

II. MEMORII SI COMUNICARI

Contribuțiune la cunoșterea valorii industriale a petrolurilor române.

Ca membru într'ua comisiune însărcinată cu facerea unui regulament pentru comerțul cu petrolul de lampe, am avut ocaziunea a studia cinci petroluri brute, indigene și gășind că rezultatele obținute pot interesa pe cititorii buletinului societății politehnice în primul ordin, mi am propus a le publica aci.

Studiul petrolului, ca acel al ori-cărei alte materii cu aplicațiune industrială, poate fi făcut din două puncte de vedere și anume din cel pur științific și apoi din cel industrial. Studiul din punctul de vedere științific este fără îndoială în genere mai important și este în ordine logică, premergător celui făcut din punctul de vedere industrial, pentru că el procură indicațiuni asupra aplicațiunilor industriale ce se poate face, când materia este necunoscută încă și ce s'ar mai putea face, când materia a intrat deja în domeniul industriei; însă în special privitor la petrolul nostru, un studiu industrial este mai urgent, fiind-că petrolul brut ca materie primă industrială este deja cunoscut, eară mica diferență ce există între cel american, caucasian și galițian nu ne îndrituiește a presupune pentru cel român uă diferență atât de esențială de cele trei tipuri menționate, în cât se fie propriu a servi și la altceva de cât servesc deja petrolurile din țerile menționate. Intr'adevăr e mai puțin important pentru noi, de uă cam dată, de a ști dacă petrolurile noastre cuprind sau nu cutare hidrocarbure dacă acest hidrocarbure se află singur sau asociat cu cutare isomer al lui, dacă majoritatea hidrocarburelor aparțin celor saturate sau nesaturate din seria grasă, dacă hidrocarbure aromatice se află sau nu în petrolurile noastre și în fine dacă acestea din urmă conțin sau nu cutare acid organic; cu mult mai important este, de uă cam dată, pentru noi, a ști ce cantitate de esențe ușoare și mai ales ce cantitate de ulee lampante și lubrifiante, ce cantitate de vaselină, parafină se pot estrage din petrolurile noastre brute. Din acest din

urmă punct de vedere am studiat câte-va din petrolurile noastre; rezultatele obținute vor face obiectul presintei lucrări.

Valoarea unui petrol brut este regulată în prima linie de cantitatea de petrol, lampant ce conține, apoi de conținutul lui în ulee lubrifiante și în al treilea plan de esențele, vasilina și parafina ce poate produce. Petrolul lampant este produsul cel mai căutat pentru că se bucură de uă întrebuintare directă generală și se consumă în cantități însemnate pretudindenea, pe când esențele, uleele lubrifiante, parafina și vaselina sunt produse cu aplicațiuni mai restrinse. Din coprinsul lucrării de față se va putea vedea că, potrivit importanței ce are petrolul de lampă m'a interesat în primul ordin. Petrolurile indigene brute în număr de patru care le am supus cercetărilor mele, au fost luate din puțurile în care isvoresc, prin îngrijirea medicului județului unde sunt situate acele puțuri. Pe lângă aceste petroluri am mai studiat încă uă probă de petrol, luată dintr'un vagon de export staționând în gara Têrgoviște, vagon care coprindea esclu-iv petrol de Glodeni.

Următorul tablou indică localitatea, numele, profunzimea, producție zilnică și data de exploatare a puțului din care provine fie-care petrol studiat.

Locul de proveniență	Numele	Profunzimea	Producțiune în 24 ore	DATA exploatării
PUȚULUI				
1) Glodeni jud. Dâmbovița	Ghica	168 m.	15,000-18,000 k.	1888
2) Colibași, idem	Visterie	174 m.	1,700 k.	1871
3) Fundul Sărata, jud. Buzeu	No. 46	152 m.	500-600 k.	1871
4) Jiția, jud. Râmnic-Sărat	Puțul de la Dealul Sărat	72 m.	31 k.	1877
5) Glodeni jud. Dâmbovița	Luat dintr'un vagon de export ce staționa în gara Têrgoviște.			

