

Sectia Paleontologica

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 18

LUCRĂRI EXECUTATE ÎN LABORATORUL DE CHIMIE

- I. CONTRIBUȚII LA CUNOAȘTEREA COMPOZIȚIEI CHIMICE A ULEIURILOR MINERALE ROMÂNEȘTI
- II. ASUPRA RAFINĂRII ULEIURILOR MINERALE CU AMESTECURI DE NITROBENZEN-FURFUROL

(MIT DEUTSCHER ZUSAMMENFASSUNG)

DE

C. CREANGĂ



MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1942



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

I N S T I T U T U L G E O L O G I C A L R O M Â N I E I

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 18

LUCRĂRI EXECUTATE ÎN LABORATORUL DE CHIMIE

I. CONTRIBUȚII LA CUNOAȘTEREA
COMPOZIȚIEI CHIMICE A ULEIURILOR
MINERALE ROMÂNEȘTI

II. ASUPRA RAFINĂRII ULEIURILOR
MINERALE CU AMESTECURI DE
NITROBENZEN-FURFUROL

(MIT DEUTSCHER ZUSAMMENFASSUNG)

DE

C. CREANGĂ



MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1942



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

63339

I

CONTRIBUȚII LA CUNOAȘTEREA COMPOZIȚIEI CHIMICE A ULEIURILOR MINERALE ROMÂNEȘTI

A) INTRODUCERE

Cercetările în domeniul chimiei fracțiunilor superioare din țări, care constituie uleiurile minerale, întâmpină mari dificultăți din cauza complexității materialului de examinat. Numărul mare al compușilor prezenti, mărimea și varietatea extremă a configurației moleculare, precum și lipsa unor deosebiri caracteristice între proprietățile hidrocarburilor componente fac practic imposibilă separarea în stare pură a indivizilor chimici care constituie uleiurile minerale. Prin aceasta se îngreiază mult lămurirea problemelor de constituție chimică a acestor produse.

In literatura mondială se cunosc numeroase lucrări întreprinse pentru aprofundarea cunoștințelor relative la constituția chimică a uleiurilor minerale. Ele pot fi grupate în două categorii distințe. Într-o primă grupă putem considera toate lucrările care au la bază metode analitice de cercetare; a doua categorie o formează încercările de a obține prin sinteză hidrocarburi pure asemănătoare cu cele conținute în uleiurile extrase din țări, și de a compara, din punct de vedere fizico-chimic, pe acestea din urmă cu produsele de sinteză corespunzătoare.



In prima categorie, printre numeroasele lucrări cunoscute, cercetările făcute de MABERY (1), DAVIS (2), CARPENTER (3), ROSSINI (4) asupra uleiurilor americane; SACHANEN (5) cu colaboratori și BESTUSHEW (6) asupra uleiurilor rusești; N. DĂNĂILĂ cu colaboratori (7), R. VERONA și C. FOSTIROPOL (8), asupra unor produse românești; KYROPOULOS (9), FREUND (10), KADMER (11) și alții, reprezintă un foarte bogat material experimental care realizează progrese importante atât în ce privește metodele de analiză cât și în privința cunoștințelor noastre asupra constituției uleiurilor. Prin metodele analitice imaginante s'a urmărit stabilirea compoziției elementare, a formulei brute, a numărului de cicluri în moleculă, cât și determinarea conținutului în clase de hidrocarburi (olefine, aromate, naftene, parafine). Pentru stabilirea conținutului în clase de hidrocarburi s'a recurs fie la metode pur chimice, fie utilizând deosebirile dintre constantele fizice ale acestor clase de hidrocarburi. Printre acestea din urmă cităm metoda lui SACHANEN, care se bazează pe deosebirea între punctele de anilină ale claselor de hidrocarburi. De asemenea un deosebit interes prezintă metoda denumită « ciclo-analiză », propusă în ultimul timp de VLUGTER, WATERMAN și VAN WESTEN (12), asupra căreia vom reveni în cursul acestei lucrări.

In grupa lucrărilor care folosesc sinteza ca mijloc de cercetare, importante contribuții au fost aduse de HUGEL (13), LERER (14), MIKESKA (15), NELSON (16), ROSSINI (4), SPILKER (18) WATERMAN (19) și alții. Acești cercetători au obținut pe cale sintetică numeroase hidrocarburi similare cu acele ce se găsesc în uleiurile extrase din țări și au studiat comparativ proprietățile acestor două categorii de produse. Materialul experimental obținut prin sinteză a permis a se urmări și influențele structurii moleculare asupra proprietăților uleiurilor.

Ca rezultat al acestor numeroase cercetări s'a ajuns la concluzia că uleiurile minerale sunt amestecuri de hidrocarburi mixte conținând cicluri naftenice și aromatică la care sunt fixate catene liniare parafinice de lungimi variate. Numărul

ciclurilor în moleculă și lungimea catenelor parafinice variază cu natura țăieiului, cu ponderea moleculară medie și cu modul de rafinare. Uleiurile pensilvanice, considerate de bază parafinică, s-au dovedit a fi și ele constituite din hidrocarburi conținând unul sau mai multe cicluri în moleculă asociate cu lungi catene liniare. Uleiurile rusești, cu un caracter naftenic mai pronunțat, conțin 2—4 cicluri la cari se leagă catene liniare mai puțin desvoltate. Prezența ciclului ca element de bază în constituția uleiurilor minerale este pusă în evidență și prin o serie de lucrări recente. Astfel MÜLLER și NEYMAN PILAT (20), întrebuiuțând toate mijloacele experimentale cunoscute pentru a concentra pe cale fizică la maximum componenta parafinică dintr'un ulei pensilvanic, nu au reușit să obțină decât o fracțiune de 2,5%, corespunzând formulei $C_n H_{2n+0,4}$, formulă care indică încă prezența elementelor ciclice. La concluzii asemănătoare duc și cercetările profesorului DĂNĂILĂ și SAMUEL (21), cari au încercat să îndepărteze, prin toate mijloacele chimice cunoscute, componentele ciclice ale uleiurilor. Cu toată acțiunea energetică a reactivilor chimici întrebuiuțăți, uleiurile rămase în urma acestor tratări conțin încă un important număr de cicluri în moleculă.

Varietatea mare de proprietăți, care o întâlnim la uleiurile minerale de origini și fabricații diferite, se datorează raporturilor cantitative diferite între compoziții ciclici (naftenici și aromatici) și catenele parafinice. Cunoașterea acestor raporturi structurale și deci a compoziției chimice înglesnesc lămurirea a numeroase probleme în legătură cu comportarea în practică a acestor uleiuri.

Faptul, că în literatură sunt puține informații privitoare la constituția chimică a uleiurilor minerale românești, ne-a îndemnat să studiem, din acest punct de vedere, anumite produse provenite din țăieriile noastre, utilizând mijloacele analitice ce ne stau astăzi la dispoziție. În prima parte a acestei lucrări prezentăm rezultatele obținute pentru o serie de uleiuri extrase din țăieri neparafinoase; în partea a doua sunt studiate uleiuri care provin din țăieri parafinoase.

B) ULEIURI OBȚINUTE DIN ȚÎTEIURI NEPARAFINOASE

I. MATERIALUL SUPUS CERCETĂRILOR

Uleiurile examineate în acest studiu au rezultat din trei țîteiuri românești neparafinoase provenite din schelele petrolifere: Țintea, Băicoi și Gura-Ocniței. Aceste țîteiuri prin proprietățile lor, ne dau caracterul general al celor două tipuri principale de țîteiuri neparafinoase întâlnite în câmpurile petrolifere românești. Țîteiul de Țintea ($D_{15}^{\circ} = 0,867$) reprezintă tipul naftenic pe când țîteiurile de Gura Ocniței ($D_{15}^{\circ} = 0,884$) și Băicoi ($D_{15}^{\circ} = 0,859$), corespund tipului aromatic sau în limbajul obișnuit țîteiuri de bază asfaltoasă¹⁾.

Din aceste țîteiuri au fost separate păcurile, îndepărând produsele volatile prin distilație; până la 150°C s'a distilat la presiunea ordinată, apoi sub vid de 23 mm până la temperatura de 165°C . Proprietățile acestor păcuri se găsesc în tabela I.

TABELA I
Proprietățile păcurilor din cari au fost obținute uleiurile

Țîteiul de origină	% păcură din țîtei	Densitatea la 15°	Viscozitatea la 50°C (Engler)	Temp. de congelare
Țintea neparafinos	56,3	0,952	41,2	fluidă la -15°C
G. Ocniței "	54,2	0,965	36,0	fluidă la -15°C
Băicoi "	45,8	0,963	28,8	fluidă la -15°C

Păcurile astfel obținute au fost supuse unei distilații sub vid de 2 mm, separând pentru fiecare păcură cinci fracțiuni successive (A, B, C, D, E) între următoarele limite de temperatură:

Fracțiunea A	până la	400°C
" B	între	$400^{\circ}-450^{\circ}\text{C}$
" C	"	$450^{\circ}-500^{\circ}\text{C}$
" D	"	$500^{\circ}-550^{\circ}\text{C}$
" E	"	$550^{\circ}-575^{\circ}\text{C}$

¹⁾ Caracterizare făcută pe baza proprietăților uleiurilor obținute din păcuri.



TABELA II
Proprietățile fracțiunilor de ulei distilare

Tipul de origine:	Tințea					Gura-Ocnîșei					Bâicoi					
	B	C	D	E	B	C	D	E	B	C	D	E	B	C	D	
Fracțiunea:	400—450°C	450—500°C	500—550°C	550—575°C	400—450°C	450—500°C	500—550°C	550—575°C	400—450°C	450—500°C	500—550°C	550—575°C	500—550°C	550—575°C	500—550°C	550—575°C
Randamente raportate la ținței	6,6	6,1	6,6	2,5	7,5	7,5	8,3	2,9	6,1	5,4	5,8	2,5				
Densitatea la 20°C	0,909	0,926	0,937	—	0,936	0,951	0,962	0,965	0,939	0,951	0,960	0,962				
Viscozitatea Engler la 20°C	7,0	—	—	—	8,7	—	—	—	11,3	—	—	—				
Viscozitatea Engler la 50°C	—	6,1	18,9	36,2	—	8,1	41,1	108,3	—	9,4	38,9	87,6				
Viscozitatea Engler la 100°C	—	—	—	3,1	—	—	—	5,1	—	—	—	—				4,5
Viscozitatea Saybolt la 100°F	110	445	1750	—	138	652	4522	—	175	840	4177	—				
Viscozitatea Saybolt la 210°F	—	53,5	87,3	—	—	55,9	106,0	198,8	—	60,4	105,3	—				
Constanta Densitate-Viscozitate.	0,874	0,877	0,875	—	0,904	0,906	0,901	0,899	0,905	0,904	0,899	—				
Indice de Viscositate	—	42,5	21,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—				



Temperaturile indicate sunt calculate pentru presiunea de 760 mm din temperaturile de distilație în vid (17). Fracțiunile A, reprezentând produse din categoria motorinei, au fost neîglate, rămânând ca material de studiu fracțiunile B, C, D și E ale căror randamente și proprietăți se găsește în tabela II.

Examinând caracteristicile fracțiunilor de uleiuri distilate constatăm următoarele: pentru uleiurile de Tîntea densitatea variază între 0,900—0,940, constanta densitate-viscositate este cuprinsă între 0,873—0,877 iar indicele de viscozitate între 20—45, date care indică uleiuri de bază naftenică. Spre deosebire de aceste fracțiuni, acelea rezultate din țățeuri de Gura Ocniței și Băicoi se dovedesc a fi uleiuri de tip aromatic prin densitate mare variind între 0,926—0,965, constanta densitate-viscozitate cuprinsă între 0,899—0,906, indicile de viscozitate cu valori negative.

Tinând seamă de scopul propus, de a cunoaște compoziția uleiurilor rafinate aşa cum ele sunt întrebuițate în practică, fracțiunile de ulei arătate au fost rafinate. Rafinarea este operația care modifică compoziția chimică a uleiurilor inițiale, modificarea fiind mai mult sau mai puțin înaintată după gradul de eficacitate a agentului întrebuițat la rafinare. Plecând dela același ulei distilat, rafinatele obținute prin metode de rafinare deosebite au compozitii chimice diferite. Tinând seama de acestă observație, am crezut interesant să urmărim compoziția chimică a uleiurilor noastre în funcție de modul de rafinare. În acest scop fiecare fracțiune de ulei a fost rafinată prin trei metode diferite.

O porțiune a fost rafinată cu acid sulfuric (66°B), condițiile de rafinare, neutralizare și spălare fiind cele cunoscute în practica curentă; cantitatea de acid cu care s'a tratat a fost de respectiv 6%, 8%, 10% și 12% pentru fracțiunile B, C, D și E.

O a doua porțiune a fost rafinată cu pământ activ în condițiunile fixate de noi (22) în procedeul de rafinare a păcurilor cu medii adsorbante. Proportia de pământ la ulei a fost de 150%.

Cea de a treia porțiune am încercat să o rafină prin metoda solvenților selectivi. Se știe că în cazul uleiurilor de natură

aromatică, cum sunt majoritatea uleiurilor românești provenite din țări neparafinoase, metodele cunoscute de rafinare cu solventi nu puteau fi aplicate deoarece majoritatea acestor uleiuri, în condițiuni obișnuite de lucru, se disolvă în întregime în solvenții întrebuintați în mod curent. Am reușit să înlăturăm aceste dificultăți întrebuintând ca solvent amestecuri de nitrobenzen și furfurol în condițiuni arătate în partea a doua a acestei publicații.

