

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ВНУТРІШНІХ СПРАВ
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки

ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ

з навчальної дисципліни
«Фізико-хімічні методи аналізу та технологія пально-мастильних матеріалів»
вибіркових компонент
освітньо-професійної програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

272 Авіаційний транспорт
(Технології робіт та технологічне обладнання аеропортів)

за темою № 6 – Визначення основних властивостей та складу нафти і нафтопродуктів

Кременчук 2023

ЗАТВЕРДЖЕНО

Науково-методичною радою
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 30.08.2023 № 7

СХВАЛЕНО

Методичною радою
Кременчуцького льотного коледжу
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 28.08.2023 № 1

ПОГОДЖЕНО

Секцією науково-методичної ради
ХНУВС з технічних дисциплін
Протокол від 29.08.2023 № 7

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 28.08.2023 № 1

Розробник:

Викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, спеціаліст вищої категорії, викладач - методист Давітая О. В.

Рецензенти:

- 1. Доцент кафедри автомобілів та тракторів Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського, к.т.н., доцент Павленко О. В.;*
- 2. Професор навчального відділу КЛК ХНУВС, к.х.н., доцент Козловська Т. Ф.*

План лекції

1. Густина, показник переломлення. Молекулярна маса. В'язкість.
2. Вміст парафіну. Температура застигання. Температура спалаху та займання.
3. Вміст карбону та гідрогену. Вміст сульфуру. Вміст нітрогену. Вміст металів. Вміст металопорферинів. Кислотне число.
4. Вміст смолисто-асфальтенових сполук. Коксівність. Фракційний склад.

Рекомендована література:

Основна

1. Братичак М. М., Гунька В. М. Хімія нафти та газу : підручник. Львів : Львівська політехніка, 2020. 448 с. . URL : <https://odnb.odessa.ua/vnn/book/2491> (дата звернення: 19.07.2023).
2. Братичак М. М., Гринишин О. Б. Технологія нафти та газу. навчальний посібник. Львів: Львівська політехніка, 2013. 180 с.
URL :<https://vlp.com.ua/node/10089> (дата звернення: 10.07.2023).
3. Властивості нафти та нафтопродуктів. Ч.1 : навч. посіб. / О.В. Давітая та ін. Кременчук, 2019. 74 с. URL:http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe (дата звернення: 25.07.2023).
4. Основи хімії і фізики горючих копалин / Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В. Донецьк : Східний видавничий дім, 2008. 640 с.
URL:<https://core.ac.uk/download/pdf/161786962.pdf> (дата звернення: 10.08.2023).

Додаткова

5. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу / Циганок Л. П., Бубель Т. О., Вишнікін А. Б., Вашкевич О. Ю. Дніпропетровськ : ДНУ ім. О.Гончара, 2014. 252 с. URL:http://library.dnu.dp.ua/Methodichki/analit_chimija.pdf (дата звернення: 10.08.2023).
6. Аналітична хімія і методи аналізу / Масленко С. М., Величко В. В., Великонська Н. М., Перескока В.В. : навч. посіб. Дніпропетровськ : НМетАУ. 2011.162 с. URL: https://nmetau.edu.ua/file/analithimiya_i_metodi_analizu.2011.pdf (дата звернення: 10.08.2023).

Текст лекції

1. Густина, показник переломлення. Молекулярна маса. В'язкість.

Нафту і нафтопродукти характеризують показниками наступних фізичних властивостей: густини, в'язкості, молекулярної маси, температур застигання, помутніння кристалізації, спалаху, займання і самозаймання, показника заломлення. Для характеристики нафтових дисперсних систем використовують показники структурно-механічної міцності та агрегативної стійкості. Густина різних видів нафт коливається від 0,820 до 0,900, хоча відомі нафти з більш високою густиною: ярегського (0,945); серноводська (0,916); мексиканська

нафта родовища Какаліно (0, 972); кубинська нафта родовища Харуко (0, 977); венесуельська родовища Боскан (0, 991). У нашій країні і за кордоном видобуваються також нафти, що містять багато світлих нафтопродуктів і характеризуються низькою густиною: українська нафта бориславського родовища (0,840), кулсаринська (0,783); американська нафта родовища Хідлі (0, 775), українська нафта долиньського родовища (0,769). Для характеристики нафт і нафтопродуктів застосовуються показники динамічної, кінематичної і умовної в'язкості. В'язкість залежить від хімічного і фракційного складу. Кінематична в'язкість при 20 ° С для більшості нафт коливається від 4 до 40 мм²/с, хоча існують і більш в'язкі нафти. У тих випадках, коли нафта і нафтопродукти утворюють дисперсні системи і рух рідини перестає бути пропорційним прикладеному навантаженню, тобто не підкоряється закону Ньютона. В'язкість таких систем носить назву структурної. Для руйнування структури потрібне певне зусилля, яке називається межею пружності. Молекулярна маса нафти і нафтопродуктів залежить від співвідношення окремих вуглеводнів і фракцій. Середня молекулярна маса більшості нафт дорівнює 200-300. Виключення становить уже згадувана ярегська нафту (М = 452) та айяунська в Західному Сибірі (М = 470). Питома теплоємність нафти складає 1,7-2,1 кДж/(кг•К); діелектрична проникність 2,0-2,5; електрична провідність від 2•10⁻¹⁰ до 0,3•10⁻¹⁸ Ом⁻¹•см⁻¹. Колір нафти змінюється від жовтого до чорного забарвлення з ростом її густини. Нафтові вуглеводні (бензин, лігроїн, гас і деякі висококиплячі продукти), як правило, безбарвні, якщо добре очищені. Однак найчастіше крекінг-бензини, гаси, висококиплячі продукти прямої перегонки нафти в залежності від ступеня очищення мають ясно-жовтий і жовтий колір. Для більшості нафт і їхніх фракцій характерна флуоресценція: вони мають синюватий чи зеленуватий колір у відбитому світлі, що пов'язано з присутністю в них хризену, октилнафталіну й інших багатоядерних вуглеводнів ароматичного ряду.

Показник заломлення (коефіцієнт рефракції) визначають для нафтопродуктів. Він характеризує здатність нафтопродукту заломлювати падаючий на нього світловий промінь. При цьому співвідношення синуса кута падіння променя до синусу кута заломлення променя для кожного нафтопродукту натуральний і називається показником заломлення. Визначення показника заломлення засноване на явищі граничного кута, при якому настає повне внутрішнє відображення. Показник заломлення визначають приладом, який називається рефрактометр.

