

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5837756号  
(P5837756)

(45) 発行日 平成27年12月24日(2015.12.24)

(24) 登録日 平成27年11月13日(2015.11.13)

(51) Int.Cl.	F 1		
C07F 9/50	(2006.01)	C07F	9/50
C22B 34/14	(2006.01)	C22B	34/14
C22B 11/00	(2006.01)	C22B	11/00
C22B 3/00	(2006.01)	C22B	3/00
B01D 11/04	(2006.01)	B01D	11/04

請求項の数 7 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2011-88658 (P2011-88658)  
 (22) 出願日 平成23年4月12日 (2011.4.12)  
 (65) 公開番号 特開2011-236205 (P2011-236205A)  
 (43) 公開日 平成23年11月24日 (2011.11.24)  
 審査請求日 平成26年2月21日 (2014.2.21)  
 (31) 優先権主張番号 特願2010-92533 (P2010-92533)  
 (32) 優先日 平成22年4月13日 (2010.4.13)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

特許法第30条第1項適用 平成22年3月2日 秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー発行の「平成21年度 秋田大学 ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 研究成果発表会」に発表

(73) 特許権者 000224798  
 DOWAホールディングス株式会社  
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号  
 (73) 特許権者 504409543  
 国立大学法人秋田大学  
 秋田県秋田市手形学園町1番1号  
 (74) 代理人 100107515  
 弁理士 廣田 浩一  
 (74) 代理人 100107733  
 弁理士 流 良広  
 (74) 代理人 100115347  
 弁理士 松田 奈緒子  
 (72) 発明者 濱田 文男  
 秋田県秋田市手形学園町1-1 国立大学  
 法人秋田大学内

最終頁に続く

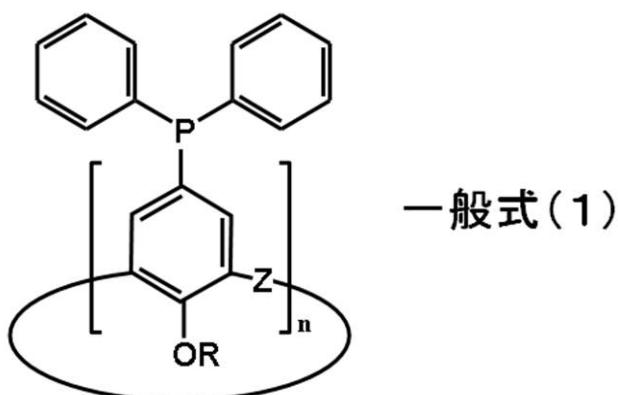
(54) 【発明の名称】新規化合物、金属抽出剤、及びその応用

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

下記一般式(1)で表されることを特徴とする化合物。

## 【化1】



10

前記一般式(1)において、Rは、メチル基、エチル基、及びプロピル基のいずれかであり、Zは、スルフィド基であり、nは、4である。

## 【請求項2】

Rが、プロピル基である請求項1に記載の化合物。

20

**【請求項 3】**

請求項 1 から 2 のいずれかに記載の化合物を含有することを特徴とする金属抽出剤。

**【請求項 4】**

パラジウム及び白金の少なくともいずれかを含む水溶液の 25 における pH を 7 未満に調整する pH 調整工程と、

前記 pH 調整工程で pH を調整した前記パラジウム及び前記白金の少なくともいずれかを含む水溶液と、請求項 3 に記載の金属抽出剤を少なくとも含有する有機相とを接触させ、前記有機相に前記パラジウム及び前記白金の少なくともいずれかを抽出する抽出工程と、

を含むことを特徴とするパラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法。

10

**【請求項 5】**

ジルコニウムを含む水溶液の 25 における pH を 7 未満に調整する pH 調整工程と、

前記 pH 調整工程で pH を調整したジルコニウムを含む水溶液と、請求項 3 に記載の金属抽出剤を少なくとも含有する有機相とを接触させ、前記有機相に前記ジルコニウムを抽出する抽出工程と、

を含むことを特徴とするジルコニウムの抽出方法。

**【請求項 6】**

パラジウム及び白金の少なくともいずれかと、ジルコニウムとを少なくとも含有する水溶液の 25 における pH を 3 未満に調整する第 1 の pH 調整工程と、

前記第 1 の pH 調整工程で pH を調整した水溶液と、請求項 3 に記載の金属抽出剤を少なくとも含有する有機相とを接触させ、前記有機相に前記パラジウム及び前記白金の少なくともいずれかを抽出する第 1 の抽出工程と、

前記第 1 の抽出工程で得られた有機相から前記パラジウム及び前記白金の少なくともいずれかを回収する第 1 の回収工程と、

前記第 1 の回収工程の後の前記ジルコニウムを含む水溶液の pH を 3 以上 7 未満に調整する第 2 の pH 調整工程と、

前記第 2 の pH 調整工程で pH を調整した前記ジルコニウムを含む水溶液と、請求項 3 に記載の金属抽出剤を少なくとも含有する有機相とを接触させ、前記有機相に前記ジルコニウムを抽出する第 2 の抽出工程と、

前記第 2 の抽出工程で得られた有機相から前記ジルコニウムを回収する第 2 の回収工程と、

20

を含むことを特徴とする金属の回収方法。

**【請求項 7】**

パラジウム及び白金を含む水溶液の 25 における pH を 7 未満に調整する pH 調整工程と、

前記 pH 調整工程で pH を調整した前記パラジウム及び前記白金を含む水溶液と、前記パラジウムに選択性を有する抽出剤を少なくとも含有する第 1 の有機相とを接触させ、前記第 1 の有機相に前記パラジウムを抽出するパラジウム抽出工程と、

前記パラジウム抽出工程の後の前記白金を含む水溶液と、請求項 3 に記載の金属抽出剤を少なくとも含有する第 2 の有機相とを接触させ、前記第 2 の有機相に前記白金を抽出する白金抽出工程と、

を含むことを特徴とするパラジウム及び白金の分離抽出方法。

30

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、新規化合物、該新規化合物を含有する金属抽出剤、並びに、前記金属抽出剤を用いたパラジウム及び白金の少なくともいずれか、又はジルコニウムの抽出方法、パラジウム及び白金の少なくともいずれか、並びにジルコニウムの回収方法、並びに、前記パラジウム及び前記白金の分離抽出方法に関する。

**【背景技術】**

40

50

**【0002】**

コバルト( C o )、チタン( T i )、ニッケル( N i )、バナジウム( V )、クロム( C r )、マンガン( M n )、亜鉛( Z n )、イットリウム( Y )、ジルコニウム( Z r )、ハフニウム( H f )、ニオブ( N b )、カドミニウム( C d )、ランタン( L a )、セリウム( C e )、ネオジウム( N d )、ユーロピウム( E u )、テルビウム( T b )、水銀( H g )、ウラン( U )、白金( P t )、パラジウム( P d )、ロジウム( R h )、ルテニウム( R u )、イリジウム( I r )、オスミウム( O s )、バリウム( B a )、アルミニウム( A l )などの金属は、経済産業省総合資源エネルギー調査会鉱業分科会レアメタル対策部会定義が定めた 31 鉱種に含まれる金属であり、我々の生活に必要不可欠なものであり、自動車用触媒や燃料電池、超強力磁石など現在の精密機器をはじめ多くの製品に使用されている。10

**【0003】**

しかしながら、日本は、これらの金属のほとんどを輸入に頼っているのが現状である。これらの金属の中でも、パラジウム及び白金は、精密機器材料及び歯科材料として使用される金属であり、ジルコニウムは、圧電素子及びコンデンサとして使用される金属である。パラジウム、白金、及びジルコニウムは、地殻内存在量が最も少ない金属の一つであることから、近年の各国による資源獲得競争の中、価格が高騰しつつある。このため、資源の安定的な供給、環境保護の観点から、パラジウム、白金、及びジルコニウムをリサイクルする方法が提案されている。

**【0004】**

前記パラジウム、白金、及びジルコニウムのリサイクル方法としては、例えば、パラジウム、白金、及びジルコニウムを含有する水溶液に、パラジウム、白金、及びジルコニウムを抽出する抽出剤を添加して抽出する方法が用いられており、この用途に使用する様々な抽出剤が開発され利用されている（特許文献 1～2 参照）。

しかしながら、パラジウム、白金、及びジルコニウムの少なくともいずれかの抽出の選択性やその抽出率は十分満足できるものではなく、より高い選択性と抽出率で抽出できる抽出剤が望まれており、前記金属の中でも特に用途の広い、白金に選択性を有する抽出剤の提供への要望が高かった。

**【0005】**

したがって、パラジウム、白金、及びジルコニウムの少なくともいずれかを選択的に抽出できる新規な金属抽出剤の速やかな開発が強く求められているのが現状である。30

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0006】**

**【特許文献 1】**特開 2007 - 239066 号公報

**【特許文献 2】**特開 2007 - 239088 号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、パラジウム、白金、及びジルコニウムの少なくともいずれかを選択的に高効率で抽出できる新規化合物、前記新規化合物を含有する金属抽出剤、並びに、前記金属抽出剤を用いた、選択的で高効率なパラジウム及び白金の少なくともいずれか、又はジルコニウムの抽出方法、パラジウム及び白金の少なくともいずれか、並びにジルコニウムの回収方法、並びに、パラジウム及び白金の分離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】****【0008】**

