(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3623987号
(P3623987)
(45)発行日　平成17年2月23日(2005.2.23)　(24)登録日　平成16年12月3日(2004.12.3)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C07F　9/50　C07F　9/50

請求項の数 1　(全 5 頁)

(21)出願番号　特願平6-187454
(22)出願日　平成6年8月9日(1994.8.9)
(65)公開番号　特開平7-70157
(43)公開日　平成7年3月14日(1995.3.14)
審査請求日　平成13年4月19日(2001.4.19)
(31)優先権主張番号　P4326953.2
(32)優先日　平成5年8月11日(1993.8.11)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　595123069
ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国　デー－６７０５６　ルートビヒシャフェン（番地なし）
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人　230100044
弁護士　ラインハルト・アインゼル
(72)発明者　ペーター　レヒトケン
ドイツ連邦共和国　フランケンタール　ルートヴィヒスハーフェナー　シュトラーセ　６ベー

最終頁に続く

(54)【発明の名称】トリフェニルホスフィンの分離法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
脱錯化、加水分解、水を用いての抽出、および引続く、ＴＰＰ含有クロロベンゼン相およびＡｌとＣｌとの化合物を含有するＴＰＰ不含水相への、ＴＰＰ含有クロロベンゼン相およびＡｌ化合物とＣｌとの化合物を含有する水相から形成されている液体／液体分散液の分離によって、トリフェニルホスフィン（ＴＰＰ）を、クロロベンゼン中に溶解したトリフェニルホスフィン／塩化アルミニウム錯体から分離するための方法において、
－　クロロベンゼン溶液１ｋｇ当たり水０．６～０．９５ｋｇの割合で、第一の混合装置中で、加水分解の結果として生じる温度が６０～９０℃の範囲内であり、この場合、分散が５～３０分間の滞留時間および２～１０ｋＷ／ｍ^3 のエネルギー密度で実施されるような方法で、水をクロロベンゼン相中に分散させ、
－　第二の混合装置中で、５～６０分間の滞留時間および０．０５～０．５ｋＷ／ｍ^3 のエネルギー密度で、後分散を実施し、かつ
－　より重いＴＰＰ含有クロロベンゼン相を、より軽いＴＰＰ不含でＡｌとＣｌとの化合物を含有する水相から相分離器中で分離する
ことを特徴とする、トリフェニルホスフィンの分離法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、脱錯化（ｄｅｃｏｍｐｌｅｘａｔｉｏｎ）、加水分解、水を用いての抽出、お

よび引続く、ＴＰＰ含有クロロベンゼン相およびＡｌとＣｌとの化合物を含有するＴＰＰ不含水相への、ＴＰＰ含有クロロベンゼン相およびＡｌとＣｌとの化合物を含有する水相から形成されている液体／液体分散液の分離によって、トリフェニルホスフィン（ＴＰＰ）を、クロロベンゼン中に溶解したトリフェニルホスフィン／塩化アルミニウム錯体から分離するための方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

トリフェニルホスフィン（ＴＰＰ）は、トリフェニルホスフィン酸化物（ＴＰＰＯ）から、ハロゲン化、ＴＰＰ・２／３ＡｌＣｌ$_3$を生じるためのアルミニウムを用いてのクロロベンゼン中での還元、その後の脱錯化および以下の方程式による加水分解によって得られ、この場合、溶解したＡｌとＣｌとの化合物は、ＴＰＰ含有クロロベンゼン相から、水と一緒に抽出される：

【０００３】

【化１】

$$TPP \bullet 2/3\ AlCl_3 \xrightarrow{H_2O} TPP + 2/3\ Al(OH)Cl_2 + 2/3\ HCl \quad (\Delta H_R = -174\ KJ/モル)$$

【０００４】

この抽出に続いて、ＴＰＰ含有クロロベンゼン相と、ＡｌとＣｌとの化合物を含有する水相とからなる生じる液体／液体分散液は、ＴＰＰ含有クロロベンゼン相と、ＴＰＰ不含でＡｌとＣｌとの化合物を含有する水相とに分離される。

