



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104411666 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201380034869. 1

(22) 申请日 2013. 06. 25

(30) 优先权数据

2012-147540 2012. 06. 29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/067383 2013. 06. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/003000 JA 2014. 01. 03

(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 西内润也 长尾伸一 田中義孝

北村光晴 冈弘明

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C07C 7/152(2006. 01)

B01D 11/04(2006. 01)

C07C 7/04(2006. 01)

C07C 7/10(2006. 01)

C07C 15/02(2006. 01)

C07C 15/073(2006. 01)

C07C 15/08(2006. 01)

C07C 25/13(2006. 01)

(56) 对比文件

US 3512931 A, 1970. 05. 19,

US 3512931 A, 1970. 05. 19,

US 3644553 A, 1972. 02. 22,

US 3562347 A, 1971. 02. 09,

JP H08143485 A, 1996. 06. 04,

顾文华. 间二甲苯的分离和利用. 《江苏化
工. 市场七日讯》. 1980, (第 03 期),

赵毓璋. 高纯度间二甲苯生产技术及下游产
品的开发应用. 《石油炼制与化工》. 2000, 第 31
卷(第 06 期),

D. A. McCaulay. "Hyperconjugation
in aromatic cation complexes".

《Tetrahedron》. 1959, 第 5 卷

审查员 富佳玉

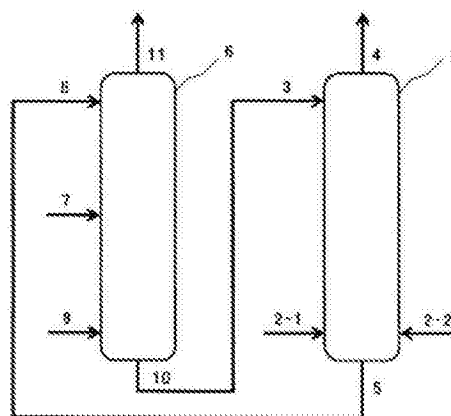
权利要求书2页 说明书21页 附图1页

(54) 发明名称

烷基芳香族烃的分离方法和分离装置

(57) 摘要

一种烷基芳香族烃的分离方法, 该方法包括
下述工序: 在含有 1 种以上前述烷基芳香族烃及
其异构体的混合物中添加第 1 稀释剂和由超强酸
形成的提取剂, 进行酸碱提取, 由此形成前述烷
基芳香族烃与前述超强酸的络合物, 然后从所述
混合物中分离所述络合物的工序; 在前述络合物
中添加相对于前述烷基芳香族烃的相对碱度在
0. 06 ~ 10 的范围的解吸剂和第 2 稀释剂, 进行前
述烷基芳香族烃与前述解吸剂的络合物交换, 由
此将前述烷基芳香族烃从前述络合物中分离的工
序。



1. 一种烷基芳香族烃的分离方法,该方法包括下述工序:

在含有 1 种以上所述烷基芳香族烃及其异构体的混合物中添加第 1 稀释剂和由超强酸形成的提取剂,进行酸碱提取,由此形成所述烷基芳香族烃与所述超强酸的络合物,然后从所述混合物中分离所述络合物的工序;

在所述络合物中添加相对于所述烷基芳香族烃的相对碱度在 0.06 ~ 10 的范围的解吸剂和第 2 稀释剂,进行所述烷基芳香族烃与所述解吸剂的络合物交换,由此将所述烷基芳香族烃从所述络合物中分离的工序。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其还包括如下工序:将通过所述络合物交换而形成的解吸剂与超强酸的络合物与所述第 2 稀释剂一同作为提取剂添加到所述混合物中进行循环利用的工序。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其包括如下工序:在所述络合物中添加相对于所述烷基芳香族烃的相对碱度在 0.1 ~ 2.0 的范围的解吸剂和第 2 稀释剂,进行所述烷基芳香族烃与所述解吸剂的络合物交换,由此将所述烷基芳香族烃从所述络合物中分离的工序。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,含有 1 种以上所述烷基芳香族烃及其异构体的混合物为 C8 的烷基苯、C9 的烷基苯或 C10 的烷基苯。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,含有 1 种以上所述烷基芳香族烃及其异构体的混合物为 C8 的烷基苯,并且所述烷基芳香族烃为间二甲苯。

6. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述超强酸为布朗斯特酸与路易斯酸的混合型超强酸。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,以所述混合物中的烷基芳香族烃的摩尔数/所述解吸剂与超强酸的络合物中的路易斯酸的摩尔数为 0.5 ~ 1.5 的范围的量添加所述解吸剂与超强酸的络合物。

8. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,以所述第 1 稀释剂的容量/所述超强酸中的路易斯酸的摩尔数为 50mL/mol ~ 500mL/mol 的范围的量添加所述第 1 稀释剂。

9. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,以按摩尔比计相对于所述烷基芳香族烃与超强酸的络合物中的路易斯酸为 1 ~ 15 的范围的量添加所述解吸剂。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,按质量基准计,所述第 2 稀释剂相对于所述解吸剂的量为 0.001 ~ 1 的范围。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述解吸剂的沸点为 145℃ ~ 400℃的范围。

12. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述路易斯酸为选自由三氟化硼、五氟化钽、五氟化铌、四氟化钛、五氟化磷、五氟化锑和六氟化钨组成的组中的至少 1 种路易斯酸。

13. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述布朗斯特酸为氟化氢,所述路易斯酸为三氟化硼。

14. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述第 1 稀释剂和/或第 2 稀释剂为饱和脂肪族烃和/或饱和脂环式烃。

15. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述第 1 稀释剂和/或第 2 稀释剂为选自由异己烷、3-甲基戊烷、2-甲基己烷、2-乙基己烷、十氢化萘、四氢二环戊二烯、乙基环己烷、甲基环己烷和甲基环戊烷组成的组中的 1 种以上稀释剂。

16. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述超强酸的所述布朗斯特酸相对于所述路易

斯酸的比例按摩尔比计为 5 ~ 20 的范围。

17. 一种具备酸碱提取塔和络合物交换塔的烷基芳香族烃的分离装置, 其中,

所述酸碱提取塔具备: 供给含有 1 种以上烷基芳香族烃及其异构体的混合物的管; 供给第 1 稀释剂的管; 供给从所述络合物交换塔的塔底提取的解吸剂与超强酸的络合物溶液的管; 将所述烷基芳香族烃以烷基芳香族烃与超强酸的络合物溶液的形式从所述酸碱提取塔的塔底排出的管; 以及, 将由通过络合物交换而分离的解吸剂、未提取的提取残留异构体和稀释剂形成的混合液从所述酸碱提取塔的塔顶排出的管,

所述络合物交换塔具备: 供给从所述酸碱提取塔的塔底排出的所述烷基芳香族烃与超强酸的络合物溶液的管; 供给第 2 稀释剂和解吸剂的管; 将由所提取的所述烷基芳香族烃、所述解吸剂和所述稀释剂形成的混合液从所述络合物交换塔的塔顶排出的管; 以及, 将进行络合物交换后的解吸剂与超强酸的络合物溶液从所述络合物交换塔的塔底排出的管。

18. 根据权利要求 17 所述的装置, 其中, 所述供给第 2 稀释剂和解吸剂的管分为供给第 2 稀释剂的管和供给解吸剂的管。

19. 根据权利要求 17 所述的装置, 在所述络合物交换塔中, 使所供给的所述烷基芳香族烃与超强酸的络合物溶液与所供给的所述第 2 稀释剂和解吸剂的混合溶液逆流接触。

20. 根据权利要求 17 所述的装置, 其还具备: 对从所述络合物交换塔排出的由所述烷基芳香族烃、解吸剂和稀释剂形成的混合液进行蒸馏来将所述烷基芳香族烃、解吸剂和稀释剂分别分离的蒸馏塔。

21. 根据权利要求 17 所述的装置, 其还具备: 对从所述酸碱提取塔排出的由所述解吸剂、未提取的提取残留异构体和稀释剂形成的混合液进行蒸馏来将解吸剂、提取残留异构体和稀释剂分别分离的蒸馏塔。

烷基芳香族烃的分离方法和分离装置

技术领域

[0001] 本发明涉及烷基芳香族烃的分离方法,更具体而言,涉及从含有多种异构体的烷基芳香族烃的混合物中仅分离出特定的烷基芳香族烃并以高纯度得到所期望的烷基芳香族烃的方法及用于实施该方法的分离装置。

背景技术

[0002] 二甲苯、均三甲苯等聚烷基芳香族烃中存在多种异构体。例如,在由石油改性油或者裂解汽油得到的混合二甲苯中含有对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、和乙苯这 4 种异构体。对于上述多种异构体,例如,对二甲苯(以下有时简称为“PX”)的沸点为 138℃,间二甲苯(以下有时简称为“MX”)的沸点为 139℃,邻二甲苯(以下有时简称为“OX”)的沸点为 144℃,彼此的沸点相近,因此通过利用沸点差进行分离的通常的蒸馏方法难以从异构体混合物中得到所期望的化合物。

[0003] 截止到目前,正在研发从含有多种异构体的芳香族烃的混合物中仅分离出特定的芳香族烃的方法。例如,作为工业上从混合二甲苯中分离出 MX 的方法,已知有两种方法。

[0004] 方法之一是使用对 MX 具有亲和性的吸附剂从混合二甲苯中仅将 MX 吸附分离的方法,例如已知有如下方法:利用液相色谱的原理,将对沸石等吸附剂的亲和性强的 MX 从混合二甲苯中选择性吸附分离来得到 MX(参见专利文献 1)。

[0005] 此外,作为另一方法,是使用超强酸的氟化氢和三氟化硼作为提取剂的方法,该方法是利用 MX 的碱性比其他 C8 芳香族烃化合物(PX、OX 和乙苯)强这一点而从混合二甲苯中仅将 MX 选择性提取分离的方法。该方法与上述使用吸附剂的方法相比具有 MX 的选择性高的优点。例如已知:从 C8 芳香族烃混合物中分离 MX 时,在使用吸附剂的方法中,MX 相对于作为分离界限成分的 OX 的选择性为 2(参见专利文献 1 的 0037 段),而使用属于超强酸的氟化氢和三氟化硼进行 MX 的分离提取的方法中,选择性为 10。此外,在使用超强酸作为提取剂的方法中,只要异构体混合物之间碱性存在差异即可利用,因此除了混合二甲苯以外,还能够从 C9 的烷基芳香族烃的异构体混合物中仅提取分离出碱性特别高的均三甲苯。