前記課題を解決するため、本発明者らは鋭意検討した結果、以下のような知見を得た。即ち、本発明の新規化合物が、金属抽出剤として好適に利用可能であり、該金属抽出剤に40

10

20

30

40

50

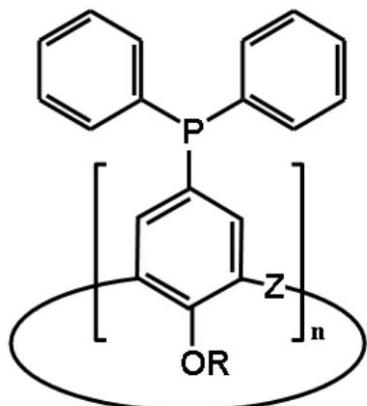
より、パラジウム及び白金の少なくともいずれか、又はジルコニウムを選択的に高効率で抽出でき、更にこれらのパラジウム及び白金の少なくともいずれか、並びにジルコニウムを効率よく回収できること、また、パラジウムと白金とを効率よく分離抽出できることを知見し、本発明の完成に至った。

## 【0009】

本発明は、本発明者らによる前記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 下記一般式(1)で表されることを特徴とする化合物である。

## 【化1】



一般式(1)

10

前記一般式(1)において、Rは、炭素数1～10の炭化水素基であり、Zは、スルフィド基、スルフィニル基、及びスルホニル基のいずれかであり、nは、4～8の整数である。

<2> Rが、プロピル基である前記<1>に記載の化合物である。

<3> Zが、スルフィド基である前記<1>から<2>のいずれかに記載の化合物である。

<4> nが、4である前記<1>から<3>のいずれかに記載の化合物である。

<5> 前記<1>から<4>のいずれかに記載の化合物を含有することを特徴とする金属抽出剤である。

<6> パラジウム及び白金の少なくともいずれかを含む水溶液の25におけるpHを7未満に調整するpH調整工程と、

前記pH調整工程でpHを調整した前記パラジウム及び前記白金の少なくともいずれかを含む水溶液と、前記<5>に記載の金属抽出剤を少なくとも含有する有機相とを接触させ、前記有機相に前記パラジウム及び前記白金の少なくともいずれかを抽出する抽出工程と、

を含むことを特徴とするパラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法である。

<7> ジルコニウムを含む水溶液の25におけるpHを7未満に調整するpH調整工程と、

前記pH調整工程でpHを調整したジルコニウムを含む水溶液と、前記<5>に記載の金属抽出剤を少なくとも含有する有機相とを接触させ、前記有機相に前記ジルコニウムを抽出する抽出工程と、

を含むことを特徴とするジルコニウムの抽出方法である。

<8> パラジウム及び白金の少なくともいずれかと、ジルコニウムとを少なくとも含有する水溶液の25におけるpHを3未満に調整する第1のpH調整工程と、

前記第1のpH調整工程でpHを調整した水溶液と、前記<5>に記載の金属抽出剤を少なくとも含有する有機相とを接触させ、前記有機相に前記パラジウム及び前記白金の少なくともいずれかを抽出する第1の抽出工程と、

前記第1の抽出工程で得られた有機相から前記パラジウム及び前記白金の少なくともいずれかを回収する第1の回収工程と、

20

30

40

50

前記第1の回収工程の後の前記ジルコニウムを含む水溶液のpHを3以上7未満に調整する第2のpH調整工程と、

前記第2のpH調整工程でpHを調整した前記ジルコニウムを含む水溶液と、前記<5>に記載の金属抽出剤を少なくとも含有する有機相とを接触させ、前記有機相に前記ジルコニウムを抽出する第2の抽出工程と、

前記第2の抽出工程で得られた有機相から前記ジルコニウムを回収する第2の回収工程と、

を含むことを特徴とする金属の回収方法である。

<9> パラジウム及び白金を含む水溶液の25 におけるpHを7未満に調整するpH調整工程と、

10

前記pH調整工程でpHを調整した前記パラジウム及び前記白金を含む水溶液と、前記パラジウムに選択性を有する抽出剤を少なくとも含有する第1の有機相とを接触させ、前記第1の有機相に前記パラジウムを抽出するパラジウム抽出工程と、

前記パラジウム抽出工程の後の前記白金を含む水溶液と、前記<5>に記載の金属抽出剤を少なくとも含有する第2の有機相とを接触させ、前記第2の有機相に前記白金を抽出する白金抽出工程と、

を含むことを特徴とするパラジウム及び白金の分離抽出方法である。

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、パラジウム、白金、及びジルコニウムの少なくともいずれかを選択的に高効率で抽出できる新規化合物、前記新規化合物を含有する金属抽出剤、並びに、前記金属抽出剤を用いた、選択的で高効率なパラジウム及び白金の少なくともいずれか、又はジルコニウムの抽出方法、パラジウム及び白金の少なくともいずれか、並びにジルコニウムの回収方法、並びに、パラジウム及び白金の分離抽出方法を提供することができる。

20

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0011】

【図1】図1は、実施例1～3の抽出の結果を示したグラフである。白で表すカラムは、pH1.6で抽出した結果を示し、黒で表すカラムは、pH3.0で抽出した結果を示す。

30

【図2】図2は、実施例4の逆抽出の結果を示したグラフである。

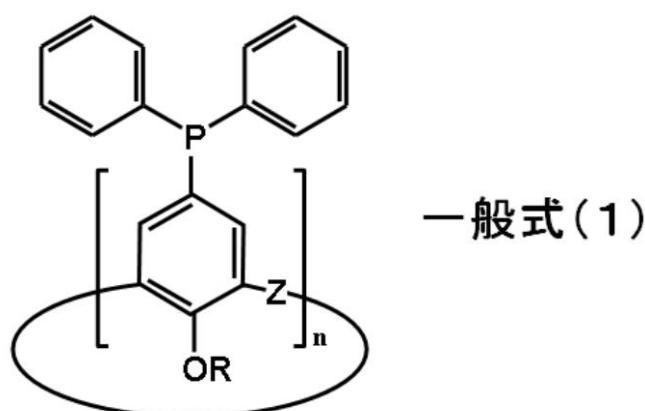
#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0012】

(新規化合物)

本発明の新規化合物は、下記一般式(1)で表される環状フェノール硫化物誘導体である。

#### 【化2】



前記一般式(1)において、Rは、炭素数1～10の炭化水素基である。

40

50

前記一般式(1)において、Zは、スルフィド基、スルフィニル基、及びスルホニル基のいずれかであるが、スルフィド基が、合成が容易である観点でより好ましい。

前記一般式(1)において、nは、4~8の整数であるが、4、6、及び8が好ましく、4が、合成が容易である観点でより好ましい。

#### 【0013】

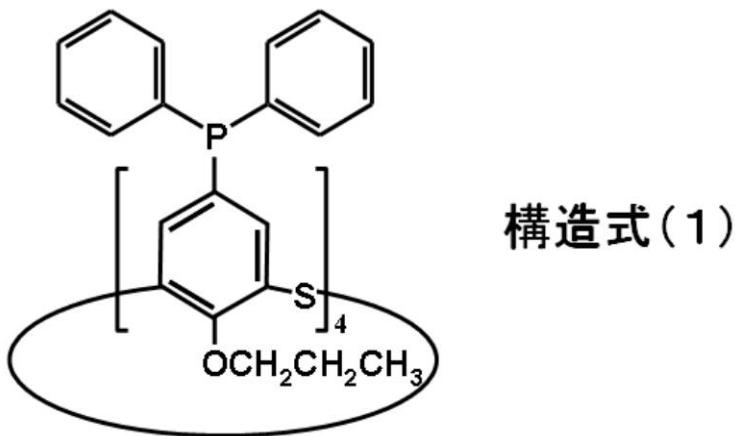
前記炭素数1~10の炭化水素基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、直鎖又は分岐鎖のアルキル基などが挙げられる。また、前記Rは、炭化水素基だけでなく、カルボニル基であってもよい。

前記アルキル基としては、炭素数1~10であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基などが挙げられる。これらの中でも、炭素数1~5のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基など)が好ましく、炭素数1~3のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など)が、合成が容易である観点でより好ましい。

#### 【0014】

前記一般式(1)で表される化合物の具体例としては、下記構造式(1)で表されるジフェニルfosfinoチアカリックス[4]アレーン(以下、「TC4A」と称することがある。)が挙げられるが、本発明の化合物は、これに限定されるものではない。

#### 【化3】



#### 【0015】

前記一般式(1)で表される化合物の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルキルフェノールを出発物質とし、前記アルキルフェノールと単体硫黄とを、アルカリ金属試薬又はアルカリ土類金属試薬の存在下で反応させることにより、スルフィド結合によって複数個の、好ましくは4個のアルキルフェノールが連結した環状フェノール硫化物を得、次いで、フェノールのパラ位(4位)をハロゲン化し、その後フェノールにおける水酸基を1~10の炭化水素基に変換し、パラ位(4位)のハロゲンをジフェニルホスфинで置換することによって得ることができる。

#### 【0016】

なお、前記一般式(1)で表される化合物環の構造は、NMR分光法、IR分光法等の元素配置の分析や、元素分析、分子量測定などにより特定することができる。

#### 【0017】

<用途>

前記新規化合物は、金属の中でも、特に、パラジウム、白金、及びジルコニウムの抽出に好適に使用でき、後述する本発明の金属抽出剤、パラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法、ジルコニウムの抽出方法、金属の回収方法、パラジウム及び白金の分離抽出方法などに好適に利用可能である。

