

# リン酸アルキルの精製法とその物性\*

——金属抽出におけるリン酸アルキルの役割(第1報)——

芝田 隼次<sup>1</sup> 神谷 卓宏<sup>2</sup>  
佐野 誠<sup>3</sup> 西村 山治<sup>1</sup>

[UDC 661.63]

## Purification of Alkyl Phosphoric Acids and Their Chemical Properties

—— Role of alkyl phosphoric acids on metal extraction (1st Report) ——

by Junji SHIBATA<sup>1</sup>, Takuhiro KAMITANI<sup>2</sup>, Makoto SANO<sup>1</sup> and Sanji NISHIMURA<sup>1</sup>

1. Faculty of Engineering, Kansai University, Suita, Osaka 564
2. Kansai University (Currently Kashii Chemical Industry)

The investigation and experiments were carried out on purification of butyl phosphoric acid, 2-ethylhexyl phosphoric acid and 2-ethyloctyl phosphoric acid. Chemical properties of alkyl phosphoric acids purified by this method were measured, which were distribution ratio between organic and aqueous phases, acid dissociation constant and interfacial tension.

The distribution ratio of mono-esters is much lower than that of the corresponding di-esters. Values of the distribution ratio are 5.2, 49 and 570 for butyl, 2-ethylhexyl and 2-ethyloctyl phosphoric acids, respectively. The mono-esters are fairly strong acids whose dissociation constants are  $10^{-2.1}$ ,  $10^{-2.3}$  and  $10^{-2.3}$  for butyl, 2-ethylhexyl and 2-ethyloctyl phosphoric acids, respectively. The mono-esters are more surface active compared with the corresponding di-esters, except butyl phosphoric acid which has high solubility in an aqueous solution. The interface coverage of mono-esters is calculated from interfacial tension measurements according to Gibbs' equation.

**KEY WORDS:** Di-alkyl Phosphoric Acid, Alkyl Phosphoric Acid, Purification, Partition, Interfacial Tension, Dissociation Constant

### 1. 緒 言

リン酸ジ-2-エチルヘキシル (di-2-ethylhexyl phosphoric acid, 以下ではD2EHPAと略記する) のようなリン酸ジアルキルには、微量のリン酸アルキルが含まれている。このモノエステルは、ジエステルの製造段階で副生するもので、これが金属の抽出平衡や抽出速度に影響を与えることはよく知られている<sup>1)~4)</sup>。この論文は、D2EHPAによるFe(III)の抽出平衡および抽出速度に及ぼすリン酸アルキルの影響を詳しく調べることを目的とす。この一連の研究の一つであり、ジエステルとモノエステルの混合物から両者を分離精製するプロセスならびにモノエステルの化学的性質の研究に関係するものである。

モノエステルはジエステルよりも水溶性が高く、界面活性であり、さらに粘度も高い。このような性質から、モノエステルの精製回収は極めて難しい。D2EHPAの精製法はPeppard<sup>5)6)</sup>、Partridge<sup>7)</sup>あるいはAsanoら<sup>8)</sup>によって報告されているが、これらはD2EHPA中のモノエステル成分を除いて、高純度のジ

エステルを得ようとするものである。

Stewartらは<sup>9)</sup>、種々のアルキル鎖長を持つリン酸アルキルの有機溶媒と水との間での分配を調べている。Peppardら<sup>5)</sup>は、ベンゼンとエチレングリコールあるいはエーテルとエチレングリコールとの間でのD2EHPAの分配を報告している。Hardyら<sup>10)</sup>やAcharyaらは<sup>11)</sup>D2EHPAとそのモノエステルの精製法とさまざまな極性溶媒と無極性溶媒間でのそれらの分配について調べている。ジエステルは無極性の溶媒中で安定であり、モノエステルは極性溶媒中でも安定に存在できる。これらの報告を基にすると、リン酸ジアルキルとリン酸アルキルの混合物からモノエステルを精製回収する方法を組み立てることができる。

この研究では、リン酸ブチル、リン酸2-エチルヘキシルおよびリン酸2-エチルオクチルを、これらのジエステルとの混合物から分離精製する方法およびプロセスを確立することを試みた。さらに、得られた3種のモノエステルの水相と有機相間の分配比や解離定数や界面張力などの物性を調べた。