[0006] 作为使用氟化氢和三氟化硼作为提取剂从混合二甲苯中提取分离 MX 的方法,专利文献 2 中提出了如下方法:从提取塔的中央部供给混合二甲苯,从塔顶部供给液态氟化氢和三氟化硼,从塔底部供给稀释剂,在 -20℃~+30℃ 的温度条件下连续进行对流提取,将 MX-HF-BF₃络合物提取到过量的氟化氢中来从混合二甲苯中分离 MX。

[0007] 此外,专利文献 3 提出了在分解塔中对 MX-HF-BF₃络合物进行加热分解,单独分离出氟化氢和三氟化硼进行循环利用的方法。该文献中记载了:作为分解助剂对己烷进行蒸发回流,在压力 2~10 个气压、塔底温度 131~217℃ 下使络合物分解,由此从分解塔的塔底取出 MX,从塔顶回收作为提取剂的氟化氢和三氟化硼进行循环利用。

[0008] 进而,已知在 MX-HF-BF₃络合物等芳香族烃-HF-BF₃络合物中添加特定的碱时,在芳香族烃与碱之间会发生交换络合物状态的平衡反应,因此可以利用此测定各种芳香族烃相对于二甲苯的相对碱度(参见非专利文献 1)。非专利文献 1 中,作为络合物形成反应,记

载了下述所示的反应。



[0010] 上述式中,“A”表示芳香族烃,“ $A \cdot H^+ + BF_4^-$ ”表示芳香族烃-HF-BF₃络合物。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献 1:日本特开平 8-143485 号公报

[0014] 专利文献 2:日本特公昭 47-19256 号公报

[0015] 专利文献 3:日本特公昭 47-37408 号公报

[0016] 非专利文献

[0017] 非专利文献 1:McCaulay, D. A., and A. P. Lien, Tetrahedron, 1959, vol. 5, pp. 186-193

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 在上述专利文献 2 记载的提取分离方法中,在形成 MX-HF-BF₃络合物时,为了不使络合物变质,需要预先将提取塔冷却至 -20℃~+30℃ 的低温。而在添加分解助剂、通过 MX-HF-BF₃络合物的热分解来单独分离氟化氢和三氟化硼时, MX-HF-BF₃络合物也会因热而发生变质,因此为了一边抑制络合物的变质一边快速进行热分解,需要预先使分解塔的塔底为 100℃ 以上的高温。然而,考虑到氟化氢的潜热、分解助剂的潜热等,要想将塔底维持在高温,存在会需要大量的能量的问题。

[0020] 因此,本发明的课题在于提供一种能够在使用氟化氢和三氟化硼等超强酸从含有 1 种以上烷基芳香族烃及其异构体的混合物中提取分离烷基芳香族烃而分离出所期望的烷基芳香族烃的方法中大幅度减少分离所需的能量的方法。

[0021] 此外,本发明的另一课题在于提供实施上述分离方法的分离装置。

[0022] 用于解决问题的方案

[0023] 本发明人等为了解决上述问题而进行了深入研究,结果发现,在使用氟化氢和三氟化硼等特定的超强酸从混合二甲苯等含有多种异构体的烷基芳香族烃中提取分离特定的烷基芳香族烃时,通过使用特定的解吸剂分解烷基芳香族烃与超强酸的络合物,可以基本不需要将前述烷基芳香族烃与超强酸分离时的加热,结果能够大幅度减少在工业上分离 MX 等前述烷基芳香族烃时的能量。并且发现,根据该特定的解吸剂,即使不单独分离超强酸(例如,氟化氢和三氟化硼),也可以以解吸剂与超强酸的络合物的超强酸溶液的形式回收超强酸,并维持络合物状态再次作为提取剂循环利用。本发明是基于该认识而完成的。

[0024] 即,本发明如下。

[0025] [1]

[0026] 一种烷基芳香族烃的分离方法,该方法包括下述工序:

[0027] 在含有 1 种以上前述烷基芳香族烃及其异构体的混合物中添加第 1 稀释剂和由超强酸形成的提取剂,进行酸碱提取,由此形成前述烷基芳香族烃与前述超强酸的络合物,然后从前述混合物中分离前述络合物的工序;

[0028] 在前述络合物中添加相对于前述烷基芳香族烃的相对碱度在 0.06~10 的范围的

解吸剂和第 2 稀释剂,进行前述烷基芳香族烃与前述解吸剂的络合物交换,由此将前述烷基芳香族烃从前述络合物中分离的工序。

[0029] [2]

[0030] 根据上述 [1] 所述的烷基芳香族烃的分离方法,其还包括如下工序:将通过前述络合物交换而形成的解吸剂与超强酸的络合物与前述第 2 稀释剂一同作为提取剂添加到前述混合物中进行循环利用的工序。

[0031] [3]

[0032] 根据上述 [1] 或 [2] 所述的方法,其包括如下工序:在前述络合物中添加相对于前述烷基芳香族烃的相对碱度在 0.1 ~ 2.0 的范围的解吸剂和第 2 稀释剂,进行前述烷基芳香族烃与前述解吸剂的络合物交换,由此将前述烷基芳香族烃从前述络合物中分离的工序。

[0033] [4]

[0034] 根据上述 [1] ~ [3] 中的任一项所述的方法,其中,含有 1 种以上前述烷基芳香族烃及其异构体的混合物为 C8 的烷基苯、C9 的烷基苯或 C10 的烷基苯。

[0035] [5]

[0036] 根据上述 [4] 所述的方法,其中,含有 1 种以上前述烷基芳香族烃及其异构体的混合物为 C8 的烷基苯,并且前述烷基芳香族烃为间二甲苯。

[0037] [6]

[0038] 根据上述 [1] ~ [5] 中的任一项所述的方法,其中,前述超强酸为布朗斯特酸与路易斯酸的混合型超强酸。

[0039] [7]

[0040] 根据上述 [6] 所述的方法,其中,以前述混合物中的烷基芳香族烃的摩尔数 / 前述络合物中的路易斯酸的摩尔数为 0.5 ~ 1.5 的范围的量添加前述解吸剂与超强酸的络合物。

[0041] [8]

[0042] 根据上述 [6] 或 [7] 所述的方法,其中,以前述第 1 稀释剂的容量 / 前述超强酸中的路易斯酸的摩尔数为 50mL/mol ~ 500mL/mol 的范围的量添加前述第 1 稀释剂。

[0043] [9]

[0044] 根据上述 [6] ~ [8] 中的任一项所述的方法,其中,以按摩尔比计相对于前述烷基芳香族烃与超强酸的络合物中的路易斯酸为 1 ~ 15 的范围的量添加前述解吸剂。

[0045] [10]

[0046] 根据上述 [1] ~ [9] 中的任一项所述的方法,其中,按质量基准计,前述第 2 稀释剂相对于前述解吸剂的量为 0.001 ~ 1 的范围。

[0047] [11]

[0048] 根据上述 [1] ~ [10] 中的任一项所述的方法,其中,前述解吸剂的沸点为 145℃ ~ 400℃ 的范围。

[0049] [12]

[0050] 根据上述 [6] ~ [11] 中的任一项所述的方法,其中,前述路易斯酸为选自由三氟化硼、五氟化钽、五氟化铌、四氟化钛、五氟化磷、五氟化锑和六氟化钨组成的组中的至少 1

种路易斯酸。

[0051] [13]

[0052] 根据上述 [6] ~ [12] 中的任一项所述的方法,其中,前述布朗斯特酸为氟化氢,前述路易斯酸为三氟化硼。

[0053] [14]

[0054] 根据上述 [1] ~ [13] 中的任一项所述的方法,其中,前述第 1 稀释剂和 / 或第 2 稀释剂为饱和脂肪族烃和 / 或饱和脂环式烃。

[0055] [15]

[0056] 根据上述 [1] ~ [14] 中的任一项所述的方法,其中,前述第 1 稀释剂和 / 或第 2 稀释剂为选自异己烷、3- 甲基戊烷、2- 甲基己烷、2- 乙基己烷、十氢化萘、四氢二环戊二烯、乙基环己烷、甲基环己烷和甲基环戊烷组成的组中的 1 种以上稀释剂。

[0057] [16]

[0058] 根据上述 [6] ~ [15] 中的任一项所述的方法,其中,前述超强酸的前述布朗斯特酸相对于前述路易斯酸的比例按摩尔比计为 5 ~ 20 的范围。

[0059] [17]

[0060] 一种具备酸碱提取塔和络合物交换塔的烷基芳香族烃的分离装置,其中,

[0061] 前述酸碱提取塔具备:供给含有 1 种以上烷基芳香族烃及其异构体的混合物的管;供给第 1 稀释剂的管;供给从前述络合物交换塔的塔底提取的解吸剂与超强酸的络合物溶液的管;将前述烷基芳香族烃以烷基芳香族烃与超强酸的络合物溶液的形式从前述酸碱提取塔的塔底排出的管;以及,将由通过络合物交换而分离的解吸剂、未提取的提取残留异构体和稀释剂形成的混合液从前述酸碱提取塔的塔顶排出的管,

[0062] 前述络合物交换塔具备:供给从前述酸碱提取塔的塔底排出的前述烷基芳香族烃与超强酸的络合物溶液的管;供给第 2 稀释剂和解吸剂的管;将由所提取的前述烷基芳香族烃、前述解吸剂和前述稀释剂形成的混合液从前述络合物交换塔的塔顶排出的管;以及,将进行络合物交换后的解吸剂与超强酸的络合物溶液从前述络合物交换塔的塔底排出的管。

[0063] [18]