Natura chimică a petrolului brut nu este încă suficient studiată. Compoziția elementară o cunoștem mai cu seamă din lucrările lui Ste Claire-Deville. Carbonul, hydrogenul și oxigenul sunt elementele care compun petrolul. Pe lângă aceste elemente constante, s'a mai semnalat încă în petrolul brut prezența sulfului și a azotului. Numitul învățat a avut chiar ocaziunea de a analiza două petroluri brute române, ce i s'a trimes din Ploești; iată rezultatele găsite:

	Carbon	Hydrogen	Oxygen
I	82,6	12,5	4,9
II	83,0	12,2	4,8

De la prima examinare științifică ce s'a făcut petrolului brut s'a recunoscut că nu este un corp chimic unic, ci un amestec de diferiți hidrocarburi de densitate, punct de fierbere, compozițiune și constituțiune diferită, care, mai cu seamă de la data publicării lucrărilor lui Cahours și Pelouze (1864) asupra petrolului american, apoi a le lui Schorlemmer asupra aceluiaș petrol s'a recunoscut a fi din seria grasă saturată, reprezentată prin formula generală $C_n H_{2n+2}$, și nesaturată respunzând formulei generale $C_n H_{2n}$. Mai târziu s'a aflat, că în petrol se copriind și hidrocarburi din seria aromatică $C_n H_{2n-6}$. Petrolul brut, pe lângă acești hidrocarburi, mai conține și corpi oxygenați de natură acidă, care se consideră ca produse de oxydațiune ale unor hidrocarburi. Chiar într'un petrol român s'a găsit de chimiștii Hell și Medinger un acid nou a cărui formulă ei nu au putut'o stabili definitiv, dară care e probabil a fi $C_{11} H_{22} O_2$ sau $C_{11} H_{22} O_3$.

Cunoștințele analitice actuale asupra corpurilor ce compun petrolul brut ne permit a face uă analiză rațională cantitativă a petrolului, adică o analiză în care se arătăm proporțiunea în care este copriind fie-care hidrocarbure. Această stare de lucruri va dura probabil încă mult timp, fiind-că hidrocarburi cu care avem a face în petrol pot fi de o extremă varietate precum prevede teoria constituțiunei lor. Pentru a ne face o idee despre acea varietate și de dificultățile care decurg de aci pentru studiul petrolului, e destul, a considera numărul hidrocarburelor din seria grasă saturată și isomerii lor, prevăzuți de teorie faciă de numărul hidrocarburelor din acea serie ce ni sunt cunoscuți până acum. Tabloul următor întocmit de Cagley și estras din uvrugiul D-lui Schädler. •Technologie der Fette und Oele der Fossilien, copriind numărul hidrocarburelor isomeri posibili pentru fie-care termen din seria $C_n H_{2n+2}$, până la termenul cu 13 atome de carbon și indică tot uă dată numărul acelor din acești hidrocarburi care ne sunt cunoscuți deja. Pentru a fi esact, voi adăoga că tabloul original nu conține de cât numărul isomerilor posibili; rubrica hidrocarburi cunoscuți, am adăogat'o spre a'l completa.

Numărul atomelor de carbon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Numărul hidrocarburelor isomeri posibili	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75	159	357	799
Numărul hidrocarburi cunoscuți	1	1	1	2	3	5	9	2	3	3	1	1	1