### 2. リン酸ブチルの精製法

出発試料には、リン酸ブチル (butyl phosphoric acid, 以下ではMBPAと略記する) リン酸ジブチル (di-butyl phosphoric acid, 以下ではDBPAと略記する) との混合物である大八化学工業(株)製の商品名AP-4を使用した。AP-4の組成と構造は、他

\* 1991年5月20日受付 7月18日受理

1. 正会員 工博 関西大学教授 工学部化学工学科  
2. 関西大学大学院学生 (現 香椎化学工業(株)研究開発部)  
3. 正会員 関西大学助手 工学部化学工学科

キーワード: リン酸ジアルキル, リン酸アルキル, 精製, 分配, 界面張力, 解離定数

Table 1 Structure and properties of AP-4, AP-8 and AP-10.

	AP-4	AP-8	AP-10
Structure	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ (\text{C}_4\text{H}_9 - \text{O})_2 - \text{P} - \text{OH} \\ 52.9\% \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}_4\text{H}_9 - \text{O} - \text{P} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \\ 47.1\% \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{O} \\   \quad    \\ (\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_2) - \text{O})_2 - \text{P} - \text{OH} \\ 39.5\% \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{O} \\   \quad    \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_2) - \text{O} - \text{P} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \\ 60.5\% \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{O} \\   \quad    \\ (\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_2) - \text{O})_2 - \text{P} - \text{OH} \\ 59.7\% \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{O} \\   \quad    \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_2) - \text{O} - \text{P} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \\ 38.2\% \end{array}$
Acid value (mg KOH/g)	484	392	269
Specific gravity (at 298K)	1.13	1.02	0.996
Viscosity ( $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 298K)	35.3	216	330

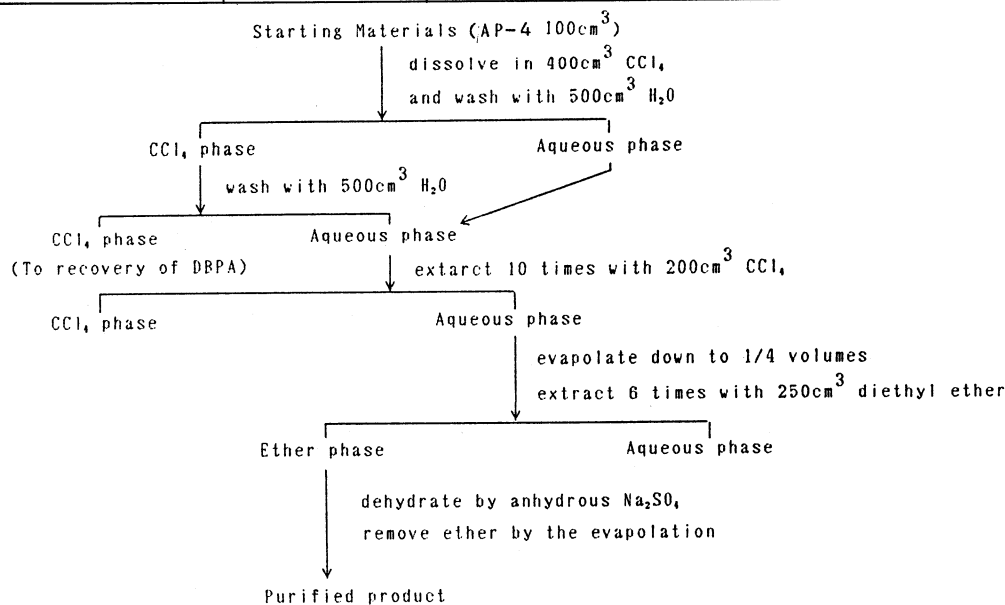


Fig. 1 Purification method of butyl phosphoric acid.

