

(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10月23日(23.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/171370 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 11/00 (2006.01) C22B 3/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060211
- (22) 国際出願日: 2014年4月8日(08.04.2014)
- (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 2013-085000 2013年4月15日(15.04.2013) JP
特願 2014-079153 2014年4月8日(08.04.2014) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1 Fukuoka (JP). 住友金属鉱山株式会社(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5-11-3 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 後藤 雅宏(GOTO, Masahiro); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立

大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 久保田 富生子(KUBOTA, Fukiko); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 馬場 雄三(BABA, Yuzo); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).

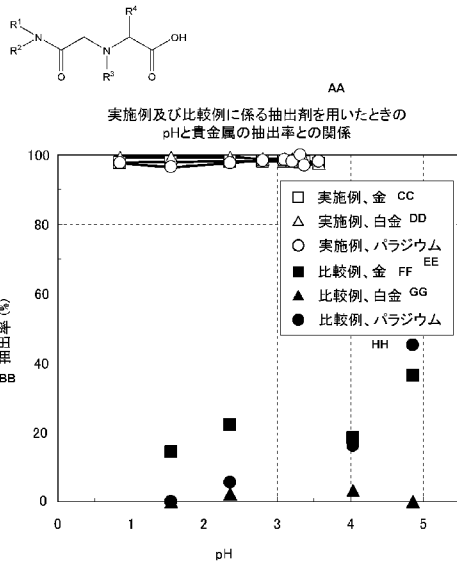
(74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

(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, IR, IS, 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, SA, 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.

[続葉有]

(54) Title: EXTRACTION AGENT FOR PRECIOUS METALS AND RHENIUM, AND EXTRACTION METHOD FOR PRECIOUS METALS AND RHENIUM USING SAME

(54) 発明の名称: 貴金属及びレニウム抽出剤、並びにこの抽出剤を用いた貴金属及びレニウム抽出方法



(57) Abstract: The present invention extracts precious metals from an acidic solution containing precious metals in an early and highly efficient manner. Provided is an extraction agent for precious metals that is represented by the general formula below. In the formula, R¹ and R² each represent the same alkyl group or different alkyl groups, R³ represents a hydrogen atom or an alkyl group, and R⁴ represents a hydrogen atom or a discretionary group that is not an amino group and that bonds to α carbon as an amino acid. It is preferable that the general formula have a glycine unit, a histidine unit, a lysine unit, an aspartic acid unit, or an N-methylglycine unit. By subjecting an acidic solution containing precious metals to solvent extraction using the extraction agent for precious metals, a plurality of precious metals can be recovered all at once from a solution containing a large amount of various impurities. When recovering precious metals, it is preferable that the pH be set to 3.0 or less and further preferable that the pH be set to 2.5 or less. In addition, it is possible to separate palladium from other precious metals by performing reverse extraction using a second acidic solution having a lower pH than the original acidic solution.

(57) 要約:

[続葉有]

FIG. 3:
AA Relationship between pH and precious metal extraction rate when extraction agent is used as in examples and comparative examples
BB Extraction rate
CC Examples, gold
DD Examples, platinum
EE Examples, palladium
FF Comparative examples, gold
GG Comparative examples, platinum
HH Comparative examples, palladium

WO 2014/171370 A1



(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, 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))

貴金属を含有する酸性溶液から貴金属を早期かつ高効率に抽出する。本発明の貴金属抽出剤は下記一般式で表される。式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ同一又は別異のアルキル基を示し、 R^3 は水素原子又はアルキル基を示し、 R^4 は水素原子、又はアミノ酸として α 炭素に結合される、アミノ基以外の任意の基を示す。下記一般式は、グリシン単位、ヒスチジン単位、リジン単位、アスパラギン酸単位又はノルマルメチルグリシン単位を有することが好ましい。貴金属を含有する酸性溶液を上記貴金属抽出剤による溶媒抽出に付することで、多種多量な不純物を含有する溶液から複数種類の貴金属を一度に纏めて回収できる。貴金属を回収するにあたっては、pHを3.5以下にすることが好ましく、2.5以下にすることがより好ましい。また、元の酸性溶液よりもpHが低い第2酸性溶液を用いて逆抽出することで、パラジウムと他の貴金属とを分離できる。

明 細 書

発明の名称：

貴金属及びレニウム抽出剤、並びにこの抽出剤を用いた貴金属及びレニウム抽出方法

技術分野

[0001] 本発明は、貴金属及びレニウム抽出剤、並びにこの抽出剤を用いた貴金属及びレニウム抽出方法に関する。

背景技術

[0002] 金、銀及び白金族元素は、有価な貴金属として知られ、宝飾や通貨として用いられるだけでなく、産業で様々な用途として用いられている。白金族元素とは、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウム等をいう。また、通常は貴金属には分類されないが、同じく産業的に有価な金属であるレニウムも産出は希少で高価な金属の一つである。

[0003] 例えば、金は、半導体集積回路のボンディングワイヤーや電子基板の接点材料に用いられる。銀は、写真フィルムや導電性ペーストに用いられる。白金、パラジウム、ロジウムは、触媒や電極材料、温度センサ、医療機器、電子材料に用いられる。また、レニウムは熱電対や触媒等として用いられる。

[0004] これら金や銀や白金族元素、さらにはレニウム（以下、本発明ではこれらをまとめて「貴金属」と称する。）は、希少で高価なため、使用済み品や製造工程での不良品等を回収してリサイクルされている。貴金属をリサイクルする方法として、高温の炉に投入して溶融し分離する乾式法と、酸等に溶解して中和や溶媒抽出や晶析や電解等の方法によって分離する湿式法とがある。乾式法は、一度に大量の処理を行うのに適した高い生産性と分離の手間が省けるといふ利点がある一方、貴金属の回収率、すなわちロスが課題となる。湿式法は、貴金属のロスが少なく回収できる利点がある一方、貴金属を高い純度で回収しようとする場合、共存する他の成分との分離が課題となる。そこで、回収者は、双方の利点を勘案しながら、乾式法又は湿式法の一方を

採用したり、双方を組み合わせたたりしている。

[0005] 湿式法として、様々な手法が提案されている。例えば、特許文献1には、白金族金属を含む原料から高純度の白金族金属を回収する方法が示されている。具体的には、以下の手順にしたがって白金族元素を順次分離して回収する。特許文献1に記載の方法によると、純度99.95%のPdメタルを99%の収率で回収できる。

(1) 製錬残渣を塩酸と過酸化水素で塩化溶解(クロリネーション)し、クロリネーション液(A)3Lを得る。この溶液のフリー塩酸濃度が4mol/L以上になるように塩酸の添加量を調整する。

(2) 上記白金族元素含有液(クロリネーション液A)をDBC(ジブチルカルビトール)1Lと30分間混合して、金を抽出する。

(3) 金抽出残液に苛性ソーダを添加して、フリー塩酸濃度が2mol/Lになるまで中和する。この中和液(Au抽出残液)3LとDHS(ジヘキシルスルフィド)3Lを3時間混合して、パラジウム(Pd)を抽出する。