[0064] 根据上述 [17] 所述的装置,其中,前述供给第 2 稀释剂和解吸剂的管分为供给第 2 稀释剂的管和供给解吸剂的管。

[0065] [19]

[0066] 根据上述 [17] 或 [18] 所述的装置,在前述络合物交换塔中,使所供给的前述烷基芳香族烃与超强酸的络合物溶液与所供给的前述第 2 稀释剂和解吸剂的混合溶液逆流接触。

[0067] [20]

[0068] 根据上述 [17] ~ [19] 中的任一项所述的装置,其还具备:对从前述络合物交换塔排出的由前述烷基芳香族烃、解吸剂和稀释剂形成的混合液进行蒸馏来将前述烷基芳香族烃、解吸剂和稀释剂分别分离的蒸馏塔。

[0069] [21]

[0070] 根据上述 [17] ~ [20] 中的任一项所述的装置,其还具备:对从前述酸碱提取塔

排出的由前述解吸剂、未提取的提取残留异构体和稀释剂形成的混合液进行蒸馏来将解吸剂、提取残留异构体和稀释剂分别分离的蒸馏塔。

[0071] 发明的效果

[0072] 根据本发明,在从含有 1 种以上烷基芳香族烃及其异构体的混合物中提取分离烷基芳香族烃来分离所期望的烷基芳香族烃的方法中,能够大幅度减少分离所需的能量。

附图说明

[0073] 图 1 给出示出用于实施本发明的分离方法的分离装置的一个实施方式的示意图。

具体实施方式

[0074] 以下对用于实施本发明的实施方式(以下称为“本实施方式”)进行详细说明。需要说明的是,本发明并不限于以下的本实施方式,可以在其构思的范围内实施各种变形。另外,附图中,相同要素标以相同的附图标记,省略重复说明。此外,上下左右等位置关系在没有特别声明的情况下以附图所示的位置关系为基准。装置、构件的尺寸比率并不限于图示的比率。

[0075] < 烷基芳香族烃的分离方法 >

[0076] 本实施方式的烷基芳香族烃的分离方法包括下述工序:

[0077] 在含有 1 种以上烷基芳香族烃及其异构体的混合物中添加第 1 稀释剂和由超强酸形成的提取剂,进行酸碱提取,由此形成前述烷基芳香族烃与前述超强酸的络合物,然后从前述混合物中分离前述络合物的工序;

[0078] 在前述络合物中添加相对于前述烷基芳香族烃的相对碱度在 0.06 ~ 10 的范围的解吸剂和第 2 稀释剂,进行前述烷基芳香族烃与前述解吸剂的络合物交换,由此将前述烷基芳香族烃从前述络合物中分离的工序。

[0079] 本实施方式的烷基芳香族烃的分离方法通过从含有 1 种以上烷基芳香族烃及其异构体的混合物中选择性提取并分离烷基芳香族烃,从而以高纯度分离特定的烷基芳香族烃。要想通过蒸馏操作从含有 2 种以上沸点差在 20℃ 以内的烷基芳香族烃的异构体的混合物中以高纯度高效地分离特定的烷基芳香族烃,需要高度的精密蒸馏,因此从制造成本、装置规模等工业的角度来看并不现实。本实施方式的分离方法特别适合从这种含有沸点相近的多种异构体的烷基芳香族烃类中分离特定的烷基芳香族烃。

[0080] 根据本实施方式的分离方法,在含有 1 种以上烷基芳香族烃及其异构体的混合物中添加稀释剂和作为提取剂的超强酸,进行酸碱提取,由此从前述混合物中得到以高纯度含有烷基芳香族烃与超强酸的络合物的提取液。然后,在该提取液中添加相对碱度在特定范围的解吸剂,进行络合物交换,由此能够从前述提取液中分离高纯度的烷基芳香族烃。并且,由于使通过络合物交换而形成的解吸剂与超强酸的络合物再次返回前述混合物而形成烷基芳香族烃与超强酸的络合物,因此能够对超强酸进行循环利用而无需单独分离。进而,根据上述方法,能够将解吸剂与超强酸的络合物作为提取剂进行循环利用而无需进行热分解,因此不像以往那样需要热量用于分解烷基芳香族烃与超强酸的络合物并单独分离超强酸。结果,能够大幅度减少分离烷基芳香族烃时的能量。

[0081] [含有 1 种以上烷基芳香族烃及其异构体的混合物]

[0082] 作为本实施方式中使用的含有 1 种以上烷基芳香族烃及其异构体的混合物,没有特别限定,从沸点相近的异构体的数量的角度来看,优选 C8 的烷基苯、C9 的烷基苯或 C10 的烷基苯。C8 的烷基苯是指含有选自对二甲苯 (PX)、间二甲苯 (MX)、邻二甲苯 (OX) 和乙苯组成的组中的 2 种以上的混合物,C9 的烷基苯是指含有选自异丙基苯、正丙基苯、乙基甲苯异构体 (2- 异构体、3- 异构体、4- 异构体) 和三甲苯异构体 (1, 2, 4- 异构体、1, 2, 3- 异构体) 组成的组中的 2 种以上的混合物,C10 的烷基苯是指含有选自异杜烯 (isodurene, 1, 2, 3, 5- 异构体) 和除此之外的四甲苯 (1, 2, 4, 5- 异构体、1, 2, 3, 4- 异构体)、以及二甲基乙苯 (1, 3- 二甲基 -5- 乙基异构体、1, 4- 二甲基 -2- 乙基异构体、1, 3- 二甲基 -4- 乙基异构体、1, 2- 二甲基 -4- 乙基异构体、1, 3- 二甲基 -2- 乙基异构体、1, 2- 二甲基 -3- 乙基异构体) 组成的组中的 2 种以上的混合物。在本实施方式中,作为原料,使用上述烷基芳香族烃类的异构体的混合物,但也可以含有异构体以外的化合物,相对于全部混合物,烷基芳香族烃类按质量基准计优选含有 90% 以上。

[0083] 本实施方式的分离方法从上述这种含有沸点差小的异构体的烷基芳香族烃类的混合物中选择性提取并分离出混合物中碱性最强的烷基芳香族烃 (以下也称为“特定烷基芳香族烃”)。上述 C8 的烷基苯类当中碱性最强的是 MX, C9 的烷基苯类当中碱性最强的是均三甲苯, C10 的烷基苯类当中碱性最强的是异杜烯。因此,在本实施方式的方法中,使用 C8 的烷基苯类作为原料时提取分离的是 MX, 使用 C9 的烷基苯类作为原料时提取分离的是均三甲苯, 使用 C10 的烷基苯类作为原料时提取分离的是异杜烯。

[0084] [酸碱提取工序]

[0085] 本实施方式的烷基芳香族烃的分离方法包括下述工序:

[0086] 在含有 1 种以上烷基芳香族烃及其异构体的混合物中添加第 1 稀释剂和由超强酸形成的提取剂,进行酸碱提取,由此形成前述烷基芳香族烃与前述超强酸的络合物,然后从前述混合物中分离前述络合物的工序 (酸碱提取工序)。

[0087] (用作提取剂的超强酸)

[0088] 在本实施方式的分离方法中,首先,在至少含有 1 种以上上述特定烷基芳香族烃及其异构体的混合物中添加作为提取剂的超强酸。在此,“超强酸”是指显示比哈米特的酸度函数 H^0 为 -11.93 的 100% 硫酸还要强的酸强度的酸。此外,“超强酸”不仅包括单独的酸,也包括酸的溶液。超强酸与混合物当中碱性最强的烷基芳香族烃形成络合物。在含有该络合物 (以下也称为“烷基芳香族烃 - 超强酸络合物”) 的混合物中添加稀释剂,对混合物中除特定烷基芳香族烃以外的成分进行汽提,由此能够以络合物的状态从混合物中提取特定烷基芳香族烃。

[0089] 作为用作提取剂的超强酸,没有特别限定,对于布朗斯特酸,例如可列举出:氟硫酸 (FSO_3H)、三氟甲磺酸 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)。此外,也可以使用布朗斯特酸与路易斯酸组合而成的混合型的超强酸。作为混合型超强酸,例如可列举出作为布朗斯特酸的选自由氟化氢 (HF)、盐酸 (HCl)、氟硫酸 (FSO_3H)、三氟甲磺酸 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) 和硫酸 (H_2SO_4) 组成的组中的至少一种以上的酸与作为路易斯酸的选自由五氟化锑 (SbF_5)、三氟化硼 (BF_3)、氯化铝 (AlCl_3)、五氟化钽 (TaF_5)、五氟化铌 (NbF_5)、四氟化钛 (TiF_4) 和五氟化磷 (PF_5) 组成的组中的至少一种以上的酸组合而成的超强酸。

[0090] 上述超强酸当中,从超强酸的循环利用的观点来看,优选烷基芳香族烃 - 超强酸

络合物在 $-50^{\circ}\text{C} \sim +20^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内以液态存在这样的超强酸。例如,优选使用氟化氢与上述路易斯酸的混合物,更优选氟化氢 (HF) 与三氟化硼 (BF_3) 的混合物、氟化氢 (HF) 与五氟化钽 (TaF_5) 的混合物、氟化氢 (HF) 与五氟化铌 (NbF_5) 的混合物、氟化氢 (HF) 与四氟化钛 (TiF_4) 的混合物、氟化氢 (HF) 与五氟化磷 (PF_5) 的混合物、氟化氢 (HF) 与五氟化锑 (SbF_5) 的混合物、氟化氢 (HF) 与六氟化钨 (WF_6) 的混合物,这些当中,特别优选工业上有实际使用的超强酸即氟化氢 (HF) 与三氟化硼 (BF_3) 的混合物。

[0091] 需要说明的是,在 $-50^{\circ}\text{C} \sim +20^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内以液态存在是指,在该温度范围所涵盖的任一温度下为液态即可,不需要在整个温度范围内为液态。