In urma acestor rafinări am obținut din fracțiunile distilate 32 probe de uleiuri rafinate, care au constituit materialul de plecare pentru studiul analitic a uleiurilor neparafinoase. Randamentele în ulei rafinat raportate la distilatele respective sunt arătate în tabela III. In această privință se observă că randamentele pentru uleiurile rafinate cu solventi se deosebesc foarte mult de cele obținute prin celealte două metode; ele reprezintă numai 25—45% față de distilat, pot fi totuși considerate ca satisfăcătoare pentru scopuri practice.

TABELA III

Randamente în ulei rafinat raportate la distilate

Denumirea uleiului	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ activ	Rafinat cu solvenți
Tîntea B	91,7	85,5	39,8
* C	88,7	85,4	45,8
* D	91,7	82,2	41,4
* E	83,6	1,3	—
Gura-Oeniței B	87,4	81,8	25,4
* C	81,7	75,9	31,1
D	86,7	79,2	35,9
* E	77,6	—	—
Băicoi B	87,0	84,0	28,8
* C	81,6	83,6	39,9
* D	86,5	83,0	42,8
* E	—	80,0	—



2. CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE ULEIURILOR RAFINATE

Pentru cunoașterea proprietăților uleiurilor rafinate au fost determinate în primul loc datele analitice ale analizei obișnuite: densitatea la 20° C , caracteristicile de viscozitate, constanta densitate-viscozitate, indicele de viscozitate, date care dă informații generale asupra proprietăților fizice de importanță practică și care se găsesc trecute în tabela IV. Pentru examinarea compoziției chimice a uleiurilor sunt necesare și au fost determinate și următoarele constante: indicele de refracție, punctul de anilină, greutatea moleculară, de asemenea s'a calculat refracția specifică și s'a dedus pe baza densității, utilizând tabela M. FREUND (23), datele analizei elementare; tabela V conține toate aceste din urmă date.

Indicele de refracție a fost determinat cu refractometrul Pulfrich la temperatura de 20° C pentru linia D a sodiului. Greutatea moleculară a fost determinată prin metoda crioscopică întrebunțând ca solvent benzenul. Punctul de anilină a fost determinat folosind anilină proaspăt distilată și uscată pe sulfat de sodiu anhidru, întrebunțând părți egale de ulei și anilină.

Din datele prezentate în tabelele IV și V, se poate constata în primul rând o asemănare foarte strânsă între proprietățile fracțiunilor corespunzătoare rezultate din țățeuriile de Gura Ocniței și Băicoi. Dacă ne referim la seria rafinată cu acid sulfuric, uleiurile provenite din aceste două țățeuri au: densitatea la 20° cuprinsă între 0,930—0,950, constanta densitate-viscozitate între 0,880—0,900, indicele de viscozitate între (— 140)—(+ 16), indicele de refracție între 1,51956—1,52769, punctul de anilină între 57—85, conținutul în hidrogen între 11,83—12,33. Aceste proprietăți pun în evidență caracterul pronunțat aromatic al uleiurilor. Comparate cu proprietățile uleiurilor nerafinate (fracțiunile distilate), ele arată că modificarea compoziției chimice provocată prin rafinarea cu acid sulfuric nu a schimbat decât într-o măsură mică caracterul chimic al acestor

TABELA IV

Constantele fizice ale uleiurilor rafinate

U l e i u l			Densitatea la 20° C			Visc. Engler la 20° C			Visc. Engler la 50° C			Visc. Engler la 100° C			Visc. Saybolt la 100° F			Visc. Saybolt la 210° F			Constanta Densitate-Viscozit. (Hill-Coats)			Indice de viscozitate Dean-Davis.			
Tîteiul de origină	Fracțiunea	Intervalul temp. de separare (760 mm.)	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ activ	Rafinat cu solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ activ	Rafinat cu solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ activ	Rafinat cu solvenți																
Tipi neparafinos de Tîntea	B	400—450° C	0,9039	0,8983	0,8693	7,0	6,3	5,9	—	—	—	—	—	—	100	96	95	—	—	—	0,8694	0,8635	0,8291	—	—	—	
	C	450—500° C.	0,9186	0,9147	0,8891	—	—	—	5,6	5,1	4,2	—	—	—	375	342	261	50,2	50,5	48,9	0,8691	0,8652	0,8362	32,0	55,1	83,4	
	D	500—550° C	0,9282	0,9231	0,8986	—	—	—	14,0	14,3	9,8	—	—	—	1095	1133	705	73,0	74,9	68,4	0,8682	0,8604	0,8327	33,0	37,7	76,0	
	E	550—575° C	0,9313	0,9259	—	—	—	—	27,2	25,1	—	2,9	2,8	—	2274	2127	—	106,3	103,3	—	0,8650	0,8580	—	43,0	45,0	—	
Tipi neparafinos de Gura-Ocnei	B	400—450° C	0,9285	0,9237	0,8815	7,5	6,9	6,5	—	—	—	—	—	—	104	100	99	—	—	—	0,8990	0,8938	0,8419	—	—	—	
	C	450—500° C	0,9421	0,9345	0,9005	—	—	—	6,7	6,1	5,3	—	—	—	490	447	350	53,1	51,9	51,9	0,8940	0,8895	0,8462	17,5	20,0	68,2	
	D	500—550° C	0,9505	0,9451	0,9153	—	—	—	36,1	25,7	16,8	—	—	—	3866	2361	1349	94,4	94,6	81,6	0,8848	0,8832	0,8472	-119,0	-10,5	40,0	
	E	550—575° C	0,9510	—	—	—	—	—	56,7	—	3,7	—	—	—	5547	—	—	152,8	—	—	0,8810	—	—	16,4	—	—	
Tipi neparafinos de Băicoi	B	400—450° C	0,9316	0,9291	0,8859	11,2	10,6	9,2	—	—	—	—	—	—	141	133	128	—	—	—	0,8987	0,8963	0,8436	—	—	—	
	C	450—500° C	0,9429	0,9405	0,9065	—	—	—	7,9	7,6	6,4	—	—	—	605	569	433	56,4	55,0	54,1	0,8963	0,8936	0,8485	14,8	11,0	54,7	
	D	500—550° C	0,9471	0,9469	0,9163	—	—	—	—	33,7	25,7	17,3	—	—	—	3442	2370	1388	87,7	90,4	81,6	0,8900	0,8885	0,8510	-136,0	-20,0	35,5
	E	550—575° C	—	0,9480	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

TABELA V

Caracteristice fizico-chimice folosite la stabilirea compoziției chimice a uleiurilor rafinate

U le i u l			Indice de refracție (ND 20)			Refracția specifică $\frac{(N^2 - 1)}{(N^2 + 2) d}$			Punct de anilină (Grade Celsius)			Greutate moleculară medie			Conținut în hidrogen %			Conținut în carbon %		
Origina	Fracțiunea	Intervalul temp. de separare (760 mm.)	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ activ	Rafinat cu solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ activ	Rafinat cu solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ activ	Rafinat cu solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ activ	Rafinat cu solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ activ	Rafinat cu solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ activ	Rafinat cu solvenți
Tipii neparafinos de Tintea	B	400—450° C	1,50251	1,49845	1,47821	0,3268	0,3265	0,3257	71	73	91	295	285	325	12,84	12,97	13,58	87,16	87,03	86,42
	C	450—500° C	1,50979	1,50618	1,48790	0,3255	0,3249	0,3240	79	81	96	375	356	385	12,52	12,60	13,17	87,48	87,40	86,83
	D	500—550° C	1,51298	1,51049	1,49296	0,3238	0,3242	0,3234	86	89	100	437	426	452	12,33	12,44	12,95	87,67	87,56	87,05
	E	550—575° C	1,51537	1,51339	—	0,3240	0,3248	—	91	94	—	494	475	—	12,27	12,38	—	87,73	87,62	—
Tipii neparafinos de G.-Ocniei	B	400—450° C	1,51956	1,51420	1,48278	0,3272	0,3260	0,3239	57	59	87	273	275	315	12,33	12,42	13,33	87,67	87,58	86,67
	C	450—500° C	1,52466	1,51968	1,49315	0,3250	0,3251	0,3228	67	71	92	364	345	385	12,03	12,20	12,93	87,97	87,80	87,07
	D	500—550° C	1,52606	1,52466	1,50069	0,3230	0,3240	0,3217	80	80	94	451	425	450	11,85	11,96	12,60	88,15	88,04	87,40
	E	550—575° C	1,52769	—	—	0,3236	—	—	85	—	—	493	—	—	11,83	12,11	—	88,17	87,89	—
Tipii neparafinos de Băicoi	B	400—450° C	1,52045	1,51841	1,48558	0,3266	0,3264	0,3239	60	62	86	264	283	328	12,25	12,31	13,23	87,75	87,69	86,77
	C	450—500° C	1,52423	1,52334	1,49599	0,3247	0,3250	0,3222	70	71	91	336	346	379	12,01	12,07	12,80	87,99	87,93	87,20
	D	500—550° C	1,52680	1,52640	1,50209	0,3245	0,3245	0,3221	81	81	96	410	416	431	11,92	11,92	12,58	88,08	88,08	87,42
	E	550—575° C	—	1,52786	—	—	0,3246	—	—	—	—	—	—	—	—	11,87	—	—	88,13	—

produse. Mai departe, dacă examinăm seria acelorași fracțiuni de uleiuri rafinate cu pământ activ, constatăm că acțiunea acestuia de îndepărțare a componentelor aromatică este ceva mai pronunțată, totuși deosebirile față de prima serie sunt neînsemnante, caracterul aromatic al uleiurilor se păstrează.

Deosebiri importante observăm atunci când comparăm serile amintite mai sus cu seria uleiurilor provenită din aceleasi fracțiuni, rafinate prin metoda solvenților selectivi. Acestea din urmă sunt caracterizate prin: densitatea la 20° : 0,881—0,916, constanta densitate viscozitate: 0,842—0,851, indicele de viscozitate: 35,5—68,2, indicele de refracție: 1,48278—1,50209, punct de anilină: 86—96, conținut în hidrogen: 12,58—13,33%. Prin aceste caracteristice uleiurile aparțin după KADMER (11) tipului naftenic. Se vede deci că rafinarea prin solvenți a adus o schimbare profundă în compoziția chimică a uleiurilor, ele trec prin acest mod de rafinare dela tipul aromatic la tipul naftenic, ca urmare a îndepărțării în mai mare măsură a componentelor aromatici.

Fracțiunile obținute din țăciul de Tinteau au o compoziție chimică diferită de aceea întâlnită pentru cele de Gura Ocniței și Băicoi. Caracterul naftenic se manifestă chiar pentru seria rafinată cu acid prin următoarele proprietăți: densitatea la 20° C sub 0,930, indicele de viscozitate mai mare ca 30, indicele de refracție inferior valorii 1,51537, conținut în hidrogen între 12,30—12,84, etc. Uleiurile rafinate cu pământ activ, reprezentând un stadiu mai înaintat de rafinare, au totuși constantele fizico-chimice apropiate de acele rafinate cu acid. Rafinarea cu solvenți aduce și în acest caz o schimbare importantă a compoziției chimice. Proprietățile rafinatelor se apropie de acelea cunoscute pentru uleiurile de bază parafinică; într'adevăr am obținut: densitatea la 20° C mai mică ca 0,900, constanta densitate-viscozitate cu valori între 0,829 și 0,836, indicele de viscozitate între 76—83, indicele de refracție inferior valorii 1,49296, conținutul în hidrogen peste 12,95.

3. COMPOZIȚIA ELEMENTARĂ MEDIE A ULEIURILOR RAFINATE

Cunoscând greutatea moleculară medie și datele analizei elementare am dedus formulele brute și prin aceasta compoziția elementară a uleiurilor examineate; datele respective se găsesc în tabela VI. Amintim că uleiurile sunt amestecuri de componente diferenți ca mărime și structură moleculară și deci toate datele ce se obțin experimental sunt valori medii; în acest înțeles trebuesc considerate și formulele brute din tabela VI. Din datele analizei elementare s'a calculat și valorile raportului H/C și formulele generale de serie, acestea din urmă indicându-ne deficiența în hidrogen față de seria hidrocarburilor saturate parafinice ($C_n H_{2n+2}$). Această deficiență se datorește prezenții ciclurilor naftenice și aromatice în molecula hidrocarburilor și este deci o indicație a gradului de cicлизare și a conținutului în nuclee aromatice. (Vezi tabela VI).

Din examinarea formulelor brute prezentate, constatăm că numărul atomilor de carbon în moleculă variază la diferențele fracțiuni de uleiuri între următoarele limite: fracțiunile B (400—450°C): 19—24; fracțiunile C (450—500°C): 24—28; fracțiunile D (500—550°C): 30—33; fracțiunile E (550—575°C): 33—36. Între seriile rafinate cu acid sulfuric și pământ activ nu sunt deosebiri, fracțiunile corespunzătoare conțin cam același număr de atomi de carbon. În seria rafinată cu solventi observăm o creștere a numărului de atomi de carbon față de acel al fracțiunilor respective din seriile precedente. Aceasta arată că prin procesul de rafinare cu solventi se elimină într'o măsură mai mare hidrocarburile de greutate moleculară mică.

Atât raportul H/C cât și formulele de serie arată că gradul de nesaturare în hidrogen crește cu greutatea moleculară medie a fracțiunii și descrește cu gradul de rafinare: fracțiunile usoare sunt mai bogate în hidrogen ca cele grele; de asemenea uleiurile rafinate cu solventi au un conținut în hidrogen mai mare decât uleiurile respective din celelalte două serii.