#### 【0018】

10

20

30

40

50

(金属抽出剤)

本発明の金属抽出剤は、本発明の前記一般式(1)で表される化合物を少なくとも含有し、必要に応じて、更にその他の成分を含有する。

前記金属抽出剤は、金属の中でも、パラジウム、白金、及びジルコニウムを選択的に抽出できる点で有利である。

【0019】

<化合物>

前記金属抽出剤における、前記一般式(1)で表される化合物の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。また、前記金属抽出剤は、前記一般式(1)で表される化合物そのものであってもよい。

10

【0020】

<その他の成分>

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、酸化防止剤などが挙げられる。

【0021】

<使用方法>

前記金属抽出剤の使用方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記金属抽出剤を溶媒に溶解させ、パラジウム、白金、及びジルコニウムの少なくともいずれかを含む水溶液と接触させる方法が好ましい。

20

前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、クロロホルム、トルエン、ジクロロメタンなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記有機溶媒は、クロロホルムが好ましい。

また、前記金属抽出剤は、1種単独で使用してもよく、その他の金属抽出剤と併用してもよい。前記その他の金属抽出剤と併用する場合は、金属の選択性に合わせたものを使用することが好ましい。

【0022】

<用途>

前記金属抽出剤は、金属の中でも、特に、パラジウム、白金、及びジルコニウムの抽出に好適に使用でき、後述する本発明のパラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法、ジルコニウムの抽出方法、金属の回収方法、パラジウム及び白金の分離抽出方法などに好適に利用可能である。

30

【0023】

(パラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法)

本発明のパラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法は、pH調整工程と、抽出工程と、を少なくとも含み、必要に応じて、更にその他の工程を含む。

【0024】

<pH調整工程>

前記pH調整工程は、パラジウム及び白金の少なくともいずれかを含む水溶液の25におけるpHを調整する工程である。

40

【0025】

前記25におけるpHとしては、7未満であるが、5未満が好ましく、3未満がより好ましく、1~2が、パラジウム及び白金の少なくともいずれかに対して高い選択性を示す点で特に好ましい。前記pHが、7以上であると、水相中の金属が沈殿を生じるため、パラジウム及び白金の少なくともいずれかを選択的に抽出できないことがある。

ここで、高い選択性とは、パラジウム及び白金の少なくともいずれかが60%以上の抽出率で抽出できることをいう。

【0026】

前記pHを測定する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、pHメーター(例えば、pH METER D-51:HORIBA社製

50

)を用いて測定方法などが挙げられる。なお、パラジウム及び白金の少なくともいずれかを含む水溶液の25におけるpHが、既に7未満である場合は、前記pH調整工程を省略することができる。

#### 【0027】

前記pHの調整方法としては、所望のpHに調整することができれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、所望のpHになるように、酸又はアルカリを前記抽出すべき金属を含む水溶液に添加する方法などが挙げられる。

#### 【0028】

前記酸又はアルカリとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、pHの調整に一般的に使用するものを挙げることができる。

10

前記酸としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸；酢酸等の有機酸などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記アルカリとしては、例えば、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の水酸化物塩；ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ピリジン等のアミン類；アンモニア水、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム等のアンモニア類などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0029】

##### <抽出工程>

前記抽出工程は、前記pHを調整したパラジウム及び白金の少なくともいずれかを含む水溶液と、本発明の前記金属抽出剤を含有する有機相とを接触させ、パラジウム及び白金の少なくともいずれかを有機相に抽出する工程である。

20

#### 【0030】

##### <<有機相>>

前記有機相は、前記金属抽出剤を少なくとも含有し、好ましくは溶媒を含有し、必要に応じて、更にその他の成分を含有する。

#### 【0031】

##### -金属抽出剤-

前記有機相中の前記金属抽出剤の濃度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $1 \times 10^{-6}$  mol/L ~ 1 mol/L が好ましく、 $1 \times 10^{-5}$  mol/L ~  $1 \times 10^{-2}$  mol/L がより好ましく、 $1 \times 10^{-3}$  mol/L ~  $1 \times 10^{-2}$  mol/L が特に好ましい。前記金属抽出剤の濃度が、 $1 \times 10^{-6}$  mol/L 未満であると、パラジウム及び白金の少なくともいずれかを抽出することが困難となることがあり、1 mol/L を超えると、エマルジョンが生じ、水相と有機相の分離が困難な状況が生じることがある。

30

#### 【0032】

##### -溶媒-

前記溶媒としては、前記金属抽出剤を溶解させることができれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、パラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出を容易に行う観点から、前記パラジウム及び白金の少なくともいずれかを含む水溶液(水相)と相溶しない非水溶性溶媒が好ましい。

40

#### 【0033】

前記非水溶性溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、石油、ケロシン等の鉱油；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；四塩化炭素、塩化メチレン、クロロホルム、塩化工チレン等のハロゲン化溶媒などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0034】

##### -その他の成分-

前記有機相における、その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択

50

することができる。前記その他の成分の含有量としても、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0035】

<<抽出方法>>

前記水溶液と、前記有機相とを接触させる方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記パラジウム及び白金の少なくともいずれかと、有機相を含む溶液とを混合して、振盪させる方法、攪拌する方法などが挙げられる。これにより、前記水溶液から、前記パラジウム及び白金の少なくともいずれかを抽出することができる。

【0036】

10

前記振盪させる速度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、100ストローク／分間～800ストローク／分間が好ましく、300ストローク／分間～800ストローク／分間がより好ましく、500ストローク／分間～800ストローク／分間が特に好ましい。前記振盪させる速度が、100ストローク／分間未満であると、有機相と水相とが十分に接触できず、前記金属を抽出できないことがあり、800ストローク／分間を超えると、エマルジョンが発生することがある。

【0037】

20

前記振盪の時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5分間～30分間が好ましく、10分間～30分間がより好ましく、20分間～30分間が特に好ましい。前記振盪の時間が、5分間未満であると、有機相と水相とが接触する時間が短いために、前記金属を抽出できないことがあり、30分間を超えても、抽出率が向上することはないため非効率である。

【0038】

前記攪拌の速度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10回転／分間～1,000回転／分間が好ましく、300回転／分間～1,000回転／分間がより好ましく、800回転／分間～1,000回転／分間が特に好ましい。前記攪拌の速度が、10回転／分間未満であると、十分に攪拌されず、有機相と水相とが十分に接触できず、前記金属を抽出できないことがあり、1,000回転／分間を超えると、エマルジョンが発生することがある。

【0039】

30

前記攪拌の時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1時間～24時間が好ましく、12時間～24時間がより好ましく、20時間～24時間が特に好ましい。前記攪拌の時間が、1時間未満であると、有機相と水相とが接触する時間が短いために、前記金属を抽出できないことがあり、24時間を超えても、抽出率が向上することはないため非効率である。

【0040】

<その他の工程>

前記パラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法における前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記パラジウム及び白金の少なくともいずれかが抽出されたか否かを分析して確認する工程などが挙げられる。

40

前記分析する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ICP発光分析装置、高速液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー、質量分析等の各種分析装置を用いて分析する方法などが挙げられる。

【0041】

<用途>

前記パラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法は、パラジウム及び白金の少なくともいずれかを選択的に高効率で抽出することができるため、例えば、資源の安定的な供給、環境保護の観点から、パラジウム及び白金の少なくともいずれかをリサイクルす

50

る方法などに好適に用いられる。

【0042】

(ジルコニウムの抽出方法)

本発明のジルコニウムの抽出方法は、pH調整工程と、抽出工程と、を少なくとも含み、必要に応じて、更にその他の工程を含む。

【0043】

<pH調整工程>

前記pH調整工程は、ジルコニウムを含む水溶液の25におけるpHを調整する工程である。

【0044】

前記25におけるpHとしては、7未満であるが、5未満が好ましく、1.6超え5未満がより好ましく、3以上5未満が特に好ましい。前記pHが、1.6以下であると、ジルコニウムの抽出率が50%未満となることがあり選択的に抽出する効率が悪くなることがある、7以上であると、水相中の金属が沈殿を生じることがあり抽出条件として不適合となることがある。

ここで、高い選択性とは、ジルコニウムが60%以上の抽出率で抽出できることをいう。

【0045】

前記pHを測定する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、pHメーター（例えば、pH METER D-51：HORIBA社製）を用いて測定方法などが挙げられる。なお、前記ジルコニウムを含む水溶液の25におけるpHが、既に7未満である場合は、前記pH調整工程を省略することができる。

【0046】

前記pHの調整方法としては、上述したパラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法におけるpH調整工程のように、酸又はアルカリを添加する方法を用いることができる。

【0047】

<抽出工程>

前記抽出工程は、前記pHを調整したジルコニウムを含む水溶液と、本発明の前記金属抽出剤を含有する有機相とを接触させ、ジルコニウムを有機相に抽出する工程である。

【0048】

<<有機相>>

前記有機相は、前記金属抽出剤を少なくとも含有し、好ましくは溶媒を含有し、必要に応じて、更にその他の成分を含有する。

前記金属抽出剤の濃度、前記溶媒の種類、前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、上述したパラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法における有機相と同様のものなどが挙げられる。

【0049】

<<抽出方法>>

前記水溶液と、前記有機相とを接触させる方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、上述したパラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法における抽出工程と同様の方法などが挙げられる。

