

INSTITUTUL GEOLOGICAL ROMÂNIEI  
STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

---

VOLUMUL XIII

FASCICOLA 11

LUCRĂRI EXECUTATE ÎN LABORATORUL DE CHIMIE

---

CONTRIBUȚIUNI LA PROBLEMA  
OBȚINERII ULEIURILOR  
PENTRU TRANSFORMATOARE  
DIN ȚÎTEIURI ROMÂNEȘTI

DE

**DR. C. CREANGĂ**

CHIMIST ÎN INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

REGIA M. O., IMPRIMERIA NAȚIONALĂ  
BUCUREȘTI  
1931



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

INSTITUTUL GEOLOGICAL ROMÂNIEI  
STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

---

---

VOLUMUL XIII

FASCICOLA 11

LUCRĂRI EXECUTATE ÎN LABORATORUL DE CHIMIE

CONTRIBUȚIUNI LA PROBLEMA  
OBȚINERII ULEIURILOR  
PENTRU TRANSFORMATOARE  
DIN ȚIȚEIURI ROMÂNEȘTI

D E

Dr. C. CREANGĂ

CHIMIST ÎN INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

REGIA M. O., IMPRIMERIA NAȚIONALĂ  
BUCUREȘTI

1931



Institutul Geologic al României

## ДОКЛАДЫ

Из научных конференций и семинаров

Всесоюзной конференции по геологии  
и геофизике нефтяных месторождений  
Северного Кавказа и Центральной Азии



Institutul Geologic al României

*Lucrarea de față, privitoare la problema obținerii uleiurilor pentru transformatoare din țări românești, a fost efectuată în Laboratorul de Chimie al Institutului Geologic în cursul anilor 1929—1930, în urma invitației Institutului Național Român pentru Studiul Amenajării și Folosirii Izvoarelor de Energie.*

*Imi fac o plăcută datorie să exprim, cu această ocazie, cele mai bune mulțumiri d-lui Dr. EMIL CASIMIR, Șeful Laboratorului, pentru prețioasele îndrumări și concursul constant de care m'am bucurat în tot cursul cercetărilor necesitate de acest studiu.*

*Dr. C. CREANGĂ*

*Chimist în Institutul Geologic*

*În cadrul unei călătorii de lucru în țările vecine, am avut  
oportunitatea de a observa, în mod direct, tehnologia  
cercetării și de elaborare a produselor petroliere și  
acestea sunt date în următoarele pagini.*

*În cadrul unei călătorii de lucru în țările vecine, am avut  
oportunitatea de a observa, în mod direct, tehnologia cercetării  
și de elaborare a produselor petroliere și acestea sunt  
date în următoarele pagini. În cadrul unei călătorii de lucru  
în țările vecine, am avut oportunitatea de a observa, în mod direct,  
tehnologia cercetării și de elaborare a produselor petroliere și  
acestea sunt date în următoarele pagini.*

*În cadrul unei călătorii de lucru în țările vecine, am avut  
oportunitatea de a observa, în mod direct, tehnologia cercetării  
și de elaborare a produselor petroliere și acestea sunt  
date în următoarele pagini. În cadrul unei călătorii de lucru  
în țările vecine, am avut oportunitatea de a observa, în mod direct,  
tehnologia cercetării și de elaborare a produselor petroliere și  
acestea sunt date în următoarele pagini.*

universitatea de cercetări geologice și hidrogeologice din Iași și în cadrul unei misiuni de cercetări hidrogeologice în Caucaz, unde a realizat o serie de lucrări de cercetare și de proiectare hidrogeologică. În perioada 1968-1971 a lucrat la Institutul Geologic al României, unde a realizat o serie de lucrări de cercetare și de proiectare hidrogeologică. În perioada 1968-1971 a lucrat la Institutul Geologic al României, unde a realizat o serie de lucrări de cercetare și de proiectare hidrogeologică. În perioada 1968-1971 a lucrat la Institutul Geologic al României, unde a realizat o serie de lucrări de cercetare și de proiectare hidrogeologică.

## DR. GEORGE TĂRLOIU

șef de laborator de hidrogeologie



Institutul Geologic al României

Contribuții la problema obținerii uleiurilor pentru transformatoare din tîțeiuri românești

# CONTRIBUȚIUNI LA PROBLEMA OBȚINERII ULEIURILOR PENTRU TRANSFORMATOARE DIN TÎȚEIURI ROMÂNEȘTI

DE

Dr. C. CREANGĂ

## I. CONSIDERAȚIUNI GENERALE

Este fapt bine cunoscut că uleiurile pentru transformatoare provenite din tîțeiurile de origină românească, prelucrate după metodele curente de rafinare, sunt clasificate, adesea, desavantajos în comparație cu produsele similare străine.

Condițiunile de calitate cerute unui ulei pentru transformatoare sunt din ce în ce mai exigente; paralel cu această înăsprirea a condițiunilor de calitate, cercurile interesate din străinătate fac eforturi continuu pentru a adaptă și perfecționă rafinarea, astfel ca uleiurile obținute să corespundă prescripțiunilor caietelor de sarcini. În literatura de specialitate străină se poate vedea că problema uleiurilor pentru transformatoare se bucură de o atenție deosebită; numeroase cercetări constituiesc obiectul acestei preocupări în institutele științifice și tehnice din diverse țări.

Calitatea unui ulei pentru transformator depinzând în mare măsură de modul de rafinare urmează că, pentru a se obține o ameliorare de calitate a produselor românești, atențunea va trebui să fie îndreptată, în primul rând, asupra procedeelor de rafinare.



Institutul Geologic al României

Uleiul în transformator îndeplinește următoarele două funcțuni: el constituie, pe de o parte, un mediu izolant împiedicând descărcările electrice interioare, pe de altă parte funcționează ca un mediu răcitor, absorbind și îndepărând căldura ce se produce în timpul funcționării transformatorului. Pentru a satisface la aceste două cerințe, uleiurile pentru transformatoare trebuie să se bucure de o cât mai mare stabilitate chimică.

In timpul funcționării transformatorului, uleiul se încălzește, ajungând până la temperatura de aproximativ 90°C; în acest timp, fiind mereu în contact cu aerul, este expus la fenomene de oxidare. Alterarea uleiului, datorită pe de o parte acestor oxidări, pe de altă parte polimerizărilor și condensărilor, are ca efecte: formarea de apă, de acizi organici, de gudroane acide, ca și separarea unor produse solide de natură asfaltică, denumite « schlamm » (în limba germană) sau « sludge » (în limba engleză).

Apa și produsele acide micșorează puterea izolatoare a uleiului, imprimându-i în acelaș timp și o acțiune corosivă asupra părților metalice ale transformatorului. Produsele solide constituiesc pături izolatoare pentru căldură, răcirea transformatorului ne mai făcându-se în condiții normale.

Din cele expuse mai sus rezultă că rezistența la oxidare este cea mai importantă calitate a unui ulei pentru transformatoare.

Oxidabilitatea unui ulei este în funcțiune de compoziția lui chimică. Se știe că un distilat de petrol este constituit dintr'un amestec complex de foarte numeroase hidrocarburi, aparținând tuturor seriilor: parafine, nesaturate, aromatice, naftene, hidrocarburi ciclice cu catene laterale etc., la cari se mai adaugă în proporție redusă, produse răšinoase, asfaltoase și combinaționi cu sulf. Dintre acestea, singure naftenele și parafinele rezistă mai bine agenților oxidanți; toate celealte produse se oxidează, într'o măsură mai mare sau mai mică, dând naștere la substanțe de natură acidă și la produse de polimerizare și condensare. Prin urmare, rezistența la oxidare a unui ulei pentru transformatoare va depinde de proporția

în care se găsesc în uleiul acești compuși vulnerabili. Eliminarea acestor substanțe dăunătoare constituie obiectul rafinării.

#### a) Procedee de rafinare

Metodele de rafinare cunoscute se pot împărți în două categorii. În prima categorie sunt cuprinse toate procedeele care au la bază reacțiunea chimico-fizicală a acidului sulfuric concentrat asupra uleiului, îndepărând, în primul rând, compușii cu caracter nesaturat ca și parte din ceilalți constituenți ai uleiului, sub forma unor produse denumite gudroane, produse fără valoare comercială, deoarece prelucrarea lor în vederea recuperării acidului sulfuric și eventual a asfaltului este nerentabilă.

In cazul uleiului pentru transformatoare, acidul sulfuric sacrifică, pe această cale, cam 25% din materialul brut supus rafinării.

Cantitatea de acid sulfuric întrebuințată în rafinăriile noastre pentru rafinarea unui ulei pentru transformator variază între 12—15%; această cantitate este dată, în mare parte sub formă, de acid sulfuric monohidrat conținând ceva anhidridă sulfurică liberă. Pe lângă această pierdere de 25% din uleiul distilat, și pierderi de acid sulfuric, rafinarea în aceste condiții mai are neajunsul că sunt atacate, în parte, și hidrocarburile saturate și cele naftenice, îndepărându-se, pe această cale, și o parte din compoziții utili ai uleiului. Aceste două constatări ne arată că rafinarea uleiurilor minerale cu acid sulfuric are un caracter destructiv.

Pe lângă aceste inconveniente, inerente metodelor de rafinare uzitate azi în industria de petrol, se mai adaugă și faptul că uleiurile românești pentru transformatoare, obținute pe această cale, nu satisfac multumitor condițiunilor de calitate cerute.

A doua categorie de procedee de rafinare, de dată mai recentă, neintroduse încă decât pe o scară foarte redusă, sunt acele care urmăresc îndepărarea compușilor nestabili ai uleiurilor.



lui prin mijloace fizice. Printre aceste procedee locul de frunte îl ocupă procedeul Dr. EDELEANU, fost șef al laboratorului de Chimie din Institutul Geologic. Acest procedeu, bine cunoscut specialiștilor și care se bucură astăzi de o largă aplicare în multe rafinării din străinătate, își are origina în acest laborator unde d-l Dr. EDELEANU a făcut primele încercări în anii 1906—1908.

Procedeul Dr. EDELEANU se bazează pe diferența de solubilitate a diverselor clase de hidrocarburi în bioxid de sulf lichid, la temperaturi joase. Hidrocarburile nesaturate și aromatică, compușii asfaltici ca și cei sulfurați sunt solubili în acest solvent, pe când hidrocarburile parafinice și naftenice manifestă o solubilitate extrem de mică. Această diferență de solubilitate permite, prin operațiuni de extracție cu bioxid de sulf lichid, să se separe un distilat de petrol în două fracțiuni. O primă fracțiune conținând hidrocarburile saturate și naftenice rămâne, după agitare cu bioxid de sulf lichid, într-o pătură superioară; cealaltă fracțiune, reprezentând compușii nesaturati și aromatici, rămâne disolvată în pătura inferioară de bioxid de sulf lichid. După extracție, bioxidul de sulf lichid se îndepărtează complet, și foarte ușor, având punctul de fierbere de  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Procedeul realizează o separație fizică a produselor ce trebuesc îndepărtate prin rafinare dintr'un derivat de petrol.

Întrebuițat la început pentru rafinarea petrolierilor lampante, astăzi procedeul Dr. EDELEANU a căpătat o deosebită importanță și este aplicat în străinătate, cu succes, și la rafinarea uleiurilor minerale. Se cunosc instalații mari în Germania, în Indiile Olandeze, în California, în Texas, care rafinează uleiurile minerale aplicând acest procedeu. Cantitatea totală de derive de petrol, rafinate prin procedeul Dr. EDELEANU, se cifrează pentru anul 1929 la peste trei milioane de tone. În România a funcționat înainte de răsboiu o instalație la rafinăria «Vega» și una la Soc. «Astra» pentru rafinarea petrolierilor lampante. Aceste instalații s-au deteriorat în timpul răsboiului și au fost lăsate în părăsire.

Avantajele pe care le oferă procedeul EDELEANU asupra

procedeelor de rafinare cu acid sulfuric sunt bine cunoscute prin numeroasele publicațiuni<sup>1)</sup> ce au apărut.

Indepărtarea produselor vulnerabile ale uleiului făcându-se pe cale fizică, prin solubilizare selectivă, procedeul redă în întregime materialul care a fost supus extractiei, spre deosebire de rafinarea cu acid sulfuric care sacrifică cam 25% din distilat.

Agentul rafinant, bioxidul de sulf lichid, nu se consumă fiind recuperat aproape în întregime, astfel că spezele de rafinare sunt mult mai mici ca în cazul rafinării cu acid sulfuric.

