

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-184503

(P2012-184503A)

(43) 公開日 平成24年9月27日(2012.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 3/26 (2006.01)	C 2 2 B 3/00 J	4 D 0 5 6
C 2 2 B 59/00 (2006.01)	C 2 2 B 59/00	4 H 0 5 0
B 0 1 D 11/04 (2006.01)	B 0 1 D 11/04 B	4 K 0 0 1
C 0 7 F 9/40 (2006.01)	C 0 7 F 9/40 A	
	C 0 7 F 9/40 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)		

(21) 出願番号	特願2012-29500 (P2012-29500)	(71) 出願人	399030060
(22) 出願日	平成24年2月14日 (2012.2.14)		学校法人 関西大学
(31) 優先権主張番号	特願2011-29719 (P2011-29719)		大阪府吹田市山手町3丁目3番35号
(32) 優先日	平成23年2月15日 (2011.2.15)	(71) 出願人	000003986
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		日産化学工業株式会社
			東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
		(74) 代理人	100068618
			弁理士 萼 経夫
		(74) 代理人	100104145
			弁理士 宮崎 嘉夫
		(74) 代理人	100104385
			弁理士 加藤 勉
		(74) 代理人	100163360
			弁理士 伴 知篤

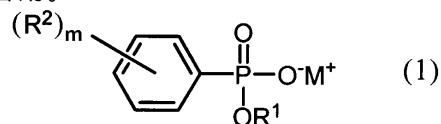
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェニルホスホン酸エステルからなる金属抽出剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】金属、特に希土類金属を抽出又は選択分離するための溶媒抽出において、金属の分離係数が高く、水への溶解度が少ない金属抽出剤を提供する。

【解決手段】下記一般式(1)で表されるフェニルホスホン酸エステルからなる、金属抽出剤。



(式中、 R^1 は分岐炭素原子数が4～6個であり且つ全炭素原子数が16～20の炭化水素基を表し、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子及び炭素原子数1～3の炭化水素基からなる群から選ばれる置換基を表し、 m は1～3の数を表し、ただし m が2～3の場合には R^2 はそれぞれ同じでも異なっても良く、 M は水素原子又はアルカリ金属原子を表す。)

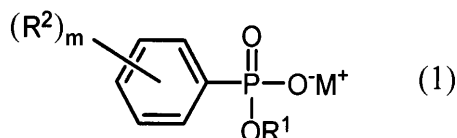
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で表されるフェニルホスホン酸エステルからなる、金属抽出剤。

【化 1】



10

(式中、 R^1 は分岐炭素原子数が 4 ~ 6 個であり且つ全炭素原子数が 16 ~ 20 の炭化水素基を表し、 R^2 はハロゲン原子及び炭素原子数 1 ~ 3 の炭化水素基からなる群から選ばれる置換基を表し、 m は 0 ~ 2 の数を表し、ただし m が 2 の場合には R^2 は同じでも異なっているとしても良く、 M は水素原子又はアルカリ金属原子を表す。)

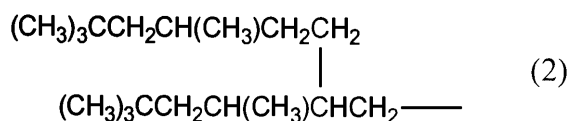
【請求項 2】

前記 m が 0 である、請求項 1 に記載の金属抽出剤。

【請求項 3】

前記 R^1 が下記式 (2) で表される基であることを特徴とする、請求項 1 に記載の金属抽出剤。

【化 2】



20

【請求項 4】

前記 m が 0 である、請求項 3 に記載の金属抽出剤。

【請求項 5】

前記金属抽出剤が、希土類金属用の金属抽出剤である、請求項 1 乃至請求項 4 のうち何れか一項に記載の金属抽出剤。

【請求項 6】

前記希土類金属が、イットリウム (Y)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、ユウロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy) 及びホルミウム (Ho) からなる群から選択される、請求項 5 に記載の金属抽出剤。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属抽出剤に関するものであり、より詳しくは、金属を抽出又は選択分離するための溶媒抽出剤として有用なフェニルホスホン酸エステルからなる金属抽出剤に関する。

