

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 14

CONTRIBUȚIUNI LA DETERMINAREA
PARAFINEI ÎN PĂCURI ȘI BITUMURI

DE

MILTIADE FILIPESCU

INGINER-CHIMIST

MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1939

Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 14

CONTRIBUȚIUNI LA DETERMINAREA
PARAFINEI ÎN PĂCURI ȘI BITUMURI

DE

MILTIADE FILIPESCU
INGINER-CHIMIST



MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1939



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

I. INTRODUCERE

Determinarea parafinei în bitumuri și păcuri se face astăzi prin diferite metode, care diferă atât ca principii cât și ca rezultate. Aceste metode diferă după țări și chiar după laboratoare. La noi se întrebuițează mai mult metoda Holde; în Germania, metoda D.I.N. (Marcusson), metoda Schwartz și metoda Suida și Kamptner; în Anglia, metodele elaborate de « The Institution of Petroleum Technologists ». Rezultatele care se obțin, lucrând după aceste metode, sunt așa de diferite încât în unele cazuri ele pot fi de două sau de trei ori mai mari dela o metodă la alta, nepermițând să ne facem o idee precisă despre conținutul de parafină al probelor examinate. Cauza acestor variații este datorită modului diferit cum reacționează păcurile și bitumurile cu reactivii organici întrebuițați în diferitele metode la determinarea parafinei.

Determinarea parafinei constă din două părți: 1) îndepărtarea acelor substanțe care împiedică separarea parafinei; 2) precipitarea parafinei din mediul uleios în care se găsește, filtrarea și cântărirea. Metodele de dozare a parafinei diferă între ele, atât prin modul cum este rezolvată prima parte a determinării parafinei cât și din cauza naturii diferite a reactivilor organici întrebuițați la precipitare.

Unele metode prescriu procedee chimice de separare, cum sunt metodele Holde, I.P.T. (Institution of Petroleum Technologists), care întrebuițează distilarea cu « cracking »; alte procedee fizico-chimice, ca metoda D.I.N. sau Schwartz, întrebuițează rafinarea cu acid sulfuric și cărbune animal, distilare cu « cracking », în fine alte metode fac uz de procedee de rafi-



nare cu pământ activ și extracții cu disolvanți. Se vede dar cât de diferite sunt principiile acestor metode, pentru care motiv și rezultatele ce se obțin sunt așa de diferite dela o metodă la alta.

II. METODELE DE DETERMINARE A PARAFINEI

A) SEPARAREA PARAFINEI DE SUBSTANȚELE CARE IMPIEDICĂ DETERMINAREA EI CANTITATIVĂ

1. METODE CHIMICE

a) *Metodele Holde și I.P.T. (Metoda Littlejohn și Thomas)* ¹⁾.

În aceste metode păcura sau bitumul sunt supuse la o distilare la temperaturi cuprinse între 300° și 500°C. În această operație rășinile, asfaltenele și hidrocarburele grele policiclice suferă influența « cracking-ului ». Nici hidrocarburile ce intră în compoziția parafinei nu sunt excluse dela această influență, deși într'o măsură mult mai mică. Rezultă deci că în timpul distilării se pierde o parte din parafină, astfel că rendemelele ce se obțin după aceste metode trebuie să fie mai mici decât acele ce rezultă după metodele care întrebuițează distilarea la presiuni scăzute. De aceea se caută a se diminua pe cât posibil aceste pierderi de parafină, făcându-se distilarea în anumite condiții. Holde recomandă ca distilarea păcurii sau bitumului să se facă cât mai repede, într'un balon de distilare sau într'o retortă, evitându-se astfel influența îndelungată a temperaturii înalte.

În metoda I.P.T., distilarea se face într'o retortă de sticlă de 70 cm.c în următoarele condițiuni: se ridică temperatura până la 450°C, sau până la punctul inițial de fierbere a substanței, mergând cu 50°C pe minut, de aci se ridică cu 15°C pe minut până se ajunge la temperatura de 500°C, se menține

¹⁾ *Journal of the Institution of Petroleum Technologists* (1930), 814.



apoi 5 minute această temperatură, lăsându-se balonul să se răcească. Termometrul trebuie să fie astfel fixat ca rezervorul de mercur să fie acoperit de substanța din retortă.

În această operație se evită în oarecare măsură « cracking-ul », nelucrându-se la temperaturi prea ridicate. Prin uniformizarea condițiilor de lucru se pot obține date comparabile, spre deosebire de metoda Holde, unde, distilația fiind condusă mai repede sau mai încet, fenomenele de « cracking » sunt mai mult sau mai puțin intense, obținându-se în acest caz rezultate diferite. De aceea când se lucrează după metoda Holde, pentru a se obține rezultate comparabile, trebuie să ne punem în aceleași condițiuni de lucru, în ceea ce privește cantitatea substanței supusă analizei, mărimea balonului de distilare, timpul de distilare, etc.