(4) 上記工程(3)で得たPd含有DHSを塩酸3L(濃度1mol/L)で洗浄した後、アンモニアと塩化アンモニウムの水溶液3L(NH₃濃度:3mol/L, NH₄Cl濃度:1mol/L)を加えてPdを逆抽出する。このPdを逆抽出した水溶液にpH1未満になるまで塩酸を加え、Pdイエローを回収する。このPdイエローをアンモニア水で溶解し、この溶解液にヒドラジンを加えて還元する。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1: 特開2012-167367号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、上記のスクラップからリサイクルする場合や鉱石から製錬する場合等では、貴金属の含有量よりも不純物の含有量のほうが多いのが普通で

あり、多種多量な不純物を含有する溶液から貴金属だけを分離する必要がある。特許文献1においても、製錬残渣を溶かした塩酸酸性溶液（クロリネーション液A）から貴金属を分離している。それにもかかわらず、貴金属は高価であり、原料を受け入れてから製品として払い出すまでに要する仕掛かりに対する金利負担が他の金属を回収する場合に比べて無視できないほどかさむため、多種多量な不純物を含有する溶液からの貴金属の回収を効率よく短期間で行うことが求められる。

[0008] しかしながら、特許文献1に記載の手法では、クロリネーション液から第1の抽出溶媒（DBC：ジブチルカルビトール）を用いて金抽出液を調製し（上記の工程（2））、金抽出残液から第2の抽出溶媒（DHS：ジヘキシルスルフィド）を用いてパラジウム抽出液を調製する（上記の工程（3））。この手法では、貴金属の抽出を、回収対象となる貴金属の種類と同じ数だけ繰り返さなければならない上、元液（クロリネーション液）と略同量の抽出液が回収対象となる貴金属の種類と同じ数だけ生じる。特許文献1に記載の手法では、実操業にあたっては多数の設備とそれに伴う投資を必要とするため、より効率よく短期間で貴金属を回収する手法を提供することが求められる。

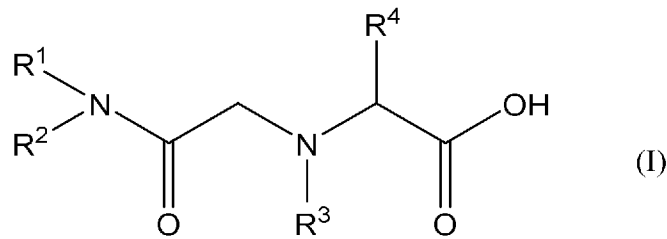
[0009] 本発明は、貴金属を含有する酸性溶液から貴金属を早期かつ高効率に抽出できる抽出剤及びこの抽出剤を用いた貴金属抽出方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式（1）で表されるアミド誘導体からなる貴金属抽出剤を提供することで、多種多量な不純物を含有する溶液から複数種類の貴金属を一度に纏めて回収できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的に、本発明では、以下のようなものを提供する。

[0011] （1）本発明は、下記一般式（1）で表されるアミド誘導体からなる貴金属抽出剤である。

[化1]



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ同一又は別異のアルキル基を示す。アルキル基は直鎖でも分鎖でも良い。 R^3 は水素原子又はアルキル基を示す。 R^4 は水素原子、又はアミノ酸として α 炭素に結合される、アミノ基以外の任意の基を示す。)

[0012] (2) また、本発明は、前記アミド誘導体がグリシンアミド誘導体、ヒスチジンアミド誘導体、リジンアミド誘導体、アスパラギン酸アミド誘導体及びノルマルメチルグリシン誘導体のいずれか1以上である、(1)に記載の貴金属抽出剤である。

[0013] (3) また、本発明は、貴金属を含有する酸性溶液を、(1)又は(2)に記載の貴金属抽出剤による溶媒抽出に付し、前記酸性溶液から前記貴金属を抽出する貴金属抽出方法である。

[0014] (4) また、本発明は、前記酸性溶液のpHを0.8以上3.5以下に調整しながら前記酸性溶液を前記溶媒抽出に付す、(1)から(3)のいずれかに記載の貴金属抽出方法である。

[0015] (5) また、本発明は、前記酸性溶液は、前記貴金属のほか、マンガン、ニッケル及び／又はコバルトの少なくとも一以上を含み、前記酸性溶液のpHを2.5以下に調整しながら前記酸性溶液を前記溶媒抽出に付す、請求項1から3のいずれかに記載の貴金属抽出方法である。

[0016] (6) また、本発明は、(3)から(5)のいずれかに記載の貴金属抽出方法を使用した後、前記酸性溶液から前記貴金属を抽出した前記抽出剤に対し、前記酸性溶液よりもpHが低い第2酸性溶液を混合することで逆抽出を行い、その後、前記抽出剤と前記第2酸性溶液とを分離することで、パラジ

ウムと他の貴金属とを分離する、パラジウム分離方法である。

[0017] (7) また、本発明は、(3) から (5) のいずれかに記載の貴金属抽出方法を使用した後、前記酸性溶液から前記貴金属を抽出した前記抽出剤に対し、前記酸性溶液よりも pH が低い第 2 酸性溶液を混合することで逆抽出を行い、その後、前記抽出剤と前記第 2 酸性溶液とを分離することで、レニウムと他の貴金属とを分離する、レニウム分離方法である。

[0018] (8) また、本発明は、ロジウムのほか、白金、オスミウム、イリジウム、パラジウムの少なくとも一以上を含む酸性溶液の pH を 2.5 以下に調整しながら、(1) 又は (2) に記載の貴金属抽出剤による溶媒抽出に付し、前記ロジウムと他の金属とを分離する、ロジウム分離方法である。

[0019] (9) また、本発明は、イリジウムのほか、オスミウム、ルテニウムの少なくとも一以上を含む酸性溶液を、(1) 又は (2) に記載の貴金属抽出剤による溶媒抽出に付し、次いで、前記酸性溶液の pH を 1.5 以下に調整した第 2 酸性溶液を混合することで逆抽出を行い、その後、前記抽出剤と前記第 2 酸性溶液とを分離することで、イリジウムをオスミウム、ルテニウムから分離する、イリジウム分離方法である。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、多種多量な不純物を含有する酸性溶液から複数種類の貴金属を一度に纏めて回収できる。言い換えると、特許文献 1 に記載の工程 (2) 及び (3) を一度に纏めることができる。その結果、酸性溶液から貴金属を抽出する工程が 1 回だけとなり、抽出液の体積を大幅に減らすことができるため、コンパクトな設備で済み、かつ貴金属を含有する酸性溶液から貴金属を早期かつ高効率に抽出できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施例で合成されたグリシンアミド誘導体の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

[図2]実施例で合成されたグリシンアミド誘導体の¹³C-NMRスペクトルを示す図である。

[図3]実施例の貴金属抽出剤を用いて、貴金属を含む酸性溶液から金、白金及びパラジウムを抽出したときの結果を示す。

[図4]実施例の貴金属抽出剤を用いて、オスミウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、レニウムを含む酸性溶液からオスミウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、レニウムを抽出したときの結果を示す。