[0092] 使用上述布朗斯特酸与路易斯酸的混合物作为超强酸时,优选以烷基芳香族烃-超强酸络合物、后述的络合物交换反应后的解吸剂-超强酸络合物能够维持络合物状态而不会释放路易斯酸(气体)的量添加。具体而言,优选超强酸中的布朗斯特酸相对于路易斯酸的摩尔比(布朗斯特酸的摩尔数/路易斯酸的摩尔数)为 $5 \sim 50$ 的范围,更优选为 $5 \sim 20$ 的范围。超强酸中的布朗斯特酸相对于路易斯酸的摩尔比在上述范围内时,存在能够一边维持形成络合物的反应容器的容积效率一边稳定维持烷基芳香族烃-超强酸络合物和/或解吸剂-超强酸络合物的倾向。此外,由于能够有效抑制路易斯酸以气体形式从超强酸络合物溶液中释放,因此存在能够减少烷基芳香族烃、解吸剂向含有稀释剂、提取残留物的油相侧移动的量的倾向。此外,以上述比例使用氟化氢作为布朗斯特酸时,能够容易地将解吸剂-超强酸络合物控制为液态,因此特别优选。

[0093] (酸碱提取工序中使用的第 1 稀释剂)

[0094] 在本说明书中,将酸碱提取工序中使用的稀释剂称为“第 1 稀释剂”,将络合物交换工序中的稀释剂称为“第 2 稀释剂”。需要说明的是,单纯记为“稀释剂”时,或者表示各个单独的稀释剂,或者表示第 1 稀释剂与第 2 稀释剂的混合物。

[0095] 酸碱提取工序中添加的第 1 稀释剂优选以足以对通过提取剂所提取的成分中除络合物以外的成分、即通过络合物所物理溶解的除特定烷基芳香族烃以外的烷基芳香族烃类进行汽提的量添加。此外,如后所述对解吸剂-超强酸络合物行循环利用时,第 1 稀释剂优选以足以使解吸剂-超强酸络合物进行络合物交换形成特定烷基芳香族烃-超强酸络合物的量添加。

[0096] 作为第 1 稀释剂,只要溶解烷基芳香族烃类就可以没有特别限制地使用,但从抑制烷基芳香族烃在超强酸的存在下发生的歧化反应、聚合等副反应的观点来看,优选使用脂肪族或脂环式的饱和烃。作为脂肪族或脂环式的饱和烃,例如可列举出:正己烷、正庚烷、正癸烷、异己烷、3-甲基戊烷、2-甲基己烷、2-乙基己烷、顺-十氢化萘、四氢二环戊二烯、乙基环己烷、甲基环己烷、甲基环戊烷、顺-1,2-二甲基环己烷、1,3-二甲基金刚烷、十氢萘等,这些可以单独使用或混合使用 2 种以上。

[0097] 可以在上述饱和烃的基础上组合使用不含季碳原子的其他饱和烃,该情况下,有时装置的容积效率会降低。此外,上述第 1 稀释剂中优选不含具有不饱和键的杂质,含有碳、氢以外的原子的杂质。

[0098] 此外,上述饱和烃当中,从抑制歧化反应的角度来看,更优选异己烷、3-甲基戊烷、2-甲基己烷、2-乙基己烷、顺-十氢化萘、四氢二环戊二烯、乙基环己烷、甲基环己烷、甲基环戊烷、顺-1,2-二甲基环己烷、1,3-二甲基金刚烷、十氢萘,特别优选甲基环戊烷、顺-十

氢化萘、十氢茚、顺-1, 2- 二甲基环己烷、1, 3- 二甲基金刚烷、十氢茚。

[0099] [络合物交换工序]

[0100] 本实施方式的烷基芳香族烃的分离方法包括下述工序：

[0101] 在前述络合物中添加相对于前述烷基芳香族烃的相对碱度在 0.06 ~ 10 的范围的解吸剂 and 第 2 稀释剂, 进行前述烷基芳香族烃与前述解吸剂的络合物交换, 由此将前述烷基芳香族烃从前述络合物中分离的工序 (络合物交换工序)。

[0102] (解吸剂)

[0103] 通过酸碱提取工序以烷基芳香族烃-超强酸络合物的形式提取分离的烷基芳香族烃通过在络合物中添加特定的解吸剂而进行络合物状态的交换 (络合物交换), 所期望的烷基芳香族烃被分离。即, 在烷基芳香族烃-超强酸络合物与络合物交换的后的解吸剂-超强酸络合物之间, 以下这种平衡反应成立。

[0104] [化学式 1]

[0105]



[0106] (式中, A_1 为烷基芳香族烃, A_1H^+ 为烷基芳香族烃-超强酸络合物, A_2 为解吸剂, A_2H^+ 为解吸剂-超强酸络合物。)

[0107] 在本实施方式中, 着眼于待提取的目标化合物即烷基芳香族烃的碱性而发现, 通过添加相对于烷基芳香族烃的相对碱度在 0.06 ~ 10 的范围的解吸剂, 能够以高纯度将所期望的烷基芳香族烃分离至油相, 进而能够如后所述对超强酸进行循环利用而无需进行单独分离。需要说明的是, 在本实施方式中, 解吸剂 (A_2) 相对于烷基芳香族烃 (A_1) 的“相对碱度”定义为在液温 0℃ 下根据下述式算出的值。

[0108] 相对碱度 = (A_2H^+ 的摩尔数 / A_2 的摩尔数) / (A_1H^+ 的摩尔数 / A_1 的摩尔数)

[0109] 以作为烷基芳香族烃使用 MX、作为超强酸使用 HF-BF₃ 的情况为一例, 对解吸剂的相对碱度的计算方法进行说明。在能够控制温度的内容积 500mL 的带电磁搅拌装置的高压釜 (SUS316L 制) 中, 以摩尔比 4.0:0.32:0.95:0.66 投加无水氟化氢、MX、己烷、解吸剂, 搅拌内容物并将液温保持在 -10℃。接着, 将作为路易斯酸的三氟化硼以相对于无水氟化氢的摩尔比 (三氟化硼的摩尔数 / 氟化氢的摩尔数) 为 0.1 的比例、以 2L/ 分钟的比例向反应器供给, 在 0℃ 下保持 30 分钟。然后, 停止搅拌静置 10 分钟, 取分离成二相的氟化氢溶液相和油相分别放入冰水中, 对于所得油层, 中和水洗后进行气相色谱分析。将根据分析结果得到的氟化氢溶液相和油相各自的 MX 与解吸剂的摩尔数 (存在于氟化氢溶液相中的成分视为 HF- 路易斯酸络合物) 代入上述计算式, 由此可以算出液温 0℃ 下相对于 MX 的相对碱度。

[0110] 通过使用相对于想要分离的烷基芳香族烃 (例如 MX) 的相对碱度在上述范围的解吸剂, 烷基芳香族烃-超强酸络合物与解吸剂之间以及烷基芳香族烃与解吸剂-超强酸络合物之间容易进行络合物状态的交换。相对碱度小于 0.06 时, 容易进行酸碱提取, 但烷基芳香族烃-超强酸络合物与解吸剂之间的络合物交换反应难以进行、需要大量的解吸剂。因此, 在工业上实施时, 会导致进行与解吸剂的络合物交换的反应容器的容积效率降低。而相对碱度超过 10 时, 烷基芳香族烃-超强酸络合物与解吸剂之间的络合物交换反应容易进行, 但在对通过络合物交换得到的解吸剂-超强酸络合物进行循环利用时, 烷基芳香族烃

与解吸剂-超强酸络合物之间的络合物交换反应难以进行、需要大量的原料混合物。因此,在工业上实施时,形成烷基芳香族烃-超强酸络合物的反应容器的容积效率会降低,导致经济性、生产效率降低。

[0111] 在本实施方式的分离方法中,作为解吸剂,优选使用相对于烷基芳香族烃的相对碱度在 0.08 ~ 6.0 的范围的解吸剂,更优选使用相对碱度在 0.10 ~ 4.0 的范围的解吸剂,进一步优选使用相对碱度为 0.10 ~ 2.0 的解吸剂,特别优选使用相对碱度为 0.15 ~ 2.0 的解吸剂。作为这种解吸剂,可以适宜地使用芳香族烃,当中更优选使用能够解稳定形成解吸剂-超强酸络合物的芳香族烃。此外,从对提取剂进行再利用的角度来看,优选在 -50 ~ +20℃ 的范围内解吸剂单质和解吸剂-超强酸络合物为液态。作为超强酸使用 HF- 路易斯酸时,通过调整氟化氢的比例,能够容易地将解吸剂-超强酸络合物控制为液态,因此是特别优选的。

[0112] 例如,上述非专利文献 1 中虽省略了详细的测定法,但记载了设对二甲苯(PX)的相对碱度为 1 时的烷基芳香族烃的相对碱度。根据该文献,C8 ~ C9 的烷基芳香族烃的相对碱度如下述表 1 所示,可以参考这些数据适当选择解吸剂。

[0113] [表 1]

[0114]

烷基芳香族烃		相对碱度
C8	PX	1
	OX	2
	MX	20
C9	偏三甲苯	40
	连三甲苯	40
	均三甲苯	2800
C10	均四甲苯	120
	1,2,3,4-四甲苯	170
	异杜烯	5600

[0115] 作为解吸剂,从能够通过蒸馏操作而容易地分离特定烷基芳香族烃的角度来看,优选使用具有比待分离的特定烷基芳香族烃的沸点高的沸点的芳香族烃,更优选使用沸点在 145 ~ 400℃ 的范围的芳香族烃。例如,作为待分离的烷基芳香族烃以 MX 作为目标化合物时,作为解吸剂,可以适宜地使用 3-乙基甲苯、1-甲基-3-丙基苯、间二乙苯、1-氟萘、1,3,5-三乙苯、3-甲基联苯、氟-2,4,6-三甲苯、氟-2,3,6-三甲苯、氟-3,4,5-三甲苯或氟-2,3,5-三甲苯、1,3-二甲基-4-(2,2-二甲基丙基)苯、1,3-二甲基-5-(2,2-二甲基丙基)苯、1-甲基-3,5-二(2,2-二甲基丙基)苯、1-异丁基-3-甲基苯等,这些解吸剂可以单独使用或混合使用 2 种以上。