【０００５】

このことは、現在では公知の抽出装置、例えば、混合沈降槽（ｍｉｘｅｒ　ｓｅｔｔｌｅｒ）および抽出カラムを用いて実施される。前記装置の運転の方法とは関係なく、２つの相への完全な分離は不可能である。クロロベンゼン相および水相の双方はそれぞれ、微細な分散液の形で別の相の残分を含有している。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、生じる液体／液体分散液を、互いに異質の相を含有しないＴＰＰ含有クロロベンゼン相と水相とに分離する方法を開発することである。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

前記課題は、以下の特徴を有する方法によって達成されることが見出された：－　クロロベンゼン溶液１ｋｇ当たり水０．６～０．９５ｋｇの割合で、第一の混合装置中で、加水分解の結果として生じる温度が６０～９０℃の範囲内であり、この場合、分散が５～３０分間の滞留時間および２～１０ｋＷ／ｍ^{3}のエネルギー密度（ｅｎｅｒｇｙ　ｄｅｎｓｉｔｙ）で実施されるような方法で、水をクロロベンゼン相中に分散させ、

－　第二の混合装置中で、５～６０分間の滞留時間および０．０５～０．５ｋＷ／ｍ^{3}のエネルギー密度で、後分散を実施し、かつ

－　より重いＴＰＰを含有するクロロベンゼン相を、より軽いＴＰＰ不含でＡｌとＣｌとの化合物を含有する水相から相分離器中で分離する。

【０００８】

液体／液体分散液の本発明による処理が、この液体／液体分散液を相分離器中で、溶解した形でのＴＰＰ約１０重量％並びにＡｌ≦３ｐｐｍおよびＣｌ≦２０ｐｐｍを含有する微細な分散液不含のクロロベンゼン相と、乏しい溶解度により実質的にＴＰＰを含有しない、微細な分散液不含の水相とに完全に分離することができることは驚異的であり、かつ予測不可能であった。

【０００９】
本発明による方法を最適化するための決定的な判断基準は、水相対有機相の割合、温度制御、平均滞留時間およびエネルギー密度である。
【００１０】
本発明による方法は、有利に分散相の広い割合を有する水相の分散液を基礎としている。このことは、相の割合に左右されることは知られており、かつこの場合、水０．６～０．９５ｋｇ／クロロベンゼン相１ｋｇの割合によって達成される。
【００１１】
該分散液の温度は、相分離に対して決定的な作用を有し、該分散液中に供給されるＴＰＰ・２／３ＡｌＣｌ$_3$含有クロロベンゼン溶液および水の温度を制御することによって６０～９０℃の範囲内に調節される。
【００１２】
本発明による方法の１つの利点は、第一の混合装置中での分散液の状態を、その後の相分離に妥協することなく物質移動および熱移動に適合させることができることである。
【００１３】
液体／液体分散液の完全な相分離のための所要時間は、５～１５分間である。
【００１４】
２～１０ｋＷ／ｍ^3、特に５～８ｋＷ／ｍ^{3}の高いエネルギー密度で、物質移動および熱移動が行われ、同時に単分散の分散液の発生が促進される。０．０５～０．５ｋＷ／ｍ^3、特に０．１～０．３ｋＷ／ｍ^{3}のエネルギー密度を用いる第二の混合装置中の温和な条件下での後分散は、相対運動差により、微細液滴の凝集を生じる。相分離器中で完全に分離することができる液滴寸法の狭いスペクトルを有する分散液（液滴直径＞１００μｍ）が得られる。
【００１５】
この方法は、連続的またはバッチ法により実施することができる。それぞれの場合、相の割合、温度、平均滞留時間およびエネルギー密度は記載されたとおりでなければならない。
【００１６】
この方法の２つの工程での適当な混合装置は、無段変速伝動装置を備えた撹拌型容器であり、その結果、エネルギー密度は記載された範囲内に適合させることができる。適当な内部構造体は、均質な混合を生じ、同時に低い剪断作用を有する１つまたはそれ以上のじゃま板を有する３櫂型撹拌機である。
【００１７】
本発明は、以下に実施例により詳説される。
【００１８】
【実施例】
例　１（図参照）
脱ハロゲン化からのＴＰＰ・２／３ＡｌＣｌ$_3$含有クロロベンゼン溶液５ｋｇ／ｈ（流れ１）および水４ｋｇ／ｈ（流れ２）を連続的に第一の撹拌型容器Ｒ１中に、０．８ｋｇ／１ｋｇの水相／有機相の割合で供給した。このクロロベンゼン溶液は、１３０℃で供給され、水は２０℃で供給された。撹拌速度を、エネルギー密度が６ｋＷ／ｍ^{3}であるように調節する。２つの液流の入口は、撹拌器の近くに沈められており、生じる分散液は、撹拌型容器Ｒ２中への溢流によって排出される。該分散液の滞留時間は、８分間である。該分散液の温度は、７１℃である。同じ形状を有する撹拌型容器Ｒ２中で、分散液を０．１５ｋＷ／ｍ^{3}のエネルギー密度に相応する減速下に撹拌し、この場合、平均滞留時間は、８分間である。２つの撹拌型容器中の内部構造体は、均質な混合を生じ、同時に低い剪断作用を有する３櫂型撹拌機およびじゃま板である。撹拌型容器Ｒ２から流出する粗製分散液（液滴の直径約１０００μｍ）を、自発的に相分離を生じる相分離器Ｂ２中に供給する。微細な分散液を含有しない２つの清澄な相が得られる。相分離器中での平均滞留時間は、１３分間である。ＴＰＰ含有クロロベンゼン相（流れ３）は、溶解した形でＡｌ≦３ｐｐ