In ceeace privește importanța acestui procedeu, pentru prelucrarea tîteiurilor de anumite origini, sunt interesante concluziunile la cari ajunge Prof. FRITZ FRANK<sup>2)</sup> dela Berlin într'un studiu privitor la această chestiune. Autorul arată că prin procedeul obișnuit de rafinare cu acid sulfuric nu se pot obține uleiuri pentru transformatoare de calitate superioară, decât din tîteiuri de anumite origini, printre care tîteiurile rusești ar ocupă locul de frunte. Față de metoda de rafinare cu acid sulfuric, numeroase tîteiuri din alte regiuni sunt condamnate ca neapte de a da uleiuri pentru transformatoare de aceeași calitate. Prof. FRANK constată că, întrebuiuțând procedeul Dr. EDELEANU, se poate ajunge, plecând chiar și dela aceste tîteiuri, la uleiuri pentru transformatoare tot așa de bine calificate ca și uleiurile rusești. Această constatare conduce pe Prof. FRANK să afirme că edeleanizarea nivelează calitatea uleiurilor de origini diferite și prin aceasta se înlătură asertivitatea unei dependințe între calitatea și origina unui ulei. Prin edeleanizare se pot obține uleiuri pentru transformatoare de

<sup>1)</sup> Edeleanu și Gane, Comunicare la al III-lea Congres internațional de Petrol, vol. II, p. 665; Engler și Ubbelhode, Zeitschr. Angew. Chemie, 26 (1913), p. 177; Tausz, Zeitschr. Angew. Chemie, 32 (1919), p. 176; Fontein, Zeitschr. Angew. Chemie, 36 (1923), p. 4; Edeleanu, Zeitschr. Angew. Chemie, 36 (1924), p. 573; Jodeck, Zeitschr. Kälte, 30 (1923), p. 161; Neumann, Chemie Fabrik, 1 (1928), p. 641; Plank, Zeitschr. Ver. Dtsch Ing., 72 (1928), p. 1613; Cattaneo, Zeitschr. Kälte, 35 (1928), p. 173; Petroleum, 36 (1928), p. 1634.

<sup>2)</sup> Fritz Frank, Erdöl und Teer, VI (1930), p. 357, 375, 392, 574.

calitate superioară indiferent de originea țăieiului, lucrul ce nu se putea realiză prin rafinarea cu acid sulfuric. Lucrarea Prof. FRANK a ridicat unele obiecțiuni din partea Ing. FOERSTER<sup>1)</sup> care nefiind de acord asupra unei vădite superiorități a uleiurilor obținute după procedeul Dr. EDELEANU, față de uleiurile rusești rafinate cu acid sulfuric, recunoaște totuși că procedeul Dr. EDELEANU îmbunătățește calitatea anumitor produse ce nu pot fi valorificate prin procedeele vechi de rafinare.

Aceste constatări sunt de o deosebită importanță pentru noi deoarece țăieurile românești fac parte din categoria acelora cari sunt considerate ca neputând da, prin rafinare cu acid sulfuric, uleiuri superioare pentru transformatoare.

Tot din categoria procedeelor fizice face parte și procedeul de rafinare cu pământuri decolorante. Aceste pământuri sunt niște hidrosilicați de aluminiu, naturali sau prelucrați, în care predomină silicea în stare coloidă. Proprietățile lor decolorante se datorează unor fenomene de absorție ce au loc la suprafața particulelor coloide. Pe această cale sunt reținute substanțele cu caracter nesaturat și acele cu molecule foarte mari, ca compușii de natura asfaltului, rășini etc.

Introducerea pământurilor la rafinarea uleiurilor minerale se datorează lucrărilor lui HERR<sup>2)</sup>, ale lui HYDEN și TYPKE<sup>3)</sup>, ale lui ECKART<sup>4)</sup>, WELDES<sup>5)</sup>, KOBER<sup>6)</sup>, KEPPELER<sup>7)</sup> și alții, ele pătrunzând pe o scară din ce în ce mai mare în rafinăriile de petrol.

#### b) Metode de laborator pentru determinarea rezistenței la oxidare a uleiurilor pentru transformatoare

De problema ameliorării prin rafinare a uleiurilor pentru transformatoare este strâns legată chestiunea metodelor ana-

<sup>1)</sup> Ing. Foerster, Erdöl und Teer, VI (1930), p. 558, 591.

<sup>2)</sup> Herr, Petroleum No. IV, 22, p. 1284.

<sup>3)</sup> Hyden și Typke, Erdöl und Teer (1925), 28, p. 11; 35, p. 11.

<sup>4)</sup> Eckart și Wirsmüller, Die Bleicherde (1925).

<sup>5)</sup> Weldes, Zeitschr. Angew. Chemie, 40 (1927), p. 79.

<sup>6)</sup> Prof. Neumann și Kober, Zeitschr. Angew. Chemie, 40 (1927), p. 337.

<sup>7)</sup> Prof. Keppeler, Zeitschr. Angew. Chemie, 40 (1927), p. 409.



litice pentru a determina rezistența la oxidare a acestor uleiuri. Din nenorocire trebuie să constatăm că, până în prezent, lipsește o metodă care să fie unanim recunoscută ca un mijloc sigur de calificare a uleiurilor pentru transformatoare. Este suficient de a aminti în această privință, că în fiecare țară, atât în Europa cât și în America, s-au elaborat metode analitice deosebite, cari nu sunt valabile decât în țara în care au fost întocmite și a căror rezultate se contrazic de cele mai multe ori.

Toate aceste metode încearcă să măsoare în laborator efectele, amintite mai sus, produse de fenomenele de oxidare asupra uleiului în timpul funcționării transformatorului.

Schimbările uleiului în transformator sunt fenomene de durată lungă, ele înaintează încet în curs de ani de zile. În cercările de laborator aceste fenomene trebuie să fie comprimate într'un timp scurt pentru a avea în câteva zile informațiuni asupra calității unui ulei supus analizei. Această comprimare, în timp scurt, a alterărilor unui ulei este realizată de metodele curente prin întrebunțare de agenți violenti de oxidare ca: temperatură ridicată, curent de aer sau oxigen, catalizatori metalici, etc.

O primă obiecție de principiu care se aduce acestor metode este aceea că, înlocuind influența factorului timp prin influența agenților amintiți mai sus, se provoacă o deformare a fenomenelor de oxidare, o schimbare atât a intensității cât și a naturii lor. Rezultatele obținute prin aceste metode sunt, mai mult sau mai puțin, concordante cu comportarea uleiului în transformator în măsura în care condițiunile diferitelor metode analitice se apropie, sau se depărtează, de condițiunile reale.

În general metodele actuale nu urmăresc decât anumite transformări ce se produc în ulei; din acest punct de vedere deosebim două categorii distințe. Dintr-o primă categorie fac parte acele metode cari determină produsele acide ce iau naștere prin oxidare. Printre acestea una din cele mai cunoscute este metoda oficială germană denumită « Verteerungszahl » (Indicele de gudroane după oxidare). Această metodă prescrie ca

uleiul să fie oxidat, timp de 70 ore, la temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$ , în curenț de oxigen, determinându-se apoi gudroanele acide.

Obiecțiunea importantă ce se aduce acestei metode este aceea că, determinând numai gudroanele solubile în ulei, este unilaterală, rezultatele ei se referă numai la o categorie de fenomene și neglijază pe altele. Oxidarea făcându-se în absența cuprului ea se îndepărtează de condițiunile din transformator.

A doua categorie de metode, cele mai numeroase, determină produsele solide ce se separă, în urma unei oxidări mai energetice. Printre aceste cităm metodele: franceză, belgiană, engleză, italiană și elvețiană. Cu excepția metodelor italiană și elvețiană, toate celelalte oxidează uleiul la temperaturi dela  $150^{\circ}\text{C}$  în sus, întrebucințând, pentru accelerarea reacțiunilor, cupru drept catalizator. După un anumit timp de oxidare se determină cantitatea de depozit formată. Uleiurile sunt calificate după mărimea valorii obținute pentru depozit.

Metoda engleză, care execută oxidarea la  $150^{\circ}\text{C}$ , clasifică uleiurile, din acest punct de vedere, în trei categorii: Uleiuri clasa A cari au un indice de depozit mai mic ca 0,1; uleiurile clasa B între 0,1 și 0,8, înfine uleiurile C cu indicele de depozit mai mare ca 0,8.

După metoda engleză, numai uleiurile suprarafinate cu cantități foarte mari de acid sulfuric se comportă favorabil la această determinare. S'a constatat însă, de către numeroși cercetători că, dacă aceste uleiuri nu formează depozite, sufărîn schimb fenomene de oxidație intense și manifestă o aciditate, după oxidare, foarte crescută, față de aceea a uleiurilor rafinate normal, dar cu un «sludge test» ridicat.

In afara de uleiurile suprarafinate, de cari am vorbit mai sus, sunt prea puține uleiurile cari pot satisface prescripțiunile acestei metode, cu toate că multe din ele au o comportare bună în practică.

In ceeace privește temperatura ridicată de care face uz metoda engleză, ca și altele, sunt interesante rezultatele obținute

de HANS STAEGER<sup>1)</sup>). Acesta a constatat că există, în cazul uleiurilor pentru transformatoare o temperatură critică, între  $115^{\circ}$  și  $120^{\circ}$ , care delimitizează două categorii de fenomene de oxidare distincte. Sub această temperatură, oxidarea produce combinații de oxipolimerizare cu molecule foarte mari, unele acide, altele neutrale. Deasupra temperaturii critice au loc fenomene de oxidare de altă natură, ce dău naștere la combinații cu molecule mici, în parte volatile, și la cantități importante de substanțe de natură acidă ce rămân în ulei. Combinăriile cu pondere moleculară mică sunt un rezultat al ruperei catenei hidrocarburilor superioare. Avem deosebit de reacții violente de desfacere a moleculelor.

După părerea lui HANS STAEGER, această oxidare destrucțivă se deosebește radical de fenomenele de oxidare ce suferă uleiul, în timp îndelungat, în transformator.

La aceleași concluziuni ajunge și EVERT NORLIN<sup>2)</sup>, care recomandă pentru metodele de analiză, să nu se treacă de temperatura de  $120^{\circ}$ , deoarece peste această temperatură reacțiunile ce au loc sunt analoage cu acele de cracking.

In afara de aceste obiecții, care se ridică în contra metodelor actuale luate în parte, se impune încă o constatare de ordin general: rezultatele acestor metode nu sunt întotdeauna comparabile și se contrazic de multe ori, după cum arată W. ERNST<sup>3)</sup>. Un ulei bine calificat după metoda germană este refuzat după prescripțiunile engleze și invers, uleiuri bune, după metoda engleză sunt calificate ca rele, după metoda germană, ca având indicii de gudroane și de aciditate mari.

Din cele arătate se poate vedea că aprecierea unui ulei pentru transformator, în raport cu una din metodele adoptate, este un criteriu mai mult sau mai puțin arbitrar, care aduce

<sup>1)</sup> Hans Staeger, Studien über die Prüfung der Transformatorenöle, p. 6. Deutscher Verband für Materialprüfungen der Technik, Heft 77.

<sup>2)</sup> Evert Norlin, Studien über die Prüfung der Transformatorenöle, p. 18. Deutscher Verband für Materialprüfungen der Technik, p. 77.

<sup>3)</sup> W. Ernst, Studien über die Prüfung der Transformatorenöle, p. 29 (D. V. f. M. d. T.), Heft 77.

desorientare, de multe ori, atât pentru fabricant cât și pentru consumator.

Pentru noi, care am urmărit problema ameliorării calității uleiurilor pentru transformatoare obținute din țăiceurile românești, această stare de lucruri a constituit o dificultate serioasă și am fost obligați, pentru considerațiunile mai sus expuse, să raportăm rezultatele noastre la cele două metode, mai mult uzitate: germană și engleză.

## II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

In concordanță cu cele arătate în partea generală a acestui studiu, încercările noastre au fost îndreptate în sensul aplicării metodelor de rafinare cu caracter fizic de cări am vorbit mai sus.

In acest scop am urmărit efectul extractiunii cu binoxid de sulf lichid după procedeul Dr. EDELEANU asupra unor distilate de proveniență românească. Pentru desăvârșirea rafinării acestor produse am recurs la acțiunea decolorantă a unui pământ, produs german cu proprietăți adsorbante, denumit «Terrana», sau la cantități mici de acid sulfuric.