[0116] 尤其,在作为烷基芳香族烃类使用 C8 的烷基苯类并从其混合物中将 MX 作为特定烷基芳香族烃进行提取时,作为解吸剂,可以适宜地使用 3-乙基甲苯、间二乙苯或它们的混合物。此外,在作为烷基芳香族烃类使用 C9 的烷基苯类并从其混合物中将均三甲苯作为特定烷基芳香族烃进行提取时,作为解吸剂,可以适宜地使用 1,3,5-三乙苯等。

[0117] 解吸剂的添加量只要为能够与烷基芳香族烃-超强酸络合物进行络合物交换就没有特别限定,根据特定烷基芳香族烃-超强酸络合物的量、解吸剂的相对碱度以及进行络合物交换的反应容器的能力而适当决定。要想在工业上制造特定烷基芳香族烃,解吸剂的添加量优选为在进行络合物交换的反应容器的理论级数为5级~10级的范围内能够进行络合物交换的量。从上述角度来看,在本实施方式中,作为超强酸使用布朗斯特酸与路易斯酸的混合物时,优选以按摩尔比计相对于烷基芳香族烃与前述超强酸的络合物中的路易斯酸为1~15的范围的量添加解吸剂。通过将解吸剂的添加量设定为上述范围,烷基芳香族烃-布朗斯特酸-路易斯酸络合物与解吸剂的络合物交换反应容易进行,因此能够减少反应容器的理论级数,并且要提取的烷基芳香族烃的浓度提高,存在能够提高蒸馏效率的倾向。考虑到反应容器的规模、容积效率,更优选为按摩尔比计相对于烷基芳香族烃与前述超强酸的络合物中的路易斯酸为1.1~10的范围的量。

[0118] (络合物交换工序中使用的第2稀释剂)

[0119] 此外,在络合物交换工序中,通过与解吸剂一同添加第2稀释剂,利用络合物交换而分离的烷基芳香族烃以解吸剂与第2稀释剂的混合溶液的形式被提取分离,进而,能够通过蒸馏等公知手段仅得到烷基芳香族烃。因此,第2稀释剂优选以能够将超强酸溶液与油相(烷基芳香族烃与解吸剂与第2稀释剂的混合溶液)分离的量添加。此外,通过添加第2稀释剂,能够抑制络合物交换反应时解吸剂的歧化反应。作为如上所述能够将超强酸溶液与油相分离、能够抑制解吸剂的歧化反应的第2稀释剂的添加量,相对于添加的解吸剂,按质量比(第2稀释剂的质量/解吸剂的质量)计优选为0.001~1的范围,更优选为0.01~0.25的范围。通过将第2稀释剂的添加量设定为上述范围内,有利于分离超强酸溶液与油相、抑制解吸剂的歧化反应,进而从经济性和生产效率的角度来看也是有利的。

[0120] 作为第2稀释剂,可以使用与上述第1稀释剂同样的物质。

[0121] <超强酸的循环利用>

[0122] 在本实施方式的分离方法中,优选还包括如下工序:将通过络合物交换而形成的解吸剂与超强酸的络合物与第2稀释剂一同作为提取剂添加到含有1种以上烷基芳香族烃及其异构体的混合物中进行循环利用的工序。通过络合物交换而形成的解吸剂-超强酸络合物无需单独分离超强酸(例如,氟化氢和路易斯酸)即可连续添加到原混合物中进行循环利用。包括上述工序时,不再需要迄今所必须的超强酸的单独分离操作,因此能够大幅度减少烷基芳香族烃的分离所需的能量。另外,添加到原混合物中的解吸剂-超强酸络合物中可以含有一部分在络合物交换工序中未完全进行络合物交换的烷基芳香族烃-超强酸络合物。此外,在原混合物添加并重复酸碱提取工序时,在该酸碱提取工序后排出的烷基芳香族烃-超强酸络合物中可以含有一部分在与酸碱提取同时进行的与烷基芳香族烃的络合物交换未完全进行的解吸剂-超强酸络合物。

[0123] 上述解吸剂-超强酸络合物通过添加到含有烷基芳香族烃及其异构体的混合物中而再次进行络合物交换,烷基芳香族烃以与超强酸的络合物的形式被酸碱提取。因此,添加到进行络合物形成的反应容器中的第1稀释剂优选以能够对物理溶解在烷基芳香族烃-超强酸络合物的超强酸溶液中且未形成络合物的其他烷基芳香族烃(即异构体)进行汽提的量添加。

[0124] (超强酸循环利用中的酸碱提取塔中的第1稀释剂)

[0125] 作为超强酸,若以使用布朗斯特酸与路易斯酸的混合物的情况为一例进行说明,则第1稀释剂的量相对于超强酸溶液中的路易斯酸的量(稀释剂的容量(mL)/超强酸溶液中的路易斯酸的摩尔数)优选为50mL/mol~500mL/mol的范围,更优选为100mL/mol~300mL/mol的范围。通过将第1稀释剂的添加量设定为上述范围,能够在维持反应容器的容积效率的同时充分进行汽提,并且能够增加以氟化氢溶液的形式提取的烷基芳香族烃-布朗斯特酸-路易斯酸络合物的含量,因此存在即使反应容器的理论级数少也能够得到高纯度的烷基芳香族烃的倾向。

[0126] 如上所述,含有解吸剂-超强酸络合物的超强酸溶液通过添加到含有烷基芳香族烃及其异构体的混合物中而再次进行络合物交换,并且含有解吸剂-超强酸络合物的超强酸溶液发挥提取剂的作用,因此通过酸碱提取,混合物中的烷基芳香族烃以烷基芳香族烃-超强酸络合物的形式被提取。例如,作为超强酸使用布朗斯特酸与路易斯酸的混合物时,要想进行络合物交换和酸碱提取,以含有解吸剂-超强酸络合物的超强酸溶液作为提取剂,以混合物中的烷基芳香族烃的摩尔数/络合物中的路易斯酸的摩尔数为0.5~1.5的范围的量添加到混合物中。通过将混合物与解吸剂-超强酸络合物的量调整至上述范围,存在解吸剂-超强酸络合物与烷基芳香族烃的络合物交换反应容易进行的倾向。结果,存在能够减少未进行络合物交换的烷基芳香族烃与提取残留成分的其他异构体、稀释剂和解吸剂一起作为油相排出的倾向。

[0127] <烷基芳香族烃的分离装置>

[0128] 接着,边参照图1边对本实施方式的烷基芳香族烃的分离装置进行说明。

[0129] 本实施方式的烷基芳香族烃的分离装置是具备酸碱提取塔和络合物交换塔的分离装置,其中,

[0130] 前述酸碱提取塔具备:供给含有1种以上烷基芳香族烃及其异构体的混合物的管;供给第1稀释剂的管;供给从前述络合物交换塔的塔底提取的解吸剂与超强酸的络合物溶液的管;将前述烷基芳香族烃以烷基芳香族烃与超强酸的络合物溶液的形式从前述酸碱提取塔的塔底排出的管;以及,将由通过络合物交换而分离的解吸剂、未提取的提取残留异构体和稀释剂形成的混合液从前述酸碱提取塔的塔顶排出的管,

[0131] 前述络合物交换塔具备:供给从前述酸碱提取塔的塔底排出的前述烷基芳香族烃与超强酸的络合物溶液的管;供给第2稀释剂和解吸剂的管;将由所提取的前述烷基芳香族烃、前述解吸剂和前述稀释剂形成的混合液从前述络合物交换塔的塔顶排出的管;以及,将进行络合物交换后的解吸剂与超强酸的络合物溶液从前述络合物交换塔的塔底排出的管。

[0132] 图1是示出用于实施本发明的纯化方法的纯化装置的一个实施方式的示意图。图1是具备用于进行将解吸剂与超强酸的络合物与第2稀释剂一同作为提取剂添加到混合物中循环利用的工序的管5的例子。此外,图1是从络合物交换塔的下方通过管2-1供给第2稀释剂、通过管2-2供给解吸剂并在塔下部将两者混合、即供给第2稀释剂和解吸剂的管相分离的例子,而也可以将第2稀释剂与解吸剂预先混合并用一根管进行供给。以下采用使用超强酸从烷基芳香族烃类的混合二甲苯提取分离出当中碱性最强的MX来对MX进行纯化的例子进行说明。

[0133] 首先,作为原料的混合二甲苯通过管7供给至用于以MX-超强酸络合物的形式提

取混合二甲苯中的 MX 的酸碱提取塔 6。并且,第 1 稀释剂通过配置在酸碱提取塔的下方管 9 供给至酸碱提取塔 6。进而,从络合物交换塔 1 的塔底 5 提取的解吸剂-超强酸络合物的超强酸溶液通过管 8 从酸碱提取塔 6 的上方进行供给,所述络合物交换塔 1 用于通过解吸剂对 MX-超强酸络合物进行络合物交换反应。在酸碱提取塔 6 中,进行解吸剂-超强酸络合物与 MX 的络合物交换,以 MX-超强酸络合物的形式对 MX 进行酸碱提取,从酸碱提取塔 6 的塔底 10 连续取出 MX-超强酸络合物的超强酸溶液。此外,通过络合物交换而分离的解吸剂、未提取的提取残留二甲苯和稀释剂以混合液的形式从酸碱提取塔 6 的塔顶 11 连续取出。其中,作为超强酸使用布朗斯特酸和路易斯酸的混合物时,解吸剂-超强酸络合物的超强酸溶液也可以称为解吸剂-布朗斯特酸-路易斯酸络合物的布朗斯特酸溶液,此外, MX-超强酸络合物的超强酸溶液也可以称为 MX-布朗斯特酸-路易斯酸络合物的布朗斯特酸溶液。