Показник заломлення залежить від температури і довжини світлової хвилі. Чим більше довжина хвилі світлового променя, тим менше показник переломлення. Показник заломлення нафтопродукту зазвичай визначають для жовтої лінії натрію при 20 ° С і відповідно позначають n_D^{20} . Залежить показник переломлення від температури виражається наступною формулою:

$$n_D^{20} = n_D^t - a(20-t),$$

де n_D^t - показник переломлення при температурі аналізу; а- поправочний коефіцієнт рівний 0,0004 на 1 ° С; t- температура, при якій проводиться аналіз °С.

Показник переломлення нафтопродукту з підвищенням температури зменшується. Поправочний коефіцієнт «а» слід застосовувати в межах температур від 15 до 35 ° С.

По показнику переломлення можна оцінити чистоту індивідуального вуглеводню, вуглеводний склад нафтової фракції. Із вуглеводнів найменше значення показника переломлення мають н-алкани. З обваженням фракційного складу нафтової фракції підвищується її показник переломлення. Показник переломлення – необхідна величина для визначення структурно-групового складу фракцій википаючих в межах 200-540°C, по так званому методу n-p-M*.

По зміні показника переломлення можна судити про фазові перевтілення твердих вуглеводнів. При цьому ізотронна рідка фаза характеризується одним значенням показника переломлення. Область, появи твердої фази в деякому інтервалі температур характеризується двома показниками переломлення: рідкої і твердої фаз.

Показник переломлення використовується в різних розрахункових формулах(наприклад для визначення густини).

Для виявлення показника переломлення застосовують 2 типа рефрактометрів: Аббе та Пульфриха.

2. Вміст парафіну. Температура застигання. Температура спалаху та займання.

Нафтовий парафін - це основний компонент твердих вуглеводнів нафти, які складаються переважно із твердих н-алканів. На відмінну від парафіну, церезин, що входить також в склад твердих вуглеводнів нафти – це в основному суміш твердих нафтових вуглеводнів з боковими ланцюгами нормального і ізо-будування з переважаючими останніми.

Зі збільшенням температури кипіння фракції склад в ній парафіну знижується, а церезину – підвищується.

Унікальна властивість твердих вуглеводнів нафти полягає в поєднанні високої температури плавлення з пластичністю і хрупкістю, низкою в'язкості з високим індексом в'язкості, а також гідрофобності, діелектричних і оптичних властивостей. Завдяки таким властивостям тверді вуглеводні нафти – парафіни, церезини і композиції на їх основі – застосовують практично у всіх областях народного господарства.

В харчовій промисловості, медицині і косметичі застосовують високо-очищенні парафіни, які не повинні містити канцерогенних поліциклічних ароматичних з'єднань і смолистих речовин. Очистку твердих вуглеводнів нафти виконують сіроокисною, адсорбційною і гідроочисткою.

Високим вмістом парафіну відрізняються нафта напівострів Мангешлак. Із них найбільш високопарафінами є нафти Узенського, Тасбулатського і Жетібайського родовища.

Спостерігається залежність – чим більше в нафті парафіну, тим менше в його складі смол та асфальтенів; чим більше геологічний вік нафти, тим більше в його складі парафіну. Високопарафінові нафти характеризуються найменшим

вмістом сірки, ванадію та нікелю. Природні бітуми Татарії з великим вмістом смолисто-асфальтенових речовин мають незначний вміст парафіну. Це являється слідством біохімічної еволюції (біодеградації) нафти при формуванні родовищ бітумінозних порід.

Високий вміст парафіну в нафті суттєво ускладнює процеси її видобутку, транспортування і переробки. При видобутку високопарафінових нафт знижується і навіть повністю припиняється дебіт свердловин із-за закупорки їх так званими АСПВ (асфальтено-смолисто-парафінові відкладення).

Парафін при перекачуванні високопарафінових нафт відкладається на внутрішніх стінках трубопроводів. В магістральних трубопроводах товщина відкладення парафіну досягає 30 мм.

Щоб запобігти це явище, при транспортуванні високопарафінових нафт застосовують спосіб гарячої перекачки. При цьому через кожні 25-150 км довжини трубопроводу нафти додатково підігрівають.

В залежності від вмісту парафіну в нафті і можливості отримання із них палива для реактивних двигунів, зимових або літніх дизельних палив і дистилятних базових олив без депарафінізації або з нею, нафти ділять на 3 види:

1-нафти малопарафінові з масовою долею парафіну не більше 1,5 % (з температурою плавлення 50°C) і при умові, що із нафти без депарафінізації можуть бути отримані: паливо для реактивних двигунів з температурою початку кристалізації не вище - 55°C ; зимові дизельні палива з температурою застигання не вище - 45°C ;

2- нафти парафінові з масовою долею парафіну від 1,5 до 6,0 % при умові, що із нафти без депарафінізації можуть бути отримані: палива для реактивних двигунів з температурою початку кристалізації не вище - 55°C і дизельне літнє паливо з температурою застигання - 10°C , а дистилятні базові оливи – з депарафінізацією;

3- нафта високо-парафінові з масовою долею парафіну більше 6,0% і при умові, що із нафти не може бути отримано без депарафінізації дизельного літнього палива.

Парафін – не бажаний компонент не тільки товарних палив і мастил, а також дорожніх і будівних бітумів. Парафін негативно впливає на такі експлуатаційні властивості бітумів, як міцність і прилипання до мінеральних покриттів.

Парафін, так, як асфальтени і смоли – структуруючий компонент нафти. Надмолекулярні структури парафіну існують при зрівняно низьких температурах і в тим більшій кількості, чим нижче температура системи. Поява надмолекулярних структур перетворює нафтову систему із стабільного в метастабільний стан, здібний до розслоєння.

Одним із ефективних методів депарафінізації є кристалізація твердих вуглеводнів із розчину в суміші полярних і неполярних розчинників (низькомолекулярного кетону та ароматичного вуглеводню – ацетон:толуол). З вихідної сировини депарафінізації попередньо вилучають смолисто-

асфальтенові речовини, які негативно впливають на формування надмолекулярних структур н-алканів.

Виявлення парафіну в нафті проводять по ГОСТ 11851-85 двома методами: А і Б. метод А полягає в попередньому видаленні із аналізованої нафти смолисто-асфальтенових речовин, їх екстракцій і адсорбції і наступне видалення парафіну із знесоленої нафтової суміші ацетону і толуолу при -20°C . При цьому одночасно з парафіном визначають вміст в нафті смол та асфальтенів. Метод Б полягає в попередньому видаленні смолисто-асфальтенових речовин з нафти вакуумною перегонкою з відбором фракції $250-550^{\circ}\text{C}$ та виділенні парафіну з цієї фракції сумішшю спирту та етеру при -20°C .

Температура, при якій нафта, або нафтопродукт в стандартних умовах втрачають рухомість, називаються *температурою застигання*. Нафта і нафтопродукт, із-за багатокомпонентності складу, не мають настільки чіткої точки температури застигання, як для температури кристалізації індивідуальних речовин. Температура застигання нафти змінюється в досить широких межах: від -62 до $+35^{\circ}\text{C}$. Від температури застигання нафти і нафтопродуктів залежать умови їх транспортування, зберігання і експлуатації.

На температуру застигання нафти і нафтопродуктів істотний вплив надає вміст парафінів, здібних при певних температурах до структурування і утворення асоціатів (надмолекулярних структур). Зі збільшенням молекулярної маси вуглеводнів (особливо н-алканів) їх асоціююча здібність збільшується, і відповідно зі збільшенням ваги нафтових фракцій (бензинова– дизельна–оливна–залишкова) підвищується його температура застигання.

З позиції фізико-хімічної механіки нафтових дисперсних систем температура застигання нафти виявляється як перехід із вільно-дисперсного в зв'язано-дисперсний (твердий) стан. На формування і стійкість надмолекулярних структур в нафтах і нафтопродуктах при низьких температурах можна впливати речовинами – депресаторами. До природних депресаторів відносяться смолисто–асфальтові речовини.

В хімотології температуру, при якій неозброєним оком в паливі виявляються кристали (тверді вуглеводні), називають температурою початку кристалізації. Температура помутніння – це температура, при якій паливо в умовах випробування починає мутніти. Температуру помутніння виявляють візуально або оптичним методом. Потрібно мати на увазі, якщо паливо має воду, то при охолодженні вона мутніє із-за випадання кристалів льоду.

Показники низькотемпературних властивостей товарних палив нормують. Так, температура застигання палива марки З (зимове) для бистрохідних дизелів повинна бути не вище $-(35-45)^{\circ}\text{C}$, а температура помутніння $-(25-35)^{\circ}\text{C}$. Самі жорсткі обмеження мають палива для реактивних двигунів – їх температура початку кристалізації не повинна перевищувати -55°C .

Температуру застигання рекомендується виявляти тільки після термообробки нафти для виключення «теплової перед історії» проби і визначення залежності її від хімічного складу нафти. При визначенні температури застигання передчасну термообробку нафти проводять при 50°C .

Ця температура відповідає в середньому температурі плавлення твердих вуглеводнів, видалення із різних нафт. Таким чином, після термообробки, ми приводимо вхідні проби нафтових дисперсних систем в однаково стабільний стан.

Температура спалаху та займання

Більшість нафт мають температуру спалаху парів нижче 0°C . Температура спалаху усть-баликської і самотлорської нафт дорівнює відповідно – 30°C і нижче – 35°C . Природний бітум Мордово - Кармальського родовища, добутий методом внутрішньопластового горіння, мають температуру спалаху 59°C . Фракції мордово-кармальського природного бітуму $120-230^{\circ}\text{C}$ і $180-350^{\circ}\text{C}$ мають температуру спалаху – 32 і 91°C .

По температурі спалаху нафтопродукти поділяються на легкозаймисті і горючі. До легкозаймистих відносяться нафтопродукти з температурою спалаху парів не більше 61°C в закритому тиглі (не більше 66°C в відкритому тиглі). До горючого класу відносять нафтопродукти з температурою спалаху більше 61°C в закритому тиглі (більше 66°C в відкритому тиглі).

Легкозаймистими нафтопродуктами являються моторні палива. Так, автомобільні бензини мають температуру спалаху в закритому тиглі – 50°C , авіаційні – 30°C . В залежності від сортності палива для реактивних двигунів повинні мати температуру спалаху не нижче $28 - 60^{\circ}\text{C}$, а паливо для бистрохідних дизелів $35-61^{\circ}\text{C}$.

Температура спалаху дизельних палив лежить в межах $57-119^{\circ}\text{C}$. Температура займання завжди більше температури спалаху.

Температура самозаймання нафтопродукту зі збільшенням його молекулярної маси зменшується: якщо бензини самозаймаються при температурах вище 500°C , то дизельне паливо при $300-330^{\circ}\text{C}$.

По температурам спалаху, займання та самозаймання оцінюють пожежо- і вибухонебезпечність нафти і нафтопродуктів.

Температуру спалаху нафти, легких нафтових фракцій і моторних палив в закритому тиглі визначають по ГОСТ 6356, температуру спалаху в відкритому тиглі – по ГОСТ 4333. Визначення в відкритому тиглі застосовують для мастил і темних нафтопродуктів, при цьому використовують 2 методи: Бренкена або Клівленда. В методі Бренкена використовують пристрій типу ЛТВО, а в методі Клівленда – типу ТВ-2. Найбільш розповсюджений метод Бренкена.

3. Вміст карбону та гідрогену. Вміст сульфору. Вміст нітрогену. Вміст металів. Вміст металопорфєринів. Кислотне число.

До складу нафти, її «середньої гіпотетичної молекули» входять наступні елементи: С, Н, S, N, О та метали. При цьому основними структурними елементами являються С і Н, так як нафта складається переважно із вуглеводнів. Вміст карбону в нафтах змінюється в межах $83-87\%$, гідрогену – $12-14\%$. Карбон і гідроген визначають фізичні властивості і хімічний склад

нафти і нафтопродуктів. Горючі копалини – газ, нафта і вугілля – відрізняються один від одного співвідношенням в їх складі карбону і гідрогену. Із них найбільш бідне на гідроген – вугілля, і тому вугілля являється твердою речовиною.

Агрегатний стан різних вуглеводних продуктів залежить від атомного співвідношення гідрогену і карбону.

Дані елементного складу нафти і нафтових фракцій необхідні для поглибленого дослідження їх хімічного складу і технологічних розрахунків процесів нафтопереробки (горіння, гідрогенізація, коксування).

Основу елементного аналізу на вміст гідрогену і карбону в нафті і нафтопродуктах складає окислення вуглеводних з'єднань до CO_2 і H_2O .

Всі нафти мають в своєму складі *сірку*. Абсолютно безсірчистих нафт не буває. Вміст загальної сірки в нафті в основному коливається від сотих долей до 8% і може досягати 14%. Під «загальною сіркою» розуміють сірку всіх сірковмісних сполук нафти: вільну, сірководневу, тиольну, сульфідну, дисульфідну, тіофенову і не ідентифіковану – так звану залишкову.

Елементарний аналіз на сірку заснований на окисненні сірковмісних з'єднань до SO_2 та SO_3 .

Сучасний арсенал фізико-хімічних методів дослідження дозволяє ідентифікувати і визначати структурно-груповий склад сіркоорганічних з'єднань нафтових фракцій, які википають до 500°C . В нафті до реального часу ідентифіковано понад 250 сірковмісних сполук, враховуючи сірководень і вільну сірку.

Сірководень знаходиться в нафті в розчиненому стані і його масова доля у високосірчистих нафтах може досягати 0,02%. Сірководень – сильна отрута, що потребує суворого дотримання мір техніки безпеки при роботі з ним в лабораторних і виробничих умовах.

Вільна сірка в нафті знаходиться в розчиненому або колоїдному стані. Зазвичай її масова доля в нафтах не перевищує 0,1%. Проте є нафти з значно більшим вмістом вільної сірки. В чистому виді вільна сірка не ядовита.

В останні роки з застосуванням мас-спектроскопії ідентифіковані сульфіди і тіофени середніх і висококиплячих фракцій нафт. Сульфіди представлені наступними з'єднаннями: диалкілсульфіди, циклоалкілсульфіди, тіамоно-, тіабі-, тіатри-, тіатетрациклани, феніл сульфіди тощо.

Тіофенові з'єднання – алкілтіофени, циклоалканотіофени, бензотіофени, трициклоалканобензотіофени тощо.

При нагрівання високосірчистих нафт, газоконденсатів і природних бітумів в результаті розкладання нестабільних сірковмісних з'єднань утворюються і виділяються сірководень, тіоли і сульфіди. Мінімальна температура, при якій починається виділення сірководню, називається порогом термостабільності нафти. Кількість сірководню і тіольної сірки (в мг), що виділяється при нагріванні 100 г нафти протягом 1 ч при 300°C , називається сірководневим числом нафти.

Сірковмісні з'єднання – небажані компоненти нафти. Вони мають негативний вплив на процеси підготовки і переробки нафти і, потрапляючи в нафтопродукти, погіршують їх експлуатаційні властивості (збільшують корозію та знос обладнання, забруднення навколишнього середовища) і роблять неможливим їх наступне використання в нафтохімічному синтезі.

Товарні нафтопродукти строго контролюються на вміст сірковмісних сполук. В автомобільних бензинах масова доля загальної сірки регламентується в межах 0,10-0,12%, в авіаційних – не більше 0,05%. При цьому вміст тіольної сірки в бензинах не повинен перевищувати 0,01%. Корозійна активність бензинів практично не проявляється при масовій долі в них сірководню не більше 0,0003%, а вільної сірки 0,0015%. В цьому випадку проба бензину на мідну пластинку дає негативний результат. Чим більше сірки в бензині, тим більше утвориться нагару в двигуні.

В паливах для реактивних двигунів при допустимій масовій частці загальної сірки 0,05-0,25% більш строго регламентується вміст тіольної сірки.

В дизельних паливах масова частка загальної сірки не повинна перевищувати 0,5%, при цьому вміст тіольної сірки не більше 0,01%, вона погіршує протизносні властивості дизельних палив, так як має високу корозійну активність (тіоли окислюються до сульфокислот).

У процесі переробки нафти сірковмісні сполуки розподіляються в різному якісному і кількісному співвідношенні між вуглеводневими фракціями. При цьому найбільша кількість сірки концентрується в залишкових фракціях. В даний час для очищення вуглеводневих фракцій від сірковмісних сполук розроблені і використовуються на нафтопереробних заводах такі процеси:

- лужна очистка газів від сірководню і тіолів;
- сірчаноокислотна очистка;
- процес Клауса для переробки кислих газів з вилученням вільної сірки;
- демеркаптанізація;
- адсорбційна очистка;
- селективна очистка масляних фракцій розчинниками;
- гідроочистка дистилятних фракцій ;
- гідроочистка мастил і парафінів ;
- гідроочистка і гідрокрекінг залишків.

Для виявлення сірководню і вільної сірки застосовують пробу на мідну пластинку, прийняту в якості стандартної в СРСР і за кордоном. В результаті сірчаної корозії мідна пластинка, витримана в нафті або нафтопродуктах, при підвищенні температури протягом виявленого часу фарбується в різні кольори від блідо-сірого до чорного.

Присутність в нафтопродуктах вільної сірки можна знайти реакцією з металічною ртуттю, кето спиртами, дією лугів на пиридиновий розчин аналізуємої проби. Аналіз вільної сірки в наслідок її високої активності і взаємодії майже з усіма елементами може засновуватись і на багаточисленних других реакціях.

До інструментальних методів визначення групового і структурного складу сірковмісних сполук відносяться газорідинна і рідинна хроматографія, полярографія, потенціометричне та амперометричне титрування, УФ-, ІК- і ЯМР- спектроскопія, мас- спектроскопія.

Полярографічним методам аналізу можна визначати в нафтах і нафтопродуктах зміст вільної сірководневої, тіольної, сільфідної і дисульфідної сірки.

Методи аналізу загальної сірки ділять на 2 класи: хімічний і фізичний.

На фізичних методах аналізу важливо відмітити нейтроно-активаційний (НАА), рентгено-флуоресцентний (РФА), рентгено-радіометричний (РРМ). НАА заснований на взаємодії сірки з ядрами опромінюваної проби. В основному в РРМ лежить вимірювання поглинання рентгенівських променів при відомій залежності ступеню поглинання від концентрації аналізуючої речовини. РРМ можна використовувати для аналізу нафти і нафтопродуктів з масовою долею сірки не менше 0,5%. Спільним недоліком методів НАА і РРМ є радіаційна безпека, вимагаючи спеціального обладнання лабораторних приміщень.