Pentru aprecierea rezistenței la oxidare a uleiurilor rezultate le-am supus oxidației, atât în condițiunile metodei germane determinând gudroanele acide formate, cât și în condițiunile metodelor italiană și engleză urmărind tendința de formare de depozit a acestor uleiuri.

Rezultatele sunt arătate în cele ce urmează.

### I. RAFINAREA UNUI ULEIU ROMÂNESC PRIN EXTRACTIE CU BIOXID DE SULF LICHID

Uleiul brut, care ne-a servit ca material de studiu pentru primele încercări de rafinare prin procedeul Dr. EDELEANU, avea următoarele proprietăți:

Densitatea la  $15^{\circ}\text{C}$  = 0,9240; Viscositatea ENGLER la  $20^{\circ}$  =  $7,5^{\circ}$ ; Temperatura de inflamabilitate =  $167^{\circ}$ ; la  $-15^{\circ}\text{C}$  fluid.

Pentru extractiile cu binoxid de sulf lichid ne-am servit de un aparat, model de laborator, a cărui schită se poate vedea



în fig. alăturată. Aparatul este compus din următoarele părți principale:

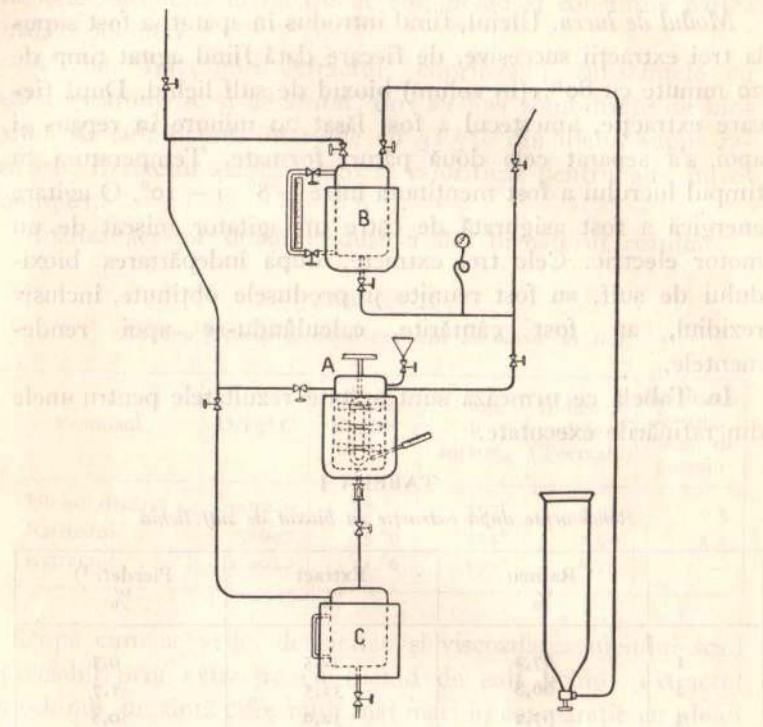


Fig. 1.

1. Un vas de cupru cu agitator (A) în care se face amestecul uleiului cu bioxid de sulf lichid. Vasul este prevăzut cu o manta metalică servind de baie pentru amestecul frigorifer.
2. Un vas de cupru (B) așezat la partea superioară a aparatului pentru măsurarea cantităților de bioxid de sulf.
3. Un vas de cupru (C) în care se culeg produsele după extractie.
4. Diferite țevi de cupru cu robinetele respective făcând legătura între vasele arătate mai sus. Aparatul este în legătură

cu o bombă conținând binoxid de sulf lichid. Instalația permite să se lucreze cu cantități de ulei cuprinse între 1 ltr. și 1,5 ltr.

*Modul de lucru.* Uleiul, fiind introdus în aparat, a fost supus la trei extracții succesive, de fiecare dată fiind agitat timp de 20 minute cu 80% (în volum) binoxid de sulf lichid. După fiecare extracție, amestecul a fost lăsat 20 minute în repaus și apoi s'a separat cele două pături formate. Temperatura în timpul lucrului a fost menținută între  $-8^{\circ}$  și  $-10^{\circ}$ . O agitare energetică a fost asigurată de către un agitator mișcat de un motor electric. Cele trei extracte, după îndepărțarea binoxidului de sulf, au fost reunite și produsele obținute, inclusiv rezidiul, au fost cântărite, calculându-se apoi rendementele.

In Tabela ce urmează sunt arătate rezultatele pentru unele din rafinările executate.

TABELA I  
*Rendemente după extracție cu binoxid de sulf lichid*

|            | Rafinat<br>% | Extract<br>% | Pierderi <sup>1)</sup><br>% |
|------------|--------------|--------------|-----------------------------|
| 1          | 67,2         | 32,5         | 0,3                         |
| 2          | 66,8         | 31,5         | 1,7                         |
| 3          | 67,2         | 32,0         | 0,8                         |
| 4          | 66,4         | 29,7         | 3,9                         |
| 5          | 66,3         | 30,4         | 3,3                         |
| 6          | 65,9         | 33,7         | 0,4                         |
| 7          | 70,4         | 29,3         | 0,3                         |
| Val. medie | <b>67,1</b>  | <b>31,3</b>  | <b>1,5</b>                  |

Din examinarea acestor cifre se poate vedea că extracția cu binoxid de sulf lichid, executată în condițiunile arătate, separă

<sup>1)</sup> Aceste pierderi sunt datorite, în bună parte, imperfecțiunii aparatului și diverselor operații de laborator; în practică însă ele sunt mai mici.

uleiul în două fracțiuni. Fracțiunea « rafinat » reprezintă în cîfră medie 67% din uleiul primitiv; ea întrunește componentele insolubile în bioxid de sulf lichid și constituie partea utilă a uleiului.

A doua fracțiune: extractul, cuprinzând substanțele cu caracter aromatic și nesaturat, care au fost solubilizate de bioxidul de sulf lichid, intervine cu 31,3% din uleiul supus rafinării. Extractul acesta poate fi valorificat pentru alte întrebuițări.

Analiza acestor două produse a dat următorul rezultat:

TABELA II

Analiza produselor după extracție cu bioxid de sulf

| Produsul              | D/ $15^{\circ}$ C | Viscoz.<br>Engler<br>la $20^{\circ}$ | Temp.<br>de<br>inflam. | Indice de<br>gudroane<br>(Teerzahl) | Aciditatea<br>în mg.<br>hidrat de<br>potasiu |
|-----------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|--|
| Uleiul distilat . . . | 0,9240            | 7,3                                  | 167°                   | 3,94                                | 6,5  |
| Rafinatul . . .       | 0,8907            | 5,9                                  | 174°                   | 2,90                                | 5,5  |
| Extractul . . .       | 1,0040            | 21,6                                 | 173°                   | 6,19                                | —  |

După cum se vede, densitatea și viscozitatea uleiului scad apreciabil prin extracție cu bioxid de sulf lichid, extractul în schimb, prezintă cifre mult mai mari în comparație cu uleiul primitiv.

Faptul că rafinatul are atât densitatea cât și viscozitatea mai mici ca uleiul distilat, pe cînd aceleăși date pentru extract sunt cu mult crescute, confirmă rezultatele anterioare cunoscute<sup>1)</sup>, că bioxidul de sulf, selecționând componentele unui derivat de petrol, disolvă pe acelea cu pondere moleculară mare, substanțe de natură aromatică și asfaltică.

In ceeace privește indicele de gudroane, determinat după metoda KISSLING, se poate vedea că aceste gudroane se concentrează în extract, scăzând dela valoarea 3,94, înainte de

<sup>1)</sup> Edeleanu, Monitorul Petrolului (1924), Nr. 8, p. 597.

extractie, la valoarea 2,90, după extractie. Deasemenea aciditatea pentru rafinat scade. Aceste cifre, care privesc compozitia chimică a rafinatului, ne arată totuș că rafinarea nu este terminată; ea trebuie completată pe altă cale.

In această privință d-l Dr. EDELEANU a arătat dela început (în cazul lampantelor) că, pentru desăvârșirea rafinării, extractiunii cu bioxid de sulf lichid trebuie să-i urmeze o tratare cu o cantitate mică de acid sulfuric. In ceeace privește uleiurile minerale, Dr. LAZAR<sup>1)</sup> și alții au arătat că, pentru a se obține uleiuri pentru transformatoare de calitate superioară este nevoie ca produsele rafinate cu bioxid de sulf lichid să mai fie tratate cu acid sulfuric în cantitate până la 7%.

Noi am încercat să obținem această completare a rafinării pe două cai, fie prin acțiunea unui pământ decolorant « Terra », fie prin tratare cu cantități mici de acid sulfuric.

## 2. RAFINAREA CU ACID SULFURIC A ULEIULUI - REZULTAT DUPĂ EXTRACTIE CU BIOXID DE SULF LICHID

Deoarece acțiunea acidului sulfuric asupra derivatelor de petrol depinde, în mare măsură, de concentrația acidului, am supus uleiul rafinării ulterioare cu acid sulfuric de patru concentrații diferite:

|       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|
| 90,0% | 93,1% | 95,0% | 99,5% |
|-------|-------|-------|-------|

obținând patru uleiuri cu caractere fizice și chimice deosebite.

In toate aceste patru cazuri rafinatul cu bioxid de sulf lichid a fost tratat, de fiecare dată, cu 9% acid, repartizat în trei porțiuni succesive. Uleiul a fost bine agitat timp de 30 minute. După separarea gudroanelor uleiul a fost neutralizat și spălat.

Tabela III reprezintă atât rendementele obținute cât și datele analitice ale celor patru uleiuri rafinate pe această cale.

Din examinarea tăbelei III se desprind câteva observații interesante. Prin această completare a rafinării cu acid

<sup>1)</sup> Dr. Lazar, Erdöl und Teer (1925), caietul 26, p. 9.

TABELA III

Rendemente și date analitice ale uleiurilor rafinate cu bioxid de sulf lichid și acid sulfuric de diferite concentrații

| Uleiul          | Concentrația acidului | % In raport cu uleiul rafinat cu bioxide sulf | % In raport cu uleiul distilat | Densitatea la 15° | Viscozitatea Engler la 20° | Indice de gudroane (Teerzahl) |
|-----------------|-----------------------|---|--------------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 1 <sup>1)</sup> | —                     | 100,0   | 67,1                           | 0,8872            | 6°,4                       | 2,90                          |
| 2               | 90,0                  | 86,7  | 58,2                           | 0,8863            | 5°,7                       | 0,08                          |
| 3               | 93,1                  | 85,9  | 57,6                           | 0,8851            | 5°,7                       | 0,05                          |
| 4               | 95,0                  | 87,2  | 58,5                           | 0,8848            | 5°,7                       | 0,05                          |
| 5               | 99,5                  | 85,4  | 57,3                           | 0,8841            | 5°,7                       | 0,03                          |

sulfuric procentul de ulei rafinat scade dela valoarea 67% la cca 57%, rezultând o pierdere de 10% raportată la uleiul distilat. Comparând această pierdere, la care se mai adaugă aceea de cca 1%, rezultată dela extractia uleiului cu bioxid de sulf, cu aceea de 25%, care rezultă prin procedeul vechiu de rafinare, vedem că, rafinând în condițiunile de mai sus, se salvează peste 10% din materialul brut supus rafinării.

Din rezultatele obținute reiese că rendementele nu sunt influențate de concentrația acidului.

Densitatea și viscozitatea uleiului, după tratare cu acid sulfuric (2, 3, 4, 5), nu se îndepărtează prea mult de valorile obținute pentru uleiul (1) rafinat numai cu bioxid de sulf lichid.

In ceeace privește calitatea uleiului, ameliorarea produsă prin acest supliment de rafinare este mult mai importantă. Indicele de gudroane, egal cu 2,90% pentru uleiul rafinat cu bioxid de sulf lichid, scade până la 0,03 pentru uleiurile tratate ulterior și cu acid sulfuric. Gudroanele acide măsurabile prin acest indice sunt, aşă dar, îndepărtate aproape complet.

<sup>1)</sup> Uleiul rafinat numai cu bioxid de sulf lichid

### 3. RAFINAREA ULEIULUI EXTRAS CU BIOXID DE SULF LICHID CU HIDROSILICATUL « TERRANA »

După cum am amintit mai sus, anumiți hidrosilicați, de natură coloidă, se bucură de proprietatea de a decoloră atât uleiurile vegetale cât și uleiurile minerale. Datorită acestei proprietăți acest procedeu de rafinare a uleiurilor minerale face progrese simțitoare în industria petrolului. Se cunosc numeroase produse minerale bucurându-se de această proprietate, unele de proveniență americană denumite « Fuller-Erde », altele de proveniență germană întâlnite sub numele de « Bleich-Erde ».

