

(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
2011年2月24日(24.02.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/021696 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 20/22 (2006.01) C07D 285/00 (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01) C22B 3/24 (2006.01)
B01J 23/96 (2006.01) C22B 11/00 (2006.01)
B01J 38/00 (2006.01) C22B 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064104
- (22) 国際出願日: 2010年8月20日(20.08.2010)
- (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 2009-192466 2009年8月21日(21.08.2009) JP
特願 2009-192467 2009年8月21日(21.08.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 須藤 幸徳(SUDO, Yukinori) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.
- (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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

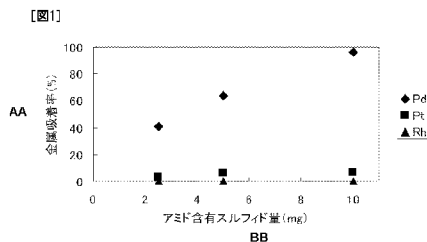
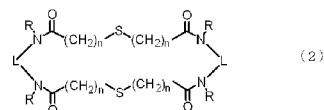
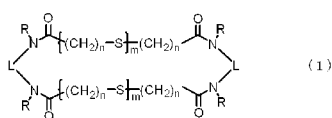
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

[続葉有]

(54) Title: PALLADIUM ION ADSORBENT AND METHOD FOR SEPARATING AND RECOVERING PALLADIUM USING SAME

(54) 発明の名称: パラジウムイオン吸着剤、及びそれを用いたパラジウムの分離回収方法



AA METAL ADSORPTION (%)
BB AMOUNT OF AMIDE-CONTAINING SULFIDE (mg)

(57) Abstract: Provided are a palladium ion adsorbent for solid-liquid adsorption which has both the extraction performance and selectivity of a palladium extractant for liquid-liquid extraction used in conventional solvent extraction methods and which does not require the use of any organic solvent and a method for selectively separating and recovering palladium using the adsorbent. Palladium is selectively separated and recovered using a palladium ion adsorbent comprising an amide-containing cyclic sulfide compound represented by general formula (1) or (2) or a palladium ion adsorbent comprising a support and, immobilized thereon, an amide-containing cyclic sulfide compound represented by general formula (1) or (2). [In formula (1), Rs each independently represents a hydrogen atom, methyl, ethyl, a C₃₋₃₀ linear or branched hydrocarbon group, a C₃₋₁₀ alicyclic hydrocarbon group, or a C₆₋₁₄ aromatic hydrocarbon group; m is 1 or 2; ns each independently is an integer of 1-12; and Ls each independently represents a methylene group, an ethylene group, a C₃₋₈ alkylene, or a C₆₋₁₄ arylene.] [In formula (2), Rs each independently represents a hydrogen atom, methyl, ethyl, a C₃₋₃₀ linear or branched hydrocarbon group, a C₃₋₁₀ alicyclic hydrocarbon group, or a C₆₋₁₄ aromatic hydrocarbon group; ns each independently is an integer of 1-4; and Ls each independently represents a methylene group, an ethylene group, a C₁₋₈ alkylene, or a C₆₋₁₄ arylene.]

(57) 要約:

[続葉有]



従来の溶媒抽出法における、液-液型パラジウム抽出剤の抽出性能及び選択性を併せ持ち、且つ有機溶媒を使用する必要のない固-液型パラジウムイオン吸着剤、及びそれを用いたパラジウムの選択的な分離方法並びに回収方法を提供する。下記一般式(1)又は(2)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物からなるパラジウムイオン吸着剤、又は下記一般式(1)又は(2)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を担体に固定化させたパラジウムイオン吸着剤を用いて、パラジウムを選択的に分離回収する。[上記式(1)中、Rは各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～30の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基を表し、mは1又は2の整数を表し、nは各々独立して、1～12の整数を表し、Lは各々独立して、メチレン基、エチレン基、炭素数3～8のアルキレン基、又は炭素数6～14のアリーレン基を表す。][上記式(2)中、Rは各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～30の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基を表し、nは各々独立して、1～4の整数を表す。また上記式中、Lは各々独立して、メチレン基、エチレン基、炭素数1～8のアルキレン基、又は炭素数6～14のアリーレン基を表す。]

明 細 書

発明の名称：

パラジウムイオン吸着剤、及びそれを用いたパラジウムの分離回収方法 技術分野

[0001] 本発明は、特定のアミド含有環状スルフィド化合物からなるパラジウムイオン吸着剤、前記アミド含有環状スルフィド化合物を担体に固定化したパラジウムイオン吸着剤、及びそれを用いたパラジウムの分離方法並びに回収方法に関する。

背景技術

[0002] 工業用触媒や自動車排ガス浄化触媒、多くの電化製品には、パラジウムが用いられている。パラジウムは高価であり、資源としても有用であることから、従来から使用後に回収してリサイクルすることが行われてきている。最近では資源の保全を考えて、回収及びリサイクルすることの重要性が一層増加している。

[0003] パラジウムを回収するために、沈殿分離法、イオン交換法、電解析出法、溶媒抽出法等の多くの方法が開発されており、これらのうち溶媒抽出法が経済性及び操作性の点から広く採用されている。例えば、水溶液中のパラジウムイオンを油溶性の抽出剤を溶解した有機溶媒と液-液接触させることにより、パラジウムイオンを有機相側に抽出する方法が知られている。抽出剤としては、ジアルキルスルフィド等の硫黄含有有機化合物が用いられている（例えば、特許文献1参照）。また、抽出速度を改善させるため、ジアルキルスルフィドの硫黄近傍にアミド基を導入する方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

しかしながら、上記した溶媒抽出法は、多量の有機溶剤を使用することから、安全性や環境負荷の面で課題を有する。

[0004] このため、特定のチオエーテルをリガンド（*l i g a n d*）とし、それをスチレン誘導体のポリマー（例えば、ポリメチルスチレン）に固定化して水

不溶性の固体状の高分子型スルフィド化合物とし、該化合物をパラジウムイオンを含む水溶液中に直接添加してパラジウムイオンの吸着を行う、有機溶媒を用いない方法（吸着法）が提案されている（例えば、特許文献3参照）。

しかしながら、特許文献3に記載の吸着法では、吸着剤のパラジウム吸着量が吸着剤1 gあたり4 mg（0.04 mmol）と低いという問題があった。

[0005] 上記したとおり、パラジウムを回収するために、溶媒抽出法が経済性及び操作性の点から広く採用されているが、有機溶媒の使用が必須であるという課題を有する。

[0006] 一方、水に不溶性の高分子型キレート剤やイオン交換樹脂を用いる吸着法は、有機溶媒を用いずに金属分離が行えるという利点があるが、特定の金属に対する選択性が低い場合が多い。例えば、特許文献3に記載の高分子型スルフィド化合物により、複数の金属が混在する溶液中からパラジウムを選択的に分離したという知見は、特許文献3には開示されていない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平9-279264号公報

特許文献2：国際公開第2005/083131号パンフレット

特許文献3：特開平5-105973号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記した背景技術に鑑みてなされたものであり、その目的は、従来の溶媒抽出法における、液-液型パラジウム抽出剤の抽出性能及び選択性を併せ持ち、且つ有機溶媒を使用する必要のない固-液型パラジウム吸着剤、及びそれを用いたパラジウムの選択的な分離方法並びに回収方法を提供することである。

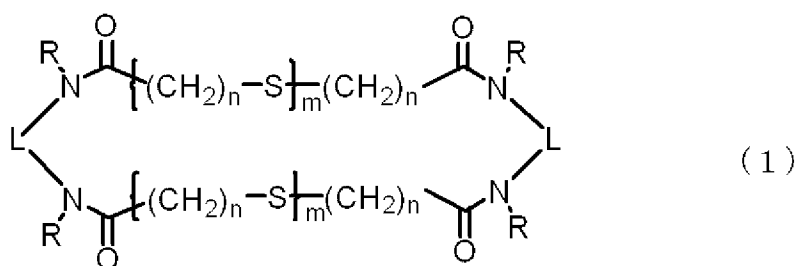
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、特定のアミド含有環状スルフィド化合物からなる吸着剤、又はこのアミド含有環状スルフィド化合物を多孔質担体に担持してなる吸着剤を見出した。さらに、これらの吸着剤を用いて、パラジウムの分離回収を行うことで、上記した課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、以下に示すとおりのパラジウムイオン吸着剤、及びそれを用いたパラジウムの分離方法並びに回収方法である。

[0010] [1] 下記一般式（１）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物からなることを特徴とするパラジウムイオン吸着剤。

[0011] [化1]