Метод РФА – флуоресцентний варіант рентгено-радіометричного аналізу. При ньому вимірюють потік квантів рентгенівської флуоресценції, енергія яких характеризує виявлений елемент, а інтенсивність – його вміст. Перевагою метода РФА по відношенню з методами НАА і РРМ є відносно проста і малогабаритна апаратура. Метод РФА дозволяє аналізувати як тверді, так і рідкі проби.

Із хімічних методів аналізу загальної сірки найбільш розповсюджений і стандартизований окиснюючий метод. Це зв'язано з простотою, доступністю і додатковою високою точністю. В окисних методах наважку нафти і нафтопродукту спалюють в приборах різної конструкції.

Про зміст *азоту* в нафті стало відомо ще в 1817р. (при горінні гасу утворювався аміак). Практично у всіх нафтах виявлені азотовмісні з'єднання.

При цьому вміст азоту в нафті майже ніколи не перевищує 1%, а в природних бітумах може і перевищувати 1%.

Спостерігається залежність вмісту азоту зі збільшенням вмісту сірки, смол та густини нафти. Термостабільність азотовмісних з'єднань висока. Встановлено, що в продуктах термічного крекінгу міститься 98,7% азоту від його вихідної концентрації в нафті. Азот переважно (> 80%) концентрується в залишкових фракціях нафти. Бензинові фракції практично не містять азоту.

Азотовмісні сполуки є отрутами каталізаторів нафтопереробки, беруть участь в утворенні надмолекулярних структур; можуть проявляти канцерогенні властивості, впливають на хімічну стабільність палив і олив. Труднощі видалення і ідентифікації азотовмісних з'єднань пов'язана з перевагою містити в смолисто-асфальтеновій частині нафти. Ускладнюючим фактором є і те, що азотовмісні сполуки в нафтах представлені двома хімічними типами - основного і нейтрального характеру. У наш час в нафтах ідентифіковано кілька десятків азотовмісних з'єднань: з'єднання нейтрального характеру-пірол, індол, карбазол і їх похідні, а також аміди кислот; основного характеру анілін,

піридин, хінолін, акріди і їх похідні. Азот міститься також в пірольних «фрагментах» молекул порфіринів. Нейтральні азотовмісні сполуки представлені в основному карбозолами і бензокарбазолами.

Для виділення азотовмісних основ запропонований і використовується ряд методів - екстракція водними розчинами сірчаної та соляної кислот; іонний обмін на макропористих катіонітах; сорбція на силікагелі, насиченому соляною кислотою. При цьому найменша ступінь вилучення азотовмісних основ (не більше 10%) спостерігається при кислотній екстракції.

Інститутом хімії нафти запропоновано новий метод, заснований на осадженні азотовмісних основ газоподібним хлороводнем. Ступінь їх осадження з різних нафт у вигляді хлоридів солей складає 68-83%.

При цьому для нафт метанового типу (парафінового) ступінь осадження найбільша. Ступінь осадження азотовмісних основ з нафт нафтенно-метанового, нафтенного і ароматичного типів можна підвищити шляхом попереднього їх розведення легкими н- алканами (наприклад, н-гексаном).

Показано, що осаджені з'єднання азоту являють складову частину смол і мають середню молекулярну масу 800-1000. При обробці хлороводнем частина азотовмісних лугів, які є більш насиченими, не осідає з нафти і залишається в розчиненому стані. Ці сполуки можна виділити, використовуючи метод змішаного комплексоутворення з низькомолекулярних лугом (діетиламіном).

Складність розробки ефективних методів виділення азотовмісних з'єднань нейтрального характеру пов'язана з їх слабкими кислотно-основними властивостями і близькістю їх властивостей до властивостей інших гетероатомних з'єднань і поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Нейтральні азотовмісні з'єднання витягують шляхом їх комплексоутворення з галогенами металів (хлоридом заліза, тетрахлоридом титану).

При цьому зазвичай з нафтопродукту попередньо виділяють азотовмісні основи. Вміст азоту в них зазвичай означає як $N_{\text{лугів}}$. Комплексоутворення тетрахлоридом титана в присутності діетиламіну (змішане комплексоутворення) дозволяє підвищити ступінь вилучення нейтральних азотовмісних з'єднань.

Вміст азоту необхідно знати і визначати в нафті і у фракціях, які є сировиною для каталітичного крекінгу, риформінгу, а також в залишках для вторинних процесів.

В нафтах виявлено більше 60 мікроелементів – V, Na, Fe, Ca, Al, Ni, Cl, K, Mg, Si, Cr, Mo, Hg, Co, Zn, P, Br... Мікроелементи набуті нафтою від вихідного нафто-материнського біоорганічного матеріалу або привнесені в нафту при її контакті з породами і пластовими водами.

З всього списку металів, що містяться в нафті, найбільша інформація є про ванадій і нікель. Це зв'язано з тим, що вони в зрівняно великих концентраціях постійно виявляються в нафтах. Вперше ванадій і нікель в нафті побачив Трайбс в 1934 р при дослідженні порфірінових комплексів.

Ванадій і нікель практично повністю концентровані в смолисто-асфальтеновій частині нафти, тобто фракціях, википаючих при температурі

вище 350°C. Спостерігається симбатна залежність між вмістом в нафтах ванадію і сірки, нікелю та азоту. Методом ЕПР встановлено, що практично весь ванадій в нафті і її фракціях чотиривалентний.

У останній час нафта і природи бітуми роздивляються як можливу сировинну базу для виробництва ванадія. Перспективною ванадієвою сировиною є природний бітум Татарії. Масова частка ванадія в природних бітумах Татарії змінюється в межах 0,007-0,090%, тобто 70-900 г / т.

Одним з ефективних методів деметалізації нафт являється процес Добен, розроблений радянськими вченими. Суть цього процесу полягає в деасфальтизації нафтової сировини бензином з отриманням асфальтенового концентрату. Компанія «Канадіан петрофіна» з 1965 р витягує ванадій з нафтових залишків важких венесуельських нафт. Процес вилучення ванадію включає наступні технологічні стадії: знесолення нафти, атмосферну перегонку нафти, коксування залишку, озолення коксу, вилучення ванадію з золи сірчаною кислотою, окислення ванадію до п'ятивалентного стану.

Потім гідратований оксид ванадію плавлять і відливають у гранули. Згідно ГОСТ, в нафтових паливах для газо- турбінних установок вміст ванадію не повинно перевищувати 0,0002-0,0004%. У котельних паливах зміст ванадія не регламентується, але воно не повинно перевищувати 0,02%. Обмеження змісту ванадію в паливах пов'язані з ванадієвою корозією, виникаючих на стінках камери згорання газових турбін і топкових пристроїв. Причиною ванадієвої корозії є утворення в умовах згорання палива оксиду ванадію (V_2O_5), відновлення V (V) до V (IV) і, можливо, V (III) з подальшим окисленням до V (V).