【0050】

<その他の工程>

前記ジルコニウムの抽出方法における前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジルコニウムが抽出されたか否かを分析して確認する工程などが挙げられる。

前記分析する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ICP発光分析装置、高速液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー、質量分析等の各種分析装置を用いて分析する方法などが挙げ

10

20

30

40

50

られる。

【0051】

<用途>

前記ジルコニウムの抽出方法は、ジルコニウムを選択的に高効率で抽出することができるため、例えば、資源の安定的な供給、環境保護の観点から、ジルコニウムをリサイクルする方法などに好適に用いられる。

【0052】

(金属の回収方法)

本発明の金属の回収方法は、パラジウム及び白金の少なくともいずれかと、ジルコニウムとを回収する方法であり、第1のpH調整工程と、第1の抽出工程と、第1の回収工程と、第2のpH調整工程と、第2の抽出工程と、第2の回収工程と、を少なくとも含み、必要に応じて、更にその他の工程を含む。 10

前記第1の抽出工程は、上述した本発明のパラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法と同様の方法を用いることができ、前記第2の抽出工程は、上述した本発明のジルコニウムの抽出方法と同様の方法を用いることができるため、詳細な説明は省略する。

【0053】

<第1のpH調整工程>

前記第1のpH調整工程は、パラジウム及び白金の少なくともいずれかと、ジルコニウムとを少なくとも含有する水溶液から、パラジウム及び白金の少なくともいずれかを選択的に抽出するためにpHを調整する工程である。 20

前記25におけるpHとしては、3未満であり、1~2が、パラジウム及び白金の少なくともいずれかに対して高い選択性を示す点で特に好ましい。前記pHが、3以上であると、パラジウム及び白金の少なくともいずれかを選択的に抽出できないことがある。

【0054】

前記pHを測定する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、pHメーター(例えば、pH METER D-51: HORIBA社製)を用いて測定する方法などが挙げられる。なお、パラジウム及び白金の少なくともいずれかと、ジルコニウムとを含む水溶液の25におけるpHが、既に3未満である場合は、前記第1のpH調整工程を省略することができる。また、pHの調整方法としては、上述したパラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法におけるpH調整工程のように、酸又はアルカリを添加する方法を用いることができる。 30

【0055】

<第1の回収工程>

前記第1の回収工程は、前記第1の抽出工程における有機相から、前記パラジウム及び白金の少なくともいずれかを回収する工程である。

【0056】

前記パラジウム及び白金の少なくともいずれかを回収する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記第1の抽出工程での攪拌又は振盪を停止し、静置することにより、有機相と水相とが分離し、前記分離した有機相をデカントーションなどにより水相から分取した後、分取した有機相を別の回収用の水相に接触させ、前記有機相中に抽出した金属を逆抽出して前記回収用の水相に回収する方法などが挙げられる。 40

前記逆抽出の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記回収用の水相のpHや温度などを調整する方法などが挙げられる。

前記回収用の水相としては、硝酸、塩酸、硫酸等の酸を含む溶液であることが好ましく、硝酸を含む溶液であることが逆抽出率が高いため、より好ましい。また、前記回収用の水相のpHは、pH 1~3の溶液が好ましい。

【0057】

<第2のpH調整工程>

前記第2のpH調整工程は、前記パラジウム及び白金の少なくともいずれかを回収した 50

水溶液からジルコニウムを選択的に抽出するためにpHを調整する工程である。

前記25におけるpHとしては、3以上7未満であるが、3以上5未満が好ましく、3.5~4.5が、ジルコニウムに対して高い選択性を示す点で特に好ましい。前記pHが、3未満であると、ジルコニウムの抽出率が50%未満となることがあり選択的に抽出する効率が悪くなることがある、7以上であると、水相中の金属が沈殿を生じることがあり抽出条件として不適合となることがある。

#### 【0058】

前記pHを測定する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、pHメーター（例えば、pH METER D-51：HORIBA社製）を用いて測定方法などが挙げられる。なお、ジルコニウムを含む水溶液の25におけるpHが、既に3以上7未満である場合は、前記第2のpH調整工程を省略することができる。また、pHの調整方法としては、上述したジルコニウムの抽出方法におけるpH調整工程のように、酸又はアルカリを添加する方法を用いることができる。10

#### 【0059】

##### <第2の回収工程>

前記第2の回収工程は、前記第2の抽出工程における有機相から、前記ジルコニウムを回収する工程である。

#### 【0060】

前記ジルコニウムを回収する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記第2の抽出工程での攪拌又は振盪を停止し、静置することにより、有機相と水相とが分離し、前記分離した有機相をデカンテーションなどにより水相から分取した後、分取した有機相を別の回収用の水相に接触させ、前記有機相中に抽出した金属を逆抽出して前記回収用の水相に回収する方法などが挙げられる。20

前記逆抽出の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記回収用の水相のpHや温度などを調整する方法などが挙げられる。

前記回収用の水相としては、硝酸、塩酸、硫酸等の酸を含む溶液であることが好ましく、pH1~3の溶液であることがより好ましい。

#### 【0061】

##### <その他の工程>

前記金属の回収方法における前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記パラジウム及び白金の少なくともいずれか、又はジルコニウムが、抽出又は回収されたか否かを分析して確認する工程などが挙げられる。30

前記分析する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ICP発光分析装置、高速液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー、質量分析等の各種分析装置を用いて分析する方法などが挙げられる。

#### 【0062】

##### <用途>

前記金属の抽出方法は、パラジウム及び白金の少なくともいずれかと、ジルコニウムとを選択的に高効率で抽出することができるため、例えば、資源の安定的な供給、環境保護の観点から、パラジウム、白金、及びジルコニウムをリサイクルする方法などに好適に用いられる。40

#### 【0063】

##### (パラジウム及び白金の分離方法)

本発明のパラジウム及び白金の分離方法は、pH調整工程と、パラジウム抽出工程と、白金抽出工程と、を少なくとも含み、必要に応じて、更にその他の工程を含む。

#### 【0064】

##### <pH調整工程>

前記pH調整工程は、パラジウム及び白金を含む水溶液の25におけるpHを調整す50

る工程である。

【0065】

前記パラジウム及び白金をそれぞれ選択的に抽出する場合、前記25におけるpHとしては、7未満であるが、5未満が好ましく、3未満がより好ましく、1~2が、パラジウム及び白金に対して高い選択性を示す点で特に好ましい。前記pHが、7以上であると、水相中の金属が沈殿を生じるため、パラジウム及び白金を選択的に抽出できないことがある。

【0066】

前記pHを測定する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、pHメーター（例えば、pH METER D-51：HORIBA社製）を用いて測定方法などが挙げられる。なお、パラジウム及び白金を含む水溶液の25におけるpHが、既に7未満である場合は、前記pH調整工程を省略することができる。また、pHの調整方法としては、上述したパラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法におけるpH調整工程のように、酸又はアルカリを添加する方法を用いることができる。

【0067】

<パラジウム抽出工程>

前記パラジウム抽出工程は、前記pHを調整した前記パラジウム及び前記白金を含む水溶液と、前記パラジウムに選択性を有する抽出剤とを少なくとも含有する第1の有機相を接触させ、前記第1の有機相に前記パラジウムを選択的に抽出する工程である。

【0068】

<<第1の有機相>>

前記第1の有機相は、前記パラジウムに選択性を有する抽出剤を少なくとも含有し、好ましくは溶媒を含有し、必要に応じて、更にその他の成分を含有する。

【0069】

-パラジウムに選択性を有する抽出剤-

前記パラジウムに選択性を有する抽出剤としては、パラジウムを抽出することができれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、特開2007-239066号公報、特開2007-239088号公報などに記載の金属抽出剤が好ましい。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0070】

前記有機相中の前記パラジウムに選択性を有する抽出剤の濃度としては、特に制限はなく、前記パラジウムに選択性を有する抽出剤の種類などに応じて適宜選択することができる。

【0071】

-溶媒-

前記第1の有機相における溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、本発明の前記パラジウム及び白金の抽出方法に記載の溶媒などが挙げられる。

【0072】

-その他の成分-

前記第1の有機相における、その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記その他の成分の含有量としても、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0073】

<<抽出方法>>

前記パラジウム及び前記白金を含む水溶液と、前記第1の有機相とを接触させる方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記パラジウム及び白金を含む水溶液と、前記第1の有機相を含む溶液とを混合して、振盪させる方法、攪拌する方法などが挙げられる。これにより、前記パラジウム及び前記白金を含む水溶

10

20

30

40

50

液から、パラジウムを選択的に抽出することができる。

前記振動させる速度及び時間、並びに、攪拌させる速度及び時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、本発明の前記パラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法と同様の条件などが挙げられる。

【0074】

<白金抽出工程>

前記白金抽出工程は、前記パラジウム抽出工程後の前記白金を含む水溶液と、本発明の前記金属抽出剤を少なくとも含有する第2の有機相とを接触させ、前記第2の有機相に前記白金を抽出する工程である。

前記白金抽出工程は、上述した本発明のパラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法と同様の方法を用いることができるため、詳細な説明は省略する。 10

【0075】

<その他の工程>

前記パラジウム及び白金の分離抽出方法における前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記パラジウム及び白金が抽出されたか否かを分析して確認する工程、パラジウム及び白金をそれぞれ回収する工程などが挙げられる。