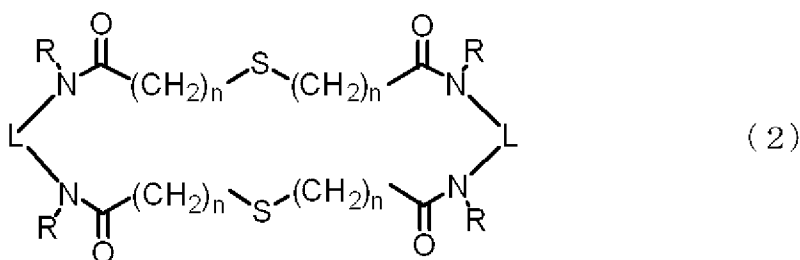


[上記式（１）中、Rは各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数３～３０の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基、炭素数３～１０の脂環式炭化水素基、又は炭素数６～１４の芳香族炭化水素基を表し、mは１又は２の整数を表し、nは各々独立して、１～１２の整数を表し、Lは各々独立して、メチレン基、エチレン基、炭素数３～８のアルキレン基、又は炭素数６～１４のアリーレン基を表す。]

[２] 一般式（１）において、Rが各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、又は炭素数３～１８の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基を表し、かつカルボニル基－硫黄原子間のnが各々独立して、１～４の整数を表す上記〔１〕に記載のパラジウムイオン吸着剤。

[３] 下記一般式（２）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物からなることを特徴とするパラジウムイオン吸着剤。

[0012] [化2]

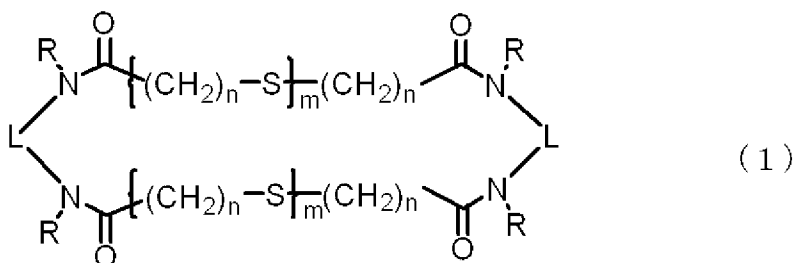


[上記式（２）中、Rは各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数３～３０の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基、炭素数３～１０の脂環式炭化水素基、又は炭素数６～１４の芳香族炭化水素基を表し、nは各々独立して、１～４の整数を表す。また上記式中、Lは各々独立して、メチレン基、エチレン基、炭素数３～８のアルキレン基、又は炭素数６～１４のアリーレン基を表す。]

[４] 一般式（２）において、Rが各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、又は炭素数３～１８の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基を表す上記〔３〕に記載のパラジウムイオン吸着剤。

[５] 下記一般式（１）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物又は下記一般式（２）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を担体に固定化したことを特徴とするパラジウムイオン吸着剤。

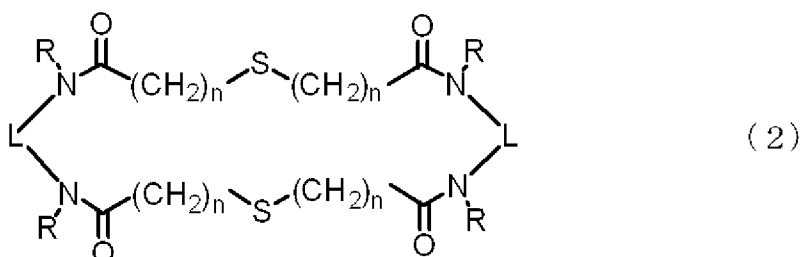
[0013] [化3]



[上記式（１）中、Rは各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数３～３０の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基、炭素数３～１０の脂環式炭化水素基、又は炭素数６～１４の芳香族炭化水素基を表し、mは１又は２の整数を表し、nは各々独立して、１～１２の整数を表し、Lは各々独

立して、メチレン基、エチレン基、炭素数 3～8 のアルキレン基、又は炭素数 6～14 のアリーレン基を表す。]

[0014] [化4]



[上記式 (2) 中、R は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数 3～30 の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基、炭素数 3～10 の脂環式炭化水素基、又は炭素数 6～14 の芳香族炭化水素基を表し、n は各々独立して、1～4 の整数を表す。また上記式中、L は各々独立して、メチレン基、エチレン基、炭素数 3～8 のアルキレン基、又は炭素数 6～14 のアリーレン基を表す。]

[6] 一般式 (1) において、R が各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、又は炭素数 3～18 の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基を表し、かつカルボニル基—硫黄原子間の n が各々独立して、1～4 の整数を表す上記 [5] に記載のパラジウムイオン吸着剤。

[7] 一般式 (2) において、R が各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、又は炭素数 3～18 の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基を表す上記 [5] に記載のパラジウムイオン吸着剤。

[0015] [8] 担体がシリカゲルである上記 [5] 乃至 [7] のいずれかに記載のパラジウムイオン吸着剤。

[9] 上記 [1] 乃至 [8] のいずれかに記載のパラジウムイオン吸着剤を、パラジウムを含有する水溶液と接触させ、パラジウムを前記パラジウムイオン吸着剤に吸着させるパラジウムの分離方法。

[10] 上記 [1] 乃至 [8] のいずれかに記載のパラジウムイオン吸着剤を、パラジウムを含有する水溶液と接触させて、パラジウムを前記パラジ

ウムイオン吸着剤に吸着させ、次いで、前記パラジウムイオン吸着剤に吸着したパラジウムを、溶出液により溶出して、パラジウムを含む水溶液を得るパラジウムの回収方法。

発明の効果

[0016] 本発明のパラジウムイオン吸着剤（以下、「本発明の吸着剤」と称する場合がある。）は、

上記一般式（１）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物そのもの、

上記一般式（２）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物そのもの、

上記一般式（１）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を担体に固定化させたもの、又は

上記一般式（２）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を担体に固定させたものである。

[0017] 上記一般式（１）又は一般式（２）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物は、従来の油状のジアルキルスルフィド等のスルフィド型パラジウム抽出剤と違って固体であり、且つ水溶性が極めて低いという特徴を有するため、有機溶媒に溶解させることなく直接パラジウムイオンを含む水溶液中に添加して、パラジウムイオンの吸着を行うことができる。

[0018] また、本発明のパラジウムイオン吸着剤は、パラジウムに対して高い親和性を有し、パラジウム以外に白金、ロジウム等の複数の白金族金属イオンが混在する場合に、パラジウムイオンを特に高選択的に吸着することができる。

[0019] また、本発明のパラジウムの分離方法乃至回収方法によれば、パラジウムイオンを含む水溶液中からパラジウムを、本発明のパラジウムイオン吸着剤に効率良く且つ選択的に吸着させることができ、更に溶出液を用いることで、前記吸着剤に吸着したパラジウムを効率的に回収することができる。

[0020] また、本発明のパラジウムの分離方法乃至回収方法によれば、有機溶媒を用いることなく、工業用触媒や自動車排ガス浄化触媒中のパラジウムを効率

良く且つ選択的に吸着回収することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施例 1 におけるパラジウムイオン吸着剤のアミド含有スルフィド量と金属吸着率との関係を示す図である。

[図2]実施例 7 におけるパラジウムイオン吸着剤のアミド含有スルフィド量と金属吸着率との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明において、吸着、分離、回収あるいは抽出等されるパラジウムは、処理対象となる被対象溶液中においての形態はイオンである。よって本明細書中においては、「パラジウム」と記載する場合もそれが「パラジウムイオン」を意味する場合がある。

まず、上記一般式 (1) で示されるアミド含有環状スルフィド化合物について説明する。

[0023] 上記一般式 (1) において、Rで示される置換基は、各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数 3～30 の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基（これらの基は分岐していても差し支えない。）、炭素数 3～10 の脂環式炭化水素基、又は炭素数 6～14 の芳香族炭化水素基を表す。これらのうち、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数 3～18 の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基、炭素数 5～8 の脂環式炭化水素基、炭素数 6～8 の芳香族炭化水素基が好ましい。パラジウム吸着能の点では、Rで示される置換基の全てが水素原子のものがさらに好ましい。また、 $m=1$ の場合、パラジウムイオン吸着剤としての耐久性の点では、Rで示される置換基の 1 つ以上が、上記したメチル基、エチル基、炭素数 3～18 の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基、炭素数 5～8 の脂環式炭化水素基、又は炭素数 6～8 の芳香族炭化水素基であるものがさらに好ましい。

[0024] 炭素数 3～30 の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基としては、例えば、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テト

ラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基（セチル基）、ヘプタデシル基（ステアシル基）、オクタデシル基、オレイル基、ノナデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、1-ヘプチニル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、1-オクテニル基、2-メチル-1-プロペニル基等が挙げられる。

[0025] 炭素数3～10の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキサジエニル基、シクロヘキサトリエニル基、シクロオクテニル基、シクロオクタジエニル基等が挙げられる。

[0026] 炭素数6～14の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基、ビフェニリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