【背景技術】

【0002】

40

金属の溶媒抽出法は、水相と有機相のように互いに混じりあわない 2 液相間での金属の分配を利用した分離・濃縮技術である。溶媒抽出法による金属の抽出・分離法は、イオン交換による方法と比べて高濃度の金属の抽出が可能で、操業が簡便であるという特徴があり、金属の鉱石からの製錬や、種々の廃液等からの金属の回収・再使用のために用いられている。

溶媒抽出法による金属の抽出・分離法において、電荷を有し水和されている水相中の金属イオンを有機相に抽出させるための金属抽出剤の一種としてリン系の化合物が知られており、例えばジアルキルリン酸エステルであるジ - 2 - エチルヘキシルリン酸 (D 2 E H P A)、ジアルキルホスホン酸エステルである P C - 8 8 A (商品名、大八化学工業 (株) 製、2 - エチルヘキシル - 2 - エチルヘキシルホスホン酸)、ジアルキルホスフィン酸

50

エステルである Cy an e x [登 録 商 標] 2 7 2 (商 品 名、サイテック社製、ビス (2 , 4 , 4 - トリメチルペンチル) ホスフィン酸) 等が工業的に用いられている。

これらリン系の化合物からなる金属抽出剤は、物理的、化学的性質が互いに似通っていることから相互分離が困難とされる希土類金属と呼ばれる元素群の抽出にも使用され得る。

【 0 0 0 3 】

上記以外のリン系の化合物からなる抽出剤として、アルキルホスホン酸モノエステルを金属抽出剤として用いる金属の溶媒抽出が知られている (非特許文献 1)。また、オクタデシル基等のアルキル基を有するフェニルホスホン酸エステルを用いた、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛向けの金属抽出剤が知られている (特許文献 1)。

10

【 発 明 の 概 要 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

【 0 0 0 4 】

工業的な金属の溶媒抽出において、金属の水相から有機相への抽出工程や、有機相から水相への金属の逆抽出工程は、金属抽出剤を含む有機相を再使用することにより、繰り返し実施されている。従って金属抽出剤の水への溶解度が大きい場合、繰り返し使用時における金属抽出剤の損失が大きくなる。またこうした金属抽出剤を用いた抽出・分離工程における金属間の分離係数が小さい場合は、多段抽出操作を行うことにより高純度の金属が得られるが、抽出回数を減らすため、分離係数の大きい金属抽出剤の開発が望まれている。

20

上述の D 2 E H P A や P C - 8 8 A 等の金属抽出剤は、希土類金属に対する抽出能、選択的分離能を有しているものの、抽出剤自身の水への溶解が少なくないなどの問題点がある。

【 0 0 0 5 】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、金属、特に希土類金属を抽出又は選択分離するための溶媒抽出において、金属の分離係数が高く、水への溶解度が少ない金属抽出剤を提供することを目的とする。

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

【 0 0 0 6 】

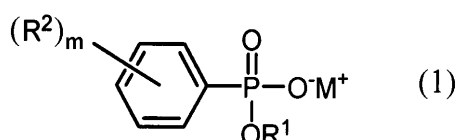
本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、分岐炭素原子を含む長鎖炭化水素基を有するフェニルホスホン酸エステル系化合物が優れた金属抽出剤となることを見出し、本発明を完成した。

30

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、第 1 観点として、下記一般式 (1) で表されるフェニルホスホン酸エステルからなる、金属抽出剤に関する。

【 化 1 】



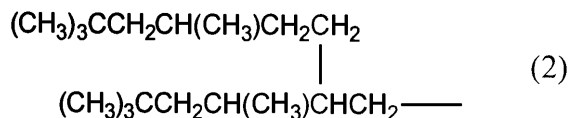
40

(式中、 R^1 は分岐炭素原子数が 4 ~ 6 個であり且つ全炭素原子数が 1 6 ~ 2 0 の炭化水素基を表し、 R^2 はハロゲン原子及び炭素原子数 1 ~ 3 の炭化水素基からなる群から選ばれる置換基を表し、 m は 0 ~ 2 の数を表し、ただし m が 2 の場合には R^2 は同じでも異なっても良く、 M は水素原子又はアルカリ金属原子を表す。)

