

使用済み触媒からの白金族金属 分離回収技術の開発

秋田大学大学院理工学研究科物質科学専攻
准教授 松本 和也

2022年3月10日

研究背景

白金族金属 (Pd, Pt, Rh, Ru, Os, Ir) は産業上重要な金属

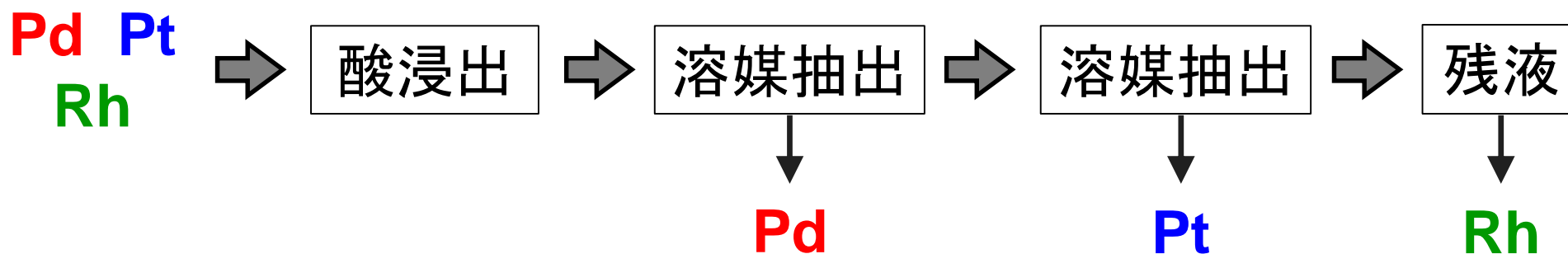
→ 供給・価格の安定化のため、使用済み触媒等 (都市鉱山) からのリサイクルが必須

自動車排ガス浄化触媒

- Pd, Pt, Rhが使用されている
- 全供給量に対する割合が高い (Pd: 80%, Pt: 40%, Rh: 80%)
- 使用されている白金族金属の価格が高い

