(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 3 日(03.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/003000 A1

(51) 国際特許分類:
*C07C 7/152* (2006.01) *C07C 15/02* (2006.01)
*B01D 11/04* (2006.01) *C07C 15/073* (2006.01)
*C07C 7/04* (2006.01) *C07C 15/08* (2006.01)
*C07C 7/10* (2006.01) *C07C 25/13* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067383

(22) 国際出願日: 2013 年 6 月 25 日(25.06.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-147540 2012 年 6 月 29 日(29.06.2012) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 西内　潤也(NISHIUCHI, Junya); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通３丁目１０番地　三菱瓦斯化学株式会社　水島工場内 Okayama (JP). 長尾　伸一(NAGAO, Shinichi); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通３丁目１０番地　三菱瓦斯化学株式会社　水島工場内 Okayama (JP). 田中　義孝(TANAKA, Yoshitaka); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通３丁目１０番地　三菱瓦斯化学株式会社　水島工場内 Okayama (JP). 北村　光晴(KITAMURA, Mitsuharu); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通３丁目１０番地　三菱瓦斯化学株式会社　水島工場内 Okayama (JP). 岡　弘明(OKA, Hiroaki); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通３丁目１０番地　三菱瓦斯化学株式会社　水島工場内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 稲葉　良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木６－１０－１　六本木ヒルズ森タワー２３階　ＴＭＩ総合法律事務所 Tokyo (JP).

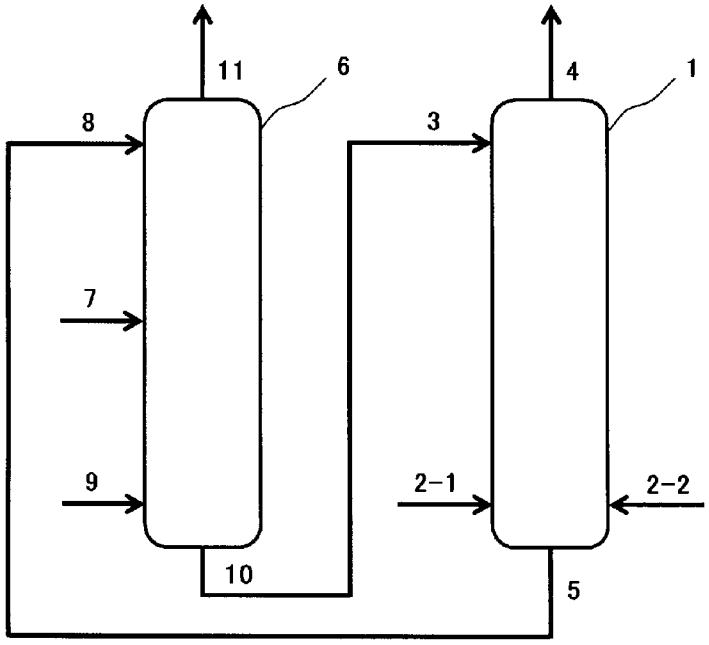
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD AND APPARATUS FOR SEPARATING ALKYL AROMATIC HYDROCARBON

(54) 発明の名称 : アルキル芳香族炭化水素の分離方法および分離装置




(57) **Abstract**: A method for separating an alkyl aromatic hydrocarbon, comprising the steps of: adding a first diluent and an extraction agent comprising a superstrong acid to a mixture containing the alkyl aromatic hydrocarbon and at least one isomer thereof to carry out acid-base extraction, thereby forming a complex of the alkyl aromatic hydrocarbon and the superstrong acid, and subsequently separating the complex from the mixture; and adding a release agent having a base degree of 0.06 to 10 relative to the alkyl aromatic hydrocarbon and a second diluent to the complex to carry out complex exchange between the alkyl aromatic hydrocarbon and the release agent, thereby separating the alkyl aromatic hydrocarbon from the complex.

(57) 要約: アルキル芳香族炭化水素の分離方法であって、 前記アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物に、第１の希釈剤と、超強酸からなる抽剤とを添加して、酸塩基抽出することにより、前記アルキル芳香族炭化水素と前記超強酸との錯体を形成させた後、前記混合物から前記錯体を分離する工程、 前記錯体に、前記アルキル芳香族炭化水素に対する相対塩基度が０．０６～１０の範囲にある脱離剤及び第２の希釈剤を添加して、前記アルキル芳香族炭化水素と前記脱離剤の錯体交換を行うことにより、前記アルキル芳香族炭化水素を前記錯体から分離する工程、 を含む、アルキル芳香族炭化水素の分離方法。

WO 2014/003000 A1

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ： アルキル芳香族炭化水素の分離方法および分離装置

## 技術分野

[0001] 本発明は、アルキル芳香族炭化水素の分離方法に関し、より詳細には、複数の異性体を含むアルキル芳香族炭化水素の混合物から、特定のアルキル芳香族炭化水素のみを分離して、所望のアルキル芳香族炭化水素を高純度で得る方法およびその方法を実施するための分離装置に関する。

## 背景技術

[0002] キシレンやメシチレン等のポリアルキル芳香族炭化水素には、複数の異性体が存在する。例えば、石油改質油あるいは分解ガソリンから得られる混合キシレン中には、ｐ－キシレン、ｍ－キシレン、ｏ－キシレン、およびエチルベンゼンの４種類の異性体が含まれている。これら複数の異性体は、例えば、ｐ－キシレン（以下、「ＰＸ」と略す場合がある。）は沸点が１３８℃であり、ｍ－キシレン（以下、「ＭＸ」と略す場合がある。）は沸点が１３９℃であり、ｏ－キシレン（以下、「ＯＸ」と略す場合がある。）は沸点が１４４℃であり、互いの沸点が近いため、沸点の差を利用して分離を行う通常の蒸留方法によっては、異性体混合物の中から所望の化合物を得ることは困難である。

[0003] 現在までに、複数の異性体を含む芳香族炭化水素の混合物から、特定の芳香族炭化水素のみを分離する方法が開発されている。例えば、工業的に混合キシレンからＭＸを分離する方法として、二種の方法が知られている。

一つは、ＭＸに親和性のある吸着剤を使用して混合キシレンからＭＸのみを吸着分離する方法であり、例えば、液体クロマトグラムの原理を利用して、ゼオライト等の吸着剤に対して親和性の強いＭＸを混合キシレンから選択的に吸着分離してＭＸを得る方法が知られている（特許文献１参照）。

また、他の方法としては、抽剤として、超強酸であるフッ化水素および三フッ化ホウ素を使用するものであり、この方法は、ＭＸが他のＣ８芳香族炭

化水素化合物（ＰＸ、ＯＸ、およびエチルベンゼン）よりも塩基性が強いことを利用して、混合キシレンからＭＸのみを選択的に抽出分離する方法である。この方法は、上述した吸着剤を用いる方法と比べて、ＭＸの選択性が高いという利点を有する。例えば、Ｃ８芳香族炭化水素混合物からＭＸを分離するに際し、吸着剤を用いた方法では、分離限界成分であるＯＸに対するＭＸの選択性が２であるのに対し（特許文献１の段落［００３７］参照）、超強酸であるフッ化水素および三フッ化ホウ素を用いてＭＸの分離抽出を行う方法では、選択性が１０であることが知られている。また、超強酸を抽剤として用いる方法では、異性体混合物の間で塩基性に違いがあれば利用できるため、混合キシレン以外にも、Ｃ９のアルキル芳香族炭化水素の異性体混合物から、塩基性が特異的に高いメシチレンのみを抽出分離することが可能である。

[0004] フッ化水素および三フッ化ホウ素を抽剤として用いて混合キシレンからＭＸを抽出分離する方法として、特許文献２には、抽出塔の中央部から混合キシレンを供給し、塔頂部から液状フッ化水素および三フッ化ホウ素を供給し、塔底部から希釈剤を供給して、－２０℃～＋３０℃の温度条件で連続的に向流抽出を行い、ＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体を過剰のフッ化水素中に抽出して、混合キシレンからＭＸを分離する方法が提案されている。

[0005] また、特許文献３には、ＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体を分解塔にて加熱分解し、フッ化水素および三フッ化ホウ素を単離して循環利用することが提案されている。当該文献では、分解助剤としてヘキサンを蒸発還流し、圧力２～１０気圧、塔底温度１３１～２１７℃で錯体を分解することにより、分解塔の塔底よりＭＸを抜き出し、塔頂より抽剤であるフッ化水素および三フッ化ホウ素を回収して循環利用することが記載されている。

[0006] さらに、ＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体等の芳香族炭化水素－ＨＦ－$BF_3$錯体に特定の塩基を添加すると、芳香族炭化水素と塩基との間で錯体状態を交換する平衡反応が起こるため、これを利用してキシレンに対する個々の芳香族炭化水素の相対塩基度が測定できることが知られている（非特許文献１参照）

。非特許文献１には、錯体形成反応として、下記に示す反応が記載されている。

$$A + HF + BF_3 \rightarrow A \cdot H^+ + BF_4^-$$

上記式中、「Ａ」は芳香族炭化水素を表し、「$A \cdot H^+ + BF_4^-$」は、芳香族炭化水素－ＨＦ－$BF_3$錯体を表している。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0007] 特許文献1：特開平８－１４３４８５号公報

特許文献2：特公昭４７－１９２５６号公報

特許文献3：特公昭４７－３７４０８号公報

## 非特許文献

[0008] 非特許文献1：McCaulay, D. A., and A. P. Lien, Tetrahedron, 1959, vol. 5, pp.186-193

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0009] 上記特許文献２に記載された抽出分離方法においては、ＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体を形成する際に、錯体を変質させないように、抽出塔を－２０℃～＋３０℃という低温に冷却しておく必要がある。一方、分解助剤を添加して、ＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体の熱分解によりフッ化水素および三フッ化ホウ素を単離する際にも、ＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体が熱により変質してしまうため、錯体の変質を抑制しながら素早く熱分解させるためには、分解塔の塔底を１００℃以上の高温にしておく必要がある。しかしながら、フッ化水素の潜熱や分解助剤の潜熱等を考慮すると、塔底を高温に維持しておくには、多量のエネルギーを要してしまうという問題がある。

[0010] したがって、本発明の課題は、フッ化水素および三フッ化ホウ素等の超強酸を用いて、アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物からアルキル芳香族炭化水素を抽出分離して、所望のアルキル芳香族炭化

水素を分離する方法において、分離に要するエネルギーを大幅に低減できる方法を提供することである。

[0011] また、本発明の別の課題は、上記分離方法を実施する分離装置を提供することである。

## 課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、混合キシレン等の複数の異性体を含むアルキル芳香族炭化水素から、フッ化水素および三フッ化ホウ素等の特定の超強酸を用いて、特定のアルキル芳香族炭化水素を抽出分離する際に、特定の脱離剤を用いてアルキル芳香族炭化水素と超強酸との錯体を分解することにより、前記アルキル芳香族炭化水素と超強酸とを分離する際の加熱をほぼなくすことができ、その結果、ＭＸ等の前記アルキル芳香族炭化水素を工業的に分離する際のエネルギーを大幅に低減できることがわかった。また、この特定の脱離剤によれば、超強酸（例えば、フッ化水素および三フッ化ホウ素）を単離しなくとも、超強酸を、脱離剤と超強酸との錯体の超強酸溶液として回収し、錯体状態のまま、再度、抽剤として循環利用できることがわかった。本発明はかかる知見に基づいて、完成したものである。

