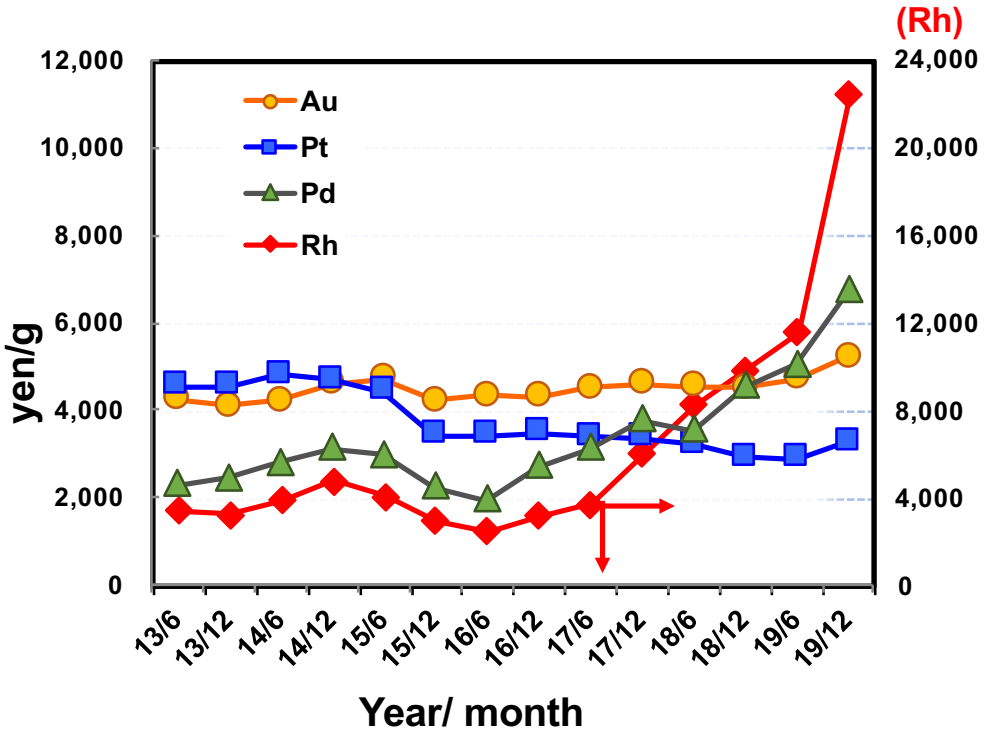
有機溶媒を用いない環境調和型のレアメタル高効率リサイクルシステムの開発

課題番号３－１７１０

代表者：後藤　雅宏(九州大学院・工)
分担者：久保田富生子(同)

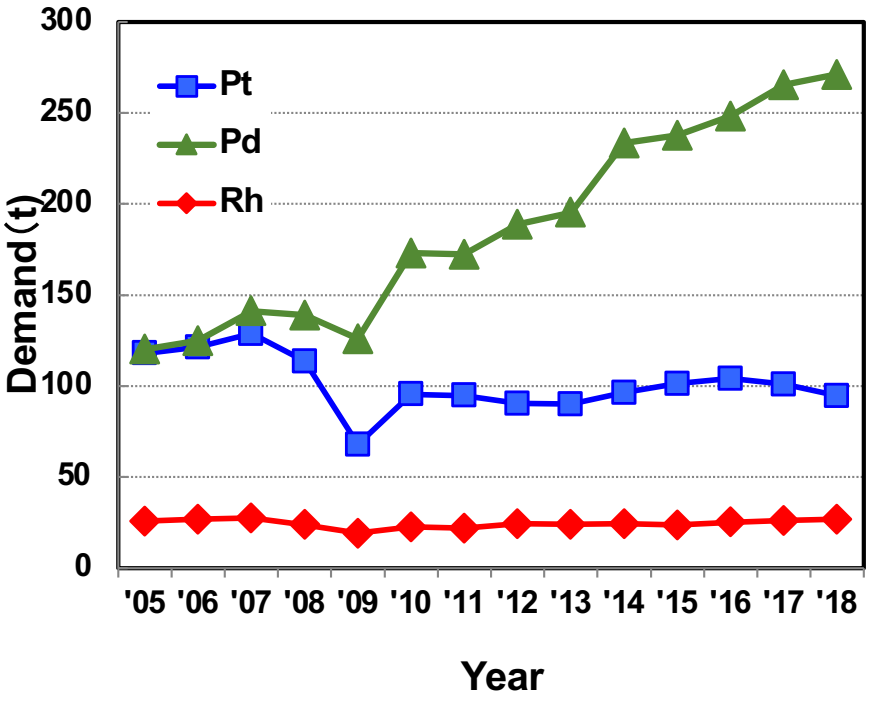
研究期間：H29-H31(R1)年度
研究経費累計額：78,234千円

レアメタル（PGMs）リサイクルの重要性



貴金属の価格推移（産業用）

(田中貴金属データより)