Dacă le comparăm cu uleiuri provenite din alte câmpuri petrolifere, din punct de vedere al mărimii moleculare și al

TABELA VI

Formulele brute, formulele de serie și raportul H/C ale uleiurilor rafinate

Uleiul		Rafinate cu acid sulfuric		Rafinate cu pământ activ		Rafinate cu solventi	
Intervalul temp. de Separare (760 mm.)	Formula brută	Formula de Serie	H C	Formula brută	Formula de Serie	H C	Formula brută
B 400—450° C	C _{21,4} H _{37,8}	C _n H _{2n-5,0}	1,765	C _{20,7} H _{37,6}	C _n H _{2n-4,3}	1,792	C _{23,6} H _{44,6}
C 450—500° C	C _{27,3} H _{46,7}	C _n H _{2n-7,9}	1,720	C _{25,9} H _{44,9}	C _n H _{2n-6,9}	1,734	C _{27,9} H _{50,8}
D 500—550° C	C _{31,0} H _{53,9}	C _n H _{2n-9,9}	1,690	C _{31,1} H _{53,1}	C _n H _{2n-9,1}	1,707	C _{32,8} H _{58,7}
E 550—575° C	C _{36,1} H _{66,6}	C _n H _{2n-11,6}	1,680	C _{34,7} H _{59,8}	C _n H _{2n-10,5}	1,697	C _n H _{2n-6,9}
Originea raciuniea							
B 400—450° C	C _{19,4} H _{32,6}	C _n H _{2n-6,2}	1,690	C _{20,1} H _{34,2}	C _n H _{2n-6,0}	1,703	C _{22,7} H _{42,0}
C 450—500° C	C _{26,7} H _{43,8}	C _n H _{2n-9,6}	1,642	C _{25,2} H _{42,0}	C _n H _{2n-8,4}	1,669	C _{27,9} H _{49,8}
D 500—550° C	C _{33,1} H _{53,5}	C _n H _{2n-12,7}	1,615	C _{31,2} H _{50,9}	C _n H _{2n-11,5}	1,632	C _{32,8} H _{56,9}
E 550—575° C	C _{36,2} H _{58,4}	C _n H _{2n-14,0}	1,612	—	—	—	C _n H _{2n-8,7}
Titrile de G.-Ominie de separație							
B 400—450° C	C _{19,3} H _{32,3}	C _n H _{2n-6,3}	1,676	C _{20,7} H _{34,9}	C _n H _{2n-6,5}	1,686	C _{23,7} H _{43,4}
C 450—500° C	C _{24,6} H _{40,3}	C _n H _{2n-8,9}	1,639	C _{25,4} H _{41,9}	C _n H _{2n-8,9}	1,649	C _{27,5} H _{48,5}
D 500—550° C	C _{39,1} H _{48,9}	C _n H _{2n-11,3}	1,625	C _{30,5} H _{49,6}	C _n H _{2n-11,4}	1,625	C _{31,4} H _{54,4}
E 550—575° C	—	—	—	C _{33,4} H _{54,2}	C _n H _{2n-12,6}	1,622	—
Titrile de Bazici de separație							
B 400—450° C	C _{19,3} H _{32,3}	C _n H _{2n-6,3}	1,676	C _{20,7} H _{34,9}	C _n H _{2n-6,5}	1,686	C _{23,7} H _{43,4}
C 450—500° C	C _{24,6} H _{40,3}	C _n H _{2n-8,9}	1,639	C _{25,4} H _{41,9}	C _n H _{2n-8,9}	1,649	C _{27,5} H _{48,5}
D 500—550° C	C _{39,1} H _{48,9}	C _n H _{2n-11,3}	1,625	C _{30,5} H _{49,6}	C _n H _{2n-11,4}	1,625	C _{31,4} H _{54,4}
E 550—575° C	—	—	—	—	—	—	—



numărului de atomi de carbon în moleculă, constatăm că uleiurile românești se aseamănă cu anumite uleiuri rusești studiate de SACHANEN și WIRABIANZ (5). Acești autori au studiat compoziția elementară pentru hidrocarburile aromatice — separate sub formă de extract în bioxid de sulf — din fracțiunile superioare a unor țării de Grossny, stabilind pentru fracțiunile: 400—450° C, 450—500° C și 500—550° C formulele respective: $C_{18}H_{22}$, $C_{20}H_{26}$, $C_{26}H_{32}$. De asemenea pentru componente naftenice a unor fracțiuni separate între aceleași limite de temperatură a stabilit pentru un țări de Kaluga formulele: $C_{22}H_{42}$, $C_{26}H_{48}$, $C_{31}H_{56}$ și pentru un țări de Grossny formulele: $C_{21}H_{40}$, $C_{24}H_{46}$, $C_{29}H_{54}$.

Uleiurile românești studiate prezintă însă deosebiri importante, față de uleiurile americane de tip pensilvanic; acestea au moleculele mult mai mari și sunt mai bogate în hidrogen. MABERY (1) a stabilit pentru anumite produse pensilvanice formule ca $C_{63}H_{118}$, $C_{62}H_{116}$, $C_{45}H_{82}$, etc.

4. CICLO-ANALIZA ULEIURIILOR RAFINATE

Pentru cunoașterea constituției chimice a fracțiunilor superioare din petrol, în afară de compoziția elementară, interesează în cel mai mare grad structura moleculară a hidrocarburilor din care sunt constituite aceste fracțiuni, structură care după cum știm determină proprietățile practice ale uleiurilor. Pentru a examina din acest punct de vedere uleiurile obținute de noi, am recurs la metoda cunoscută în literatură sub denumirea de «ciclo-analiză», datorită cercetătorilor: VLUGTER, WATERMAN și VAN WESTEN (12). Deoarece această metodă este relativ de dată recentă și reprezintă un punct de vedere nou în acest domeniu, am socotit util să dăm câteva precizări asupra ei.

Până în ultimul timp s'a urmărit a se stabili compoziția uleiurilor, exprimând-o în clase de hidrocarburi: parafine, nesaturate, naftene și aromate, aşa cum au procedat SACHANEN, N. DĂNĂILĂ cu colaboratorii săi și alții cercetători. Separarea netă în clase de hidrocarburi a acestor amestecuri complexe



TABLEA VII
Constantele fizico-chimice ale uleiurilor complecți hidrogenate deduse din constantele uleiurilor rafinate

U l e i u l	Refractia specifică				Punctul de anilină				Conținutul în hidrogen %				Conținutul în carbon %			
	Intervalul temp. de separare (760 mm.)	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu acid sulfuric			
		Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ solvenți	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu acid sulfuric			
Origne	B	400—450° C	0,3237	0,3237	0,3237	90	88	97	13,74	13,74	13,74	13,74	13,74	86,26	86,26	86,26
Fracțiunea	C	450—500° C	0,3220	0,3222	0,3230	100	97	103	13,54	13,56	13,66	13,66	13,66	86,44	86,34	86,34
Tipul I	D	500—550° C	0,3205	0,3215	0,3218	105	105	108	13,37	13,50	13,51	13,51	13,51	86,63	86,50	86,49
Tipul II	E	550—575° C	0,3206	0,3206	—	110	110	—	13,39	13,54	—	—	86,61	86,46	—	—
Tipul III	B	400—450° C	0,3227	0,3222	0,3230	84	84	93	13,62	13,56	13,66	13,66	13,66	86,38	86,44	86,34
Tipul IV	C	450—500° C	0,3203	0,3210	0,3217	96	94	100	13,35	13,43	13,50	13,50	13,50	86,65	86,57	86,50
Tipul V	D	500—550° C	0,3188	0,3202	0,3197	104	103	105	13,18	13,34	13,34	13,34	13,34	86,82	86,66	86,71
Tipul VI	E	550—575° C	0,3193	—	—	108	—	—	13,24	13,60	—	—	86,76	86,40	—	—
Tipul VII	B	400—450° C	0,3232	0,3225	0,3225	82	86	94	13,68	13,40	13,60	13,60	13,60	86,32	86,60	86,40
Tipul VIII	C	450—500° C	0,3207	0,3207	0,3207	92	94	98	13,40	13,41	13,40	13,40	13,40	86,60	86,59	86,60
Tipul IX	D	500—550° C	0,3208	0,3208	0,3206	103	103	104	13,41	13,32	13,39	13,39	13,39	86,59	86,69	86,61
Tipul X	E	550—575° C	—	0,3200	—	106	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—



este însă o problemă care ridică dificultăți cu atât mai mari cu cât înaintăm în seria fracțiunilor superioare. Acestea sunt compuse din hidrocarburi mixte, care au comportări diferite, față de reactivii chimici, de aceleia ale hidrocarburilor simple. Considerațiuni de acest ordin au condus pe VLUGTER, WATERMAN și VAN WESTEN să imagineze o metodă bazată pe o concepție nouă atât din punct de vedere analitic cât și din acel al modului de exprimare al compoziției chimice. Autorii arată că în uleiurile minerale nu există hidrocarburi simple care să aparțină numai la una din clasele de hidrocarburi. Componentele acestor uleiuri sunt agregate moleculare complexe care conțin în cuprinsul aceleiași molecule cicluri naftenice asociate cu cicluri aromatice sau hidro-aromatice și cu catene liniare deschise (parafinice). Pentru a ilustra acest mod de a vedea, se citează cazul combinațiunii ethyltetrahidronaftalina cu formula de constituție $C_6H_4 - C_4H_7 - C_9H_{16}$, una din cele mai simple din acest gen, care conține în aceeași moleculă un nucleu aromatic asociat cu un nucleu naftenic și cu o catenă liniară deschisă.

In fracțiunile de ulei o singură moleculă poate conține două până la cinci cicluri, unele din ele fiind aromatice, altele naftenice, asociate cu lungi catene liniare. Prin aplicarea metodelor de analiză care se bazează fie pe reacțiunea unui agent chimic, ca acidul sulfuric, fie pe acțiunea selectivă a unui solvent, asemenea hidrocarburi mixte sunt considerate ca aromate pure sau ca naftene pure după cum sunt eliminate sau nu de reactivul întrebuințat pentru separare. În realitate însă ele au un caracter constituțional mixt, conținând în același timp elemente structurale aromatice, naftenice și parafinice. Din aceste motive autorii metodei au considerat că este mai aproape de realitate exprimarea compoziției chimice a uleiurilor minerale în procente în greutate de: cicluri aromate, cicluri naftenice și parafine plus catene parafinice, decât a se da compoziția procentuală în clase de hidrocarburi. Acest mod de exprimare permite a se cunoaște raportul ponderal între componența parafinică și elementele ciclice, raport de care depind în mare măsură proprietățile de ordin practic ale unui ulei.



TABELA VIII

Formulele brute, formulele de serie și raportul H/C ale uleiurilor complet hidrogenate

U l e i u I		Rafinate cu acid sulfuric		Rafinate cu pământ activ		Rafinate cu solventi selectivi			
Interval temp. dc Separare (760 mm.)	Formula brută	Formula de Serie	H C	Formula brută	Formula de Serie	H C	Formula brută	Formula de Serie	H C
B 400—450° C	C _{21,2} H _{40,5}	C _n H _{2n-1,9}	1,911	C _{20,5} H _{39,2}	C _n H _{2n-1,8}	1,911	C _{23,4} H _{44,7}	C _n H _{2n-2,1}	1,911
C 450—500° C	C _{27,0} H _{50,7}	C _n H _{2n-3,3}	1,879	C _{25,6} H _{48,2}	C _n H _{2n-3,0}	1,883	C _{27,7} H _{52,6}	C _n H _{2n-2,8}	1,899
D 500—550° C	C _{31,6} H _{58,5}	C _n H _{2n-4,7}	1,852	C _{30,7} H _{57,5}	C _n H _{2n-3,9}	1,873	C _{32,6} H _{61,1}	C _n H _{2n-4,1}	1,875
E 550—575° C	C _{35,9} H _{66,5}	C _n H _{2n-5,3}	1,851	C _{34,2} H _{64,3}	C _n H _{2n-4,1}	1,879	—	—	—
Oligogenea		Triginea		Triginea de fărinate		Triginea de fărinate neparfinoz		Triginea de G-O conifere	
B 400—450° C	C _{19,7} H _{37,3}	C _n H _{2n-2,1}	1,894	C _{19,8} H _{37,3}	C _n H _{2n-2,3}	1,883	C _{22,7} H _{43,1}	C _n H _{2n-2,3}	1,899
C 450—500° C	C _{26,3} H _{48,6}	C _n H _{2n-4,0}	1,849	C _{24,9} H _{46,4}	C _n H _{2n-3,4}	1,862	C _{27,7} H _{51,9}	C _n H _{2n-3,5}	1,873
D 500—550° C	C _{32,6} H _{59,4}	C _n H _{2n-5,8}	1,822	C _{30,7} H _{56,7}	C _n H _{2n-4,7}	1,847	C _{32,5} H _{59,8}	C _n H _{2n-5,2}	1,839
E 550—575° C	C _{35,6} H _{65,2}	C _n H _{2n-6,0}	1,831	—	—	—	—	—	—
Tipei de Bacioc		Tipei de Bacioc		Tipei de Bacioc neparfinoz		Tipei de Bacioc neparfinoz		Tipei de Bacioc neparfinoz	
B 400—450° C	C _{19,0} H _{36,1}	C _n H _{2n-1,9}	1,902	C _{20,4} H _{38,5}	C _n H _{2n-2,3}	1,889	C _{23,6} H _{44,6}	C _n H _{2n-2,6}	1,889
C 450—500° C	C _{24,2} H _{44,9}	C _n H _{2n-3,5}	1,857	C _{25,0} H _{46,4}	C _n H _{2n-3,6}	1,857	C _{27,4} H _{50,6}	C _n H _{2n-3,9}	1,857
D 500—550° C	C _{29,6} H _{55,0}	C _n H _{2n-4,2}	1,858	C _{30,0} H _{55,7}	C _n H _{2n-4,3}	1,858	C _{31,1} H _{57,6}	C _n H _{2n-4,6}	1,851
E 550—575° C	—	—	—	C _{32,9} H _{60,7}	C _n H _{2n-5,1}	1,844	—	—	—