【0076】

前記パラジウム及び白金が抽出されたか否かを分析して確認する工程において、前記分析する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ICP発光分析装置、高速液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー、質量分析等の各種分析装置を用いて分析する方法などが挙げられる。 20

【0077】

前記パラジウム及び白金をそれぞれ回収する工程において、前記回収する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記パラジウム抽出工程で得られたパラジウムを含む有機相、及び前記白金抽出工程で得られた白金を含む有機相を用い、本発明の前記金属の回収方法における第1の回収工程と同様の方法と同様にして回収する方法などが挙げられる。

【0078】

<用途>

30

前記パラジウム及び白金の分離抽出方法は、パラジウムと、白金とを選択的に高効率で抽出することができるため、例えば、本発明の、前記パラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法や、前記金属の回収方法において、パラジウムと白金とを分離することに好適に使用でき、また、資源の安定的な供給、環境保護の観点から、パラジウム及び白金をリサイクルする方法などに好適に用いられる。

【実施例】

【0079】

以下に本発明の実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

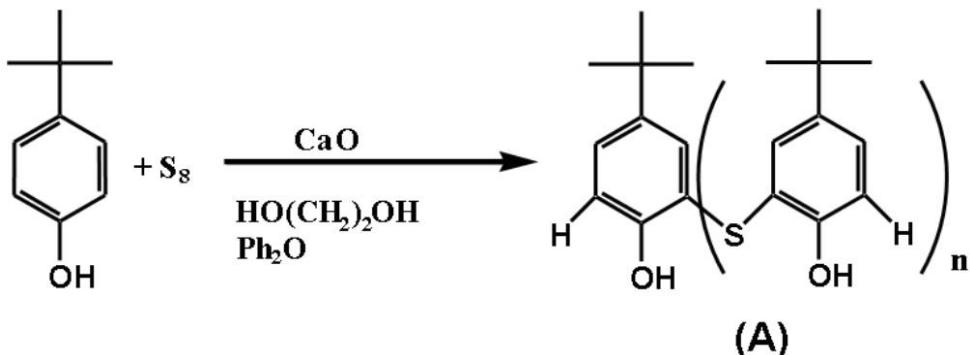
【0080】

40

(製造例1)

<環状フェノール硫化物中間体オリゴマー(A)の製造>

【化 4】



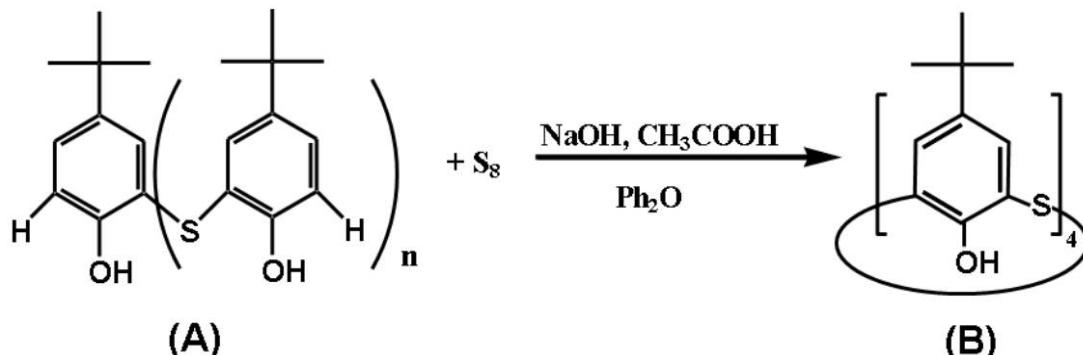
1,000 mL 容の三口フラスコに、 p - t e r t - ブチルフェノール 300 g ( 2.0 mol ) 、ジフェニルエーテル ( Ph<sub>2</sub>O ) 64.0 mL 、エチレングリコール 56.0 mL ( 1.0 mol ) を入れ、窒素雰囲気下で加熱攪拌し、 60 に達した後、酸化カルシウム 28.0 g ( 0.5 mol ) を投入し、約 20 分間で 120 まで昇温して 2 時間反応させた。その後、エチレングリコールと、生成した水とを減圧溜去した。減圧溜去の際に同時に溜去されたジフェニルエーテルを追加した後、再び窒素雰囲気下で加熱攪拌し、 100 に達した後、硫黄 95.9 g ( 3.0 mol ) を加え、 230 まで昇温して 3 時間反応させた。その後、放冷して 110 になったことを確認し、トルエン 250 mL を徐々に加えて反応液の粘性を下げ、この反応液を 4 N の硫酸 500 mL の中に注いで反応を停止させた。析出した硫酸カルシウムを濾過し、濾液を飽和硫酸ナトリウム水溶液にて洗浄した後、濾液を濃縮し、 80 に加温した。これを、別途準備しておいた 80 に加温した酢酸 1 L に注ぎ、 80 で約 1 時間攪拌後、室温で一晩放置した。析出した沈殿物を蒸留水にて洗浄後、未洗浄の酢酸を除くため、大量のクロロホルムに溶解させ、硫酸ナトリウム水溶液で洗浄した。その後、有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮し、一晩減圧乾燥させることにより、環状フェノール硫化物中間体オリゴマー ( A ) を得た。環状フェノール硫化物中間体オリゴマー ( A ) の収率は、 67.8 % であった。

[ 0 0 8 1 ]

( 製造例 2 )

## ＜環状フェノール硫化物（B）の製造＞

【化 5】



500 mL 容の三口フラスコに、製造例 1 で得られた環状フェノール硫化物中間体オリゴマー (A) 30 g、ジフェニルエーテル 64.0 mL、水酸化ナトリウム 3.99 g、及び酢酸 1.62 g をこの順に入れて、窒素雰囲気下で加熱攪拌し、100 度硫酸 2.14 g を全量加えて約 1 時間で 230 度まで昇温し、4 時間反応させた。その後、放冷し、トルエンを添加し反応液の粘性を下げたところで、2 N の硫酸 (100 mL) を反応液に注いで反応を停止させた。その後、水相を除去し、飽和硫酸ナトリウム水溶液、次いで、水で洗浄し、濃縮後、濃縮液中のジフェニルエーテルを減圧留去した。その後、生成物をアセトンで洗浄し、析出した沈殿を濾取して減圧乾燥することにより、環状フ

エノール硫化物の粗結晶を得た。この粗結晶をクロロホルムに溶解させて再結晶することにより、環状フェノール硫化物（B）を精製した。精製後の環状フェノール硫化物（B）の収量は、4.162 gであり、収率は、13.90%であった。

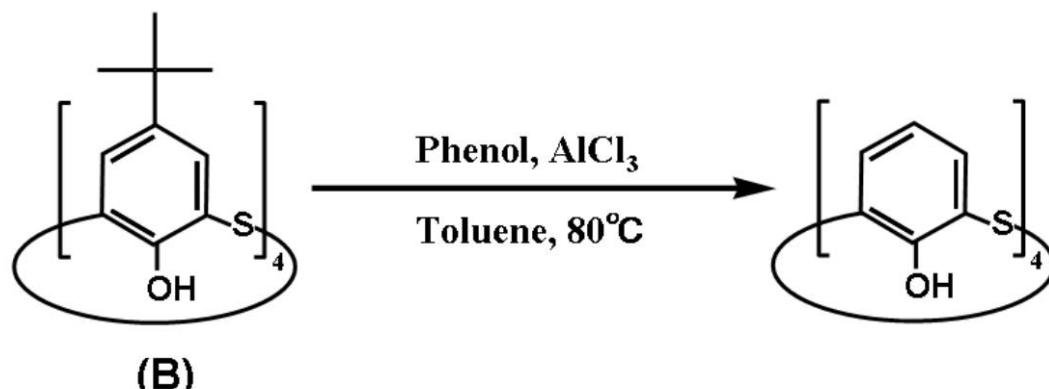
なお、環状フェノール硫化物（B）（4量体）と、その他の多量体とは、溶解度の差により分離した。

【0082】

（製造例3）

<環状フェノール硫化物誘導体（脱tert-ブチルTC4A）の合成>

【化6】



10

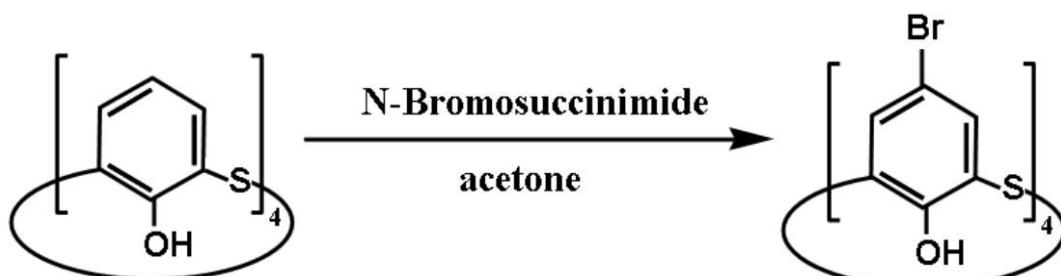
1,000 mL容の二口フラスコに、製造例2で得られた環状フェノール硫化物（B）15.0 g (20.8 mmol)を入れ、これにトルエン 450 mL加えて30分間攪拌し、環状フェノール硫化物（B）を溶解させた。次いで、フェノール 20.0 g (211.3 mmol)、塩化アルミニウム 100 g (750.0 mmol)を加え、窒素気流下、80°で5時間反応させた。その後、反応液を室温まで放冷した。2,000 mL容の三角フラスコに2Nの塩酸 900 mLを用意し、氷浴下で前記反応液をゆっくり加え、室温で一晩攪拌することで塩化アルミニウムを失活させた。これにより得られた沈殿を濾過し、得られた淡黄色粉末を水 500 mL、次いで、アセトン 500 mLで洗浄後、濾取した粗成生物を500 mL容の三角フラスコに移し、アセトンを加えて攪拌後、減圧乾燥機により乾燥することで、白色粉末の環状フェノール硫化物誘導体（脱tert-ブチルTC4A）を得た。収量は、6.99 gであり、収率は、68%であった。