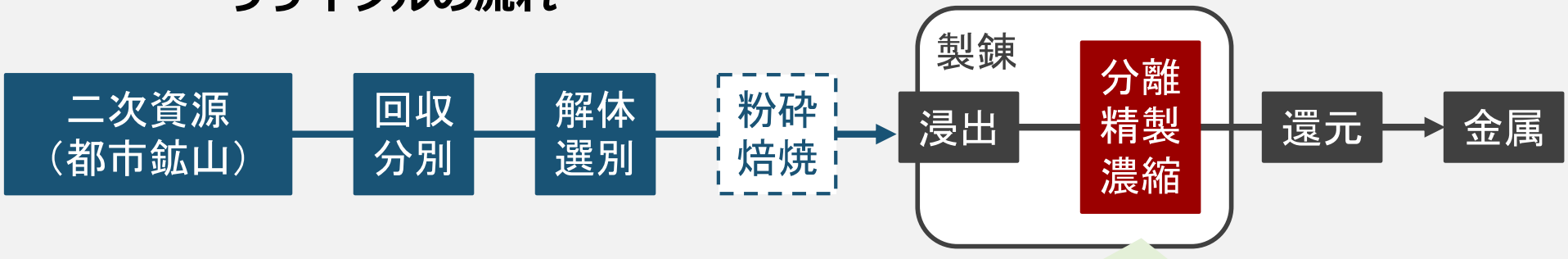


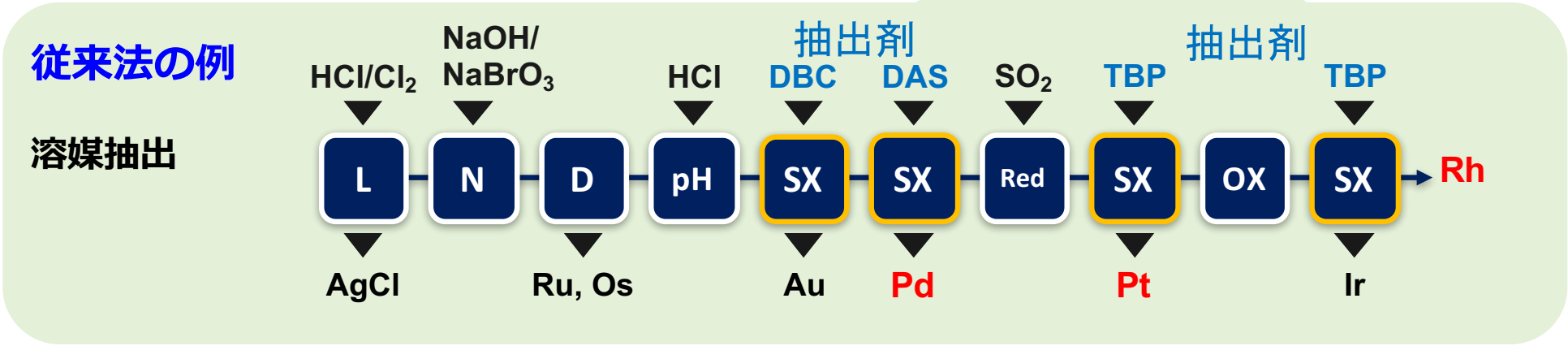
自動車触媒用PGMsの世界需要

工業レアメタル annual report, アルム出版社(2008～2019年版)

リサイクルの現状と問題点

リサイクルの流れ





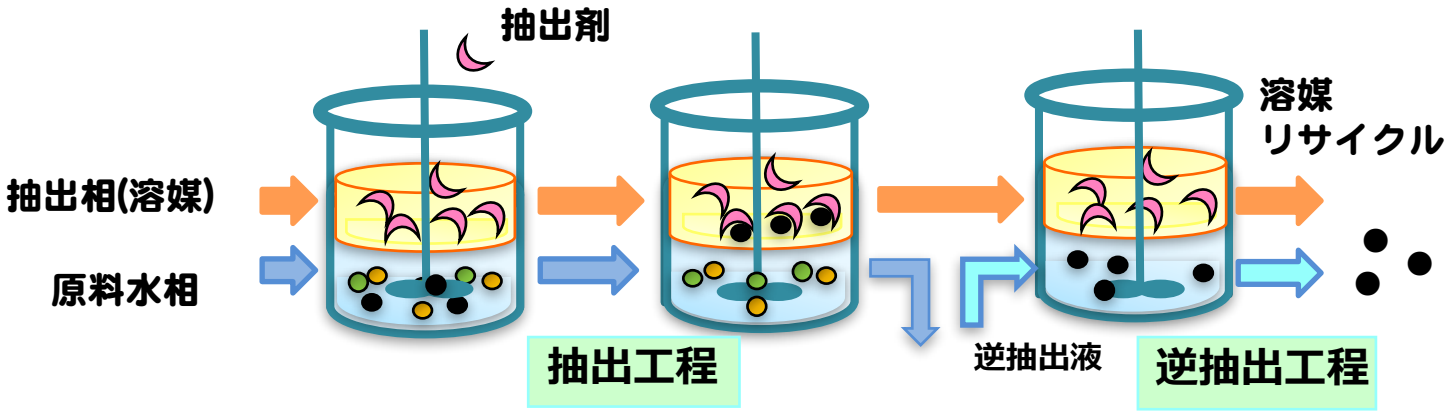
問題点：多量の有機溶媒を使用する.
煩雑、時間を要する.
抽出剤の劣化（酸化など）.
Rhの抽出剤が無い etc.

リサイクルを促進するために

SDGsの観点から環境調和型（有機溶媒不使用）の効率的分離精製技術の開発が必用

目的：有機溶媒を使用しない分離システムの開発 1/2

課題1：イオン液体抽出システム



有機溶媒・抽出剤を<u>イオン液体</u>で代替

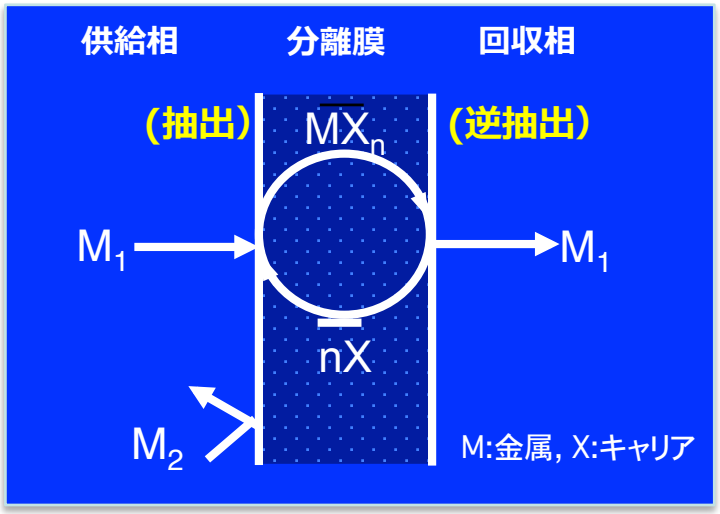
（イオン液体：イオンのみからなる蒸気圧ほぼゼロの液体）

1．実利用可能な溶媒抽出のためのイオン液体を開発

2．<u>実浸出液</u>からのレアメタル分離プロセスの提案と実証実験

目的：新しい膜分離システムの創製　2/2

課題２：金属膜分離システムの構築



利点：有機溶媒を使わない.
同時に抽出と逆抽出が可能.
撹拌と相分離工程が不要.
抽出剤使用量の大幅低減

問題点：膜相の漏出による**膜の不安定性**.
金属キャリアの選択肢が少ない.
これらの問題により、**金属分離膜の実用例はなし**

実用化のために

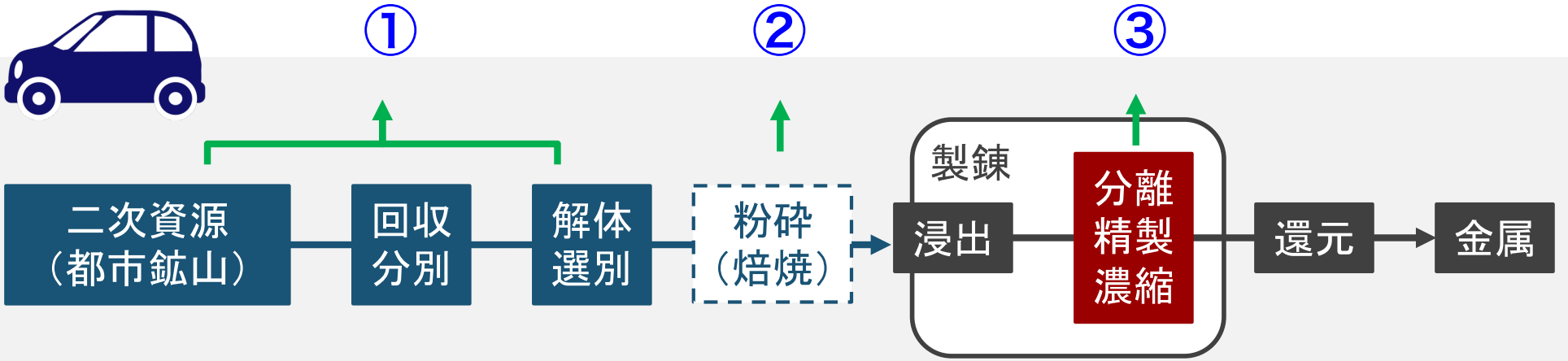
高分子包含膜を開発
Polymer Inclusion Membrane(PIM)