上記一般式（1）中、mは1又は2の整数を表す。

[0027] 上記一般式（1）中、nは各々独立して、1～12の整数を表す。上記一般式（1）において、カルボニル基-硫黄原子間のメチレン数を表わすnは1～4の整数であることが好ましく、1又は2の場合が特に好ましい。

[0028] 上記一般式（1）中、Lは各々独立して、メチレン基、エチレン基、炭素数3～8のアルキレン基、又は炭素数6～14のアリーレン基を表す。

炭素数3～8のアルキレン基としては、例えば、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等が挙げられ、直鎖状、分岐状、環状のものを含む。

[0029] 環状のアルキレン基としては、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、

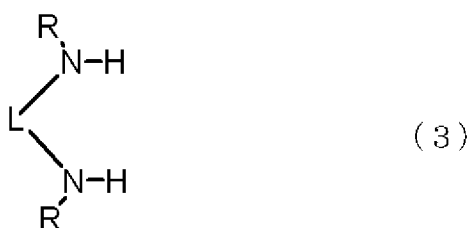
シクロオクチレン基、シクロヘキセニレン基、シクロヘキサジエニレン基、シクロヘキサトリエニレン基、シクロオクテニレン基、シクロオクタジエニレン基等が挙げられる。

また、炭素数6～14のアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、トリレン基、キシリレン基、クメニレン基、ベンジレン基、フェネチレン基、スチリレン基、シンナミレン基、ビフェニリレン基、フェナントリレン基等が挙げられる。

これらのうち、Lとしては、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 2-フェニレン基であることが好ましく、特に1, 3-プロピレン基である場合に最も高いパラジウム吸着性能を有する。

[0030] 上記一般式(1)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物の製造法としては、特に限定するものではないが、 $m=1$ である化合物は、例えば、以下のように製造することができる。すなわち、下記式(3)

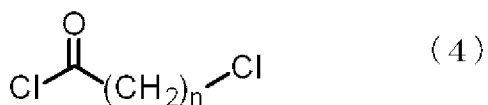
[0031] [化5]



(式中、R、Lは上記と同じ定義である。)

で示される化合物に、塩基性条件下で下記式(4)

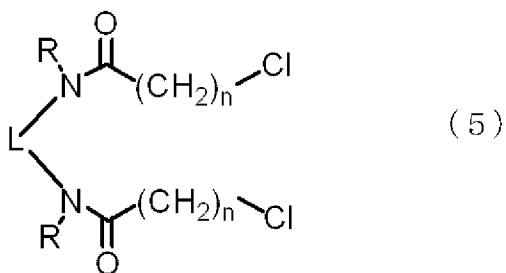
[0032] [化6]



(式中、nは上記と同じ定義である。)

で示される化合物を反応させ、下記式(5)

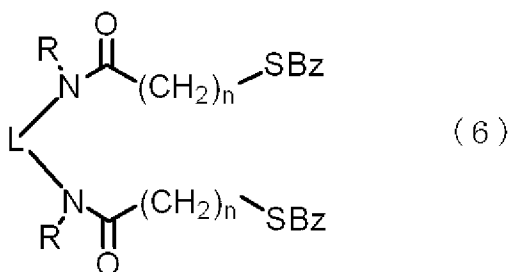
[0033] [化7]



(式中、R、L、nは上記と同じ定義である。)

で示される化合物を得、次に上記式(5)で示される化合物に、塩基性条件下でチオ安息香酸を反応させて、下記式(6)

[0034] [化8]



(式中、Bzはベンゾイル基を表し、R、L、及びnは上記と同じ定義である。)

で示される化合物を得、次に、上記式(5)で表される化合物と上記式(6)で示される化合物を塩基性条件下で反応させることにより、上記一般式(1)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物(m=1)を得ることができる。

[0035] また、上記一般式(1)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物のうち、m=1である化合物は、例えば、以下のように製造することができる。すなわち、上記したとおり合成した上記式(6)で表される化合物と下記式(7)

[0036]

[化9]



(式中、nは上記と同じ定義である。)

で示される化合物を塩基性条件下で反応させることにより、上記一般式(1)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物(m=2)を得ることができる。

[0037] 上記一般式(1)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物は固体であり、且つ水溶性が極めて低いため、パラジウムイオンを含む水溶液にそのまま添加して吸着を行うことができる。水溶液中に白金イオンやロジウムイオン等の他の白金族金属イオンが混在している場合、パラジウムイオンが高い選択性で吸着される。

[0038] 次に、上記一般式(2)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物について説明する。

上記一般式(2)において、Rで示される置換基は、各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～30の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基(これらの基は分岐していても差し支えない。)、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基を表す。これらのうち、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基、炭素数5～8の脂環式炭化水素基、炭素数6～8の芳香族炭化水素基が好ましい。パラジウム吸着能の点では、Rで示される置換基の全てが水素原子のものがさらに好ましい。また、パラジウムイオン吸着剤としての耐久性の点では、Rで示される置換基の1つ以上が、上記したメチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基、炭素数5～8の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～8の芳香族炭化水素基であるものがさらに好ましい。

[0039] 炭素数3～30の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基としては、例えば、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル

基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基（セチル基）、ヘプタデシル基（ステアリル基）、オクタデシル基、オレイル基、ノナデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、1-ヘプチニル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、1-オクテニル基、2-メチル-1-プロペニル基等が挙げられる。

[0040] 炭素数3～10の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキサジエニル基、シクロヘキサトリエニル基、シクロオクテニル基、シクロオクタジエニル基等が挙げられる。

[0041] 炭素数6～14の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基、ビフェニリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

上記一般式（2）において、nで示されるカルボニル基-硫黄原子間のメチレン数は1～4の整数であり、nが1又は2の場合が特に好ましい。

上記一般式（2）において、Lは、炭素数1～8のアルキレン基、又は炭素数6～14のアリーレン基を表す。

炭素数1～8のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等が挙げられ、直鎖状、分岐状、環状のものを含む。

[0042] 環状のアルキレン基としては、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロヘキセニレン基、シクロヘキサジエニレン基、

シクロヘキサトリエニレン基、シクロオクテニレン基、シクロオクタジエニレン基等が挙げられる。

[0043] また、炭素数6～14のアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、トリレン基、キシリレン基、クメニレン基、ベンジレン基、フェネチレン基、スチリレン基、シンナミレン基、ビフェニリレン基、フェナントリレン基等が挙げられる。これらのうち、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 2-フェニレン基であることが好ましく、特に1, 3-プロピレン基である場合に最も高いパラジウム吸着性能を有する。

[0044] 上記一般式(2)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物の製造法としては、特に限定するものではないが、例えば、上記した上記一般式(1)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物($m=1$)と同様の方法により、製造することができる。

[0045] 上記一般式(2)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物は固体であり、且つ水溶性が極めて低いため、パラジウムイオンを含む水溶液にそのまま添加して吸着を行うことができる。水溶液中に白金イオンやロジウムイオン等の他の白金族金属イオンが混在している場合、パラジウムイオンが高い選択性で吸着される。

[0046] 次に、上記一般式(1)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物又は上記一般式(2)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を、担体に固定化させたパラジウムイオン吸着剤について説明する。

[0047] 本発明においては、上記一般式(1)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物又は上記一般式(2)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を、そのままパラジウムイオン吸着剤として使用可能であるが、操作性の向上やカラムクロマトグラフィーの充填剤として使用する等の目的に応じて、任意の担体に固定化してもよい。

[0048] 本発明において、担体としては、水に不溶性のものであれば特に制限なく用いることができる。例えば、ポリスチレン、架橋ポリスチレン等のスチレ

ン系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン等のポリ（ハロゲン化オレフィン）；ポリアクリロニトリル等のニトリル系ポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル等の（メタ）アクリル酸系ポリマー等の高分子担体や、活性炭、シリカゲル、珪藻土、ヒドロキシアパタイト、アルミナ、酸化チタン、マグネシア、ポリシロキサン等の無機担体が挙げられる。

[0049] ここで、架橋ポリスチレンとは、スチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン等のモノビニル芳香族化合物とジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルナフタレン、トリビニルベンゼン、ビスビニルジフェニル、ビスビニルフェニルエタン等のポリビニル芳香族化合物との架橋共重合体を主体とするものであり、これらの共重合体にグリセロールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等のメタクリル酸エステルが共重合されていてもよい。

本発明においては、これらの担体のうち、シリカゲルが特に好ましい。

[0050] 本発明において用いられる担体の形状としては、球状（例えば、球状粒子等）、粒状、繊維状、顆粒状、モノリスカラム、中空糸、膜状（例えば、平膜など）等の一般的に分離基材として使用される形状が利用可能であり、特に限定するものではない。これらのうち、球状、膜状、粒状、繊維状のものが好ましい。球状粒子はカラム法やバッチ法で使用する際、その使用体積を自由に設定できることから、特に好ましく使用できる。