【0083】

（製造例4）

<環状フェノール硫化物誘導体（プロモTC4A）の合成>

【化7】



20

30

40

200 mL容のナス型フラスコに、製造例3で得られた環状フェノール硫化物誘導体（脱tert-ブチルTC4A）3.0 g (6.0 mmol)と、アセトン 60 mLとを入れ、これにN-プロモサクシンイミド 5.74 g (32.0 mmol)を添加し、室温で24時間攪拌した。その後、沈殿を濾過し、ジクロロメタン 20 mL、次いで、メタノール 20 mLで濾過した粗成生物を、ジクロロメタン、次いでメタノールで洗浄後、減圧乾燥することで、環状フェノール硫化物誘導体（プロモTC4A）を得た。収量

50

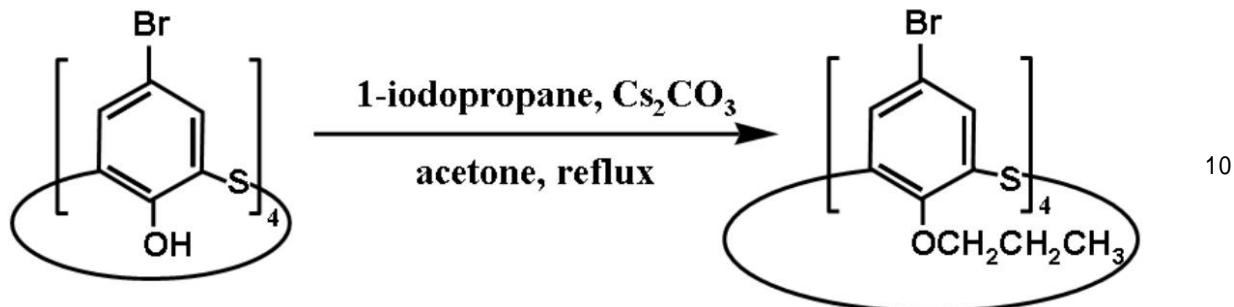
は 2 . 0 3 g であり、その収率は 4 1 . 7 % であった。

【 0 0 8 4 】

( 製造例 5 )

< 環状フェノール硫化物誘導体 ( プロモ T C 4 A プロピルエーテル ) の合成 >

【 化 8 】



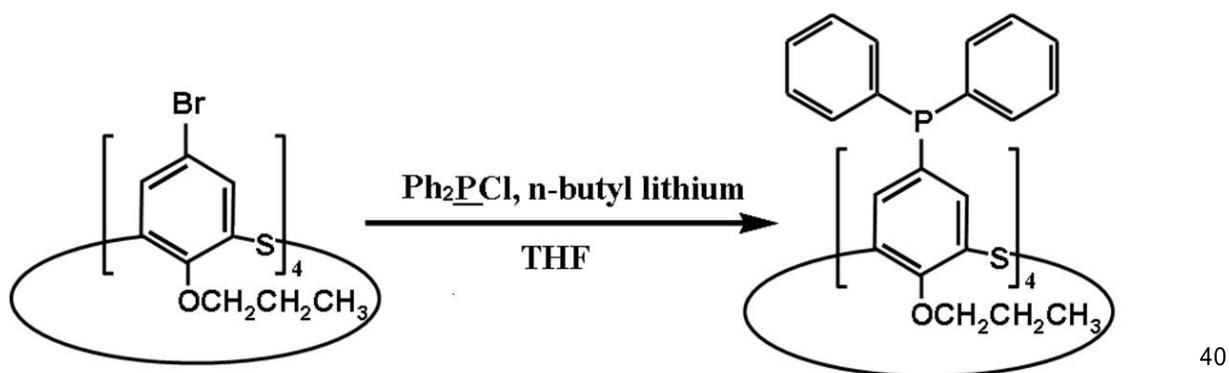
5 0 0 mL 容のナス型フラスコに、製造例 4 で得られた環状フェノール硫化物誘導体 ( プロモ T C 4 A ) 3 . 0 g ( 3 . 7 mmol ) と、炭酸セシウム 7 . 2 g ( 2 2 . 0 mmol ) と、アセトン 2 0 0 mL とを入れ、10 分間加熱還流を行った。室温まで放冷後、1 - ヨードプロパン 5 . 1 g ( 3 0 . 0 mmol ) を添加し、窒素気流下、24 時間加熱還流した。その後、溶媒を留去し、得られた粉末をクロロホルムに溶解させ、2 N の塩酸 1 0 0 mL 、次いで、水 1 0 0 mL で 2 回ずつ洗浄を行った。有機相を分取し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥後、濃縮し、粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、減圧乾燥することで、白色粉末環状フェノール硫化物誘導体 ( プロモ T C 4 A プロピルエーテル ) を得た。収量は、1 . 0 5 g であり、収率は、28 . 6 % であった。

【 0 0 8 5 】

( 製造例 6 )

< 環状フェノール硫化物誘導体 ( ジフェニルfosfino T C 4 A プロピルエーテル ) の合成 >

【 化 9 】



2 0 0 mL 容のナス型フラスコに、製造例 5 で得られた環状フェノール硫化物誘導体 ( プロモ T C 4 A プロピルエーテル ) 1 . 0 g ( 1 . 1 2 mmol ) と、脱水処理を施した T H F 6 0 mL とを入れ、窒素気流下、-78 ℃ まで冷却した後、n - ブチルリチウム ( 1 5 % ヘキサン溶液 ) 4 . 0 mL ( 6 . 2 8 mmol ) を添加し、1 時間攪拌を行った。攪拌終了後、反応液中にテトラヒドロフラン ( T H F ) 5 mL に溶解させたクロロジフェニルホスフィン ( Ph2PCl ) 2 . 0 g ( 9 . 0 6 mmol ) を滴下した。滴下終了後、室温まで温度を上げ、2 時間攪拌した。その後、溶媒を濃縮後、粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、減圧乾燥することで、目的物である白色粉末の環状フェノール硫化物誘導体 ( ジフェニルfosfino T C 4 A プロピルエーテル ) を得た。

40

20

30

40

50

4 A プロピルエーテル)を得た。収量は、105mgであり、収率は、6.62%であった。

### 【0086】

(実施例1)

<パラジウム及び白金、並びにジルコニウムの抽出方法>

#### - pH調整工程 -

工場より排出された経済産業省総合資源エネルギー調査会鉱業分科会レアメタル対策部会定義が定めた31種に含まれる金属を数種類含む廃棄物を塩酸と過酸化水素で浸出した水溶液に酸として塩酸を添加することで25におけるpHが1.6の水溶液とし、この水溶液を蒸留水にて50倍に希釈した(以下、「水相」と称することがある。)。  
10

この水相をICP発光分析装置(SPS3000、SII社製)により金属濃度を分析したところ、Rh:264.3ppm, Pd:737.8ppm, Pt:434.1ppm, Zr:198.2ppm, Ce:>3840.5ppm, Ba:2118.2ppm, Al:2272.5ppm, La:666.9ppm, Y:36.3ppmであった。

### 【0087】

#### - 抽出工程 -

製造例6で合成した環状フェノール硫化物誘導体(ジフェニルfosfino T C 4 Aプロピルエーテル)を、溶媒としてのクロロホルムに濃度2.92mMとなるように溶解させた有機相5mLと、前記水相5mLとを、サンプル管(口径24.0mm)に入れ、攪拌子(直径14.0mm)を用い、室温にて、攪拌時間24時間、攪拌速度500回転/分間で攪拌を行った。  
20

### 【0088】

#### - - パラジウム及び白金、並びにジルコニウムの濃度の測定 - -

抽出工程前後の水相中のパラジウム及び白金、並びにジルコニウムの濃度をそれぞれICP発光分析装置により分析し、得られた結果をもとに抽出率(%)を下記式(I)により求めた。環状フェノール硫化物誘導体(ジフェニルfosfino T C 4 Aプロピルエーテル)と、水溶液中のパラジウム及び白金、並びにジルコニウムのそれぞれの濃度とのモル濃度比をICP発光分析装置により測定したところ1:1(環状フェノール硫化物誘導体:Pd、Pt、又はZr)であった。図1(Pd:白カラム、Pt:白カラム、Zr:白カラム)及び表1に結果を示す。  
30

$$\text{抽出率( \% )} = ( C_0 - C ) / C_0 \times 100 \quad \text{式(I)}$$

但し、前記式(I)において、「C<sub>0</sub>」は、抽出前の水相中の金属(Pd、Pt、又はZr)濃度(ppm)を表し、「C」は、抽出後の水相中の金属(Pd、Pt、又はZr)濃度(ppm)を表す。