[図5]実施例の貴金属抽出剤を用いて、不純物を含む酸性溶液から不純物を抽出したときの結果を示す。

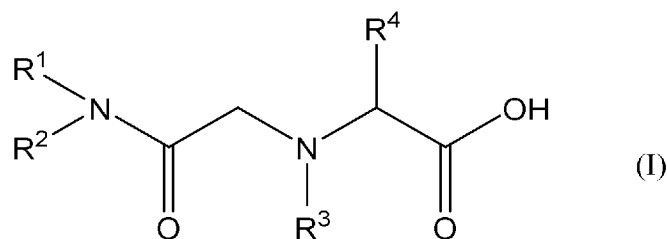
発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。なお、レニウムは貴金属に分類しないのが通常であるが、本発明の抽出剤並びに抽出方法ではレニウムの良好な抽出も得られるので、前記したように狭義の貴金属と同様に扱うことができる。

[0023] <貴金属抽出剤>

本発明の貴金属抽出剤は、下記一般式 (I) で表されるアミド誘導体からなる。

[化2]



[0024] 式中、置換基 R¹ 及び R² は、それぞれ同一又は別異のアルキル基を示す。アルキル基は直鎖でも分鎖でも良い。R³ は水素原子又はアルキル基を示す。R⁴ は水素原子、又はアミノ酸として α 炭素に結合される、アミノ基以外の任意の基を示す。本発明ではアミドの骨格にアルキル基を導入することによって、親油性を高め、抽出剤として用いることができる。

[0025] 上記アミド誘導体は、グリシンアミド誘導体、ヒスチジンアミド誘導体、リジンアミド誘導体、アスパラギン酸アミド誘導体及びノルマルメチルグリシン誘導体のいずれか1以上である。アミド誘導体がグリシンアミド誘導体である場合、上記のグリシンアミド誘導体は、次の方法によって合成できる。まず、 NHR^1R^2 (R^1 , R^2 は、上記の置換基 R^1 , R^2 と同じ)で表される構造のアルキルアミンに2-ハロゲン化アセチルハライドを加え、求核置換反応によりアミンの水素原子を2-ハロゲン化アセチルに置換することによって、2-ハロゲン化(N, N-ジ)アルキルアセトアミドを得る。

[0026] 次に、グリシン又はN-アルキルグリシン誘導体に上記2-ハロゲン化(N, N-ジ)アルキルアセトアミドを加え、求核置換反応によりグリシン又はN-アルキルグリシン誘導体の水素原子の一つを(N, N-ジ)アルキルアセトアミド基に置換する。これら2段階の反応によってグリシンアルキルアミド誘導体を合成できる。

[0027] なお、グリシンをヒスチジン、リジン、アスパラギン酸に置き換えれば、ヒスチジンアミド誘導体、リジンアミド誘導体、アスパラギン酸アミド誘導体を合成できるが、リジンやアスパラギン酸誘導体による抽出挙動は、対象とするマンガンやコバルト等の錯安定定数から、グリシン誘導体及びヒスチジンアミド誘導体を用いた結果の範囲内に収まると考えられる。

[0028] <貴金属の抽出方法>

上記方法によって合成した抽出剤を用いて貴金属イオンを抽出するには、目的の貴金属イオンを含む酸性水溶液を調整しながら、この酸性水溶液を、上記抽出剤の有機溶液に加えて混合する。これによって、有機相に目的の貴金属イオンを選択的に抽出することができる。

[0029] 貴金属イオンを抽出した後の有機溶媒を分取し、これに上記酸性水溶液よりpHを低く調整した逆抽出始液を加えて攪拌することにより、目的の貴金属イオンを有機溶媒に抽出して分離し、さらに、有機溶媒から目的の貴金属イオンを逆抽出することで目的の貴金属イオンを水溶液中に回収することができる。逆抽出溶液としては、例えば、硝酸、塩酸、硫酸を希釈した水溶液

が好適に用いられる。また、有機相と水相の比率を適宜変更することによって、目的の貴金属イオンを濃縮することもできる。

[0030] 有機溶媒は、抽出剤及び金属抽出種が溶解する溶媒であればどのようなものであってもよく、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン等の塩素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独でも複数混合しても良く、1-オクタノールのようなアルコール類を混合しても良い。

[0031] 抽出剤の濃度は、貴金属の種類及び濃度によって適宜設定できる。また、攪拌時間及び抽出温度は、平衡到達時間が貴金属の種類、濃度のほか、加える抽出剤の量によって変化するため、貴金属イオンの酸性水溶液、及び抽出剤の有機溶液の条件によって適宜設定すればよい。金属イオンを含む酸性水溶液のpHも、貴金属の種類によって適宜調整できる。

[0032] [貴金属の抽出]

貴金属を含有する酸性水溶液から、貴金属を効率的に抽出する際、上記のアミノ誘導体であれば、いずれのアミノ誘導体を抽出剤としてもよい。

[0033] pHについては、0.8程度の強酸性領域から3.5以上の弱酸性領域にわたる広い範囲で抽出に供することができる。もし、貴金属を含有する酸性水溶液中に不純物を含有する場合、不純物をほとんど抽出しないpHに調整しながら抽出剤の有機溶液を加えることが好ましい。例えば、不純物がマンガンを含む場合、上記したpH0.8程度の強酸性領域からpH3.5以上の弱酸性領域にわたる広い範囲で抽出に供することができる。不純物がコバルトを含む場合、pHを3.0以下にすることが好ましく、2.5以下にすることがより好ましい。不純物がニッケルを含む場合、pHを2.5以下にすることが好ましく、2.0以下にすることがより好ましい。

[0034] pHの下限は特に限定されるものではないが、高濃度の酸を混合すると貴金属の逆抽出が進行することと、一般的に、有機物である抽出剤は、酸によって劣化が促進されると考えられていることを踏まえると、抽出に際してのpHを概ね1以上とすることが好ましく、1.5以上とすることがより好

ましい。

[0035] なお、本発明の抽出剤においては、白金族元素のなかで白金やパラジウム、オスミウムなどは前記pH1～1.5の範囲において良好な抽出挙動を示すが、ロジウムに関しては抽出されない特異的な挙動を示す。この性質の差を利用して前記白金族各成分を含有する酸性溶液からロジウム以外の白金族成分を前記pH範囲で抽出し、ロジウムと分離することができる。

[0036] また、抽出剤中に抽出したレニウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウムに関しては例えば3Mの塩酸溶液を用いて逆抽出した場合に、抽出されたレニウムの56%やイリジウムの73%が逆抽出されるが、ルテニウムやオスミウムは1%未満とほとんど逆抽出されない。この性質を利用して、イリジウムをオスミウムやルテニウムから効果的に分離することができる。

[0037] 本発明の抽出剤が従来 of 抽出剤と異なる抽出挙動をとるメカニズムは正確にはわからないが、本発明の抽出剤の構造上の特徴によって従来なかった効果が得られたと考えられる。

[0038] なお、抽出後の抽出剤に対し、元の酸性溶液よりもpHが低い第2酸性溶液を混合することで逆抽出を行い、その後、前記抽出剤と前記酸性溶液とを分離することで、パラジウムを回収できる。その他、金は、例えば逆抽出液を電解採取することで回収できる。白金は、ヒドラジンなどの還元剤を添加することで回収できる。また、銀は二酸化硫黄などのガスを吹き込んで還元することで回収できる。