[0134] 从酸碱提取塔 6 提取的 MX-超强酸络合物的超强酸溶液通过管 3 从络合物交换塔 1 的上方进行供给。此外,从络合物交换塔的下方通过管 2-1 供给第 2 稀释剂、通过管 2-2 供给解吸剂,在塔下部两者被混合。在络合物交换塔 1 内,使 MX-超强酸络合物溶液与第 2 稀释剂和解吸剂的混合溶液逆流接触。在此,进行络合物交换, MX-超强酸络合物分离成 MX 和解吸剂-超强酸络合物。所分离的 MX 以剩余的解吸剂与稀释剂的混合液的形式从络合物交换塔 1 的塔顶 4 连续取出。此外,关于进行了络合物交换的解吸剂-超强酸络合物,如上所述,以超强酸溶液的形式从络合物交换塔 1 的塔底 5 连续取出,再次通过管 5 供给至酸碱提取塔 6,由此被循环利用。

[0135] 此外,本实施方式的分离装置优选还具备对从络合物交换塔排出的由烷基芳香族烃、解吸剂和稀释剂形成的混合液进行蒸馏,对烷基芳香族烃、解吸剂和稀释剂分别进行分离的蒸馏塔。该情况下,从酸碱提取塔 6 的塔顶 11 排出的由解吸剂、未提取的提取残留二甲苯和稀释剂形成的混合液经过公知的蒸馏塔(未图示)分别分离成提取残留二甲苯、解吸剂、稀释剂。

[0136] 进而,本实施方式的分离装置优选还具备对从酸碱提取塔排出的由解吸剂、未提取的提取残留异构体和稀释剂形成的混合液进行蒸馏,对解吸剂、残留异构体和稀释剂分别进行分离的蒸馏塔。该情况下,从络合物交换塔 1 的塔顶 4 排出的由 MX、解吸剂和稀释剂形成的混合液经过公知的蒸馏塔(未图示)分别分离成 MX、解吸剂和稀释剂。如此能够从混合二甲苯中分离出高纯度的 MX。

[0137] 作为络合物交换塔 1 和酸碱提取塔 6,可以没有特别限制地使用适用于液-液提取操作体系的公知手段,可以适宜地使用填充塔、孔板塔、孔板脉冲塔、带搅拌器的酸碱提取塔、WINTRAY(注册商标)、混合澄清器等。这些当中,可以优选地使用每单位截面面积的处理量高、提取效率高的形式的手段。

[0138] 不限于混合二甲苯,在含有烷基芳香族烃及其异构体的混合物中添加了超强酸的情况下,温度高时会剧烈发生歧化反应、聚合反应。此外,由于作为提取剂使用超强酸,因此变为高温时络合物交换塔 1 和酸碱提取塔 6 的腐蚀会进行。因此,络合物交换塔 1 和酸碱提取塔 6 的内部温度优选保持在 $-50^{\circ}\text{C} \sim +20^{\circ}\text{C}$ 的温度范围,更优选的温度范围为 $-30^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 。此外,络合物交换塔 1 和酸碱提取塔 6 的内部温度为上述温度范围时,存在能够减少络合物的变质的倾向。另外,从上述角度来看,可以说优选尽量保持在低温,但过度进行冷

却时会发生导致分离成本上升的不利情况。

[0139] 作为超强酸使用 HF-BF_3 时,络合物交换塔 1 和酸碱提取塔 6 的内部压力适宜地选择高于 MX-HF-BF_3 络合物和解吸剂 $-\text{HF-BF}_3$ 络合物的蒸气压且不会发生塔运行的不利情况的压力。具体而言,络合物交换塔 1 和酸碱提取塔 6 的内部压力优选为 0.2MPa ~ 10MPa 的压力范围,更优选为 0.25MPa ~ 1MPa 的压力范围。使内部压力过低时,会从 HF-BF_3 络合物中释放出三氟化硼(气体),有时无法维持络合物状态。此外,内部压力过高时,需要准备能够耐受其的材质、结构的塔,存在导致分离成本上升的倾向。

[0140] 实施例

[0141] 以下通过实施例来进一步对本发明进行具体说明,但本发明并不特别限定于以下的实施例。

[0142] < 相对碱度的测定 >

[0143] 试样 1

[0144] 在能够控制温度的内容积 500mL 的带电磁搅拌装置的高压釜(SUS316L 制)中,投加无水氟化氢 50g(2.5mol、森田化学工业株式会社制造),搅拌内容物并将液温保持在 -10°C 。接着,将以 MX(三菱瓦斯化学株式会社制造)、3-乙基甲苯(试剂级、东京化成工业株式会社制造)和正己烷(试剂级、和光纯药工业株式会社制造)的摩尔比为 1:2:3 的比例混合得到的原料液 122.9g(MX :0.20mol、3-乙基甲苯 :0.41mol、正己烷 :0.59mol)以 4g/分钟的比例供给至反应器。接着,将反应器的液温冷却至 -10°C 后,以 6g/分钟的比例将三氟化硼(STELLACHEMIFA CORPORATION 制造)供给至反应器 17.0g(0.25mol),升温至 0°C 后保持 30 分钟。然后,停止搅拌,将反应液静置 10 分钟,结果确认到氟化氢溶液相与油相发生了分离。将分离了的氟化氢溶液相和油相分别取出到冰水中。对于所得氟化氢溶液相和油相,分别进行中和处理,分别得到溶解在氟化氢溶液的油分和从油相中去除了微量酸分的油分。根据通过气相色谱分析得到反应成绩求出 3-乙基甲苯的相对碱度为 0.52。其中,分析使用气相色谱(GC-14B、株式会社岛津制作所制造),以正癸烷(试剂级、和光纯药工业株式会社制造)作为内部标准物质绘制标准曲线进行评价。此外,作为毛细管柱,使用信和化工株式会社制造的 ULBON Xylene Master(内径 0.32mm ϕ 、长度 50m)。升温程序为:从 70°C 以 2°C / 分钟的比例升温至 150°C 并保持 30 分钟。

[0145] 试样 2

[0146] 代替 3-乙基甲苯使用 1-氟萘(试剂级、东京化成工业株式会社制造),除此之外与试样 1 同样操作进行相对碱度的测定。1-氟萘的相对碱度为 0.37。

[0147] 试样 3

[0148] 代替 3-乙基甲苯使用氟-2,3,4,6-四甲苯(新日本药业株式会社制造),除此之外与试样 1 同样操作进行相对碱度的测定。1-氟-2,3,4,6-四甲苯的相对碱度为 0.29。

[0149] 试样 4

[0150] 代替 3-乙基甲苯使用间二乙苯(试剂级、东京化成工业株式会社制造),除此之外与试样 1 同样操作进行相对碱度的测定。间二乙苯的相对碱度为 0.28。

[0151] 试样 5

[0152] 代替 3-乙基甲苯使用氟-2,4,6-三甲苯(试剂级、东京化成工业株式会社制造),除此之外与试样 1 同样操作进行相对碱度的测定。氟-2,4,6-三甲苯的相对碱度为 0.16。

[0153] 试样 6

[0154] 代替 3-乙基甲苯使用 1, 2, 4-三甲苯 (Pseudocumene、试剂级、和光纯药工业株式会社制造), 除此之外与试样 1 同样操作进行相对碱度的测定。1, 2, 4-三甲苯的相对碱度为 1.63。

[0155] 试样 7

[0156] 代替 3-乙基甲苯使用均三甲苯 (试剂级、和光纯药工业株式会社制造), 除此之外与试样 1 同样操作进行相对碱度的测定。均三甲苯的相对碱度为 5.00。

[0157] 试样 8

[0158] 代替 3-乙基甲苯使用 OX (试剂级、和光纯药工业株式会社制造), 除此之外与试样 1 同样操作进行相对碱度的测定。OX 的相对碱度为 0.04。

[0159] 试样 9

[0160] 代替 3-乙基甲苯使用 1, 3, 5-三乙苯 (试剂级、东京化成工业株式会社制造), 除此之外与试样 1 同样操作进行相对碱度的测定。1, 3, 5-三乙苯的相对碱度为 3.52。

[0161] 试样 10

[0162] 代替 3-乙基甲苯使用乙苯 (试剂级、东京化成工业株式会社制造), 除此之外与试样 1 同样操作进行相对碱度的测定。乙苯的相对碱度为 0.02。

[0163] 上述试样 1 ~ 10 的相对碱度的测定结果示于下述表 2。需要说明的是, 表 2 中将试样按相对碱度从高到低的顺序记载。

[0164] [表 2]

[0165]

	试样	相对碱度 ^(*)
试样 7	均三甲苯	5.00
试样 9	1, 3, 5-三乙苯	3.52
试样 6	1, 2, 4-三甲苯	1.63
试样 1	3-乙基甲苯	0.52
试样 2	1-氟萘	0.37
试样 3	氟-2, 3, 4, 6-四甲苯	0.29
试样 4	间二乙苯	0.28
试样 5	氟-2, 4, 6-三甲苯	0.16
试样 8	OX	0.04
试样 10	乙苯	0.02

[0166] *MX 的相对碱度 = 1

[0167] 后述的各工序中的 MX-HF-BF₃络合物、MX 的物质的量是如下得到的：将各氟化氢溶液相和油相分别取出到冰水中，对于所得氟化氢溶液相和油相，分别进行中和处理，分别得到溶解在氟化氢溶液的油分和从油相中去除了微量酸分的油分后，使用气相色谱（GC-14B、株式会社岛津制作所制造），以正癸烷（试剂级、和光纯药工业株式会社制造）作为内部标准物质制作标准曲线，由此进行评价。其中，作为毛细管柱，使用信和化工株式会社制造的 ULBON Xylene Master（内径 0.32mm ϕ 、长度 50m）。升温程序为：从 70℃以 2℃/分钟的比例升温至 150℃并保持 30 分钟。

[0168] [实施例 1]

[0169] [MX 的酸碱提取工序]

[0170] 作为原料，使用以按质量基准计分别含有 14%、19%、41%和 24%的乙苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯（全部为试剂级、和光纯药工业株式会社制造）的方式混合得到的二甲苯混合物。

