

С помощью сверхчеткой ректификации (колонны с числом теоретических тарелок > 100) можно разделить углеводороды с разницей температуры кипения до 3° . Если разницы в температурах кипения меньше чем 3° , то ректификация становится непрактичной.

Мерой легкости разделения компонентов в процессе перегонки является их относительная летучесть (упругость паров). В том случае, когда смесь подчиняется закону Рауля, величины относительной летучести пропорциональны давлениям паров компонентов. Если два компонента кипят при одной и той же температуре и подчиняются закону Рауля, то их невозможно разделить перегонкой.

Однако на практике смеси веществ не подчиняются закону Рауля и различия в относительных летучестях компонентов смеси можно искусственно увеличить, используя методы азеотропной или экстракционной перегонки.

При типичной азеотропной перегонке к бинарной смеси, компоненты которой кипят при близких температурах, добавляют третий компонент. Этот компонент образует с одним или обоими компонентами бинарной смеси азеотропную смесь с минимальной точкой кипения, увеличивая тем самым разницу между температурами кипения перегоняющихся фракций.

Жидкости, которые обычно выбирают для образования азеотропных смесей с углеводородами, принадлежат к полярным соединениям (амины, спирты, кетоны, вода); ароматические углеводороды иногда сами образуют азеотропные смеси с парафинами и нафтенами. Жидкости, образующие азеотропные смеси, увеличивают относительные летучести углеводородов в следующем порядке: парафины $>$ нафтены $>$ олефины $>$ диолефины $>$ ароматические углеводороды. Это дает возможность расширить область применения фракционированной перегонки и разделить углеводороды, кипящие в одном и том же интервале температур, на указанные выше пять групп.

Различают два типа добавок, образующих азеотропные смеси, – селективные и неселективные. Например, метилэтилкетон образует азеотропные смеси с парафинами, нафтенами и олефинами, но не образует их с толуолом; следовательно, этот кетон может служить селективной добавкой для выделения толуола.