実施例

[0039] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に何ら制限を受けるものではない。

[0040] <実施例>

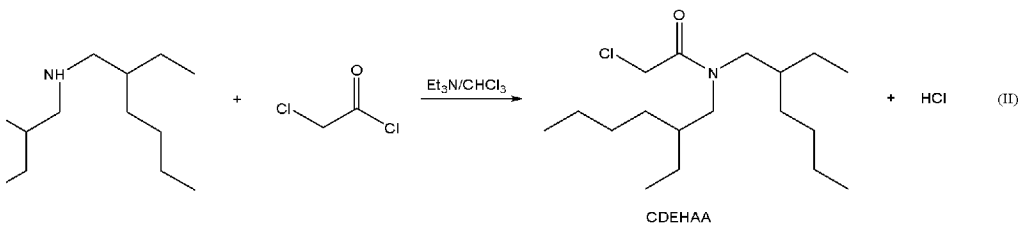
抽出剤となるアミド誘導体の一例として、下記一般式(1)で表されるグリシンアミド誘導体、すなわち、2つの2-エチルヘキシル基を導入したN-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノカルボニルメチル]グリシン(N-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)aminocarbonyl]glycine)である。

bonylmethyl] glycine) (あるいはN, N-ジ(2-エチルヘキシル)アセトアミド-2-グリシン(N, N-di(2-ethylhexyl)acetamide-2-glycine)ともいい、以下「D2EHAG」という。)を合成した。

[0041] D2EHAGの合成は、次のようにして行った。まず、下記反応式(11)に示すように、市販のジ(2-エチルヘキシル)アミン23.1g(0.1mol)と、トリエチルアミン10.1g(0.1mol)とを分取し、これにクロロホルムを加えて溶解し、次いで2-クロロアセチルクロリド13.5g(0.12mol)を滴下した後、1mol/lの塩酸で1回洗浄し、その後、イオン交換水で洗浄し、クロロホルム相を分取した。

次に、無水硫酸ナトリウムを適量(約10~20g)加え、脱水した後、ろ過し、黄色液体29.1gを得た。この黄色液体(反応生成物)の構造を、核磁気共鳴分析装置(NMR)を用いて同定したところ、上記黄色液体は、2-クロロ-N, N-ジ(2-エチルヘキシル)アセトアミド(以下「CDEHAA」という。)の構造であることが確認された。なお、CDEHAAの収率は、原料であるジ(2-エチルヘキシル)アミンに対して90%であった。

[化3]

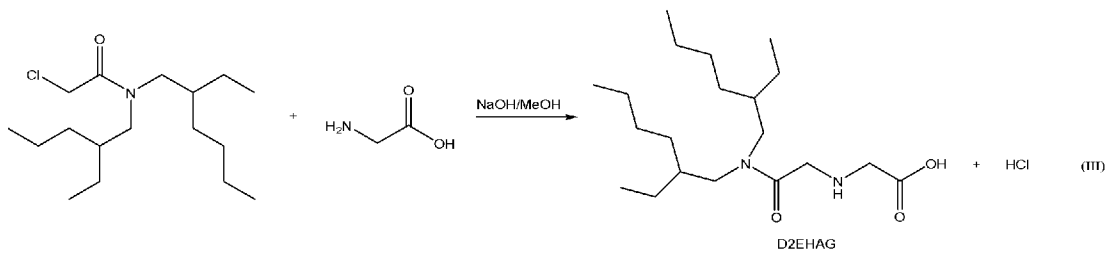


[0042] 次に、下記反応式(111)に示すように、水酸化ナトリウム8.0g(0.2mol)にメタノールを加えて溶解し、さらにグリシン15.01g(0.2mol)を加えた溶液を攪拌しながら、上記CDEHAA12.72g(0.04mol)をゆっくりと滴下し、攪拌した。攪拌を終えた後、反応液中の溶媒を留去し、残留物にクロロホルムを加えて溶解した。この溶液に1mol/lの硫酸を添加して酸性にした後、イオン交換水で洗浄し、

クロロホルム相を分取した。

このクロロホルム相に無水硫酸マグネシウム適量を加え脱水し、ろ過した。再び溶媒を減圧除去し、12.5gの黄色糊状体を得た。上記のCDEHAA量を基準とした収率は87%であった。黄色糊状体の構造をNMR及び元素分析により同定したところ、図1及び図2に示すように、D2EHAGの構造を持つことが確認された。上記の工程を経て、実施例の貴金属抽出剤を得た。

[化4]

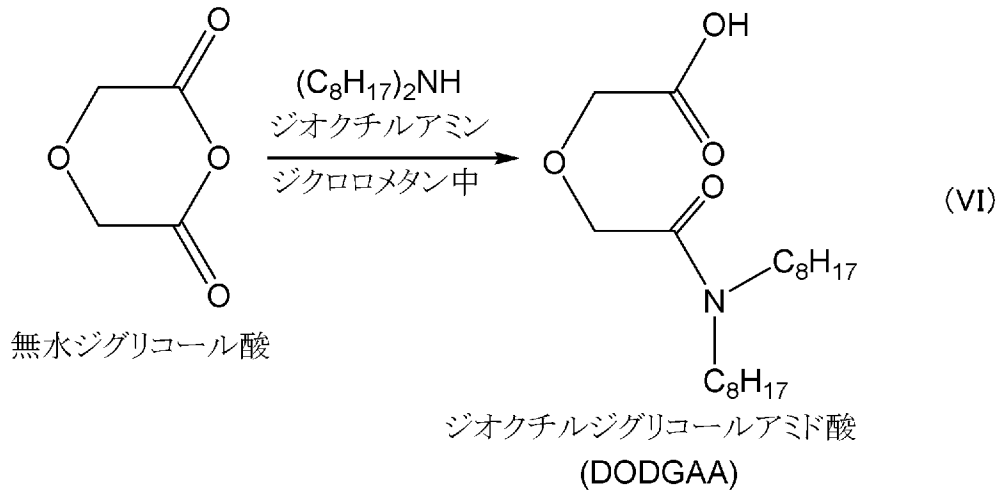


[0043] <比較例>

比較例として、N, N-ジオクチル-3-オキサペンタン-1, 5-アミド酸（以下、「DODGAA」という。）を用いた。

[0044] DODGAAの合成は、次のようにして行った。まず、下記反応式(VI)に示すように、無水ジグリコール酸4.2gを丸底フラスコに取り、ジクロロメタン40mlを入れて懸濁させた。その後、ジオクチルアミン（純度98%）7gをジクロロメタン10mlに溶解させ、滴下漏斗にてゆっくりと加えた。室温で攪拌しながら、無水ジグリコール酸が反応して溶液が透明になることを確認し、反応を終了した。

[化5]



[0045] 続いて、上記溶液を水で洗浄し、水溶性不純物を除去した。そして、水洗浄後の溶液に、脱水剤として硫酸ナトリウムを加えた。そして、溶液を吸引ろ過し、その後、溶媒を蒸発させた。そして、ヘキサンを用いて再結晶（3回）した後、真空乾燥した。得られた物質の収量は9.57gであり、上記の無水ジグリコール酸を基準とした収率は94.3%であった。そして、得られた物質の構造をNMR及び元素分析により同定したところ、純度99%以上のDODGAAであることが確認された。