Dar lucrând chiar în condițiuni identice se produc totuși fenomene diferite dela o operație la alta, care scapă observațiilor noastre, obținându-se rezultate diferite, mai ales la păcurile parafinoase. Lucrând astfel cu o păcură parafinoasă de Piscuri, cu toate măsurile luate am obținut următoarele rezultate :

După Holde:

8,2%	parafină	p. t. 53°C
9,8%	»	p. t. 52°C
7,0%	»	p. t. 53°C

Altă păcură semiparafinoasă de Ochiuri analizată după I.P.T.:

5,85%	parafină	p. t. 55°C
7,50%	»	p. t. 53°C

Pentru păcurile neparafinoase, rezultatele sunt foarte apropiate. Iată rezultatele obținute prin metodele de mai sus, lucrând cu o păcură neparafinoasă de Țintea :

<i>Holde</i>	<i>I. P. T.</i>
0,80% parafină p. t. 52°C	0,92% parafină p. t. 54°C
0,75% » p. t. 53°C	1,00% » p. t. 55°C
0,81% » p. t. 53°C	0,96% » p. t. 55°C



Reiese clar din aceste încercări că metodele de distilare aplicate la produse cu procente mari de parafină nu dau rezultate identice. Rezultatele variază foarte mult cu iuțea de distilare, după cum se poate constata din datele de mai jos, obținute cu o păcură parafinoasă de Arbănași :

Iuțea de distilare	1 pic./sec.	am obținut	4,3%	parafină
»	»	»	2	»
»	»	»	3	»
			6,4%	»
			7,9%	»

Se vede din aceste rezultate că procentul de parafină este cu atât mai mic cu cât distilația este condusă mai încet. Cauza principală a variației rezultatelor este fenomenul de « cracking », care are loc în timpul operației de distilare. De aceea s'a căutat să se evite acest fenomen prin scoborîrea temperaturii de distilare, fie cu ajutorul vaporilor de apă introduși în balon, în timpul distilării, fie făcându-se distilarea în vid sau chiar cu ajutorul ambelor mijloace ¹⁾.

Este adevărat că lucrând în aceste condițiuni se evită în mare măsură « crackingul », obținându-se o mai mare cantitate de parafină, în comparație cu metodele simple de distilare; procedeul este însă complicat, cerând o aparatură specială, dar chiar și în aceste condițiuni se obțin totuși rezultate diferite ce depind de mărimea vidului, de cantitatea de vapori introduși, de temperatura păstrată în timpul distilării, etc. Pentru considerațiunile de mai sus aceste metode n'au izbutit să înlocuiască metodele curente de lucru, la presiunea obișnuită și fără vapori de apă, care au rămas cu toate neajunsurile lor, metodele de laborator cele mai întrebunțate.

Iată câteva rezultate obținute analizând bitumul de Derna, după metodele Holde și I.P.T.

<i>Metoda Holde</i>	<i>Metoda I. P. T.</i>
1,10% parafină p. t. 51°C	1,2% parafină p. t. 52°C
1,06% » p. t. 53°C	1,8% » p. t. 54°C
1,20% » p. t. 53°C	1,4% » p. t. 52°C
1,12% parafină (media)	1,5% parafină (media)

¹⁾ *Erdöl und Teer* (1935), 361.
Petroleum (1912), 905.



2. METODE DE FIZICO-CHIMICE

Aceste metode întrebunțează la separarea parafinei mijloace chimice combinate cu cele fizice. Dintre aceste metode fac parte metoda D. I. N. (MARCUSON)¹⁾ care este astăzi metoda oficială de lucru în Germania și metoda Schwartz.

a) *Metoda D.I.N.* După ce păcura sau bitumul s'a disolvat în benzen se precipită asfaltenele cu benzină normală și se separă prin filtrare la trompă.

Pentru îndepărtarea asfaltenelor și rășinilor soluția de benzină normală se rafinează de mai multe ori cu acid sulfuric conc., neutralizându-se cu o soluție de sodă alcoolică, spălându-se apoi cu apă. Se evaporă benzina normală iar în uleiul obținut după distilare se determină parafina. Această metodă cere foarte mult timp. Mai întâiu disolvarea bitumului în benzen se face în două, trei ore, apoi precipitarea asfaltenelor cu benzină normală, filtrarea la trompă, rafinarea de trei ori cu acid sulfuric, neutralizarea cu hidrat de potasiu și mai ales spălarea cu apă, cu care soluția face emulsii persistente, fac ca această metodă să fie destul de anevoioasă. În afară de aceasta, rafinarea cu acid sulfuric are un caracter distructiv, acidul distrugând o parte din hidrocarburele ce intră în compoziția parafinei, cum sunt de pildă hidrocarburele policiclice cu catene alifatică²⁾. De aceea, prin această metodă, se obțin rezultate mai mici în comparație cu metodele arătate până acum. Iată rezultatele obținute la analiza bitumului de Derna:

¹⁾ *Petroleum* (1932), Nr. 21.

D. I. N., 1995.

MARCUSON: Die natürlichen und künstlichen Asphalte, p. 96.

²⁾ M. JANNAQUIS: Sur la constitution des paraffines. *Ann. de l'Off. Nat. des Comb. Liquides* (1934), 295.

IACOB MÜLLER and S. PILAT: Cycl. constituents of petroleum ceresin. *Journ. of petrol. Techn.* (1935), 887.

KILESKA: *Industr. Eng. Chem.* (1936), 970.

NELSON: *Oil and Gas. Journ.* (1937), 38.

ROSSINI: *Refiner* (1937), Nr. 6.



Metoda	Holde	1,1%	parafină	p. t. 51°C
»	I. P. T.	1,5%	»	p. t. 52°C
»	D. I. N.	0,9%	»	p. t. 50°C

Este interesant de relevat în această metodă că dozarea parafinei nu se poate face direct în uleiul obținut după evaporarea benzinei normale, ci numai după ce uleiul a fost distilat. Incercând a face precipitarea parafinei direct în uleiul nedistilat, nu am obținut parafină, ci un precipitat format din un amestec de rășini și ulei, care include în el probabil și parafina.

b) *Metoda Schwartz*¹⁾. Aici rafinarea cu acid sulfuric se face la 150° C, direct asupra păcurii sau bitumului, de aceea e nevoie de o cantitate mai mică de acid sulfuric ca în metoda D.I.N.