Din inspecțiunea acestui tablou rezultă că pe când teoria hidrocarburi saturati prevede numai doi hidrocarburi de formula $C_n H_{2n}$, ea indică 75 de formula $C_{10} H_{22}$ și 799 de formula $C_{13} H_{28}$. Până la heptan inclusiv ne sunt cunoscuți toți hidrocarburi prevăzuți de teorie; la octan, din 18 hidrocarburi posibil cunoștem numai 2, iară de la un decan incolo numai câte un hidrocarbure de fie-care termen. Așa dară din 1465 hidrocarburi indicați de teorie pentru cei d'intei 13 termeni a seriei $C_n H_{2n+2}$ cunoștem numai 33, adică 2,25%. Mă voi opri în această considerațiune la termenul cu 13 atome de carbon, unde se oprește și tabela, fiind-că deși cunoștem hidrocarburi saturați până la $C_{35} H_{72}$ ¹⁾ isomerii cunoscuți nouă încetează deja la un decan, termenul cu 11 atome de carbon și fiind-că numărul isomerilor (799) este deja atât de respectabil la termenul cu 13 atome de carbon în cât ne putem face uă idee clară despre ce poate fi pentru termenii cu un număr superior de carbon în moleculă.

În petrolul american s'a constatat 19 din cei 33 hidrocarburi menționați mai sus și anume toți pînă la butan inclusiv, 3 din cei 5 posibili de formula $C_3 H_{14}$, 3 din cei 9 posibili de formula $C_7 H_{16}$ și câte unul din fie care termen următor pînă la $C_{13} H_{28}$ inclusiv. Afară de hidrocarburi specificați mai sus s'a mai izolat din petrolul american trei hidrocarburi saturați $C_{14} H_{28}$, $C_{15} H_{34}$ și $C_{16} H_{34}$. Această scurtă considerațiune asupra hidrocarburelor din seria grasă ne arăta cât sunt de lacunose cunoștințele noastre în ce le privește și ce dificultăți trebuie să întâmpine cineva la un studiu amenunțit asupra constituțiunei petrolului. Dară constituțiunea petrolului se mai complică, și în grad considerabil, cu hidrocarburi din seria $C_n H_{2n}$ și din seria aromatică, hidrocarburi asupra naturei cărora cunoștințele noastre nu sunt mai inaintate, astfel că este lesne a se explica pentru ce studiul constituțiunei petrolului progresaază atât de încet și fără șir.

Petrolul brut este, după cum s'a mai zis deja, un amestec de diferiți hidrocarburi de densitate, punct de fierbere, compozițiune și constituțiune diferite. De 'l supunem la uă distilație într'un alambic, atunci, după degajarea hidrocarburi gazoși hidrocarburi cu punct de fierbere mai jos încep întîiu a distila, apoi distilă succesiv acei cu punct de fierbere mai înalt; urmându-se astfel pînă ce numai

¹⁾ D-nii C. Hell și C. Hägele au obținut anul trecut, 1889, la prelucrarea unei cantități mai mari de ceara de Carnauba uă porțiune de alcool myricylic care le au permis a face synthesa hidrocarburelui $C_{60} H_{122}$. Acest hidrocarbure se topește la 101--102° Cels și se volatilisa cu disociare parțială. Chemiker Zeitung XIII, 28.

distilă nimic, rămâne în alambic uă materie carbonosă de înfățișarea coksului. Dacă însă se conduce distilația cu precauțiune, introducându-se un termometru în partea alambicului unde se formează vaporii și se observă ca spre sfârșitul distilațiunei, indicațiunile termometrului să nu treacă peste 350°, atunci rămâne de ordinar în alambic uă masă neagră, care, după, răcire, devine compactă și lucioasă și e desemnată sub numele de asfalt.