[0046] <金、白金族及びレニウムの抽出>

実施例（D2EHAG）及び比較例（DODGAA）に係る抽出剤を用いて、貴金属の抽出分離を行った。

[0047] [金、白金、パラジウムの抽出分離]

代表的な貴金属として、金と白金、パラジウムをそれぞれ $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 含み、pHを0.8~10.3に調整した数種類の塩酸酸性溶液を元液とし、それと同体積の0.01 mol/lの貴金属抽出剤を含むノルマルドデカン溶液を試験管に加えて25℃恒温庫内に入れ、24時間振とうした。このとき、塩酸溶液のpHは、濃度0.1 mol/lの塩酸や濃度1 mol/lの水酸化ナトリウム溶液を用いて調整した。

[0048] 振とう後、水相を分取し、誘導プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）を用いて金濃度及び白金濃度及びパラジウム濃度を測定した。なお、口

ジウム、オスミウム、イリジウム等他の白金族や銀はこれら実施の成分と同じか、もしくは類似の挙動を取ると考えられる。

[0049] また、有機相について、 1 mol/l の塩酸を用いて逆抽出した。そして、逆抽出相中の金濃度、白金濃度、パラジウム濃度を、ICP-AESを用いて測定した。

[0050] これらの測定結果から、金、白金、パラジウムの抽出率を、それぞれ（ $1 - \text{抽出後の濃度} / \text{抽出前の濃度}$ ） $\times 100$ で定義し、求めた。結果を図3に示す。図3の横軸は、塩酸酸性溶液の抽出後のpHであり、縦軸は、金又は白金又はパラジウムの抽出率である。

[0051] 図3において、白抜きの上向き四角は、実施例の抽出剤を用いた場合の金の抽出率を示し、白抜きの上向き三角は、実施例の抽出剤を用いた場合の白金の抽出率を示し、白抜きの上向き丸は、実施例の抽出剤を用いた場合のパラジウムの抽出率を示す。一方、黒塗りの下向き四角は、比較例の抽出剤を用いた場合の金の抽出率を示し、黒塗りの下向き三角は、比較例の抽出剤を用いた場合の白金の抽出率を示し、黒塗りの下向き丸は、比較例の抽出剤を用いた場合のパラジウムの抽出率を示す。

[0052] 実施例の貴金属抽出剤を用いると、pHが1.0程度の強酸性領域であっても、金や白金やパラジウムの抽出率が95%を超える。

[0053] 図示は省略するが、金、白金、パラジウムを抽出した実施例の抽出剤（有機相）のうち、pH1.6の試料について、濃度 5 mol/l の塩酸溶液を抽出剤と同体積混合して逆抽出した。その結果、金の逆抽出率は10.5%、白金は22.4%、パラジウムは89.4%であった。このことから、抽出後の抽出剤に対し、元の酸性溶液よりもpHが低い第2酸性溶液を混合することで逆抽出を行い、その後、前記抽出剤と前記酸性溶液とを分離することで、パラジウムを回収できるといえる。

[0054] 一方、比較例の抽出剤では、酸性領域において本発明ほど高い効率で貴金属を抽出することはできなかった。

[0055] [オスミウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、レニウムの抽出分離]

オスミウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、レニウムをそれぞれ $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 含み、pHを0~1.2に調整した数種類の塩酸酸性溶液を元液としたこと以外は、上記〔金、白金、パラジウムの抽出分離〕で説明した手法と同様の手法にて、実施例に係る貴金属抽出剤（D2EHAG）による溶媒抽出及び有機相の逆抽出を行った。そして、逆抽出相中の各種金属濃度を、ICP-AESを用いて測定した。

[0056] これらの測定結果から、オスミウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、レニウムの抽出率を、それぞれ $(1 - \text{抽出後の濃度} / \text{抽出前の濃度}) \times 100$ で定義し、求めた。結果を図4に示す。図4の横軸は、塩酸酸性溶液の抽出後のpHであり、縦軸は、オスミウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム又はレニウムの抽出率である。

[0057] 図4において、白抜きの上向き四角は、実施例の抽出剤を用いた場合のオスミウムの抽出率を示し、白抜きの上向き三角は、実施例の抽出剤を用いた場合のロジウムの抽出率を示し、白抜きの上向き丸は、実施例の抽出剤を用いた場合のイリジウムの抽出率を示す。また、「×」は、実施例の抽出剤を用いた場合のルテニウムの抽出率を示し、「+」は、実施例の抽出剤を用いた場合のレニウムの抽出率を示す。

[0058] レニウム、イリジウム及びルテニウムは、pH0付近では40~70%程度の抽出率であるが、pHが1を超えると80%を超える抽出率が得られるようになり、工業的にも問題なく使用できる。また、オスミウムは、pH0付近の強酸性状態でも95%以上の抽出率が得られた。したがって、特にニッケルやコバルトなどの不純物が存在する溶液からレニウム、イリジウム、ルテニウムを分離したい場合、pHを1から2の間で抽出することにより、高い抽出率を維持しながら不純物との分離効率を高めることができる。

[0059] 一方、本実施例でのpHが0~1.2となる範囲では、ロジウムは、全く抽出されなかった。

[0060] <不純物（マンガン、コバルト及びニッケル）の抽出>

実施例の貴金属抽出剤を用いて、不純物の抽出を行った。

ニッケルとコバルトとマンガンをそれぞれ $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 含み、pHを2.5～7.5に調整した数種類の硫酸酸性溶液と、それと同体積の 0.01 mol/l の有価金属抽出剤を含むノルマルドデカン溶液を試験管に加えて 25°C 恒温庫内に入れ、24時間振とうした。このとき、硫酸溶液のpHは、濃度 0.1 mol/l の硫酸、硫酸アンモニウム及びアンモニアを用いて調整した。

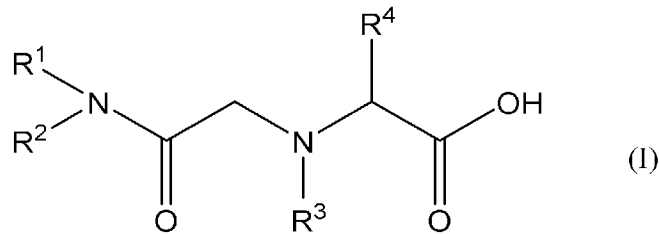
[0061] 振とう後、水相を分取し、誘導プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）を用いてコバルト濃度及びマンガン濃度を測定した。また、有機相について、 1 mol/l の硫酸を用いて逆抽出した。そして、逆抽出相中のニッケル濃度、コバルト濃度及びマンガン濃度を、ICP-AESを用いて測定した。これらの測定結果から、ニッケル、コバルト及びマンガンの抽出率を、有機相中の物量 / （有機相中の物量 + 水相中の物量）で定義し、求めた。実施例の有価金属抽出剤を用いたときの結果を図5に示す。図5の横軸は、硫酸酸性溶液のpHであり、縦軸は、ニッケル、コバルト又はマンガンの抽出率（単位：%）である。グラフ中、丸はニッケルの抽出率を示し、四角はコバルトの抽出率を示し、三角はマンガンの抽出率を示す。