[0051] 担体として球状粒子を用いる場合、その平均粒径としては通常 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \text{mm}$ の範囲であり、好ましくは $2\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ の範囲であり、平均細孔径としては通常 $1\ \text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは $1\ \text{nm} \sim 300\ \text{nm}$ の範囲である。

[0052] この場合、上記一般式（１）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物又は上記一般式（２）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を担体へ固定化する方法としては、特に限定するものではない。例えば、上記一般式（１）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物又は上記一般式（２）で

示されるアミド含有環状スルフィド化合物を担体に物理的に吸着させて担持する方法や、上記一般式（１）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物又は上記一般式（２）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を担体に化学的に結合させ固定化する方法が挙げられる。

[0053] 本発明の吸着剤は、例えば、上記一般式（１）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物又は上記一般式（２）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を、ジメチルスルホキシド等の溶媒に溶解させ、次いで上記した担体を加え、アミド含有環状スルフィド化合物を当該担体に含浸させて、更に溶媒を留去することにより、製造することができる。

用いる溶媒としては、ジメチルスルホキシド以外に、メタノール、酢酸エチル、テトラヒドロフラン等が好適なものとして挙げられる。

また、例えば、担体が架橋ポリスチレンの場合には、クロロメチルスチレンとジビルベンゼンとの架橋ポリスチレンである、ポリクロロメチルスチレン（PCMS）と、上記一般式（１）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物又は上記一般式（２）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物とを塩基性条件下で反応させることにより、本発明の吸着剤を製造することができる。

[0054] 反応を塩基性条件下で行うための塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム等が好適に用いられる。

[0055] 本発明の吸着剤において、担体へのアミド含有環状スルフィド化合物の固定化率（担持率）は、目的に応じて任意に調節可能であり、特に限定するものではないが、本発明の吸着剤に対して、上記一般式（１）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物又は上記一般式（２）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物が１～５０重量％の範囲で固定化（担持）されているのが好ましく、５～３０重量％の範囲がさらに好ましい。

[0056] さらに、本発明のパラジウムの分離方法について説明する。

本発明のパラジウムの分離方法は、本発明のパラジウムイオン吸着剤を、パラジウムを含有する水溶液と接触させ、パラジウムを前記パラジウムイオ

ン吸着剤に吸着させることを特徴とする。

本発明のパラジウムの分離方法において、効率のよいパラジウムの吸着は、パラジウムを含む白金族金属（パラジウム、白金、ロジウム等）の水溶液中の濃度が1～10000ppmで行われるのが好ましく、10～1000ppmで行われるのがより好ましい。

[0057] また、本発明のパラジウムの回収方法は、本発明のパラジウムイオン吸着剤を、パラジウムを含有する水溶液と接触させて、パラジウムを前記吸着剤に吸着させ、次いで前記吸着剤に吸着したパラジウムを、溶出液により溶出して、パラジウムを含む水溶液を得ることを特徴とする。

[0058] 上記したパラジウムの分離方法並びに回収方法において、処理対象となる被対象溶液としては、例えば、自動車排ガス処理触媒を溶解した水溶液や、白金族金属の湿式精錬工程における酸浸出後の溶液を用いることができる。これらの被対象溶液はパラジウム、白金、ロジウム等の白金族金属を含有するものであるが、これらのうちパラジウム以外の成分は必須というものではない。

被対象溶液中に含有される白金族金属の形態は、2価金属イオン等の状態で溶液液中に含有される。

[0059] 本発明の吸着剤によりパラジウムを吸着するためには、まず、上記の被対象溶液に本発明の吸着剤を添加する。この際に、この溶液を攪拌することが望ましい。また、被対象溶液は酸性であることが好ましく、塩酸酸性であることがさらに好ましい。被対象溶液の塩酸濃度としては、本発明の吸着剤は広範な塩酸濃度範囲で使用可能であり、特に限定するものではないが、0.1～5mol/Lの範囲が好ましく、0.5～3mol/Lの範囲がより好ましい。この範囲の塩酸濃度であれば、パラジウムの吸着効率を損なうことなく吸着を実施することができる。

[0060] また、上記したパラジウムの分離方法並びに回収方法において、被対象溶液中のパラジウムに対し、本発明の吸着剤を、上記一般式（1）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物換算で、等モル量以上用いるのが好ましい

。

[0061] 前記の操作により本発明の吸着剤に吸着されたパラジウムを、溶出液により溶出して、パラジウムを含む水溶液を得ることで、パラジウムを回収する。パラジウムの溶出液としては、特に限定するものではないが、例えば、アンモニア水、チオ尿素水溶液、チオ尿素水溶液と塩酸の混合水溶液等を好適に用いることができる。また、エチレンジアミン水溶液もパラジウムの溶出液として好適に使用することができる。

パラジウムを吸着したパラジウムイオン吸着剤と溶出液の使用量に関しては、当該吸着剤に対して溶出液が50～1000モル倍が好ましく、100～500モル倍がより好ましい。

本発明の吸着剤を用いてパラジウムを吸着した場合には、前記の溶出液を用いることにより、パラジウムを水溶液として回収することができる。

実施例

[0062] 以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定して解釈されるものではない。

なお、以下の実施例において、 $^1\text{H-NMR}$ （核磁気共鳴）はVarian社製、Gemini-200で測定した。

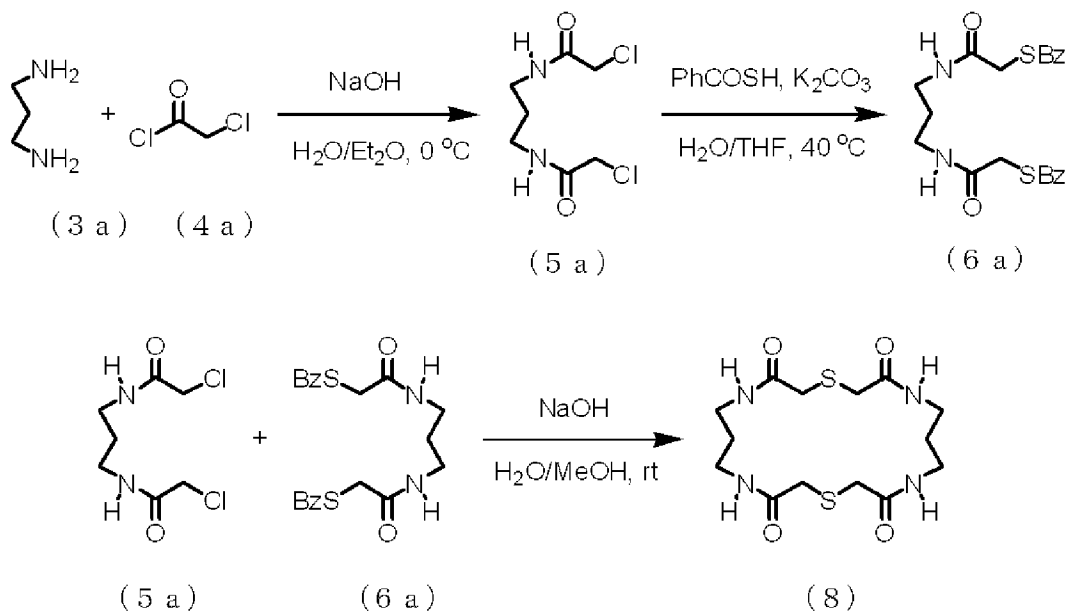
また、実施例中、パラジウム吸着量の単位「 mmol/g-Ligand 」は、 Ligand 1 g当たりの、吸着したパラジウムのモル数を意味し、「 Ligand 」とはアミド含有環状スルフィド化合物を意味する。

[0063] 合成例 1.

アミド含有環状スルフィド化合物の合成例として、1, 5, 11, 15-テトラアザ-6, 10, 16, 20-テトラオキソ-8, 18-ジチアシクロエイコサン〔以下、化合物（8）と称する。〕の合成例を以下に記す。

[0064]

[化10]



[0065] 第一工程（ジアシル化体（5a）の合成）.

200 mLナス型フラスコに1, 3-プロパンジアミン（3a）3.71 g（50 mmol）、水50 g、及びジエチルエーテル20 gを量り取り、これに20重量%水酸化ナトリウム水溶液24.00 g（120 mmol）を加えた。この混合物に対し、クロロ塩化アセチル（4a）13.55 g（120 mmol）を0 °Cにて1時間かけて滴下し、更に0 °Cで1時間攪拌した。生じた白色固体をろ取した後、水、ジエチルエーテルで順次洗浄し、上記式（5a）で示されるジアシル化体〔以下、ジアシル化体（5a）と称する。〕を収量10.41 g、収率91.7%で得た。

¹H-NMR（DMSO-d₆）δ：1.55（2H, quintet, J = 7.0 Hz），3.03–3.10（4H, m），4.03（4H, s），8.22（2H, brs）。

[0066] 第二工程（ジチオエステル化体（6a）の合成）.