Ciclo-analiza se bazează pe relațiile ce există între anumite constante fizice și compoziția chimică a uleiurilor. Analiza se efectuează fără a fi nevoie de vreo separare pe cale chimică sau fizică a grupurilor de hidrocarburi. În aplicarea metodei se disting două cazuri: 1) uleiul conține cicluri aromatice, cicluri naftenice și parafine plus catene parafinice; 2) uleiul conține numai cicluri naftenice și parafine plus catene parafinice, fiind lipsit inițial de aromate sau adus în această situație, ca urmare a unei hidrogenări complete a nucleelor aromatice. În primul caz se determină conținutul în cicluri aromate ținând seama de schimbarea constantelor fizice prin hidrogenarea completă a uleiului. În tehnica metodei s'a dat preferință ridicării punctului de anilină ca rezultat al trecerii ciclurilor aromatice în cicluri naftenice. După hidrogenarea completă uleiul conține numai cicluri naftenice și catene parafinice, ne găsim deci în condițiunile cazului 2. Pentru cazul 2 conținutul în nuclee naftenice se determină utilizând relațiunea dintre refracția specifică și compoziția chimică. Prin cercetări experimentale autorii au stabilit că refracția specifică a hidrocarburilor saturate parafinice și naftenice are un caracter aditiv, ea poate fi calculată din refracțiile atomice sau poate fi dedusă din datele experimentale: indicele de refracție și densitate. Ținând seama de acest caracter aditiv și făcând ipoteza că în fracțiunile de ulei ciclul naftenic ar fi hexametilic, autorii au întocmit o diagramă conținând curbele de variație a refracției specifice în funcție de greutatea moleculară. Fiecare curbă reprezintă o clasă de hidrocarburi saturate (parafine și naftene hexametilenice cu număr variabil de cicluri). Cunoscând greutatea moleculară și refracția specifică a uleiului complet hidrogenat, se determină procentele în greutate de nuclee naftenice, interpolând între curba parafinelor (0% naftene) și curba polinaftenelor lipsite de catene deschise (100% naftene). Cifra obținută reprezintă totalul naftenelor, cele existente inițial în ulei plus cele rezultate prin hidrogenare. Dacă scădem din această cifră procentul de cicluri aromate rezultă conținutul inițial în naftene. Diferența până la 100 față de suma: cicluri aromate + cicluri naftenice

TABELA IX

Rezultatele ciclo-analizei uleiurilor rafinate

U l e i u l	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu pământ activ				Rafinat cu solventi			
		Nr. ciclurilor în moleculă	% cicluri naftenice	% catene parafinice	Nr. ciclurilor în moleculă	% cicluri naftenice	% catene parafinice	Nr. ciclurilor în moleculă	% cicluri naftenice
Intervalul * temp. de separare (760 mm.)									
Fracțiunea Orligina									
B 400—450° C	2,0	16,3	25,7	58,0	2,0	13,0	30,0	2,2	4,7
C 450—500° C	2,8	17,7	26,0	56,3	2,7	13,9	39,0	2,7	5,8
D 500—550° C	3,6	16,0	30,8	53,2	3,1	13,9	29,7	3,1	7,1
E 550—575° C	3,8	16,3	29,0	54,7	3,3	13,9	26,8	59,3	—
•									
Tufei neparafinos de G.-O. cincii									
B 400—450° C	2,2	23,3	24,5	52,2	2,3	21,0	28,8	2,3	4,8
C 450—500° C	3,1	24,5	27,0	48,5	3,0	19,9	28,9	3,2	7,1
D 500—550° C	4,1	20,4	32,6	47,0	3,6	19,7	29,0	51,3	9,5
E 550—575° C	4,2	19,8	30,4	49,8	—	—	—	—	—
•									
Tufei neparafinos de Băicoi									
B 400—450° C	2,1	19,4	27,8	52,8	2,2	20,2	27,7	52,1	2,4
C 450—500° C	2,8	19,0	32,2	48,8	2,9	19,7	30,3	50,0	3,2
D 500—550° C	3,3	18,4	28,4	53,2	3,2	18,8	28,0	53,2	3,5
E 550—575° C	—	—	—	—	3,8	18,8	29,5	51,7	—



ne dă procentul de parafine și catene parafinice. Tot din diagrama amintită se poate stabili numărul ciclurilor în moleculă.

Pe baza bogatului material experimental studiat, autorii au construit o a doua diagramă care permite să se deduc constantele uleiului complet hidrogenat din acele ale uleiului inițial, fapt care ne dispensează de a efectua hidrogenarea și aduce deci o foarte mare simplificare în execuția metodei. Pentru efectuarea analizei sunt necesare următoarele date analitice: greutatea specifică, indicele de refracție, greutatea moleculară medie și punctul de anilină.

Aplicând această metodă la analiza uleiurilor studiate de noi, am plecat dela datele analitice ale uleiurilor rafinate (tabela V) și folosind diagramele amintite am dedus constantele fizico-chimice, formulele brute și formulele de serie pentru uleiurile ce ar rezulta prin hidrogenare completă a celor inițiale. Aceste date se găsesc în tabelele VII și VIII. Cu ajutorul lor am stabilit, după indicațiile metodei, numărul ciclurilor în moleculă și compoziția chimică a uleiurilor exprimată în procente pondereale de: cicluri aromatice, cicluri naftenice și parafine plus catene parafinice; în tabela IX sunt prezentate aceste rezultate care vor fi examinate mai jos.

a) *Numărul mediu al ciclurilor în moleculă*. Toate fracțiunile B ($400\text{--}450^\circ\text{C}$) sunt biciclice conținând 2—2,4 cicluri în moleculă; în fracțiunile C ($400\text{--}500^\circ\text{C}$) predomină triciclul, valorile cele mai mici le întâlnim pentru uleiurile de Țințea (2,7), cele mai mari pentru cele de Gura-Ocniței (3,1); fracțiunile D ($500\text{--}550^\circ\text{C}$) și E ($550\text{--}575^\circ\text{C}$) conțin între 3 și 4,2 cicluri în moleculă.

Aceste rezultate arată că uleiurile examineate se deosebesc mult de reputatele uleiuri pensilvanice, cari conțin un număr mai mic de cicluri în moleculă. Pentru comparație menționăm că un ulei de această origină, citat de autorii metodei, cu greutatea moleculară 515, corespunzând formulei brute $\text{C}_{37,1}\text{H}_{69,2}$, conține două cicluri în moleculă; pe când uleiul

românesc de Gura-Ocniței, fracțiunea E rafinată cu acid sulfuric, care are aproximativ aceeași mărime moleculară, cu formula brute $C_{36,2}H_{58,4}$, conține 4,2 cicluri în moleculă.

b) *Conținutul în cicluri aromaticice.* Dacă examinăm fracțiunile de uleiuri studiate, din punct de vedere al conținutului în cicluri aromaticice (vezi tabela IX), constatăm că el depinde de natura țățeiului de origină, de modul de rafinare și de intervalul temperaturilor între care au fost separate aceste fracțiuni.

In privința influențelor datorite naturii țățeiului, se observă că uleiurile de Țintea se deosebesc de cele de Gura-Ocniței și Băicoi printr'un conținut simțitor mai mic de cicluri aromaticice. Deosebirile sunt mai accentuate pentru seriile rafinate cu acid și pământ activ și devin neînsemnate în seria rafinată cu solvenți. Uleiurile de Gura-Ocniței și Băicoi sunt înrudite din punct de vedere al conținutului în cicluri aromaticice, totuși se poate observa un caracter aromatic mai pronunțat pentru cele de Gura-Ocniței.

Modul de rafinare aduce influențele cele mai importante asupra conținutului în cicluri aromaticice. Uleiurile rafinate cu acid sulfuric conțin cel mai mare procent, el variază între 16% și 24,5%. Pentru uleiurile rafinate cu pământ activ găsim în general valori ceva mai mici ca pentru seria rafinată cu acid, deosebirile fiind mai pronunțate pentru uleiurile de Țintea. Seria de uleiuri rafinate cu solvenți se deosebește fundamental de primele două prin conținutul mult scăzut de cicluri aromaticice față de cel întâlnit pentru rafinatele cu acid sau pământ activ. Valorile obținute pentru seria rafinată cu solvenți sunt cuprinse între 4,7% și 9,5%, ele sunt de același ordin de mărime ca acel cunoscut pentru uleiurile pensilvanice. Se vede deci că rafinarea prin metoda solvenților selectivi aduce o modificare profundă în compoziția chimică a uleiurilor, prin îndepărțarea unei bune părți a componenților care conțin cicluri aromaticice.

Intervalul temperaturilor de separare a fracțiunilor influențează în măsură neînsemnată conținutul în cicluri aromaticice:

toate fracțiunile același țărei, rafinate prin același mijloc, au valori apropiate.

c) *Conținutul în cicluri naftenice.* În această privință fracțiunile respective ale celor trei țării se asemănă. De asemenea nu sunt deosebiri importante între fracțiunile același țărei, totuși se observă o tendință de creștere a valorilor în raport cu ridicarea temperaturilor de fierbere. Conținutul în cicluri naftenice variază într-o măsură mai mare cu modul de rafinare, el crește în general atunci când trecem dela rafinarea cu acid sulfuric la rafinarea cu pământ activ, atingând valorile cele mai mari în cazul rafinării cu solventi. Pentru seria acid valorile sunt cuprinse între 24,5% și 32,6%, pentru rafinatele cu pământ activ între 26,8% și 30,3%, iar pentru uleiurile rafinate cu solventi între 34,5% și 42,4%. Aceste rezultate arată că ciclul naftenic intră cu proporții mari în compoziția uleiurilor de natură neparafinoasă. Pentru comparație, menționăm că uleiurile pensilvane sunt caracterizate printr'un procent mult mai mic de cicluri naftenice, variind între 15% și 20%.

d) *Conținutul în parafine și catene parafinice.* Componenta parafinică intervine în compoziția acestor uleiuri cu 47,0—60,5%, cifrele cele mai mari le întâlnim la uleiurile de Țințea: 54,7—60,5%. Uleiurile de Gura-Ocniței și Băicoi sunt mai sărace în catene parafinice, conținând 47—57%. În general, pentru același țărei, cifrele sunt în descreștere cu ridicarea punctului de fierbere al fracțiunii, fapt care se explică prin aceea că cicлизarea progresează în fracțiunile grele. Modul de rafinare influențează în sensul unei concentrări în catene parafinice cu creșterea eficacității agentului rafinant. Valorile cele mai mari corespund la uleiurile rafinate cu solventi, totuși și acestea se deosebesc mult de cele cunoscute pentru uleiurile pensilvane, cari conțin 70—80% catene parafinice. Din punct de vedere practic, cu cât conținutul în catene parafinice este mai mare, cu atât uleiurile sunt calitativ mai bune.



5. DISTRIBUIREA ATOMILOR DE CARBON INTRE CICLUL AROMATIC, CICLUL NAFTENIC ȘI CATENELE PARAFINICE

Pe baza rezultatelor analizei elementare și a «ciclo-analizei» am încercat să stabilim repartizarea aproximativă a atomilor de carbon între ciclul aromatic, ciclul naftenic și catenele parafinice în formulele brute corespunzătoare uleurilor rafinate. (Vezi tabela VI). Dat fiind că aceste formule brute nu corespund unor indivizi chimici, ci exprimă compoziția medie a unui amestec de hidrocarburi și ținând seamă de ipotezele și aproximățiile inerente «ciclo-analizei», încercarea, de a stabili distribuirea atomilor de carbon între elementele structurale ale hidrocarburilor, nu poate da decât o indicație aproximativă în această direcție. Cifrele stabilite și arătate în tabela X, pentru care facem rezervele arătate mai sus, le considerăm totuși utile ca elemente de comparație.

Pentru stabilirea valorii medii a numărului atomilor de carbon în catenele parafinice am admis, pentru simplificare, cazul când toți atomii de carbon parafinici s-ar găsi într'o singură catenă¹⁾, legată sub forma unui radical aciclic ($-C_pH_{2p} + 1$), în care p reprezintă acest număr total de atomi de carbon parafinici. Dacă M este greutatea moleculară medie și P procentul de catene parafinice dat de «ciclo-analiză», componenta parafinică în această moleculă medie este exprimată de fracția:

$$\frac{M \cdot P}{100}$$

¹⁾ Aproximația introdusă prin această ipoteză este neglijabilă. Într-adevăr dacă se calculează numărul atomilor de carbon legați în catene parafinice, pentru o moleculă medie, după formula generală:

$$p = \frac{1}{14} \left(\frac{M \cdot P}{100} - a \right)$$

în care a reprezintă numărul catenelor parafinice, în ipotezele: $a = 1$ (o singură catenă) și $a = 6$ (șase catene), se obțin valori ca: 14,0 față de 13,5, 16,5 față de 16,2, 18,7 față de 18,4 etc. Aceste date ne arată ordinul de mărime al aproximăției făcute.



Deoarece această fracție este tocmai greutatea radicalului — $Cp H_2 p + 1$, avem:

$$\frac{M \cdot P}{100} = Cp H_2 p + 1 = 14p + 1$$

de unde:

$$p = \frac{1}{14} \left(\frac{M \cdot P}{100} - 1 \right)$$

Cifrele pentru numărul de atomi de carbon din catenele parafinice, trecute în tabela X, au fost calculate pe baza acestei formule.