[0062] 実施例の貴金属抽出剤を用いると、マンガンは、pH0.8程度の強酸性領域からpH3.5以上の弱酸性領域にわたるまで抽出されない。また、コバルトは、pH3.0以下で抽出されず、2.5以下であるとより好ましい。そして、ニッケルは、pH2.5以下で抽出されず、2.0以下であるとより好ましい。この抽出特性を利用すれば、例えば電子材料のスクラップを溶解した高濃度の酸溶液から、まずは貴金属を、直接抽出して分離して回収し、その後、抽出残渣からマンガン、コバルト、ニッケルを回収できるため、貴金属を極めて効率的に回収できる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表されるアミド誘導体からなる、貴金属抽出剤。

[化1]



（式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ同一又は別異のアルキル基を示す。アルキル基は直鎖でも分鎖でも良い。 R^3 は水素原子又はアルキル基を示す。 R^4 は水素原子、又はアミノ酸として α 炭素に結合される、アミノ基以外の任意の基を示す。）

[請求項2] 前記アミド誘導体がグリシンアミド誘導体、ヒスチジンアミド誘導体、リジンアミド誘導体、アスパラギン酸アミド誘導体及びノルマルメチルグリシン誘導体のいずれか1以上である、請求項1に記載の貴金属抽出剤。

[請求項3] 貴金属を含有する酸性溶液を、請求項1又は2に記載の貴金属抽出剤による溶媒抽出に付し、前記酸性溶液から前記貴金属を抽出する貴金属抽出方法。

[請求項4] 前記酸性溶液のpHを3.5以下に調整しながら前記酸性溶液を前記溶媒抽出に付す、請求項1から3のいずれかに記載の貴金属抽出方法。

[請求項5] 前記酸性溶液は、前記貴金属のほか、マンガン、ニッケル及び／又はコバルトの少なくとも一以上を含み、

前記酸性溶液のpHを2.5以下に調整しながら前記酸性溶液を前記溶媒抽出に付す、請求項1から3のいずれかに記載の貴金属抽出方法。

- [請求項6] 請求項3から5のいずれかに記載の貴金属抽出方法を使用した後、前記酸性溶液から前記貴金属を抽出した前記抽出剤に対し、前記酸性溶液よりもpHが低い第2酸性溶液を混合することで逆抽出を行い、その後、前記抽出剤と前記第2酸性溶液とを分離することで、パラジウムと他の貴金属とを分離する、パラジウム分離方法。
- [請求項7] 請求項3から5のいずれかに記載の貴金属抽出方法を使用した後、前記酸性溶液から前記貴金属を抽出した前記抽出剤に対し、前記酸性溶液よりもpHが低い第2酸性溶液を混合することで逆抽出を行い、その後、前記抽出剤と前記第2酸性溶液とを分離することで、レニウムと他の貴金属とを分離する、レニウム分離方法。
- [請求項8] ロジウムのほか、白金、オスミウム、イリジウム、パラジウムの少なくとも一以上を含む酸性溶液のpHを2.5以下に調整しながら、請求項1又は2に記載の貴金属抽出剤による溶媒抽出に付し、前記ロジウムと他の金属とを分離する、ロジウム分離方法。
- [請求項9] イリジウムのほか、オスミウム、ルテニウムの少なくとも一以上を含む酸性溶液を、請求項1又は2に記載の貴金属抽出剤による溶媒抽出に付し、次いで、前記酸性溶液のpHを1.5以下に調整した第2酸性溶液を混合することで逆抽出を行い、その後、前記抽出剤と前記第2酸性溶液とを分離することで、イリジウムをオスミウム、ルテニウムから分離する、イリジウム分離方法。

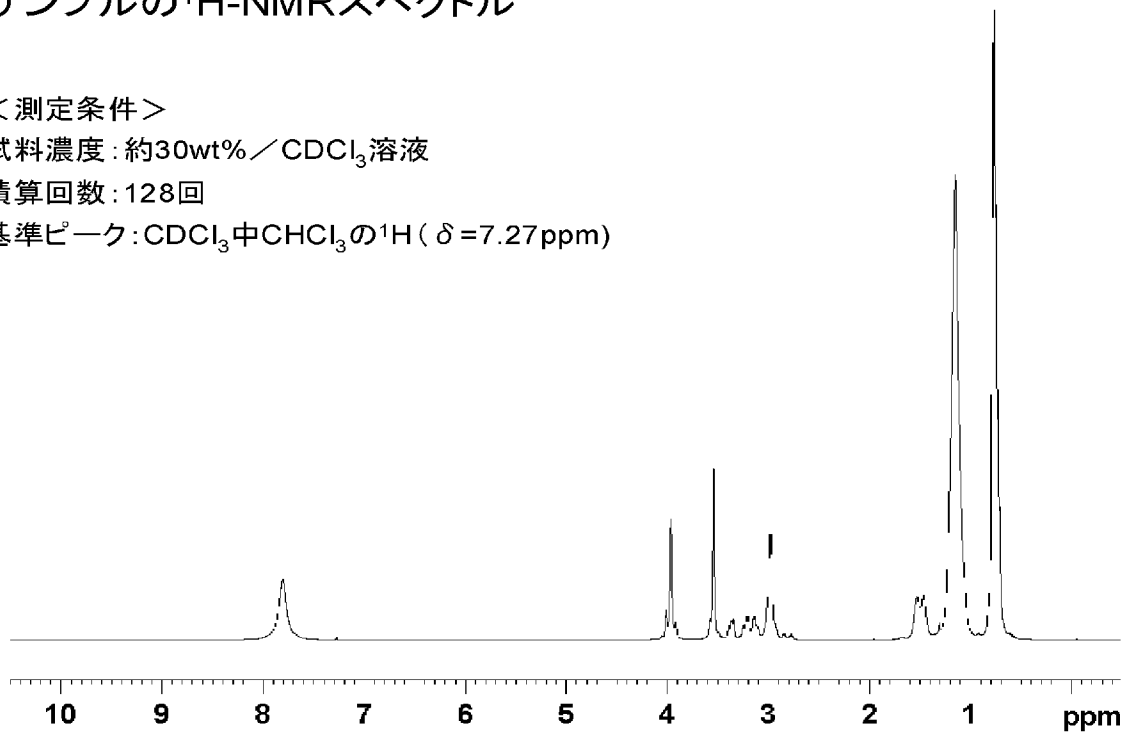
[図1]

サンプルの ^1H -NMRスペクトル

<測定条件>

試料濃度: 約30wt% / CDCl_3 溶液

積算回数: 128回

基準ピーク: CDCl_3 中 CHCl_3 の ^1H ($\delta = 7.27\text{ppm}$)