[0013] 即ち、本発明は以下のとおりである。

［１］

アルキル芳香族炭化水素の分離方法であって、

前記アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物に、第１の希釈剤と、超強酸からなる抽剤とを添加して、酸塩基抽出することにより、前記アルキル芳香族炭化水素と前記超強酸との錯体を形成させた後、前記混合物から前記錯体を分離する工程、

前記錯体に、前記アルキル芳香族炭化水素に対する相対塩基度が０．０６～１０の範囲にある脱離剤及び第２の希釈剤を添加して、前記アルキル芳香族炭化水素と前記脱離剤の錯体交換を行うことにより、前記アルキル芳香族炭化水素を前記錯体から分離する工程、

を含む、アルキル芳香族炭化水素の分離方法。

［２］

前記錯体交換により形成された脱離剤と超強酸との錯体を、前記第２の希釈剤とともに抽剤として前記混合物に添加して循環利用する工程を更に含む、上記［１］記載のアルキル芳香族炭化水素の分離方法。

［３］

前記錯体に、前記アルキル芳香族炭化水素に対する相対塩基度が０．１～２．０の範囲にある脱離剤及び第２の希釈剤を添加して、前記アルキル芳香族炭化水素と前記脱離剤の錯体交換を行うことにより、前記アルキル芳香族炭化水素を前記錯体から分離する工程、

を含む、上記［１］又は［２］に記載の方法。

［４］

前記アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物が、Ｃ８のアルキルベンゼン、Ｃ９のアルキルベンゼン、またはＣ１０のアルキルベンゼンである、上記［１］～［３］のいずれかに記載の方法。

［５］

前記アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物がＣ８のアルキルベンゼンであり、且つ、前記アルキル芳香族炭化水素がｍ－キシレンである、上記［４］に記載の方法。

［６］

前記超強酸が、ブレンステッド酸とルイス酸との混合型超強酸である、上記［１］～［５］のいずれかに記載の方法。

［７］

前記脱離剤と超強酸との錯体を、前記混合物中のアルキル芳香族炭化水素のモル数／前記錯体中のルイス酸のモル数が０．５～１．５の範囲となるような量で添加する、上記［６］に記載の方法。

［８］

前記第１の希釈剤を、前記第１の希釈剤の容量／前記超強酸中のルイス酸

のモル数が、５０ｍＬ／ｍｏｌ～５００ｍＬ／ｍｏｌの範囲となるような量で添加する、上記［６］または［７］に記載の方法。

［９］

前記脱離剤を、前記アルキル芳香族炭化水素と超強酸との錯体中のルイス酸に対して、モル比で１～１５の範囲となる量で添加する、上記［６］～［８］のいずれかに記載の方法。

［１０］

前記脱離剤に対する前記第２の希釈剤の量が、質量基準で０．００１～１の範囲である、上記［１］～［９］のいずれかに記載の方法。

［１１］

前記脱離剤の沸点が１４５℃～４００℃の範囲である、上記［１］～［１０］のいずれかに記載の方法。

［１２］

前記ルイス酸が、三フッ化ホウ素、五フッ化タンタル、五フッ化ニオブ、四フッ化チタン、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、および六フッ化タングステンからなる群より選択される少なくとも１種である、上記［６］～［１１］のいずれかに記載の方法。

［１３］

前記ブレンステッド酸がフッ化水素であり、前記ルイス酸が三フッ化ホウ素である、上記［６］～［１２］のいずれかに記載の方法。

［１４］

前記第１および／または第２の希釈剤が、脂肪族飽和炭化水素および／または脂環式飽和炭化水素である、上記［１］～［１３］のいずれかに記載の方法。

［１５］

前記第１および／または第２の希釈剤が、イソヘキサン、３－メチルペンタン、２－メチルヘキサン、２-エチルヘキサン、デカリン、テトラヒドロジシクロペンタジエン、エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、およ

びメチルシクロペンタンからなる群より選択される１種以上である、上記［１］～［１４］のいずれかに記載の方法。

［１６］

前記超強酸の前記ルイス酸に対する前記ブレンステッド酸の割合が、モル比で５～２０の範囲である、上記［６］～［１５］のいずれかに記載の方法。

［１７］

酸塩基抽出塔と錯体交換塔とを備えたアルキル芳香族炭化水素の分離装置であって、

前記酸塩基抽出塔は、アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物を供給する管と、第１の希釈剤を供給する管と、前記錯体交換塔の塔底から抜き出された脱離剤と超強酸との錯体溶液を供給する管と、前記アルキル芳香族炭化水素を、アルキル芳香族炭化水素と超強酸との錯体溶液として、前記酸塩基抽出塔の塔底から排出する管と、錯体交換により分離した脱離剤、抽出されなかった抽残異性体、および希釈剤からなる混合液を前記酸塩基抽出塔の塔頂から排出する管と、を備え、

前記錯体交換塔は、前記酸塩基抽出塔の塔底から排出された前記アルキル芳香族炭化水素と超強酸との錯体溶液を供給する管と、第２の希釈剤および脱離剤を供給する管と、抽出された前記アルキル芳香族炭化水素、前記脱離剤および前記希釈剤からなる混合液を前記錯体交換塔の塔頂から排出する管と、錯体交換が行われた後の脱離剤と超強酸との錯体溶液を、前記錯体交換塔の塔底から排出する管と、を備えてなる、装置。

［１８］

前記第２の希釈剤および脱離剤を供給する管が、第２の希釈剤を供給する管と、脱離剤を供給する管と、に分離されている、上記［１７］記載の装置。

［１９］

前記錯体交換塔において、供給された前記アルキル芳香族炭化水素と超強

酸との錯体溶液と、供給された前記第２の希釈剤および脱離剤の混合溶液とを、向流接触させる、上記［１７］又は［１８］記載の装置。

［２０］

前記錯体交換塔から排出された前記アルキル芳香族炭化水素、脱離剤および希釈剤からなる混合液を蒸留して、前記アルキル芳香族炭化水素、脱離剤および希釈剤をそれぞれ分離する蒸留塔をさらに備える、上記［１７］～［１９］のいずれかに記載の装置。

［２１］

前記酸塩基抽出塔から排出された前記脱離剤、抽出されなかった抽残異性体、および希釈剤からなる混合液を蒸留して、脱離剤、抽残異性体および希釈剤をそれぞれ分離する蒸留塔をさらに備える、上記［１７］～［２０］のいずれかに記載の装置。

## 発明の効果

[0014] 本発明によれば、アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物からアルキル芳香族炭化水素を抽出分離して、所望のアルキル芳香族炭化水素を分離する方法において、分離に要するエネルギーを大幅に低減することができる。

## 図面の簡単な説明

[0015] [図1]図１は、本発明による分離方法を実施するための分離装置の一実施形態を示した概略図を示す。

## 発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の本実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。装置や部材の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0017] ＜アルキル芳香族炭化水素の分離方法＞

本実施形態におけるアルキル芳香族炭化水素の分離方法は、

アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物に、第１の希釈剤と、超強酸からなる抽剤とを添加して、酸塩基抽出することにより、前記アルキル芳香族炭化水素と前記超強酸との錯体を形成させた後、前記混合物から前記錯体を分離する工程、

前記錯体に、前記アルキル芳香族炭化水素に対する相対塩基度が０．０６～１０の範囲にある脱離剤及び第２の希釈剤を添加して、前記アルキル芳香族炭化水素と前記脱離剤の錯体交換を行うことにより、前記アルキル芳香族炭化水素を前記錯体から分離する工程、

を含む、アルキル芳香族炭化水素の分離方法である。

[0018] 本実施形態におけるアルキル芳香族炭化水素の分離方法は、アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物から、アルキル芳香族炭化水素を選択的に抽出して分離することにより、特定のアルキル芳香族炭化水素を高純度で分離するものである。沸点差が２０℃以内であるアルキル芳香族炭化水素の異性体を２種以上含む混合物から、特定のアルキル芳香族炭化水素を蒸留操作によって高純度で効率的に分離するには、高度な精密蒸留を必要とするため、製造コストや装置規模等の工業的な観点からは、現実的ではない。本実施形態の分離方法は、このような沸点が近い複数の異性体が含まれるアルキル芳香族炭化水素類から特定のアルキル芳香族炭化水素を分離するのに特に適している。

[0019] 本実施形態の分離方法によれば、アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物に、希釈剤と超強酸を抽剤として添加し、酸塩基抽出することにより、前記混合物の中から、アルキル芳香族炭化水素と超強酸との錯体が高純度に含まれる抽出液を得る。その後、その抽出液に、相対塩基度が特定範囲にある脱離剤を添加し、錯体交換を行うことにより、高純度のアルキル芳香族炭化水素を前記抽出液から分離できる。また、錯体交換により形成された脱離剤と超強酸との錯体を、再度、前記混合物に戻すことに

より、アルキル芳香族炭化水素と超強酸との錯体が形成されるため、超強酸を単離することなく循環利用することができる。さらに、上記の方法によれば、脱離剤と超強酸との錯体を熱分解することなく抽剤として循環利用できるため、従来のように、アルキル芳香族炭化水素と超強酸との錯体を分解して超強酸を単離するための熱量を必要としない。その結果、アルキル芳香族炭化水素を分離する際のエネルギーを大幅に低減できる。

[0020] ［アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物］

本実施形態において使用されるアルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物としては、特に限定されないが、沸点が近い異性体の数の観点から、Ｃ８のアルキルベンゼン、Ｃ９のアルキルベンゼン、またはＣ１０のアルキルベンゼンが好ましい。Ｃ８のアルキルベンゼンとは、ｐ－キシレン（ＰＸ）、ｍ－キシレン（ＭＸ）、ｏ－キシレン（ＯＸ）、およびエチルベンゼンからなる群から選択される２種以上を含む混合物であり、Ｃ９のアルキルベンゼンとは、クメン、ｎ－プロピルベンゼン、エチルトルエン異性体（２－体、３－体、４－体）、およびトリメチルベンゼン異性体（１，２，４－体、１，２，３－体））からなる群から選択される２種以上を含む混合物であり、Ｃ１０のアルキルベンゼンとは、イソデュレン（１，２，３，５－体）およびそれ以外のテトラメチルベンゼン（１，２，４，５－体、１，２，３，４－体）、ならびにジメチルエチルベンゼン（１，３－ジメチル－５－エチル体、１，４－ジメチル－２－エチル体、１，３－ジメチル－４－エチル体、１，２－ジメチル－４－エチル体、１，３－ジメチル－２－エチル体、１，２－ジメチル－３－エチル体）からなる群から選択される２種以上を含む混合物である。本実施形態においては、原料として、上述したアルキル芳香族炭化水素類の異性体の混合物を使用するが、異性体以外の化合物が含まれていてもよく、混合物全体に対して、アルキル芳香族炭化水素類が質量基準で９０％以上含まれていることが好ましい。

[0021] 本実施形態における分離方法は、上述したような沸点差が小さい異性体を含むアルキル芳香族炭化水素類の混合物から、混合物中で最も塩基性の強い

アルキル芳香族炭化水素（以下、「特定アルキル芳香族炭化水素」ともいう。）を選択的に抽出して分離するものである。上記Ｃ８のアルキルベンゼン類の中で最も塩基性の強いものはＭＸであり、Ｃ９のアルキルベンゼン類の中で最も塩基性の強いものはメシチレンであり、Ｃ１０のアルキルベンゼン類の中で最も塩基性の強いものはイソデュレンである。したがって、本実施形態における方法において、Ｃ８のアルキルベンゼン類を原料として使用する場合は、抽出分離されるのはＭＸであり、Ｃ９のアルキルベンゼン類を原料として使用する場合は、抽出分離されるのはメシチレンであり、Ｃ１０のアルキルベンゼン類を原料として使用する場合は、抽出分離されるのはイソデュレンである。