### 【0089】

(実施例2)

<パラジウム及び白金、並びにジルコニウムの抽出方法>

実施例1において、pH調整工程を以下の方法で行ったこと以外は、実施例1と同様の方法で、パラジウム及び白金、並びにジルコニウムの抽出を行い、実施例1と同様にして、実施例2のパラジウム及び白金、並びにジルコニウムの濃度測定を行った。結果を図1(Pd:黒カラム、Pt:黒カラム、Zr:黒カラム)及び表1に示す。  
40

### 【0090】

#### - pH調整工程 -

実施例1におけるpH1.6の水相に、5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pH3.0の水相に調整した。

### 【0091】

なお、実施例1及び2の各抽出工程の後のパラジウム及び白金、並びにジルコニウムの濃度の測定の際、同時にロジウム、セリウム、バリウム、アルミニウム、ランタン、及びイットリウムについても、前記同様の方法でICP発光分析装置(SPS3000、SII  
50

I社製)により分析した。結果を図1(Rh、Ce、Ba、Al、La、及びY)及び表1に示す。

#### 【0092】

【表1】

抽出時 pH	抽出率(%)								
	Rh	Pd	Pt	Zr	Ce	Ba	Al	La	Y
1.6	4.22	93.1	64.4	37.3	2.98	2.71	0.96	2.92	0
3.0	2.62	92.9	66.2	100	3.69	2.69	0.54	5.87	0

#### 【0093】

10

図1及び表1より、本発明の金属抽出剤を用いて金属の抽出を行うことにより、低pH条件下では、パラジウム及び白金が60%以上の高い抽出率を有するのに対して、ロジウム、セリウム、バリウム、アルミニウム、ランタン、及びイットリウムの抽出率は10%未満であり、パラジウム及び白金に対して高い選択性を示し、高効率でパラジウム及び白金を抽出できることがわかった。

また、パラジウム及び白金は、pH3.0においても60%以上の高い抽出率を有するのに対して、ロジウム、セリウム、バリウム、アルミニウム、ランタン、及びイットリウムの抽出率は10%未満であり、pHによる抽出率の依存性が認められなかった。一方、ジルコニウムは、水溶液のpHが1.6のときの抽出率は37.3%と低く、pH3.0では100%であった。

20

即ち、パラジウム、白金、及びジルコニウムを含む水溶液は、そのpHが低い程、パラジウム及び白金の抽出率及びその選択性が向上し、pHを高くすると、ジルコニウムの抽出率が向上し、パラジウム、白金、及びジルコニウムの両金属が選択的に抽出されることがわかった。

#### 【0094】

(実施例3)

<金属の回収方法>

- 第1のpH調整工程 -

工場より排出された経済産業省総合資源エネルギー調査会鉱業分科会レアメタル対策部会定義が定めた31鉱種に含まれる金属を数種類含む廃棄物を塩酸と過酸化水素で浸出した水溶液に酸として塩酸を添加することで25におけるpHが1.6の水溶液とし、この水溶液を蒸留水にて50倍に希釈した(以下、水相という。)。

30

この水相をICP発光分析装置(SPS3000、SII社製)により金属濃度を分析したところ、Rh:264.3ppm, Pd:737.8ppm, Pt:434.1ppm, Zr:198.2ppm, Ce:>3,840.5ppm, Ba:2,118.2ppm, Al:2,272.5ppm, La:666.9ppm, Y:36.3ppmであった。

#### 【0095】

- 第1の抽出工程 -

製造例6で合成した環状フェノール硫化物誘導体(ジフェニルfosfino T C 4 Aプロピルエーテル)を、溶媒としてのクロロホルムに濃度2.92mMとなるように溶解させた有機相5mLと、前記水相5mLとを、サンプル管(口径24.0mm)に入れ、攪拌子(直径14.0mm)を用い、室温にて、攪拌時間24時間、攪拌速度500回転/分間で攪拌を行った。

40

#### 【0096】

--パラジウム、白金、及びジルコニウム濃度の測定--

第1の抽出工程前後の水相中のパラジウム、白金、及びジルコニウムの濃度をそれぞれICP発光分析装置(SPS3000、SII社製)により分析し、得られた結果をもとに抽出率(%)を下記式(I)により求めた。環状フェノール硫化物誘導体(ジフェニルfosfino T C 4 Aプロピルエーテル)と、水溶液中の各パラジウム、白金、及びジル

50

コニウムのそれぞれの濃度とのモル濃度比を I C P 発光分析装置により測定したところ 1 : 1 ( 環状フェノール硫化物誘導体 : P d 、 P t 、又は Z r ) であった。表 2 に結果を示す。

$$\text{抽出率} (\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \quad \text{式 (I)}$$

但し、前記式 (I)において、「 $C_0$ 」は、抽出前の水相中の金属 (Pd、Pt、又はZr) 濃度 (ppm) を表し、「 $C$ 」は、抽出後の水相中の金属 (Pd、Pt、又はZr) 濃度 (ppm) を表す。

#### 【0097】

##### - 第 1 の回収工程 -

前記第 1 の抽出工程で分離した有機相と、塩酸水溶液とをサンプル管 (口径 24.0 mm) に入れ、攪拌子 (直径 14.0 mm) を用い、室温にて、攪拌時間 24 時間、攪拌速度 500 回転 / 分間で攪拌を行い、環状フェノール硫化物誘導体 (ジフェニルfosfifノ T C 4 A プロピルエーテル) を有機相に、パラジウム及び白金を塩酸水溶液にそれぞれ分離回収した。10

#### 【0098】

##### - 第 2 の pH 調整工程 -

前記第 1 の抽出工程で分離した水相に、5 mol / L の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pH 3.0 の水相に調整した。

#### 【0099】

##### - 第 2 の抽出工程 -

前記第 2 の pH 調整工程で pH 3.0 に調整した水相と、製造例 6 で合成した環状フェノール硫化物誘導体 (ジフェニルfosfifノ T C 4 A プロピルエーテル) を、溶媒としてのクロロホルムに濃度 2.92 mM となるように溶解させた有機相とを、サンプル管 (口径 24.0 mm) に入れ、攪拌子 (直径 14.0 mm) を用い、室温にて、攪拌時間 24 時間、攪拌速度 500 回転 / 分間で攪拌を行った。20

#### 【0100】

##### -- ジルコニウム濃度の測定 --

前記第 1 の抽出工程の後に測定した方法と同様の方法で、第 2 の抽出工程前後のジルコニウムの濃度を測定した。表 2 に結果を示す。

#### 【0101】

##### - 第 2 の回収工程 -

前記第 2 の抽出工程で分離した有機相と、塩酸水溶液とをサンプル管 (口径 24.0 mm) に入れ、攪拌子 (直径 14.0 mm) を用い、室温にて、攪拌時間 24 時間、攪拌速度 500 回転 / 分間で攪拌を行い、環状フェノール硫化物誘導体 (ジフェニルfosfifノ T C 4 A プロピルエーテル) を有機相に、主にジルコニウムを塩酸水溶液にそれぞれ分離回収した。30

#### 【0102】

##### 【表 2】

工程	結果	
第1のpH調整工程	pH1.6	
第1の抽出工程	Pd抽出率	93.1%
	Pt抽出率	64.4%
	Zr抽出率	37.3%
第2のpH調整工程	pH3.0	
第2の抽出工程	Zr抽出率	100%

#### 【0103】

##### (実施例 4)

<白金の逆抽出条件の検討>

40

50

- pH 調整工程 -

白金を含む廃棄物を、塩酸と過酸化水素で浸出した水溶液に酸として塩酸を添加することで 25 における pH が 1.6 の水溶液とし、この水溶液を蒸留水にて希釈した（以下、水相という。）。

この水相を ICP 発光分析装置（SPS3000、SII 社製）により白金濃度を分析したところ、0.629 ppm であった。

【0104】

- 抽出工程 -

pH 調整工程で調整した水相を 10 mL ずつ 4 本に分けた（以下、試料 1 ~ 4 と称することがある。）。

10

製造例 6 で合成した環状フェノール硫化物誘導体（ジフェニルfosfino T C 4 A プロピルエーテル）を、溶媒としてのクロロホルムに濃度 0.292 mmol となるように溶解させた有機相 10 mL と、試料 1 ~ 4 の前記水相 10 mL とをそれぞれ、サンプル管（口径 24.0 mm）に入れ、攪拌子（直径 14.0 mm）を用い、室温にて、攪拌時間 24 時間、攪拌速度 500 回転 / 分間で攪拌を行った。

【0105】

-- 白金濃度の測定 --

試料 1 ~ 4 の抽出工程前後の水相中の白金の濃度をそれぞれ ICP 発光分析装置（SPS3000、SII 社製）により分析し、得られた結果をもとに実施例 3 と同様の方法で抽出率（%）を求めたところ、試料 1 の白金の抽出率は、77.2%、試料 2 の白金の抽出率は、84.4%、試料 3 の白金の抽出率は、88.4%、試料 4 の白金の抽出率は、87.4% であり、平均 84.5% であった。

