie condusă în sensul de a ne apropria cât mai mult de uleiul tip parafinic, fapt care s'ar putea realiza pe două căi.

a) Fie printr'o selecționare a țițeiurilor destinate fabricării uleiurilor, renunțându-se la acelea cu caracter asfalto-naftenic în favoarea țițeiurilor cu caracter parafinic. Acestea din urmă vor putea da uleiuri de calitate superioară cu condițiunea de a fi supuse unei deparafinări complete, pentru a se asigura o fluiditate convenabilă uleiurilor la temperaturi joase.

b) Fie, în cazul țițeiurilor asfaltbase, recurgând la procedee de rafinare, care să permită o schimbare a caracterului chimic inițial al distilatelor către tipul parafinic, rezultat care ar putea fi atins prin rafinării extractive cu solvenți organici sau cu bioxid de sulf lichid, după procedeul Dr. EDELEANU.

| Tipul de țiței | Conținutul în parafin | Conținutul în asfalt | Conținutul în naften | Conținutul în sulfur | Conținutul în oxigen | Conținutul în azot | Conținutul în apă |
|----------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|-------------------|
| 1 | 85,0 | 10,0 | 5,0 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |
| 2 | 75,0 | 20,0 | 5,0 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |
| 3 | 65,0 | 30,0 | 5,0 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |
| 4 | 55,0 | 40,0 | 5,0 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |
| 5 | 45,0 | 50,0 | 5,0 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |

12. CONCLUZII

Pe baza rezultatelor obținute în urma analizei fizico-chimice și a testelor de laborator, se poate conchide că uleiurile noastre prezintă un caracter parafinic, fapt care este în concordanță cu datele geologice și petrografice. În ceea ce privește conținutul în asfalt și naften, acesta este în general scăzut, ceea ce este favorabil pentru fabricarea de uleiuri de calitate superioară. Totuși, pentru a asigura o fluiditate convenabilă la temperaturi joase, este necesară o deparafinare completă a uleiurilor. În cazul țițeiurilor asfaltbase, se poate recurge la procedee de rafinare extractivă, care să permită o schimbare a caracterului chimic inițial al distilatelor către tipul parafinic. Acest lucru poate fi realizat prin rafinării extractive cu solvenți organici sau cu bioxid de sulf lichid, după procedeul Dr. Edeleanu.



ÉTUDE ANALYTIQUE COMPARÉE DES HUILES DE GRAISSAGE D'ORIGINE ROUMAINE ET DES HUILES SIMILAIRES ÉTRANGÈRES

(R É S U M É)

Continuant notre étude sur les propriétés des huiles lubrifiantes tirées des pétroles bruts roumains, nous indiquons dans la présente étude les résultats obtenus pour les catégories suivantes: huiles pour machines, huiles pour moteurs à combustion interne (automobiles, Diesel) et huiles pour cylindres.

Nos études ont porté sur les huiles roumaines des marques Creditoil, Luboil, Osin et Vega, dont nous avons comparé les propriétés à celles des huiles de provenance étrangère: Gargoyle, Standard et Castrol. Les échantillons utilisés pour notre analyse ont été achetés dans le commerce en 1932 et 1933 et correspondent au niveau de la fabrication d'alors.

Au cours de nos recherches, nous nous sommes particulièrement attaché à déterminer les propriétés des huiles au point de vue de la densité, de la viscosité, de la volatilité, de l'état aux basses températures et de la stabilité chimique. Voici en résumé les résultats que nous avons obtenus.

Densité. Ainsi que le montre le tableau I, p. 6, la densité de toutes les huiles roumaines est sensiblement supérieure à celle des huiles étrangères ayant la même viscosité. Cette différence devient encore plus évidente si l'on suit les valeurs



(tableau II, p. 11 de la constante Hill-Coats¹⁾ définie par la formule:

$$G = A + \frac{1.0752 - A}{10} \log. (V - 38)$$

dans laquelle G = poids spécifique à 60° F, V = viscosité Saybolt à 100° F., A = constante Hill-Coats.

En ce qui concerne les huiles roumaines, nous avons trouvé, pour cette constante, des valeurs supérieures au chiffre 0,877. Quant aux huiles de provenance étrangère, leurs valeurs sont inférieures à 0.850. Les différences constatées à cet égard entre les deux catégories d'huiles considérées s'expliquent par leurs natures chimiques différentes.

Selon HILL-COATS, FREUND et TAMM²⁾, les huiles à fortes densités et à valeurs élevées pour la constante Hill-Coats appartiennent au type des huiles à caractère naphthénique et les huiles à faibles valeurs pour ces constantes rentrent dans la catégorie des huiles à caractère méthanique.

Viscosité. Pour nous rendre compte des propriétés de la viscosité des huiles, nous avons observé de près la façon dont la viscosité varie avec la température, soit directement, au moyen des données de viscosité aux diverses températures (tableau III, p. 12), soit en caractérisant cette variation par la constante C. Walther³⁾ (le facteur logarithmique de température de la viscosité) (tableau IV, p. 15) et par l'indice de viscosité Dean Davis⁴⁾ (tableau V, p. 17).

Tous ces résultats concordent pour prouver que la viscosité des huiles roumaines varie avec la température d'une manière beaucoup plus accentuée que la viscosité des huiles étrangères auxquelles nous les avons comparées.

¹⁾ HILL and COATS: *Ind. Eng. Chemistry*, Vol. 20, No. 6, page 641.

²⁾ FREUND und TAMM: *Petroleum*, 1933, No. 40, page 1; No. page 1,

³⁾ C. WALTHER. *Erdöl un Teer* (1931), 24, page 382.