După rafinare, produsul rezultat se amestecă cu cărbune animal, apoi se face extracția parafinei cu benzină normală într'un aparat de extracție. Se evaporă disolventul, iar în uleiul obținut se face dozarea parafinei. Și în acest caz determinarea parafinei nu se poate face decât dacă uleiul a fost în prealabil distilat, iar acțiunea distructivă a acidului sulfuric face ca și această metodă să dea rezultate mai mici. Astfel în același bitum de Derna am obținut după această metodă 0,8% parafină față de 0,9%, cât am obținut după metoda D.I.N.

3. METODE FIZICE

Aceste metode sunt mai noi și mai puțin cunoscute. Au fost imaginate după ce s'a cunoscut acțiunea adsorbantă a pământurilor active, bazându-se tocmai pe adsorbția selectivă și punerea treptată în libertate a diferiților componenți ai reziduurilor de petrol și bitumurilor în prezența de diferiți disolvanți.

a) *Metoda Suida și Kamptner*²⁾. Această metodă constă din următoarele operațiuni: se extrage din păcură sau din bitum,

¹⁾ HOLDE: Kohlenwasserstofföle und Fette (1924), p. 327.

²⁾ *Asphalt und Teer*, 1931, p. 669.

HOLDE, 1933, p. 420.



cu ajutorul eterului de petrol distilând sub 50°C , părțile solubile; soluția obținută se rafinează cu pământ, se filtrează la trompă, se evaporă eterul de petrol, iar uleiul rămas se dizolvă în butanonă, răcindu-se la 0°C ; astfel se îndepărtează rășinele. Precipitatul obținut se dizolvă în eter de petrol, se rafinează din nou cu pământ, se evaporă eterul, iar uleiul rămas se dizolvă în amestec de alcool și eter în proporție de 1 la 3, precipitându-se la 0° parafina tare. Filtratul dela această parafină se răcește la -20°C , la care temperatură are loc precipitarea parafinei moi.

În cazul bitumului dela Derna, făcând precipitarea parafinei numai la -20°C , după această metodă, s'a obținut următoarele rezultate:

1,06%	parafină	pt. de topire	51°C
1,09%	»	»	52°C

Rezultatele sunt foarte apropiate de cele obținute prin metoda Holde.

În cazul păcurii parafinoase de Țința, s'a obținut după metodele Suida și Holde, următoarele rezultate:

După Suida

1.	13,95%	parafină tare	pt. de topire	53°C
	2,03%	» moale	pt. »	44°C
Total:	15,98%	parafină.		
2.	13,40%	parafină tare	pt. de topire	54°C
	2,56%	» moale	pt. »	44°C
Total:	15,96%	parafină.		

După Holde

14,4%	parafină	pt. de topire	51°C
14,7%	»	»	51°C

Se vede de aci că în cazul biturilor neparafinoase (Derna), metoda Suida dă rezultate foarte apropiate de cele obținute după metoda Holde. Pentru păcuri parafinoase, rezultatele date de metoda Holde sunt cuprinse între procente de parafină tare și procente totale de parafină, obținute după metoda Suida. Metoda Suida are avantajul că ne dă pe lângă procente de parafină și felul parafinei.



b) *Metoda I. Blum*¹⁾. Această metodă a fost aplicată de autor la determinarea parafinei în păcuri. Metoda prezintă multe inconveniente pentru motivele pe care le vom arăta mai departe. Această metodă constă în extragerea parafinei din păcură cu ajutorul acetonei la cald, apoi precipitarea parafinei din soluția în acetonă la -20°C .

Prima dificultate de care ne lovim în aplicarea acestei metode este că la extracția parafinei cu acetonă trec în soluție și o parte din ceilalți constituenți ai păcurii, cari la răcire se precipită odată cu parafina. Se obține astfel o parafină mult impurificată, care nu se poate curăți complet cu alcool absolut, după cum recomandă autorul. De aceea prin această metodă se obțin rezultate mai mari decât cele reale. Lucrând cu două păcuri, una parafinoasă de Ochiuri, alta neparafinoasă de Țintea, am obținut următoarele rezultate:

Păcură parafinoasă de Ochiuri

După metoda Holde	6,10%	parafină	pt. de topire	52°C
» » Blum	14,06%	»	pt. »	47°C
* » Suida	7,50%	»	pt. »	51°C

Păcură neparafinoasă de Țintea

După metoda Holde	0,9%	parafină
» » Suida	1,07%	»
» » Blum	0%	»

Din aceste încercări, se vede că prin metoda Blum, nu se poate obține parafină din păcurile neparafinoase, iar în cazul păcurilor parafinoase se obține o parafină mult impurificată, ceea ce rezultă din faptul că punctul de topire al acestei parafine este mai jos decât acela al parafinei obținută după celelalte metode.

c) *Metoda întrebuințată în laboratorul de chimie al Institutului Geologic (M.I.G.)*. Ținând seamă de rezultatele obținute de d-l

¹⁾ *Buletinul de Chimie pură și aplicată al Soc. Rom. de Chimie*, Anul 1935—1936, Nr. 1—6, p. 125.