[0022] ［酸塩基抽出工程］

本実施形態におけるアルキル芳香族炭化水素の分離方法は、

アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物に、第１の希釈剤と、超強酸からなる抽剤とを添加して、酸塩基抽出することにより、前記アルキル芳香族炭化水素と前記超強酸との錯体を形成させた後、前記混合物から前記錯体を分離する工程（酸塩基抽出工程）を含む。

[0023] （抽剤として使用される超強酸）

本実施形態における分離方法においては、先ず、上記特定のアルキル芳香族炭化水素とその異性体を少なくとも１種以上含む混合物に、抽剤として超強酸を添加する。ここで、「超強酸」とは、ハメットの酸度関数$H_0$がー１１．９３である１００％硫酸よりも強い酸強度を示す酸を意味するものとする。また、「超強酸」には、酸単独のみならず、酸の溶液も含まれる。超強酸は、混合物の中で最も塩基性の強いアルキル芳香族炭化水素と錯体を形成する。この錯体（以下、「アルキル芳香族炭化水素ー超強酸錯体」ともいう。）を含む混合物中に希釈剤を添加して、混合物中の特定アルキル芳香族炭化水素以外の成分をストリッピングすることにより、混合物中から、特定アルキル芳香族炭化水素を錯体の状態で抽出することができる。

[0024] 抽剤として使用される超強酸としては、特に限定されないが、ブレンステ

ッド酸では、例えば、フルオロ硫酸（$FSO_3H$）、トリフルオロメタンスルホン酸（$CF_3SO_3H$）が挙げられる。また、ブレンステッド酸とルイス酸とを組み合わせた混合型の超強酸を使用してもよい。混合型超強酸としては、例えば、ブレンステッド酸としてフッ化水素（ＨＦ）、塩酸（ＨＣｌ）、フルオロ硫酸（$FSO_3H$）、トリフルオロメタンスルホン酸（$CF_3SO_3H$）および硫酸（$H_2SO_4$）からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上と、ルイス酸として五フッ化アンチモン（$SbF_5$）、三フッ化ホウ素（$BF_3$）、塩化アルミニウム（$AlCl_3$）、五フッ化タンタル（$TaF_5$）、五フッ化ニオブ（$NbF_5$）、四フッ化チタン（$TiF_4$）、および五フッ化リン（$PF_5$）からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上と、を組み合わせた超強酸が挙げられる。

[0025] 上記超強酸の中でも、超強酸の循環利用の観点から、アルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体が、－５０℃～＋２０℃の温度範囲において液状で存在するような超強酸が好ましい。例えば、フッ化水素と上記ルイス酸との混合物を用いることが好ましく、より好ましくは、フッ化水素（ＨＦ）と三フッ化ホウ素（$BF_3$）との混合物、フッ化水素（ＨＦ）と五フッ化タンタル（$TaF_5$）との混合物、フッ化水素（ＨＦ）と五フッ化ニオブ（$NbF_5$）との混合物、フッ化水素（ＨＦ）と四フッ化チタン（$TiF_4$）との混合物、フッ化水素（ＨＦ）と五フッ化リン（$PF_5$）との混合物、フッ化水素（ＨＦ）と五フッ化アンチモン（$SbF_5$）との混合物、フッ化水素（ＨＦ）と六フッ化タングステン（$WF_6$）との混合物であり、これらの中でも、工業的使用実績のある超強酸であるフッ化水素（ＨＦ）と三フッ化ホウ素（$BF_3$）との混合物が特に好ましい。

なお、－５０℃～＋２０℃の温度範囲において液状で存在するとは、当該温度範囲に含まれるいずれかの温度で液状であればよく、全ての温度範囲で液状である必要はない。

[0026] 上記ブレンステッド酸とルイス酸との混合物を超強酸として用いる場合、アルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体や、後述する錯体交換反応後の脱離剤

ー超強酸錯体が、ルイス酸（気体）を放出することなく錯体状態を維持できるような量で添加することが好ましい。具体的には、超強酸中のルイス酸に対するブレンステッド酸のモル比（ブレンステッド酸のモル数／ルイス酸のモル数）が５～５０の範囲であることが好ましく、より好ましくは５～２０の範囲である。超強酸中のルイス酸に対するブレンステッド酸のモル比が上記範囲にあれば、錯体形成する反応容器の容積効率を維持しながら、アルキル芳香族炭化水素ー超強酸錯体および／または脱離剤ー超強酸錯体を安定的に維持することができる傾向にある。また、超強酸錯体溶液からルイス酸が気体として放出されるのを有効に抑制できるため、アルキル芳香族炭化水素や脱離剤が、希釈剤や抽残物を含む油相側に移行する量を低減することができる傾向にある。また、ブレンステッド酸としてフッ化水素を上記の割合で用いた場合、脱離剤ー超強酸錯体を液状に容易に制御することが可能であるため、特に好ましい。

[0027] （酸塩基抽出工程で使用される第１の希釈剤）

本明細書においては、酸塩基抽出工程において用いられる希釈剤を「第１の希釈剤」と言い、錯体交換工程における希釈剤を「第２の希釈剤」と言う。なお、単に「希釈剤」としている場合は、それぞれの希釈剤単独を示すか、或いは、第１の希釈剤と第２の希釈剤との混合物を示す。

酸塩基抽出工程において添加される第１の希釈剤は、抽剤によって抽出された成分中の錯体以外の成分、即ち、錯体によって物理溶解した、特定アルキル芳香族炭化水素以外のアルキル芳香族炭化水素類をストリッピングするのに十分な量で添加されるのが好ましい。また、後述するように、脱離剤ー超強酸錯体を循環利用する場合、第１の希釈剤は、脱離剤ー超強酸錯体を錯体交換して、特定アルキル芳香族炭化水素ー超強酸錯体とするのに十分な量で添加されることが好ましい。

[0028] 第１の希釈剤としては、アルキル芳香族炭化水素類を溶解するものであれば特に制限なく使用できるが、アルキル芳香族炭化水素が超強酸の存在下で起こす不均化反応や重合等の副反応を抑制する観点から、脂肪族または脂環

式の飽和炭化水素を用いることが好ましい。脂肪族または脂環式の飽和炭化水素としては、例えば、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－デカン、イソヘキサン、３－メチルペンタン、２－メチルヘキサン、２-エチルヘキサン、ｃｉｓ－デカリン、テトラヒドロジシクロペンタジエン、エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロペンタン、ｃｉｓ－１，２－ジメチルシクロヘキサン、１，３－ジメチルアダマンタン、デカヒドロアセナフテン等が挙げられ、これらは単独または２種以上を混合して用いことができる。

[0029] 上記飽和炭化水素に加えて、第４級の炭素原子を含まない他の飽和炭化水素を併用してもよいが、この場合、装置の容積効率が低下する場合がある。また、上記第１の希釈剤には、不飽和結合を持つ不純物や、炭素、水素以外の原子を含む不純物が含まれていないことが好ましい。

[0030] また、上記飽和炭化水素の中でも、不均化反応を抑制する観点から、イソヘキサン、３－メチルペンタン、２－メチルヘキサン、２-エチルヘキサン、ｃｉｓ－デカリン、テトラヒドロジシクロペンタジエン、エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロペンタン、ｃｉｓ－１，２－ジメチルシクロヘキサン、１，３－ジメチルアダマンタン、デカヒドロアセナフテンがより好ましく、特に好ましくはメチルシクロペンタン、ｃｉｓ－デカリン、デカヒドロアセナフテン、ｃｉｓ－１，２－ジメチルシクロヘキサン、１，３－ジメチルアダマンタン、デカヒドロアセナフテンである。

[0031] ［錯体交換工程］

本実施形態におけるアルキル芳香族炭化水素の分離方法は、

前記錯体に、前記アルキル芳香族炭化水素に対する相対塩基度が０．０６～１０の範囲にある脱離剤及び第２の希釈剤を添加して、前記アルキル芳香族炭化水素と前記脱離剤の錯体交換を行うことにより、前記アルキル芳香族炭化水素を前記錯体から分離する工程（錯体交換工程）を含む。

[0032] （脱離剤）

酸塩基抽出工程によりアルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体として抽出分

離されたアルキル芳香族炭化水素は、錯体に特定の脱離剤を添加することにより錯体状態の交換（錯体交換）が行われ、所望のアルキル芳香族炭化水素が分離される。即ち、アルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体と、錯体交換された後の脱離剤－超強酸錯体とは、以下のような平衡反応が成立する。

[0033] [化1]

$$A_1H^+ + A_2 \rightleftharpoons A_1 + A_2H^+ \qquad (I)$$

[0034] （式中、$A_1$はアルキル芳香族炭化水素であり、$A_1H^+$はアルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体であり、$A_2$は脱離剤であり、$A_2H^+$は脱離剤－超強酸錯体である。）

[0035] 本実施形態においては、抽出される目的化合物であるアルキル芳香族炭化水素の塩基性に着目し、アルキル芳香族炭化水素に対する相対塩基度が０．０６～１０の範囲にある脱離剤を添加することにより、高純度で所望のアルキル芳香族炭化水素を油相に分離でき、さらに、後述するように、超強酸を単離することなく循環利用できることが判明した。なお、本実施形態において、アルキル芳香族炭化水素（$A_1$）に対する脱離剤（$A_2$）の「相対塩基度」とは、液温が０℃において、下記式から算出される値として定義されるものである。

相対塩基度＝（$A_2H^+$のモル数／$A_2$のモル数）／（$A_1H^+$のモル数／$A_1$のモル数）

[0036] アルキル芳香族炭化水素としてＭＸを、超強酸としてＨＦ－$BF_3$を用いた場合を一例に、脱離剤の相対塩基度の算出方法について説明する。温度を制御できる内容積５００ｍＬの電磁撹拌装置付オートクレーブ（ＳＵＳ３１６Ｌ製）に、無水フッ化水素、ＭＸ、ヘキサン、脱離剤を、モル比４．０：０．３２：０．９５：０．６６で仕込み、内容物を撹拌し液温を－１０℃に保つ。次に、無水フッ化水素に対するモル比（三フッ化ホウ素のモル数／フッ化水素のモル数）が０．１となる割合で、ルイス酸として三フッ化ホウ素を２Ｌ／分の割合で反応器に供給し、３０分間０℃で保持する。その後、１０

分間攪拌を停止して静置し、二相に分離したフッ化水素溶液相と油相とをそれぞれ氷水中に採取し、得られた油層について、中和水洗した後にガスクロマトグラフィー分析を行う。分析結果より得られたフッ化水素溶液相および油相のそれぞれのＭＸと脱離剤とのモル数（フッ化水素溶液相に存在する成分はＨＦ－ルイス酸錯体とみなす。）を、上記の計算式に当てはめることにより、液温が０℃における、ＭＸに対する相対塩基度を算出することができる。