100 mLナス型フラスコに炭酸カリウム2.65 g（19.2 mmol）、及び水40 gを量り取り、これにチオ安息香酸2.65 g（19.2 mmol）を加えて40 °Cで30分間攪拌した。これに上記ジアシル化体（5

a) 1. 82 g (8 mmol) 及びテトラヒドロフラン (THF) 10 g を加え、40℃で3時間攪拌した。その後、更に0℃で1時間攪拌し、生じた白色固体をろ取した後、水で洗浄し、上記式 (6a) で示されるジチオエステル化体 [以下、ジチオエステル化体 (6a) と称する。] を収量 3.51 g、収率 95.6% で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.65 (2H, quintet, $J=6.2\text{ Hz}$), 3.23–3.32 (4H, m), 3.74 (4H, s), 6.88 (2H, brs), 7.43–7.52 (4H, m), 7.57–7.66 (2H, m), 7.95–8.00 (4H, m)。

[0067] 第三工程 (化合物 (8) の合成)。

50 mL ナス型フラスコに上記ジチオエステル化体 (6a) 2.15 (5 mmol)、メタノール 20 g を量り取り、これに 20 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 2.00 g (10 mmol) を加え、窒素気流下、室温で2時間攪拌した。これに上記ジアシル化体 (5a) 1.14 g (5 mmol) を加え、室温で3時間攪拌した。生じた白色固体をろ取した後、水、メタノールで順次洗浄し、上記式 (8) で示されるアミド含有環状スルフィド化合物 [以下、化合物 (8) と称する。] を収量 1.43 g、収率 76.1% で得た。

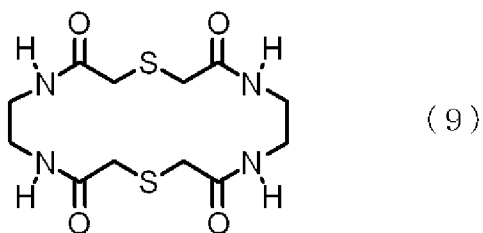
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.50–1.57 (4H, m), 3.01–3.10 (8H, m), 3.19 (8H, s), 8.05 (4H, brs)。

[0068] 合成例 2。

第一工程において、1, 3-プロパンジアミン 3.71 g の代わりに1, 2-エチレンジアミン 3.01 g を用いる以外は、合成例 1 と同様にして、下記式 (9)

[0069]

[化11]



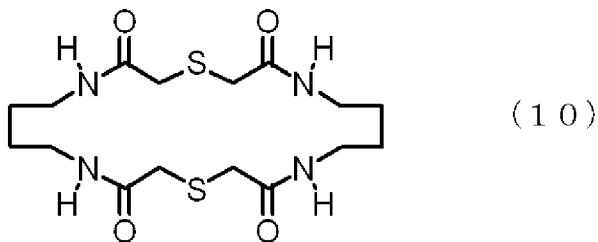
で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を調製した（収量 1.74 g、ジアミンからの収率 71.1%）。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 1.34–1.42 (8H, m), 3.01–3.10 (8H, m), 3.18 (8H, s), 8.03 (4H, brs)。

[0070] 合成例 3.

第一工程において、1,3-プロパンジアミン 3.71 g の代わりに、1,4-ブタンジアミン 4.41 g を用いる以外は、合成例 1 と同様にして、下記式 (10)

[0071] [化12]



で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を調製した（収量 1.96 g、ジアミンからの収率 78.5%）。

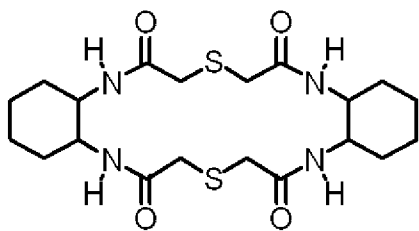
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 1.50–1.57 (4H, m), 3.01–3.10 (8H, m), 3.19 (8H, s), 8.05 (4H, brs)。

[0072] 合成例 4.

第一工程において、1,3-プロパンジアミン 3.71 g の代わりに、2-シクロヘキサンジアミン 5.71 g を用いる以外は、合成例 1 と同様に

して、下記式 (11)

[0073] [化13]



(11)

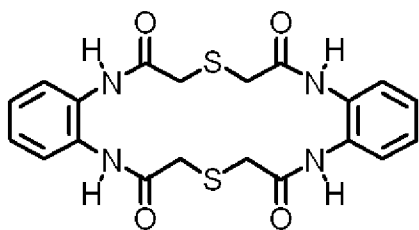
で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を調製した（収量 2.26 g、ジアミンからの収率 89%）。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 1.17–1.28 (8H, m), 1.61–1.87 (8H, m), 3.16 (8H, s), 7.86 (4H, brs), 未検出の 4H (水のピークとオーバーラップしていると推定した。)。

[0074] 合成例 5.

第一工程において、1,3-プロパンジアミン 3.71 g の代わりに、1,2-フェニレンジアミン 5.41 g を用いる以外は、合成例 1 と同様にして、下記式 (12)

[0075] [化14]



(12)

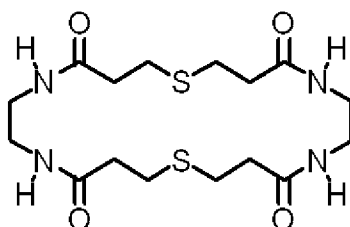
で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を調製した（収量 1.88 g、ジアミンからの収率 75.7%）。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 7.11–7.21 (4H, m), 7.50–7.60 (4H, m), 9.59 (4H, brs), 未検出の 8H (水のピークとオーバーラップしていると推定した。)。

[0076] 合成例 6.

第一工程において、1, 3-プロパンジアミン 3. 71 g の代わりに1, 2-エチレンジアミン 3. 01 g 及び3-クロロ塩化プロピオニル 15. 24 g を用いる以外は、合成例 1 と同様にして、下記式 (13)

[0077] [化15]



(13)

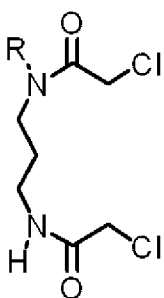
で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を調製した（収量 1. 95 g、ジアミンからの収率 55. 5%）。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 2. 28–2. 35 (8H, m), 2. 64–2. 71 (8H, m), 3. 08–3. 15 (8H, m), 7. 76 (4H, b r s)。

[0078] 合成例 7.

第一工程において、1, 3-プロパンジアミン 3. 71 g の代わりに牛脂プロピレンジアミン（花王社製、商品名：ジアミン RRT）9. 51 g 及びクロロ塩化アセチル 8. 47 g を用いる以外は、合成例 1 と同様にして、下記式 (5b)

[0079] [化16]



(5b)

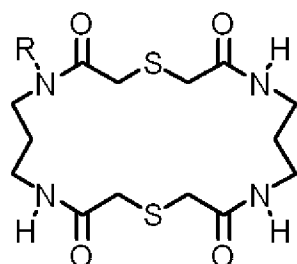
〔上記式 (5b) において、Rで示される置換基は、牛脂由来の長鎖アルキル基（例えば、セチル基、ステアリル基、オレイル基等を含む。）である。

〕

で示されるジアシル化体を収量 12.59 g、収率 89.3% で得た。

次に第三工程において、ジアシル化体 (5a) 1.14 g の代わりに前述のジアシル化体 (5b) 12.58 g とジチオエステル化体 (6a) 11.53 g を用いる以外は、合成例 1 と同様にして、下記式 (14)

[0080] [化17]



(14)

[上記式 (5b) において、R で示される置換基は、牛脂由来の長鎖アルキル基（例えば、セチル基、ステアリル基、オレイル基等を含む。）である。]

で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を収量 15.40 g、収率 92.9% で得た [上記式 (14) において、R で示される置換基は、牛脂由来の長鎖アルキル基（セチル基、ステアリル基、オレイル基等）である]。

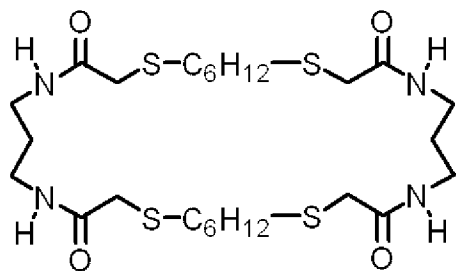
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.85–0.91 (m, 牛脂アルキル基由来ピーク), 1.25–1.31 (m, 牛脂アルキル基由来ピーク), 1.50–2.03 (m, 牛脂アルキル基由来ピーク), 3.26–3.52 (m, 18H), 5.32–5.38 (m, 牛脂アルキル基由来ピーク), 7.36 (1H, brs), 7.58 (1H, brs), 7.70 (1H, brs), 未検出の 4H (牛脂アルキル基由来ピークとオーバーラップしていると推定した。))。

[0081] 合成例 8.