C. CREANGĂ ¹⁾ la rafinarea directă a păcurilor pentru obținerea uleiurilor minerale cu ajutorul pământurilor active, am pus la punct o metodă pentru determinarea parafinei în păcuri și bitumuri, care se bazează pe acțiunea adsorbantă a acestor pământuri față de rășini, asfaltene și alte substanțe, de natură chimică încă necunoscută, care intră în compoziția păcurilor și biturilor. Condițiile în care am lucrat au fost următoarele: bitumul l-am încălzit la 150° C, tratându-l apoi cu 300% pământ activ « Sondafin », încălzit la aceeași temperatură; am uniformizat amestecul, menținând temperatura constantă. La păcuri am lucrat în condițiile stabilite de d-l C. CREANGĂ, adică rafinarea s'a făcut la 120° C, cu un pământ încălzit la aceeași temperatură. Produsele obținute au fost supuse extracției cu diferiți disolvanți, într'un aparat de extracție. S'a evaporat disolvanțul iar în uleiul rezultat s'a determinat parafina, după una din metodele cunoscute.

Disolvanții încercați au fost următorii: eter de petrol, benzină normală, acetonă, alcool etilic, și butanol. Eterul de petrol distilând până la 50° C, este cel mai potrivit pentru această operație, căci disolvă mai puțin din ceilalți componenți ai păcurii sau ai bitumului, componenți cari pe de o parte împiedică separarea parafinei, pe de altă parte dau loc la erori, prin înglobarea lor în parafina precipitată.

În uleiul obținut după evaporarea eterului de petrol, s'a încercat să se determine parafina cu alcool-eter. În cazul uleiurilor obținute din păcuri și bitumuri neparafinoase nu se poate face această determinare decât numai dacă se distilă în prealabil uleiul. La păcurile și biturile parafinoase, parafina se precipită, fără a mai fi nevoie de o distilare a uleiului.

Iată rezultatele obținute, în comparație cu celelalte metode, lucrând asupra aceluiași probe:

¹⁾ C. CREANGĂ: Procedeu pentru obținerea uleiurilor minerale prin rafinarea directă a păcurilor cu medii adsorbante. *Studii Tehnice și Economice*. Seria B (Chimie), Nr. 3.



Păcură parafinoasă de Ochiuri

După metoda	Holde	6,10%	parafină
»	» Suida	7,50%	»
»	» Blum	14,06%	»
»	» M. I. G.	9,40%	»

Păcură neparafinoasă de Țintea

După metoda	Holde	0,90%	parafină
»	» Suida	1,07%	»
»	» Blum	nu se precip. par.	
»	» M. I. G. (fără distilare)	» » » »	
»	» M. I. G. (cu distilare)	0,95%	parafină

Bitum de Derna

După metoda	Holde	1,10%	parafină
»	» Suida	1,09%	»
»	» Blum	nu se precip. par.	
»	» M. I. G. (fără distilare)	» » » »	
»	» M. I. G. (cu distilare)	1,00%	parafină

Din aceste rezultate se pot trage următoarele concluziuni:

I. În cazurile păcurilor și biturilor neparafinoase, prin procedeele Blum, Schwartz, D.I.N., M. I. G., parafina nu se separă din uleiurile respective dacă ele nu au fost în prealabil distilate; în schimb însă procedeul Suida permite să se dozeze parafina chiar și în uleiul nedistilat. Procedeul M. I. G. este aplicabil dacă se distilă uleiul.

II. În cazul biturilor și păcurilor parafinoase, determinarea parafinei în uleiurile nedistilate se poate face după toate procedeele descrise mai sus.

III. Metoda Holde permite determinarea parafinei în păcuri și bituri indiferent de natura lor, dacă sunt sau nu parafinoase.

Rezultatele ce se obțin la păcurile și biturile parafinoase sunt mai mici în cazurile când se aplică metodele cu distilare decât în cazurile metodelor fără distilare. Care ar fi explicația acestor rezultate? După ZALOZIECKI, parafina în reziduurile de petrol s'ar găsi sub două forme: una cristalină, așa zisă piroparafină, constituită din hidrocarburi alifatic normale, și alta



amorfă, denumită protoparafină, constituită din hidrocarburi izoparafinice. Parafina amorfă împiedică precipitarea parafinei cristalizate. Prin distilare, parafina amorfă trece în parafina cristalizată, așa încât precipitarea parafinei este în acest caz posibilă. După cum se vede, aceste păreri explică o parte din rezultatele obținute de noi susținând necesitatea distilării pentru transformarea parafinei amorfe în parafină cristalizată. Nu explică, însă, obținerea parafinei fără distilare după metoda Suida, nici rezultatele mai mici care se obțin în cazul metodelor cu distilare, față de cele fără distilare, la păcurile și bitumurile parafinoase. După afirmațiile de mai sus, ar trebui ca metodele de distilare să dea rezultatele mai mari s'au cel puțin egale cu rezultatele obținute prin metodele fără distilare, căci pe lângă parafina cristalizată se adaugă și parafina amorfă, care a devenit cristalizată prin distilare.

După GURWITSCH ¹⁾, toată parafina în reziduurile de petrol s'ar afla sub formă cristalizată. Prezența însă a unor substanțe cu caracter pronunțat coloidal, cum sunt rășinile ce se găsesc în mare cantitate în aceste reziduuri, împiedică precipitarea parafinei din soluțiuni și de aceea e nevoie să se îndepărteze aceste rășini prin distilare sau alte mijloace, stabilindu-se condițiuni favorabile precipitării parafinei cristalizate.