20

【0106】

- 回収工程（白金の逆抽出） -

前記抽出工程で分離した有機相 10 mL と、6N 塩酸（試料 1）、7N 硝酸（試料 2）、9N 硫酸（試料 3）、又は 4N 硫酸（試料 4）の 4 種類の酸水溶液 10 mL とを、それぞれサンプル管（口径 24.0 mm）に入れ、攪拌子（直径 14.0 mm）を用い、室温にて、攪拌時間 24 時間、攪拌速度 500 回転 / 分間で攪拌を行い、有機相中の白金を回収用の水相に逆抽出した。即ち、環状フェノール硫化物誘導体（ジフェニルfosfino T C 4 A プロピルエーテル）を有機相に、白金を酸水溶液（回収用の水相）にそれぞれ分離回収した。

30

【0107】

逆抽出前の有機相及び逆抽出後の回収用の水相における白金の濃度をそれぞれ ICP 発光分析装置（SPS3000、SII 社製）により分析し、得られた結果をもとに逆抽出率（%）を下記式（II）により求めた。表 3 及び図 1 に結果を示す。

$$\text{逆抽出率} (\%) = X / X_0 \times 100 \quad \text{式 (II)}$$

但し、前記式（II）において、「 $X_0$ 」は、逆抽出前の有機相中の金属（Pt）濃度（ppm）を表し、「 $X$ 」は、逆抽出後の回収用の水相中の金属（Pt）濃度（ppm）を表す。

【0108】

【表 3】

	酸水溶液 (回収用の水相)	$X_0$ (ppm)	$X$ (ppm)	逆抽出率 (%)
試料 1	6N 塩酸	0.485	0.079	16.3
試料 2	7N 硝酸	0.530	0.403	75.91
試料 3	9N 硫酸	0.556	0.065	11.78
試料 4	4N 硫酸	0.553	0.041	7.45

【0109】

40

50

実施例4の結果より、7N硝酸を用いることで約76%の逆抽出率が得られた。このことより、白金については、逆抽出に硝酸を用いることが好ましいことが分かった。また、このときの水相から酸水溶液への白金の回収率(%)を下記式(III)より算出したところ、回収率は、64%であった。

$$\text{回収率( \% )} = Y / Y_0 \times 100 \quad \text{式( III )}$$

但し、前記式(III)において、「 $Y_0$ 」は、pH調整工程における水相中の金属(Pt)濃度(ppm)を表し、「 $Y$ 」は、逆抽出後の回収用の水相中の金属(Pt)濃度(ppm)を表す。

#### 【0110】

本発明では、金属抽出剤を変えることなく、一つの容器でパラジウム、白金、及びジルコニウムを、pHを調整して連続的に抽出できるので、工程を簡略化できる。つまり、パラジウム、白金、及びジルコニウムを含む水溶液に、公知の溶媒抽出装置を用いて、本発明の金属抽出剤を用いることで、まずpHが3未満にてパラジウム及び白金を高い選択性で抽出し、金属抽出剤を分離回収し、金属抽出剤から主にパラジウムを逆抽出にて回収後、アルカリを加えて水溶液のpHを調整し、金属抽出剤を水溶液に戻し、pHが3以上にてジルコニウムを高い選択性で抽出し、抽出剤を分離回収し、抽出剤から主にジルコニウムを逆抽出にて回収することができる。10

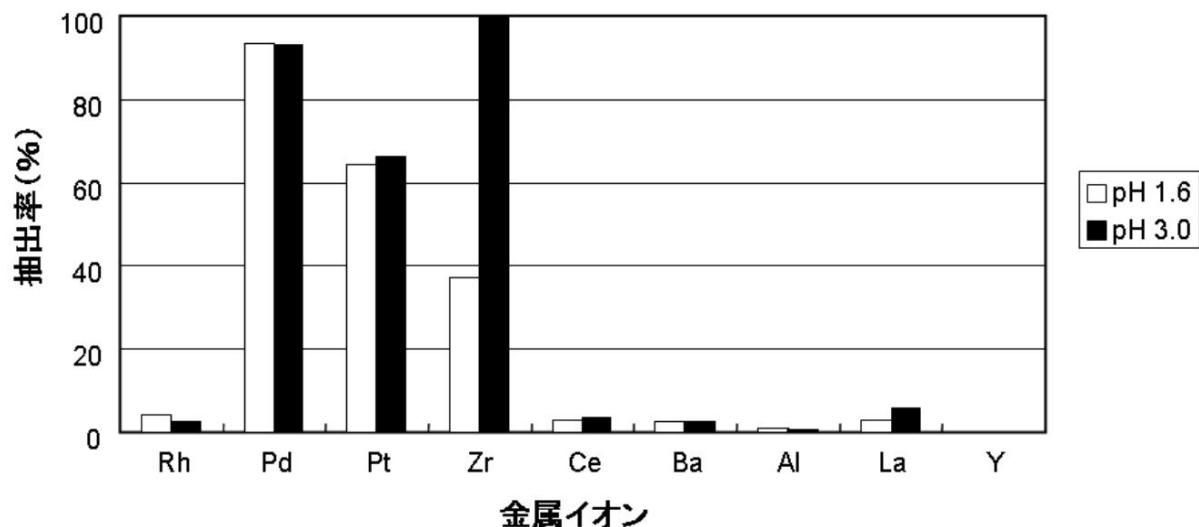
また、パラジウム及び白金の少なくともいずれか、並びにジルコニウムを含む溶液に本発明の金属抽出剤を用いることで、最初に例えばpH1付近でパラジウム及び白金の少なくともいずれかを抽出し、その後、pHを例えば3付近へ上げ、ジルコニウムを抽出することによって、効率よく金属の回収を行うことができる。20

#### 【産業上の利用可能性】

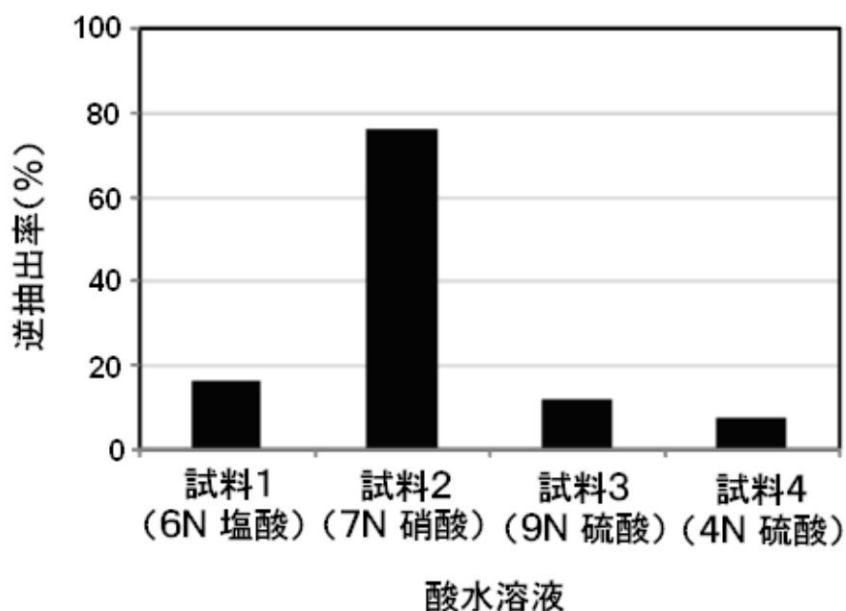
#### 【0111】

本発明の新規化合物、及び該新規化合物を含有する金属抽出剤、並びに、前記金属抽出剤を用いたパラジウム、白金、及びジルコニウムの抽出方法は、パラジウム、白金、及びジルコニウムの少なくともいずれかを選択的に高効率で抽出することができるため、例えば、資源の安定的な供給、環境保護の観点から、パラジウム、白金、及びジルコニウムの少なくともいずれかをリサイクルする方法などに好適に用いられる。

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 李 春斌

秋田県秋田市手形学園町1-1 国立大学法人秋田大学内

(72)発明者 近藤 良彦

秋田県秋田市手形学園町1-1 国立大学法人秋田大学内

審査官 村守 宏文

(56)参考文献 国際公開第2009/101926 (WO, A1)

特開2007-239066 (JP, A)

特開2007-239088 (JP, A)

国際公開第2004/085441 (WO, A1)

特表平10-513171 (JP, A)

国際公開第02/068521 (WO, A1)

諸橋直弥ほか, 硫黄の特性を利用した新しいホスト分子の開発 - チアカリックスアレーン - , TC  
Iメール, [online], 2004年 4月, no.122, [retrieved on 2015.01.22] Retrieved from  
the Internet:<<http://www.tcichemicals.com/ja/jp/support-download/tcimail/backnumber/article/122dr.pdf>>

諸橋直弥ほか, 新規ホスト分子 チアカリックスアレーン, 有機合成化学協会誌, 2002年,  
vol.60 no.6, p.550-562

Lejeune, M. et al., Crystal structure of 5,11,17,23-tetradiphenylphosphino-25,26,27,28  
-tetrapropoxycalix[4]arene dichloromethane solvate, C<sub>88</sub>H<sub>84</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Zeitschrift fur  
Kristallographie - New Crystal Structures, [online], 2002年12月, vol.217, p.51-  
54, [retrieved on 2015.01.22] Retrieved from the Internet:<URL:<http://www.degruyter.com/view/j/ncls.2002.217.issue-jg/ncls.2002.217.jg.51/ncls.2002.217.jg.51.xml>>

Lejeune, M. et al., Positioning of transition metal centres at the upper rim of coneshaped calix[4]arenes. Filling the basket with an organometallic ruthenium unit, Journal  
of the Chemical Society, Dalton Transactions, 2002年, no.8, p.1642-1650

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 07 F

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )