

Селективные растворители избирательно растворяют ароматические или непредельные углеводороды в процессах экстракции и абсорбции, увеличивают коэффициенты относительной летучести насыщенных углеводородов в процессах экстрактивной и азеотропной ректификации.

В процессе азеотропной ректификации, например, при выделении и очистке аренов (бензола, толуола, ксилолов) из смесей с насыщенными углеводородами, могут применяться сравнительно низкокипящие растворители — ацетон, метиловый спирт, ацетонитрил.

В соответствии с условием образования азеотропов система азеотропна, если предельный коэффициент активности (γ_1^0) углеводорода в растворителе больше отношения давлений насыщенного пара растворителя и углеводорода:

$$\gamma_1^0 > P_C^0 / P_1^0 .$$

Из неравенства вытекают следствия: образование азеотропа тем более вероятно, чем более неидеальна система «углеводород-растворитель» и чем ближе давления насыщенного пара компонентов.

Перечисленные выше растворители имеют температуры кипения, близкие к температурам кипения разделяемых углеводородов, и образуют азеотропные смеси, как правило, лишь с насыщенными углеводородами C_6 - C_8 . Иногда растворитель образует азеотропы и с ароматическими углеводородами, но в этом случае система ближе к идеальной. Поэтому общее давление, складывающееся из парциальных давлений компонентов:

$$P = p_1 + p_C = \gamma_1 P_1^0 X_1 + \gamma_C P_C^0 (1 - X_1) ,$$

оказывается ниже, а следовательно, температура кипения азеотропа выше, чем азеотропных смесей с насыщенными углеводородами. Например, ацетонитрил образует азеотропы с такими близкокипящими углеводородами, как циклогексан и бензол. Однако температура кипения азеотропа циклогексан–ацетонитрил равна 62 °С, а азеотропа бензол–ацетонитрил 74 °С. Разность температур кипения азеотропов $\Delta t=12$ °С позволяет осуществлять разделение

смеси бензол–циклогексан методом азеотропной ректификации.

Азеотропная ректификация находит в настоящее время ограниченное применение при выделении углеводородов вследствие присущих ей недостатков: узкого выбора растворителей, ограниченного условием, сравнительно низкой селективности растворителей, дополнительного расхода теплоты на испарение растворителя и сравнительно сложного технологического оформления процесса. Азеотропная ректификация остается экономически выгодным процессом разделения при очистке целевого продукта от примесей, которые могут быть отогнаны при добавлении сравнительно небольшого количества компонента, образующего азеотроп.

В процессе экстрактивной ректификации используются сравнительно высококипящие растворители, не образующие азеотропов с разделяемыми углеводородами. Для этого температура кипения растворителей должна, как правило, на 50 °С и более превышать температуры кипения компонентов смеси.

При азеотропной ректификации содержание растворителя в системе определяется составом азеотропов и часто недостаточно велико, что отрицательно сказывается на эффективности разделения. В процессе же экстрактивной ректификации концентрация растворителя, подаваемого в верхнюю часть колонны, обычно задаётся достаточно большой (70-80 % масс.), что повышает эффективность разделения углеводородов.

Одни и те же соединения могут использоваться для выделения различных углеводородов методами как азеотропной, так и экстрактивной ректификации. Так, ацетонитрил, один из наиболее селективных азеотропобразующих компонентов при выделении ароматических углеводородов, широко применяется в промышленности для выделения бутадиена методом экстрактивной ректификации из фракции C_4 пиролиза или дегидрирования. Наряду с ацетонитрилом при выделении бутадиена используются диме-