La bitumuri și păcuri neparafinoase, unde parafina se află numai în cantități foarte mici, din cauza cantităților de rășini mult mai mari, parafina nu poate fi precipitată din soluțiune decât dacă rășinile sunt în prealabil îndepărtate printr'un mijloc oarecare. În cazul bitumurilor și păcurilor parafinoase raportul între conținutul de parafină și cel de rășini fiind deplasat mult în favoarea parafinei, aceasta se precipită prin răcire, însă totodată se separă și o parte din rășini mărirind rezultatele conținutului în parafină.

Mijloacele pentru îndepărtarea rășinilor sunt: fie distilarea, cum se obișnuiește mai în toate modelele, fie tratarea cu un

¹⁾ L. GURWITSCH: *Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung* (1924), 218.



disolvant selectiv cum e cazul metodei Suida, în care se prevede o precipitare a parafinei în butanonă, mai înainte de a se determina parafina. Așa se explică rezultatele bune pe care le dă această metodă la păcuri și bitumuri neparafinoase. Verificarea acestor afirmații se poate face ușor, căci dacă în metoda Suida nu se îndepărtează rășinile cu butanonă nu se obține parafina din reziduurile neparafinoase.

Rezultatele mai mici care se obțin prin metodele de distilare la reziduurile parafinoase se datoresc «crackingului», care are loc la temperatura ridicată la care se face distilarea uleiului. La această temperatură parte din parafină este distrusă și transformată în uleiuri și gaze.

B) PRECIPITAREA PARAFINEI

După obținerea uleiului, în care se găsește parafina, se trece la precipitarea ei. Pentru aceasta se dizolvă uleiul, într'un disolvant organic, sau într'un amestec de astfel de disolvanți, se răcește la o anumită temperatură, se filtrează parafina, se disolvă în eter de petrol sau benzen, se evaporă disolvantul, se usucă la 105° C. și se cântărește. Reactivii mai des întrebuiți la precipitarea parafinei sunt: amestecul de alcool și eter, acetona, metiletiletona, acetatul de etil, butanona, clorura de metilen. În ultimul timp s'a mai propus nitrobenzenul ¹⁾ și piridina ²⁾. Dintre acestea cel mai întrebuițat este amestecul de alcool și eter în proporții egale sau diferite. Metodele I.P.T. și Blum întrebuițează acetona.

1. *Precipitarea cu alcool-eter.* Cu alcool-eter se lucrează în condițiunile bine cunoscute ale metodei Holde ³⁾.

Dacă vrem să avem rezultate comparabile trebuie să lucrăm absolut în aceleași condiții. Astfel probele de ulei trebuie să fie

¹⁾ *The Journal of the Institution of Petroleum Technologists* (1930), 814.

²⁾ *Zeitschrift für anal. Chemie* (1933), Vol. 95, p. 361.

³⁾ D. HOLDE: *Kohlenwasserstofföle und Fette* (1933), 171.



disolvate în aceeași cantitate de amestec alcool-eter, iar spălarea să se facă întodeauna cu aceeași cantitate de amestec. Determinarea se va face asupra a trei probe din același ulei, făcându-se apoi media celor două rezultate mai apropiate. Dacă s'a lucrat corect rezultatele nu trebuie să difere între ele cu mai mult de 0,2%.

Iată rezultatele determinării parafinei după metoda Holde, în două probe de bitum de Derna.

<i>Proba I</i>				<i>Proba II</i>			
0,97%	paraf.	pt. de top.	53°C	1,2%	paraf.	pt. de top.	54°C
1,10%	»	»	52°C	1,1%	»	»	53°C
1,06%	»	»	52°C	1,7%	»	»	52°C

În cazul primei probe media celor trei determinări este 1,04%, în cazul celeilalte probe nu s'a luat în considerație decât primele două determinări, de unde rezultă un procent de 1,15 parafină.

Determinând conținutul de parafină cu alcool-eter, în același bitum de Derna, după diferite metode, am obținut următoarele rezultate:

După metoda Holde	1,1%	parafină
» » Schwartz (fără distilare)	0,0%	»
» » Schwartz (cu distilare)	0,8%	»
» » D. I. N. (fără distilare)	0,0%	»
» » D. I. N. (cu distilare)	0,9%	»

Se vede că rezultatele obținute după metodele D.I.N. și Schwartz, lucrându-se cu uleiurile distilate sunt mai mici decât cele obținute după metoda Holde.

2. *Precipitarea cu acetonă.* Acetona este întrebuințată la determinarea parafinei după metodele I.P.T. și Blum. Prima metodă a fost aplicată în cazul biturilor, cea de a doua în cazul păcurilor.

Am arătat la locul convenit inconvenientele ce prezintă prima parte a metodei Blum, adică extracția parafinei din păcură; voiu arăta acum inconvenientele ce prezintă această metodă la precipitarea parafinei.



În această metodă, extracția uleiului și a parafinei din păcură (3 gr), se face în două sau trei extracțiuni repetate întrebun-
tându-se de fiecare dată, după recomandările metodei, câte
150—200 gr. acetonă, ceea ce ar reveni la cel puțin 400 cmc.
de acetonă pentru ca extracția să fie completă. Apoi soluția se
răcește la -20°C , se filtrează, se spală cu acetonă răcită la
aceeași temperatură. Parafina de pe filtru se disolvă în benzină
caldă, se distilă cea mai mare parte din benzină, se trece rezid-
dul într'o capsulă, se evaporă benzina și se cântărește.