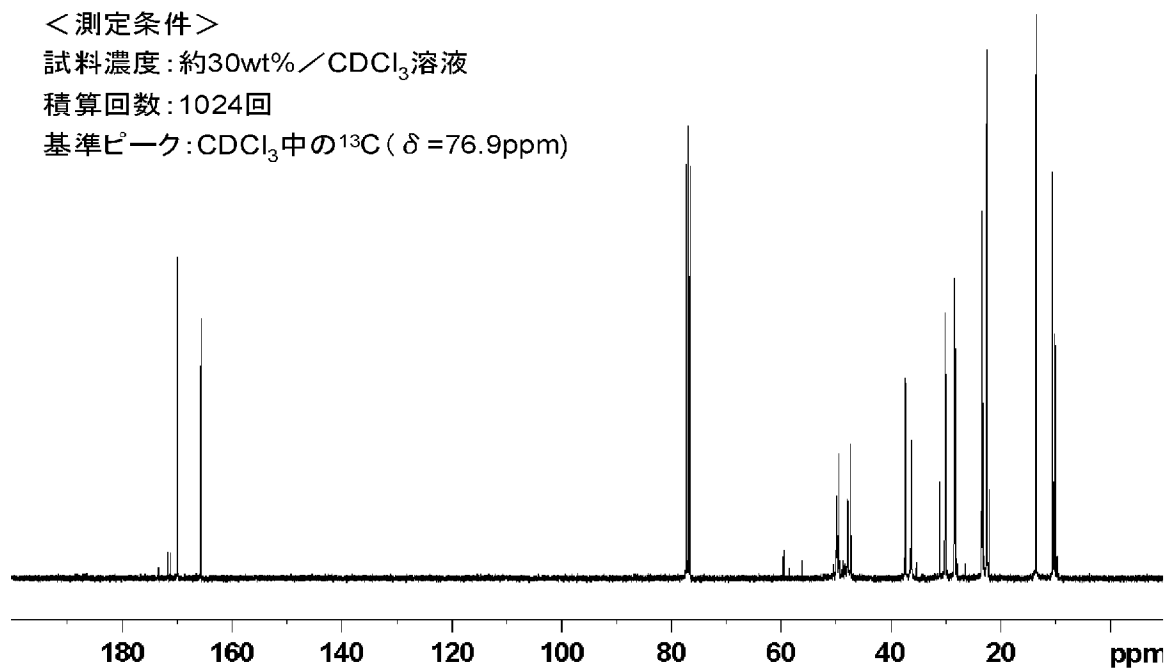
[図2]