従来技術とその問題点①

従来の白金族金属分離回収



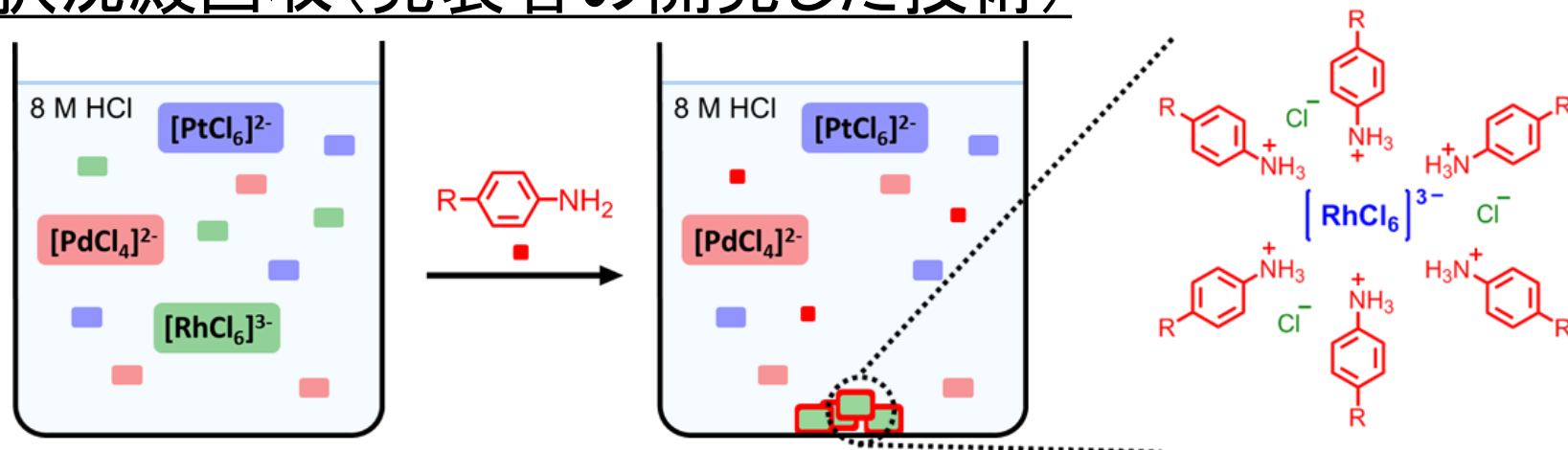
- 回収の順番を変えることができない
- Rhの積極的な回収ができない



- 金属組成によっては経済性の低い順番で回収せざるを得ない
- 積極的な選択回収ではないため、高純度のRhを回収するのは困難

従来技術とその問題点②

Rh選択沈殿回収（発表者の開発した技術）



WO2017/170444, 特開2017-179409

芳香族第一級アミン化合物を沈殿剤とすることで、金属含有塩酸溶液からRhを選択的に沈殿回収することが可能



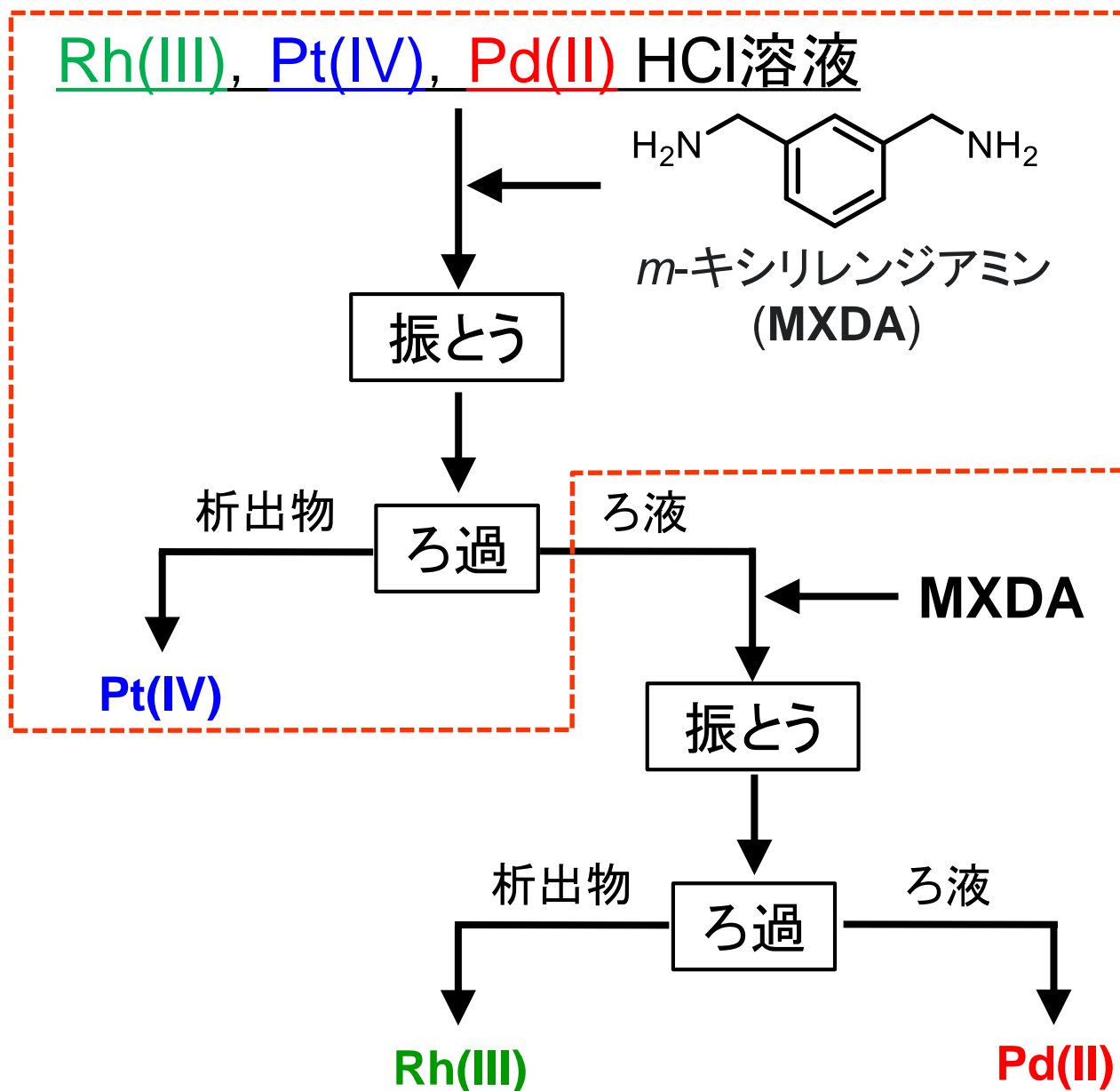
- Rh以外の白金族金属は回収できない
- Rh選択性が十分ではない
- 沈殿剤であるアミン化合物の使用量が多い