Rezultatele favorabile obținute de diversi cercetători, întrebuițând aceste produse pentru rafinarea uleiurilor de transformatoare, m'au îndemnat să încerc îmbunătățirea uleiului nostru extras cu bioxid de sulf lichid și pe această cale.

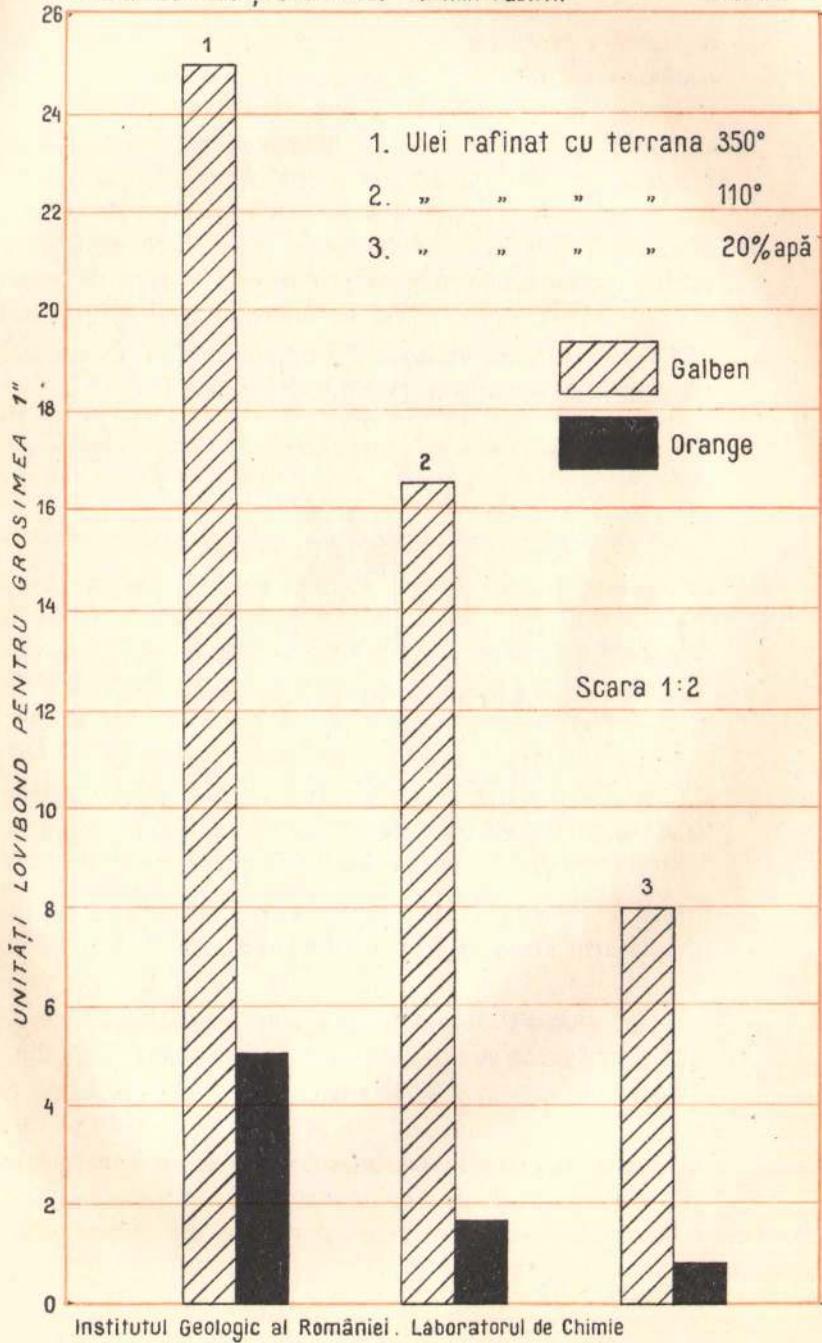
In acest scop am întrebuințat produsul german « Terrana » furnizat de uzinele Sirius din Deggendorf. Este un preparat rezultat din activarea unui pământ natural, din regiunea Niederbayern, a căruia compozitie a fost stabilită ca fiind un hidrosilicat de aluminiu conținând cantități mici de oxid de fer, oxid de magneziu, oxid de calciu, etc. Silicea predomină, și se găsește în mare parte în stare coloidă; acesteia se datoresc proprietățile decolorante ale acestui produs propriu operațiunilor de rafinare a uleiurilor minerale.

Deoarece acțiunea acestor pământuri este cu atât mai eficace cu cât aciditatea produsului ce rafinăm este mai mică, uleiul, înainte de a fi tratat cu Terrana, a fost neutralizat cu o soluție alcăicolă (10%) de hidrat de sodiu (8°Bé).

Am încercat să obținem neutralizarea directă, tratând uleiul cu un amestec de pământ și oxid de calciu, dar n'am ajuns la rezultate satisfăcătoare.

Este interesant de observat că uleiul, prin neutralizare, trece dela indicele de gudroane 2,90 la valoarea 0,11. Se vede, deci, că îndepărarea gudroanelor acide se poate obține și, numai, prin neutralizare fără intervenția acidului sulfuric.

Pentru a găsi condițiunile optime în care lucrează decolo-



rantul „Terrana“ am făcut încercări cu pământul calcinat la  $350^{\circ}\text{C}$ , uscat în etuvă la  $110^{\circ}$ , și cu pământ la care am adăugat 20% apă. Acțiunea decolorantă a pământului am apreciat-o după schimbarea de coloare a uleiului rafinat cu bioxide de sulf lichid și tratat cu „Terrana“ în condițiunile următoare:

Decolorantul, în cantitate totală de 30%, a fost dat în trei porțiuni, adăugându-se, treptat, uleiului încălzit în jurul temperaturei de  $95^{\circ}\text{C}$ . Pentru fiecare porțiune s'a agitat uleiul puternic timp de o jumătate de oră.

Schimbarea coloarei uleiurilor obținute am măsurat-o servindu-ne de tintometrul Lovibond; rezultatele sunt arătate în tabela IV.

TABELA IV

*Coloarea în unități Lovibond a uleiurilor rafinate cu bioxid de sulf și « Terrana »*

| Starea de-colorantului    | Coloarea pentru grosimea 1" |      |   |        | Coloarea pentru grosimea $\frac{1}{2}''$ |        |      |   |        |        |
|---------------------------|-----------------------------|------|---|--------|--|--------|------|---|--------|--------|
|                           | Galben                      | Roșu | = | Orange | Galben                                   | Galben | Roșu | = | Orange | Galben |
| Calcinat la $350^{\circ}$ | 30,00                       | 5,00 | = | 5,00   | 25,00                                    | 20,00  | 2,15 | = | 2,15   | 17,85  |
| Uscat la $110^{\circ}$    | 18,20                       | 1,60 | = | 1,60   | 16,60                                    | 7,20   | 0,85 | = | 0,85   | 6,30   |
| Cu 20% apă                | 8,80                        | 0,85 | = | 0,85   | 7,95                                     | 3,70   | 0,55 | = | 0,55   | 3,15   |

Variația de coloare a uleiurilor, pentru o grosime a păturii de ulei de 1", arătate în tabela IV, se poate urmări, mai bine, în graficul I.

Din aceste rezultate se vede că decolorantul «Terrana» lucrează în condițiunile cele mai bune atunci când i se adaugă 20% apă.

Pământul calcinat la  $350^{\circ}$  n'are decât o acțiune decolorantă extrem de redusă.

Datele analitice ale uleiurilor rafinate cu bioxide de sulf și, ulterior, cu pământ «Terrana», în cele două condiții favorabile, se pot vedea din tabela V.



TABELA V  
Uleiuri rafinate cu bioxid de sulf și «Terrana»

| Uleiul | Densitatea la $15^{\circ}$ C | Viscozitatea Engler la $20^{\circ}$ | Starea de colorantului |
|--------|------------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| 6      | 0,8795                       | 5°,8                                | Uscat la $110^{\circ}$ |
| 7      | 0,8817                       | 5°,6                                | Cu 20% apă             |

Acstea două uleiuri au densitatea și viscozitatea de același ordin de mărime ca uleiurile rafinate ca bioxid de sulf lichid și acid sulfuric.

Inainte de a ne ocupă de comportarea la oxidare a uleiurilor pentru transformatoare obținute pe această cale, menționăm că, spre a avea un criteriu de comparație a proprietăților acestor uleiuri cu aceleia ale uleiurilor rafinate numai cu acid sulfuric, astfel cum se practică în rafinăriile din țară, am mai preparat trei uleiuri rafinate pe această cale și anume:

a) Uleiul Nr. 8 rafinat cu 9% acid sulfuric (99,5%) dat în trei porțiuni;

b) Uleiul 9, obținut prin rafinarea distilatului primitiv cu 4% acid sulfuric (99,5%), apoi cu 8% acid sulfuric fumans conținând 5% anhidridă sulfurică ( $\text{SO}_3$ ) liberă (în două porțiuni);

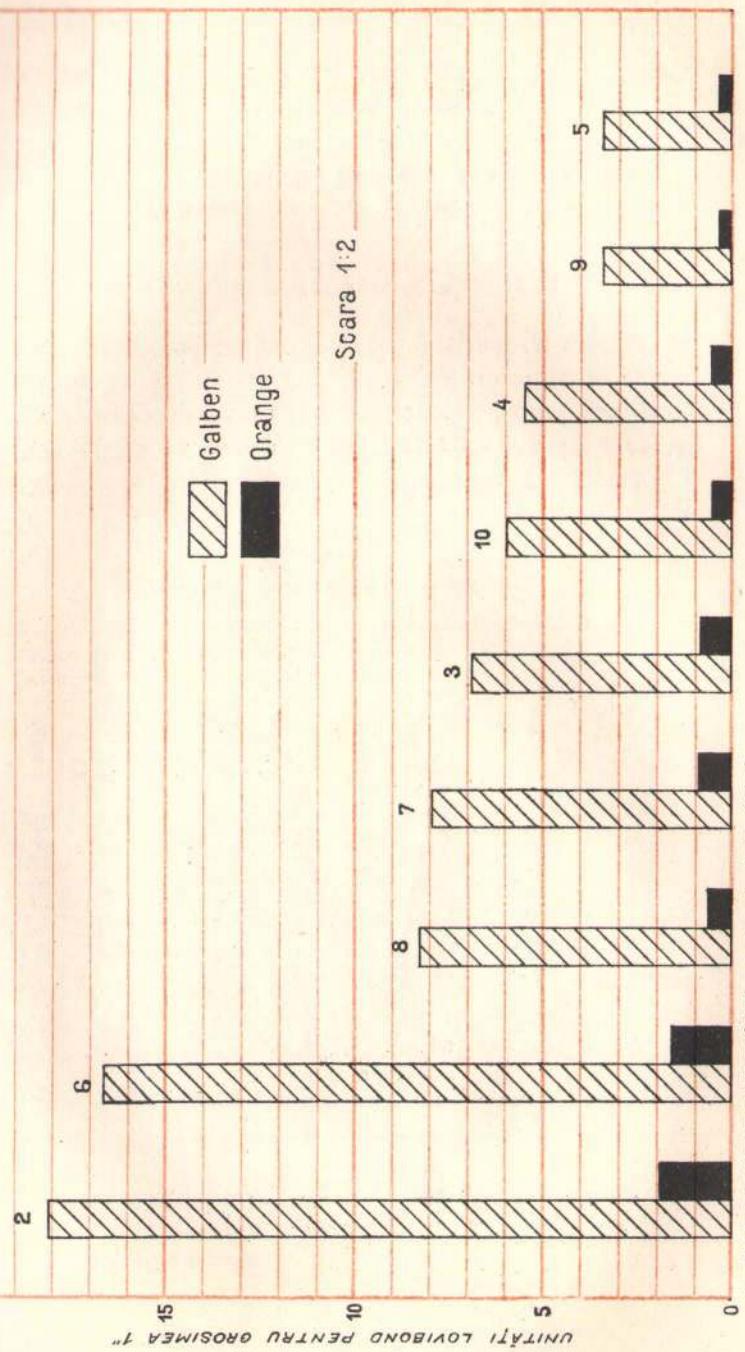
c) Uleiul 10, rafinat cu 9% acid sulfuric 99,5% (în trei porțiuni) și cu 30% «Terrana» + 20% apă (în trei porțiuni).