Метали в нафтах і нафтопродуктах можна визначати хімічними, фізико-хімічними та фізичними методами. До хімічних методів відноситься фотометричний (колориметричний) аналіз. З електрохімічних методів аналізу ванадію заслуговує увагу полярографія.

Полярографія дозволяє також досліджувати порфіровані комплекси нафт. При використанні полярографії необхідною стадією є предчасне концентрування аналізуючих металів. Результати аналізу істотно залежать від способу концентрування (просте озолення, мокре озолення, екстракція), що наглядно видно на прикладі дослідження природних бітумів.

Сучасними методами виявлення металів в нафтах і нафтопродуктах є атомно-спектрометричні методи аналізу. Залежно від способу атомізації і збудження утворюються атоми досліджуваних проб і умов реєстрації корисного сигналу атомно-спектрометричні методи аналізу можна розділити на три основні групи: атомно-емісійна (АЕС); атомно-абсорбційна (ААС) і атомно-флуоресцентна (АФС) спектрометрія. З них ААС і АФС- найбільш відомі методи кількісного аналізу металів в нафтах і нафтопродуктах. Ці методи дозволяють визначати метали в широкому діапазоні їх концентрацій, прямо аналізувати рідкі проби. Вони характеризують високою чутливістю і селективністю, доступні і відносно недорого апаратура.

Вміст металопорфіринів

В даний час в нафтах достовірно встановлено наявність порфіро ваних комплексів ванадію і нікелю. До 50% ванадію і нікелю, що містяться в нафтах, можуть перебувати в порфіринових комплексах. У смолисто-асфальтевовій частині нафти концентрується до 80-90% і більше метало-порфіринів. Ванадилпорфіринів більше міститься в важких нафтах, а нікельпорфіринів - в легких. Нікельпорфірини мають більшу стабільність ніж ванадилпорфірини. Металопорфірини відносяться до стабілізаторів нафтових емульсій. Передбачається, що ванадієві і нікелеві порфіровані комплекси мають біогенне походження і утворилися в результаті металообмінних реакцій з метаболічних пігментів тваринного і (або) рослинного походження, таких як гемоглобін і хлорофіл.

Металопорфірини можна витягати з нафти (природного бітуму) і фракцій селективної екстракції з використаних таких розчинників, як метанол, етанол, ацетон, ацетонітрил, піридину, диметилформамід, оцтова кислота. Потрібно відмітити, що застосування диметилформаміду ефективністю для виділення металопорфіринів з легких мало-в'язкими нафт і практично неможливо - з важких нафт і природних бітумів в наслідок освіти темних, непрозорих і відповідно важкороздільних фаз.

Кислотне число

Кислотність нафти зумовлена вмістом в ній аліфатичних і циклічних карбонових кислот, фенолів та інших кисневих сполук кислотного характеру. Всі кислі речовини, виділеної з нафти розчинами лугів, об'єднують терміном «нафтові кислоти». Вміст кисню в елементному складі нафти знаходиться в прямій залежності від змісту нафтових кислот.

Надійний метод аналізу на кисень поки не розроблений. Тому вміст кисню в нафті і нафтопродукті (в%) обчислюють за різницею: 100 – сумарний вміст (в%) остальных елементів. Ймовірне походження нафтових кислот - біохімічне окислення нафт. Уявлень про штучне походження нафтових кислот виявилось неспроможним. Однак кисневі з'єднання можуть утворюватися в деяких процесах видобутку і переробки нафти.

Зміст нафтових кислот в нафтах - від слідів до 1% (по масі) і більш. У найбільших кількостях нафтові кислоти містяться в нафтах нафтового типу, в найменших - в високопарафінових.

Нафтові кислоти різних нафт є моно карбонові кислоти ряду циклопентана і циклогексана. Мають перевагу кислоти ряду циклопентана.

У нафтах виявлено понад 20 аліфатичних карбонових кислот: мурашина, оцтова, пропіонова, масляна, капронова, енантова, стеаринова, мірістінова, арахінова і ін. Мурашина і оцтова кислоти були вперше виявлені в нафтах Кавказу видатним російським хіміком В. В. Марковниковим ще в 1883 р. В самотлорській нафті карбонові кислоти представлені в основному аліфатичними кислотами з числом вуглецевих атомів від 8 до 19. При цьому переважають кислоти з парним числом атомів вуглецю, а пальмітинова кислота ($C_{16}H_{32}O_2$) міститься в аномально великій кількості.

В нафтах ідентифіковані наступні сполуки фенолу: фенол, алкілфеноли (крезоли, ксиленоли, алкілфеноли, діціклоалкілфеноли, нафтоли. Труднощі виділення і дослідження фенолів пов'язана з їх незначним вмістом в нафтах та легкою осмоляемістю. Зазвичай з підвищенням температури википання нафтової фракції зміст кислот в ній збільшується. Максимальну кількість кислот міститься в середніх фракціях. Знижений вміст кислот в важких фракціях зв'язують з їх термічним розкладанням при перегонці нафти.

Нафтові кислоти, що володіють значною поверхневою активністю, впливають на такі процеси нафтодобичі і нафтопереробки, як нафтовитіснення, емульгування, відкладання парафінів і солей, корозія обладнання. Великою корозійною активністю володіють низькомолекулярні аліфатичні кислоти. Через корозійну активність нафтової кислот їх зміст в моторних паливах і змащених мастильних обмежують.

Кислотність автомобільних бензинів повинна бути не більше 3, авіаційних 1, реактивних палив 0.7, дизельних палив 5 мг КОН на 100 мл.

Нафтові кислоти по консистенції в основному рідкі, представляють собою світло коричневу в'язку рідину. Вони переважно можуть бути також кристалічними або напівтвердими пекоподібними речовинами. Низькомолекулярні нафтонові кислоти в чистому виді - безбарвні мало-в'язкі рідини з різким неприємним запахом.