Valoarea medie a numărului de atomi de carbon în ciclul aromatic a fost stabilită pe baza diferențelor dintre numărul atomilor de hidrogen din formula de serie a uleiului rafinat complet hidrogenat (tabela VIII) și numărul atomilor de hidrogen din formula de serie a uleiului rafinat nehidrogenat (tabela VI). Se știe că prin hidrogenarea completă fiecare atom de carbon din ciclul aromatic adăionează un atom de hidrogen, prin urmare numărul atomilor de hidrogen adăionați prin hidrogenare reprezintă direct numărul atomilor de carbon în ciclul aromatic. Pentru efectuarea acestui calcul am stabilit datele analizei elementare pentru uleiurile complet hidrogenate, acestea se obțin folosind diagrama VLUGTER WETERMAN și VON WESTEN, din care se poate citi direct conținutul procentual în hidrogen a unui ulei complet hidrogenat cunoscând refracția lui specifică. Considerând uleiurile constituite numai din hidrocarburi, diferența la sută ne dă conținutul procentual în carbon. Toate aceste date pentru uleiurile complet hidrogenate se găsesc în tabela VII; iar formulele lor brute în tabela VIII.

Numărul atomilor de carbon din ciclul naftenic a fost calculat prin diferență, scăzându-se din numărul total, corespunzător greutății moleculare medie, suma: atomi de carbon în ciclul aromatic + atomi de carbon în catene parafinice.

In cele ce urmează vor fi examineate și interpretate datele obținute pe această cale, pentru cele trei categorii de atomi de carbon, date care se găsesc în tabela X.



TABELA X

Distribuirea aproximativă a atomilor de carbon între ciclul aromatic, ciclul naftenic și catena parafinică
în formulele brute medii ale uleiurilor rafinate

U l e i u l	Rafinate cu acid sulfuric	Rafinate cu pământ activ	Numărul atomilor de carbon:						Numărul atomilor de carbon:					
			In ciclu aromat. (760 mm.)	In ciclu naftenic	In catena parafinică	Total	In ciclu aromat. (760 mm.)	In ciclu naftenic	In catena parafinică	Total	In ciclu arom. naftenic	In ciclu naftenic	In catena parafinică	Total
Fracțiunea	B 400—450° C	3,1	6,1	12,2	21,4	2,5	6,7	11,5	20,7	0,5	9,1	14,0	23,6	
Origenă	C 450—500° C	4,6	7,7	15,0	27,3	3,9	7,8	14,2	25,9	2,2	9,2	16,5	27,9	
Tipul	D 500—550° C	5,2	10,2	16,5	31,9	5,2	8,8	17,1	31,1	2,8	11,3	18,7	32,8	
neparatinoz	E 550—575° C	6,3	10,6	19,2	36,1	6,4	8,3	20,0	34,7	—	—	—	—	
Tipul	B 400—450° C	4,1	5,2	10,1	19,4	3,7	6,6	9,8	20,1	1,1	8,9	12,7	22,7	
neparatinoz	C 450—500° C	5,6	8,6	12,5	26,7	5,0	7,7	12,5	25,2	2,5	10,2	15,2	27,9	
Tipul	D 500—550° C	6,9	11,1	15,1	33,1	6,8	8,9	15,5	31,2	3,5	13,2	16,1	32,8	
neparatinoz	E 550—575° C	8,0	10,7	17,5	36,2	—	—	—	—	—	—	—	—	
Tipul	B 400—450° C	4,4	5,0	9,9	19,3	4,2	6,0	10,5	20,7	1,4	9,3	13,0	23,7	
neparatinoz	C 450—500° C	5,4	7,6	11,6	24,6	5,3	7,7	12,4	25,4	2,6	11,1	13,8	27,5	
Tipul	D 500—550° C	7,1	7,4	15,6	30,1	7,1	7,6	15,8	30,5	3,8	11,3	16,3	31,4	
neparatinoz	E 550—575° C	—	—	—	—	7,5	9,2	16,7	33,4	—	—	—	—	



In seriile rafinate cu acid și pământ, numărul atomilor de carbon în ciclul aromatic variază între 2,5—8,0, majoritatea valorilor fiind în jurul cifrei 4. Fracțiunile D și E sunt singurele care conțin 6 sau mai mulți atomi de carbon în ciclul aromatic, ceea ce ar indica prezența unui nucleu aromatic complet. Pentru celelalte fracțiuni cu un conținut mai mic de 6 atomi în ciclul aromatic se pot face două ipoteze. Se poate presupune că în amestec sunt două categorii de hidrocarburi: unele care nu conțin cicluri aromaticice și altele conținând un nucleu complet aromatic. Proporția variată a acestor două categorii ar conduce la valorile medii de felul celor obținute de noi. Se mai poate admite că valorile inferioare cifrei 6 ar indica prezența unor combinații cu un ciclu hidroaromatic, în stadii diferite de hidrogenare ale nucleului.

După cum am constatat și mai sus uleiurile din seriile rafinate cu acid și pământ sunt înrudite, ele se deosebesc de cele rafinate cu solvenți, pentru că numărul atomilor de carbon în ciclul aromatic este mult mai mic, valoarea cea mai mare fiind de 3,8 atomi pentru fracțiunea Băicoi D.

In ciclul naftenic numărul atomilor de carbon variază între 5,0 și 11,1 pentru seriile rafinate cu acid și pământ activ și între 8,9 și 13,2 pentru seria rafinată cu solvenți, arătând pentru cazul din urmă o concentrare în cicluri naftenice. Pentru același tip de numărul atomilor de carbon naftenici crește cu ridicarea temperaturii de fierbere al fracțiunii.

In privința numărului de atomi de carbon în catenele parafinice reamintim ipoteza făcută că toți s-ar găsi într-o singură catenă. Numărul lor variază dela 10—20 depinzând de natura tipului de origine, de intervalul temperaturilor de separare și de modul de rafinare. Numărul cel mai mare de atomi de carbon în catenele parafinice îl au uleiurile din seria rafinată cu solvenți. Comparate cu uleiurile pensilvanice, uleiurile examinate au catene parafinice mai puțin desvoltate, aşa de exemplu, uleiul pensilvanic cu formula brută $C_{37,1}H_{69,2}$ are o catenă parafinică de 28,1 atomi de carbon pe când uleiul Tinteau E rafinat cu acid, cu formula brută $C_{36,1}H_{60,6}$, are o catenă formată numai din 19,2 atomi de carbon.

C) ULEIURI OBȚINUTE DIN ȚIȚEIURI PARAFINOASE

Practica din ultimul timp a arătat că comportarea la întrebuințare a uleiurilor lubrefiante minerale este cu atât mai bună cu cât caracterul parafinic al lor este mai pronunțat. Aceste constatări au indicat țițeiurile parafinoase ca materie primă pentru obținerea uleiurilor de calitate superioară. În această privință industria petroliferă română se găsește numai la un început de realizare, problema fiind pentru multe rafinării încă în faza de încercări.

Dat fiind interesul pe care-l prezintă această problemă a obținerii uleiurilor lubrefiante din țițeiuri parafinoase, am crezut interesant să completăm studiul nostru examinând din punct de vedere fizico-chimic și o serie de uleiuri provenind din aceste țițeiuri.

1. MATERIALUL SUPUS CERCETĂRILOR

Am studiat atât uleiuri obținute de noi în laborator dintr'un țiței parafinos românesc, cât și anumite uleiuri procurate dela rafinăriile Steaua Română și Vacuum Oil Brașov, rezultate din țițeiuri parafinoase din țară. Pentru uleiurile preparate de noi în laborator a fost ales țițeiul de Bucșani, care prezintă caracterul cel mai parafinic dintre toate țițeiurile parafinoase românești. Uleiurile din acest țiței s-au obținut în condițiunile arătate mai jos.

S'a separat păcura îndepărțând benzina, petroful lampant și motorina prin distilație. Păcura rezultată are următoarele proprietăți: densitatea la $15^{\circ}\text{C} = 0,8754$, viscozitatea Engler la $50^{\circ}\text{C} = 4,4$; temperatura de congelare A.S.T.M. = $+43^{\circ}\text{C}$.

Din păcură s'a obținut, prin distilație în vid de 2 mm până la 300°C , un ulei parafinos reprezentând 31,8% față de țiței, având caracteristicile: densitatea la $15^{\circ}\text{C} = 0,8548$, viscozitatea Engler la $50^{\circ}\text{C} = 2,0$, temperatura de congelare A.S.T.M. = $+38^{\circ}\text{C}$. Uleiul a fost deparafinat utilizând ca agent de deparafinare clorura de etilen teh. (Schering-kahlbaum). Separarea parafinei din soluția în clorură de etilen s'a făcut prin precipitări fracționate succesive la temperaturile de:

20°C , 0°C și -17°C . Filtratul obținut la ultima operație de precipitare (-17°C) constituie uleiul deparafinat cu un punct de congelare de -12°C și reprezintă 18,3% din tăci. Aceasta a fost fracționat, distilând în vid de 2 mm, în următoarele fracțiuni:

Fracțiunea	Intervalul temperaturii de separare (760 mm)	Randament față de tăci (%)
A	-400°C	5,96
B	$400-450^{\circ}\text{C}$	4,28
C	$450-500^{\circ}\text{C}$	3,78
D	$500-550^{\circ}\text{C}$	3,06
E	rezidu	1,00

Fracțiunea A, de categoria motorinei, a fost neglijată, următoarele patru au fost rafinate pe cale selectivă cu nitro-

TA
Constantele analitice ale uleiurilor

Uleiuri obținute în laborator din tăciul de Bucșani.	Uleiul	Intervalul temp. de separare 760 mm	Randament la tăci (%)	Densitatea la 20°C	Viscositatea Engler		Constanta densitate viscositate
					la 20°C	la 50°C	
B	$400-450^{\circ}\text{C}$	2,5	0,8492	4,18	1,88	0,810	
C	$450-500^{\circ}\text{C}$	1,0	0,8663	12,4	3,19	0,811	
D	$500-550^{\circ}\text{C}$	1,9	0,8751	—	5,69	0,806	
E	$550-575^{\circ}\text{C}$	0,6	0,8841	—	9,83	0,812	
Uleiuri obținute în rafinării din tăciuri parafinoase.	S. 1	—	—	0,8872	—	7,28	0,819
	S. 2	—	—	0,8940	1	10,9	0,823
	S. 3	—	—	0,8991	—	13,1	0,828
	V. 1	—	—	0,8884	—	7,08	0,821
	V. 2	—	—	0,8966	—	23,6	0,816



benzen tehnic. Separarea rafinatului de extract s'a făcut — pentru fiecare fracțiune — la o temperatură cu 25°C mai joasă ca temperatura de miscibilitate (punct de nitrobenzen) a fracțiunii cu nitrobenzenul.

In urma acestor operații am obținut uleiurile rafinate: B, C, D și E care vor fi examineate în capitolele următoare.

Pe lângă uleiurile obținute în laborator au mai fost studiate și câteva uleiuri fabricate în rafinării din țăieri parafinoase. Uleiurile denumite de noi S_1 , S_2 și S_3 ne-au fost puse la dispoziție de rafinăria Steaua Română cu indicația că provin din țăieri parafinoase de Boldești și Tîntea, fiind rafinate cu solvenți selectivi, ele corespund tipului automobil. Uleiurile care vor fi întâlnite sub denumirea de V_1 și V_2 , primul

BELA XI

rafinate provenite din țăieri parafinoase

Indice de viscositate 7	Înălțimea polului viscosității (Polhöhe) 8	Panta viscosității m (Waltzer) 9	Temperatura de congelare A.S.T.M. 10	Indice de refracție 11	Refracție specifică 12	Punct de anilină 13	Greutatea moleculară 14
—	1,25	3,60	—7° C fluid	1,46928	0,3281	98,8	342
—	1,90	3,78	—16° C fluid	1,47772	0,3266	104,8	383
105	1,80	3,54	—16° C	1,48210	0,3258	111,3	490
101	1,82	3,42	—13° C	1,48587	0,3246	114,3	558
98,4	1,89	3,53	—7° C	1,48981	0,3258	107,0	489
93,3	2,00	3,52	—3° C	1,49438	0,3259	107,5	515
89,6	2,04	3,51	—2° C	1,49721	0,3256	107,0	523
95,7	1,76	3,48	+5	1,48981	0,3253	106,2	469
102	1,83	3,24	+8	1,49618	0,3259	117,8	640



fiind de tip automobil, al doilea de categoria avion, provenind din rafinăria Vacuum Oil Brașov, obținute din țățeuri parafinoase și rafinate cu solvenți selectivi.

Toate aceste uleiuri au fost examineate din aceleasi puncte de vedere care au fost urmărite, în prima parte a acestei lucrări, pentru uleiurile rezultate din țățeuri neparafinoase.

2. CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE

In tabela XI sunt intrunite datele analitice complete care caracterizează natura și proprietățile uleiurilor supuse cercetărilor și care au fost folosite pentru stabilirea compoziției lor chimice. Aceste date au fost stabilite prin metodele arătate în partea I-a a lucrării.

Din examinarea valorilor obținute pentru densitate, constanta densitate-viscozitate, indicele de viscozitate, polul viscozității, refracția specifică, punctul de anilină etc., rezultă că uleiurile examineate aparțin tipului parafinic bucurându-se de proprietăți foarte utile, care le așeză în categoria uleiurilor superioare de tip pensilvanic.

Caracteristic pentru uleiurile de Bucșani și în general pentru uleiurile de natură parafinoasă este viscozitatea lor mică în raport cu aceea a uleiurilor separate din țățeuri neparafinoase în același interval de temperatură (vezi tabela IV). Această comportare face ca numai ultimile fracțiuni ale distilației în vid să poată fi utilizate pentru uleiurile de viscozități mari.

Cu tot caracterul lor pronunțat parafinic, uleiurile de Bucșani au puncte de congelare foarte joase, ceea ce arată că eliminarea compușilor de categoria parafinelor solide este aproape completă, ca rezultat al deparafinării executate.