第 2 観点として、前記 m が 0 である、第 1 観点到記載の金属抽出剤に関する。

第 3 観点として、前記 R^1 が下記式 (2) で表される基であることを特徴とする、第 1 観点到記載の金属抽出剤に関する。

【化 2】



第 4 観点として、前記 m が 0 である、第 3 観点に記載の金属抽出剤に関する。

第 5 観点として、前記金属抽出剤が、希土類金属用の金属抽出剤である、第 1 観点乃至第 4 観点のうち何れか一項に記載の金属抽出剤に関する。

第 6 観点として、前記希土類金属が、イットリウム (Y)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、ユウロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy) 及びホルミウム (Ho) からなる群から選択される、第 5 観点に記載の金属抽出剤に関する。

10

【発明の効果】

【0008】

本発明の金属抽出剤は、金属の分離係数が高く、金属の抽出能及び選択的分離能に優れた抽出剤である。

特に本発明の金属抽出剤は、互いに物理的・化学的性質が似通っていることから相互分離が困難とされる希土類金属に対しても、高い抽出能及び選択的分離能を発現することができる。

20

また本発明の金属抽出剤は、従来市販の金属抽出剤と比べて水溶性が低く、繰り返し使用が可能であり、工業的に非常に有利な金属抽出剤である。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】図 1 は、実施例 1 で得られた本発明の金属抽出剤 (PMF 18) による希土類金属の抽出特性を示す図である。

【図 2】図 2 は、従来品の金属抽出剤 (PC - 88A) による希土類金属の抽出特性を示す図である。

【図 3】図 3 は、実施例 1 で得られた本発明の金属抽出剤 (PMF 18) による金属 (マンガン、銅、コバルト、ニッケル) の抽出特性を示す図である。

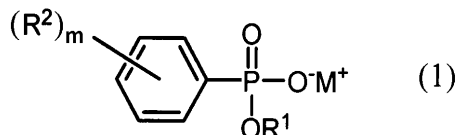
30

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の希土類金属用金属抽出剤は、下記式 (1) で表されるフェニルホスホン酸エステルより構成される。

【化 3】



上記式中、 R^1 は分岐炭素原子数が 4 ~ 6 個であり且つ全炭素原子数が 16 ~ 20 の炭化水素基を表す。

40

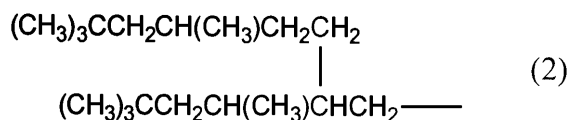
R^2 はハロゲン原子及び炭素原子数 1 ~ 3 の炭化水素基からなる群から選ばれる置換基を表す。ここで、m は 0 ~ 2 の数を表し、m が 2 を表す場合には R^2 は同じでも異なってもよい。なお m は 0 であることが好ましい。

また M は水素原子又はアルカリ金属原子を表す。

【0011】

前記 R^1 としては、下記式 (2) で表される基であることが望ましい。

【化 4】



【 0 0 1 2 】

前記 R^2 におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

R^2 における炭素原子数 1 ~ 3 の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基等が挙げられる。

10

【 0 0 1 3 】

また、前記 M におけるアルカリ金属原子としては、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K) 等が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

本発明の金属抽出剤は、上記式 (1) で表されるフェニルホスホン酸エステルを非水溶性有機溶媒等の有機溶媒に溶解した溶液の形態としてもよい。すなわち、有機溶媒をさらに含む溶液形態にある金属抽出剤もまた、本発明の対象である。

この場合、使用可能な有機溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、アミルベンゼン、ジアミルベンゼン、アミルトルエン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、*o*-クロロトルエン、*p*-クロロトルエン等の芳香族系炭化水素化合物類；ケロシン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、*n*-ヘプタン、イソヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、*n*-デカン、*n*-ドデカン、シクロヘキサン、クロロホルム、テトラクロロメタン、クロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、2-クロロプロパン、1, 2-ジクロロプロパン、1, 2, 3-トリクロロプロパン、1-クロロヘキサン、石油エーテル、石油ベンジン、リグロイン、*n*-パラフィン等の脂肪族系炭化水素化合物類；アイソパー（エクソン モービル コーポレーション社登録商標）、ソルベッソ（エクソン モービル コーポレーション社登録商標）等の工業用希釈剤などが一例として挙げられる。また、これらの有機溶媒は 1 種類または 2 種類以上を混合して使用してもよい。