[0037] 分離しようとするアルキル芳香族炭化水素（例えば、ＭＸ）に対する相対塩基度が上記範囲にある脱離剤を使用することにより、アルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体と脱離剤との間、およびアルキル芳香族炭化水素と脱離剤－超強酸錯体との間の錯体状態の交換が容易に進行する。相対塩基度が０．０６未満であると、酸塩基抽出は容易になるものの、アルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体と脱離剤との間の錯体交換反応が進行しにくく大量の脱離剤が必要となる。そのため、工業的に実施した場合、脱離剤との錯体交換が行われる反応容器の容積効率の低下を招く。一方、相対塩基度が１０を超えると、アルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体と脱離剤との間の錯体交換反応は容易に進行するが、錯体交換により得られた脱離剤－超強酸錯体を循環利用する際に、アルキル芳香族炭化水素と脱離剤－超強酸錯体との間の錯体交換反応が進行しにくく大量の原料混合物が必要となる。そのため、工業的に実施した場合、アルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体を形成する反応容器の容積効率が低下し、経済性、生産効率の低下を招く。

[0038] 本実施形態における分離方法においては、脱離剤として、アルキル芳香族炭化水素に対する相対塩基度が０．０８～６．０の範囲にあるものを使用することが好ましく、相対塩基度が０．１０～４．０の範囲にあるものを使用することがより好ましく、相対塩基度が０．１０～２．０のものを使用することがさらに好ましく、相対塩基度が０．１５～２．０のものを使用することが特に好ましい。このような脱離剤としては、芳香族炭化水素を好適に使用することができるが、中でも、脱離剤－超強酸錯体を安定的に形成できる

ものを使用することがより好ましい。また、抽剤を再利用する観点からは、－５０～＋２０℃の範囲において、脱離剤単体および脱離剤－超強酸錯体が液状であることが好ましい。超強酸としてＨＦ－ルイス酸を用いた場合、脱離剤－超強酸錯体を、フッ化水素の割合を調整することにより液状に容易に制御することが可能であるため、特に好ましい。

[0039] 例えば、上記非特許文献１には、詳細な測定法は省略されているが、ｐ－キシレン（ＰＸ）の相対塩基度を１とした場合のアルキル芳香族炭化水素の相対塩基度が記載されている。この文献によれば、Ｃ８～Ｃ９のアルキル芳香族炭化水素の相対塩基度は下記表１に示されるとおりであり、これらのデータを参考にして脱離剤を適宜選択してもよい。

[0040] [表1]

| アルキル芳香族炭化水素 | | 相対塩基度 |
|---|---|---|
| Ｃ８ | PX | 1 |
| | OX | 2 |
| | MX | 20 |
| Ｃ９ | プソイドクメン | 40 |
| | ヘミメリテン | 40 |
| | メシチレン | 2800 |
| Ｃ１０ | デュレン | 120 |
| | 1,2,3,4-テトラメチルベンゼン | 170 |
| | イソデュレン | 5600 |

[0041] 脱離剤としては、特定アルキル芳香族炭化水素を蒸留操作によってより容易に分離できるから観点から、分離する特定のアルキル芳香族炭化水素の沸点よりも高い沸点を有する芳香族炭化水素を用いることが好ましく、沸点が１４５～４００℃の範囲にある芳香族炭化水素を用いることがより好ましい。例えば、分離するアルキル芳香族炭化水素としてＭＸを目的化合物とした場合、脱離剤としては、３－エチルトルエン、１－メチル-３－プロピルベンゼン、メタジエチルベンゼン、１－フルオロナフタレン、１，３，５－トリエチルベンゼン、３－メチルビフェニル、フルオロ－２，４，６－トリメチルベンゼン、フルオロ－２，３，６－トリメチルベンゼン、フルオロ－３，４，５－トリメチルベンゼン、またはフルオロ－２，３，５－トリメチルベ

ンゼン、１，３－ジメチル－４－（２，２－ジメチルプロピル）ベンゼン、１，３－ジメチル－５－（２，２－ジメチルプロピル）ベンゼン、１－メチル－３，５－ジ（２，２－ジメチルプロピル）ベンゼン、１－イソブチル－３－メチルベンゼン等を好適に使用することができ、これらの脱離剤は単独または２種以上を混合して用いることができる。

[0042] 特に、アルキル芳香族炭化水素類としてＣ８のアルキルベンゼン類を使用し、その混合物からＭＸを特定のアルキル芳香族炭化水素として抽出する際には、脱離剤として、３－エチルトルエン、メタジエチルベンゼンまたはこれらの混合物を好適に使用することができる。また、アルキル芳香族炭化水素類としてＣ９のアルキルベンゼン類を使用し、その混合物からメシチレンを特定のアルキル芳香族炭化水素として抽出する際には、脱離剤として１，３，５－トリエチルベンゼン等を好適に使用することができる。

[0043] 脱離剤の添加量は、アルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体と錯体交換し得る量であれば特に限定されないが、特定アルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体の量、脱離剤の相対塩基度、および錯体交換を行う反応容器の能力に応じて適宜決定される。工業的に特定アルキル芳香族炭化水素を製造するには、脱離剤の添加量は、錯体交換を行う反応容器の理論段数が５段～１０段の範囲で錯体交換し得る量であることが好ましい。上記観点から、本実施形態においては、超強酸としてブレンステッド酸とルイス酸との混合物を使用する場合、アルキル芳香族炭化水素と前記超強酸との錯体中のルイス酸に対して、モル比で１～１５の範囲となるような量で、脱離剤を添加することが好ましい。脱離剤の添加量を上記範囲とすることにより、アルキル芳香族炭化水素－ブレンステッド酸－ルイス酸錯体と、脱離剤との錯体交換反応が容易に進行するため、反応容器の理論段数を減らすことができるとともに、抽出されるアルキル芳香族炭化水素の濃度が高くなり、蒸留効率を向上させることができる傾向にある。反応容器の規模、容積効率を考慮すると、アルキル芳香族炭化水素と前記超強酸との錯体中のルイス酸に対して、モル比で１．１～１０の範囲となるような量であることがより好ましい。

[0044] （錯体交換工程で使用される第２の希釈剤）

また、錯体交換工程においては、脱離剤とともに第２の希釈剤を添加することにより、錯体交換により分離されたアルキル芳香族炭化水素が、脱離剤および第２の希釈剤との混合溶液として抽出分離され、さらに、蒸留等の公知の手段によりアルキル芳香族炭化水素のみを得ることができる。したがって、第２の希釈剤は、超強酸溶液と油相（アルキル芳香族炭化水素と脱離剤と第２の希釈剤との混合溶液）とを分離できるような量で添加されることが好ましい。また、第２の希釈剤を添加することにより、錯体交換反応の際の脱離剤の不均化反応を抑制することができる。上述のように超強酸溶液と油相とを分離でき、脱離剤の不均化反応を抑制できる第２の希釈剤の添加量としては、添加する脱離剤に対して質量比（第２の希釈剤の質量／脱離剤の質量）で０．００１～１の範囲であることが好ましく、より好ましくは０．０１～０．２５の範囲である。第２の希釈剤の添加量を上記範囲内とすることにより、超強酸溶液と油相との分離や、脱離剤の不均化反応の抑制に有利であり、さらに、経済的および生産効率の観点からも有利である。

[0045] 第２の希釈剤としては、上述した第１の希釈剤と同様のものを用いることができる。

[0046] ＜超強酸の循環利用＞

本実施形態の分離方法においては、錯体交換により形成された脱離剤と超強酸との錯体を、第２の希釈剤とともに抽剤としてアルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物に添加して循環利用する工程を更に含むことが好ましい。錯体交換により形成された脱離剤－超強酸錯体は、超強酸（例えば、フッ化水素およびルイス酸）を単離することなく、連続的にもとの混合物に添加されて循環利用される。上記工程を含む場合、従来必要であった超強酸の単離操作を必要としないため、アルキル芳香族炭化水素の分離に要するエネルギーを大幅に低減できる。なお、もとの混合物に添加される脱離剤－超強酸錯体には、錯体交換工程で錯体交換をしきれなかったアルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体が一部含まれていてもよい。また、もと

の混合物に添加されて酸塩基抽出工程を繰り返した際に、該酸塩基抽出工程後に排出されるアルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体中には、酸塩基抽出と同時に行われるアルキル芳香族炭化水素との錯体交換をしきれなかった脱離剤－超強酸錯体が、一部含まれていてもよい。

[0047] 上記脱離剤－超強酸錯体は、アルキル芳香族炭化水素とその異性体とを含む混合物に添加されることにより、再度、錯体交換が行われて、アルキル芳香族炭化水素は、超強酸との錯体として酸塩基抽出される。したがって、錯体形成が行われる反応容器に添加される第１の希釈剤は、アルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体の超強酸溶液中に物理溶解した錯体形成されていない他のアルキル芳香族炭化水素（即ち、異性体）をストリッピングし得る量で添加されることが好ましい。

[0048] （超強酸循環利用における酸塩基抽出塔での第１の希釈剤）

超強酸として、ブレンステッド酸とルイス酸との混合物を使用する場合を一例に説明すると、超強酸溶液中のルイス酸の量に対する第１の希釈剤の量（希釈剤の容量（ｍＬ）／超強酸溶液中のルイス酸のモル数）は、５０ｍＬ／ｍｏｌ～５００ｍＬ／ｍｏｌの範囲であることが好ましく、より好ましくは１００ｍＬ／ｍｏｌ～３００ｍＬ／ｍｏｌの範囲である。第１の希釈剤の添加量を上記範囲とすることにより、反応容器の容積効率を維持しながらストリッピングを充分に行えるとともに、フッ化水素溶液として抽出されるアルキル芳香族炭化水素－ブレンステッド酸－ルイス酸錯体の含有量を多くすることができるため、反応容器の理論段数が少なくても高純度のアルキル芳香族炭化水素を得ることができる傾向にある。

[0049] 上述したように、脱離剤－超強酸錯体を含む超強酸溶液は、アルキル芳香族炭化水素とその異性体とを含む混合物に添加されることにより、再度、錯体交換が行われるとともに、脱離剤－超強酸錯体を含む超強酸溶液が抽剤として機能するため、酸塩基抽出により、混合物中のアルキル芳香族炭化水素が、アルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体として抽出される。例えば、超強酸としてブレンステッド酸とルイス酸との混合物を使用する場合、錯体交換

と酸塩基抽出が行われるためには、脱離剤－超強酸錯体を含む超強酸溶液を、抽剤として、混合物中のアルキル芳香族炭化水素のモル数／錯体中のルイス酸のモル数が０．５～１．５の範囲となる量で、混合物に添加する。混合物と脱離剤－超強酸錯体との量が上記範囲となるように調整することにより、脱離剤－超強酸錯体とアルキル芳香族炭化水素との錯体交換反応が容易に進行する傾向にある。その結果、錯体交換されないアルキル芳香族炭化水素が、抽残成分の他の異性体、希釈剤および脱離剤とともに油相として排出されてしまうのを低減できる傾向にある。

[0050] ＜アルキル芳香族炭化水素の分離装置＞

次に、本実施形態におけるアルキル芳香族炭化水素の分離装置を、図１を参照しながら説明する。

本実施形態におけるアルキル芳香族炭化水素の分離装置は、

酸塩基抽出塔と錯体交換塔とを備えた分離装置であって、

前記酸塩基抽出塔は、アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物を供給する管と、第１の希釈剤を供給する管と、前記錯体交換塔の塔底から抜き出された脱離剤と超強酸との錯体溶液を供給する管と、前記アルキル芳香族炭化水素を、アルキル芳香族炭化水素と超強酸との錯体溶液として、前記酸塩基抽出塔の塔底から排出する管と、錯体交換により分離した脱離剤、抽出されなかった抽残異性体、および希釈剤からなる混合液を前記酸塩基抽出塔の塔頂から排出する管と、を備え、