3成分による均一な自立膜
(特に選択的キャリアが重要)

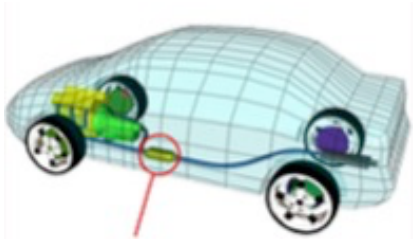
解決課題:

1. PGMs選択的な膜 (Pt/Pdの分離、Pd/Rhの分離)
2. 透過性、安定性の高い膜の開発

研究方法



モデル



自動車排ガス触媒

課題１

イオン液体抽出システムの開発

実応用を目指した抽出剤開発のための3要素

1．抽出剤の水への低溶解度

工業用抽出剤(PC-88A)とほぼ同等 0.1%以下

2．高酸濃度における抽出剤の安定性

繰り返し利用に耐えるか？

3．第３類石油類（引火点>70℃）への高い溶解度

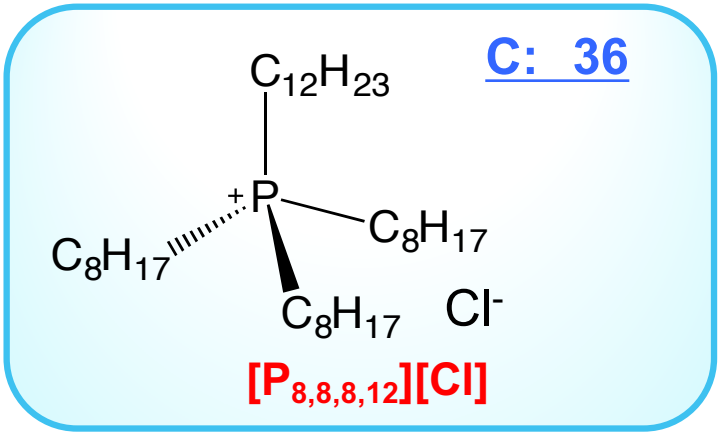
イオン液体の場合

抽出分離プロセスのために良好な相分離、低粘性が要求される

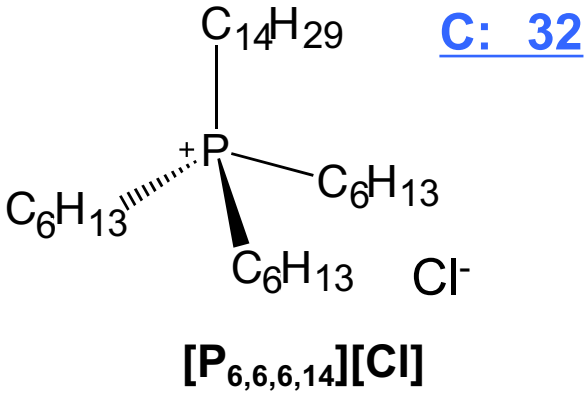
抽出剤(抽出溶媒)としてのイオン液体

課題１

新規イオン液体の分子設計と合成



Trioctyl(dodecyl)phosphonium chloride



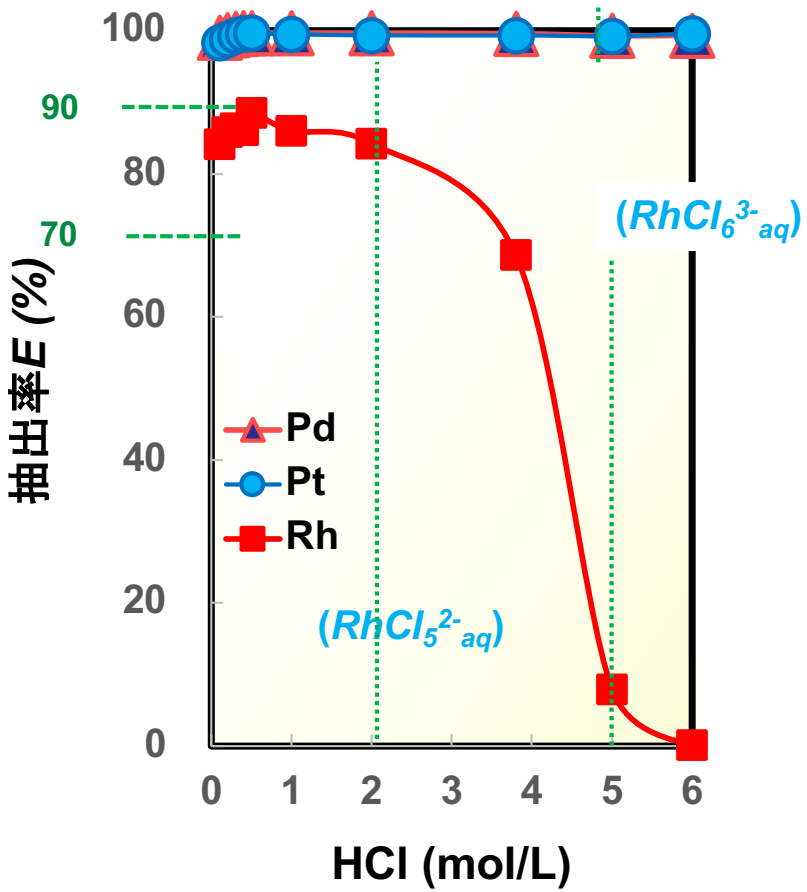
市販品: Ionic Liquids Technologies, GmbH Inc. (ILT)

新規イオン液体の物性および市販品との比較 @25℃

イオン液体	密度 (g ml^{-1})	粘性 (mPa•s)	水分含有率 (v/v %)	Pの水相濃度[a] (mgL^{-1})
$P_{8,8,8,12}Cl$ *	0.877	800.8	4.30	0.3
$P_{6,6,6,14}Cl$	0.880	1930.5	6.26	6.9

＊新規イオン液体は低粘性と水への漏洩がないことを確認

PGMsの抽出挙動と分離



原料水相の塩酸濃度の抽出への影響

$[M]_{i0}$ = 100 mg L^{-1},
V_{aq}/V_{IL} = 2, time = 3 h

[HCl]: >5mol/L

塩酸中金属錯体種$RhCl_6^{3-}{}_{aq}$：抽出不活性

$$PdCl_4^{2-}{}_{aq} + 2P_{8,8,8,12}{\cdot}Cl \rightleftharpoons (P_{8,8,8,12})_2 PdCl_4 + 2Cl_{aq}^-$$

$$PtCl_6^{2-}{}_{aq} + 2P_{8,8,8,12}{\cdot}Cl \rightleftharpoons (P_{8,8,8,12})_2 PdCl_6 + 2Cl_{aq}^-$$