20

30

溶液形態における金属抽出剤において、フェニルホスホン酸エステルの濃度は、通常、0.05 mol/L ~ 1.5 mol/L が好ましい。

また、有機相と水相との界面に第 3 相が生成したり、エマルジョンが生成したりすることを抑制するために、調節剤を添加してもよい。調節剤としては、ノニルフェノール、1-デカノール、イソデカノール、2-エチルヘキサノール、リン酸トリブチル (TBP) などが一例として挙げられる。調節剤の添加量は、通常、有機相の全量に対して 3 質量% ~ 8 質量% が好ましい。

【 0 0 1 5 】

< 金属抽出剤の製造方法 >

40

上記式 (1) で表されるフェニルホスホン酸エステルは、例えばフェニルホスホン酸のジハロゲン化物と、基 R^1 を有するアルコールとを、塩基の存在下で脱ハロゲン化することにより得られる。

上記ジハロゲン化物としては、ジフロリド、ジクロリド、ジブロミド等が挙げられるが、実用的な入手の容易性や経済性から、フェニルホスホン酸のジクロリド化合物を用いることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

脱ハロゲン化に際し、脱ハロゲン化水素化剤として塩基を存在させることが好ましく、例えば、トリメチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリエチルアミン及びトリプロピルアミン等の鎖状アルキルアミン化合物；ピリジン、5-エチル-2-メチルピリジ

50

ン、アニリン及びN - メチルアニリン等の芳香族アミン化合物；1，5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノ - 5 - ネン (D B N)、1，4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン (D B O) 及び1，8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデセ - 7 - エン (D B U) 等の環状アルキルアミン化合物；炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム及び炭酸水素カリウム等の金属炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

また、上記脱ハロゲン化反応では溶媒を使用するのが好ましい。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；1，2 - ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグライム) 等の脂肪族鎖状エーテル類；1，4 - ジオキサン、12 - クラウン - 4 - エーテル、15 - クラウン - 5 - エーテル、18 - クラウン - 6 - エーテル、ジベンゾ - 18 - クラウン - 6 - エーテル等の脂肪族環状エーテル類；アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等の脂肪族ケトン化合物；酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル及びプロピオン酸エチル等の脂肪族エステル化合物；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル及びバレロニトリル等の脂肪族ニトリル化合物；N，N - ジメチルホルムアミド (D M F)、N，N - ジメチルアセトアミド (D M A c)、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 及び1，3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン (D M I) 等の脂肪族アミド化合物；ニトロメタン、ニトロエタン及びニトロプロパン等の脂肪族ニトロ化合物；ジメチルスルホキシド (D M S O) 及びスルホラン等の脂肪族スルホン化合物；ヘプタン及びケロシン等の脂肪族炭化水素類；アイソパー (エクソン モービル コーポレーション社登録商標)、ソルベッソ (エクソン モービル コーポレーション社登録商標) 等の工業用希釈剤などが一例として挙げられる。

上記ハロゲン化反応に際し、反応温度は - 5 0 ~ 1 5 0 の範囲にて、反応時間は通常 1 ~ 3 0 時間から適宜選択できる。

得られた生成物を適宜洗浄・精製を行い、回収する。

【 0 0 1 8 】

< 金属抽出剤の適用金属 >

本発明の金属抽出剤が適用可能な金属種としては、マンガン (M n)、銅 (C u)、コバルト (C o)、ニッケル (N i) などの金属や、希土類金属が挙げられる。

特に本発明の金属抽出剤は、スカンジウム (S c)、イットリウム (Y)、及びランタノイドであるランタン (L a)、セリウム (C e)、プラセオジウム (P r)、ネオジウム (N d)、プロメチウム (P m)、サマリウム (S m)、ユウロピウム (E u)、ガドリニウム (G d)、テルビウム (T b)、ジスプロシウム (D y)、ホルミウム (H o)、エルビウム (E r)、ツリウム (T m)、イッテルビウム (Y b)、ルテチウム (L u) の全 1 7 元素からなる希土類金属用の抽出剤として有用である。

上記希土類金属の中でも、本発明の金属抽出剤は、特にランタン (L a) - セリウム (C e) 混合物、C e - プラセオジウム (P r) 混合物、P r - ネオジウム (N d) 混合物、ガドリニウム (G d) - テルビウム (T b) 混合物の選択的分離能に優れるものである。