Tot în tabela XI coloana 2 sunt trecute și randamentele de laborator stabilite pentru uleiurile de Bucșani. După cum se vede randamentul în uleiuri pentru acest țăței este foarte redus, cifra totală a uleiurilor obținute este de 6,9% față de țăței.



TABELA XII
Compoziția elementară a uleiurilor rafinate provenite din pieteuri parafinoase

Uleiul	Intervalul temperaturii de separare (760 mm)	Uleiuri obținute în laborator din fișeul de Bucășani				Uleiuri obținute în rafinării din fișeuri parafinoase
		Conținut % hidrogen	bon % carbo-	Raportul C/H	Formула brută	
B	400—450° C	14,02	85,98	1,958	C _{24,5} H _{48,0}	C _n H _{2n-1,0}
C	450—500° C	13,65	86,35	1,901	C _{27,6} H _{52,5}	C _n H _{2n-2,7}
D	500—550° C	13,45	86,55	1,870	C _{35,3} H _{66,0}	C _n H _{2n-4,6}
E	550—575° C	13,27	86,73	1,839	C _{40,3} H _{74,1}	C _n H _{2n-6,5}
S ₁	—	13,21	86,79	1,829	C _{35,3} H _{64,6}	C _n H _{2n-6,0}
S ₂	—	13,97	86,93	1,805	C _{37,3} H _{67,3}	C _n H _{2n-7,3}
S ₃	—	12,96	87,04	1,788	C _{37,9} H _{67,8}	C _n H _{2n-8,0}
V ₁	—	13,19	86,81	1,826	C _{33,9} H _{61,9}	C _n H _{2n-5,9}
V ₂	—	13,00	87,00	1,795	C _{46,4} H _{83,3}	C _n H _{2n-9,5}



3. COMPOZIȚIA ELEMENTARĂ MEDIE

Pentru stabilirea compoziției elementare a uleiurilor am utilizat tabela lui de FREUD (23), deducând cu ajutorul densității valorile pentru conținutul în hidrogen și carbon, date ce se găsesc în tabela XII, cu acestea și cu valorile găsite pentru greutatea moleculară medie am stabilit formulele brute și de serie corespunzătoare. Din examinarea acestor date se constată că uleiurile, cu excepția uleiului V_2 , sunt constituite din hidrocarburi conținând 24 până la 40 de atomi carbon în moleculă. Comparate cu uleiurile neparafinoase corespunzătoare, (tabela VI) se observă că natura parafinoasă a lor aduce o creștere a numărului de atomi de carbon, deosebirile însă nu sunt prea mari. Uleiul V_2 , produs de viscozitate mare, este singurul cu greutate moleculară semnificativ mai mare, conținând 46 atomi de carbon în moleculă.

Tot din comparația cu uleiurile amintite mai rezultă că cele de natură parafinoasă au un grad de saturare în hidrogen mult mai înaltat ca primele. Formulele de serie pun totuși în evidență și în cazul acestor uleiuri prezența elementelor ciclice ca componente în structura lor moleculară.

4. REZULTATELE CICLO-ANALIZEI

In tabela XIII se găsesc rezultatele obținute aplicând și acestor uleiuri de natură parafinoasă metoda ciclo-analizei după Vlugter Waterman și Van Westen în condițiunile arătate în prima parte a acestei lucrări. Examinarea acestor rezultate conduce la observațiile arătate mai jos.

Hidrocarburile componente ale uleiurilor conțin 1,5—3,1 cicluri în moleculă, numărul lor crescând cu temperatura de fierbere a fracțiunii. Comparativ acest număr de cicluri este mai redus ca în cazul uleiurilor de natură neparafinoase.

Conținutul procentual în cicluri aromatică este foarte mic pentru uleiurile de Bucșani, fiind cuprins între 1,8% și 4,5%. Valorile corespunzătoare uleiurilor obținute în rafinării sunt ceva mai ridicate, variind dela 5,6% până la 8,3% cicluri



aromatice. Acestea din urmă sunt de același ordin de mărime ca acele obținute pentru uleiurile rezultate din țățeuri neparafinoase rafinate cu solventi.

TABELA XIII

Resultatele ciclo-analizei pentru uleiurile rafinate provenite din țățeuri parafinoase.

U l e i u l		Intervalul temp. de separare I	Numărul ciclurilor în moleculă 2	Cicluri aromatice % în greutate 3	Cicluri naftenice % în greutate 4	Catene parafinice % în greutate 5
Uleiuri obținute în rafinării din țățeuri parafinoase de Bucăsani	B	400—450° C	1,5	3,7	21,2	75,1
	C	450—500° C	1,8	1,8	25,5	72,7
	D	500—550° C	2,3	3,7	25,1	71,2
	E	550—575° C	3,1	4,1	27,4	68,5
Uleiuri obținute în rafinării din țățeuri parafinoase	S ₁	—	2,7	6,6	25,2	68,2
	S ₂	—	2,7	7,8	22,8	69,4
	S ₃	—	2,8	8,3	23,4	68,3
	V ₁	—	2,6	5,6	26,5	67,9
	V ₂	—	3,0	6,7	20,1	73,2

Conținutul în cicluri naftenice, care variază în limite strânse (21,2%—27,4%), este mai mic ca cel găsit pentru uleiurile de natură neparafinoasă rafinate cu solventi (25%—42%).

Caracteristica cea mai importantă a uleiurilor, de care ne ocupăm, este procentul ridicat de catene parafinice, cuprins între 68,3% și 75,1% față de valoarea maximă de 60,5% găsită în cazul uleiurilor neparafinoase (vezi tabela IX).

Rezultatele ciclo-analizei pun astfel în evidență natura pronunțat parafinică a uleiurilor examineate în acest capitol, această compoziție chimică asigurându-le acele proprietăți favorabile pe care le putem constata din tabela XI.

D) CONCLUZII

Constatările făcute în cursul acestor cercetări arată că uleiurile românești examineate sunt constituite din hidrocarburi mixte conținând 19—46 atomi de carbon în moleculă, repartizați între componentele ciclice, naftenice și aromatice și catenele parafinice. Proporția acestor componente structurale depinde de natura țării de origine, de modul de rafinare și de intervalul temperaturilor de separare a fracțiunilor respective.

Uleiurile de natură neparafinoase sunt caracterizate prin prezența unui important număr de cicluri (2—4) în moleculele hidrocarburilor componente. Conținutul în cicluri aromatică este ridicat pentru rafinatele cu acid sulfuric și pământ activ (13%—25%), scăzând apreciabil în cazul rafinatelor cu solvenți (4%—10%). Ciclul naftenic intervine cu procente mari (24%—43%), constituind una din componentele de bază în compoziția acestor uleiuri. Componenta parafinică, formată din catene deschise, este relativ redusă (47%—60%) prin comparație cu cifrele corespunzătoare uleiurilor de natură parafinoasă.

Prin rafinarea acestor uleiuri neparafinoase cu solvenți selectivi caracterul parafinic progresează ca urmare a îndepărării compușilor bogați în cicluri aromatică.

Uleiurile obținute din țării parafinoase sunt constituite din hidrocarburi cu molecule mai mari, cu un număr de cicluri în moleculă mai redus, sărace în compuși aromatici și cu catene parafinice mult mai desvoltate (68%—75%) ca primele. Datorită acestor caractere chimice uleiurile rezultate din țării parafinoase sunt înzestrăte cu proprietăți foarte favorabile din punct de vedere practic.



BEITRÄGE ZUR KENNTNIS
DER CHEMISCHEN KONSTITUTION DER
RUMÄNISCHEN MINERALÖLE
(ZUSAMMENFASSUNG)

**A) AUS PARAFFINFREIEN ROHÖLEN GEWONNENE
MINERALÖLE**

Es wurde eine Reihe von Mineralölen in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung studiert, die aus drei rumänischen Rohölen stammen, welche die am häufigsten angetroffenen Typen der paraffinfreien rumänischen Rohöle repräsentieren, und zwar die Rohöle von Țintea (Prahova), Gura Ocniței (Dâmbovița) und Băicoi (Prahova). Das Rohöl von Țintea gehört zum naphthenischen, die beiden anderen zum naphthen-aromatischen Typus.

Die durch Destillation im Vakuum aus den jeweiligen Rohölen erhaltenen Mineralöle wurden nach drei verschiedenen Methoden raffiniert: mit Schwefelsäure, mit aktiver Bleicherde und nach der Methode der selektiven Lösungsmittel.

Durch ein ausführliches analytisches Studium wurden die physikalisch-chemischen Konstanten dieser raffinierten Mineralöle bestimmt (Tabelle 4 und 5), durch welche folgende Eigenschaften erfasst werden konnten: der allgemeine chemische Charakter, die Elementarzusammensetzung und die Bruttoformeln (Tabelle 6), die prozentuelle Zusammensetzung in aromatischen und naphthenischen Ringen und Paraffinketten nach der Methode der Ringanalyse (Tabelle 9) sowie die mittlere Anzahl der Ringe im Molekül (Tabelle 9).



Aus der Prüfung des Materials, das durch diese experimentellen Untersuchungen erhalten wurde, ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

Die aus jenen drei Typen paraffinfreier rumänischer Rohöle hervorgegangenen Mineralöle bestehen aus gemischten Kohlenwasserstoffen welche 19—36 Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten, die sich auf die aromatischen und naphthenischen Ringe, sowie auf die Paraffinketten verteilen. Das Verhältnis dieser Strukturkomponenten hängt erstens von der Natur des Rohöls ab, weiterhin von den Intervallen der Absonderungstemperaturen der betreffenden Fraktion und schliesslich besonders von der Art der Raffinierung. In dieser Hinsicht führten die Ergebnisse der « Ringanalyse » zu den unten angeführten Feststellungen.

Das Hauptcharakteristikum dieser Mineralöle ist ihr fortgeschritterer Grad der Ringbildung. Die leichten Fraktionen enthalten zwei Ringe im Molekül; die Anzahl der Ringe steigt mit der Erhöhung des Siedepunktes und erreicht bei den schweren Ölen im Mittel den Wert vier.

Der prozentuelle Gehalt an aromatischen Ringen hängt weitgehend von der Art der Raffinerung des Mineralöles ab. Die mit Schwefelsäure oder aktiver Bleicherde raffinierten Öle sind reich an aromatischen Ringen (13—24,5 %), die mit selektiven Lösungsmitteln raffinierten Öle enthalten nur 4,7-9,5 % aromatische Ringe. Es ergibt sich also, dass die Raffinerung mit selektiven Lösungsmitteln von einer ziemlichen Verminderung der Komponenten aromatischer Natur begleitet wird. Im allgemeinen zeigen die Mineralöle von Gura-Ocnîtei und Băicoi einen ausgesprocheneren aromatischen Charakter als diejenigen, die aus dem Rohöl von Tîntea stammen.

Der relativ hohe Prozentsatz (24,5—42,5 %) an Naphthenringen bei allen untersuchten Mineralölen zeigt, dass der Naphthenring eine Grundkomponente dieser Öle darstellt, die in weitem Ausmass ihren chemischen Charakter bestimmt.



Die Paraffinketten nehmen mit 47—60 % an der Zusammensetzung der Mineralöle teil. Die höchsten Werte finden sich bei der mit selektiven Lösungsmitteln raffinierten Serie, besonders bei den Produkten aus dem Rohöl von Tintea.

Vom praktischen Gesichtspunkt aus geht hervor, dass, um die Qualität der Mineralöle im Sinne eines kleineren Gehaltes an Aromaten und einer möglichst gut entwickelten Paraffinkomponente zu verbessern, die Raffinierung nach der Methode der selektiven Lösungsmittel bevorzugt werden muss.

B) AUS PARAFFINÖSEN ROHÖLEN GEWONNENE MINERALÖLE

Zur Vervollständigung unserer Untersuchung über die chemische Zusammensetzung der rumänischen Öle wurden auch einige aus paraffinösen Rohölen gewonnene Öle untersucht. Einige dieser Öle wurden im Laboratorium aus dem Rohöl von Bucșani gewonnen, welches als das paraffinreichste Rohöl Rumäniens bekannt ist. Daneben wurden noch eine Anzahl anderer Öle, die aus den Raffinerien der «Steaua Română» in Câmpina und der «Vacuum Oil Co.» in Brașov ebenfalls aus rumänischen paraffinösen Rohölen gewonnen wurden, der Untersuchung unterworfen.

Alle diese Öle wurden entparaffiniert und dann nach der Methode der selektiven Lösungsmittel raffiniert.

Ihre Untersuchung wurde nach denselben Gesichtspunkten und mit denselben analytischen Methoden durchgeführt, wie sie bei den nichtparaffinösen Ölen angewendet und beschrieben wurden.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die aus paraffinösen Rohölen gewonnenen rumänischen Öle aus Kohlenwasserstoffen bestehen, die 23—46 Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten (Tabelle XII). Die Ergebnisse der Ringanalyse zeigen (Tabelle XIII), dass die mittlere Anzahl der Ringe im Molekül zwischen 2,3—3,1 schwankt. Die Öle enthalten einen geringeren Prozentsatz an aromatischen Ringen (1,8—



8,3%) und an naphtenischen Ringen (25—28%) als die nicht-paraffinösen Öle. Ihr Hauptcharakteristikum bildet die grosse Paraffin-Komponente, die durch einen Gehalt von 68—75% Paraffinketten ausgedrückt wird. (Tabelle XIII). Aus dieser Characteristik geht die paraffinöse Natur dieser Öle hervor, die ihnen vom praktischen Standpunkt aus sehr vorteilhafte Eigenschaften verleiht (Tabelle XI).