[0171] 将内部具备共 52 个旋转圆盘的内径 45mm、总长 2,000mm 的旋转圆盘提取塔（材质 SUS316L 制）保持在塔内温度 0℃、按氮气压力计为 0.4MPa，通过设置在提取塔的中段的供给管以 524g/小时的比例供给上述二甲苯混合物，通过设置在提取塔的下部的管以 524g/小时的比例供给作为稀释剂的含 39mol%甲基环戊烷的己烷（GODO Co., Ltd. 制造）。并且，通过设置在提取塔的上段的管以 1738g/小时的比例供给按摩尔比计以氟化氢：三氟化硼：MX：间二乙苯 = 5:0.5:0.04:0.56 的比例含有氟化氢、三氟化硼、MX 和间二乙苯的混合液，进行 MX 的提取。其中，在体系内，MX-HF-BF₃络合物和间二乙苯-HF-BF₃络合物以混合物的形式存在。

[0172] 将通过氟化氢和三氟化硼所提取的 MX 以 MX-HF-BF₃络合物的氟化氢溶液的形式利用设置在提取塔的塔底的管以 1370g/小时的比例连续排出。并且，通过在提取塔的塔顶具备的管将络合物溶液以外的混合成分以 1534g/小时的比例连续排出。从塔底排出的络合物溶液含有 MX-HF-BF₃络合物和间二乙苯-HF-BF₃络合物，其摩尔比为 60:8。该排出的络合物溶液（氟化氢溶液）中的 MX-HF-BF₃络合物的摩尔数相对于络合物溶液中的二甲苯混合物的总摩尔数为 0.995。此外，根据下述式算出 MX 提取率，结果为 92%。

[0173] $\text{MX 提取率}(\%) = (([\text{从提取塔排出的 MX-HF-BF}_3\text{络合物}]\text{的摩尔数} - [\text{向提取塔供给的 MX-HF-BF}_3\text{络合物}]\text{的摩尔数}) / [\text{所供给的二甲苯混合物中的 MX}]\text{的摩尔数}) \times 100$

[0174] [络合物交换工序]

[0175] 作为络合物交换塔，将内部具备共 26 个旋转圆盘的内径 45mm、总长 1,000mm 的旋转圆盘提取塔（材质 SUS316L）保持在塔内温度 0℃、按氮气压力计为 0.4MPa，通过设置在提取塔的上段的管以 1367g/小时的比例供给上述 MX 提取工序中排出的络合物溶液。此外，通过设置在提取塔的下部的管以 2422g/小时的比例供给含有 20mol%作为稀释剂的含 39mol%甲基环戊烷的己烷（GODO Co., Ltd. 制造）和 80mol%作为解吸剂的间二乙苯的混合液。

[0176] 将在络合物交换塔内与解吸剂进行了络合物交换的 MX 以解吸剂与稀释剂的混合液的形式利用设置在络合物交换塔的塔顶的管以 1988g/小时的比例连续排出。所排出的混合液中的 MX 的浓度和间二乙苯的浓度按质量基准计分别为 11.2%和 55.2%。此外，将间二乙苯-HF-BF₃络合物的氟化氢溶液通过设置在络合物交换塔的塔底的管以 1843g/小时

的比例连续排出。所排出的络合物氟化氢溶液中含有MX-HF-BF₃络合物和间二乙苯-HF-BF₃络合物,其比例按摩尔比计为8:112。此外,根据下述式算出MX络合物交换率,结果为88%。

[0177] $\text{MX 络合物交换率}(\%) = 100 - ([\text{从络合物交换塔排出的MX-HF-BF}_3\text{络合物}]\text{的摩尔数}) / ([\text{向络合物交换塔供给的MX-HF-BF}_3\text{络合物}]\text{的摩尔数}) \times 100$

[0178] 根据以上结果,经过MX酸碱提取工序和络合物交换工序,从原料的二甲苯混合物中分离出MX时的MX收率为81%。其中,MX收率按照下述式算出。

[0179] $\text{MX 收率}(\%) = \text{MX 提取率}(\%) \times \text{MX 络合物交换率}(\%) / 100$

[0180] 现有技术在络合物形成时冷却至0℃以下,进而,络合物分解时需要将塔底温度加热至100℃以上,而根据本实施方式的烷基芳香族烃的分离方法,仅在络合物形成时进行冷却即可,能够削减能量成本,因此可知其在工业上是有利的。

[0181] [MX的单独分离]

[0182] 在上述络合物交换工序中,对通过设置在提取塔的塔顶的管排出的含有MX的混合液进行蒸馏,进行MX的单独分离。首先,通过对含有解吸剂和稀释剂的MX混合液约1kg以93kPa的塔顶压力进行蒸馏,分离成主要含有己烷和甲基环戊烷的沸点小于MX的成分以及沸点大于等于MX的成分。接着,通过以31kPa的塔顶压力进行蒸馏,分离成主要含有MX的成分和主要含有沸点高于MX的二乙苯的成分。通过该2阶段的蒸馏操作回收到MX约105g。MX的纯度为99.8%。其中,所使用的蒸馏塔的理论级数约为20级,各蒸馏作业的回流比条件为30,MX的蒸馏回收率为81%。

[0183] [实施例2]

[0184] 作为解吸剂,代替间二乙苯使用3-乙基甲苯,除此之外,与实施例1同样进行上述操作。结果,MX提取工序中的MX提取率为90%,络合物交换工序中的MX络合物交换率为98%,经过MX提取工序和络合物交换工序从原料的二甲苯混合物中分离出MX时的MX收率为88%。

[0185] [实施例3]

[0186] 作为解吸剂,代替间二乙苯使用1,2,4-三甲苯,除此之外,与实施例1同样进行上述操作。结果,MX提取工序中的MX提取率为74%,络合物交换工序中的MX络合物交换率为100%,经过MX提取工序和络合物交换工序从原料的二甲苯混合物中分离出MX时的MX收率为74%。

[0187] [实施例4]

[0188] 作为解吸剂,代替间二乙苯使用氟-2,4,6-三甲苯,除此之外,与实施例1同样进行上述操作。MX提取工序中的MX提取率为93%,络合物交换工序中的MX络合物交换率为70%,经过MX提取工序和络合物交换工序从原料的二甲苯混合物中分离出MX时的MX收率为65%。

[0189] [实施例5]

[0190] 作为解吸剂,代替间二乙苯使用均三甲苯,除此之外,与实施例1同样进行上述操作。MX提取工序中的MX提取率为53%,络合物交换工序中的MX络合物交换率为100%,经过MX提取工序和络合物交换工序从原料的二甲苯混合物中分离出MX时的MX收率为53%。

[0191] [比较例1]

[0192] 作为解吸剂,代替间二乙苯使用邻二甲苯(0X),除此之外,与实施例1同样进行

上述操作。MX 提取工序中的 MX 提取率为 71%，络合物交换工序中的 MX 络合物交换率为 1.6%，经过 MX 提取工序和络合物交换工序从原料的二甲苯混合物中分离出 MX 时的 MX 收率为 1%。

[0193] 在上述实施例 1～5 和比较例 1 的 MX 的分离中，酸碱提取工序中的 MX 提取率、从提取塔的塔底排出的络合物溶液中的 MX 络合物的含有比例（＝排出的氟化氢溶液中的 MX-HF-BF₃络合物相对于碳数 8 的芳香族烃（乙苯、对二甲苯、MX、和邻二甲苯）的总摩尔数的摩尔比，即氟化氢溶液中的 MX 成分 / 总 C8 芳香族烃的摩尔比）、以及络合物交换工序中的 MX 络合物交换率分别如下述表 3 所示。其中，表 3 中将实施例和比较例按所使用的解吸剂的相对碱度的顺序记载。

[0194] [比较例 2]

[0195] [MX 的酸碱提取工序]

[0196] 将内部具备共 52 个旋转圆盘的内径 45mm、总长 2,000mm 的旋转圆盘提取塔（材质 SUS316L 制）保持在塔内温度 0℃、按氮气压力计为 0.4MPa，通过设置在提取塔的下部的管以 524g/小时的比例供给作为稀释剂的含 39mol% 甲基环戊烷的己烷（GODO Co., Ltd. 制造）。并且，通过设置在提取塔的上段的管以 1909g/小时的比例供给按摩尔比计以氟化氢：三氟化硼：乙苯：对二甲苯：MX：邻二甲苯＝5:0.5:0.14:0.18:0.40:0.23 的比例含有氟化氢、三氟化硼、乙苯、对二甲苯、MX 和邻二甲苯的混合液，进行 MX 的提取。

[0197] 将通过氟化氢和三氟化硼所提取的 MX 以 MX-HF-BF₃络合物的氟化氢溶液的形式利用设置在提取塔的塔底的管以 1429g/小时的比例连续排出。并且，通过在提取塔的塔顶具备的管将络合物溶液以外的混合成分以 1005g/小时的比例连续排出。从塔底排出的络合物溶液的 MX、HF 和 BF₃的摩尔比为 0.39:5:0.5。该排出的络合物溶液（氟化氢溶液）中的 MX-HF-BF₃络合物的摩尔数相对于络合物溶液中的二甲苯混合物的总摩尔数为 0.995。此外，根据下述式算出 MX 提取率，结果为 98.5%。

[0198] $\text{MX 提取率}(\%) = ([\text{从提取塔的塔底排出的络合物溶液中的 MX}] \text{的摩尔数}) / ([\text{所供给的混合液中的 MX}] \text{的摩尔数}) \times 100$

[0199] [络合物分解工序]

[0200] 向压力 0.4MPa、塔底温度 120℃、以 10g/分钟的比例供给己烷的回流下的络合物分解塔（SUS316L 制、内径 760mm、长度 1760mm、1/2 英寸的特氟龙制拉西环填充）中，以 10g/分钟的比例供给上述得到的 MX-HF-BF₃络合物氟化氢溶液，从塔顶回收氟化氢和三氟化硼，从塔底部排出含有 MX 的己烷溶液。对所得己烷溶液进行中和处理，得到油层。根据基于气相色谱分析的反应成绩算出 MX 络合物分解率和 MX 回收率，结果分别为 99.9% 和 99.9%。其中，络合物分解率和 MX 回收率根据下述式算出。根据以上结果，经过 MX 的酸碱提取工序和络合物分解工序从原料的二甲苯混合物中分离出 MX 时的 MX 收率为 98.4%。