S'a constatat, însă, de către LITTLEJOHN și THOMAS, autorii
metodei I.P.T., care au făcut un studiu experimental asupra
condițiilor de precipitare a parafinei din acetonă, că proporția
cea mai favorabilă pentru precipitarea cantitativă a parafinei
la -17°C . este de 35 cm. cubi acetonă la 1 gr. de ulei.
Dacă presupunem că din cele trei grame de păcură, care
se iau în metoda Blum, se extrage cu ajutorul acetonei 2 gr. de
ulei, la această cantitate de ulei ar corespunde, după autorii
mai sus citați, 70 cmc. de acetonă, iar nu 400 cmc. cât revine
după metoda Blum. De aceea e neapărat nevoie ca în această
metodă să se prevadă după extracția parafinei din păcură, o
concentrare a soluției de acetonă, până la proporția arătată mai
sus. Metoda Blum prevede mai departe răcirea soluției la
 -20°C ; ori la această temperatură pe lângă parafină se mai
precipită rășini și uleiuri grele, de aceea LITTLEJOHN și THOMAS
recomandă în metoda lor o reprecipitare a parafinei la 0°C .

Rezultatele sunt cu totul diferite dela o temperatură la alta.
Iată câteva determinări precipitând parafina la -20°C după
metoda Blum și la 0°C .

Păcură parafinoasă de Țintea

După metoda Blum	16,2%	parafină
La 0°C	7,5%	»

Păcură semiparafinoasă de Ochiuri

După metoda Blum	12,1%	parafină
La 0°C	5,8%	»



La metoda I.P.T., condițiile de precipitare a parafinei sunt studiate amănunțit; după cum am arătat mai sus, se face o primă precipitare la -17°C ; din cauza impurităților pe care le conține parafina la această temperatură ea este disolvată într-o nouă cantitate de acetonă, răcindu-se soluția de data aceasta numai la 0°C .

La prima precipitare se întrebuițează 35 cmc. acetonă pentru 1 gr. de ulei, iar la a doua precipitare 70 cmc. acetonă pentru 1 gr. parafină brută. Spălarea parafinei brută cu acetonă, răcită la temperatura la care se face precipitarea, nu se face decât cu cel mult 5 cmc. la 1 gram de ulei sau de parafină brută.

Parafina e disolvată apoi în eter de petrol sau benzen și după evaporarea disolventului se menține timp de 15 minute în etuvă la 105°C , și apoi se cântărește.

Aplicând această metodă în cazul bitumului de Derna am obținut 1,5% parafină.

Am aplicat precipitarea parafinei cu acetonă și la uleiul distilat obținut dela rafinarea aceluiași bitum de Derna, după procedeul D.I.N. Lucrând în condițiunile metodei I.P.T. am obținut 1,3% parafină. Prin cele două precipitări cu acetonă se obține o parafină lipsită cu totul de impurități, modul acesta de lucru are însă dezavantajul că cere un timp dublu ca în metoda cu alcool-eter.

III. CONCLUZIUNI

Din aceste încercări reies următoarele:

1. În metodele de distilare Holde și I.P.T. se pierde o parte din parafină din cauza fenomenului de « cracking », care are loc în timpul distilației. Aceste metode aplicate la bitumuri și păcuri neparafinoase dau rezultate mai mari decât alte metode.

2. În metodele fizico-chimice, D.I.N. și Schwartz, pierderile de parafină sunt mai mari, pe de o parte din cauza acțiunii destructive a acidului sulfuric, pe de altă parte din cauza descompunerilor ce au loc la temperaturile înalte de lucru, în timpul rafinării cu acid sulfuric și a distilării uleiului.



3. Ceea ce împiedică precipitarea parafinei din reziduurile petrolifere nu este forma sub care s'ar afla parafina, de proto- sau piro-parafină, ci numai mediul coloidal în care se găsește parafina și care are o influență dăunătoare asupra separării ei, cu atât mai mare cu cât cantitatea de parafină este mai mică. Acest mediu este alcătuit din rășini și poate fi distrus fie prin distilare fie prin rafinare. Rășinile mai pot fi îndepărtate cu ajutorul mediilor adsorbante (pământuri active, silicagel, cărbune activ) sau reținute în soluțiune cu ajutorul disolvanților organici (butanona).

4. Prin metodele fizice de rafinare se obțin rezultate satisfăcătoare numai dacă se îndepărtează rășinile. În cazul păcurilor și biturilor neparafinoase se obțin prin aceste metode rezultate apropiate de cele obținute prin metodele care fac uz de distilare. În cazul păcurilor și biturilor parafinoase rezultatele sunt mai mari. Desavantajul acestor metode este că cer un timp mai îndelungat.

5. Pentru aceste considerațiuni recomandăm să se întrebuițeze metodele ce fac uz de distilare (preferabil metoda Holde) la determinarea parafinei în păcuri și bitumuri neparafinoase, rezervând metodele fizice (metoda Suida) la determinarea parafinei în bitumuri și păcuri parafinoase.