第三工程において、ジアシル化体 (5a) 1.14 g の代わりに 1,6-ジブロモヘキサン 1.43 g を用いる以外は、合成例 1 と同様にして、下記式 (15)

[0082]

[化18]



(15)

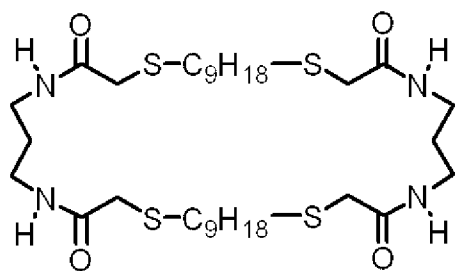
で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を調製した（収量 1.16 g、ジアミンからの収率 70.0%）。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.34–1.39 (8H, m), 1.50–1.63 (12H, m), 2.55–2.61 (8H, m), 3.05–3.17 (16H, m), 8.00–8.04 (4H, brs)。

[0083] 合成例 9.

第三工程において、ジアシル化体 (5a) 1.14 g の代わりに、9-ジブロモノナン 1.43 g を用いる以外は、合成例 1 と同様にして、下記式 (16)

[0084] [化19]



(16)

で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を調製した（収量 1.34 g、ジアミンからの収率 71.1%）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.28–1.39 (20H, m), 1.53–1.80 (12H, m), 2.51–2.58 (8H, m), 3.23 (8H, s), 3.29–3.41 (8H, m), 7.36 (4H, brs)。

[0085] 実施例 1.

パラジウム、白金、及びロジウムを各々50mg/L含む1mol/L塩酸溶液10mLに、合成例1で合成したアミド含有環状スルフィド化合物を10mg添加して室温で1時間攪拌した。その後、孔径0.45 μ mのメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の残存金属濃度をICP発光分光器（Perkin Elmer社製、製品名：OPTIMA3300DV）にて測定した。残存金属濃度と攪拌前の初濃度とから、各金属の吸着率を求めた結果、パラジウム吸着率は96.0%、白金吸着率は7.0%、ロジウム吸着率は0%であり、パラジウムが高選択的に吸着された。

なお、アミド含有環状スルフィド化合物の使用量を5mg、2.5mgと低減した場合でもパラジウムの選択的な吸着が見られた。アミド含有環状スルフィド化合物を2.5mg使用したときの、アミド含有環状スルフィド化合物1g当たりのパラジウム吸着量は、0.8mmol/g-Ligandであった。以上の結果（パラジウムイオン吸着剤のアミド含有スルフィド量と金属吸着率との関係）を図1に示す。

[0086] 実施例2.

合成例2で合成したアミド含有環状スルフィド化合物を吸着剤として10mg用い、実施例1と同様にパラジウム、白金、及びロジウムの吸着を行った結果、パラジウム吸着率は64.8%、白金吸着率は3.8%、ロジウム吸着率は0%であり、パラジウムが高選択的に吸着された。

[0087] 実施例3.

合成例3で合成したアミド含有環状スルフィド化合物を吸着剤として10mg用い、実施例1と同様にパラジウム、白金、及びロジウムの吸着を行った結果、パラジウム吸着率は80.4%、白金吸着率は4.6%、ロジウム吸着率は0%であり、パラジウムが高選択的に吸着された。

[0088] 実施例4.

合成例4で合成したアミド含有環状スルフィド化合物を吸着剤として10mg用い、実施例1と同様に行った結果、パラジウム吸着率は57.0%、白金吸着率は0%、ロジウム吸着率は0%であり、パラジウムが高選択的に

吸着された。

[0089] 実施例 5.

合成例 5 で合成したアミド含有環状スルフィド化合物を吸着剤として 10 mg 用い、実施例 1 と同様に行った結果、パラジウム吸着率は 33.6%、白金吸着率は 1.0%、ロジウム吸着率は 1.2% であり、パラジウムが高選択的に吸着された。

[0090] 実施例 6.

合成例 6 で合成したアミド含有環状スルフィド化合物を吸着剤として 10 mg 用い、実施例 1 と同様に行った結果、パラジウム吸着率は 48.4%、白金吸着率は 1.6%、ロジウム吸着率は 0% であり、パラジウムが高選択的に吸着された。

[0091] 実施例 7.

50 mL ナス型フラスコに合成例 1 で合成したアミド含有環状スルフィド化合物 0.2 g、ジメチルスルホキシド (DMSO) 10 g を量り取り、50°C で 1 時間攪拌した。その後、シリカゲル (和光純薬工業社製、商品名: ワコーゲル C-300) 1.8 g を加え、更に 50°C で 1 時間攪拌した。DMSO を減圧下にて留去した後、得られた白色粉末を水で洗浄し、さらに室温で減圧乾燥することによりアミド含有環状スルフィド化合物を 10 重量% の割合で含浸担持させたシリカゲルを調製した。これをパラジウムイオン吸着剤として 100 mg 用い (そのうち、当該アミド含有環状スルフィド化合物を 10 mg 含有していた。)、実施例 1 と同様にパラジウム、白金、及びロジウムの吸着を行った。その結果、パラジウム吸着率は 98.6%、白金吸着率は 3.8%、ロジウム吸着率は 0% であり、パラジウムが高選択的に吸着された。

なお、パラジウムイオン吸着剤 100 mg 中のアミド含有環状スルフィド化合物の固定化量 (担持量) を 5 mg、2.5 mg と低減した場合でも、パラジウムの選択的な吸着が見られた。すなわち、アミド含有環状スルフィド化合物を 2.5 mg 使用したときの、アミド含有環状スルフィド化合物 1 g

当たりのパラジウム吸着量は、 $1.5 \text{ mmol/g-Ligand}$ であった。以上の結果（パラジウムイオン吸着剤のアミド含有スルフィド量と金属吸着率との関係。）を図2に示す。

[0092] 実施例 8.

実施例7に示されるパラジウムイオン吸着剤を100mg用いた金属吸着試験に引き続き、使用後の、パラジウム及び白金を吸着したパラジウムイオン吸着剤10mgを、表1に示す各種溶出液10mL中室温にて1時間攪拌し、金属を水層に溶出させた。その後、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の溶出金属濃度をICP発光分光器（Perkin Elmer社製、商品名：OPTIMA 3300DV）にて測定した。溶出金属濃度と攪拌前の初濃度とから、各金属の溶出率を求めた。結果を表1に示す。

[0093] [表1]

溶出液 溶出率	1 Mアンモニア水溶液	1 Mチオ尿素水溶液	1 Mチオ尿素／1 M塩酸	1 Mチオ尿素／0.1 M塩酸
Pd溶出率 (%)	4.9	94.7	100	93.1
Pt溶出率 (%)	58.7	100	100	100

表1から明らかなように、溶出液として 1 mol/L チオ尿素／ 1 mol/L 塩酸溶液を用いた際に、定量的にパラジウム及び白金が溶出された。

[0094] 実施例 9.

50mLナス型フラスコに合成例7で合成したアミド含有環状スルフィド化合物0.1g、及びテトラヒドロフラン（THF）10gを量り取り、 40°C で30分間攪拌した。その後、シリカゲル（富士シリシア化学社製、商品名：SMB 300-10）0.9gを加え、更に 40°C で30分間攪拌した。次いで、THFを減圧下にて留去した後、得られた白色粉末を室温で減圧乾燥することにより、当該アミド含有環状スルフィド化合物を10重量%の割合で含浸担持させたシリカゲルを調製した。

これをパラジウムイオン吸着剤として25mg用い（そのうち、当該アミ

ド含有環状スルフィド化合物を2.5 mg含有していた。) 、実施例1と同様にパラジウム、白金、及びロジウムの吸着を行った。その結果、パラジウム吸着率は73.3%、白金吸着率及びロジウム吸着率は0%であり、パラジウムが高選択的に吸着された。この時のアミド含有環状スルフィド1 g当たりのパラジウム吸着量は、1.4 mmol/g-Ligandであった。

[0095] 実施例10.