[0201] $\text{MX 络合物分解率}(\%) = 100 - (\text{己烷溶液中的三氟化硼的摩尔数} / \text{己烷溶液中的 MX 的摩尔数}) \times 100$

[0202] $\text{MX 回收率}(\%) = (\text{己烷溶液中的 MX 的摩尔数}) / (\text{所供给的 MX-HF-BF}_3 \text{络合物的摩尔数}) \times 100$

[0203] [MX 的单独分离]

[0204] 在上述络合物分解工序中，使用从分解塔的塔底排出的含有 MX 的己烷溶液，通过

与实施例 1 同样的操作进行 MX 的单独分离。所得 MX 的纯度为 99.7%，MX 的蒸馏回收率为 78%。使用络合物分解塔时，要想使络合物分解而不使其变质，需要将塔底温度设定为 100℃ 以上的温度，可知其需要实施例 1～5 中所不需要的热量。

[0205] [表 3]

[0206]

	解吸剂		MX 酸碱提取工序			络合物交换工序		络合物分解工序		MX 的收率 (%)
	名称	相对碱度 ^(a)	提取温度 (°C)	MX 提取率 (%)	MX/Ca (mol/mol)	络合物交换温度 (°C)	络合物交换率 (%)	塔底温度 (°C)	MX 回收率 (%)	
实施例 5	均三甲苯	5.00	0	53	0.995	0	100	(b)		53
实施例 3	1,2,4-三甲苯	1.63		74	0.995		100			74
实施例 2	3-乙基甲苯	0.52		90	0.995		98			88
实施例 1	间二甲苯	0.28		92	0.995		88			81
实施例 4	氟-2,4,6-三甲苯	0.16		93	0.995		70			65
比较例 1	OX	0.04		71	0.990		18			1
比较例 2	—		0	98.5	0.995	—	—	120	99.9	98.4

备注

(a)相对碱度 MX=1

(b)实施例 1~5 不需要要求高热的络合物分解工序，能够大幅度降低分离所需的能量。

[0207] [实施例 6]

[0208] [基于解吸剂络合物的循环利用的 MX 的酸碱提取工序]

[0209] 作为通过设置在提取塔的上段的管供给的混合液,使用实施例 1 的络合物交换工

序中从塔底排出的间二乙苯-HF-BF₃络合物,除此之外与实施例1的MX的酸碱提取工序同样进行操作。

[0210] 从塔底排出的络合物溶液中的MX-HF-BF₃络合物的摩尔数相对于络合物溶液中的二甲苯混合物的总摩尔数为0.995, MX提取率为92%,为与按上述比例配制时同等的成绩。

[0211] [实施例 7]

[0212] [均三甲苯的酸碱提取工序]

[0213] 作为原料,使用含有丙基苯类7%、乙基甲苯类36%、均三甲苯11%、1,2,4-三甲苯35%、连三甲苯6%、茚满(Indane)1%及其他4%的C9烷基苯混合物(GODO Co.,Ltd. 制造)。

[0214] 将内部具备共52个旋转圆盘的内径45mm、总长2,000mm的旋转圆盘提取塔(材质SUS316L制)保持在塔内温度0℃、按氮气压力计为0.4MPa,通过设置在提取塔的中段的供给管以2392g/小时的比例供给上述C9烷基苯混合物,通过设置在提取塔的下部的管以524g/小时的比例供给作为稀释剂的含39mol%甲基环戊烷的己烷(GODO Co.,Ltd. 制造)。此外,通过设置在提取塔的上段的管以1676g/小时的比例供给均三甲苯-HF-BF₃络合物和1,2,3-三乙苯-HF-BF₃络合物的氟化氢溶液(按摩尔比计,氟化氢:三氟化硼:均三甲苯:1,2,3-三乙苯=5:0.5:0.002:0.66),进行均三甲苯的提取。

[0215] 通过氟化氢和三氟化硼所提取的均三甲苯以均三甲苯-HF-BF₃络合物的氟化氢溶液的形式利用设置在提取塔的塔底的管以1460g/小时的比例连续排出。此外,通过设置在提取塔的塔顶的管以3132g/小时的比例连续排出络合物溶液以外的混合成分。从塔底排出的络合物溶液为均三甲苯-HF-BF₃络合物和1,2,3-三乙苯-HF-BF₃络合物的氟化氢溶液(按摩尔比计,均三甲苯-HF-BF₃络合物:1,2,3-三乙苯-HF-BF₃络合物的摩尔比为9:55)。该排出的络合物溶液(氟化氢溶液)中的均三甲苯-HF-BF₃络合物的摩尔数相对于所投入的C9烷基苯混合物的总摩尔数为0.90。此外,根据下述式算出均三甲苯提取率,结果为87%。

[0216] 均三甲苯提取率(%) = (([从提取塔排出的均三甲苯-HF-BF₃络合物] 的摩尔数 - [向提取塔供给的均三甲苯-HF-BF₃络合物] 的摩尔数) / [所供给的C9烷基苯混合物中的均三甲苯] 的摩尔数) × 100

[0217] [络合物交换工序]

[0218] 作为络合物交换塔,将内部具备共26个旋转圆盘的内径45mm、总长1,000mm的旋转圆盘提取塔(材质SUS316L)保持在塔内温度0℃、按氮气压力计为0.4MPa,通过设置在提取塔的上段的管以1300g/小时的比例供给上述均三甲苯提取工序中排出的络合物溶液。并且,通过设置在提取塔的下部的管以2169g/小时的比例供给含有20mol%作为稀释剂的含甲基环戊烷39mol%的己烷(GODO Co.,Ltd. 制造)和80mol%作为解吸剂的1,2,3-三乙苯的混合液。

[0219] 将在提取塔内与解吸剂进行了络合物交换的均三甲苯以解吸剂与稀释剂的混合液的形式利用设置在提取塔的塔顶的管以1299g/小时的比例连续排出。所排出的混合液中的均三甲苯的浓度和1,2,3-三乙苯的浓度按质量基准计分别为15.0%和48.0%。此外,将1,2,3-三乙苯-HF-BF₃络合物氟化氢溶液通过设置在提取塔的塔底的管以2170g/小时

的比例连续排出。所排出的络合物氟化氢溶液中含有均三甲苯-HF-BF₃络合物和 1, 2, 3-三乙苯-HF-BF₃络合物,其比例按摩尔比计为 0.26:99.74。此外,根据下述式算出均三甲苯络合物交换率,结果为 99.5%。

[0220] 均三甲苯络合物交换率(%) = 100 - ([从络合物交换塔排出的均三甲苯-HF-BF₃络合物]的摩尔数) / ([向络合物交换塔供给的均三甲苯-HF-BF₃络合物]的摩尔数) × 100

[0221] [均三甲苯的单独分离]

[0222] 在上述络合物交换工序中,对通过设置在提取塔的塔顶的管排出的含有均三甲苯的混合液进行蒸馏,进行均三甲苯的单独分离。首先,通过对含有解吸剂和稀释剂的均三甲苯 150kg 以 93kPa 的塔顶压力进行蒸馏,分离成主要含有己烷和甲基环戊烷的沸点小于均三甲苯的成分和沸点大于等于均三甲苯的成分。接着,通过以 31kPa 的塔顶压力进行蒸馏,分离成主要含有均三甲苯的成分和主要含有沸点高于均三甲苯的 1, 2, 3-三乙苯的成分。通过该 2 阶段的蒸馏操作回收到均三甲苯 19.2kg。均三甲苯的纯度为 99.5%。其中,所使用的蒸馏塔的理论级数为 85 级,各蒸馏作业的回流比条件为 15,均三甲苯的蒸馏回收率为 85%。

[0223] 本申请基于 2012 年 6 月 29 日向日本特许庁提交的日本专利申请(日本特愿 2012-147540),其内容作为参考并入至此。

[0224] 产业上的可利用性

[0225] 根据本发明的分离方法和分离装置,在高纯度的烷基芳香族烃的分离中,与以往相比能够大幅度减少分离所需的能量,能够作为在工业上有利的工艺进行利用。

[0226] 附图标记说明

- | | | |
|--------|-------|------------------|
| [0227] | 1 | 络合物交换塔 |
| [0228] | 2-1 | 稀释剂供给管 |
| [0229] | 2-2 | 解吸剂供给管 |
| [0230] | 3 | 烷基芳香族烃-超强酸络合物供给管 |
| [0231] | 4, 11 | 塔顶 |
| [0232] | 5, 10 | 塔底 |
| [0233] | 6 | 酸碱提取塔 |
| [0234] | 7 | 原料混合物供给管 |
| [0235] | 8 | 解吸剂-超强酸络合物供给管 |
| [0236] | 9 | 稀释剂供给管 |

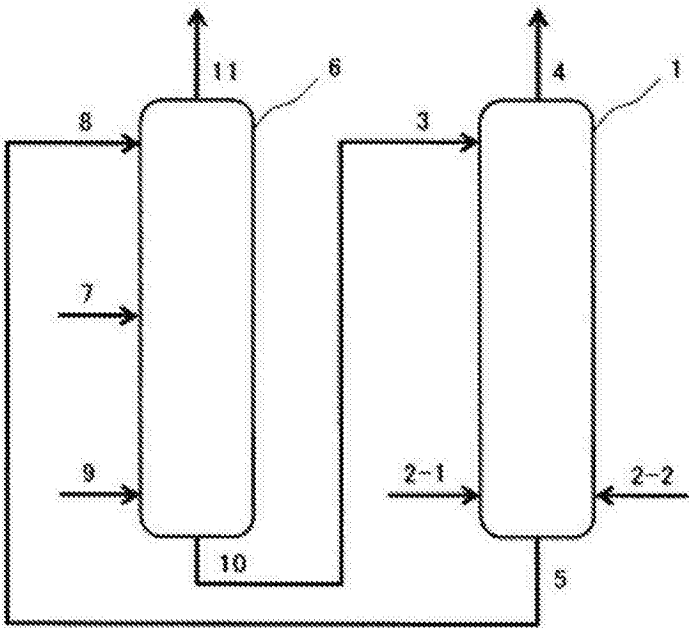


图 1