Acstea trei uleiuri sunt caracterizate prin următoarele date analitice:

TABELA VI  
Uleiuri rafinate numai cu acid sulfuric

| Uleiul | Densitatea la $15^{\circ}$ | Viscozitatea Engler la $20^{\circ}$ | Modul de rafinare   |
|--------|----------------------------|-------------------------------------|---|
| 8      | 0,9119                     | 6°,4                                | 9% $\text{SO}_4\text{H}_2$ (99,5)   |
| 9      | 0,9078                     | 6°,3                                | { 4% $\text{SO}_4\text{H}_2$ (99,5)<br>+ 8% $\text{SO}_4\text{H}_2$ cu 5% $\text{SO}_3$ liber |
| 10     | 0,9112                     | 6°,3                                | { 9% $\text{SO}_4\text{H}_2$ (99,5)<br>+ 30% «Terrana» cu 20% apă                             |





După cum reiese din aceste rezultate, viscozitatea, dar mai ales densitatea acestor uleiuri, rafinate numai cu acid sulfuric, sunt mai mari ca aceleia ale uleiurilor rafinate după procedeul Dr. EDELEANU și tratate ulterior cu acid sulfuric sau cu pământ decolorant (tabelele III resp. V).

#### 4. COLOAREA ULEIURILOR OBȚINUTE

In tabela VII dăm rezultatele determinărilor de coloare, la toate uleiurile preparate de noi, făcute cu tintometrul Lovibond. Coloarea este dată pentru două grosimi a păturii de ulei. In graficul Nr. 2 se poate urmări mai bine variația coloare acestor uleiuri pentru grosimea 1'' după scara Lovibond.

TABELA VII  
Coloarea uleiurilor după scara Lovibond

|    | Coloarea pentru grosimea 1'' |      |   |        | Coloarea pentru grosimea 1/2'' |        |      |   | Modul de rafinare al uleiului |        |   |            |
|----|------------------------------|------|---|--------|--------------------------------|--------|------|---|-------------------------------|--------|---|------------|
|    | Galben                       | Rosu | = | Orange | Galben                         | Galben | Rosu | = | Orange                        | Galben | Galben  |            |
| 2  | 20,00                        | 1,90 | = | 1,90   | 18,10                          | 8,20   | 1,10 | = | 1,10                          | 7,70   | SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> + 9% SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (90,0) |            |
| 3  | 7,70                         | 0,82 | = | 0,82   | 6,88                           | 3,70   | 0,55 | = | 0,55                          | 3,15   | " " "   | (93,1)     |
| 4  | 6,00                         | 0,55 | = | 0,55   | 5,45                           | 2,70   | 0,30 | = | 0,30                          | 2,40   | " " "   | (95,0)     |
| 5  | 3,70                         | 0,30 | = | 0,30   | 3,40                           | 1,50   | 0,27 | = | 0,27                          | 1,23   | " " "   | (99,5)     |
| 6  | 18,20                        | 1,60 | = | 1,60   | 16,60                          | 7,20   | 0,85 | = | 0,85                          | 6,35   | " + " Terrana "   | 110°       |
| 7  | 8,80                         | 0,85 | = | 0,85   | 7,95                           | 3,70   | 0,55 | = | 0,55                          | 3,15   | " " "   | cu 20% apă |
| 8  | 8,80                         | 0,55 | = | 0,55   | 8,25                           | 3,70   | 0,30 | = | 0,30                          | 3,40   | 9% SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (99,5)                                  |            |
| 9  | 3,70                         | 0,30 | = | 0,30   | 3,40                           | 2,20   | 0,30 | = | 0,30                          | 1,90   | 12% SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> cu SO <sub>3</sub> liber               |            |
| 10 | 6,50                         | 0,55 | = | 0,55   | 5,95                           | 3,20   | 0,30 | = | 0,30                          | 2,90   | 9% SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> + "Terrana" cu 20% apă                  |            |

SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> = acid sulfuric

SO<sub>3</sub> = anhidridă sulfurică.

SO<sub>2</sub> = bioxid de sulf lichid



După cum se vede, din punct de vedere al coloarei, se clasifică foarte bine uleiurile (4) și (5), din cele rafinate cu bioxid de sulf lichid, și uleiul (9), rafinat cu acid sulfuric fumans.

### 5. COMPORTAREA LA OXIDARE A ULEIURILOR OBȚINUTE

Proprietatea cea mai importantă a unui ulei pentru transformator este rezistența sa la oxidare. După cum am mai amintit nu dispunem, până în prezent, de o metodă unitară și general admisă pentru aprecierea comportării unui ulei la oxidare. În asemenea încercări trebuie urmărite două schimbări importante ce se produc în ulei și anume: 1. formarea gudroanelor acide, care pot fi determinate prin metoda germană (Verteerungszahl) și 2. separarea unor produse solide, în prezență de catalizatori, ce pot fi determinate prin diferite metode, dintre care cea mai reputată este metoda engleză denumită: «sludge test».

Față de nesiguranță la care sunt expuse rezultatele obținute prin una din aceste metode, am examinat calitatea uleiurilor preparate de noi oxidându-le, atât în condițiunile metodei germane cât și în acele ale metodelor italiană și engleză. Pe lângă indicii de gudroane și de depozit am mai determinat aciditatea și indicele de saponificare al uleiurilor după oxidare.

#### a) Oxidarea uleiurilor după metoda germană «Verteerungszahl»

Oxidarea se execută prin încălzirea uleiului timp de 70 ore la temperatură de 120°C în curenț de oxigen. Rezultatele obținute sunt arătate în tabela VIII, uleiurile fiind înscrise în ordinea crescăndă a indicilor de gudroane.

Din examinarea datelor cuprinse în această tabelă, dacă luăm drept criteriu de apreciere indicele de gudroane, se poate constată următoarele:

Uleiul (7) (5) și (3) au un indice de gudroane care nu întrece 0,1, satisfăcând prescripțiunile de calitate al metodei germane.



TABELA VIII

Oxidabilitatea uleiurilor după metoda germană

|    | Indice de resinificare<br>(Verteerungs-<br>zahl) |      | Aciditatea<br>în mg. KOH<br>(Säurezahl) |      | Indice de saponificare<br>în mg KOH<br>(Verseifungsz.) |      | Modul de rafinare<br>al uleiurilor   |
|----|--|------|---|------|--|------|--|
|    | I  | II   | I                                       | II   | I  | II   |  |
| 7  | 0,06   | 0,05 | 0,03                                    | 0,03 | 0,17   | 0,18 | $\text{SO}_2 + 30\%$ «Terrana»<br>cu 20% apă   |
| 5  | 0,10   | 0,08 | 0,06                                    | 0,06 | 0,42   | 0,50 | $\text{SO}_2 + 9\%$ $\text{SO}_4\text{H}_2$<br>(99,5%)                                   |
| 3  | 0,09   | 0,10 | 0,06                                    | 0,06 | 0,54   | —    | $\text{SO}_2 + 9\%$ $\text{SO}_4\text{H}_2$<br>(93,1%)                                   |
| 6  | 0,12   | 0,10 | 0,14                                    | 0,04 | 0,42   | 0,50 | $\text{SO}_2 + 30\%$ «Terrana» 110°  |
| 4  | 0,14   | 0,14 | 0,10                                    | 0,10 | 0,56   | 0,60 | $\text{SO}_2 + 9\%$ $\text{SO}_4\text{H}_2$ (95,0%)                                      |
| 2  | 0,15   | 0,16 | 0,14                                    | 0,14 | 0,66   | 0,63 | $\text{SO}_2 + 9\%$ $\text{SO}_4\text{H}_2$ (90,1%)                                      |
| 10 | 0,21   | 0,20 | 0,11                                    | 0,11 | 0,41   | 0,38 | { 9% $\text{SO}_4\text{H}_2 + 30\%$ «Terrana» cu 20% apă                                 |
| 9  | 0,22   | 0,24 | 0,09                                    | 0,09 | 0,49   | 0,45 | { 4% $\text{SO}_4\text{H}_2$ (99,5%) + 8%<br>$\text{SO}_4\text{H}_2$ cu 5% $\text{SO}_3$ |
| 8  | 0,24   | 0,30 | 0,18                                    | 0,14 | 0,41   | 0,49 | 9% $\text{SO}_4\text{H}_2$ (99,5%)   |

Uleiul care prezintă rezistență cea mai mare la oxidare este uleiul (7) rafinat cu bioxid de sulf lichid și «Terrana» cu 20% apă. Uleiurile (3) și (5) au fost obținute din distilatul edeleanizat tratat mai departe cu acid sulfuric de concentrațiile 93,0% și 99,1%.

Uleiul (6) rafinat cu bioxid de sulf lichid + «Terrana» uscat la 110° are un indice egal cu 0,11, abătându-se foarte puțin de cifra prescrisă de 0,1. Uleiurile (4) și (2) au indicii ceva mai ridicați.

O deosebire tranșantă se observă la uleiurile (8) (9) și (10), cari au un indice superior lui 0,2. Aceste trei din urmă sunt uleiurile rafinate numai cu acid sulfuric fără o prealabilă ede-

KOH = hidrat de potasiu

 $\text{SO}_2$  = bioxid de sulf lichid $\text{SO}_3$  = anhidridă sulfurică $\text{SO}_4\text{H}_2$  = acid sulfuric

leanizare. Cel mai puțin rezistent fenomenelor de oxidare este uleiul (8) rafinat numai cu acid sulfuric de concentrația 99,5%.

Constatările de mai sus ne arată că extracția cu bioxide de sulf lichid înbunătășește în mare măsură calitatea uleiurilor.

Pentru a scoate mai bine în evidență influența favorabilă a extracției cu boxide de sulf lichid vom compara uleiurile: (5), (8) și (9) între ele. Uleiurile (5) și (8) au fost tratate cu aceeaș cantitate de acid sulfuric (9%) de concentrația 99,5%, dintre acestea numai uleiul (5) a fost în prealabil edeleanizat; indicele de gudroane pentru aceasta este 0,09, pentru uleiul (8) 0,27.

Uleiul (9) rafinat cu 12% acid sulfuric, dintre care 8% acid fumans cu 5%  $\text{SO}_3$  liber, are indicele 0,24 față de 0,09 al uleiului (5).

Pe lângă efectul favorabil datorit boxidei de sulf lichid mai observăm și acțiunea favorabilă a pământului «Terrana» în operațiunile de rafinare ce am executat. Uleiul cel mai bine calificat, pe baza metodei germane, este uleiul (7), rafinat numai cu boxide de sulf lichid și decolorant «Terrana», fără a întrebuița de loc acid sulfuric.

Deasemenea dintre uleiurile needeleanizate, cel mai bine se comportă uleiul (10) care, pe lângă acțiunea acidului sulfuric, a fost tratat și cu «Terrana».

Acțiunea pământurilor decolorante se arată a fi un mijloc auxiliar foarte important pentru desăvârșirea rafinăriei obținută cu boxide de sulf lichid. Cu ajutorul acestor pământuri se poate evita complet acidul sulfuric, ca în cazul uleiului (7).

In ceeace privește indicii de aciditate și saponificare ale uleiurilor oxidați, ei urmează un paralelism convenabil indiciilor de gudroane, cele mai bune cifre prezentându-le tot uleiul (7).

### b) Oxidarea uleiurilor în prezență de catalizatori

După cum am arătat, în partea generală a lucrării, o altă clasă de fenomene, care pot avea loc într'un ulei pentru transformator, sunt acele care conduc la formarea de produse solide. Pentru a ne putea da seamă în ce măsură uleiurile de care



ne ocupăm sunt expuse la asemenea transformări ele au fost supuse oxidației după metodele italiană și engleză.

Incerările au avut în vedere trei uleiuri și anume: uleiurile (7) și (5), cari au dovedit cea mai bună rezistență la oxidare după metoda germană, primul rafinat cu binoxid de sulf lichid și «Terrana» cu 20% apă, al doilea rafinat cu binoxid de sulf lichid și acid sulfuric 99,5% și uleiul (8) rafinat numai cu acid sulfuric 99,5%.

După metoda italiană uleiurile se oxidează, prin încălzire timp de 300 ore, în curent de aer, la temperatura de 110°C, în prezența unei spirale de cupru drept catalizator. După oxidare se filtrează uleiul la cald determinându-se depozitul.

In loc să oxidăm la temperatura de 110° noi am adoptat temperatura 120°, iar filtrarea uleiului am făcut-o la rece; aceste modificări le-am făcut în scopul de a îmăsuri condițiunile în care are loc oxidarea. După oxidare am determinat depozitul prin filtrarea uleiului la rece, iar în uleiul filtrat s'a mai determinat gudroanele, aciditatea și indicele de saponificare.