サンプルの ^{13}C -NMRスペクトル

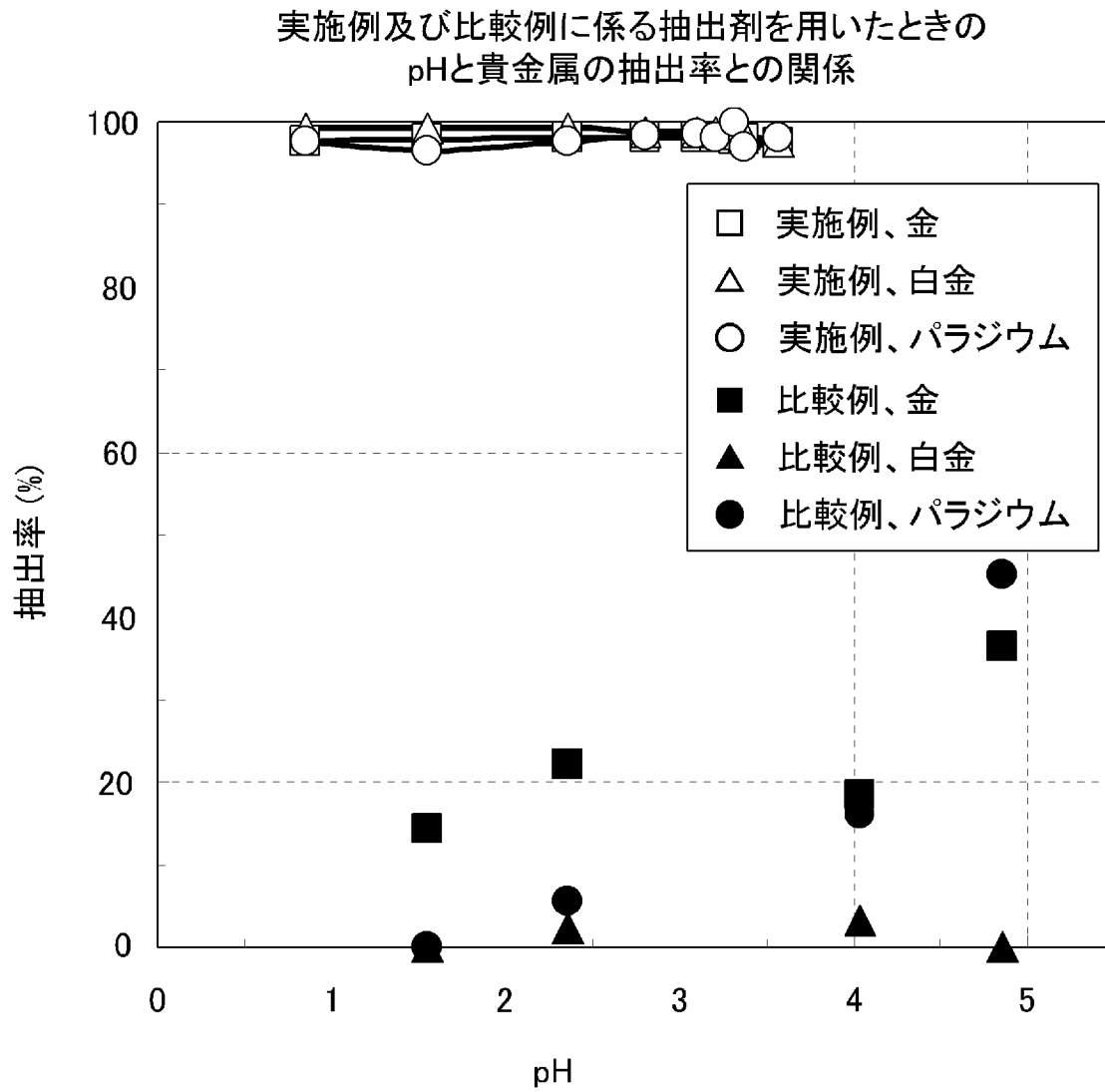
<測定条件>

試料濃度: 約30wt% / CDCl_3 溶液

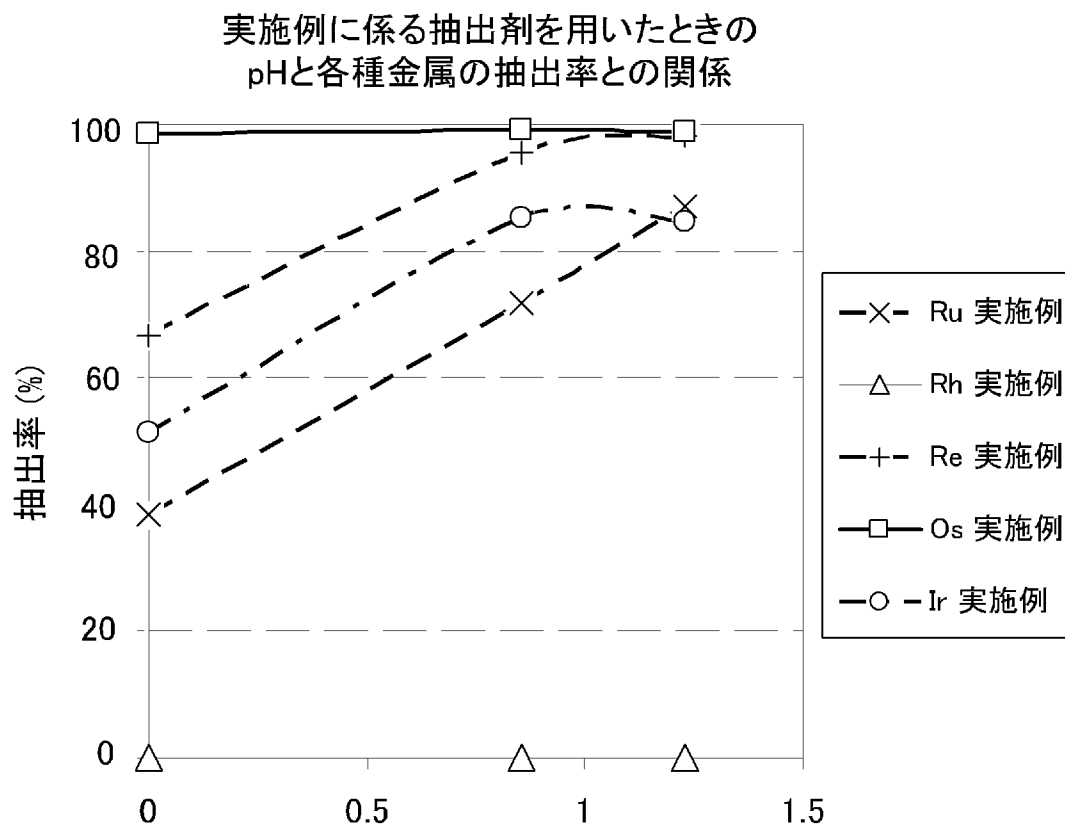
積算回数: 1024回

基準ピーク: CDCl_3 中の ^{13}C ($\delta = 76.9\text{ppm}$)

[図3]

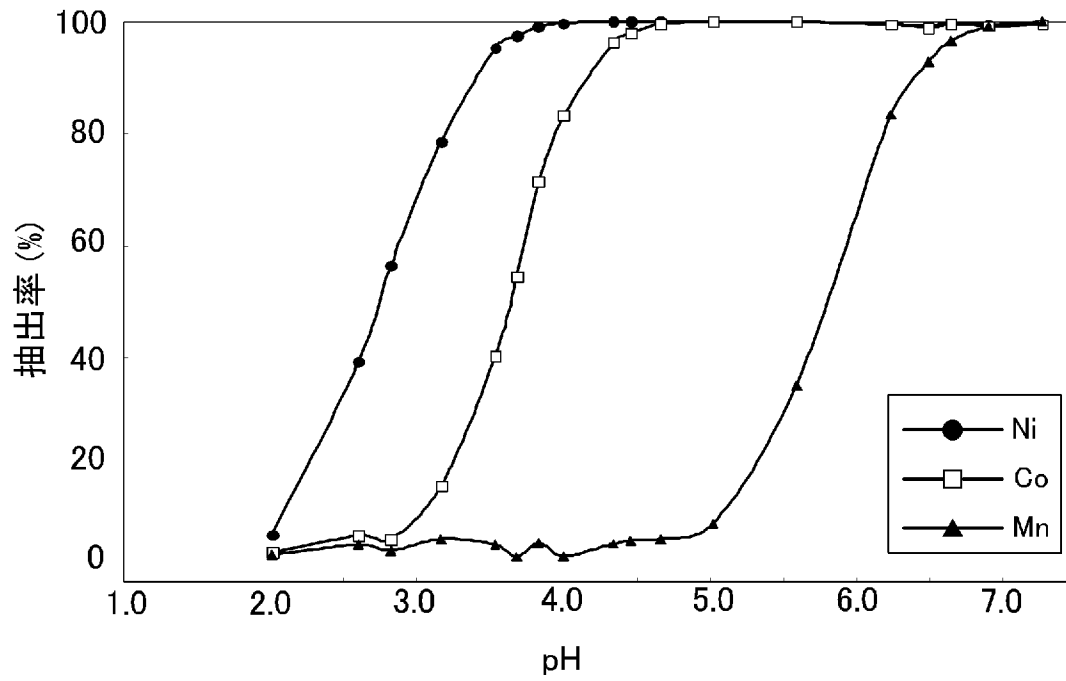


[図4]



[図5]

実施例に係る抽出剤を用いたときの
pHと不純物の抽出率との関係



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/060211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22B11/00(2006.01) i, C22B3/26(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)
C22B11/00, C22B3/26

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2012-12371 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), & US 2013/0102806 A1 & EP 2592068 A1 & WO 2012/005183 A1 & AU 2011275014 A & CA 2804239 A & CN 103068792 A	1-9
A	JP 2013-32563 A (University of Miyazaki), 14 February 2013 (14.02.2013), (Family: none)	6, 8
A	JP 7-286221 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 31 October 1995 (31.10.1995), (Family: none)	7

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 23 June, 2014 (23.06.14)	Date of mailing of the international search report 08 July, 2014 (08.07.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060211

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 2001-98335 A (Anglo American Platinum Corporation Ltd.), & US 6365049 B1 & GB 9918437 D & GB 9918437 D0 & EP 1074635 A1 & DE 60005896 D & DE 60005896 T & NO 20003932 A & AU 4880900 A & NZ 505991 A & CA 2314697 A & AT 252163 T & AU 776128 B & ZA 200003771 A	9
P, A	WO 2013/069562 A1 (Kyushu University), 16 May 2013 (16.05.2013), & WO 2013/069563 A1 & AU 2012336969 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C22B11/00(2006.01)i, C22B3/26(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. C22B11/00, C22B3/26		
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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 2012-12371 A（信越化学工業株式会社）2012.01.19, & US 2013/0102806 A1 & EP 2592068 A1 & WO 2012/005183 A1 & AU 2011275014 A & CA 2804239 A & CN 103068792 A	1-9
A	JP 2013-32563 A（国立大学法人 宮崎大学）2013.02.14,（ファミリーなし）	6,8
A	JP 7-286221 A（住友金属鉱山株式会社）1995.10.31,（ファミリーなし）	7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 23.06.2014	国際調査報告の発送日 08.07.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 坂本 薫昭 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 9265

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 2001-98335 A (アングロ アメリカン プラティナム コーポレイション リミティド) & US 6365049 B1 & GB 9918437 D & GB 9918437 D0 & EP 1074635 A1 & DE 60005896 D & DE 60005896 T & NO 20003932 A & AU 4880900 A & NZ 505991 A & CA 2314697 A & AT 252163 T & AU 776128 B & ZA 200003771 A	9
P, A	WO 2013/069562 A1 (国立大学法人九州大学) 2013.05.16, & WO 2013/069563 A1 & AU 2012336969 A	1-9