În cât privește aspectul hidrocarburilor ce distilă succesiv, din alambic se observă că acei care ferb pînă la 150°, constituie lichide foarte mobile, în culoare și de miros eteric; hidrocarburi cu punct de ferbere mai superior perd în mobilitate, iau un miros particular și uă culoare gălbue, culoare care devine din ce în ce mai intensă, potrivit cu înălțarea punctului de ferbere și care se transformă, la produsele ferbând către 300°, în roșie brună cu reflex albastru, cară, la hidrocarburi destilând către 340°, în roșie brună cu reflex verde. Uă dată cu aparițiunea culorii roșie brune cu reflex albastru, începe mirosul a se accentua și a deveni înțepător, eară mobilitatea ce se observă la produsele ferbând înainte de 150°, mobilitate care scade în mod simțitor la acele ferbând între 150°—300°, dispere la produsele ferbând peste 300°; hidrocarburi care ferb peste 300° au uă constituțiune uleioasă. Mai nainte, consistența uleelor ferbând peste 300° importa puțin pe cei ce se ocupau cu studiul petrolului din punctul de vedere industrial; de când însă a început acest product a căștiga atențiunea ce i se cuvine ca material de uns mașinele, și mai ales de când s'a recunoscut importanța ce are consistența materiilor lubrifiante lichide pentru efectul ungerei, de atunci gradul de fluiditate al uleelor ferbând peste 300° a devenit un element de studiu ce nu se mai trece cu vederea.

Densitatea hidrocarburilor ce distilă crește cu temperatura de distilațiune pînă pe la 0,930 începând de la 0,600. În genere, la petrolurile americane o elevație de temperatură de 5°,₆ corespunde la o augmentație de densitate de 1° Baumé. În unele cazuri s'a observat că densitatea, după o urcare, scade; Engler atribue acest fenomen isomerelor. Scăderea densității la porțiunile petrolului care distilă la o temperatură aproape de 300° poate să aibă și o altă cauză, anume dinsociațiunea hidrocarburilor superioare de o densitate mai mare în altele inferioare cu densitate și punct de ferbere mai slab. Această descompunere se provoacă cu intențiune chiar în unele distilării americane pentru a spori rendamentul petrolului lampant (fracțiuni care ferbe între 150° și 300°) pe socoteala uleelor grele (fracțiunei ferbând peste 300°). Cu acest artificiu, numit în America «Oil cracking» unele distilării americane ajung a spori cantitatea petrolului lampant cu 15%.

Hidrocarburi în condițiunile în care alcătuiesc petrolul brut, nu sunt de cât de un mic folos pentru industrie; dară dacă fi separăm prin distilațiune fracționată în hidrocarburi ferbând pînă la 150°, în alții ferbând între 150°—300° și iar în alții ferbând peste această din urmă temperatură, atunci obținem trei produse care au aplicațiuni indus-

triale distincte și numiri deosebite. Astfel primul product este cunoscut sub numele de esențe de petrol secundul sub numele de petrol brut de lampe, era al treilea sub numele de ulee grele. Separatiunea aceasta se face în industrie de către rafinăriile de petrol de lampe propriu-zise.