(Pt , Pd) とRhの分離が可能に

[HCl]: <2mol/L

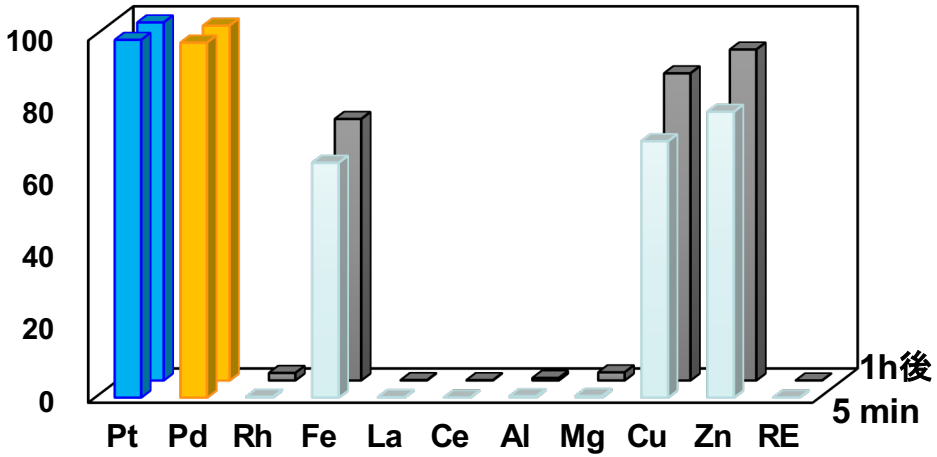
金属錯体種$RhCl_5^{2-}{}_{aq}$：抽出

$$RhCl_5^{2-}{}_{aq} + 2P_{8,8,8,12}{\cdot}Cl \rightleftharpoons (P_{8,8,8,12})_2 RdCl_5 + 2Cl_{aq}^-$$

Rhの抽出が可能に

自動車排ガス触媒実浸出液からの抽出実験

Pt, Pdの抽出（抽出１）



V_{aq}/V_{IL} = 2

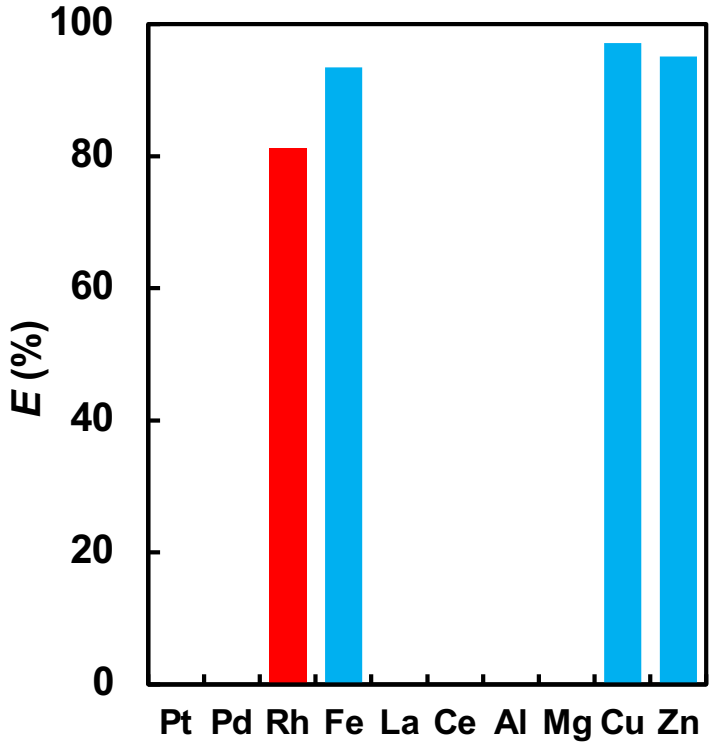
実浸出液(5 mol/L HCl)からの金属抽出
ー5分抽出、1時間抽出後の抽出率ー

Pt, Pdは5分以内にほぼ定量的に抽出

Rh, レアアース、Al、Mg等は抽出されず.

Pt とPdとともにFe, Cu, Zn等が抽出される.

Rhの抽出（抽出２）



V_{aq}/V_{IL} = 2, 3h

抽残液からのRhの抽出

抽残液 2 mol/L HClに調整

Rhが82%抽出(2段で 98%),
ただしFe, Cu, Znも抽出（逆抽出で分離）

抽出相からのPGMsの逆抽出

抽出相からのPGMsの逆抽出試験:逆抽剤の選択

（抽出１）	Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Fe(III)	Cu(II)	Zn(II)
抽出相の金属濃度, ppm	154	299	0	50	35	13
逆抽出液	逆抽出率（%）					
H_2O	0	0	0	0	0	0
1 mol L^{-1} $CS(NH_2)_2$ /1 mol L^{-1} HCl	18.8	87	0	0	0	0
0.1 mol L^{-1} $CS(NH_2)_2$ /1 mol L^{-1} HCl	10.1	91	0	0	0	0
0.1 mol L^{-1} $CS(NH_2)_2$ /0.5 mol L^{-1} HCl	2.7	89**	0	0	0	0
5 mol L^{-1} HNO_3	82*	14.1	0	1.2	0	0
0.5 mol L^{-1} $NaClO_4$	15.4	1.0	0	0	0	0
1.2 mol L^{-1} Na_2SO_3	1.4	3.9	0	90.2	0	0
5 mol L^{-1} H_2SO_4	25.8	13.7	0	23.6	88.4	83.3
0.5 mol L^{-1} NH_4OH	0.2	15.7	0	0	98.2	95.2
（抽出２）	Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Fe(III)	Cu(II)	Zn(II)
抽出相の金属濃度(ppm)	0	0	21.5	15	1.3	3
5 mol L^{-1} HCl*	-	-	82	7.8	0.1	0

PtとPdの分離係数 *$\beta_{Pt/Pd}$=34, **$\beta_{Pd/Pt}$=280

PGMsの回収実験（各プロセスの金属濃度）

触媒A浸出液からフローに従い、各１段のミキサーセトラーを用いて分離回収を行った場合の各工程溶液の金属濃度実測値

	Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Fe	Zn	Cu
浸出液 濃度(mg/L)	78.7	156	26.8	50.2	21.6	8.2
抽出相 1,（抽出率%）	154(98)	299(98)	0	50.2(50)	35.2(81)	13.1(80)
スクラビング後 抽出液	153	298	0	2.4	35.2	13.1
逆抽出相 1,（回収率%） 純度（%）	2.14	140(90) 99	0	0	0	0
逆抽出相 2,（回収率%） 純度（%）	67.1(85) 99.7	0	0	0	0	0
抽出相 2*,（抽出率%）	0	0	15.1(70)	14	0	0
スクラビング後 抽出液	0	0	15.1	1.4	0	0
逆抽出相 3,（回収率%） 純度（%）	0	0	6.8 (64) 99.9	0	0	0

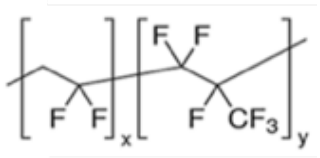
PGMsの単離が可能：回収率は各工程の多段操作を行うことにより向上する。
(例)Rhの抽出　抽出率１段70% →2段98%, 回収率は90%迄上昇する

課題2

膜分離システムの創製

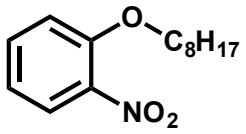
高分子包含膜(PIM)研究開発方法

PIMの主要3成分



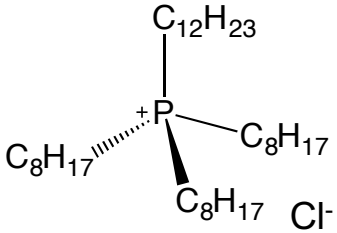
PVDF-HFP

ベースポリマー



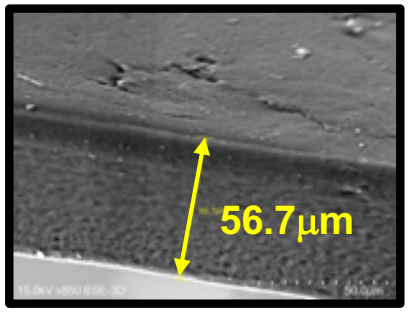
2-nitrophenyl octyl ether

2NPOE 可塑剤



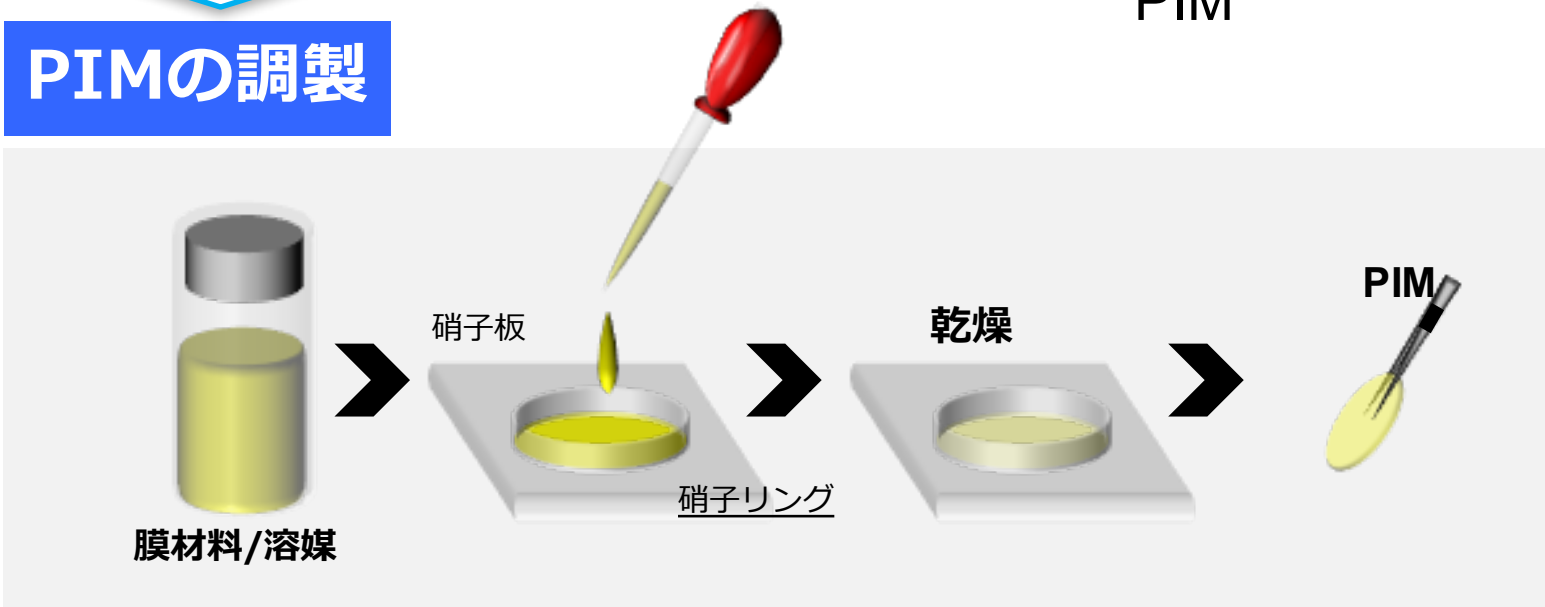
キャリア

PIM

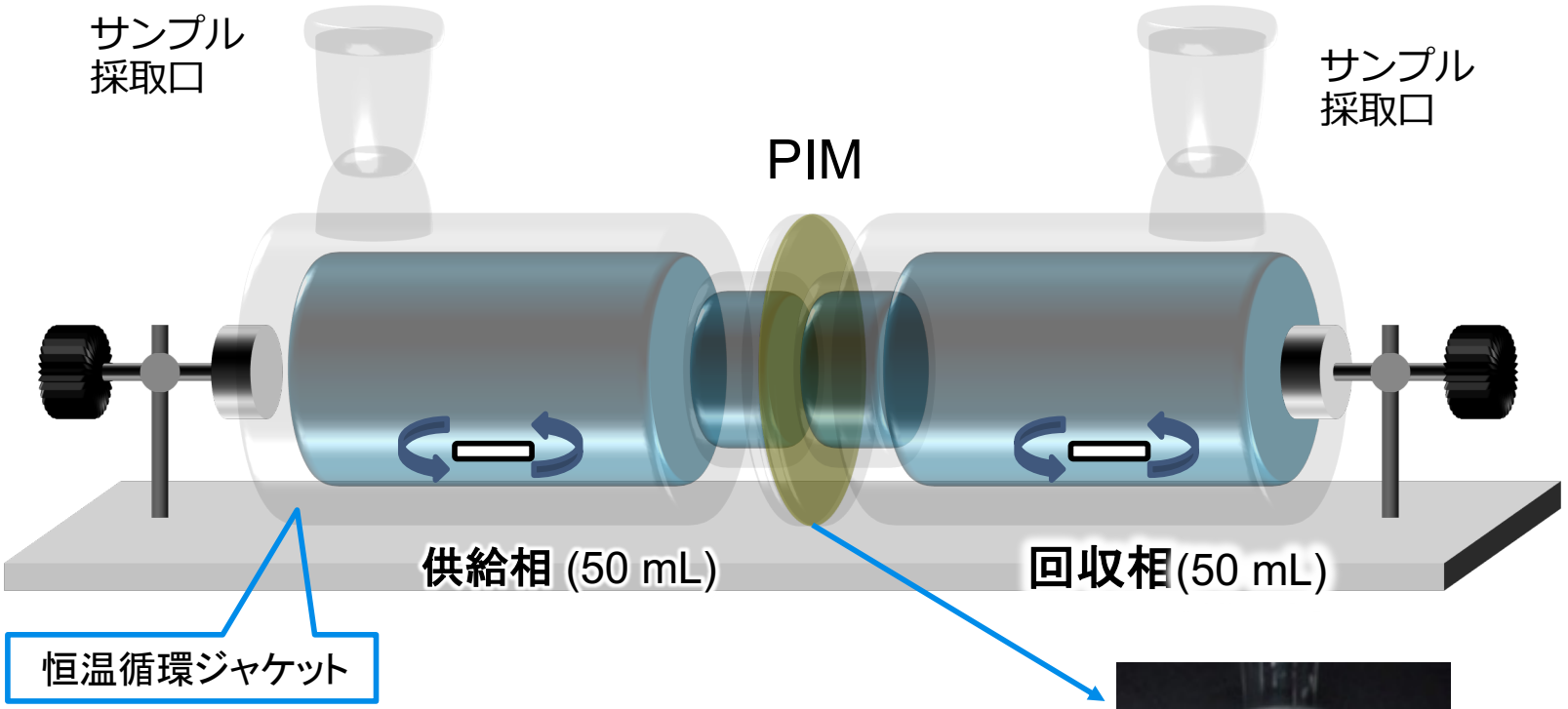


SEM 断面例

PIMの調製

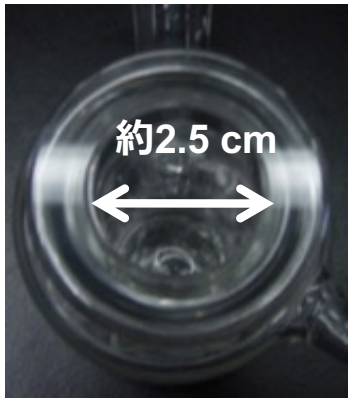


膜の条件設定と膜性能評価



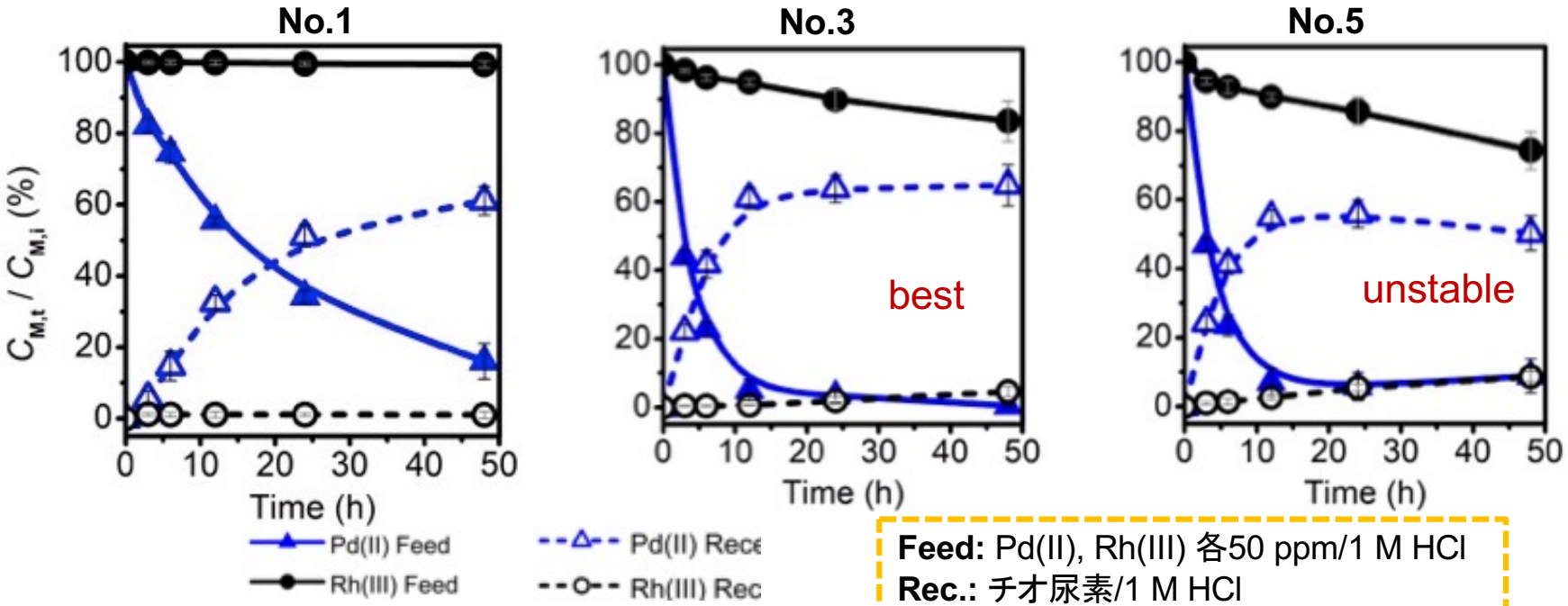
両相から一定時間毎にサンプル採取し、
金属濃度を測定　膜透過挙動観測

- **膜組成（キャリア、可塑剤）**