【 0 0 1 9 】

< 金属抽出剤の適用方法 >

本発明の金属抽出剤を用いた金属の溶媒抽出操作は、任意の液液接触装置を用いて、水相と金属抽出剤を含む有機相とを適当な温度で一定時間、公知の手順で液液接触させ、次いで静置分離または遠心分離によって抽出剤相と水溶液相とに分離することにより行うことができる。また、有機相に抽出された金属イオンは、公知の逆抽出工程により回収することができる。液液接触装置としては、例えば多段式の液液接触装置、より具体的には向流のミキサ - セトラーが挙げられ、連続法、回分法のいずれであってもよい。

また、処理温度は、抽出操作前の原料水溶液および抽出剤の温度を保持するように設定することが好ましいが、有機溶媒の引火点、相分離速度、抽出剤相の安定性などの点から、通常、2 0 ~ 7 0 に保つのが好ましい。

【 実施例 】

【 0 0 2 0 】

以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 2 1 】

[実施例 1 金属抽出剤：PMF 18 及び PPA - (FO - 180)₂ の合成]

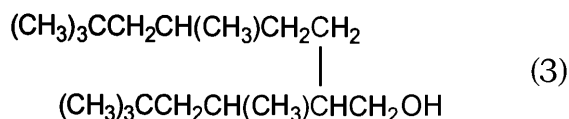
2 L 反応フラスコにイソステアリルアルコール（日産化学工業（株）製、製品名：ファインオキシコール、グレード：FO - 180、2 - (4, 4 - ジメチルペンタン - 2 - イル) - 5, 7, 7 - トリメチルオクタン - 1 - オール、下記式 (3) で表される化合物参照）を 200.09 g (740 mmol)、5 - エチル - 2 - メチルピリジンを 94.45 g (779 mmol) 仕込み、トルエン 350 mL を添加して内容物を溶解し、攪拌して 0 に冷却した。この反応溶液に、フェニルホスホニックジクロリド（日産化学工業（株）製）144.41 g (741 mmol) をトルエン 25 mL に溶解させた溶液を、氷水で 0 に冷却しながら 90 分かけて滴下した。その後、常温に戻しながら反応溶液を 14 時間間攪拌した。

その後、反応溶液を分液ロートに移し、水 400 mL を加え、有機相を 2 回洗浄した。残った有機相を 2 L 反応フラスコに戻し、水酸化ナトリウム水溶液 (6 N) 164 g を添加し、12 時間攪拌した。その後、ヘキサン 400 g、アセトニトリル 200 g、イオン交換水 400 g を投入して攪拌して静置し、水相を分取した。残った有機相に、ヘキサン 800 g、イオン交換水 500 g を投入して攪拌して静置し、水相を分取した。この 2 つの水相を混合し、ヘキサン 200 g を投入して攪拌して静置し、水相を分取した。残った有機相に水酸化ナトリウム水溶液 (6 N) 12 g、アセトニトリル 200 g、イオン交換水 600 g を投入して攪拌して静置し、水相を分取して、2 つの水相を混合した。水相にヘキサン 200 g、アセトニトリル 150 g を加えて攪拌し、静置して水相を分取するという操作を 5 回繰り返して、水相 A を得た。

上記で分液した際の有機相を合わせて減圧濃縮し、ジエステル化合物である PPA - (FO - 180)₂ (黄色オイル) 72.23 g (14.7%、2 - (4, 4 - ジメチルペンタン - 2 - イル) - 5, 7, 7 - トリメチルオクタン - 1 - オール基準) を得た。

また、水相 A にトルエン 650 g と塩酸水溶液 (6 N) 248 g を加え、攪拌して中和し、有機相を分取した。ここにイオン交換水 200 g を加えて攪拌、静置、分液することで有機層を洗浄するという操作を 10 回繰り返し、最終的に得られた有機相を減圧濃縮して、PMF 18 (淡黄色オイル) 214.24 g を得た (収率 70.6%)。

【 化 5 】



【 0 0 2 2 】

反応生成物の PMF 18、約 10 mg を石英皿上に精秤し、ホットプレート上で段階的に加熱 (350、約 5 分間 → 450、約 5 分間 → 540、約 10 分間) した後、放冷した。その後、電気炉にて 550 で約 60 分間熱処理した後、放冷した。ここに硝酸 (関東化学製、EL グレード) を 1 mL と純水を適量加え、ホットプレート上にて 200 で加熱することで PMF 18 を溶解し、ポリプロピレン (PP) 容器を用いて純水により合計量 10 g に希釈した。