II

ASUPRA RAFINARII SELECTIVE A ULEIURILOR MINERALE CU AMESTECURI DE NITROBENZEN - FURFUROL

Cu ocazia studiului prezentat în prima parte a acestei publicații, asupra compoziției chimice a unor uleiuri minerale românești, am făcut o serie de încercări pentru a rafina pe cale selectivă, cu amestecuri de nitrobenzen și furfurol, uleiurile obținute din păcuri neparafinoase.

Modul de lucru cât și rezultatele obținute în încercările vor fi expuse în cele ce urmează.

Metodele cunoscute de rafinare cu solvenți selectivi, cari se bucură de o mare extindere în străinătate, nu pot da rezultate satisfăcătoare în cazul uleiurilor cari aparține tipurilor: aromatic și aromato-naftenic. Din cauza solubilității mari a acestor uleiuri în solvenți, separarea celor două pături (rafinat și extract) nu se mai face la temperaturile obișnuite de lucru; sau dacă această separare are loc, randamentul în ulei rafinat este aşa de redus încât prelucrarea pe această cale devine nerentabilă. O asemenea comportare o au o bună parte din uleiurile românești, provenite din țățeiuurile asfaltoase, bogate în compuși aromatici. Din această categorie fac parte și uleiurile, de cari ne-am ocupat în studiul amintit mai sus, cari au fost separate din țățeiuurile neparafinoase de Țintea Gura-Ocniței și Băicoi.

Din motivele arătate încercările, de a rafina aceste uleiuri în condiții obișnuite cu nitrobenzen, n'au dus la rezultatele



dorite, fapt care ne-a îndemnat să încercăm modificarea condițiunilor de lucru în sensul de a micșora puterea de solubilizare a nitrobenzenului prin adăugare de furfurol în proporții limitate. În adevăr, după cum va fi arătat mai jos, prezența de mici cantități de furfurol în nitrobenzen schimbă favorabil raporturile de solubilitate ale acestuia față de uleiuri.

Încercările a fost făcute asupra fracțiunilor succesive: B, C, D, separate din cele trei țîteiuri amintite în condițiunile cari au fost arătate deja în studiul anterior. Solvenții utilizați sunt: nitrobenzen tehnic și furfurol puris., produse dela Schering-Kahlbaum.

A) CONDIȚIUNILE DE RAFINARE A ULEIURILOR CU AMESTECURI DE NITROBENZEN-FURFUROL. RÂNDAMENTE OBȚINUTE

In tabela XIV coloana 4 sunt trecute valorile obținute pentru temperaturile de miscibilitate ale uleiurilor examineate cu nitrobenzenul singur. Determinarea acestor date s'a făcut în aceleași condiții ca cele pentru determinarea punctelor de anilină, măsurându-se temperatura de tulburare a unui amestec de părți egale de ulei și nitrobenzen. Toate fracțiunile de uleiuri studiate au puncte de amestec cu nitrobenzen inferioare temperaturii ordinare (cca. 25°C), ceea ce arată că ele se disolvă în întregime la această temperatură în nitrobenzen. Pentru uleiurile de Tîntea separarea celor două componente începe la temperaturi cuprinse între 10°C și 20°C , pentru cele de Gura-Ocniței între (-1°C) și ($+11^{\circ}\text{C}$), iar pentru uleiurile de Băicoi între ($-0,5^{\circ}\text{C}$) și ($+11^{\circ}\text{C}$). Dacă ținem seamă de faptul că în rafinarea cu solvenți selectivi temperatura la care se face separarea celor două pături trebuie să fie cu circa 25°C mai joasă ca temperatura de miscibilitate, observăm că pentru fracțiunile citate ar trebui să ne scoborîm sub 0°C , ajungând până la -25°C . Aceste constatări ne-au arătat că pentru uleiuri de această natură chimică, rafinarea cu nitrobenzen singur nu poate da rezultate practice.

TABELA XIV

Condițiile de refinare a fracțiunilor de uleiuri cu amestecuri de nitrobenzen-furfurol

1 Părțile de origină	2 Fracțiunea	3 Intervalul temperaturilor de separare (760 mm.)	4 Temperatura de amestec cu nitro- benzen	5 Compoziția solventului uti- lizat în rafinare	6 Temperatura de amestec cu solventul utilizat în rafinare	7 Cantitatea de solvent utilizată în rafinare %	8 Tempe- ratura de separare	9 Randa- ment în ulei rafinat
Tîntea	B	400—450° C	+ 10° C	90% nitrobenzen + 10% furfuroil	23° C	150	o° C	39,8
	C	450—500° C	+ 17° C	95% nitrobenzen + 5% furfuroil	21° C	150	o° C	45,8
	D	500—550° C	+ 20° C	nitrobenzen	20° C	150	o° C	41,4
Gura-Ocnitei	B	400—450° C	— 1° C	80% nitrobenzen + 20% furfuroil	20° C	150	o° C	25,4
	C	450—500° C	+ 4,5° C	85% nitrobenzen + 15% furfuroil	19,5° C	150	o° C	31,1
	D	500—550° C	+ 11,0° C	90% nitrobenzen + 10% furfuroil	23,5° C	150	o° C	35,9
Băicoi	B	400—450° C	— 0,5° C	80% nitrobenzen + 20% furfuroil	19,5° C	150	o° C	28,8
	C	450—500° C	+ 8° C	85% nitrobenzen + 15% furfuroil	22° C	150	o° C	39,9
	D	500—550° C	+ 11,0° C	90% nitrobenzen + 10% furfuroil	21° C	150	o° C	42,8



Am constatat însă că dacă se adaugă la nitrobenzen cantități mici de alți solvenți ca anilină, furfurol, etc. se obțin amestecuri a căror temperaturi de miscibilitate cu uleiurile sunt apreciabil crescute față de cele corespunzătoare nitrobenzenului singur. Ridicarea punctului de miscibilitate este cu atât mai mare cu cât crește cantitatea de solvent ajutor. Plecând dela aceste constatări, am determinat prin încercări cantitatea necesară de furfurol de adăugat la nitrobenzen pentru a ridica temperaturile de miscibilitate la valori cuprinse între 20°C și 25°C . Examinând coloanele 5 și 6 ale tabelei XIV se vede că, variind cantitatea de furfurol în amestec dela 0—20%, ajungem pentru toate fracțiunile studiate la temperaturile de amestec dorite. Ne vom folosi de un exemplu pentru a pune mai bine în evidență efectul produs prin adăugare de furfurol la nitrobenzen. Astfel pentru uleiul Gura-Ocniței B, temperatura de miscibilitate trece dela (-1°C) la ($+20^{\circ}\text{C}$), atunci când în locul nitrobenzenului singur se întrebunează un amestec de nitrobenzen cu 20% furfurol.

Deplasând în acest fel temperaturile de miscibilitate ale fracțiunilor de uleiuri într'un domeniu de temperatură, care ne-a permis să facem separarea celor două pături la 0°C , am reușit să rafinăm pe cale selectivă uleiurile supuse cercetărilor cu amestecurile indicate de nitrobenzen-furfurol.

Fiecare fracțiune de ulei a fost tratată cu solventul respectiv de compoziția arătată în coloana 5 a tabelei XIV. Proporția de solvent la ulei a fost în toate cazurile de 150%, această cantitate fiind dată în trei porțiuni succesive de: 100%, 30% și 20%, în cursul celor trei extracții efectuate. Pentru fiecare extracție uleiul a fost amestecat cu solventul într'o pâlnie de separare, la o temperatură superioară temperaturii de miscibilitate, apoi amestecul a fost lăsat timp de 30 minute la 0°C , pâlnia fiind prevăzută cu o manta în care s'a pus ghiță. Rafinatul rezultat din aceste trei extracții a fost liberat de solvent prin mijloacele obișnuite.

Randamentele în ulei rafinat sunt date în coloana 9 (tabela XIV), ele variază între 25,4% și 42,8%, față de fracțiunile

distilate din care provin. Aceste rezultate arată că se pot obține pe această cale, chiar din distilate cu caracter pronunțat aromatic, randamente în ulei rafinat, cari pot avea un deosebit interes din punct de vedere practic.

B) PROPRIETĂȚILE ULEIURILOR OBTINUTE

Tabela XV, conținând proprietățile uleiurilor rafinate cu nitrobenzen-furfurol, comparate cu acelea corespunzătoare acelorași uleiuri nerafinate sau rafinate cu acid sulfuric, îngăduie să facem observațiile de mai jos asupra modului cum a variat caracteristicile principale ale uleiurilor studiate, ca urmare a acestor rafinări.

Densitatea. Densitatea uleiurilor inițiale (distilate) scade, prin rafinare cu acid sulfuric, numai într'o măsură neînsemnată, diferențele în minus sunt de ordinul cifrei a treia zecimală. Scăderea densității este însă mult mai importantă atunci când se rafinează prin metoda solvenților, în acest caz deosebirile în minus sunt de 4—6 unități în cifra a doua zecimală. Toate fracțiunile provenite din țățeul de Tîntea trec la densități inferioare valorii 0,900. Fracțiunile succesive de Gura-Ocniței trec prin această rafinare cu nitrobenzen-furfurol dela valorile: 0,936, 0,951, 0,962 respectiv la: 0,881, 0,900, 0,915. Diferențe de același ordin de mărime se întâlnesc și pentru uleiurile de Băicoi. Această scădere importantă a densității uleiurilor prin rafinare cu nitrobenzen-furfurol arată că pe această cale o mare parte din compușii aromatici au fost îndepărtați.

Viscozitatea. Observațiuni analoage sunt de făcut și în privința scăderii viscozității în raport cu modul de rafinare, care este mult mai accentuată pentru rafinarea selectivă decât în cazul rafinării cu acid sulfuric. Deosebirile sunt mai evidente pentru fracțiunile grele D, pentru cari viscozitatea Engler la 50° C scade în primul caz cu 50—55%, pe când pentru rafinarea cu acid sulfuric scăderea este de 12—25%.



Constanta densitate-viscozitate (Hill-Coats). Uleiurile de Gura-Ocniței și Băicoi, rafinate cu acid sulfuric au pentru constanta densitate-viscozitate valori cuprinse între 0,885—0,899, apropriate de acelea obținute pentru uleiurile nerafinate. Prin aceste valori, uleiurile amintite sunt asemănătoare cu uleiurile americane din categoria Gulf Coast III, cari ocupă, din acest punct de vedere, locul ultim în clasificarea uleiurilor americane. Pentru aceleasi fracțiuni rafinate cu nitrobenzen-furfurol am obținut valori cuprinse între 0,842 și 0,851, apreciabil scăzute față de cele discutate mai sus, cari le apropie de uleiurile americane de tipul Mid-Continent.

In cazul țățeului de Tîntea, mai puțin aromatic, constanta densitate-viscozitate variază, pentru rafinatele cu acid sulfuric, între 0,869 și 0,877; iar pentru uleiurile rafinate cu nitrobenzen-furfurol are valori în jurul lui 0,830, cifra care indică pentru ultimile o calitate superioară, încadrându-le între uleiurile pensilvanice și cele de Mid-Continent.

Indicele de viscozitate Dean-Davis. Examinând coloana 6 (tabela XV) se constată că rafinatele cu acid sulfuric, prin valorile mici sau chiar negative ale indicelui de viscozitate, își păstrează caracterul inițial al uleiurilor a căror viscozitate este foarte mult influențată de temperatură.

Prin rafinare cu nitrobenzen-furfurol înregistram creșteri foarte importante pentru indicele de viscozitate. In cazul țățeuriilor de Gura-Ocniței și Băicoi, dela valori negative, de ordinul de mărime (— 10) pentru fracțiunile C și de (— 80) pentru fracțiunile D, ajungem la valori respectiv apropriate de (+ 60) și (+ 40). Pentru fracțiunile corespunzătoare provenite din țățeul de Tîntea, indicele de viscozitate trece dela valorile (+ 42) și (+ 22) la cifrele corespunzătoare de (+ 83) și (+ 76).

C) CONCLUZII

In încercările făcute am reușit să rafinăm pe cale selectivă, întrebunțând ca solvent amestecuri de nitrobenzen-furfurol, o serie de uleiuri rezultate din țățeuri neparafinoase românești,

TABELA XV

Datele analitice ale uleiurilor studiate

Tipul de origine	Fracțiunea	Intervalul de separare (760 mm.)	2 Densitatea la 20° C			3 Visc. Engler la 20° C			4 Visc. Engler la 50° C			5 Constanta densitate-viscozitate			6 Indicele de viscozitate			
			Nerafinat	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu nitrobenzen-furfurol	Nerafinat	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu nitrobenzen-furfurol	Nerafinat	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu nitrobenzen-furfurol	Nerafinat	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu nitrobenzen-furfurol	Nerafinat	Rafinat cu acid sulfuric	Rafinat cu nitrobenzen-furfurol	
Tintea	B	400—450° C	0,909	0,904	0,869	7,0	—	—	5,9	—	—	0,874	0,869	0,829	—	—	—	
	C	450—500° C	0,926	0,919	0,889	—	—	—	—	6,1	5,6	0,877	0,869	0,836	42,5	32,0	83,4	
	D	500—550° C	0,937	0,928	0,899	—	—	—	—	18,9	14,0	0,875	0,868	0,833	21,9	33,0	76,0	
Gura Ocniței	B	400—450° C	0,936	0,928	0,881	8,7	7,5	6,5	—	—	—	0,904	0,899	0,842	—	—	—	
	C	450—500° C	0,951	0,942	0,900	—	—	—	—	8,1	6,7	5,3	0,906	0,894	0,846	—9	17,5	68,2
	D	500—550° C	0,962	0,950	0,915	—	—	—	—	41,1	36,1	16,8	0,901	0,885	0,847	—92	—119	40,0
Băicoi	B	400—450° C	0,939	0,932	0,886	11,3	11,2	9,2	—	—	—	0,905	0,899	0,844	—	—	—	
	C	450—500° C	0,951	0,943	0,906	—	—	—	9,4	7,9	6,4	0,904	0,896	0,848	—12	14,8	54,7	
	D	500—550° C	0,960	0,947	0,916	—	—	—	38,9	33,7	17,3	0,899	0,890	0,851	—76	—136	35,5	

apartinând tipurilor: aromatic și aromato-naftenic, produse care în mod obișnuit prezintă inconveniente mari la aplicarea metodelor de rafinare cu solventi selectivi.