50 mLナス型フラスコに合成例7で合成したアミド含有環状スルフィド化合物0.1 g、及びテトラヒドロフラン (THF) 10 gを量り取り、40°Cで30分間攪拌した。その後、アルミナ (和光純薬工業社製、商品名：活性アルミナ) 0.9 gを加え、更に40°Cで30分間攪拌した。次いで、THFを減圧下にて留去した後、得られた白色粉末を室温で減圧乾燥することにより、当該アミド含有環状スルフィド化合物を10重量%の割合で含浸担持させたアルミナを調製した。

これをパラジウムイオン吸着剤として400 mg用い (そのうち、当該アミド含有環状スルフィド化合物を40 mg含有していた。) パラジウムを500 mg/L含む1 mol/L塩酸溶液10 mLに添加して室温で2時間攪拌した。

[0096] このようにしてパラジウムを吸着させたパラジウムイオン吸着剤40 mg (パラジウム含有量12.5 mg/g) を、表2に示す各種溶出液10 mL中で、室温にて1時間攪拌し、金属を水層に溶出させた。その後、孔径0.45 μ mのメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の溶出金属濃度をICP発光分光器 (Perkin Elmer社製、商品名：OPTIMA 3300 DV) にて測定した。溶出金属濃度と初期の金属濃度とから、パラジウム金属の溶出率を求めた。結果を表2に示す。

[0097]

[表2]

溶出液 溶出率	28重量%アンモニア水溶液	10重量%エチレンジアミン水溶液	10重量%ジエチレントリアミン水溶液	1Mチオ尿素／0.1M塩酸
Pd 溶出率 (%)	6.8	72.2	28.0	100

表2から明らかなように、溶出液として1mol/Lチオ尿素／1mol/L塩酸溶液または10重量%エチレンジアミン水溶液を用いた際に、効率良くパラジウムが溶出された。

[0098] 実施例11.

50mLナス型フラスコに合成例8で合成したアミド含有環状スルフィド化合物0.1g、クロロホルム9mL及びメタノール1mLを量り取り、40℃で30分間攪拌した。その後、シリカゲル（富士シリシア化学社製、商品名：MB5D 200-350）0.9gを加え、更に40℃で30分間攪拌した。次いで、THFを減圧下にて留去した後、得られた白色粉末を室温で減圧乾燥することにより、当該アミド含有環状スルフィド化合物を10重量%の割合で含浸担持させたシリカゲルを調製した。

これをパラジウムイオン吸着剤として25mg用い（そのうち、当該アミド含有環状スルフィド化合物を2.5mg含有していた。）、実施例1と同様にパラジウム、白金、及びロジウムの吸着を行った。その結果、パラジウム吸着率は94.3%、白金吸着率は2.9%、ロジウム吸着率は0%であり、パラジウムが高選択的に吸着された。この時のアミド含有環状スルフィド1g当たりのパラジウム吸着量は、1.8mmol/g-Ligandであった。

[0099] 実施例12.

50mLナス型フラスコに合成例9で合成したアミド含有環状スルフィド化合物0.1g、クロロホルム8mL及びメタノール2mLを量り取り、40℃で30分間攪拌した。その後シリカゲル（富士シリシア化学社製、商品名：MB5D 200-350）0.9gを加え、更に40℃で30分間攪

拌した。次いで、THFを減圧下にて留去した後、得られた白色粉末を室温で減圧乾燥することにより、当該アミド含有環状スルフィド化合物を10重量%の割合で含浸担持させたシリカゲルを調製した。

これをパラジウムイオン吸着剤として25mg用い（そのうち、当該アミド含有環状スルフィド化合物を2.5mg含有していた。）、実施例1と同様にパラジウム、白金、及びロジウムの吸着を行った。その結果、パラジウム吸着率は99.7%、白金吸着率は17.6%、ロジウム吸着率は0%であり、パラジウムが高選択的に吸着された。この時のアミド含有環状スルフィド1g当たりのパラジウム吸着量は、1.9mmol/g-Ligandであった。

[0100] 実施例13.

50mLナス型フラスコに合成例7で合成したアミド含有環状スルフィド化合物0.27g、及びテトラヒドロフラン（THF）10gを量り取り、40℃で30分間攪拌した。その後シリカゲル（富士シリシア化学社製、商品名：キャリアクトQ-50）0.63gを加え、更に40℃で30分間攪拌した。次いで、THFを減圧下にて留去した後、得られた白色粉末を室温で減圧乾燥することにより、当該アミド含有環状スルフィド化合物を30重量%の割合で含浸担持させたシリカゲルを調製した。

[0101] このうちの0.3gを水に分散させた後、ガラス製の内径5mm、長さ100mmのカラムに充填した。300ppmの濃度に調製したパラジウムの1mol/L塩酸溶液をカラム上部から36mL/hの流速で75mL通液してパラジウム吸着を行い、カラム下部からの流出液中のパラジウム濃度をICP発光分光器（Perkin Elmer社製、商品名：OPTIMA 3300DV）にて測定してパラジウム吸着量を算出した。水20mLを通液してカラムを洗浄した後、1mol/Lの濃度に調製したチオ尿素の1mol/L塩酸溶液をカラム上部から36mL/hの流速で40mL通液してパラジウム脱着を行い、カラム下部からの流出液中のパラジウム濃度をICP発光分光器（Perkin Elmer社製、商品名：OPTIMA

3300DV)にて測定してパラジウム脱着量を算出した。その後、水20 mLを通液してカラムを洗浄した。以上のパラジウムに対する吸着及び脱着操作を1サイクルとして10回繰返し使用し、吸着剤の耐久性を評価した。結果を表3に示す。

[0102] [表3]

使用回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pd吸着量 (mg/g-剤)	35.9	38.3	35.9	34.5	33.9	33.2	34.1	33.4	32.5	33.0
Pd脱着量 (mg/g-剤)	36.8	38.1	35.4	34.5	34.6	33.4	33.6	33.1	32.9	33.3
Pd吸着率 (%)	102.5	99.5	98.6	100.0	102.1	100.6	98.5	99.1	101.2	100.9

表3から明らかなように、繰返し使用によるパラジウム吸着量の低下は僅かであり、10回目の使用時でも初回の約92%のパラジウム吸着量が見られた。尚、パラジウム脱着率（パラジウム脱着量のパラジウム吸着量に対する百分率）は毎回ほぼ100%であった。

産業上の利用可能性

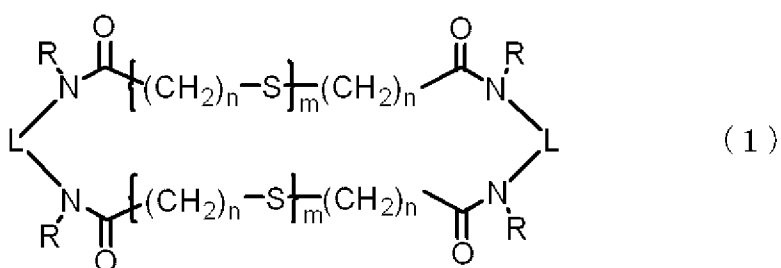
[0103] 本発明のパラジウムイオン吸着剤は、パラジウムに対して高い親和性を有し、パラジウムイオンを高選択的に吸着する。更に本発明の溶出液を用いることで、前記吸着剤に吸着したパラジウムを効率的に回収することができるなど、本発明のパラジウムの分離方法並びに回収方法は、有機溶媒を用いることなく、工業用触媒や自動車排ガス浄化触媒中のパラジウムを効率良く吸着回収することができ、産業上有用である。

なお、2009年8月21日に出願された日本特許出願2009-192466号及び2009年8月21日に出願された日本特許出願2009-192467号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物からなることを特徴とするパラジウムイオン吸着剤。

[化1]



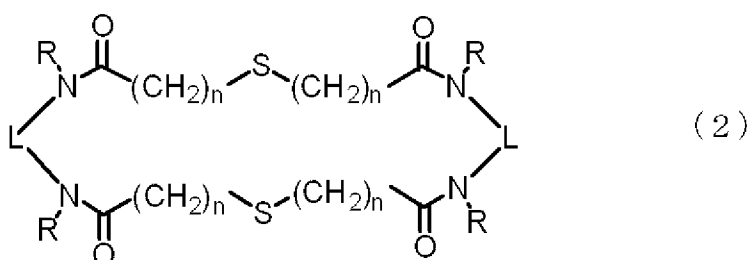
[上記式（１）中、Rは各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数３～３０の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基、炭素数３～１０の脂環式炭化水素基、又は炭素数６～１４の芳香族炭化水素基を表し、mは１又は２の整数を表し、nは各々独立して、１～１２の整数を表し、Lは各々独立して、メチレン基、エチレン基、炭素数３～８のアルキレン基、又は炭素数６～１４のアリーレン基を表す。

]

[請求項2] 一般式（１）において、Rが各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、又は炭素数３～１８の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基を表し、かつカルボニル基—硫黄原子間のnが各々独立して、１～４の整数を表す請求項１に記載のパラジウムイオン吸着剤。

[請求項3] 下記一般式（２）で示されるアミド含有環状スルフィド化合物からなることを特徴とするパラジウムイオン吸着剤。

[化2]