新技術の特徴・従来技術との比較

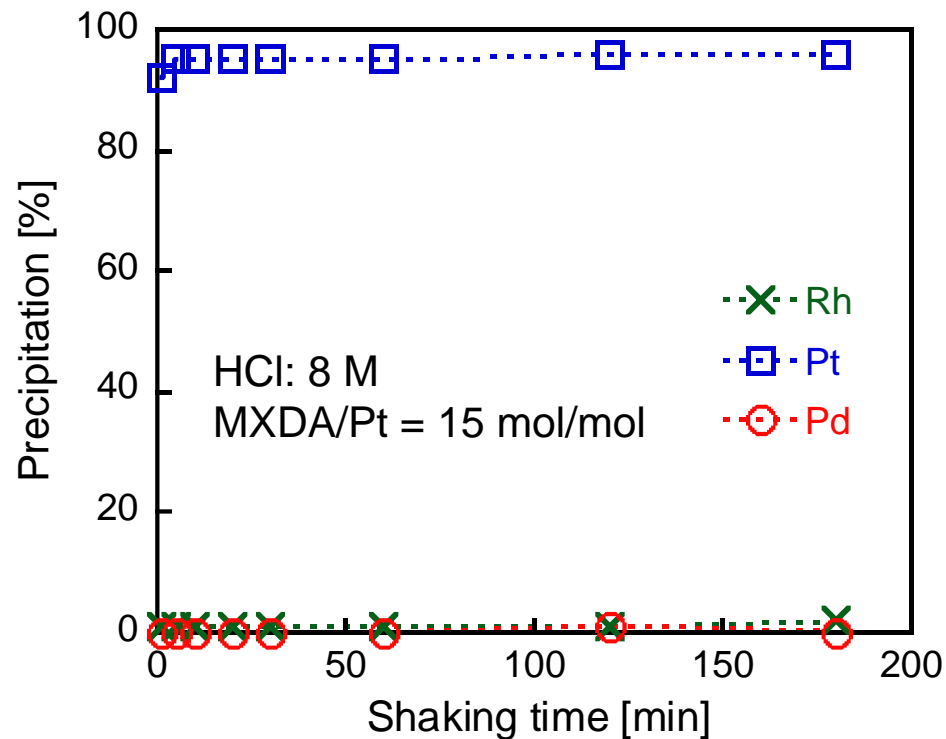
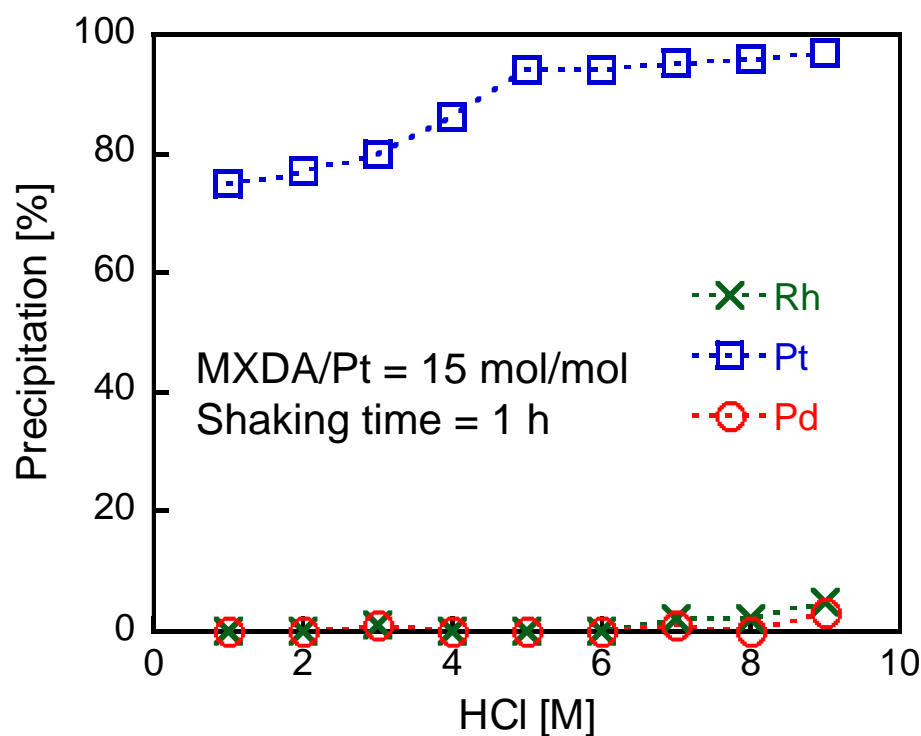
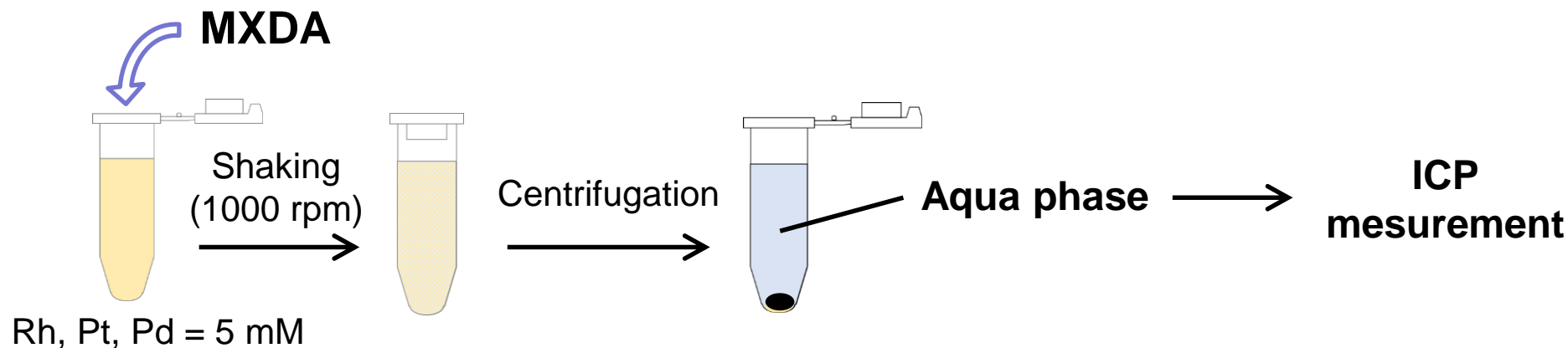
- 白金族金属沈殿剤として*m*-キシリレンジアミン(MXDA)を用いる
- 従来技術では達成が困難であったPtおよびRhの優先回収を達成
- 種々の金属を含む溶液からPtとRhの逐次分離回収を達成
- 金属がアミンとイオン結晶を形成して沈殿する
- イオン結晶の形成速度差により, PtとRhが分離可能

MXDAを用いたPt, Rh逐次分離回収

第一段階

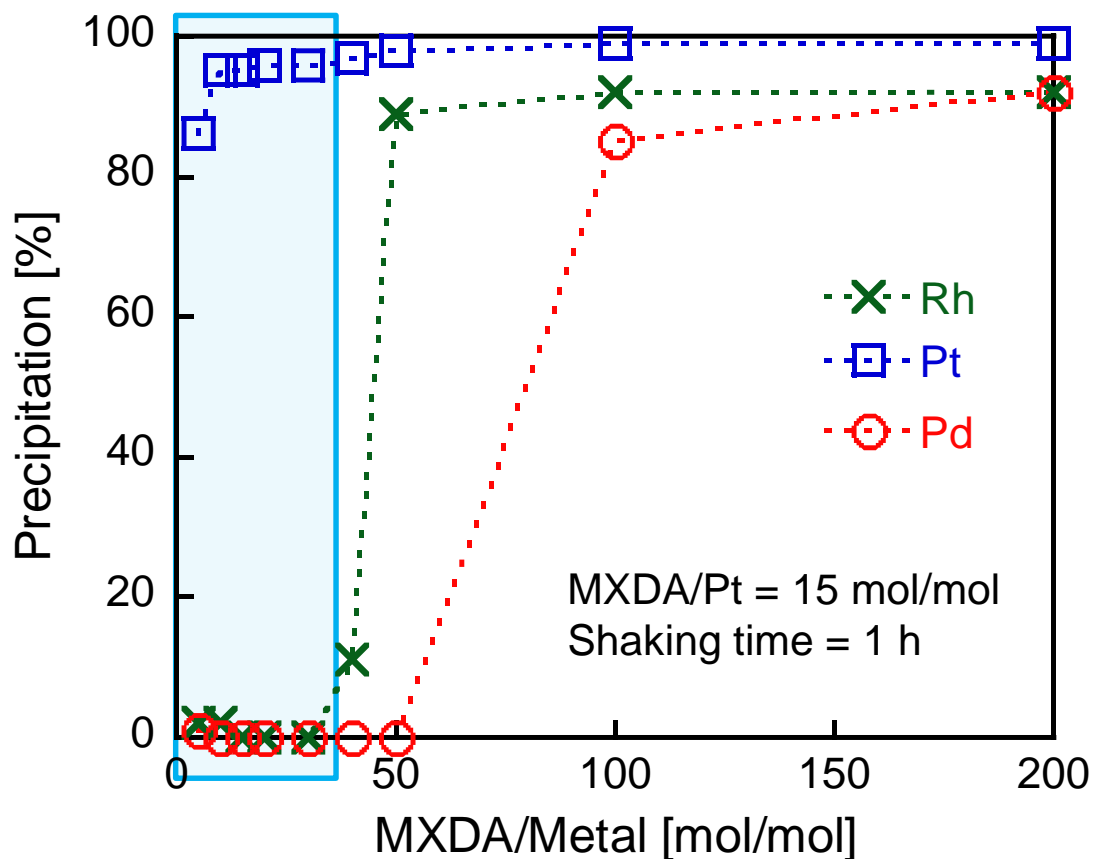


MXDAを用いたPt分離回収



白金の選択沈殿回収を達成

MXDAを用いたPt分離回収

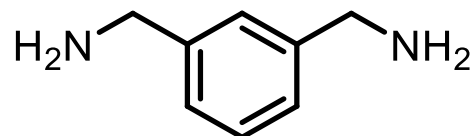


MXDA添加量がPtに対して大過剰 (≥ 50 mol/mol) となるとRhおよびPdの沈殿が生成する

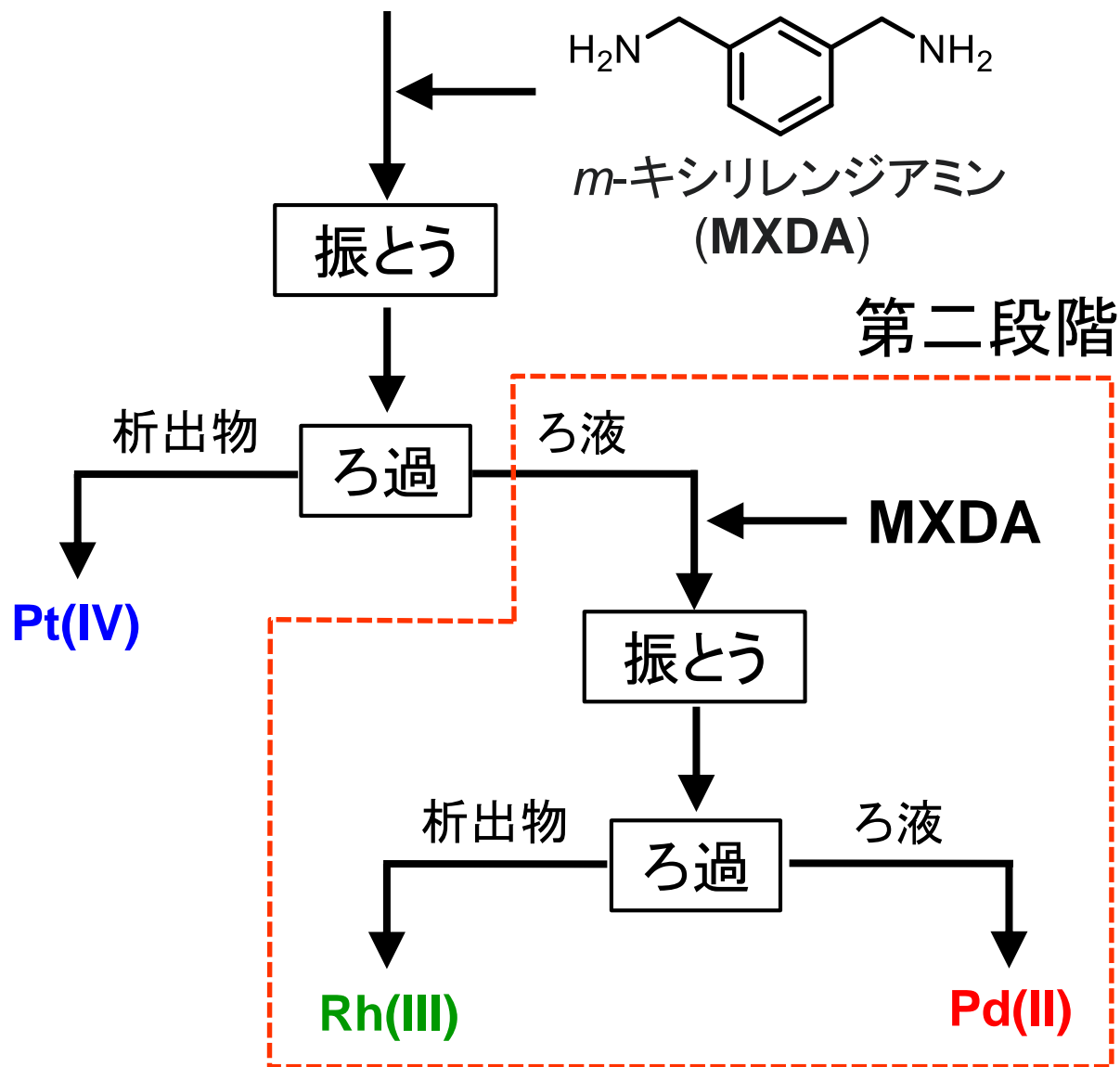
MXDA添加量の少ない領域で白金選択沈殿回収を達成

MXDAを用いたPt, Rh逐次分離回収

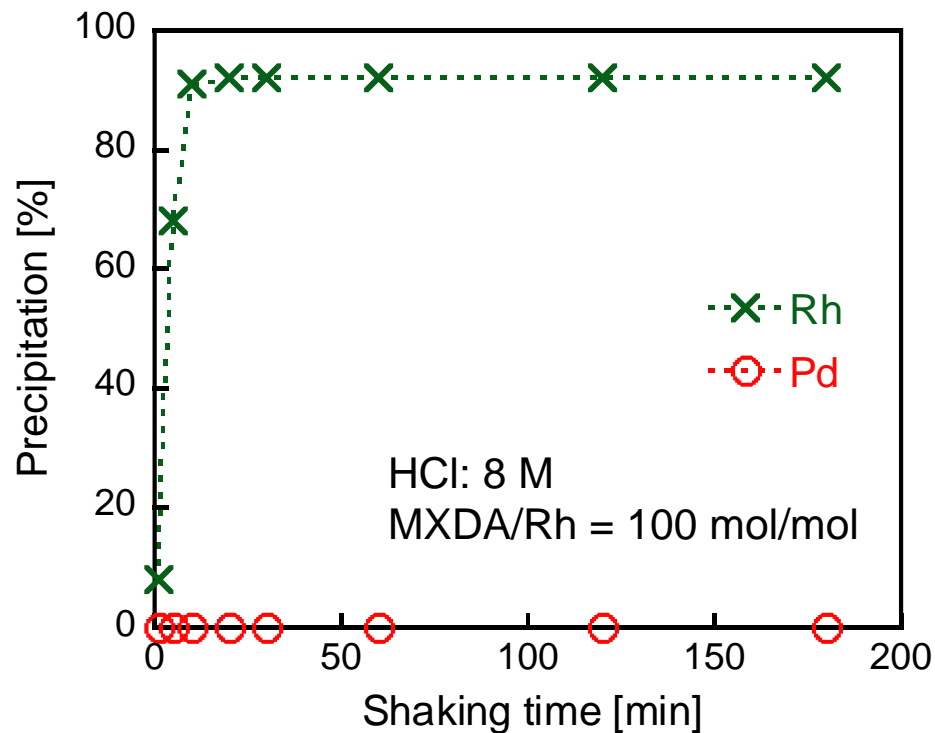
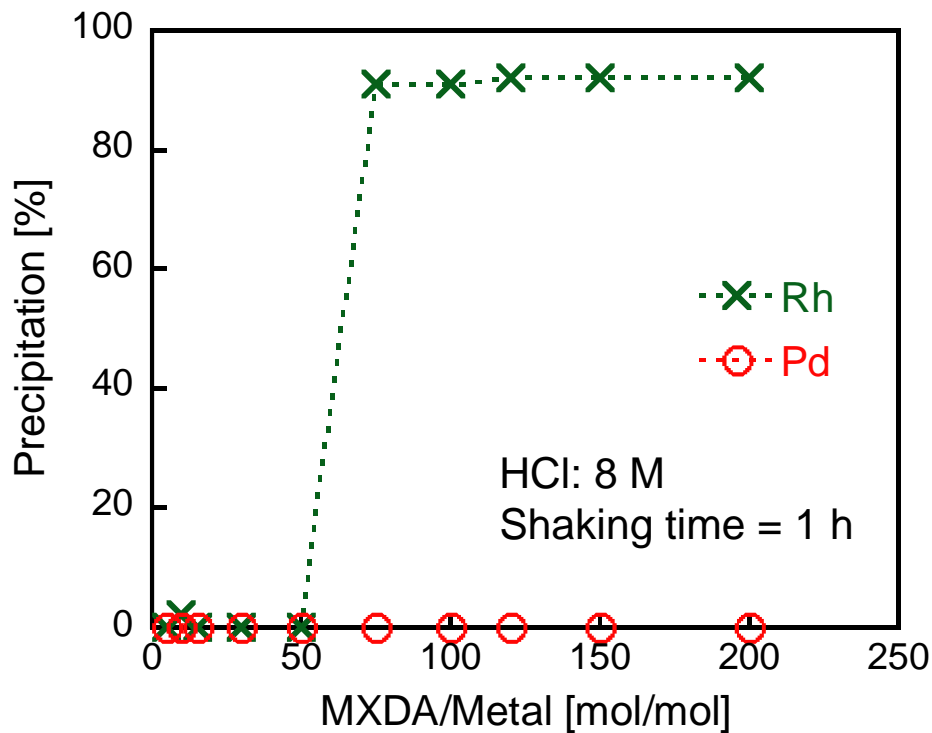
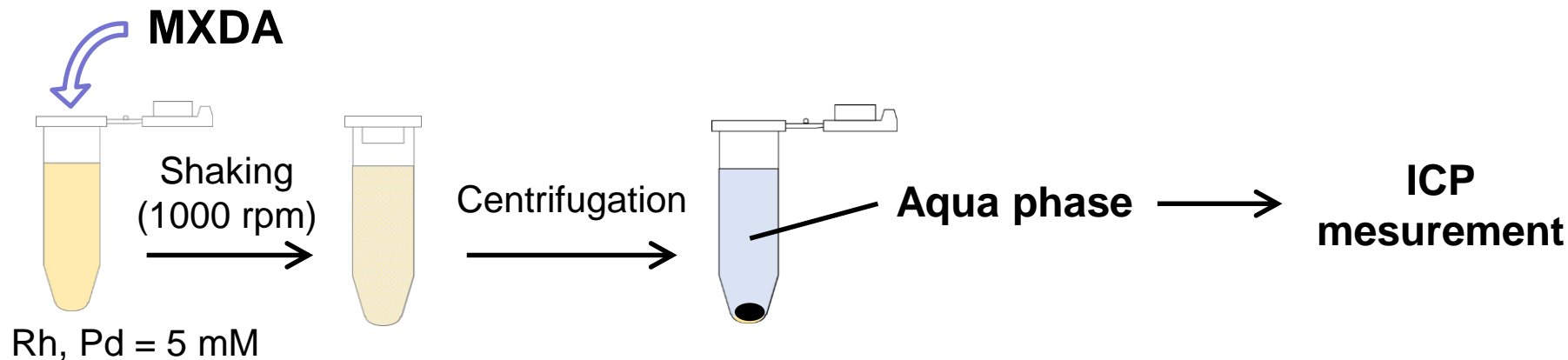
Rh(III), Pt(IV), Pd(II) HCl溶液



m-キシリレンジアミン
(MXDA)



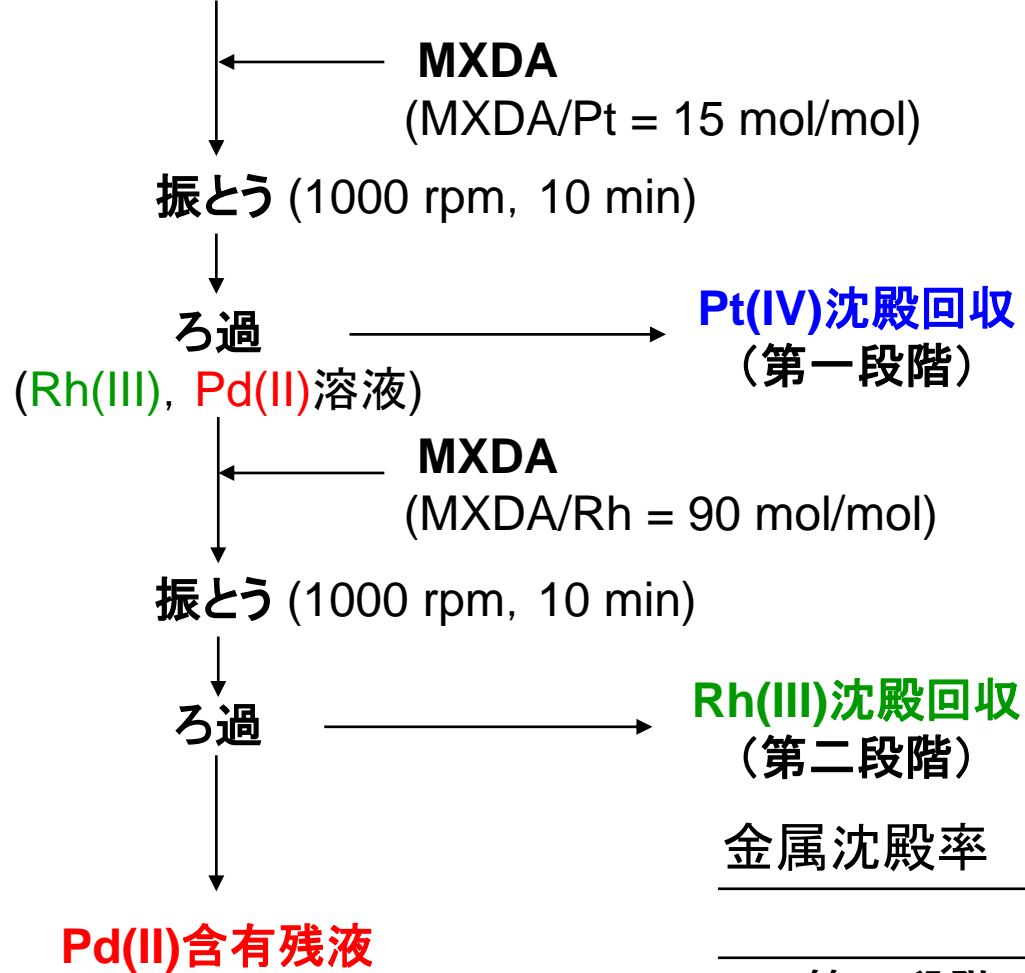
MXDAを用いたRh分離回収



ロジウムの選択沈殿回収を達成

MXDAを用いたPt, Rh逐次分離回収

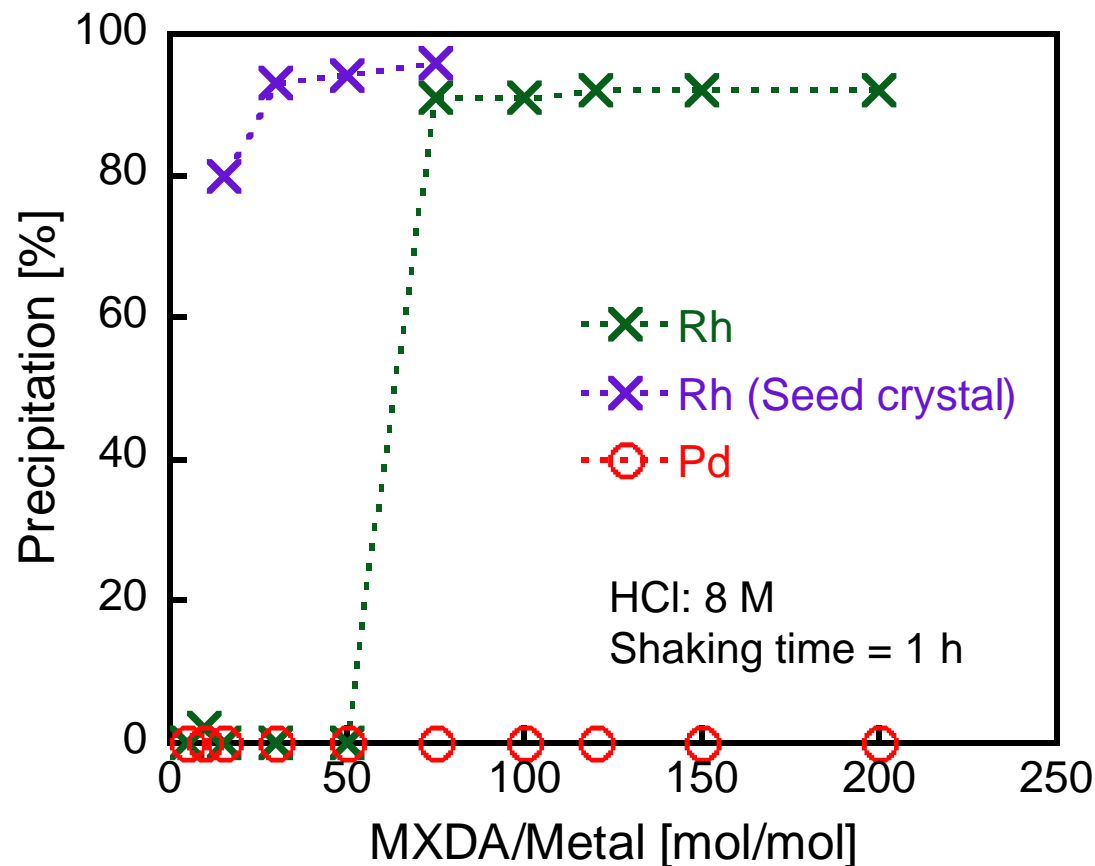
Rh(III) : 500 ppm, Pt(IV) : 1000 ppm, Pd(II) : 500 ppm (8 M HCl)



金属沈殿率

	Pt	Rh	Pd
第一段階 [%]	96	3	0
第二段階 [%]	3	86	5
残液 [%]	1	11	95

MXDAを用いたRhの効率的な回収

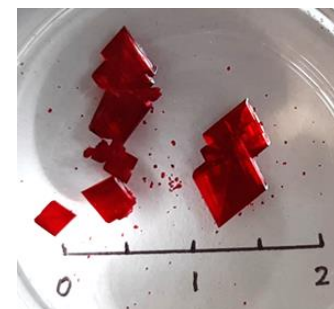


Rh回収時にRh含有結晶
(Rh-MXDA)を少量添加



少ないMXDA添加量で
Rh沈殿回収を達成

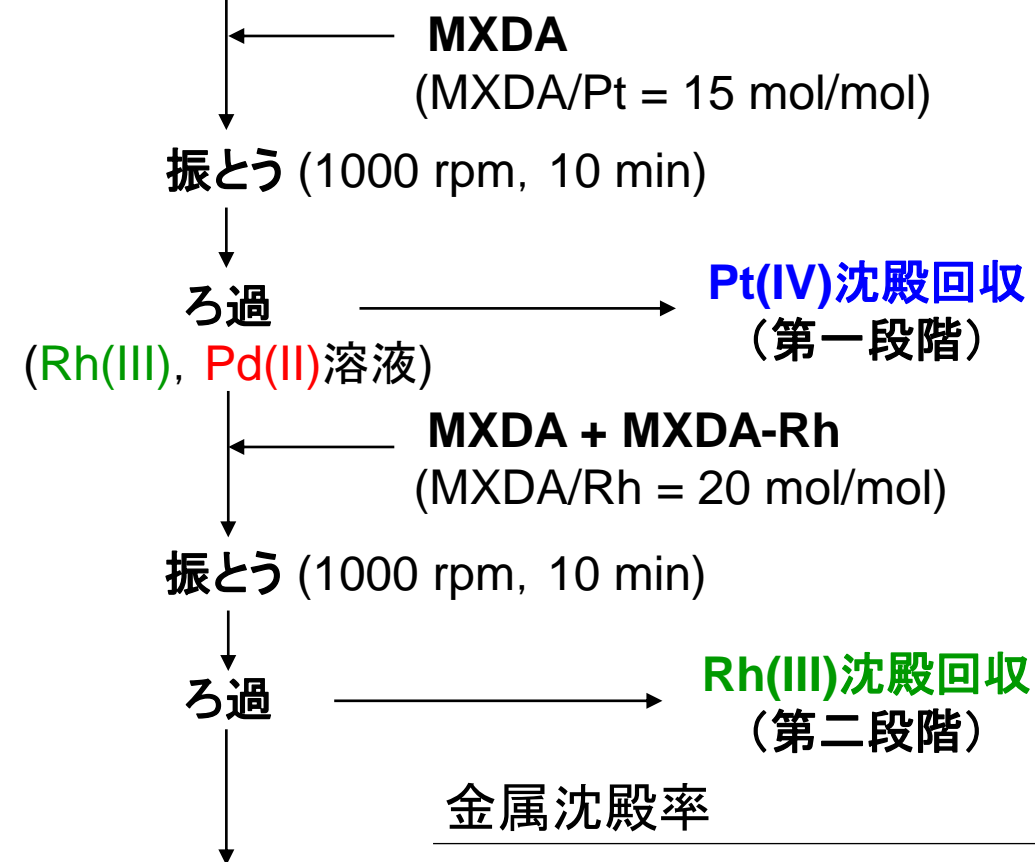
※添加するRh-MXDAは大きな結晶
でも粉末状でも同様の効果を発揮



Rh-MXDA結晶

触媒浸出模擬溶液からの金属回収

触媒浸出模擬溶液



触媒浸出模擬溶液	
Metals	8 M HCl mg/L
Pd	475
Pt	990
Rh	486
Ce	6451
Al	3639
Zr	515
La	68
Ba	330

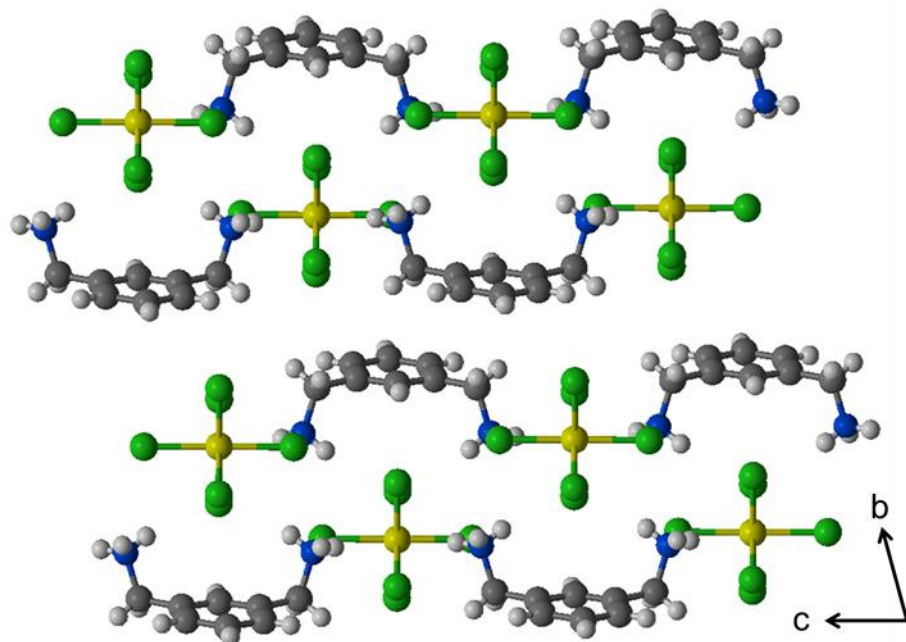
金属沈殿率

Pd(II)含有残液

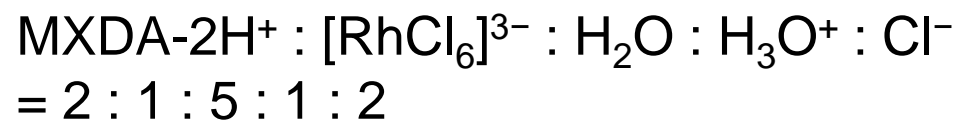
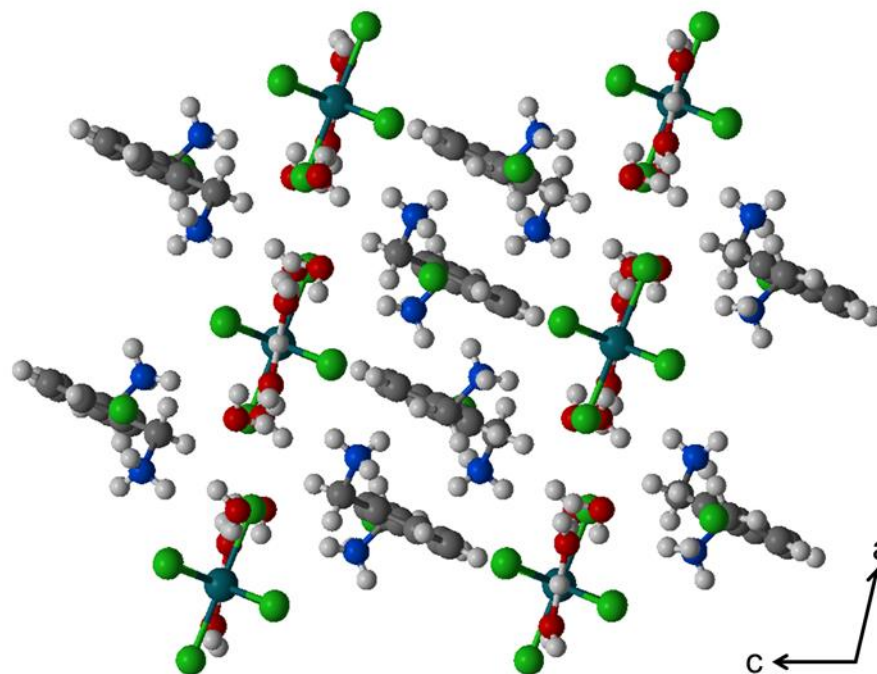
	Pt	Rh	Pd	Ce	Al	Zr	La	Ba
第一段階 [%]	94	0.8	0.9	0	0	0	0	0.1
第二段階 [%]	0.6	88	2.2	0	0	0	0.3	0
残液 [%]	5.4	11.2	96.9	100	100	100	99.7	99.9

金属含有沈殿物の結晶構造

Pt(IV)-MXDA



Rh(III)-MXDA



- PtおよびRhはMXDAとイオン結晶を形成して沈殿する
- Rh-MXDAの結晶形成速度が遅い(結晶核形成が律速)ためにPtとの分離が可能

想定される用途

- 本技術は自動車排ガス浄化触媒等からの白金およびロジウム選択的なりサイクルに使用することができる
- 金属選択性の高い回収技術であるため、白金族金属の精製方法としても利用可能である

実用化に向けた課題

- 実際のリサイクルで使用される溶液から白金やロジウムの選択的な回収が可能かどうかの検証（回収率や選択性を低下させる因子はあるのか等）
- スケールアップ時に同様の回収率・選択性が発現するかどうかの検証

企業への期待

- 非常に簡便な方法であるため、これまで白金族金属の回収を行ったことのない企業でも採用しやすい
- 白金族金属の回収・精製技術に興味のある企業との共同研究を希望する

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 白金族金属回収剤及び白金族金属回収方法
- 出願番号 : 特願2021-033855
- 出願人 : 国立大学法人秋田大学
三菱瓦斯化学株式会社
- 発明者 : 松本和也, 寺境光俊

お問い合わせ先

秋田大学 産学連携推進機構
特任准教授 谷藤 宏平

TEL 018-889 - 2712

FAX 018-837 - 5356

e-mail staff@crc.akita-u.ac.jp