Într'adevăr aceste rafinării, cu deosebire în America, se mulțumesc a opera separarea petrolului brut în cele trei produse sus menționate și a rafina, adecă a trata cu acid sulfuric și sodă caustică, numai petrolul de lampă brut; restul adecă esențele și uleele grele le vënd la usine speciale care le preface în diferite produse industriale. Usinele americane speciale pentru prelucrarea esențelor estrag din acestea un număr de produse cunescute sub numele de cymogen, rhigolen, aether de petrol, gazolină, benzină, ligroină, ulei de curățit; usinele speciale pentru prelucrarea uleelor grele produc din acestea, ulei mineral pentru unsul mașinelor, vaselină, parafină, asfalt. Productele industriale cymogen și rhigolen sunt lichide foarte volatile; primul se volatilizează deja la 0°, eară secundul la 180,3. Ambele produse nu se pot conserva de cât în țevi de metal bine închise și se prepară condensându-se, prin meziul unei pompe de compresione, primele produse de distilațiune a esențelor în țevi de metal răcite cu sare și gheață. Se înțelege că aceste produse nu se pot obține cu avantaj de cât din esențe care s'au obținut la rîndul lor în condițiuni bune de răcire la destilarea petrolului brut. Aplicațiunea cymogenului și a rhigolenului este restrînsă și de aceia și fabricațiunea lor puțin activă. Cymogenul servește în special la fabricațiunea gheței ear rhigolenul ca anesthetic. Restul productelor estrase din esențe (ether de petrol, gazolină etc.) se prepară pe o scară întinsă, fiindcă sunt industriei chimice care le întrebunțează în cantități destul de considerabile. Dintre produsele ce se estrag din uleele grele, uleiul mineral de uns este incontestabil cel mai de frunte. Acest product, căruia i se acorda înainte puțină atențiune, a ajuns a înlocui cu mult succes economic și practic uleiul de măsline și de rapiță la ungerea vagoanelor; este loc a crede că în curînd uleiul de măsline și de rapiță se vor întrebunța exclusiv pentru ungerea părților ferbinte la mașini unde uleiul mineral nu este atât de avantajos din cauză că și perde la temperatura peste 100° foarte mult din consistența sa viscoasă și din puterea de ungere. Al doilea product în ordinea importanței este parafina, bine cunoscută și apoi vaselina. Aceasta din urmă materie a fost adusă în comerț pentru prima oară la 1875 de către «Cheesbrough Manufacturing Company, New-York, Brooklyn»; este prin urmare un product industrial relativ tînăr. Speranțele care se puseseră la început în aceste materie pentru înlocuirea grăsimilor vegetale și animale solide în toate aplicațiunile lor, unde rîncezirea poate scădea valoarea productului fabricat, precum în farmacie, parfumerie, pentru unsul armelor, pentru conservarea pieselor, pentru lubrificarea părților ferbinți a mașinelor, speranțe basate pe nealterabilitatea presupusă a vaselinei, au început a scade de când s'a constatat că și vaselina se poate oxyda, dînd nascere la produse de natură

acidă în tocmai precum grăsimile animale și vegetale dau naștere la acidele zise grase. Avantagiile mari care părea a le avea vaselina asupra materiilor grase pentru preparatele farmaceutice și mai ales pentru cele de parfumerie s'au atenuat sensibil prin constatarea faptului că vaselina nu se absoarbe de pielea normală așa de bine ca materiile grase menționate. Vaselina și menține însă superioritatea, față cu materiile grase animale și vegetale când e cestia de pelea tăbăcită ; într'adevăr ea se absoarbe perfect de pelea tăbăciată și constituie un bun mijloc de conservare pentru cisme, harnașamente etc.

Revirementul produs în opiniunea industriașilor despre calitățile vaselinei nu este deplin îndreptățit în ce privește oxydarea sa, căci cea oxydare se efectuează în condițiuni speciale, adecă încălzindu-se vaselina în timp de 15 ore la temperatura de 110°, pe când grăsimile animale și vegetale râncezesc chiar la temperatura ordinară ; prin urmare vaselina rămâne tot în avantaju față de aceste din urmă grăsimi în toate împrejurările când condițiunile de temperatură nu întrece 100°. Preparațiunea vaselinei a rămas încă un secret ; în tot cazul sunt numai câte-va case care produc vaselină ireproșabilă. Afară de ulee minerale lubrifiante parafină și vaselină se mai estrage încă din uleele zise grele, asfaltul artificial care în America găsește aplicațiune la fabricarea briquetelor și la înlocuirea asfaltului natural. Acestea sunt produsele variate pe care le dobândesc Americanii din petrolul lor. Usinele din Caucas să mărginesc la prefăcerea petrolului brut în benzină, gazolină, petrol de lampe, ulei mineral de uns și asfalt. Petrolul caucasian este mai sărac în esențe și hidrocarburi cristalisabili de cât cel american ; pentru acest cuvânt nu este loc în Caucas a se stărui pentru fracționarea esențelor și a se estrage parafina ; în schimb însă petrolul brut caucasian este foarte propriu pentru fabricațiunea uleelor