Ranadmentele în ulei rafinat obținute, variind între 25—42,5%, pot fi considerate ca satisfăcătoare din punct de vedere practic.

Proprietățile uleiurilor rafinate arată că rafinarea cu nitrobenzen-furfrol aduce o ameliorare apreciabilă calității uleiurilor, pusă în evidență în special prin valorile constantei densitate-viscozitate și printr'o importantă creștere a indicelui de viscozitate. Aceste rezultate arată că prin acest mod de rafinare s'a obținut o separare selectivă înaintată a compoziților utili din uleiurile inițiale.





Institutul Geologic al României

ÜBER DIE SELEKTIVE RAFFINIERUNG DER MINERALÖLE MIT GEMISCHEN VON NITROBENZOL-FURFUROL

(ZUSAMMENFASSUNG)

Durch die angestellten Untersuchungen ist es uns gelungen, auf selektivem Weg, durch Verwendung von Nitrobenzol-Furfurol, eine Reihe von Mineralölen zu raffinieren, die aus rumänischen paraffinfreien Rohölen des aromatischen und des aromatisch-naphthenischen Typus stammen. Solche Mineralöle bereiten für gewöhnlich bei der Anwendung der gebräuchlichen Raffinierungsmethoden durch selektive Lösungsmittel, infolge ihrer grossen Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln, grosse Schwierigkeiten.

Aus den angestellten Untersuchungen geht hervor, dass durch Hinzufügung von Furfurol zum Nitrobenzol in kleinen Mengen sich die Lösungsverhältnisse ändern und eine bedeutende Erhöhung der Mischungstemperatur zwischen Lösungsmittel und Öl erreicht wird. Auf Grund dieser Beobachtung haben wir zur Raffinierung Gemische von Nitrobenzol und Furfurol in verschiedenem Mengenverhältnis (0—20 % im Gemisch) verwendet, die zufriedenstellende Ergebnisse gezeigt haben.

In Tabelle XIV ist das Mengenverhältnis des Furfurols, das dem Nitrobenzol beigemischt wurde, angeführt, sowie die Arbeitsbedingungen und die Ausbeute der unter diesen Bedingungen erhaltenen raffinierten Mineralöle. Die Ausbeute schwankt zwischen 25 und 42,5 % der destillierten Öle.



Die Eigenschaften der erhaltenen Mineralöle (Tabelle XV) zeigen, dass die Raffinierung mit Nitrobenzol-Furfurol eine ausgesprochene Verbesserung der Qualität der Öle mit sich bringt, die sich vor allem durch die Werte der Viskositäts-Dichte-Konstante und durch das bedeutende Ansteigen des Viskositäts-Indexes kundgibt. Diese Ergebnisse zeigen, dass durch diese Art der Raffinierung eine vorgeschrifte selektive Sonderung der nutzbaren Komponenten der ursprünglichen Öle erreicht wurde.



BIBLIOGRAFIE

1. CH. MABERY. *Ind. Eng. Chemistry* (1923), p. 1238 și (1926), p. 814.
2. G. H. B. DAVIS și E. MC. ALLISTER. *Ind. Eng. Chemistry* (1930), p. 1326.
3. J. A. CARPENTER. *J. Inst. Petr. Tech.* (1928), p. 446.
4. F. ROSSINI. *Oil Gas J.* (1935), vol. 34, fasc. 6, p. 41 și 55; *Refiner* (1936), p. 499.
5. A. SACHANEN și R. WIRABIANZ. *Erdöl und Teer* (1933), p. 170, 202 și 220.
6. M. BESTUSHEW. *Erdöl und Teer* (1931), p. 159.
7. N. DĂNĂILĂ, A. ANDREI și D-ra E. MELINESCU. *Bull. Chimie. Bucharest* (1923), p. 3; (1924), p. 3.
N. DĂNĂILĂ, D-ra V. STOENESCU. *Ibidem* (1926), p. 23—41.
N. DĂNĂILĂ, TH. IONESCU și R. VERONA. *Ibidem.* (1932), p. 107—135.
8. R. VERONA și C. FOSTIROPOL. *Bull. Soc. Chimie de Roumanie* (1936), vol. XVIII, p. 121; *Bull. Soc. Scient. de l'Académie Roumaine* (1937), vol. XIX, p. 109 și (1938), vol. XX.
9. S. KYROPOULOS. *Zeitschr. Physik. Chem. Abs. A.* (1929), fasc. 144, p. 22—48.
10. M. FREUND. *Refiner Nat. Gasol. Man.* (1935), vol. 14, p. 486; *Petroleum M. B.* (1935), fasc. 5, p. 2.
11. E. H. KADMER. *Erdöl und Teer* (1938), p. 1.
12. J. VLUGTER, H. WATERMAN și H. VAN WESTEN. *J. Inst. Petr. Techn.* (1931/32), p. 735 și (1935), p. 661.
13. G. HUGEL. *Congrès du Graissage* (1931), p. 146.
14. M. LERER. *Ann. Comb. Liquides* (1933), p. 681.
15. L. MIKESKA. *Ind. Eng. Chemistry* (1936), p. 970.
16. NELSON. *Oil and Gas. J.* (1937), vol. 46, p. 38.
17. RAMSAY JOUNG. In GURVITCH. *Scientific Principles of Petroleum Technology*, p. 239, (1926) (London).
18. A. SPILKER. *Zeitschr. Angew. Chem.* (1936), p. 997; *Brennstoffchemie* (1926), p. 261.



19. H. WATERMAN, J. LEENDERTSE și VAN KREVELEND. *J. Inst. Petr. Techn.* (1939), p. 89 și (1939), p. 801 și 809.
20. J. MÜLLER și E. NEYMAN-PILAT. *J. Inst. Petr. Techn.* (1937), p. 669.
21. N. DĂNĂILĂ și J. SAMUEL. *Bull. Sec. Scient. de L'Académie Roumaine* (1938), XX, p. 69.
22. C. CREANGĂ. *Studii Technice și Economice. Inst. Geol. Rom.* (1936), seria B (Chimie), Nr. 3; Deuxième Congrès Mond. du Pétrole. Paris (1937). Tome II, p. 591.
23. E. KADMER. Schmierstoffe und Maschinen-Schmierung: tabela 7-a (Freund), p. 33.



T A B E L E
(TABELLEN)

		<u>Pagina</u>
Tabela I	Proprietățile păcurilor din cari au fost obținute uleiurile	6
Tabela II	Proprietățile fracțiunilor de ulei distilate	7
Tabela III	Randamente în ulei rafinat raportate la distilate	9
Tabela IV	Constantele fizice ale uleiurilor rafinate	10
Tabela V	Caracteristice fizico-chimice folosite la stabilirea compozitiei chimice	10
Tabela VI	Formulele brute, formulele de serie și raportul H/C ale uleiurilor rafinate	13
Tabela VII	Constantele fizico-chimice ale uleiurilor complet hydrogenate deduse din constantele uleiurilor rafinate	15
Tabela VIII	Formulele brute, formulele de serie și raportul H/C ale uleiurilor complet hydrogenate	17
Tabela IX	Rezultatele ciclo-analizei uleiurilor rafinate	19
Tabela X	Distribuirea aproximativă a atomilor de carbon între ciclul aromatic, ciclul naftenic și catena parafinică în formulele brute medii ale uleiurilor rafinate	25
Tabela XI	Constantele analitice ale uleiurilor rafinate provenite din țăciuri parafinoase	29
Tabela XII	Compoziția elementară a uleiurilor rafinate provenite din țăciuri parafinoase	31
Tabela XIII	Rezultatele ciclo-analizei pentru uleiurile rafinate provenite din țăciuri parafinoase	33
Tabela XIV	Condițiunile de rafinare a fracțiunilor de uleiuri cu amestecuri de nitrobenzen-furfurol	41
Tabela XV	Proprietățile uleiurilor rafinate cu nitrobenzen-furfurol	44





Institutul Geologic al României

C U P R I N S U L

	<u>Pagina</u>
<i>I. Contribuții la cunoașterea compozиiei chimice a uleiurilor minerale românești</i>	3
<i>A) Introducere</i>	3
<i>B) Uleiuri obținute din țițeiuri neparafinoase</i>	6
<i>C) Uleiuri obținute din țițeiuri parafinoase</i>	27
<i>D) Concluzii</i>	34
<i>Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution der rumänischen Mineralöle (Zusammenfassung)</i>	35
<i>II. Asupra rafinării selective a uleiurilor minerale cu amestecuri de nitrobenzen-furfurol</i>	39
<i>A) Condițiunile de rafinare a uleiurilor cu amestecuri de nitrobenzen-furfurol, randamente obținute</i>	40
<i>B) Proprietățile uleiurilor obținute</i>	43
<i>C) Concluzii</i>	44
<i>Über die selektive Raffinierung der Mineralöle mit Gemischen von Nitrobenzol-Furfurol (Zusammenfassung)</i>	47
<i>Bibliografie</i>	49
<i>Indicator de tabele</i>	51



63339



Institutul Geologic al României

PUBLICAȚIILE 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 țifeiului din regiunea Moreni. Vol. XIII, fasc. 1.
- E. CASIMIR et Melle A. POPESCU. Contributions à la détermination de l'eau dans les charbons. Vol. XIII, fasc. 2.
- E. CASIMIR. Studiul țifeiului din regiunea Gura Ocniței, Vol. XIII, fasc. 3.
- E. CASIMIR. Observații asupra determinării asfaltului în rocele bituminoase. Vol. XIII, fasc. 4.
- Analize de țifeiuri și produse petroliere 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 exploatarele 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 roci executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 9.
- ELISA LEONIDA-ZAMFIRESCU. Contribuții la studiul bauxitelor din România. (Avec résumé en français). Vol. XIII, fasc. 10.
- C. CREANGĂ. Contribuții la problema obținerii uleiurilor pentru transformatoare din țifeiuri românești. (Mit deutscher Zusammenfassung). Vol. XIII, fasc. 11.
- E. CASIMIR în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiul țifeiurilor din regiunile Ochiuri, Băicoi, Tîntea și Ceptura (inclusiv analizele țifeiurilor de Gorgota, Glodeni și Doicești). (Mit deutscher Zusammenfassung). Vol. XIII, fasc. 12.
- E. CASIMIR și M. DIMITRIU. Studiul țifeiurilor din regiunile Boldești și Copăceni. Vol. XIII, fasc. 13.
- C. CREANGĂ. Uleiuri de avion obținute din țifeiuri românești. (Avec résumé en français). Vol. XIII, fasc. 14.
- E. CASIMIR și ing. M. DIMITRIU, în colaborare cu ing. chim. V. PAȘCA. Studiul chimic al câtorva sisturi menilitice din Oligocenul zonei marginale a Flyschului Carpaților Orientali. Vol. XIII, fasc. 15.
- C. CREANGĂ. Studiu analitic comparativ între uleiuri lubrifiante obținute din țifeiuri românești și uleiuri similare străine. (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 1.



- E. CASIMIR, în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiul țifeiurilor din regiunea Mislea (Schelele: Runcu, Chi-ciura, Teiș, Tonțești, Gropi și Găvane). (Mit deutscher Zusammensetzung). 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 sgură (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 5.
- Analize de roci, minereuri, metale și aliaje (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 6.
- Analize de țifeiuri 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. Contribuționi la cunoașterea proprietăților cerurilor separate pe cale naturală din țifeiuri. Seria B. Chimie. Nr. 9.
- Analize de roci, minereuri, metale și aliaje. Seria B. Chimie. Nr. 10.
- E. CASIMIR. Studiul chimic al cărbunelui dela Schitul Golești. Analize de cărbuni și coca executate în anii 1934—1937. Seria B. Chimie. Nr. 11.
- ELISA LEONIDA-ZAMFIRESCU. Studiul chimic al cromitelor din munții Orășoavei (Banat). (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 12.
- M. DIMITRIU. Studiu asupra compozиției chimice a câtorva bitumuri românești și adesivitatea lor la rocile de pavaje. Seria B. Chimie. Nr. 13.
- M. FILIPESCU. Contribuționi la determinarea parafinei în păcuri și bitumuri. Seria B. Chimie. Nr. 14.
- V. CRASU și V. MANOLE în colaborare cu Dr. E. M. COCIU. Apele minerale din România. Tinutul Bucegi. Seria B. Chimie. Nr. 15.
- SANDA BĂLĂNESCU. I. Asupra analizei raționale a caolinurilor. II. Conținutul în grafit al șisturilor grafitice din Munții Oltețului (jud. Gorj). Seria B. Nr. 16.
- P. PETRESCU și SANDA BĂLĂNESCU. Analize de ape (1938—1940). Seria B. Nr. 17.
- C. CREANGĂ. I. Contribuționi la cunoașterea compozиției chimice a uleiurilor minerale românești.
- II. Asupra rafinării uleiurilor minerale cu amestecuri de nitrobenzen-furfurol. Seria B. Chimie Nr. 18.
- E. CASIMIR. Propriétés des pétroles de Roumanie. Seria B. Chimie. Nr. 19.
- ELISA ZAMFIRESCU și SANDA BĂLĂNESCU. Analize de minereuri și roci (1938—1940). Seria B. Chimie. Nr. 20.