BEITRÄGE ZUR BESTIMMUNG DES PARAFFINGEHALTES IN BITUMEN UND ERDÖLRÜCKSTÄNDEN

(ZUSAMMENFASSUNG)

Die Methoden zur Bestimmung des Paraffingehaltes in Bitumen und Erdölrückständen unterscheiden sich sowohl in ihren Prinzipien als auch in ihren Ergebnissen. Die Unterschiede in den Ergebnissen werden bedingt durch die verschiedene Art der Reaktion der Bitumen und Erdölrückstände gegenüber den organischen Reagenzien, welche in jeder Methode verwendet werden.

Die Methoden zur quantitativen Bestimmung des Paraffins in Bitumen und Erdölrückständen können in chemische, physiko-chemische und physikalische Methoden gruppiert werden.

a) *Chemische Methoden. Die Methoden Holde* ¹⁾ *und I.P.T. (Littlejohn Thomas)* ²⁾. In diesen beiden Methoden wird die Trennung durch Destillation durchgeführt. In der Methode Holde sind die Destillationsbedingungen nicht genau festgelegt, während dieses bei der Methode Littlejohn und Thomas der Fall ist, wobei die Destillation in einer Glasretorte von 70 ccm Inhalt nach folgenden Normen durchgeführt wird: die Temperatur wird bis 45° C erhöht und zwar mit 50° C pro Minute, weiterhin mit 15° C pro Minute bis zu 500° C. Diese letzte

¹⁾ HOLDE: Kohlenwasserstofföle und Fette, 1933.

²⁾ *Journal of The Institution of Petroleum Technologists* (1930), 814.



Temperatur wird 5 Minuten lang eingehalten, wonach die Glasretorte abgekühlt wird.

Bei beiden Methoden findet infolge des bei der Destillation eintretenden Cracking-Phänomens ein Verlust an Paraffin statt, welcher bei der Methode I.P.T. kleiner ist als bei der Methode Holde.

Das Ausfallen des Paraffins wird in der Methode Holde durch Alkohol und Äther im Verhältnis 1 : 1 bei -20° C und in der Methode I.P.T. durch Aceton bei -18° C und bei 0° C herbeigeführt.

Diese beiden Methoden geben gute Resultate nur bei Bitumen und Erdölrückständen welche einen geringen Gehalt von Paraffin aufweisen. Im anderen Falle sind die erhaltenen Werte zu klein und wechseln ausserdem von einer Bestimmung zur anderen.

b) *Physiko-chemische Methoden. Die Methoden D.I.N., (Marcusson)¹⁾ und Schwarts²⁾.* Hier wird das Ausfallen des Paraffins durch Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure und Destillation herbeigeführt. Da diese beiden Vorgänge jedoch Verluste verursachen, so sind die durch diese beiden Methoden erhaltenen Werte kleiner als diejenigen der Destillationsmethoden. Beide Methoden verwenden zum Ausfällen des Paraffins eine Mischung von Alkohol und Äther im Verhältnis 1 : 1, bei -20° C.

c) *Physikalische Methoden. Die Methoden: Suida und Kamptner, Blum und die Methode mit Bleicherde welche letztere im chemischen Laboratorium des rumänischen Geologischen Institutes angewendet wird (M.I.G.).*

In der Methode Suida-Kamptner³⁾ werden aus dem Bitumen oder aus den Erdölrückständen die löslichen Teile mit Hilfe von Petrol-Äther ausgezogen, nachher mit Bleicherde raffiniert,

¹⁾ D. I. N., 1995.

²⁾ HOLDE, loc. cit., 327.

³⁾ *Asphalt und Teer* (1931), 669.



filtriert, die übrig gebliebene Lösung verdampft und die Harze durch Butanon bei 0°C entfernt. Die Raffination mit Bleicherde wird wiederholt, das Hartparaffin bei 0°C und das Weichparaffin bei -20°C in Alkohol und Äther bestimmt.

Diese Methode gibt für Bitumen und Erdöl rückstände die entweder arm oder reich an Paraffin sind, gute Resultate.

In der Methode Blum ¹⁾ wird das Paraffin aus Erdölrückständen mit Aceton in der Kälte ausgezogen, wobei das Paraffin in der erhaltenen Lösung bei -20°C ausfällt. Ist der Gehalt an Paraffin sehr gering so wird das Ausfallen des Paraffins nach dieser Methode meistens verhindert; bei grösserem Gehalt sind die Resultate dagegen zu hoch, infolge der im abgeschiedenen Paraffin zurückgebliebenen Harze.

In der Methode mit Bleicherde, welche in unserem Laboratorium angewendet wird, (M.I.G.) wird das Bitumen oder der Erdölrückstand mit 150 bis 300 % Bleicherde bei 120°C bis 150°C , bis zum Erhalt eines homogenen Pulvers vermischt. Das erhaltene Pulvergemisch wird einer Extraktion mit Petrol-Äther unterworfen; nach Verdampfung des Lösungsmittels wird im erhaltenen Öl das Paraffin mit Alkohol und Aether nach Holde bei -20°C bestimmt. Im Falle der Bitumen und Erdölrückstände die nur geringe Mengen von Paraffin enthalten, kann jedoch diese Methode nur nach Entfernung der Restharze im erhaltenen Öl angewendet werden.

Das Ausfallen des Paraffins wird nicht durch den Zustand des Paraffins verhindert, sondern durch das kolloidale Medium, in welchem es sich befindet. Dieses kolloidale Medium besteht aus Harzen welche entweder durch Destillation oder Raffination mit Schwefelsäure zerstört, oder durch Bleicherden zurückgehalten, oder mit Hilfe von Lösungsmitteln in Lösung erhalten werden können.