- **供給相、回収相組成（逆抽出剤）**
- **Pdの選択回収、Ptの選択回収**



有効膜面積 4.9×10^{-4} m^2

金属分離膜の開発：膜組成と膜性能



Feed: Pd(II), Rh(III) 各50 ppm/1 M HCl
Rec.: チオ尿素/1 M HCl

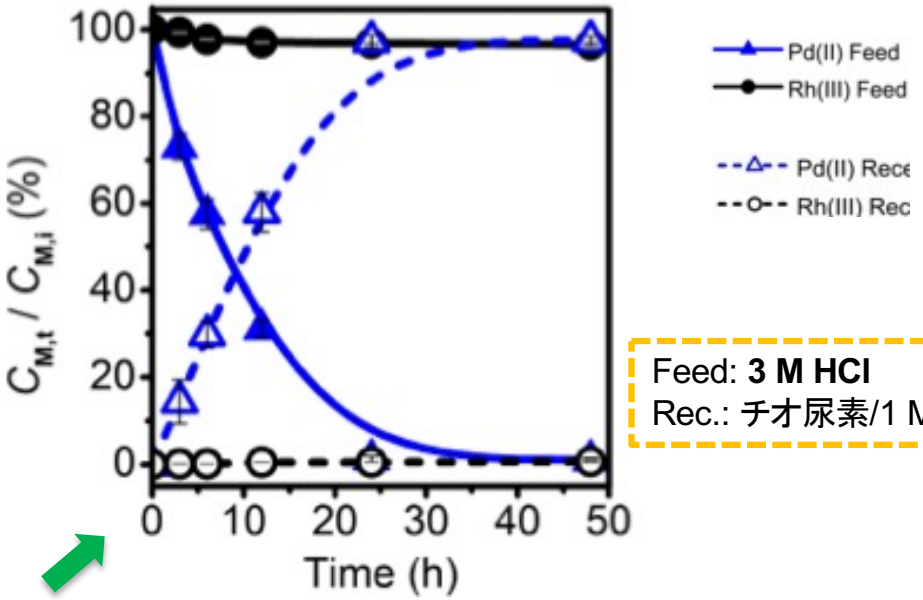
供給相(Pd, Rh)・回収相の金属濃度経時変化

膜透過速度J_0と回収率*RF*

PIM composition (wt%)				J_0 (mmol m^{-2} h^{-1})	*RF* (%)
No.	PVDF-*co*-HFP	$P_{88812}Cl$	2NPOE		
1	70	**20**	10	*0.46*	61.1
2	60	**30**	10	*1.27*	63.5
3	**50**	**40**	**10**	***2.26***	64.8
4	60	**40**	**0**	*0.83*	63.3
5	40	**40**	**20**	*2.00*	50.3