前記錯体交換塔は、前記酸塩基抽出塔の塔底から排出された前記アルキル芳香族炭化水素と超強酸との錯体溶液を供給する管と、第２の希釈剤および脱離剤を供給する管と、抽出された前記アルキル芳香族炭化水素、前記脱離剤および前記希釈剤からなる混合液を前記錯体交換塔の塔頂から排出する管と、錯体交換が行われた後の脱離剤と超強酸との錯体溶液を、前記錯体交換塔の塔底から排出する管と、を備えてなる、装置である。

[0051] 図１は、本発明による精製方法を実施するための精製装置の一実施形態を示した概略図である。図１は、脱離剤と超強酸との錯体を、第２の希釈剤と

ともに抽剤として混合物に添加して循環利用する工程を行うための管５を備えた例である。また、図１は、錯体交換塔の下方から、管２－１により第２の希釈剤が、管２－２により脱離剤が供給され、塔下部で両者が混合される、即ち、第２の希釈剤と脱離剤を供給する管が分離した例であるが、第２の希釈剤と脱離剤が予め混合されて、一つの管で供給されてもよい。以下、アルキル芳香族炭化水素類である混合キシレンから、その中で最も塩基性の強いＭＸを、超強酸を用いて抽出分離してＭＸを精製する例を用いて説明する。

[0052] 先ず、原料である混合キシレンが、管７により、混合キシレン中のＭＸをＭＸ－超強酸錯体として抽出するための酸塩基抽出塔６に供給される。また、第１の希釈剤が、酸塩基抽出塔の下方に配置された管９より酸塩基抽出塔６に供給される。さらに、ＭＸ－超強酸錯体を脱離剤により錯体交換反応を行うための錯体交換塔１の塔底５から抜き出された脱離剤－超強酸錯体の超強酸溶液が、管８により、酸塩基抽出塔６の上方から供給される。酸塩基抽出塔６において、脱離剤－超強酸錯体とＭＸとの錯体交換が行われて、ＭＸ－超強酸錯体としてＭＸが酸塩基抽出され、酸塩基抽出塔６の塔底１０から、ＭＸ－超強酸錯体の超強酸溶液が連続的に抜き出される。また、錯体交換により分離した脱離剤、抽出されなかった抽残キシレン、および希釈剤は、混合液として酸塩基抽出塔６の塔頂１１から連続的に抜き出される。なお、超強酸としてブレンステッド酸およびルイス酸の混合物を使用する場合、脱離剤－超強酸錯体の超強酸溶液は、脱離剤－ブレンステッド酸－ルイス酸錯体のブレンステッド酸溶液とも言え、また、ＭＸ－超強酸錯体の超強酸溶液は、ＭＸ－ブレンステッド酸－ルイス酸錯体のブレンステッド酸溶液とも言える。

[0053] 酸塩基抽出塔６から抜き出されたＭＸ－超強酸錯体の超強酸溶液は、管３により、錯体交換塔１の上方から供給される。また、錯体交換塔の下方から、管２－１により第２の希釈剤が、管２－２により脱離剤が供給され、塔下部で両者が混合される。錯体交換塔１内では、ＭＸ－超強酸錯体溶液と、第

２の希釈剤および脱離剤の混合溶液とを向流接触させる。ここで錯体交換が行われ、ＭＸ－超強酸錯体は、ＭＸと脱離剤－超強酸錯体とに分離される。分離されたＭＸは、余剰の脱離剤と希釈剤との混合液として、錯体交換塔１の塔頂４から連続的に抜き出される。また、錯体交換された脱離剤－超強酸錯体は、上述したように、超強酸溶液として、錯体交換塔１の塔底５から連続的に抜き出され、再度、管５により酸塩基抽出塔６に供給されることにより循環利用される。

[0054] また、本実施形態における分離装置は、錯体交換塔から排出されたアルキル芳香族炭化水素、脱離剤および希釈剤からなる混合液を蒸留して、アルキル芳香族炭化水素、脱離剤および希釈剤をそれぞれ分離する蒸留塔をさらに備えることが好ましい。この場合、酸塩基抽出塔６の塔頂１１より排出された脱離剤、抽出されなかった抽残キシレンおよび希釈剤からなる混合液は、公知の蒸留塔（図示せず）を経て、抽残キシレン、脱離剤、希釈剤のそれぞれに分離される。

[0055] さらに、本実施形態における分離装置は、酸塩基抽出塔から排出された脱離剤、抽出されなかった抽残異性体、および希釈剤からなる混合液を蒸留して、脱離剤、抽残異性体および希釈剤をそれぞれ分離する蒸留塔をさらに備えることが好ましい。この場合、錯体交換塔１の塔頂４より排出されたＭＸ、脱離剤および希釈剤からなる混合液は、公知の蒸留塔（図示せず）を経て、ＭＸ、脱離剤および希釈剤のそれぞれに分離される。このようにして、混合キシレンから、高純度のＭＸを分離することができる。

[0056] 錯体交換塔１および酸塩基抽出塔６としては、液々抽出操作系に適用される公知の手段を特に制限なく使用することができ、充填塔、多孔板塔、多孔板パルス塔、攪拌機付酸塩基抽出塔、ＷＩＮＴＲＡＹ(登録商標)、ミキサーセトラー等を好適に使用できる。これらの中でも、単位断面積当りの処理量が高く、抽出効率が高い形式のものが好ましく使用できる。

[0057] 混合キシレンに限らず、アルキル芳香族炭化水素とその異性体とを含む混合物に超強酸を添加した場合、温度が高いと不均化反応や重合反応が激しく

起こる。また、抽剤として超強酸を使用するため、高温になると錯体交換塔１および酸塩基抽出塔６の腐食が進行する。そのため、錯体交換塔１および酸塩基抽出塔６の内部温度は－５０℃～＋２０℃の温度範囲に保持しておくことが好ましく、より好ましい温度範囲は－３０℃～０℃である。また、錯体交換塔１および酸塩基抽出塔６の内部温度が上記温度範囲であれば、錯体の変質を低減することができる傾向にある。なお、上記観点からは、なるべく低温で保持することが好ましいと言えるが、過剰に冷却すると分離コストの上昇を招くという不利益がある。

[0058] 超強酸としてＨＦ－$BF_3$を用いた場合、錯体交換塔１および酸塩基抽出塔６の内部圧力は、ＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体および脱離剤－ＨＦ－$BF_3$錯体の蒸気圧よりも高く、かつ塔を運転する上で不具合がない圧力が好適に選択される。具体的には、錯体交換塔１および酸塩基抽出塔６の内部圧力は、０．２ＭＰａ～１０ＭＰａの圧力範囲あることが好ましく、より好ましくは０．２５ＭＰａ～１ＭＰａの圧力範囲である。内部圧力を低くし過ぎると、ＨＦ－$BF_3$錯体から三フッ化ホウ素（気体）が放出してしまい、錯体状態が維持されない場合がある。また、内部圧力が高過ぎると、それに耐えうる材質や構造の塔を準備する必要があるため、分離コストの上昇を招く傾向にある。

## 実施例

[0059] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。

[0060] ＜相対塩基度の測定＞

試料１

温度を制御できる内容積５００ｍＬの電磁撹拌装置付オートクレーブ（ＳＵＳ３１６Ｌ製）に、無水フッ化水素５０ｇ（２．５ｍｏｌ、森田化学工業株式会社製）を仕込み、内容物を撹拌し液温を－１０℃に保った。次に、ＭＸ（三菱ガス化学株式会社製）、３－エチルトルエン（試薬グレード、東京化成工業株式会社製）、およびｎ－ヘキサン（試薬グレード、和光純薬工業株式会社製）のモル比が１：２：３の割合となるように混合した原料液１２

２．９ｇ（ＭＸ：０．２０ｍｏｌ、３－エチルトルエン：０．４１ｍｏｌ、ｎ－ヘキサン：０．５９ｍｏｌ）を、反応器に４ｇ／分の割合で供給した。続いて、反応器の液温を－１０℃に冷却した後、三フッ化ホウ素（ステラケミファ株式会社製）を６ｇ／分の割合で反応器に１７．０ｇ（０．２５ｍｏｌ）供給し、０℃に昇温した後、３０分間保持した。その後、攪拌を停止し、反応液を１０分間静置したところ、フッ化水素溶液相と油相とに分離しているのが確認された。分離したフッ化水素溶液相および油相を、それぞれ氷水中に抜き出した。得られたフッ化水素溶液相および油相に対してそれぞれ中和処理を行い、フッ化水素溶液に溶解していた油分および油相中から微量酸分を取り除いた油分をそれぞれ得た。ガスクロマトグラフィー分析により得られた反応成績から３－エチルトルエンの相対塩基度を求めたところ、０．５２であった。なお、分析はガスクロマトグラフィー（ＧＣ－１４Ｂ、島津製作所製）を用いて、ｎ－デカン（試薬グレード、和光純薬工業株式会社製）を内部標準物質として検量線を作成し評価した。また、キャピラリーカラムとして、信和化工株式会社製のＵＬＢＯＮ　Ｘｙｌｅｎｅ　Ｍａｓｔｅｒ（内径０．３２ｍｍφ、長さ５０ｍ）を用いた。昇温プログラムは、７０℃から２℃／分の割合で１５０℃まで昇温し、３０分間保持した。

[0061] 試料２

３－エチルトルエンの代わりに１－フルオロナフタレン（試薬グレード、東京化成工業株式会社製）を用いたこと以外は、試料１と同様にして相対塩基度の測定を行った。１－フルオロナフタレンの相対塩基度は０．３７であった。

[0062] 試料３

３－エチルトルエンの代わりにフルオロ－２，３，４，６－テトラメチルベンゼン（新日本薬業株式会社製）を用いたこと以外は、試料１と同様にして相対塩基度の測定を行った。１－フルオロ－２，３，４，６－テトラメチルベンゼンの相対塩基度は０．２９であった。

[0063] 試料４

３－エチルトルエンの代わりにメタジエチルベンゼン（試薬グレード、東京化成工業株式会社製）を用いたこと以外は、試料１と同様にして相対塩基度の測定を行った。メタジエチルベンゼンの相対塩基度は０．２８であった。

[0064] 試料５

３－エチルトルエンの代わりにフルオロ－２，４，６－トリメチルベンゼン（試薬グレード、東京化成工業株式会社製）を用いたこと以外は、試料１と同様にして相対塩基度の測定を行った。フルオロ－２，４，６－トリメチルベンゼンの相対塩基度は０．１６であった。

[0065] 試料６

３－エチルトルエンの代わりにプソイドクメン（試薬グレード、和光純薬工業株式会社製）を用いたこと以外は、試料１と同様にして相対塩基度の測定を行った。プソイドクメンの相対塩基度は１．６３であった。

[0066] 試料７

３－エチルトルエンの代わりにメシチレン（試薬グレード、和光純薬工業株式会社製）を用いたこと以外は、試料１と同様にして相対塩基度の測定を行った。メシチレンの相対塩基度は５．００であった。

[0067] 試料８

３－エチルトルエンの代わりにＯＸ（試薬グレード、和光純薬工業株式会社製）を用いたこと以外は、試料１と同様にして相対塩基度の測定を行った。ＯＸの相対塩基度は０．０４であった。

[0068] 試料９

３－エチルトルエンの代わりに１，３，５－トリエチルベンゼン（試薬グレード、東京化成工業株式会社製）を用いたこと以外は、試料１と同様にして相対塩基度の測定を行った。１，３，５－トリエチルベンゼンの相対塩基度は３．５２であった。