のリン酸エステルとともに表 1 に示されている。精製の手順は、図 1 に示した通りである。

### 2・1 MBPAとDBPAの分離

出発試料  $100 \text{ cm}^3$  を  $400 \text{ cm}^3$  の四塩化炭素で希釈して、これを  $500 \text{ cm}^3$  のイオン交換後蒸留した水と振盪接触させると、四塩化炭素中の大部分のMBPAは水相中に分配する。さらに、この四塩化炭素相を再度イオン交換後蒸留した水とともに振盪し、得られた水相は一つに合わせる。この操作で、90%のMBPAが水相に分配し、10%のDBPAが水相に分配して分離される。

### 2・2 MBPAの精製

上の操作で得た水相  $1,000 \text{ cm}^3$  には、10%のDBPAが含まれている。この水相  $1,000 \text{ cm}^3$  からDBPAを  $200 \text{ cm}^3$  の四塩化炭素で10回抽出して、除去する。蒸発操作で水相の体積を  $250 \text{ cm}^3$  まで減じる。この水相からMBPAを  $250 \text{ cm}^3$  のジエチルエーテルで6回抽出する。エーテル相は無水硫酸ナトリウムで脱水処理の後に、エーテルを留去してMBPAを得る。

上記の操作で得られたMBPAは、80%エチルアルコール-水溶液中での中和滴定の結果、91.0%の純度であった。DBPAは全く含まれていなかった。不純物は精製操作に使用した四塩化炭素である。

## 3. リン酸 2-エチルヘキシルの精製法

出発試料には、リン酸 2-エチルヘキシル (2-ethylhexyl phosphoric acid, 以下では M2EHPA と略記する) とリン酸ジ-2-エチルヘキシル (di-2-ethylhexyl phosphoric acid, 以下では D2EHPA と略記する) との混合物である大八化学工業(株)製の商品名 AP-8 を使用した。AP-8 の組成と構造は、他のリン酸エステルとともに表 1 に表されている。精製の手順は、図 2 に示されている。

### 3・1 M2EHPAとD2EHPAの分離

出発試料  $100 \text{ cm}^3$  を  $200 \text{ cm}^3$  の石油エーテルで希釈して、これに M2EHPA と当量の  $1 \text{ kmol/m}^3$   $\text{CuSO}_4$  水溶液を加えて攪拌する。さらに攪拌しながら、 $10 \text{ kmol/m}^3$   $\text{NaOH}$  を pH 2.4 になるまで徐々に加える。この操作で M2EHPA の大部分が銅塩を生成して有機相に残る。この有機相にアセトンを加えて、M2EHPA の銅塩を析出させる。大部分の D2EHPA はアセトン中に残る。銅塩を風乾の後に、 $3 \text{ kmol/m}^3$   $\text{HCl}$  中で攪拌溶解すると銅塩は再び M2EHPA に変換される。上部に浮いた極めて粘性の高い油状物は M2EHPA である。この M2EHPA を石油エーテルで 5 倍に希釈して、 $10 \text{ cm}^3$  の  $3 \text{ kmol/m}^3$   $\text{HCl}$  で 5 回洗浄する。続いて、 $10 \text{ cm}^3$  の飽和食塩水で 4 回洗浄する。有機相を無水硫酸ナトリウムで脱水後に、石油エーテルを留去する。この操作で得られた M2EHPA は 90% の純度である。