膜分離システム:稼働条件と膜性能

➢ 逆抽出剤(チオ尿素)(Pdの逆抽出剤)



Feed: **3 M HCl**
Rec.: チオ尿素/1 M HCl

✓ **回収相Tu濃度のコントロールにより膜へ蓄積させず定量的にPdを回収することが可能となった。**

$(P_{8,8,8,12})_2PdCl_4 + 4CS(NH_2)_2 \rightarrow$

$Pd(CS(NH_2)_2)_4^{2+} + 2P_{8,8,8,12}Cl + 2Cl_{aq}^-$

*チオ尿素は工業的にも利用可を確認

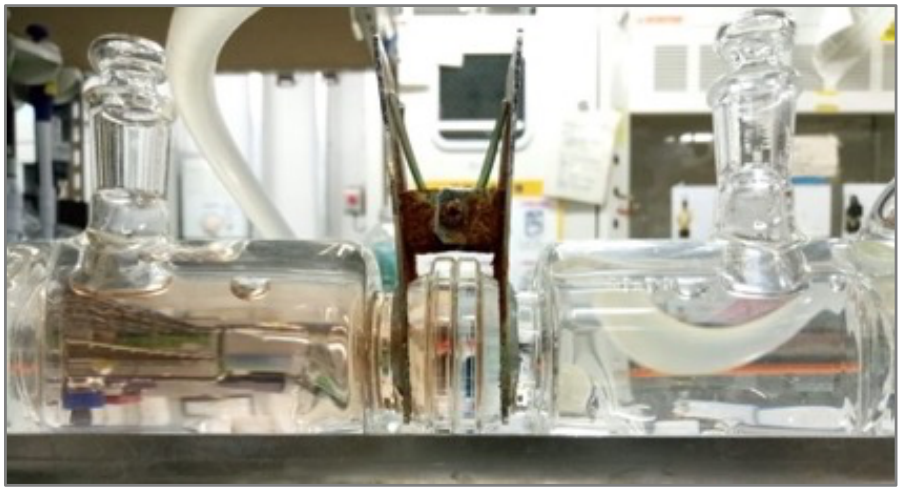
膜透過速度J_0と回収率RF, 純度

Pd ppm	Rh ppm	Tu (mM)	モル比Tu/Pd	J_0 (mmol m^{-2} h^{-1})	RF (%)	Purity (%)
50	50	0.5	1	1.309	28.6	98.6
		1	2	1.93	64.2	99.6
		2	4	1.551	98.2	99.2
		10	20	1.579	90.6	98.7
25	25	1	4	0.849	98.3	99.5
100	100	4	4	1.804	97.5	99.3

Pd：Tu＝１：４であればPdの定量的膜透過が可能

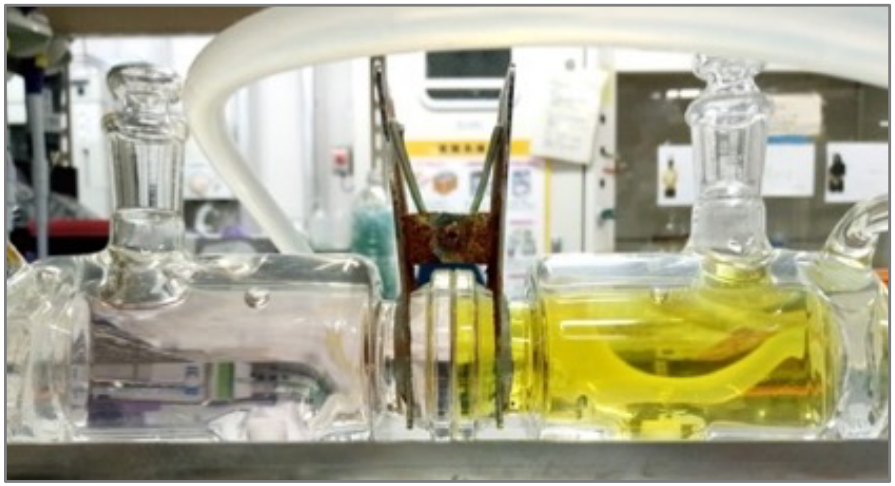
金属の膜分離　両相の視覚的変化

膜操作前



Rh +Pd

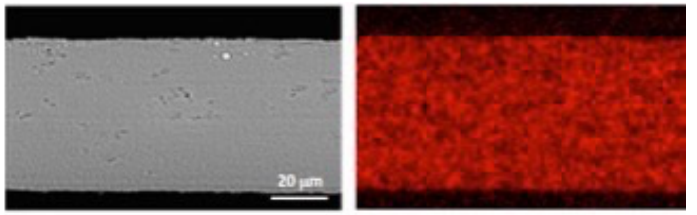
膜透過後



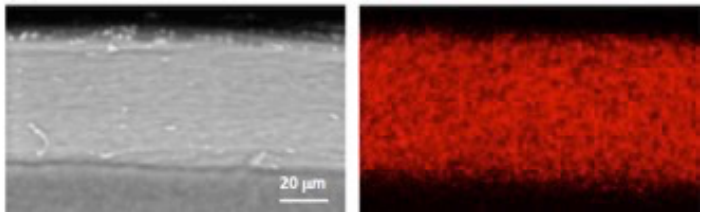
Rh(ピンク)　　Pd（黄色）

膜断面

SEM　　元素マッピング（P)