この溶液の Na 含有量について、ICP - OES 装置 (セイコーインスツル (株) 製、Vista - PRO) により分析し、あらかじめナトリウムイオン標準液 (和光純薬工業 (株) 製、(Na イオン: 1,000 mg/L)) を希釈して調製した溶液で作成した検量線を用いて算出した。数回の定量分析の平均値として得られた反応生成物の PMF 18 の Na 含有量は 14 ppm であった。同様に、Al、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Ni、Pb、Ti、V、Zn を定量したところ、いずれも 10 ppm 以下であった。

【 0 0 2 3 】

次に、反応生成物のPMF 18、約10mgを試料ポート上に精秤し、燃焼管（三菱化学（株）製、自動試料燃焼装置：AQF - 100）中で加熱（900）し、発生したガスを吸収液5mL（内部標準として臭化物イオン0.5ppm添加）に吸収させた。この溶液の塩化物イオン含有量について、イオンクロマト装置（ダイオネクス社製、ICS - 1500）により分析し、あらかじめ塩化物イオン標準液を希釈して調製した溶液で作成した検量線を用いて算出した。数回の定量分析の平均値として得られた反応生成物のPMF 18の塩化物イオン含有量は15ppm以下であった。

【 0 0 2 4 】

得られたPMF 18の ^1H -NMR測定結果を以下に示す。

10

[PMF 1 8]

・ ^1H -NMR (300MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 8.76 (1H, s), 7.80 (2H, dd, $J = 6.6\text{Hz}$, $J = 6.6\text{Hz}$), 7.55 - 7.39 (3H, m), 4.00 - 3.83 (2H, m), 1.81 - 1.62 (1H, m), 1.55 - 1.30 (2H, m), 1.28 - 0.91 (8H, m), 0.87 - 0.78 (24H, m)

【 0 0 2 5 】

得られたPPA - (FO - 180) $_2$ の ^1H -NMR測定結果及び質量分析結果を以下に示す。

20

[PPA - (FO - 180) $_2$]

・ ^1H -NMR (300MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 7.84 - 7.77 (2H, m), 7.57 - 7.42 (3H, m), 4.06 - 3.82 (4H, m), 1.86 - 1.65 (2H, m), 1.55 - 1.33 (4H, m), 1.32 - 0.95 (16H, m), 0.90 - 0.82 (48H, m)

・MS (CI) m/z : 662.55

【 0 0 2 6 】

[実施例 2 : 水への溶解度]

実施例1で得られたPMF 18と、比較としてPC - 88A（大八化学工業（株）製）について、濃度が0.5mol/dm 3 となるようにケロシン（和光純薬工業（株）製）を用いてそれぞれ希釈し、溶液形態の金属抽出剤を調製した。

30

金属抽出剤（有機相）と表1に示す所定濃度の硫酸（水相）をそれぞれ15cm 3 ずつ栓付遠心分離管にいれて接触させ、縦型振盪機で15分間振盪して、遠心分離を行った。水相中の有機炭素濃度を全有機体炭素計（（株）島津製作所製、TOC - VCSN）により測定した。

得られた結果を表1に示す。

【 0 0 2 7 】

【表 1】

抽出剤	硫酸濃度 (mol/dm ³)	水相中 有機炭素濃度 (mg/dm ³)	溶解率 ^(注1) (%)
PMF18	0	32.24	0.168
PMF18	1	0	0
PMF18	5	0	0
PC-88A	0	340.1	1.77
PC-88A	1	311.7	1.62
PC-88A	5	240.0	1.25

10

(注1)

$$\text{溶解率}(\%) = \frac{\text{水相中 有機炭素濃度}(\text{mol/dm}^3) / \text{抽出剤1分子中炭素数}}{\text{有機相中 初期抽出剤濃度}(\text{mol/dm}^3)} \times 100$$

【0028】

表 1 に示すとおり、実施例 1 で得られた PMF 18 を用いた金属抽出剤は、何れの硫酸濃度においても水相への溶解率が極めて低く、PC-88A と比較するとその溶解率は 10 分の 1 以下であった。

20

【0029】

[実施例 3 : 希土類金属の分離係数の測定]

< 抽出試験方法 >

PC-88A (大八化学工業(株)製)または PMF 18 をケロシン(和光純薬工業(株)製)で希釈し、0.1 mol/L となるように調製し、金属抽出剤(有機相)とした。