¹⁾ *Bul. Soc. Române de Chimie* (1935), Nr. 1—6, 125.





Institutul Geologic al României

CUPRINSUL

	<u>Pag.</u>
I. <i>Introducere</i>	3
II. <i>Metodele de determinare a parafinei</i>	4
A) Separarea parafinei de substanțele care împiedecă determi- narea ei cantitativă	4
1. Metode chimice	4
a) Metodele Holde și I. P. T. (metoda Littlejohn și Thomas	4
2. Metode fizico-chimice	7
a) Metoda D. I. N.	7
b) Metoda Schwartz	8
3. Metode fizice	8
a) Metoda Suida și Kamptner	8
b) Metoda I. Blum	10
c) Metoda încercată în laboratorul de chimie al Insti- tutului Geologic al României	10
B) Precipitarea parafinei	14
1. Precipitarea cu alcool-eter	14
2. Precipitarea cu acetonă	15
III. <i>Concluziuni</i>	17
IV. <i>Beiträge zur Bestimmung des Paraffingehaltes in Bitumen und Erdölruckständen (Zusammenfassung)</i>	19





PUBLICAȚIUNILE LABORATORULUI DE CHIMIE DIN INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI APĂRUTE ÎN «STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE»

- E. CASIMIR în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiul țițeiului din regiunea Moreni. Vol. XIII, fasc. 1.
- E. CASIMIR et M-elle A. POPESCU. Contributions à la détermination de l'eau dans les charbons. Vol. XIII, fasc. 2.
- E. CASIMIR. Studiul țițeiului din regiunea Gura Ocnitei, Vol. XIII, fasc. 3.
- E. CASIMIR. Observațiuni asupra determinării asfaltului în rocele bituminoase. Vol. XIII, fasc. 4.
- Analize de țițeiuri și produse petrolifere executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 5.
- Analize de cărbuni executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 6.
- N. METTA. Studiu asupra conținutului metalifer al minereurilor provenite din exploatarea Statului și al mijloacelor optime de extracție. Vol. XIII, fasc. 7.
- Analize de ape executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 8.
- Analize de minereuri și roce executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 9.
- ELIZA LEONIDA-ZAMFIRESCU. Contribuțiuni la studiul bauxitelor din România. (Avec résumé en français). Vol. XIII, fasc. 10.
- C. CREANGĂ. Contribuțiuni la problema obținerii uleiurilor pentru transformatoare din țițeiuri românești. (Mit deutscher Zusammenfassung). Vol. XIII, fasc. 11.
- E. E. CASIMIR în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiul țițeiurilor din regiunile Ochiuri, Băicoi, Țîntea și Ceptura (inclusiv analizele țițeiurilor de Gorgota, Glodeni și Doicești). (Mit deutscher Zusammenfassung). Vol. XIII, fasc. 12.
- E. E. CASIMIR și M. DIMITRIU. Studiul țițeiurilor din regiunile Boldești și Copăceni. Vol. XIII, fasc. 13.
- C. CREANGĂ. Uleiuri de avion obținute din țițeiuri românești. (Avec résumé en français). Vol. XIII, fasc. 14.



- E. E. CASIMIR și ing. M. DIMITRIU, în colaborare cu ing. chim. V. PAȘCA. Studiul chimic al câtorva șisturi menilitice din Oligocenul zonei marginale a Flyschului Carpaților Orientali. Vol. XIII, fasc. 15.
- C. CREANGĂ. Studiu analitic comparativ între uleiuri lubrifiante obținute din țițeiuri românești și uleiuri similare străine. (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 1.
- É. E. CASIMIR, în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiul țițeiurilor din regiunea Mislea (Schelele: Runcu, Chi-ciura, Teiș, Țonțești, Gropi și Găvane). (Mit deutscher Zusammenfassung). Seria B. Chimie. Nr. 2.
- C. CREANGĂ. Procedeu pentru obținerea uleiurilor minerale prin rafinare directă a păcurilor cu medii adsorbante. (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 3.
- Analize de ape (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 4.
- Analize de cărbuni, cocs, grafit și șgură (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 5.
- Analize de roce, minereuri, metale și aliaje (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 6.
- Analize de țițeiuri alcătuind' redevențele Statului. (Probe luate în intervalul de timp: 1 Iunie 1936—1 Ianuarie 1938). Seria B. Chimie. Nr. 7.
- Analize de ape (1934—1937). Seria B. Chimie. Nr. 8.
- E. CASIMIR și C. CREANGĂ. Contribuțiuni la cunoașterea proprietăților cerurilor separate pe cale naturală din țițeiuri. Seria B. Chimie. Nr. 9.
- Analize de roce, minereuri, metale și aliage. Seria B. Chimie. Nr. 10.
- E. CASIMIR. Studiul chimic al cărbunelui dela Schitul Golești. Analize de cărbuni și cocs executate în anii 1934—1937. Seria B. Chimie. Nr. 11.
- ELIZA LEONIDA-ZAMFIRESCU. Studiul chimic al cromitelor din munții Orșovei (Banat). (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 12.
- M. DIMITRIU. Studiu asupra compoziției chimice a câtorva bitumuri românești și adesivității lor la rocile de pavaje. Seria B. Chimie. No. 13.
- M. FILIPESCU. Contribuțiuni la determinarea parafinei în păcuri și bitumuri. Seria B. Chimie. No. 14.