[0069] 試料１０

３－エチルトルエンの代わりにエチルベンゼン（試薬グレード、東京化成

工業株式会社製）を用いたこと以外は、試料１と同様にして相対塩基度の測定を行った。エチルベンゼンの相対塩基度は０．０２であった。

[0070] 上記した試料１～１０の相対塩基度の測定結果を、下記の表２に示す。なお、表２には、相対塩基度の高い順に試料を記載した。

[0071] [表2]

| | 試料 | 相対塩基度(*) |
|---|---|---|
| 試料 7 | メシチレン | 5.00 |
| 試料 9 | 1,3,5-トリエチルベンゼン | 3.52 |
| 試料 6 | プソイドクメン | 1.63 |
| 試料 1 | 3-エチルトルエン | 0.52 |
| 試料 2 | 1-フルオロナフタレン | 0.37 |
| 試料 3 | フルオロ-2,3,4,6-テトラメチルベンゼン | 0.29 |
| 試料 4 | メタジエチルベンゼン | 0.28 |
| 試料 5 | フルオロ-2,4,6-トリメチルベンゼン | 0.16 |
| 試料 8 | OX | 0.04 |
| 試料 10 | エチルベンゼン | 0.02 |

＊MX の相対塩基度＝１

[0072] 後述する各工程におけるＭＸ－ＨＦ－$ＢＦ_3$錯体、ＭＸの物質量は、各フッ化水素溶液相および油相を、それぞれ氷水中に抜き出し、得られたフッ化水素溶液相および油相に対してそれぞれ中和処理を行い、フッ化水素溶液に溶解していた油分および油相中から微量酸分を取り除いた油分をそれぞれ得た後、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ－１４Ｂ、島津製作所製）を用いて、ｎ－デカン（試薬グレード、和光純薬工業株式会社製）を内部標準物質として検量線を作成することにより、評価したものである。なお、キャピラリーカラムとしては、信和化工株式会社製のＵＬＢＯＮ Ｘｙｌｅｎｅ Ｍａｓｔｅｒ（内径０．３２ｍｍφ、長さ５０ｍ）を用いた。昇温プログラムは、７０℃から２℃／分の割合で１５０℃まで昇温し、３０分間保持した。

[0073] ［実施例１］

［ＭＸの酸塩基抽出工程］

原料として、エチルベンゼン、ｐ－キシレン、ｍ－キシレン、およびｏ－キシレン（全て試薬グレード、和光純薬工業株式会社製）を、それぞれ質量基準で１４％、１９％、４１％、および２４％含まれるように混合したキシ

レン混合物を用いた。

[0074] 内部に合計５２枚の回転円盤を備える内径４５ｍｍ、全長２，０００ｍｍの回転円盤抽出塔（材質ＳＵＳ３１６Ｌ製）を、塔内温度０℃、窒素圧で０．４ＭＰａに保持し、抽出塔の中段に設けた供給管から、上記キシレン混合物を５２４ｇ／時の割合で供給し、抽出塔の下部に備えた管より、希釈剤としてメチルシクロペンタンが３９ｍｏｌ％含まれるヘキサン（株式会社ゴードー社製）を５２４ｇ／時の割合で供給した。また、抽出塔の上段に備えた管から、フッ化水素、三フッ化ホウ素、ＭＸおよびメタジエチルベンゼンをモル比で、フッ化水素：三フッ化ホウ素：ＭＸ：メタジエチルベンゼン＝５：０．５：０．０４：０．５６の割合で含む混合液を、１７３８ｇ／時の割合で供給し、ＭＸの抽出を行った。なお、系内では、ＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体およびメタジエチルベンゼン－ＨＦ－$BF_3$錯体が混合物として存在していた。

[0075] フッ化水素および三フッ化ホウ素により抽出されたＭＸを、ＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体のフッ化水素溶液として、抽出塔の塔底に備えた管から１３７０ｇ／時の割合で連続的に排出した。また、抽出塔の塔頂に備えた管より、錯体溶液以外の混合成分を１５３４ｇ／時の割合で連続的に排出した。塔底から排出された錯体溶液は、ＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体とメタジエチルベンゼン－ＨＦ－$BF_3$錯体とが含まれており、そのモル比は、６０：８であった。この排出された錯体溶液（フッ化水素溶液）中のＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体のモル数は、錯体溶液中のキシレン混合物の総モル数に対して０．９９５であった。また、下記式よりＭＸ抽出率を算出したところ、９２％であった。

ＭＸ抽出率（％）＝（（［抽出塔から排出されるＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体］のモル数－［抽出塔に供給したＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体］のモル数）／［供給したキシレン混合物中のＭＸ］のモル数）×１００

[0076] ［錯体交換工程］

錯体交換塔として、内部に合計２６枚の回転円盤を備える内径４５ｍｍ、全長１，０００ｍｍの回転円盤抽出塔（材質ＳＵＳ３１６Ｌ）を塔内温度０

℃、窒素圧で０．４ＭＰａに保持し、抽出塔の上段に備えた管より、上記したＭＸ抽出工程で排出された錯体溶液を、１３６７ｇ／時の割合で供給した。また、希釈剤としてメチルシクロペンタンを３９ｍｏｌ％含有するヘキサン（株式会社ゴードー社製）を２０ｍｏｌ％、および脱離剤としてメタジエチルベンゼンを８０ｍｏｌ％含む混合液を、抽出塔の下部に備えた管より２４２２ｇ／時の割合で供給した。

[0077] 錯体交換塔内で脱離剤と錯体交換したＭＸを、脱離剤と希釈剤との混合液として、錯体交換塔の塔頂に備えた管より１９８８ｇ／時の割合で連続的に排出した。排出された混合液中のＭＸの濃度、およびメタジエチルベンゼンの濃度は、質量基準でそれぞれ、１１．２％および５５．２％であった。また、メタジエチルベンゼン－ＨＦ－$BF_3$錯体のフッ化水溶液を、錯体交換塔の塔底に備えた管より１８４３ｇ／時の割合で連続的に排出した。排出された錯体フッ化水素溶液には、ＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体とメタジエチルベンゼン－ＨＦ－$BF_3$錯体とが含まれており、その割合は、モル比で８：１１２であった。また、下記式よりＭＸ錯体交換率を算出したところ、８８％であった。

ＭＸ錯体交換率（％）＝１００－（［錯体交換塔から排出されたＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体］のモル数）／（［錯体交換塔に供給されたＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体］のモル数）×１００

[0078] 以上の結果より、ＭＸ酸塩基抽出工程および錯体交換工程を経て、原料であるキシレン混合物からＭＸを分離した際のＭＸ収率は８１％であった。なお、ＭＸ収率は、下記式に従って算出した。

ＭＸ収率（％）＝ＭＸ抽出率（％）×ＭＸ錯体交換率（％）／１００

[0079] 従来技術では、錯体形成時に０℃以下へ冷却し、さらに、錯体分解時に塔底温度を１００℃以上へ加熱する必要があったが、本実施形態のアルキル芳香族炭化水素の分離方法によれば、錯体形成時の冷却のみで済み、エネルギーコストを削減できるため、工業的に有利であることが分かる。

[0080] ［ＭＸの単離］

上述した錯体交換工程において、抽出塔の塔頂に備えた管より排出されたＭＸを含む混合液を蒸留して、ＭＸの単離を行った。先ず、脱離剤と希釈剤とを含むＭＸ混合液約１ｋｇを、９３ｋＰａの塔頂圧力で蒸留を行うことにより、ヘキサンとメチルシクロペンタンを主に含むＭＸの沸点未満の成分と、ＭＸの沸点以上の成分とに分離した。続いて、３１ｋＰａの塔頂圧力で蒸留を行うことにより、ＭＸを主に含む成分と、ＭＸの沸点よりも高いジエチルベンゼンを主に含む成分とに分離した。この２段階の蒸留操作により、ＭＸ約１０５ｇを回収した。ＭＸの純度は９９．８％であった。なお、使用した蒸留塔の理論段数は約２０段、各蒸留作業の還流比条件は３０、ＭＸの蒸留回収率は８１％であった。

[0081] ［実施例２］

脱離剤として、メタジエチルベンゼンに代えて３－エチルトルエンを使用したこと以外は、実施例１と同様にして、上記の操作を行った。その結果、ＭＸ抽出工程でのＭＸ抽出率は９０％であり、錯体交換工程でのＭＸ錯体交換率は９８％であり、ＭＸ抽出工程および錯体交換工程を経て、原料であるキシレン混合物からＭＸを分離した際のＭＸ収率は８８％であった。

[0082] ［実施例３］

脱離剤として、メタジエチルベンゼンに代えてプソイドクメンを使用したこと以外は、実施例１と同様にして、上記の操作を行った。その結果、ＭＸ抽出工程でのＭＸ抽出率は７４％であり、錯体交換工程でのＭＸ錯体交換率は１００％であり、ＭＸ抽出工程および錯体交換工程を経て、原料であるキシレン混合物からＭＸを分離した際のＭＸ収率は７４％であった。

[0083] ［実施例４］

脱離剤として、メタジエチルベンゼンに代えてフルオロ－２，４，６－トリメチルベンゼンを使用したこと以外は、実施例１と同様にして、上記の操作を行った。ＭＸ抽出工程でのＭＸ抽出率は９３％であり、錯体交換工程でのＭＸ錯体交換率は７０％であり、ＭＸ抽出工程および錯体交換工程を経て、原料であるキシレン混合物からＭＸを分離した際のＭＸ収率は６５％であ

った。

[0084] ［実施例５］

脱離剤として、メタジエチルベンゼンに代えてメシチレンを使用したこと以外は、実施例１と同様にして、上記の操作を行った。ＭＸ抽出工程でのＭＸ抽出率は５３％であり、錯体交換工程でのＭＸ錯体交換率は１００％であり、ＭＸ抽出工程および錯体交換工程を経て、原料であるキシレン混合物からＭＸを分離した際のＭＸ収率は５３％であった。

[0085] ［比較例１］

脱離剤として、メタジエチルベンゼンに代えてｏ－キシレン（ＯＸ）を使用したこと以外は、実施例１と同様にして、上記の操作を行った。ＭＸ抽出工程でのＭＸ抽出率は７１％であり、錯体交換工程でのＭＸ錯体交換率は１．６％であり、ＭＸ抽出工程および錯体交換工程を経て、原料であるキシレン混合物からＭＸを分離した際のＭＸ収率は１％であった。

[0086] 上述した実施例１～５および比較例１のＭＸの分離において、酸塩基抽出工程におけるＭＸ抽出率、および抽出塔の塔底から排出された錯体溶液中のＭＸ錯体の含有割合（＝排出されたフッ化水素溶液中の炭素数８の芳香族炭化水素（エチルベンゼン、ｐ－キシレン、ＭＸ、およびｏ－キシレン）の総モル数に対するＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体のモル数、即ち、フッ化水素溶液中のＭＸ成分／全Ｃ８芳香族炭化水素のモル比）、ならびに錯体交換工程でのＭＸ錯体交換率は、それぞれ下記表３に示すとおりであった。なお、表３においては、使用した脱離剤の相対塩基度の順に、実施例及び比較例を記載した。

[0087] ［比較例２］

［ＭＸの酸塩基抽出工程］

内部に合計５２枚の回転円盤を備える内径４５ｍｍ、全長２，０００ｍｍの回転円盤抽出塔（材質ＳＵＳ３１６Ｌ製）を、塔内温度０℃、窒素圧で０．４ＭＰａに保持し、抽出塔の下部に備えた管より、希釈剤としてメチルシクロペンタンが３９ｍｏｌ％含まれるヘキサン（株式会社ゴードー社製）を