供試水相として、希土類酸化物を硫酸に溶解させたものを用いた。水相の初期の希土類金属イオン濃度は $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ であった。

30

抽出操作は、10 mL の供試水相と 10 mL の有機相とを栓付遠心分離管に採取し、縦型振盪機を用いて 15 分間、300 rpm の振盪速度で振盪して行った。その後、遠心分離器を用いて 10 分間 1,500 rpm で両相を分離した。水溶液中に残存している金属イオン濃度は、ICP 発光分析装置を用いて測定した。平衡時の有機相中の金属濃度は、初期水相金属イオン濃度と平衡水相金属イオン濃度の差として物質収支により求めた。

平衡時の有機相中の金属濃度を C_{MO} 、平衡時の水相中の金属濃度を C_{MA} とし、各金属の分配比 D ($D = C_{MO} / C_{MA}$) を用いて、各金属間の分離係数 β ($\beta = D_A / D_B$; D_A 金属 A の分配比、 D_B 金属 B の分配比; 分子及び分母は $\beta = 1$ 以上となるように決定) を求めた。得られた結果を表 2 に示す。

また、図 1 に実施例 1 で得られた PMF 18 を用いた金属抽出剤による各希土類金属の抽出曲線を、図 2 に PC-88A を用いた金属抽出剤による各希土類金属の抽出曲線を示す。

40

【0030】

【表 2】

希土類金属	PMF18	PC-88A
	分離係数 β	分離係数 β
Y-Ho	1.31	2.39
Ho-Dy	2.00	1.94
Dy-Tb	3.90	3.16
Tb-Gd	7.57	1.78
Gd-Eu	1.74	2.00
Eu-Sm	2.51	2.42
Sm-Nd	1.32	3.41
Nd-Pr	3.63	1.26
Pr-Ce	10.0	1.85
Ce-La	11.1	4.82

10

20

【0031】

表 2 に示すように、実施例 1 で得られた PMF 18 を用いた金属抽出剤は、特にランタン (La) - セリウム (Ce) 混合物、Ce - プラセオジム (Pr) 混合物、Pr - ネオジム (Nd) 混合物、ガドリニウム (Gd) - テルビウム (Tb) 混合物の分離において、PC - 88 A よりも優れた分離能を有するとする結果が得られた。

【0032】

[実施例 4 : 金属の分離係数の測定]

実施例 3 と同様の抽出試験方法を用いて、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) に関する分離係数を求めた。得られた結果を表 3 に示す。

30

また図 3 に、実施例 1 で得られた PMF 18 を用いた金属抽出剤による金属 (マンガン、銅、コバルト、ニッケル) の抽出曲線を示す。

【0033】

【表 3】

金属	PMF18
	分離係数 β
Mn-Cu	2.39
Cu-Co	9.66
Co-Ni	11.9

40

【0034】

[実施例 5 : Pr - Nd の分離係数の測定]

< 抽出試験方法 >

水相の希土類金属イオン濃度が $5 \times 10^{-3} \text{ mol / dm}^3$ となるように、 Pr_6O_{11} 及び Nd_2O_3 を 1 mol / dm^3 の塩酸水溶液に溶解し、それぞれの単味溶液を供試水相として用いて実験を行った。下記表 4 に示す抽出剤をケロシンを用いて 0.1 mol / dm^3 に希釈したものを金属抽出剤 (有機相) とした。供試水相は水酸化ナトリウム水溶液及び

50

塩酸水溶液により種々の pH に調整した。供試水相の pH は pH メーター（堀場製作所（株）F - 54）により測定した。供試水相と有機相を遠心分離管に 15 cm³ ずつ採取し、縦型振盪機を用いて 20 分間、300 rpm の振盪速度で振盪した。次いで、遠心分離機を用いて 15 分間、1500 rpm で両相を分離した後、水相を採取し水相中の金属イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光光度計（ICPS - 7000 ver. 2、（株）島津製作所、以下 ICP）により測定した。この測定値より Pr - Nd に関する分離係数 β を求めた。得られた結果を表 4 に示す。

【0035】

【表 4】

抽出剤	Pr - Nd 分離係数 β
PMF 18	2.40
フェニルホスホン酸－モノ－2－ヘキシルドデシルエステル 及びフェニルホスホン酸－モノ－2－オクチルデシルエステルの混合物	1.41
フェニルホスホン酸－モノ－n－トリデシルエステル	1.26
フェニルホスホン酸－モノ－2－エチルヘキシルエステル	2.00
PC - 88A	1.58