de uns. Tabloul de mai jos reprodus după «Technologie der Fette und Oele der Fossilien» de Schädler coprinde toate produsele ce se estrag în rafinările americane din Petrolul brut cu indicațiuni asupra temperaturii de ferbere, pondului specific și aplicațiunilor lor. Am arătat mai sus că se consideră drept ulee grele în genere porțiunea care ferbe peste 300° ; adaog însă că în multe usine americane să privește drept ulee grele chiar porțiunea care ferbe peste 250°. Clasificarea uleelor grele după temperatura de ferbere, depinde în tot cazul de natura petrolului brut și a produselor ce se are în vedere la prelucrarea acestor ulee grele. Schädler în tabloul său indică 250°.

Produsele enumerate mai sus, mai au și alte numir care aduc o adevărată confuziune în nomenclatura lor ; împrejurarea aceasta se datorește cu deosebire destilatorilor americani puțin scrupuloși care sub o numire nouă introduc în comerț produse deja cunoscute, spre a se desface mai cu inlesnire de marfa lor. Astfel aetherul de petrol se mai numește și Sherwoodoil și Keroselen ; Gazolină mai e cunoscută și sub numele de Canadol, Neolin ; benzina e adusă în comerț și sub numirile de Naphtha, Safety oil, Danforth's oil. Dară mai cu seamă uleiurile de uns se bucură de o nomenclatură foarte bogată. Eată un buchet după cum se exprimă Schädler în uvrugiul său sus menționat, de numiri sub care Americanii își vând uleele lor minerale de uns :

Naphtoline Phoenixoil Globeoil
Oleonaphta Bloomlesoil Cosmoline
Ragosine Mineralcolza Petroline
Valvoline Vulcanoil Mineralsperm
Lardine Valveoil etc. etc.

Caracterul spiritului comercial american se oglindește perfect în acest buchet de numiri imaginate pentru un ce atât de prosaic ca uleiurile de uns mașinele.

Tabloul de diferitele produse ce se estrag în America prin distilațiunea fracționată a petrolului brut

NUMELE PRODUCTULUI		Temperatura de ferbere	Pond specific	A P L I C A Ț I U N I
Gaze	1) Cymogen, liquefiat prin compresiune . . .	0°	—	Pentru fabricațiunea gheței.
	2) Rhigolen, condensat printr'un amestec refrigerent de ghiață și sare	18°,3	0,600	Ca anestetic.
Esențe	3) Aether de petrol.	40°—70°	0,650—0,660	{ Se întrebuintează pentru aceleași scopuri ca ambele produse de mai sus și apoi ca disolvant pentru cauciuc și ulei.
	4) Gasolină	70°—90°	0,660—0,690	{ Servește la extracțiunea uleelor din semințele oleoginose, la extracțiunea materiilor grase din lână și la prepararea gazului de luminat.
	5) Benzină.	80°—110°	0,690—0,700	{ Se întrebuintează ca mijloc pentru curățirea petrolor, pentru falsificațiunea petrolului de lampe și ca combustibil în mari cantități în Cleveland (Ohio).
	6) Ligroină	80°—120°	0,710—0,730	{ Servesce la alimentarea lampelor de ligroină și la prepararea de gaz pentru luminat.
	7) Ulei de curățat, surogat pentru uleiul de terebentină	120°—150°	0,750—0,850	{ Se întrebuintează la curățirea organelor de mașini, la diluarea culorilor de ulei.
	8) Petrol de lampe	150°—250°	0,750—0,850	Pentru ars în lampe, etc
Uleiuri grele	9) Ulei mineral de uns.	250°—300°	0,850—0,900	{ Material pentru extracțiunea parafinei, vaselinei, a diferitelor ulee de uns și a asfaltului.
	10) Ulei de parafină, ulei de vaselină etc.	peste 300°	0,900—0,930	

(Va urma)

Alphons O. Saligny.