５２４ｇ／時の割合で供給した。また、抽出塔の上段に備えた管から、フッ化水素、三フッ化ホウ素、エチルベンゼン、ｐ－キシレン、ＭＸおよびｏ－キシレンを、モル比でフッ化水素：三フッ化ホウ素：エチルベンゼン：ｐ－キシレン：ＭＸ：ｏ－キシレン＝５：０．５：０．１４：０．１８：０．４０：０．２３の割合で含む混合液を、１９０９ｇ／時の割合で供給し、ＭＸの抽出を行った。

[0088] フッ化水素および三フッ化ホウ素により抽出されたＭＸを、ＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体のフッ化水素溶液として、抽出塔の塔底に備えた管から１４２９ｇ／時の割合で連続的に排出した。また、抽出塔の塔頂に備えた管より、錯体溶液以外の混合成分を１００５ｇ／時の割合で連続的に排出した。塔底から排出された錯体溶液のＭＸ、ＨＦおよび$BF_3$のモル比は、０．３９：５：０．５であった。この排出された錯体溶液（フッ化水素溶液）中のＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体のモル数は、錯体溶液中のキシレン混合物の総モル数に対して０．９９５であった。また、下記式よりＭＸ抽出率を算出したところ、９８．５％であった。

ＭＸ抽出率（％）＝（［抽出塔の塔底から排出される錯体溶液中のＭＸ］のモル数）／（［供給した混合液中のＭＸ］のモル数）×１００

[0089] ［錯体分解工程］

圧力０．４ＭＰａ、塔底温度１２０℃、ヘキサンを１０ｇ／分の割合で供給した、還流下の錯体分解塔（ＳＵＳ３１６Ｌ製、内径７６０ｍｍ、長さ１７６０ｍｍ、１／２インチのテフロン製ラシヒリング充填）へ、上記で得られたＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体フッ化水素溶液を１０ｇ／分の割合で供給し、塔頂よりフッ化水素および三フッ化ホウ素を回収し、塔底部よりＭＸを含むヘキサン溶液を排出した。得られたヘキサン溶液に対して中和処理を行い、油層を得た。ガスクロマトグラフィー分析による反応成績からＭＸ錯体分解率およびＭＸ回収率を算出したところ、それぞれ、９９．９％および９９．９％であった。なお、錯体分解率およびＭＸ変質率は、下記式により算出した。以上の結果より、ＭＸの酸塩基抽出工程および錯体分解工程を経て、原料

であるキシレン混合物からＭＸを分離した際のＭＸ収率は９８．４％であった。

ＭＸ錯体分解率（％）＝１００－（ヘキサン溶液中の三フッ化ホウ素のモル数／ヘキサン溶液中のＭＸのモル数）×１００

ＭＸ回収率（％）＝（ヘキサン溶液中のＭＸのモル数）／（供給したＭＸ－ＨＦ－$BF_3$錯体のモル数）×１００

[0090] ［ＭＸの単離］

上記錯体分解工程において、分解塔の塔底より排出されたＭＸを含むヘキサン溶液を用いて、実施例１と同様の操作によりＭＸの単離を行った。得られたＭＸの純度は９９．７％であり、ＭＸの蒸留回収率は７８％であった。錯体分解塔を用いた場合、錯体を変質することなく分解するには、塔底温度を１００℃以上の温度にする必要があり、実施例１～５では必要のない熱量を要することがわかる。

[0091]

［表3］

| | 脱離剤 | | MX 酸塩基抽出工程 | | | 錯体交換工程 | | 錯体分解工程 | | MXの収率 (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 名称 | 相対塩基度[a] | 抽出温度 (℃) | MX 抽出率 (%) | MX/C8 (mol/mol) | 錯体交換温度 (℃) | MX 錯体交換率 (%) | 塔底温度 (℃) | MX 回収率 (%) | |
| 実施例 5 | メシチレン | 5.00 | 0 | 53 | 0.995 | 0 | 100 | —[b] | | 53 |
| 実施例 3 | プソイドクメン | 1.63 | | 74 | 0.995 | | 100 | | | 74 |
| 実施例 2 | 3-エチルトルエン | 0.52 | | 90 | 0.995 | | 98 | | | 88 |
| 実施例 1 | メタジエチルベンゼン | 0.28 | | 92 | 0.995 | | 88 | | | 81 |
| 実施例 4 | フルオロ-2,4,6-トリメチルベンゼン | 0.16 | | 93 | 0.995 | | 70 | | | 65 |
| 比較例 1 | OX | 0.04 | | 71 | 0.990 | | 1.6 | | | 1 |
| 比較例 2 | — | | 0 | 98. 5 | 0.995 | — | — | 120 | 99.9 | 98. 4 |

備考

(a)相対塩基度 MX=1

(b)実施例 1～5 は、高熱を要する錯体分解工程が不要であり、分離に要するエネルギーを大幅に低減できる。

[0092] ［実施例６］

［脱離剤錯体の循環利用によるＭＸの酸塩基抽出工程］

抽出塔の上段に備えた管から供給する混合液として、実施例１の錯体交換工程で塔底より排出されたメタジエチルベンゼンーＨＦ－ＢＦ３錯体を用いたこと以外は実施例１のＭＸの酸塩基抽出工程と同様にして操作を行った。

塔底より排出された錯体溶液中のＭＸ－ＨＦ－ＢＦ３錯体のモル数は、錯体溶液中のキシレン混合物の総モル数に対して０．９９５で、ＭＸ抽出率は９２％であり、上記の割合で調合した場合と同等の成績であった。

[0093] ［実施例７］

［メシチレンの酸塩基抽出工程］

原料として、プロピルベンゼン類７％、エチルトルエン類３６％、メシチレン１１％、プソイドクメン３５％、ヘミメリテン６％、インダン１％、およびその他４％を含有するＣ９アルキルベンゼン混合物（株式会社ゴードー社製）を用いた。

[0094] 内部に合計５２枚の回転円盤を備える内径４５ｍｍ、全長２，０００ｍｍの回転円盤抽出塔（材質ＳＵＳ３１６Ｌ製）を、塔内温度０℃、窒素圧で０．４ＭＰａに保持し、抽出塔の中段に設けた供給管から、上記したＣ９アルキルベンゼン混合物を２３９２ｇ／時の割合で供給し、抽出塔の下部に備えた管より、希釈剤としてメチルシクロペンタンが３９ｍｏｌ％含まれるヘキサン（株式会社ゴードー社製）を５２４ｇ／時の割合で供給した。また、抽出塔の上段に備えた管から、メシチレンーＨＦ－$BF_3$錯体および１，２，３ートリエチルベンゼンーＨＦ－$BF_3$錯体のフッ化水素溶液（モル比で、フッ化水素：三フッ化ホウ素：メシチレン：１，２，３－トリエチルベンゼン＝５：０．５：０．００２：０．６６）を、１６７６ｇ／時の割合で供給し、メシチレンの抽出を行った。

[0095] フッ化水素および三フッ化ホウ素により抽出されたメシチレンを、メシチレンーＨＦ－$BF_3$錯体のフッ化水素溶液として、抽出塔の塔底に備えた管から１４６０ｇ／時の割合で連続的に排出した。また、抽出管の塔頂に備えた

管より、錯体溶液以外の混合成分を３１３２ｇ／時の割合で連続的に排出した。塔底から排出された錯体溶液は、メシチレンーＨＦ－$BF_3$錯体および１，２，３－トリエチルベンゼンーＨＦ－$BF_3$錯体のフッ化水素溶液（モル比で、メシチレンーＨＦ－$BF_3$錯体：１，２，３－トリエチルベンゼンーＨＦ－$BF_3$錯体とのモル比は、９：５５）であった。この排出された錯体溶液（フッ化水素溶液）中のメシチレンーＨＦ－$BF_3$錯体のモル数は、投入したＣ９アルキルベンゼン混合物の総モル数に対して０．９０であった。また、下記式よりメシチレン抽出率を算出したところ、８７％であった。

メシチレン抽出率（％）＝（（［抽出塔から排出されるメシチレンーＨＦ－$BF_3$錯体］のモル数－［抽出塔に供給したメシチレンーＨＦ－$BF_3$錯体］のモル数）／［供給したＣ９アルキルベンゼン混合物中のメシチレン］のモル数）×１００

[0096] ［錯体交換工程］

錯体交換塔として、内部に合計２６枚の回転円盤を備える内径４５ｍｍ、全長１，０００ｍｍの回転円盤抽出塔（材質ＳＵＳ３１６Ｌ）を塔内温度０℃、窒素圧で０．４ＭＰａに保持し、抽出塔の上段に備えた管より、上記したメシチレン抽出工程で排出された錯体溶液を、１３００ｇ／時の割合で供給した。また、希釈剤としてメチルシクロペンタンを３９ｍｏｌ％含有するヘキサン（株式会社ゴードー社製）を２０ｍｏｌ％、および脱離剤として１，２，３－トリエチルベンゼンを８０ｍｏｌ％含む混合液を、抽出塔の下部に備えた管より２１６９ｇ／時の割合で供給した。

[0097] 抽出塔内で脱離剤と錯体交換したメシチレンを、脱離剤と希釈剤との混合液として、抽出塔の塔頂に備えた管より１２９９ｇ／時の割合で連続的に排出した。排出された混合液中のメシチレンの濃度、および１，２，３－トリエチルベンゼンの濃度は、質量基準でそれぞれ、１５．０％および４８．０％であった。また、１，２，３－トリエチルベンゼンーＨＦ－$BF_3$錯体フッ化水溶液を、抽出塔の塔底に備えた管より２１７０ｇ／時の割合で連続的に排出した。排出された錯体フッ化水素溶液には、メシチレンーＨＦ－$BF_3$錯

体および１，２，３－トリエチルベンゼン－ＨＦ－$BF_3$錯体が含まれており、その割合は、モル比で０．２６：９９．７４であった。また、下記式よりメシチレン錯体交換率を算出したところ、９９．５％であった。

メシチレン錯体交換率（％）＝１００－（［錯体交換塔から排出されたメシチレン－ＨＦ－$BF_3$錯体］のモル数）／（［錯体交換塔に供給されたメシチレン－ＨＦ－$BF_3$錯体］のモル数）×１００

[0098] ［メシチレンの単離］

上記錯体交換工程において、抽出塔の塔頂に備えた管より排出されたメシチレンを含む混合液を蒸留して、メシチレンの単離を行った。先ず、脱離剤と希釈剤とを含むメシチレン１５０ｋｇを、９３ｋＰａの塔頂圧力で蒸留を行うことにより、ヘキサンとメチルシクロペンタンを主に含むメシチレンの沸点未満の成分と、メシチレンの沸点以上の成分とに分離した。続いて、３１ｋＰａの塔頂圧力で蒸留を行うことにより、メシチレンを主に含む成分と、メシチレンの沸点よりも高い１，２，３－トリエチルベンゼンを主に含む成分とに分離した。この２段階の蒸留操作により、メシチレン１９．２ｋｇを回収した。メシチレンの純度は９９．５％であった。なお、使用した蒸留塔の理論段数は８５段、各蒸留作業の還流比条件は１５、メシチレンの蒸留回収率は８５％であった。

[0099] 本出願は、２０１２年６月２９日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願２０１２－１４７５４０）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