Нафтові кислоти мають наступні фізико-хімічні властивості: густину близько 1000 кг/м³; погано розчиняються в воді; добре розчинні у вуглеводнях, діетиловому ефірі; температура застигання низька і досягає -80 °С; в'язкість підвищується зі збільшенням молекулярної маси; кислотне число зменшується в міру збільшення молекулярної маси і коливається в межах 350-25 мг КОН / г; поверхнєве натягування на кордоні з водою і повітрям - зменшується зі зростанням молекулярної маси. Нафтові кислоти представляють собою насичені з'єднання, йодне число їх невелике.

Нафтові кислоти, виділені з важких нафто-ароматичних нафт, мають велику густину, показник преломлення, молекулярну масу в порівнянні з кислотами, виділеними з парафіністих і парафіно-нафтонових нафт. Солі нафтонових кислот широко застосовують в народному господарстві: у виробництві миючих засобів – солі лужних металів; у виробництві мастил - нафтенати алюмінію, кальцію, свинцю, барію, цинку, натрію, олова, кобальту, нікелю; в лакофарбової промисловості - нафтенати свинцю, кобальту, марганцю, алюмінію, кальцію, магнію, заліза; в якості фунгіцидів і інсектицидів – нафтенати міді, цинку, ртуті; в якості каталізатора процесу окислення парафіна- нафтенат марганцю.

В промислових умовах нафтові кислоти витягують з світлих нафтопродуктів водними розчинами гідроксиду натрію при 35-70 °С, а з масляних дистилятів - 160 °С і під тиском.

У лабораторній практиці нафтові кислоти із нафти (нафтопродуктів) виділяють різними модифікаціями спирто – лугової обробки.

4. Вміст смолисто-асфальтенових сполук. Коксівність. Фракційний склад.

Основні складові частини нафти – масла, смоли і асфальтени. Смолисто-асфальтенові речовини - це складна суміш високомолекулярних з'єднань темного кольору, присутніх в нафтах і нафтопродуктах в розчиненому стані або у вигляді колоїдних систем. Їх зміст в нафті коливається в дуже широких межах - від декількох десятих часток процента до десятків відсотків. Все сірчисті і високо-сірчисті нафти одночасно є високо-смолистими з високим вмістом асфальтенів.

До смолисто-асфальтенових речовин відносять смоли, асфальтени, карбени, карбоїди, асфальтогенові кислоти і їх ангідриди. З них в нафті і її фракціях в найбільших кількостях містяться смоли і асфальтени. При цьому зазвичай смол міститься більше, ніж асфальтенів. В деяких нафтах асфальтени взагалі відсутні.

Смоли і асфальтени визначають інгібуючу активність нафт, так як вони є природними антиокисниками, які проявляють властивості інгібіторів ланцюгових радикальних процесів. З цим пов'язують той факт, що чим давніша нафта, тим вона менше містить смолисто-асфальтенових речовин. У звичайних нафтах вміст смолисто-асфальтенових речовин досягає 25%, в високов'язких - 25- 35%. Звичайні нафти за змістом смолисто-асфальтенових речовин можна розділити на три групи: мало-смолисті - до 5%, смолисті - від 5 до 15%, високо-смолисті-вище 15%. Виділяють наступні класи природних бітумів: мальти - зміст смолисто-асфальтенових речовин 35-60%, асфальти – 60-75%, асфальти - вище 75%, керити - вище 90%.

В сирих нафтах карбени та карбоїди практично відсутні.

Асфальтогенові кислоти та їх ангідриди - це смоло-подібні речовини . розчинні в лугах, спирті, бензолі і хлороформі. Густина їх $> 1000 \text{ кг/м}^3$. Радикали асфальтогенових кислот належать до насиченого, нафтенароматичного і ароматичного типу і мало відрізняються по структурі від радикалів нафтових кислот, виділених з висококиплячих фракцій нафти. У молекулі асфальтогенових кислот є сірка та гідроксильна група. Асфальтогенові кислоти по фізико-хімічним властивостями відрізняються від нафтових, які є представниками низькомолекулярних нафтових кислот. При термічному впливі до 120°C асфальтогенові кислоти переходять в ангідриди, далі в речовини, які не реагують з лугами.

Зміст асфальтогенових кислот і їх ангідридів в нафтах невелика. У великих кількостях вони зустрічаються в природних бітумах (асфальтах), де вміст кислот доходить до 7, а ангідридів до 4%.

Зміст смолисто-асфальтенових речовин викликає ряд складнощів при розробці, видобутку, підготовки, транспорті та переробці нафти. При розробці нафтових родовищ, вони закупорюють призабійну зону продуктивного пласта. При видобутку смолисто-асфальтенові відкладення разом з парафіном забивають свердловину. При підготовці смолисто-асфальтенові компоненти, будучи гідрофобними поверхнево-активними речовинами, визначають стійкість

емульсій типу «вода в нафті». Однак смолисто-асфальтенові речовини - необхідних компоненти сировини таких процесів нафтопереробки, як отримання коксу та бітуму.

Смоли добре розчиняються в легкому бензині, нафтових оливах, а також бензолі, ефірі і хлороформі. Смоли, виділені з дистилятів нафти, мають рідку і напіврідку консистенцію; виділені з гудронів представляють собою майже тверді, але володіють значною пластичністю речовини (з молекулярною масою від 450 до 1500). Відносна густина смол - від 0,99 до 1,08. Зміст гетеро- атомів (O, S, N) коливається від 3 до 12%.

Асфальтени за сучасними уявленнями - це залишки не перетвореного в нафту керогена. Кероген (нафтоматеринська порода) - продукт перетворення органічних молекул в осадових породах. За рахунок процесів термолізу, термокаталіза і біодеградації початковий склад нафт змінюється. На формування хімічного складу нафт найбільший вплив показує процес біодеградації (окисна дія на нафту мікроорганізмів). Асфальтени - це та складова частина нафти, яка мало схильна до процесу біодеградації. Піддаючи асфальтени м'якому піролізу (300°C) і аналізуючи виділяючі вуглеводні, можна відновити першопочатковий хімічний склад вихідної нафти. Асфальтени істотно впливають на в'язкість нафт. Нафти з складом асфальтів більше 4-5% можуть проявляти властивості неньютонівських рідин.

При температурах 200-300°C асфальтени переходять в в'язкий дещо пластичний стан, а при 290-300°C починають розкладатись (спучуватися) з виділенням рідких вуглеводнів (~ 20%), газу і нерозчинного в звичайних розчинниках твердого коксового залишку (~ 70%).

Асфальтени не розчиняються в таких розчинниках, як петролейний ефір, пентан, ізопентан, гексан, гептан, етиловий спирт, етиловий ефір. Петролейний ефір і н-гептан використовують в лабораторних умовах для виділення (осадження) асфальтенів із нафти (нафтопродукту). Асфальтени розчиняють в бензолі, толуолі, піридині, сірковуглецю, хлороформі, циклогексане, високомолекулярних ароматичних вуглеводнях і смолах. Природа розчинника справляє помітний вплив на кількість в якості виділялися асфальтенів. Найменшу розчинність асфальтени мають в низькомолекулярних алканах. В даний час для дослідження асфальтенів використовують різні спектральні методи.

Для структурно-групового аналізу асфальтенів необхідні наступні данні: елементний склад, середня молекулярна маса, розподіл атомів водню (H) і вуглецю (C) між різними структурними фрагментами (по спектрам ЯМР), зміст гетеро-атомів в складі різних гетерофункцій (за спектрами УФ, ІК).

За наявними на сьогоднішній день даними відносний вміст атомів водню в ароматичних структурах асфальтенів становить всього 7-11%. Це каже про високий ступеня заміщення ароматичних структур асфальтенів. Частка метильних протонів змінюється в межах 15-27%. Розподіл атомів вуглецю звідчить про те, що їх зміст в насичених фрагментах молекули асфальтенів не менше 50%.

Асфальтени вступають в різні хімічні реакції. Їх можна окисляти, гідрувати, галогенувати, сульфировати. З хлоридами металів і ортофосфорної кислотою вони утворюють комплексні сполуки. Висока хімічна активність асфальтенів визначає можливість отримання на їх основі різних практично корисних продуктів, таких, як радіаційно стійкі клеї, вугле- рідні адсорбенти, порошкові і гранульовані поніти, формовані і спінені іонообмінні матеріали, імпрегнаторії шліфувальних кругів для абразивної і металлообробної промисловості. Асфальтени можна використовувати при бурінні свердловин і як присадки до бітумів.

Коксівність

Коксівністю визначається кількістю коксу, утворюваного в стандартних умовах з нафтової сировини в результаті термічної дії без доступу повітря.

Нафтовий кокс - це тверда пориста речовина густиною 1500 кг/м^3 від темно-сірого до чорного кольору, що отримується проколювання твердого залишку, який утворюється при коксуванні нафтової сировини.

Області застосування нафтового коксу вельми різноманітні: металургія, авіаційна і ракетна техніка, електро- і радіотехніка, ядерна енергетика. Зміст вуглецю в коксі досягає 96%. У коксі концентрується сірка і метали. Кокс, отриманий із залишку, який википає вище 350°C , природного бітуму Туйметкінського родовища Татарії, містить 5,2% сірки, 0,26% ванадію і 0,14% нікелю.

Промислове значення мають наступні процеси коксування важких нафтових залишків: періодичний процес в обігріваних кубах; напів-безперервний процес коксування нагрітої сировини в неопалюваних камерах (уповільнене коксування); безперервний процес в псевдорозрідженому шарі розігрітого до $600\text{--}650^\circ\text{C}$ порошкового коксу (термоконтактний крекінг). З них в процесі термоконтактного крекінгу забезпечується найбільш високий вихід рідких фракцій і низький-коксу.

Коксування є ефективним процесом переробки природних бітумів.

Кокс є продуктом конденсації рідкофазних термічних реакцій нафтової сировини. Із вуглеводнів найбільшою коксоутвореною схильністю володіють ароматичні сполуки. Отже, чим більше у вихідній сировині ароматичних з'єднань і смолисто-асфальтенових речовин, тим вище вихід коксу.

За техніко-економічним міркуванням коксування сировини установок коксування повинна бути в межах 10-20%. Вихід коксу з прямогонних нафтових залишків не більше 30%.

Коксування необхідно знати не тільки для нафти, але і для нафтових фракцій: 350-500, 350-540, 350- 560 $^\circ\text{C}$ (сировина каталітичного крекінгу): залишків, википають вище 350, 400, 450, 500, 540, 560 $^\circ\text{C}$ (сировину деструктивних процесів і котельне паливо). Для дизельних фракцій визначають коксування 10% -го залишку.

Від коксування моторних палив залежить така їх експлуатаційна властивість, як схильність до утворення відкладень. Палива для швидкохідних дизелів повинні мати коксування 10% -го залишку не більше 0,30%. Коксування

палив для середньо-обертальних і малооборотних дизелів допускається до 3,0-9,0%. Коксування нафти і нафтопродуктів визначають за методом, розробленим Конрадсоном.

Фракційний склад

Фракційний склад нафти і нафтопродукту визначають шляхом перегонки і ректифікації.

Перегонка (дистиляція) - це фізичний метод розділення, заснований на випаровуванні рідини і конденсації парів, збагачених легколетючими компонентами. Термін «дистиляція» означає «поділ по краплях» або «стікання по краплях». Історія перегонки налічує близько 3500 років.

У давнину за допомогою перегонки отримували рожеве і інші ефірні масла, дистильовану (прісну) воду з морської, використали перегонку для приготування мікстур та напоїв. Сучасна нафтопереробка бере свій початок також з перегонного куба, цільове призначення якого було отримання освітлювального гасу. Кубова батарея та трубчаста установка для перегонки нафти були винайдені в Росії в другій половині XIX століття. У цих розробках видатна роль належить інженеру В. С. Шухову. Перегонку можна проводити періодично і безперервно.

При періодичній перегонці вміст перегінного апарата частково або повністю відганяється. У цьому процесі відбувається безперервне зміння складу парової і рідкої фаз, а також температури відбору парів. При безперервній перегонці продукт безперервно вводять в перегінний апарат. При цьому зазвичай поділ парової і рідкої фаз відбувається одноразово, тому такий процес називається одноразовою перегонкою або одноразовим випаровуванням.

У цьому процесі утворена парова фаза залишається в рівновазі в суміші з рідкою до встановлення кінцевої (заданої) температури. Фази поділяються після встановлення цієї температури.

Перегонкою можна розділити до певної міри суміш компонентів, температури кипіння яких відрізняються на більш ніж на 50°C.

Ректифікація – фізичний метод розділення оснований на багаторазовому протиточному контакті рідкої і парової фаз. При цьому парова фаза збагачується низькокиплячим компонентом, а рідка – висококиплячим.

Ректифікацією можна розділяти суміш компонентів відрізняючих по температурі кипіння всього на 0,5 °С.