### 3・2 M2EHPAの精製

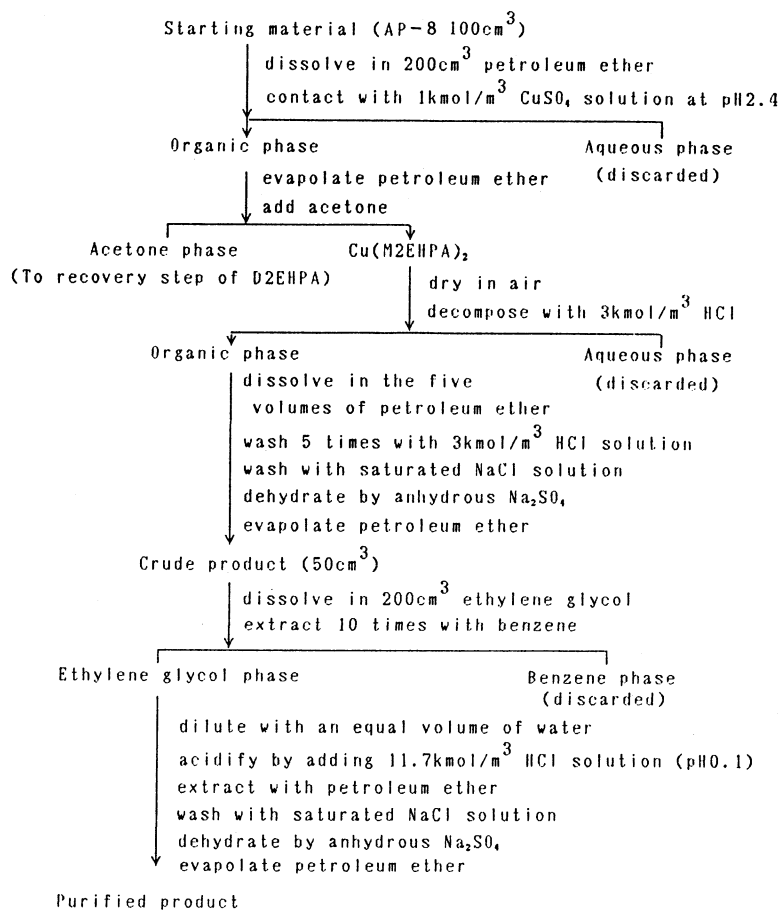


Fig. 2 Purification method of 2-ethylhexyl phosphoric acid.

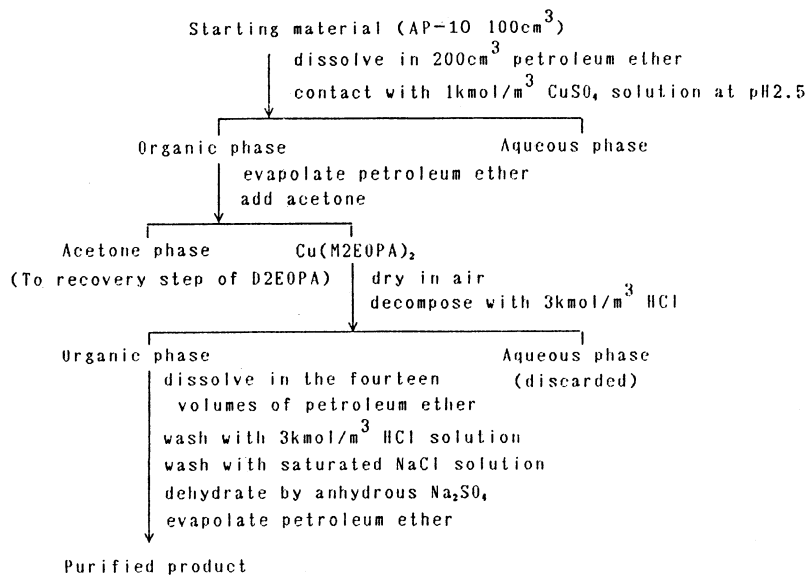


Fig. 3 Purification method of 2-ethyloctyl phosphoric acid.

上の操作で得た粗製 M2EHPA の 50 cm<sup>3</sup> を 200 cm<sup>3</sup> のエチレングリコールに溶解して、M2EHPA 中に残留している D2EHPA を 50 cm<sup>3</sup> のベンゼンで 10 回抽出除去する。エチレングリコール相に同体積の純水を加えて、塩酸で pH を 0.1 とする。これに 250 cm<sup>3</sup> の石油エーテルを加えて攪拌し、M2EHPA を石油エーテル中に抽出する。石油エーテル相は酸性飽和食塩水で洗浄して、エチレングリコールを除去する。石油エーテル相を無水硫酸ナトリウムで

脱水の後に、石油エーテルを留去する。こうして得た M2EHPA は純度 92.8% で、D2EHPA は全く含まれていない。不純物は精製に用いた石油エーテルである。

#### 4. リン酸 2-エチルオクチルの精製法

出発試料には、リン酸 2-エチルオクチル (ethyloctyl phosphoric acid, 以下では M2EOPA と略記する) とリン酸ジ-2-エ

チロクテリル (di-2-ethyloctyl phosphoric acid, 以下では D2EOPA と略記する) との混合物である大八化学工業(株)製の商品名 AP-10 を使用した。AP-10 の組成と構造は, 他のリン酸エステルとともに表 1 に示されている。精製の手順は, 図 3 に表した通りである。