## 産業上の利用可能性

[0100] 本発明の分離方法および分離装置によれば、高純度のアルキル芳香族炭化水素の分離において、従来に比べ分離に要するエネルギーを大幅に低減でき、工業的に有利なプロセスとして利用できる。

## 符号の説明

[0101] １　錯体交換塔

２－１　希釈剤供給管

２－２　脱離剤供給管

３　アルキル芳香族炭化水素－超強酸錯体供給管

４，１１　塔頂

５，１０　塔底

６　酸塩基抽出塔

７　原料混合物供給管

８　脱離剤－超強酸錯体供給管

９　希釈剤供給管

# 請求の範囲

［請求項1］ アルキル芳香族炭化水素の分離方法であって、

前記アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物に、第１の希釈剤と、超強酸からなる抽剤とを添加して、酸塩基抽出することにより、前記アルキル芳香族炭化水素と前記超強酸との錯体を形成させた後、前記混合物から前記錯体を分離する工程、

前記錯体に、前記アルキル芳香族炭化水素に対する相対塩基度が０．０６～１０の範囲にある脱離剤及び第２の希釈剤を添加して、前記アルキル芳香族炭化水素と前記脱離剤の錯体交換を行うことにより、前記アルキル芳香族炭化水素を前記錯体から分離する工程、

を含む、アルキル芳香族炭化水素の分離方法。

［請求項2］ 前記錯体交換により形成された脱離剤と超強酸との錯体を、前記第２の希釈剤とともに抽剤として前記混合物に添加して循環利用する工程を更に含む、請求項１記載の方法。

［請求項3］ 前記錯体に、前記アルキル芳香族炭化水素に対する相対塩基度が０．１～２．０の範囲にある脱離剤及び第２の希釈剤を添加して、前記アルキル芳香族炭化水素と前記脱離剤の錯体交換を行うことにより、前記アルキル芳香族炭化水素を前記錯体から分離する工程、

を含む、請求項１又は２記載の方法。

［請求項4］ 前記アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物が、Ｃ８のアルキルベンゼン、Ｃ９のアルキルベンゼン、またはＣ１０のアルキルベンゼンである、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。

［請求項5］ 前記アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物がＣ８のアルキルベンゼンであり、且つ、前記アルキル芳香族炭化水素がｍ－キシレンである、請求項４に記載の方法。

［請求項6］ 前記超強酸が、ブレンステッド酸とルイス酸との混合型超強酸である、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。

[請求項7] 前記脱離剤と超強酸との錯体を、前記混合物中のアルキル芳香族炭化水素のモル数／前記錯体中のルイス酸のモル数が０．５～１．５の範囲となるような量で添加する、請求項６に記載の方法。

[請求項8] 前記第１の希釈剤を、前記第１の希釈剤の容量／前記超強酸中のルイス酸のモル数が、５０ｍＬ／ｍｏｌ～５００ｍＬ／ｍｏｌの範囲となるような量で添加する、請求項６または７に記載の方法。

[請求項9] 前記脱離剤を、前記アルキル芳香族炭化水素と超強酸との錯体中のルイス酸に対して、モル比で１～１５の範囲となる量で添加する、請求項６～８のいずれか一項に記載の方法。

[請求項10] 前記脱離剤に対する前記第２の希釈剤の量が、質量基準で０．００１～１の範囲である、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。

[請求項11] 前記脱離剤の沸点が１４５℃～４００℃の範囲である、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。

[請求項12] 前記ルイス酸が、三フッ化ホウ素、五フッ化タンタル、五フッ化ニオブ、四フッ化チタン、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、および六フッ化タングステンからなる群より選択される少なくとも１種である、請求項６～１１のいずれか一項に記載の方法。

[請求項13] 前記ブレンステッド酸がフッ化水素であり、前記ルイス酸が三フッ化ホウ素である、請求項６～１２のいずれか一項に記載の方法。

[請求項14] 前記第１および／または第２の希釈剤が、脂肪族飽和炭化水素および／または脂環式飽和炭化水素である、請求項１～１３のいずれか一項に記載の方法。

[請求項15] 前記第１および／または第２の希釈剤が、イソヘキサン、３－メチルペンタン、２－メチルヘキサン、２-エチルヘキサン、デカリン、テトラヒドロジシクロペンタジエン、エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、およびメチルシクロペンタンからなる群より選択される１種以上である、請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法。

[請求項16] 前記超強酸の前記ルイス酸に対する前記ブレンステッド酸の割合が

、モル比で５～２０の範囲である、請求項６～１５のいずれか一項に記載の方法。

[請求項17] 酸塩基抽出塔と錯体交換塔とを備えたアルキル芳香族炭化水素の分離装置であって、

前記酸塩基抽出塔は、アルキル芳香族炭化水素およびその異性体を１種以上含む混合物を供給する管と、第１の希釈剤を供給する管と、前記錯体交換塔の塔底から抜き出された脱離剤と超強酸との錯体溶液を供給する管と、前記アルキル芳香族炭化水素を、アルキル芳香族炭化水素と超強酸との錯体溶液として、前記酸塩基抽出塔の塔底から排出する管と、錯体交換により分離した脱離剤、抽出されなかった抽残異性体、および希釈剤からなる混合液を前記酸塩基抽出塔の塔頂から排出する管と、を備え、

前記錯体交換塔は、前記酸塩基抽出塔の塔底から排出された前記アルキル芳香族炭化水素と超強酸との錯体溶液を供給する管と、第２の希釈剤および脱離剤を供給する管と、抽出された前記アルキル芳香族炭化水素、前記脱離剤および前記希釈剤からなる混合液を前記錯体交換塔の塔頂から排出する管と、錯体交換が行われた後の脱離剤と超強酸との錯体溶液を、前記錯体交換塔の塔底から排出する管と、を備えてなる、装置。

[請求項18] 前記第２の希釈剤および脱離剤を供給する管が、第２の希釈剤を供給する管と、脱離剤を供給する管と、に分離されている、請求項１７記載の装置。

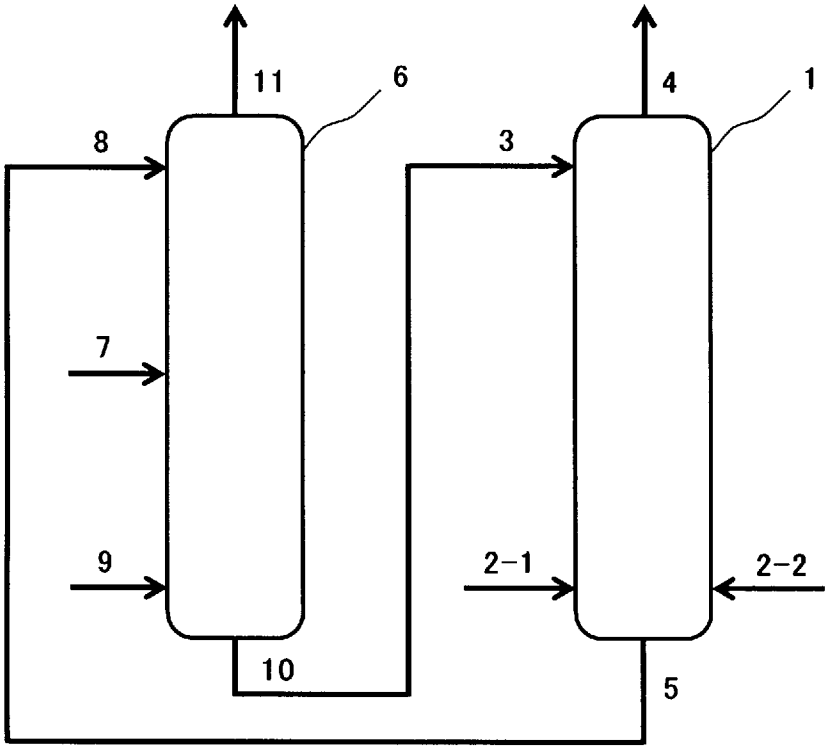
[請求項19] 前記錯体交換塔において、供給された前記アルキル芳香族炭化水素と超強酸との錯体溶液と、供給された前記第２の希釈剤および脱離剤の混合溶液とを、向流接触させる、請求項１７又は１８記載の装置。

[請求項20] 前記錯体交換塔から排出された前記アルキル芳香族炭化水素、脱離剤および希釈剤からなる混合液を蒸留して、前記アルキル芳香族炭化水素、脱離剤および希釈剤をそれぞれ分離する蒸留塔をさらに備える

、請求項１７～１９のいずれか一項に記載の装置。

［請求項21］ 前記酸塩基抽出塔から排出された前記脱離剤、抽出されなかった抽残異性体、および希釈剤からなる混合液を蒸留して、脱離剤、抽残異性体および希釈剤をそれぞれ分離する蒸留塔をさらに備える、請求項１７～２０のいずれか一項に記載の装置。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/067383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C07C7/152*(2006.01)i, *B01D11/04*(2006.01)i, *C07C7/04*(2006.01)i, *C07C7/10*(2006.01)i, *C07C15/02*(2006.01)i, *C07C15/073*(2006.01)i, *C07C15/08*(2006.01)i, *C07C25/13*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C7/152, B01D11/04, C07C7/04, C07C7/10, C07C15/02, C07C15/073, C07C15/08, C07C25/13

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 8-143485 A (UOP),<br>04 June 1996 (04.06.1996),<br>(Family: none) | 1-21 |
| A | JP 6-287149 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology),<br>11 October 1994 (11.10.1994),<br>& US 5177302 A & EP 487818 A1 | 1-21 |
| A | JP 47-040782 B1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.),<br>16 October 1972 (16.10.1972),<br>(Family: none) | 1-21 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 19 September, 2013 (19.09.13) | 01 October, 2013 (01.10.13) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2013/067383

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 41-006577 B1 (Nippon Gas Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 April 1966 (18.04.1966), (Family: none) | 1-21 |
| A | JP 6-305989 A (Petroleum Energy Center), 01 November 1994 (01.11.1994), (Family: none) | 1-21 |
| A | JP 48-035041 B1 (Esso Research and Engineering Co.), 25 October 1973 (25.10.1973), & US 3592865 A | 1-21 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６７３８３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C7/152(2006.01)i, B01D11/04(2006.01)i, C07C7/04(2006.01)i, C07C7/10(2006.01)i, C07C15/02(2006.01)i, C07C15/073(2006.01)i, C07C15/08(2006.01)i, C07C25/13(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C7/152, B01D11/04, C07C7/04, C07C7/10, C07C15/02, C07C15/073, C07C15/08, C07C25/13

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１３年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１３年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１３年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 8-143485 A (ユーオーピー) 1996.06.04, (ファミリーなし) | 1-21 |
| A | JP 6-287149 A (工業技術院長) 1994.10.11, & US 5177302 A & EP 487818 A1 | 1-21 |
| A | JP 47-040782 B1 (三菱瓦斯化学株式会社) 1972.10.16, (ファミリーなし) | 1-21 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| １９．０９．２０１３ | ０１．１０．２０１３ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　４５０８
上村　直子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

C（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 41-006577 B1（日本瓦斯化学工業株式会社）1966.04.18,（ファミリーなし） | 1-21 |
| A | JP 6-305989 A（財団法人石油産業活性化センター）1994.11.01,（ファミリーなし） | 1-21 |
| A | JP 48-035041 B1（エツソ・リサーチ・エンド・エンヂニアリング・コムパニー）1973.10.25, & US 3592865 A | 1-21 |