Rezultatele obținute sunt arătate în tabela de mai jos.

**TABELA IX**  
*Oxidabilitatea uleiurilor după metoda italiană*

| Uleiul | Depozit<br>%<br>(Schlamm) | Gudroane<br>după<br>Kissling <sup>1)</sup><br>% | Indicele<br>de acidi-<br>tate după<br>oxidare<br>(mg.<br>KOH) <sup>2)</sup> | Indicele<br>de saponi-<br>ficare<br>după oxi-<br>dare (mg.<br>KOH) <sup>3)</sup> | Modul de rafinare<br>al uleiului                          |
|--------|---------------------------|---|---|--|---|
| 7      | 0,21                      | 0,50  | 0,78  | 1,63   | SO <sub>2</sub> +30% «Terrana»<br>cu 20% apă              |
| 5      | 0,62                      | 1,00  | 1,82  | 3,48   | SO <sub>2</sub> +9% SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (99,5) |
| 8      | 0,76                      | 1,33  | 1,34  | 3,10   | 9% SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (99,5)                  |

Se poate constată că și în aceste condiții de oxidare uleiul (7) se comportă cel mai bine. Cantitatea de depozit este mult mai

<sup>1)</sup> Teerzahl nach Kissling

KOH = hidrat de potasiu

<sup>2)</sup> Säurezahl

SO<sub>2</sub> = binoxid de sulf lichid

<sup>3)</sup> Verseifungszahl

SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> = acid sulfuric



mică ca în cazul uleiurilor (5) și (8). Uleiul (8) rafinat numai cu acid sulfuric se clasifică cel din urmă.

In metoda engleză uleiurile sunt oxidate în curent de aer la temperatură de  $150^{\circ}$ , timp de 45 ore, în prezența unei pânze de cupru drept catalizator. După cum a fost menționat în altă parte, temperatura întrebunțată în această metodă este excesiv de ridicată în comparație cu temperatura în transformator.

Uleiurile noastre oxidate în aceste condiții au dat rezultatele de mai jos:

TABELA X  
Oxidabilitatea uleiurilor după metoda engleză

| Uleiul | Depozit insolubil %<br>(Schlamm) |      | Gudroane după<br>Kissling <sup>1)</sup> % |      | Aciditatea<br>mg. KOH <sup>2)</sup> | Modul de rafinare al uleiului  |
|--------|----------------------------------|------|---|------|-------------------------------------|--|
|        | I                                | II   | I   | II   |                                     |  |
| 7      | 1,47                             | 1,18 | 2,18                                      | 2,01 | 1,57                                | $\left\{ \begin{array}{l} SO_2 30\% + \text{«Terrana» cu } 20\% \text{ apă} \\ SO_2 + 9\% SO_4 H_2 (99,5) \end{array} \right.$ |
| 5      | 1,26                             | 1,49 | 2,13                                      | 2,11 | 1,63                                | $SO_2 + 9\% SO_4 H_2 (99,5)$   |
| 8      | 2,31                             | —    | 2,69                                      | 2,82 | 1,96                                | 9% SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (99,5)   |

După cum se vede, în aceste condiții de experimentare, uleiurile suferă o oxidare violentă, cantitatea de depozit este mare; uleiurile nu sunt bine calificate prin această metodă. Contrazicerile, semnalate de numeroși cercetători, între rezultatele metodei germane și acelea ale metodei engleze sunt și de data aceasta evidente. Uleiurile (7) și (5) care satisfac pe deplin prescripțiunile metodei germane sunt rău clasificate după metoda engleză.

Dat fiind obiecțiunile foarte serioase ce se aduc acestei metode, din cauza temperaturii excesiv de ridicată, rezultatele obținute trebuiește privite cu rezervă.

<sup>1)</sup> Teerzahl nach Kissling

KOH = hidrat de potasiu

<sup>2)</sup> Säurezahl

SO<sub>2</sub> = bioxid de sulf lichid

SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> = acid sulfuric



Totuș, din punct de vedere comparativ cifrele obținute au o importanță deosebită pentru studiul nostru. Ele arată din nou că uleiul (8) rafinat numai cu acid sulfuric este mult mai vulnerabil la fenomenele de oxidare ca uleiurile (7) și (5) edeleanizate. Atât cifra de depozit cât și gudroanele și aciditatea sunt apreciabil mai mari. Uleiurile (7) și (5) sunt, după cum se vede, calitativ aproape identice.

Aceste rezultate, obținute în condiții violente de oxidare, dovedesc, și de data aceasta, o ameliorare netă a calității unui ulei rafinat prin procedeul EDELEANU.

#### 6. INCERCĂRI DE A MĂRÎ REZISTENȚA LA OXIDARE A ULEIURILOR CU AJUTORUL CATALIZATORILOR ANTIOXIGENI

Luând în considerare faptul că uleiurile de cari ne ocupăm, prin oxidări mai violente, lasă importante depozite, ne-am gândit să încercăm a micșora tendința aceasta de a forma depozite întrebunțând catalizatori antioxigeni.

In această privință sunt bine cunoscute importantele lucrări ale lui CHARLES MOUREU<sup>1)</sup>, DUFRAISSE<sup>2)</sup> BUTKOW<sup>3)</sup>, BRIAM MEAD<sup>4)</sup>, și ale altora, din care rezultă că anumite substanțe pot juca rolul de catalizatori protectori în fenomenele de oxidare.

BRIAM MEAD, care a făcut asemenea încercări la uleiurile minerale cu 170 substanțe, nu a obținut rezultate pozitive decât cu un număr restrâns, printre cari citez: sulf amorf, nitrobenzen, phenylhidrazină, toluidină, cymol, terpentin, iodoform, etc.

Autorul arată că acțiunea antioxidantă este specifică substanței și nu se poate spune că un anumit tip de combinație chimică posedă această proprietate.

Încercările sale au fost făcute în absența vreunui catalizator metalic.

<sup>1)</sup> Chimie et Industrie, vol. 17, Nr. 5 bis (1927), p. 101.

<sup>2)</sup> Chimie et Industrie, vol. 18, Nr. 4, p. 2 și Nr. 1, p. 3.

<sup>3)</sup> Erdöl und Teer (1927), p. 267.

<sup>4)</sup> BRIAM MEAD, Indus. and Eng. Chemistry, vol. 19, Nr. 11, p. 1240.

Eră interesant de văzut dacă acțiunea aceasta protectoare față de ulei se păstrează și în prezența cuprului. Se știe că acest metal este un puternic catalizator pozitiv al oxidării.

Pentru a controlă acest lucru am executat o serie de oxidări asupra uleiului (7), în condițiunile metodei engleze, adăugând fiecarei probe 0,1% din substanțele indicate în tabela de mai jos. După oxidare s'a determinat depozitul format.

TABELA XI  
*Oxidabilitatea uleiului (7) în prezență de antioxidant*

| Substanță întrebuințată           | Depozit % |
|-----------------------------------|-----------|
| Ulei simplu . . . . .             | 0,89      |
| + Resorcină . . . . .             | 0,72      |
| + Terepentin . . . . .            | 0,82      |
| + Aldehidă benzoică . . . . .     | 1,25      |
| + Phenol . . . . .                | 0,98      |
| + Anilină . . . . .               | 1,41      |
| + Pyridină . . . . .              | 1,12      |
| + $\beta$ -naphtylamină . . . . . | 1,04      |
| + $\beta$ -naphthol . . . . .     | 1,30      |
| + Sulf precipitat . . . . .       | 1,87      |
| + Nitrobenzen . . . . .           | 1,33      |
| + Anthracen . . . . .             | 1,19      |
| + Uree . . . . .                  | 1,05      |

Toate cifrele cuprinse în această tabelă, corespunzătoare substanțelor încercate, sunt cam de același ordin de mărime și corespund valorii obținute cu uleiul oxidat singur în condițiunile metodei engleze. Prezența acestor substanțe nu a micșorat oxidabilitatea uleiului.

Faptul că unele din aceste substanțe au fost găsite de alți cercetători funcționând ca antioxidantă se poate explica prin aceea că condițiunile de oxidare au fost cu totul altele, ca în cazul lui BRIAM MEAD care a oxidat uleiurile în absența oricărui catalizator metalic.



Noi am executat oxidările în prezență cuprului, care este un puternic catalizator pozitiv, în scopul de a ne pune în condiții asemănătoare acelora de întrebunțare ale uleiului. Este foarte probabil că acțiunea cuprului depășește cu mult influența acestor substanțe și anihilează prin aceasta proprietățile lor antioxigene.

Acțiunea protectoare a catalizatorilor antioxidanti nu ar avea, practic, valoare decât dacă s-ar manifesta și în prezența cuprului, în contact cu care stă în permanență uleiul în transformator.

### III. ULEIURI PENTRU TRANSFORMATOARE, RAFINATE CU SO<sub>2</sub> LICHID, OBȚINUTE DIN CÂTEVA TIPURI DE ȚIȚEIURI ROMÂNEȘTI

In încercările experimentale de cari ne-am ocupat până aici, am arătat că rafinând un ulei mineral distilat, de origine românească, cu bioxid de sulf lichid, căruia îi urmează o suprafafinare cu pământ decolorant, sau cu mici cantități de acid sulfuric, se poate obține un ulei pentru transformator, bine calificat după prescripțiunile metodei germană de încercare.

In cele ce urmează ne vom ocupa de uleiurile pentru transformatoare obținute, din diferite tipuri de țițeiuri românești provenind din regiunile petrolifere: Moreni, Runcu, Băicoi și Copăceni.

Pentru a obține aceste uleiuri am plecat dela păcurile corespunzătoare, caracterizate prin următoarele date analitice:

TABELA XII  
Analiza păcurilor

| Proveniența        | Densitatea la 15° C | Viscozitatea Engler la 50° | Temperatura de inflamabilitate |
|--------------------|---------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Moreni . . . . .   | 0,9583              | 25°,0                      | 170°                           |
| Băicoi . . . . .   | 0,9556              | 22°,1                      | 156°                           |
| Runcu . . . . .    | 0,9224              | 5°,8                       | 162°                           |
| Copăceni . . . . . | 0,9286              | 6°,6                       | —                              |



Păcurile au fost supuse distilației în laborator prin antrenare cu vapori, în vid, sub o presiune de cca 20 mm., separându-se fracțiunile convenabile pentru uleiul de transformator. Producțile brute obținute prin această primă distilație, pentru o mai bună fractionare, au fost distilate din nou în vid.

In tabelă XIII sunt arătate rendementele obținute raportate la păcură, deasemenea și câteva date analitice caracteristice uleiurilor rezultate. Printre aceste uleiuri se deosebește, în special, uleiul dela Runcu care are un indice de gudron foarte redus în comparație cu celelalte uleiuri.

TABELA XIII  
Uleiuri românești distilate pentru transformatoare. Proprietăți

| Proveniență     | % raportat la păcură | Densitatea la 15° | Viscozitatea Engler la 20° | Temp. de inflamabilitate | Indice de gudroane (Teerzahl) <sup>1)</sup> |
|-----------------|----------------------|-------------------|----------------------------|--------------------------|---|
| Moreni . . . .  | 10,2                 | 0,9304            | 8°,0                       | 170°                     | 5,50  |
| Runcu . . . .   | 13,6                 | 0,9058            | 7°,2                       | 192°                     | 1,32  |
| Băicoi . . . .  | 16,2                 | 0,9200            | 8°,6                       | 181°                     | 3,27  |
| Copăceni. . . . | 12,4                 | 0,9260            | 8°,7                       | —                        | —   |

Rafinarea acestor uleiuri distilate s'a făcut în condițiunile arătate în această lucrare. In primul loc uleiurile au fost supeze extracției cu bioxid de sulf lichid apoi au fost neutralizate și tratate cu «Terrana» +20% apă. Ca măsură de precauție, pentru desăvârșirea operației de rafinare, s'a mai dat la urmă 3% acid sulfuric 99,5%.

Rendementele obținute, după extracție cu bioxid de sulf lichid, sunt trecute în tabela XIV.

Este interesant de observat că uleiul rezultat din țățeiu dela Copăceni are un extract în bioxid de sulf lichid foarte

<sup>1)</sup> Metoda Kissling.