⁴⁾ DEAN DAVIS. *Chemical Metallurgical Engineering*, tome 36. No. 10, page 618.



Volatilité. Nous obtenons des indications quant à la volatilité des huiles en comparant soit les valeurs obtenues pour le point d'inflammabilité soit celles obtenues pour l'indice Conradson (tableau I, p. 6). A viscosité égale, les huiles roumaines s'enflamment à des températures plus basses que les huiles étrangères et présentent également des indices Conradson bien inférieurs. Par suite de leur caractère chimique différent, les huiles roumaines sont plus volatiles que les huiles étrangères.

Etat aux basses températures. On a déterminé les points de congélation et la fluidité dans les tubes U (HOLDE) (tableau 1, p. 6). Les résultats obtenus à cet égard démontrent que les huiles roumaines sont en tous points comparables aux huiles étrangères que nous avons examinées.

Stabilité chimique. En vue d'établir le degré de stabilité chimique des huiles, nous avons procédé au laboratoire à des expériences d'altération artificielle à l'aide d'oxydation selon les deux méthodes suivantes:

a) Les huiles ont été oxydées par chauffage à 175°C durant 50 heures, dans un courant d'air. Nous avons déterminé ensuite la croissance de la viscosité à 50°C, la teneur en asphalte et en coke (tableau VIII, p. 22).

b) Les huiles ont été oxydées selon la méthode Ehlers¹⁾ dans un courant d'oxygène à 170°C pendant 5 heures. Après l'oxydation, nous avons établi la viscosité à 50°C, la teneur en substances solides séparées dans l'huile, les indices de goudrons, de coke (KISSLING), d'acidité et de saponification (tableau IX, p. 23).

Il résulte de la comparaison des données obtenues au cours de ces essais que les huiles roumaines sont généralement plus exposées aux phénomènes d'altération que les huiles étrangères.

¹⁾ EHLERS : (*Petroleum*). Motorenbetrieb und Maschinen-Schmierung 1930, Nr. 4, p. 3.



- Afin de compléter les résultats obtenus, nous indiquons, dans le tableau VI (p. 19), les valeurs de l'indice de réfraction pour quelques huiles analysées. De même, nous avons consigné dans les tableaux IX, X et XI (p. 25, 26, 27) les données relatives aux huiles pour cylindres obtenues du pétrole brut roumain par comparaison à une huile de marque étrangère.

Conclusions. Comme nous l'avons déjà dit plus haut, les données obtenues pour la densité et la constante Hill-Coats indiquent que le caractère chimique des huiles de graissage roumaines diffère de celui des huiles étrangères. Interprétés selon les vues de HILL-COATS et FREUND-TAMM, ces résultats indiquent que les huiles roumaines ressemblent aux huiles du type naphthénique, tandis que les huiles étrangères se rapprochent plutôt du type méthanique.

Cette différence de structure chimique fait que chez les huiles roumaines la viscosité varie davantage avec la température, qu'elles ont une volatilité plus élevée et une stabilité chimique moindre comparativement aux caractéristiques correspondantes des huiles étrangères.

Partant de ces constatations, on peut entrevoir une amélioration qualitative des huiles de graissage roumaines si l'on oriente la fabrication vers les huiles du type méthanique. Cette amélioration pourrait être réalisée de deux manières

1. En sélectionnant les pétroles bruts destinés à la fabrication des huiles, en renonçant à ceux ayant un caractère asphalto-naphthénique, pour n'employer exclusivement que les pétroles bruts paraffineux. Pour assurer aux huiles une fluidité convenable aux basses températures, il faudra d'abord déparaffiner les huiles brutes paraffineuses.

2. En utilisant, en ce qui concerne les pétroles bruts asphaltheux, des procédés de raffinage permettant de modifier le caractère chimique initial des produits distillés, en les orientant vers le type méthanique. Ce résultat pourrait être atteint par des raffinages extractifs au moyen de dissolvants organiques ou de bioxyde de soufre liquide.



CUPRINSUL

| | <u>Pag.</u> |
|---|-------------|
| <i>Introducere</i> | 5 |
| I. <i>Densitatea uleiurilor</i> | 8 |
| a) Constanta Hill-Coats | 9 |
| II. <i>Viscozitatea uleiurilor</i> | 11 |
| a) Viscozitatea la diferite temperaturi | 14 |
| b) Constanta Walther | 14 |
| c) Indicele Dean-Davis | 16 |
| III. <i>Temperatura de inflamabilitate</i> | 18 |
| IV. <i>Comportarea la temperaturi joase</i> | 18 |
| V. <i>Indicele de refracție</i> | 18 |
| VI. <i>Indicele Conradson</i> | 19 |
| VII. <i>Stabilitatea chimică</i> | 20 |
| VIII. <i>Uleiuri de cilindre</i> | 25 |
| IX. <i>Concluziuni</i> | 27 |
| X. <i>Étude analytique comparée des huiles de graissage d'origine roumaine et des huiles similaires étrangères (résumé)</i> | 29 |



Studiile Tehnice și Economice vor apare, pe viitor,
în serii și anume:

Seria A, Geologie economică,

Seria B, Chimie,

Seria C, Știința solului,

Seria D, Geofizică.

Fasciculele fiecărei serii vor fi numerotate în or-
dinea apariției.

A l'avenir les „Studii Tehnice și Economice“ ap-
paraîtront par séries, comme suit:

Série A, Géologie économique,

Série B, Chimie,

Série C, Science du sol,

Série D, Géophysique.

Les fascicules de chaque série seront numérotés
d'après l'ordre d'apparition.