#### 4・1 M2EOPAとD2EOPAの分離

出発試料から M2EOPA との銅塩を得て, 大部分の D2EOPA をアセトン中に残すまでの過程は 3・1 の操作と全く同じである。銅塩を風乾の後に, 3 kmol/m<sup>3</sup> HCl 中で攪拌溶解すると銅塩は再び M2EOPA に変換される。M2EOPA は極めて粘度の高い油状物質であるから, この M2EOPA を石油エーテルで 15 倍に希釈して, 10 cm<sup>3</sup> の 3 kmol/m<sup>3</sup> HCl で 5 回洗浄し, さらに 10 cm<sup>3</sup> の飽和食塩水で 4 回洗浄する。有機相を無水硫酸ナトリウムで脱水後に, 石油エーテルを留去する。この操作で得られた M2EOPA は 92.6% の純度であり, D2EOPA は全く検出されなかった。不純物は精製に用いた石油エーテルである。この操作で高い純度の M2EOPA を得たので, M2EOPA の精製はここまでにとどめた。

#### 5. いくつかのモノエステルの性質

精製して得られた 3 種のモノエステルについて, それらの性質を調べた。金属抽出に関係する性質として, モノエステルの分配比, 酸解離定数および界面張力を取り上げて, これらの値を測定した。

精製したモノエステルをケロシンで希釈して, 1 kmol/m<sup>3</sup> の濃度とした。この有機相と pH 0.90 に調整したイオン強度 3 の水溶液とをそれぞれ 20 cm<sup>3</sup> ずつ 1 時間振盪接触させて, 平衡水相中に分配したモノエステルを測定した。イオン強度は Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で調整し, モノエステルの分析は, 高周波プラズマ発光分析法 (セイコー電子工業製 JY 38 P II 型) によりモノエステル中のリン濃度を測定して行った。モノエステルの分配比および水相側への分配量率は表 2 に示されている。表中には, 比較のために D2EHPA の測定結果も併記されている。明らかに, モノエステルは相当するジエステルよりもはるかに小さい分配比を持ち, 水溶液中に多量に溶解する。モノエステルの中ではその炭素鎖長が長くなるにつれて, 分配比が大きくなり, 水溶液中への溶解が減少する。

3 種のモノエステルはいずれもアルカリで滴定し得る酸強度を持っているので, 電位差滴定法で酸解離定数を決定した。いずれのモノエステルも滴定に十分な水に対する溶解度を持っていない

Table 2 Distribution ratio and dissolved percent of various reagents in aqueous phase at 298K.

Reagent	Distribution ratio	Dissolved percent
MBPA	5.2	16%
M2EHPA	49	2.0%
M2EOPA	5.7 × 10 <sup>2</sup>	1.8 × 10 <sup>-1</sup> %
D2EHPA	1.7 × 10 <sup>4</sup>	5.8 × 10 <sup>-3</sup> %

Table 3 Acid dissociation constant of various mono-esters at 298K.

Mono-ester	pKa*	pKa**
MBPA	3.6	2.1
M2EHPA	3.8	2.3
M2EOPA	3.9	2.3

\* Determined in 45wt% dioxane-water solution.

\*\* Estimated value in aqueous solution.

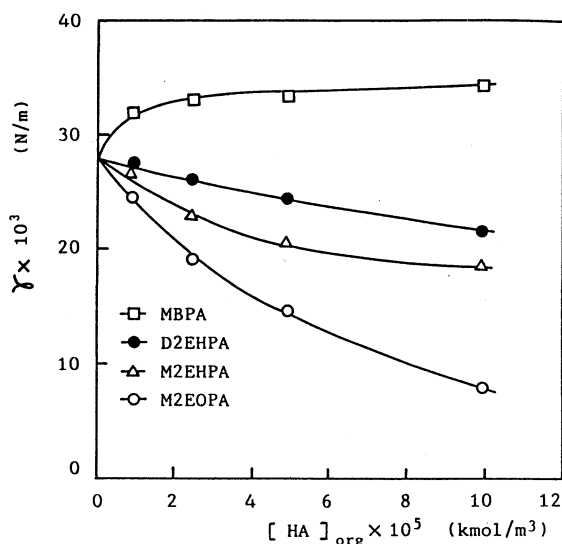


Fig. 4 Interfacial tension of various mono-esters and D2EHPA between kerosene and aqueous phase.

Table 4 Surface excess concentration of various reagents at 298K.