ｍおよびＣｌ≦２０ｐｐｍを含有する。該水相（流れ４）は、ＴＰＰを含有しない。

【００１９】

例　２

水０．４ｋｇを、例１と同様に撹拌機およびじゃま板を備えた１ｌの撹拌型容器中に導入する。撹拌速度を、エネルギー密度が７．２ｋＷ／ｍ^{3}であるような程度に調節する。ＴＰＰ・２／３ＡｌＣｌ$_3$含有クロロベンゼン溶液０．５ｋｇを計量して供給する。全てのクロロベンゼン溶液を計量して供給した後に、該分散液を同じ速度で５分間撹拌する。その後に、該分散液を０．１５ｋＷ／ｍ^{3}のエネルギー密度に相応する減速下に５分間撹拌する。該分散液の温度は、約７０℃である。撹拌器のスイッチを切った後に、該分散液の自発的分離が生じる。５分後に、２つの層は、完全に清澄であり、微細な分散液を含有していない。下相は、Ａｌ≦３ｐｐｍおよびＣｌ≦２０ｐｐｍを有するＴＰＰ含有クロロベンゼン相であり、上相は、ＴＰＰを含有しない水相である。

【００２０】

この方法の記載された特徴が当業者によって常用の処理技術の範囲内で変性される場合に、基礎的な発明工程が保持されることは自明のことである。

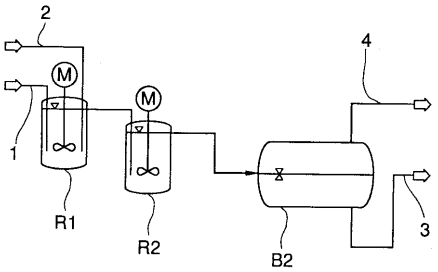
【図面の簡単な説明】

【図１】図１は、本発明による液体／液体分散液を分離するための方法を実現するための装置を示す系統図である。

【符号の説明】

１　クロロベンゼン溶液の流れ、　２　水の流れ、　３　ＴＰＰ含有クロロベンゼン相の流れ、　４　ＴＰＰを含有しない水相の流れ、　Ｒ１、Ｒ２　撹拌型容器、　Ｂ２　相分離器

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　フリードリヒ　ザウアー
ドイツ連邦共和国　オーバージュルツェン　カールバッハー　ヴェーク　２４
(72)発明者　マティアス　ファンクヘーネル
ドイツ連邦共和国　ルートヴィヒスハーフェン　バイエルンシュトラーセ　４５
(72)発明者　ディーター　ヘルメリング
ドイツ連邦共和国　フランケンタール　フィールンハイマー　シュトラーセ　８

審査官　星野　紹英

(56)参考文献　特開昭５０－０１２０５４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１１５８３９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－１４９２９４（ＪＰ，Ａ）
特公昭４４－００９２１０（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０７－０７６５９２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C07F　9/00