10

20

【0036】

表 4 に示すように、実施例 1 で得られた PMF 18 を用いた金属抽出剤は、プラセオジウム（Pr）- ネオジウム（Nd）の分離において、炭化水素基の全炭素原子数が 18 であるものの分岐炭素原子数が 1 個のフェニルホスホン酸エステル類、炭化水素基の全炭素原子数が 8 または 13 のフェニルホスホン酸エステル類、PC - 88A よりも優れた分離能を有するとする結果が得られた。

30

【0037】

【実施例 6：Co - Ni の分離係数の測定】

実施例 5 と同様の抽出試験方法を用いて、コバルト（Co）- ニッケル（Ni）に関する分離係数 β を求めた。得られた結果を表 5 に示す。

【0038】

【表 5】

抽出剤	Co - Ni 分離係数 β
PMF18	35.5
フェニルホスホン酸－モノ－2－ヘキシルドデシルエステル 及びフェニルホスホン酸－モノ－2－オクチルデシルエステルの混合物	28.3
フェニルホスホン酸－モノ－2－エチルヘキシルエステル	17.8

40

【0039】

表 5 に示すように、実施例 1 で得られた PMF 18 を用いた金属抽出剤は、Co - Ni の分離において、炭化水素基の全炭素原子数が 18 であるものの分岐炭素原子数が 1 個の

50

フェニルホスホン酸エステル類、炭化水素基の全炭素原子数が 8 のフェニルホスホン酸エステル類よりも優れた分離能を有するとする結果が得られた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0040】

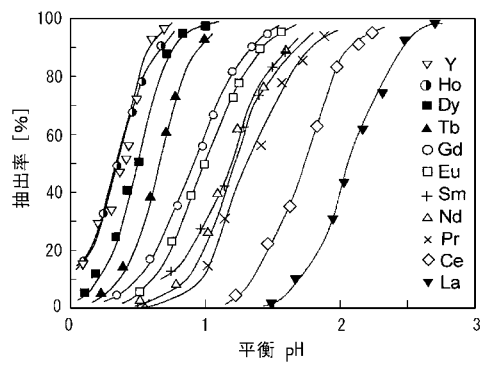
【特許文献 1】米国特許第 6,696,589 号明細書

【非特許文献】

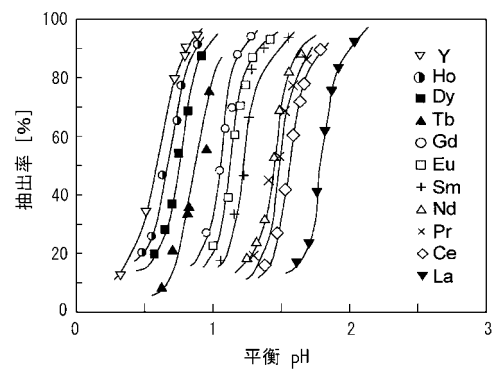
【0041】

【非特許文献 1】Solvent Extraction and Ion Exchange (1990), 8(6), 759-81

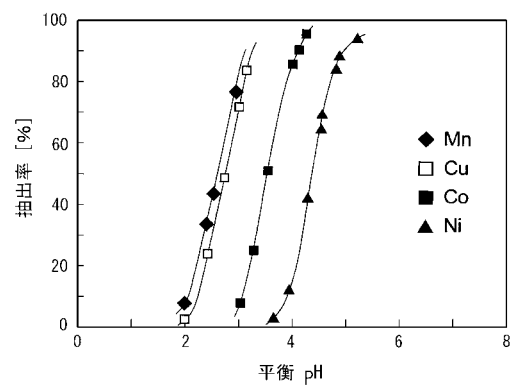
【図 1】



【図 2】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 芝田 隼次
大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 学校法人関西大学環境都市工学部内
- (72)発明者 村山 憲弘
大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 学校法人関西大学環境都市工学部内
- (72)発明者 垣内 暢之
千葉県船橋市坪井西二丁目10番1号 日産化学工業株式会社物質科学研究所内
- (72)発明者 濱田 敏正
東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 日産化学工業株式会社内
- Fターム(参考) 4D056 AB03 AB08 AC15
4H050 AA03 AB80
4K001 AA39 AA40 BA02 BA05 BA21 DB03 DB26 DB30