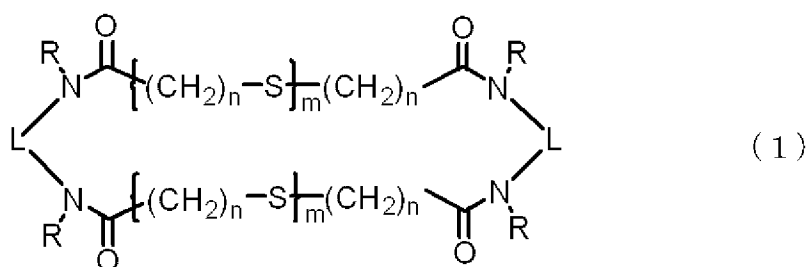


[上記式(2)中、Rは各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～30の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基を表し、nは各々独立して、1～4の整数を表す。また上記式中、Lは各々独立して、メチレン基、エチレン基、炭素数3～8のアルキレン基、又は炭素数6～14のアリーレン基を表す。]

[請求項4] 一般式(2)において、Rが各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、又は炭素数3～18の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基を表す請求項3に記載のパラジウムイオン吸着剤。

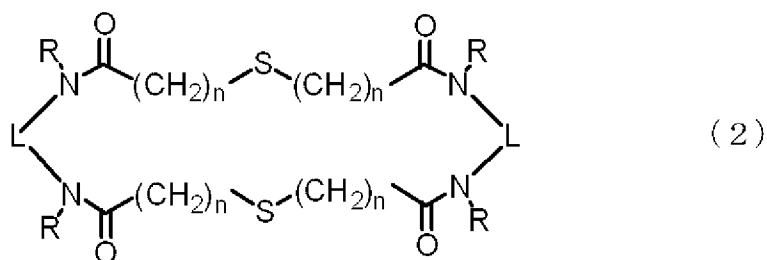
[請求項5] 下記一般式(1)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物又は下記一般式(2)で示されるアミド含有環状スルフィド化合物を担体に固定化したことを特徴とするパラジウムイオン吸着剤。

[化3]



[上記式(1)中、Rは各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～30の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基を表し、mは1又は2の整数を表し、nは各々独立して、1～12の整数を表し、Lは各々独立して、メチレン基、エチレン基、炭素数3～8のアルキレン基、又は炭素数6～14のアリーレン基を表す。]

[化4]



[上記式(2)中、Rは各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～30の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基を表し、nは各々独立して、1～4の整数を表す。また上記式中、Lは各々独立して、メチレン基、エチレン基、炭素数3～8のアルキレン基、又は炭素数6～14のアリーレン基を表す。]

[請求項6] 担体がシリカゲルである請求項5に記載のパラジウムイオン吸着剤。

[請求項7] 一般式(1)において、Rが各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、又は炭素数3～18の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基を表し、かつカルボニル基—硫黄原子間のnが各々独立して、1～4の整数を表す請求項5に記載のパラジウムイオン吸着剤。

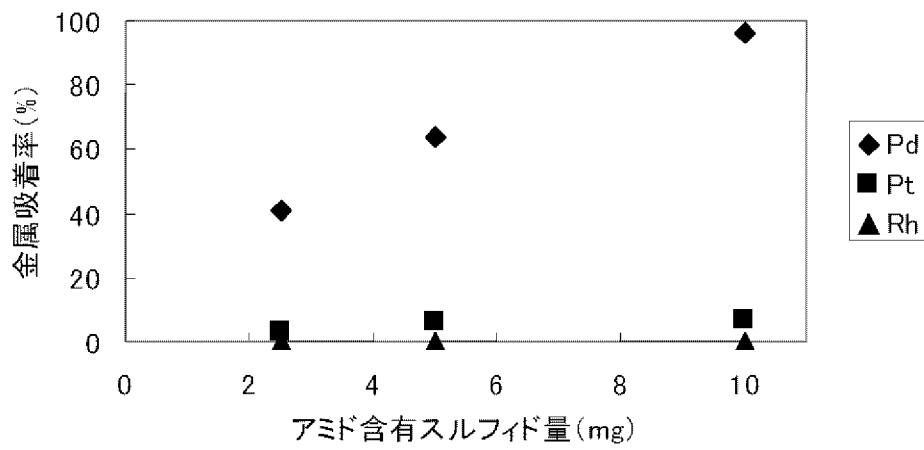
[請求項8] 一般式(2)において、Rが各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、又は炭素数3～18の直鎖若しくは分岐状の鎖式炭化水素基を表す請求項5に記載のパラジウムイオン吸着剤。

[請求項9] 請求項1乃至請求項8のいずれかに記載のパラジウムイオン吸着剤を、パラジウムを含有する水溶液と接触させ、パラジウムを前記パラジウムイオン吸着剤に吸着させることを特徴とするパラジウムの分離方法。

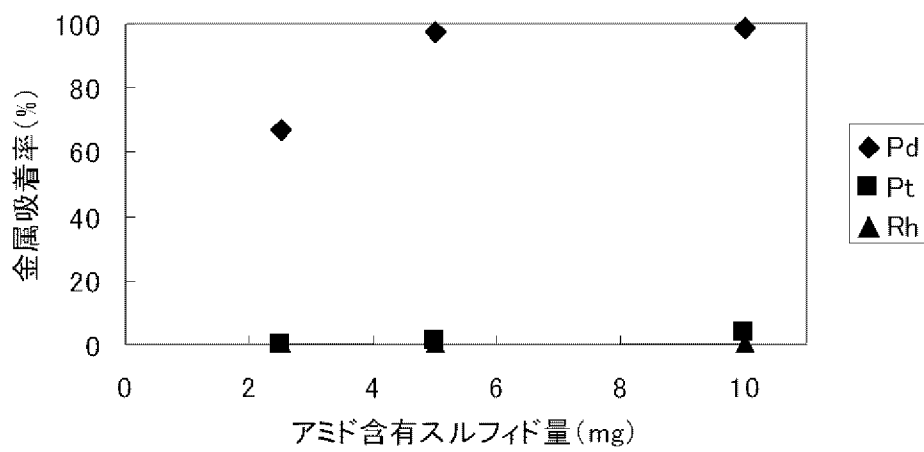
[請求項10] 請求項1乃至請求項8のいずれかに記載のパラジウムイオン吸着剤を、パラジウムを含有する水溶液と接触させて、パラジウムを前記パラジウムイオン吸着剤に吸着させ、次いで、前記パラジウムイオン吸

着剤に吸着したパラジウムを溶出液により溶出して、パラジウムを含む水溶液を得ることを特徴とするパラジウムの回収方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J20/22(2006.01)i, B01J20/34(2006.01)i, B01J23/96(2006.01)i, B01J38/00(2006.01)i, C07D285/00(2006.01)i, C22B3/24(2006.01)i, C22B11/00(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)n

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)

B01J20/22, B01J20/34, B01J23/96, B01J38/00, C07D285/00, C22B3/24, C22B11/00, C22B7/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-192247 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 July 1994 (12.07.1994), (Family: none)	1-10
A	Ismail A.A.A. et al, "Template synthesis and characterization of mono, and homobi-nuceating mixed dithiatetraazamacrocyclic complexes" polyhedron (2001), 20(5), 455-459	1-10
A	Barclay T.M. et al, "Isolation and characterization of an unusually stable formamidinium-containing macrotricyclic complex of lithium ion formed during the synthesis of 14-thia-1,4,8,11-tetraaza-bicyclo[9,5,3] nonadecane" Canadian Journal of Chemistry (2007), 85(7/8), 506-512	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 September, 2010 (08.09.10)

Date of mailing of the international search report
05 October, 2010 (05.10.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. B01J20/22(2006.01)i, B01J20/34(2006.01)i, B01J23/96(2006.01)i, B01J38/00(2006.01)i, C07D285/00(2006.01)i, C22B3/24(2006.01)i, C22B11/00(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)n			
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. B01J20/22, B01J20/34, B01J23/96, B01J38/00, C07D285/00, C22B3/24, C22B11/00, C22B7/00			
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 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010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)			
CA/REGISTRY (STN)			
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 6-192247 A (田中貴金属工業株式会社) 1994.07.12, (ファミリーなし)	1-10	
A	Ismaiel A.A.A. et al, "Template synthesis and characterization of mono, and homobi-nuceating mixed dithiatetraazamacrocyclic complexes" polyhedron (2001), 20(5), 455-459	1-10	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ 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			
の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 08.09.2010		国際調査報告の発送日 05.10.2010	
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) 小川 知宏 電話番号 03-3581-1101 内線 3468	4 Q 3344

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	Barclay T.M. et al, " Isolation and characterization of an unusually stable formamidineium-containing macrotricyclic complex of lithium ion formed during the synthesis of 14-thia-1,4,8,11-tetraaza-bicyclo[9,5,3]nonadecane" Canadian Journal of Chemistry (2007), 85(7/8), 506-512	1-10