Reagent	Γ (mol/m <sup>2</sup> )	N/S*(1/m <sup>2</sup> )	θ**(%)
D2EHPA	5.75 × 10 <sup>-7</sup>	3.46 × 10 <sup>17</sup>	10.3
M2EHPA	1.46 × 10 <sup>-6</sup>	8.79 × 10 <sup>17</sup>	27.3
M2EOPA	2.85 × 10 <sup>-6</sup>	1.72 × 10 <sup>18</sup>	51.7

\* Number of molecules on unit interfacial area.

\*\* Interface coverage percent of molecules.

ので, ジオキサンと水の混合溶媒中で測定した。pHメータの更正是, ジオキサン-水の混合溶媒中での蟻酸の解離定数が既知であるので<sup>12)</sup>, 蟻酸と蟻酸ナトリウムで緩衝溶液を混合溶媒で作って行った。3 種のモノエステルの第 1 解離定数の測定結果を表 3 に表した。表中の水の中での解離定数値は, ジオキサン-水の混合溶媒の組成を変えて解離定数を測定し, ジオキサンの割合をゼロに外挿して求めたものである。3 種のモノエステルの解離定数は, 水中の値で 10<sup>-2.19</sup>~10<sup>-2.38</sup>であり, 酸としてかなり強い性質であることがわかる。多くの有機酸の解離定数と同様に, モノエステルの炭素鎖長が長くなると, その解離定数は小さくなる。ジオキサン-水の混合溶媒中での解離定数値は, 水中での値よりも pKa 値で 1.5~1.6 だけ違いを生じる。ジオキサンを加えると, 溶媒の誘電率が小さくなるので, イオン解離が生じにくくなって解離定数は小さくなるのが普通である。

モノエステルの界面活性の程度, すなわち界面張力を測定した。3 種のモノエステルを 1 × 10<sup>-5</sup>~1 × 10<sup>-4</sup> kmol/m<sup>3</sup> の濃度となるようにケロシンで希釈して, pH 0.9, イオン強度 3 の水溶液との間の界面張力を測定した。イオン強度の調整は Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で行った。界面張力はウイヘルミー法に基づく界面張力計 (協和界面科学工業 CBVP A-3 型) で測定した。測定の結果は図 4 に示されている。モノエステルは界面活性が強く, 油水界面に吸着されやすいことは, これまで言われてきた通りである。図 4 から, MBPA を除く 2 種のモノエステルと D2EHPA は界面活性を示し, 特にアルキル鎖長の長い M2EOPA は強い界面活性を示すことがわかる。MBPA が界面活性を示さないのは, アルキル鎖長が短くて疎水基と親水基のバランスが適当でないこと, 水に対するかなり高い溶解度を持っていることのためと思われる。

界面活性剤の濃度と界面張力と界面過剰量の間には, 次式で示

される Gibbs の吸着式が成り立つ。

$$\Gamma = -c/RT \cdot d\gamma/dc = -1/RT \cdot d\gamma/d \ln c$$

ここで、 $\Gamma$  は界面過剰量 (mol/cm<sup>2</sup>)、 $\gamma$  は界面張力 (dyne/cm)、 $c$  は界面活性剤の濃度 (mol/l)、 $R$  は気体定数 (erg/mol·K) である。図 4 の結果に Gibbs の吸着式を適用すると、表 4 に示すような界面過剰量が計算される。D2EHPA や M2EOPA の分子断面積をおよそ 30 Å<sup>2</sup> と仮定すると、D2EHPA の場合には界面過剰量から油水面積の 10.3% を D2EHPA 分子が被覆していると計算される。同じようにして、M2EHPA および M2EOPA については、これらの分子の油水面積被覆率はそれぞれ 27.3%、51.7% と推定できる。このような高い界面吸着性は、これらのリン酸アルキルを金属抽出に用いるときに、抽出の反応速度と深い関係を持つと考えられる。

## 6. 結 言

この研究では、リン酸ブチル、リン酸 2-エチルヘキシルおよびリン酸 2-エチルオクチルを、これらのジエステルとの混合物から分離精製する方法について検討を行った。さらに、得られた 3 種のモノエステルの水相と有機相間の分配比や解離定数や界面張力などの物性測定を行った。

モノエステルの精製回収には多くの手順を必要とするが、1 つの精製法を提案することができた。最終段階での溶媒の蒸留除去を十分に行うことにより、精製物中に不純物として残留する溶媒