TABELA XIV

*Uleiuri pentru transformatoare din țițeiuri românești  
Rendemente după extracție cu biosid de sulf*

| Proveniența        | Rafinat % | Extract % | Pierderi |
|--------------------|-----------|-----------|----------|
| Moreni . . . . .   | 70,6      | 28,2      | 1,2      |
| Runcu . . . . .    | 68,6      | 26,3      | 5,7 (?)  |
| Băicoi . . . . .   | 71,2      | 28,3      | 0,5      |
| Copăceni . . . . . | 79,2      | 18,1      | 2,6      |

redus în comparație cu acelea corespunzătoare celorlalte trei uleiuri. Aceasta ar denota un conținut mai mic în produse aromatice și nesaturate.

Densitatea și viscozitatele uleiurilor rafinate sunt menționate în tabela XV.

TABELA XV

*Uleiuri pentru transformatoare din țițeiuri românești  
Analiza uleiurilor rafinate*

| Proveniența        | Densitatea la 15° | Viscozitatea Engler la 20° |
|--------------------|-------------------|----------------------------|
| Moreni . . . . .   | 0,8973            | 6°,1                       |
| Runcu . . . . .    | 0,8799            | 6°,0                       |
| Băicoi . . . . .   | 0,8958            | 6°,9                       |
| Copăceni . . . . . | 0,8873            | 7°,3                       |

Pentru cunoașterea rezistenții la oxidare aceste uleiuri au fost încercate după ambele metode întrebunțate în cazurile anterioare: germană și engleză.

In vederea unei mai juste aprecieri a rezultatelor, obținute

prin aceste metode, probele de oxidare au fost făcute în comparație cu două uleiuri pentru transformatoare străine, ambele de origină rusească. Unul din uleiuri, denumit «Mercur Extra» ne-a fost furnizat de Soc. Reșița și provenea dela firma Schlieemann Oelwerke Hamburg, iar celălalt ne-a fost pus la dispoziție de Soc. Siemens & Schuckert.

Se știe că uleiurile rusești sunt considerate printre cele mai bune uleiuri pentru transformatoare.

Rezultatele acestor încercări de oxidare sunt arătate în tabela XVI.

TABELA XVI

*Uleiuri pentru transformatoare din țările românești*

*Oxidabilitatea uleiurilor rafinate prin procedeul Dr. Edeleanu*

| U l e i u l       |                    | Indice de resinificare<br>(Veerte-rungszahl) % | Depozit<br>(Sludgtest) % |
|-------------------|--------------------|--|--------------------------|
| Uleiuri românești | Moreni . . . . .   | 0,09   | 1,38                     |
|                   | Runcu . . . . .    | 0,09   | 1,12                     |
|                   | Băicoi . . . . .   | 0,10   | 0,95                     |
|                   | Copăceni . . . . . | 0,04   | 1,47                     |
| Uleiuri rusești   | Mercur Extra . . . | 0,09   | 1,04                     |
|                   | Siemens Schuckert  | 0,04   | 1,05                     |

Se poate constată că toate uleiurile românești satisfac pe deplin prescripțiunile metodei germane, având un indice de gudroane, după oxidare, care nu întrece 0,1. Cel mai bine se comportă, din acest punct de vedere, uleiul rezultat din țările românești. Comparând aceste rezultate cu acele ale celor două uleiuri străine se vede că uleiul «Mercur Extra» are același indice de resinificare ca uleiurile românești iar uleiul

« Siemens Schuckert » are acest indice egal cu acela al uleiului « Copăceni ».

In ceeace privește « sludgtestul » se constată că atât uleiurile românești cât și cele rusești au o comportare asemănătoare.

Interesant de observat este faptul că uleiurile rusești: « Mercur Extra » și « Siemens Schuckert » prezintă valori de aceeaș ordine de mărime ca uleiurile românești: « Runcu » și « Băicoi », cel mai bine comportându-se, în această privință, uleiul « Băicoi ».

*Incercând o clasificare a uleiurilor românești pentru transformatoare, se poate spune că cele care rezistă mai bine fenomenelor de oxidare sunt uleiurile de Runcu și Băicoi.*

*O constatare nu mai puțină importantă este aceea că, din punct de vedere al rezultatelor obținute în laborator, nu se poate vorbi de o superioritate evidentă a uleiurilor similare rusești față de uleiurile românești.*

In afara de încercările de oxidare sus menționate am mai încercat rezistența la oxidare a acestor uleiuri, înlocuind catalizatorul cupru prin plumb, celelalte condiții fiind acelea ale metodei engleze.

După cum am mai amintit cuprul este un catalizator extrem de activ în prezența căruia fenomenele de oxidare sunt foarte intense și au ca urmare depuneri importante de depozite. Plumbul este mult mai puțin activ, oxidarea este mai moderată și, prin aceasta, efectele ei mai precis controlabile. Aceste considerații ne-au îndemnat să facem încercările de mai jos a căror rezultate sunt consemnate în tabela XVII.

Se poate observa că oxidarea în prezență plumbului duce la depozite extrem de mici în comparație cu acele ce iau naștere în prezența cuprului. Rezultatele ce se obțin se reproduc satisfăcător.

Uleiurile rusești se comportă, și din acest punct de vedere, la fel cu uleiurile românești.

In fine seria încercărilor a fost încheiată cu determinarea indicelui lui CONRADSON la câteva din uleiurile obținute în cursul acestui studiu.

TABELA XVII

*Uleiuri pentru transformatoare din țăiere românești  
Oxidabilitatea uleiurilor rafinate prin proc. Dr. Edeleanu în prezența  
plumbului*

| Uleiuri românești  | U l e i u l | % Depozit (Schlamm) |
|--------------------|-------------|---------------------|
| Moreni . . . . .   | 0,05        |                     |
| Runcu . . . . .    | 0,01        |                     |
| Băicoi . . . . .   | 0,10        |                     |
| Copăceni . . . . . | 0,03        |                     |
| Uleiuri rusești    |             |                     |
| Mercur Extra . . . | 0,04        |                     |
| Siemens Schuckert  | 0,04        |                     |

Determinarea acestei constante este astăzi uzitată în analizele de uleiuri și se admite, în mod curent, că valoarea acestei constante este cu atât mai mică cu cât uleiul este mai puțin expus fenomenelor de oxidare și este, deci, de mai bună calitate.

Rezultatele acestor determinări, menționate în tabela XVIII, ne arată, din nou, identitatea, din punctul de vedere calitativ, între uleiurile românești edeleanizate și cele rusești, ca și superioritatea primelor uleiuri față de un ulei rafinat numai cu acid sulfuric.

TABELA XVIII

*Indicele Conradson la câteva uleiuri pentru transformatoare,  
obținute din țăiere românești*

|                   | P r o v e n i e n ț a | I ndicele Conradson % | O b s e r v a ț i u n i                       |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| Uleiuri românești | Copăceni . . . . .    | 0,02                  | Rafinat în condițiunile menționate la pag. 30 |
|                   | Runcu . . . . .       | 0,02                  | "   |
|                   | Băicoi . . . . .      | 0,02                  | "   |
|                   | ?                     | 0,04                  | Rafinat cu 9% acid sulfuric (99,5%)           |
| Uleiuri rusești   | Mercur Extra . . .    | 0,02                  | —   |
|                   | Siemens Schuckert .   | 0,02                  | —   |



într-o astfel de secolă se arată că înțeuriile românești să fie destul de bune și să nu se potrivească cu acele din țările vecine.

#### IV. CONCLUZIUNI

1. Extracția cu bioxid de sulf lichid, după procedeul Dr. EDELEANU, urmată, fie de acțiunea unui pământ decolorant, fie de acțiunea unei mici cantități de acid sulfuric, permite ca din țățeuriile românești să se obțin uleiuri pentru transformatoare, superioare, din punct de vedere al rezistenței la oxidare, uleiurilor rafinate numai cu acid sulfuric.

2. Pământurile decolorante pot fi întrebuită cu succes ca mijloace ajutătoare al acestui procedeu de rafinare. Pierderile de rafinare, prin procedeul EDELEANU, urmat de o suprarafinare, fie cu pământ decolorant, fie cu mici cantități de acid sulfuric, sunt reduse semnificativ.

3. Uleiurile obținute prin aceste procedee sunt bine calificate după metoda germană de încercare și se comportă, în această privință, tot aşa de bine ca produsele rusești, care se bucură de foarte bună reputație.

4. După metoda engleză uleiurile de origină românească, dacă nu se clasifică bine, totuș au o oxidabilitate de același ordin de mărime ca a uleiurilor rusești. Nici în acest caz nu poate fi vorba de o superioritate netă a acestor uleiuri.

5. Dintre uleiurile românești pentru transformatoare acele obținute din țățeuriile dela Băicoi și Runcu se clasifică ca fiind cele mai bune.

6. Ca concluzie generală trebuie părăsită ideia că țățeuriile românești nu ar fi apte să dea uleiuri pentru transformatoare de bună calitate. Studiul în laborator arată că, pe lângă compoziția chimică, care este în funcție de originea țățeului, calitatea unui ulei pentru transformator mai depinde în mare măsură și de procedeele de rafinare întrebuită.

In urma rezultatelor studiului de față, executat în cadrul lucrărilor de laborator, ar fi de dorit să urmeze încercări făcute în condiții industriale, pentru a se vedea întrucât aceste rezultate au și importanță practică. Pentru aceasta ar fi ne-



cesar să se urmărească, sub un control riguros științific, comportarea în transformator, timp îndelungat, a unui ulei rafinat în condițiunile expuse în acest studiu.

Acest controliese însă din cadrul preocupărilor și mijloacelor laboratorului nostru. ~~în cadrul laboratorului nostru~~ și de la o lărgire a cadrului de observare și de cercetare, către întregul teritoriu național. De aceea, în cadrul laboratorului nostru, se va desfășura o serie de cercetări și de observări, care să permită stabilirea unei norme de lucru și de utilizare a uleiului în transformator, care să garanteze durată și siguranță de funcționare a acestuia.

În cadrul laboratorului nostru, se va desfășura o serie de cercetări și de observări, care să permită stabilirea unei norme de lucru și de utilizare a uleiului în transformator, care să garanteze durată și siguranță de funcționare a acestuia. În cadrul laboratorului nostru, se va desfășura o serie de cercetări și de observări, care să permită stabilirea unei norme de lucru și de utilizare a uleiului în transformator, care să garanteze durată și siguranță de funcționare a acestuia. În cadrul laboratorului nostru, se va desfășura o serie de cercetări și de observări, care să permită stabilirea unei norme de lucru și de utilizare a uleiului în transformator, care să garanteze durată și siguranță de funcționare a acestuia.

În cadrul laboratorului nostru, se va desfășura o serie de cercetări și de observări, care să permită stabilirea unei norme de lucru și de utilizare a uleiului în transformator, care să garanteze durată și siguranță de funcționare a acestuia. În cadrul laboratorului nostru, se va desfășura o serie de cercetări și de observări, care să permită stabilirea unei norme de lucru și de utilizare a uleiului în transformator, care să garanteze durată și siguranță de funcționare a acestuia.

*(Continuare pag. 4)*



## ZUSAMMENFASSUNG

# BEITRÄGE ZUM PROBLEM DER HERSTELLUNG VON TRANSFORMATORENÖLEN AUS RUMÄNISCHEN ROHÖLEN

von

**DR. C. CREANGĂ**

CHEMIKER IM KGL. RUM. GEOLOGISCHEIN INSTITUT

Infolge einer Aufforderung des « Rumänischen Nationalinstitutes für Rationalisierung der Energiequellen » haben wir die Untersuchungen über das Problem der Verbesserung der Qualität der Transformatorenöle, die aus rumänischen Rohölen gewonnen werden, in Angriff genommen. Diese Frage ist für unsere Petroleumindustrie von ganz besonderem Interesse, weil die heute durch die gewöhnlichen Raffinationsmethoden gewonnenen rumänischen Transformatorenöle, als den ausländischen Ölen qualitativ minderwertig angesehen werden.

Ausgehend von der Überlegung, dass diese unvorteilhafte Beurteilung nicht nur den Eigenschaften unserer Rohöle, aus denen sie gewonnen werden, zuzuschreiben ist, sondern zum grossen Teil durch die Mangelhaftigkeit der dabei verwendeten Raffinationsprozesse hervorgerufen wird, haben wir unser Augenmerk hauptsächlich auf die Möglichkeit einer Verbesserung der Raffinationsprozesse gerichtet.