の量を低減することは可能と思われる。モノエステルの分配比や解離定数や界面張力などのいままで明らかでなかった物性定数を整備することができた。

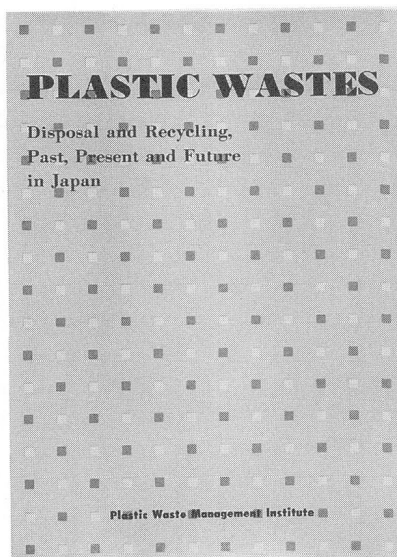
試料を提供していただいた大八化学工業(株)に感謝申し上げる。

## 参 考 文 献

- 1) 井上勝利・中塩文行: 化学工学 第44巻, 第5号, 301, (1980)
- 2) Hardy, C.J., Greenfield, B.F. and Scargill, D.: J. Chem. Soc., 174, (1969)
- 3) Kletenik, Yu.B. and Navrotskaya, V.A.: Russ. J. Inorg. Chem., 12, 1648, (1967)
- 4) Kletenik, Yu.B. and Navrotskaya, V.A.: Russ. J. Phys. Chem., 46, 355, (1972)
- 5) Peppard, D.F., Ferraro, J.R. and Mason, G.W.: J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 231, (1958)
- 6) Peppard, D.F. and Ferraro, J.R.: J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 275, (1959)
- 7) Partridge, J.A. and Jensen, R.C.: J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2587, (1969)
- 8) Asano, M., Okajima, Y. and Nishi, T.: Tech. Repts. Eng. Res. Inst. Kyoto Univ., 117, (1963)
- 9) Stewart, D.C. and Crandall, H.W.: J. Amer. Chem. Soc., 73, 1377, (1951)
- 10) Hardy, C.J. and Scargill, D.: J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 323, (1959)
- 11) Acharya, S. and Nayak, A.: Hydrometallurgy, 19, 309, (1988)
- 12) Conway, B.E.: Electrochemical Data, Elsevier, Amsterdam, 196, (1952)

## 新刊 紹介

### Plastic Wastes -Disposal and Recycling, Past, Present and Future in Japan



廃棄物の減量化及び資源化、適正な処理は現在世界的にも大きな課題になっている。廃棄物の中でもプラスチックについては、素材の多様性からリサイクル、資源化、処理の各方法について多くのアプローチがなされている。

本書は、廃プラスチックの処理、資源化の現状を中心に、わが国における廃棄物処理行政の特長、さきごろ施行、成立したリサイクル法及び改正廃棄物処理法の概要まで広くまとめている。

B5判 本文190ページ 英文

主な内容

- 1) 日本の廃棄物処理制度 (概要/廃棄物処理に関する法律、制度)
- 2) 日本におけるプラスチックの現状 (プラスチックの生産、消費、廃棄/廃プラスチック処理問題の発生と経過)
- 3) プラスチック処理促進協会 (事業概要と組織、会員/主要事業と概要)
- 4) 一般廃棄物 (一般廃棄物の処理と資源化/プラスチックを含む一般廃棄物の処理と資源化)
- 5) 産業廃棄物 (産業廃棄物の処理と資源化/産業系系プラスチックの処理と資源化/最終処分)
- 6) 廃棄物処理法の改正と再資源化法の成立 (経緯/廃棄物処理法改正案/廃棄物処理法改正のポイント/再生資源の利用の促進に関する法律/一般廃棄物及び産業廃棄物に関するガイドライン/廃棄物処理法と再生資源利用促進法の相関)

本書入手希望者は、英文資料と銘記の上ハガキかファクスで下記へ申込み下さい (無料)。

〒105 東京都港区虎の門4-1-13 葺手ビル  
(社) プラスチック処理促進協会 調査広報部  
TEL 03 (3437) 2251  
FAX 03 (3437) 5270