In den rumänischen Raffinerien werden die Transformatorenöle nach der alten Methode raffiniert, welche zur Grundlage die physiko-chemische Wirkung konzentrierter Schwefelsäure auf die Petroleumderivate hat. Die langjährige praktische Handhabung dieser Methode förderte eine ganze Reihe von Unzulänglichkeiten, welche mit dieser Methode verbunden sind, zu Tage. Es konnte festgestellt werden, dass die mit



konzentrierter Schwefelsäure raffinierten rumänischen Öle nicht in entsprechendem Masse den Oxydationserscheinungen standhalten. Diese Unzulänglichkeit muss in Betracht gezogen werden, denn die öffentlichen amtlichen Vorschriften sehen für Transformatorenöle, was die Oxidabilität anbelangt, sehr strenge Bedingungen vor.

Neuere Untersuchungen haben, im Zusammenhang mit oben Gesagtem ergeben, dass Raffinationsprozesse mit physikalischem Charakter den alten Prozessen, bei denen ausschliesslich konzentrierte Schwefelsäure benutzt wurde, weit überlegen sind. Unter diesen gewinnen besonders die Methode Dr. Edeleanu's (Raffination mit flüssigem Schwefeldioxyd) sowie die Methoden die dazu Bleicherden gebrauchen, immer mehr Bedeutung im der Petroleumindustrie.

In unseren Versuchen haben wir zur Raffination der rumänischen Rohöle zu Transformatorenölen diese beiden physikalischen Methoden angewendet; 1) also die Extraktion mit flüssigem Schwefeldioxid, nach Dr. Edeleanu, und 2) einen Bleichprozess mit einem «Terrana» genannten Hydrosilikat.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Zunächst beschäftigten wir uns mit der Raffination eines destillierten rumänischen Transformatorenöles, welches uns von der Gesellschaft «Steaua Română» in Câmpina zur Verfügung gestellt wurde und dessen analytische Ergebnisse auf Seite 14 angeführt sind.

Zuerst wurde das Öl einer Extraktion mit flüssigem Schwefeldioxyd unter bestimmten Bedingungen unterzogen. Dabei wurde ein Raffinat erhalten, welches 67 % (mittlerer Wert) des Rohöles und ein Extrakt, welches 31,3 % (mittlerer Wert) des Rohöles ausmachte. Weiterhin wurde das mit flüssigem Schwefeldioxyd erhaltene Öl mit kleinen Mengen von Schwefelsäure oder mit der Bleicherde «Terrana» behandelt. Auf diese Weise erhielten wir sechs Öle. Die ersten vier (2; 3; 4; 5); siehe Tabelle III, Seite 19) wurden durch Behandlung



des mit flüssigem Schwefeldioxyd erhaltenen Extraktes mit Schwefelsäure von in der Tabelle III, Seite 19 angegebenen Konzentration erhalten. Die beiden letzten Öle (6 und 7) (Tabelle V, S. 22) wurden durch Behandlung des nach der Methode Dr. Edeleanu raffinierten Produktes mit der Bleicherde «Terrana» erhalten, ohne dabei Schwefelsäure zu gebrauchen.

Um das Verhalten dieser Öle bei der Oxydierung kennen zu lernen, haben wir sie verschiedenen Oxydationsprozessen unterworfen und hierauf die sich ergebenden Veränderungen studiert.

Da es keine internationale, allgemein anerkannte Methode zum Versuch der Widerstandsfähigkeit der Transformatorenöle gegen Oxydation gibt, so mussten wir das Verhalten unserer Öle bei Anwendung der am meisten gebrauchten Methoden, und zwar der deutschen Methode (Verteerungszahl), der englischen Methode (sludgetest) und der italienischen Methode, untersuchen.

Das Verhalten der von uns unter den oben angeführten Bedingungen raffinierten Öle beim Oxydieren wurde mit dem Verhalten von drei Ölen (8, 9, 10, Tabelle VI, Seite 22) verglichen, die wir nach der alten Methode, nämlich mit Schwefelsäure, ohne eine vorherige Behandlung mit flüssigem Schwefeldioxyd, erhalten hatten.

Bei der Oxydation der Öle nach der deutschen Methode erhielten wir die in Tabelle VIII, Seite 25) angeführten Resultate. Aus diesen Resultaten geht hervor, das die nach der Methode von Dr. Edeleanu behandelten Öle (7, 5, 3, 6, 4, 2) eine viel grössere Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation aufweisen wie die allein mit Schwefelsäure raffinierten Öle (10, 9, 8). Die ersten drei dieser Öle (7, 5, 3) entsprechen sehr gut den Anforderungen, die durch die deutsche Methode gestellt werden, da ihre Verteerungszahl kleiner als 0,1 ist. Das Öl (7), welches nach der Methode von Dr. Edeleanu raffiniert und nachher mit der Bleicherde «Terrana» behandelt wurde, verhält sich dieser Methode gegenüber am günstigsten.

Bei den Oxydationsversuchen nach der italienischen Methode (Tabelle IX, Seite 27) zeigt das Öl (7), welches nach der



Methode von Edeleanu raffiniert und mit « Terrana » gebleicht wurde, ein sehr gutes Verhalten, ebenso ist das Öl (5), welches mit flüssigem Schwefeldioxyd raffiniert und nachher mit 9% 99,5%-iger Schwefelsäure behandelt wurde, dem Öl (8), welches nur mit Schwefelsäure raffiniert wurde, weit überlegen.

Die Bestimmungen nach der englischen Methode finden sich in Tabelle X, Seite 28. Sie bestätigen aufs neue die Überlegenheit der Öle (7) und (5) gegenüber Öl (8).

Wenn auch, vom vergleichenden Standpunkt aus, die durch die englische Methode erhaltenen Resultate für die « Edeleanu-Öle » günstig sind, so entsprechen diese Öle doch nicht den Vorschriften dieser Methode. Wir müssen von neuem die Einwendungen unterstreichen, die schon oft gegen diese Methode erhoben wurden, dass nämlich die Oxydation bei dieser Methode in zu starkem Mass durchgeführt wird, unter Bedingungen, die den Oxydationsverhältnissen im Transformator nicht entsprechen. Deshalb betrachten wir diese Resultate nur mit Reserve.

Im zweiten Teil unserer Arbeit haben wir uns mit den Transformatorenölen beschäftigt, die wir aus folgenden Typen rumänischer Rohöle gewonnen haben:

Moreni, Runcu, Băicoi, Copăceni.

Die Öle wurden aus den entsprechenden Rohprodukten gewonnen, hierauf mit Hilfe der im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen Methoden raffiniert und zwar: Zunächst Extraktion mit Schwefeldioxyd, sodann Raffinierung mit der Bleicherde « Terrana » und Behandlung mit 3% 99,5%-iger Schwefelsäure.

Die auf diese Öle bezüglichen Daten finden sich in den Tabellen XIII, XIV und XV, Seite 32 u. 33. Ihr Verhalten bezüglich der Oxydation wurde mit der deutschen und englischen Methode geprüft. Zugleich mit diesen Ölen wurden auch zwei russische Öle denselben Oxydationsversuchen unterworfen, und zwar ein Öl « Mercur Extra » und ein Öl, welches von der Gesellschaft « Siemens und Schuckert » geliefert wurde. Der Vergleich zwischen den russischen und den von uns raffinierten



Ölen erschien uns schon aus dem Grunde sehr interessant, weil sich die russischen Öle eines sehr guten Rufes erfreuen.

Die Resultate dieser vergleichenden Studien finden sich in Tabelle XVI, Seite 34. Daraus lässt sich entnehmen, dass alle untersuchten rumänischen Öle vollkommen den Anforderungen, welche durch die deutsche Prüfungsmethode gestellt werden, entsprechen. Am besten entspricht das aus dem Rohöl von Copăceni erhaltene Öl. Das russische Öl « Mercur Extra » verhält sich bei dieser Prüfung ebenso wie die drei ersten rumänischen Öle. Das von « Siemens und Schuckert » stammende Öl hat die gleichen Verteerungszahlen wie das Öl von « Copăceni ».

Wenn wir die « sludgetest-Methode » durchführen, erkennen wir, dass sich die russischen Öle ähnlich wie die rumänischen verhalten. Die besten Resultate lieferte bei dieser Prüfung das Öl von « Băicoi ».

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man, wenigstens was die Laboratoriumsresultate anbelangt, nicht von einer Überlegenheit der untersuchten russischen Öle sprechen kann, wenn sie mit den von uns raffinierten rumänischen Ölen verglichen werden.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Die Extraktion mit flüssigem Schwefeldioxyd mit folgender Behandlung mit einer Bleicherde oder einer kleinen Menge von Schwefelsäure ergibt aus rumänischen Rohölen Transformatorenöle, welche, was den Widerstand gegen Oxydierung anbelangt, den gewöhnlichen, nur mit Schwefelsäure raffinierten Ölen weit überlegen sind.

2. Die Bleicherden können mit Erfolg als Hilfsmittel für den Raffinationsprozess angewendet werden.

3. Die durch diese Methoden erhaltenen Öle verhalten sich bei der Prüfung auf Oxydabilität nach der deutschen Methode günstig und stehen den russischen Ölen, die in dieser Beziehung einen guten Ruf geniessen, nicht nach.

4. Wenn die rumänischen Öle sich der englischen Prüfungsmethode gegenüber auch nicht besonders bewähren, so zeigen



sie doch denselben Grad von Oxydabilität wie die russischen Öle bei der gleichen Prüfungsmethode. Auch hier kann nicht von einer ausgesprochenen Überlegenheit der russischen Öle gesprochen werden.

5. Unter den rumänischen Transformatorenölen stehen die aus dem Rohöl von Băicoi und Runcu gewonnenen Öle am erster Stelle.

6. Die Resultate, die sich aus dieser Arbeit ergeben, zeigen, dass die alte Vorstellung, wonach die rumänischen Rohöle zur Herstellung von guten Transformatorenölen nicht geeignet seien, nicht aufrecht erhalten werden kann. Die Laboratorium-versuche ergeben, dass neben der chemischen Zusammensetzung, welche mit dem Ursprung des Erdöles in Zusammenhang steht, auch die Art und Weise der Raffination für die Erhaltung guter Transformatorenöle eine grosse Rolle spielt.

7. Auf Grund dieser günstigen Resultate wäre es sehr zu wünschen, wenn möglichst bald industrielle Versuche in Transformatoren angestellt würden, um die Qualität dieser Öle beim Gebrauch kontrollieren zu können.

#### SCHLÜSSELZUSAMMENFASSUNG

Die im vorliegenden Bericht über die Ergebnisse der Untersuchungen über das Rohöl aus Rumänien, insbesondere über das Rohöl aus Băicoi und Runcu, geäußerten Ergebnisse der Erdölversuche, welche mit dem Ursprung des Erdöles in Zusammenhang steht, auch die Art und Weise der Raffination für die Erhaltung guter Transformatorenöle eine grosse Rolle spielt. Auf Grund dieser günstigen Resultate wäre es sehr zu wünschen, wenn möglichst bald industrielle Versuche in Transformatoren angestellt würden, um die Qualität dieser Öle beim Gebrauch kontrollieren zu können.



## CONTINUTUL LUCRĂRII

|  | Pag. |
|--|------|
| <b>I. Considerații generale . . . . .</b>  | 5    |
| a) Procedee de rafinare . . . . .  | 7    |
| b) Metode de laborator pentru determinarea rezistenței<br>la oxidare a uleiurilor pentru transformatoare . . . . .                           | 10   |
| <b>II. Partea experimentală . . . . .</b>  | 14   |
| 1. Rafinarea unui ulei românesc prin extracție cu bioxid<br>de sulf lichid . . . . .   | 14   |
| 2. Rafinarea cu acid sulfuric a uleiului rezultat după extrac-<br>ție cu bioxid de sulf lichid . . . . .                                     | 18   |
| 3. Rafinarea uleiului extras cu bioxid de sulf lichid cu hi-<br>drosilicatul « Tarrana » . . . . .   | 20   |
| 4. Coloarea uleiurilor obținute . . . . .  | 23   |
| 5. Comportarea la oxidare a uleiurilor obținute . . . . .  | 24   |
| a) Oxidarea uleiurilor după metoda germană<br>« Verteerungszahl » . . . . .  | 24   |
| b) Oxidarea uleiurilor în prezență de catalizatori .   | 26   |
| 6. Încercări de a mări rezistența la oxidare a uleiurilor cu<br>ajutorul catalizatorilor antioxigeni . . . . .                               | 29   |
| <b>III. Uleiuri pentru transformatoare, rafinate cu SO<sub>2</sub> lichid obținute<br/>    din câteva tipuri de țări românești . . . . .</b> | 31   |
| <b>IV. Concluzii . . . . .</b>   | 37   |
| Rezumat în limba germană . . . . .   | 39   |







Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României