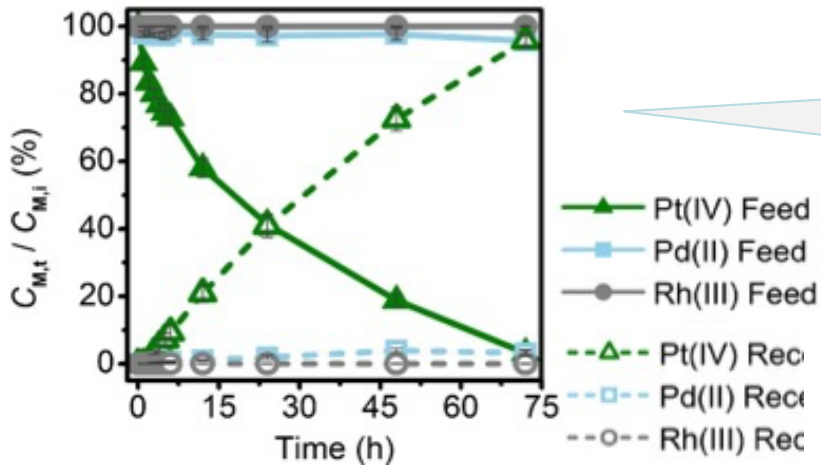
膜中のイオン液体（赤）分布解析
漏れる（劣化する）ことなく安定に存在



本膜透過システムで

Pdの定量的回収が可能に

Pt, Pd, Rhの連続膜分離

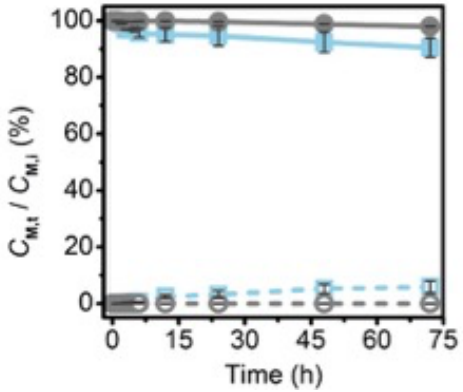


① Pt の選択的液膜分離

供給相 3 mol L^{-1} HCl, Pt, Pd, Rh

回収相 0.1 mol L^{-1} $NaClO_4$/ HCl

まず、Pt のみを膜透過



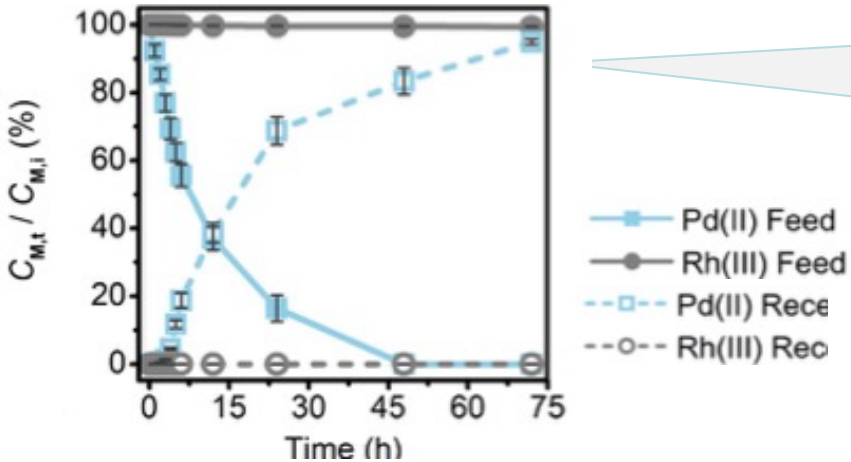
・Pd の選択的液膜分離は困難

供給相 ①の抽残液

回収相 チオ尿素/ HCl

*①の抽残液に残る$NaClO_4$がPdを阻害

次に、Pd のみを膜透過



② Pd の選択的液膜分離

供給相 ①の抽残液

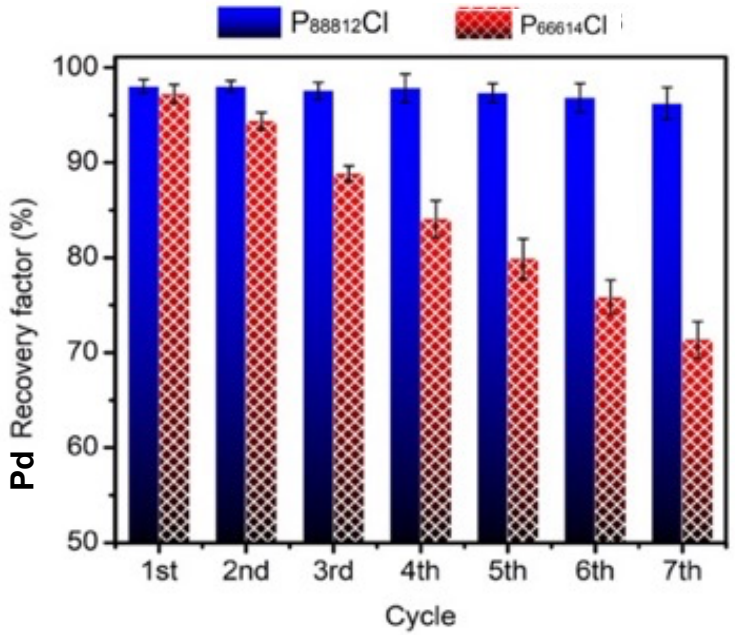
回収相 KSCN +チオ尿素/HCl

（阻害なし）

膜でPGMsの選択的分離が可能に

イオン液体分離膜(PIM)の安定性

➢ 膜分離システムにおける膜安定性



膜の繰り返し使用と回収率変化

市販品P_{66614}は水相に溶解し、Pdの回収率も低下

Cycle	P_{66614}^{+}の漏出 (ppm)	
	供給相	回収相
1	0.422	0.432
3	0.281	0.295
・ ・	・ ・	・ ・
7	0.259	0.297

P_{88812}Clは実用的抽出溶媒として
利用可能を確認

まとめ

1. 実自動車排ガス触媒の分析を行い、廃触媒が高品位のPGMs資源であることを確認した。
2. 廃触媒の解体粉砕を行い、塩酸による金属浸出が可能であることを確認した。
3. 新規イオン液体[$P_{8,8,8,12}$][Cl]を開発し、一段階で容易に合成することに成功した。
4. 開発した合成手法に基づき、kg単位での大量合成を可能にした。
5. 開発した[$P_{8,8,8,12}$][Cl]の物性が抽出溶媒として優れていることを確認した。
6. 実廃触媒（Pd, Rh あるいはPd, Pt , Rh含有）の浸出液から新規イオン液体を用いてPGMsの抽出分離を行い、高純度PGMsの分離回収に成功した。
7. 新規[$P_{8,8,8,12}$][Cl]をキャリアとする分離膜（PIM)を開発し、PGMsの分離が可能であることを示した。
8. 新規イオン液体によりPGMs透過性の高い安定な膜の形成が可能となった。
9. [$P_{8,8,8,12}$][Cl]によるPGMs抽出速度は速く、効率良い抽出が可能であり、さらに、溶媒量の大幅な削減が可能となった。
10. イオン液体を用いることによって、有機溶媒を用いないPGMsの高効率分離プロセスを構築できた。

研究成果の社会への発信

《情報発信》 計3件

1. 平成30年度環境省循環型社会形成推進研究発表会 2018.12.26 東京（連合会館）
2. 平成30年度環境研究総合推進費研究発表会(化学工学会第84年会) 2019.3.20 東京(芝浦工大)　　他1件

《学術論文（査読付）》. 計15件

1. M. L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto, Solvent extraction of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) with the ionic liquid trioctyl(dodecyl) phosphonium chloride *J. Chem. Technol. Biotechnol*., **93**, 1714-1721 (2018)
2. F. Kubota, R. Kono, W. Yoshida, M. Sharaf, S.D. Kolev, M. Goto, Selective separation of gold ions from discarded mobile phone leachate by solvent and polymer inclusion membrane based extraction with an amic acid extractant, *Sep. Purif. Technol.*, 214, 156-161 (2019)
3. W. Yoshida, F. Kubota, R. Kono, M. Goto, Selective Separation and Recovery of Pt(IV) from Pd(II) through an Imidazolium-ionic-liquid-based Supported Liquid Membrane, Anal. Sci., 356, 343-346 (2019)
4. M. L. Firmansyah, F. Kubota, W. Yoshida, M. Goto, Application of a Novel Phosphonium-Based Ionic Liquid to the Separation of Platinum Group Metals from Automobile Catalyst Leach Liquor, Ind. Eng. Chem. Res., 58, 3845−3852 (2019)
5. M. L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto, Selective Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Catalysts by Leaching and Solvent Extraction, J. Chem. Eng. Jpn., 52, 835-842,(2019)
6. A.T.N. Fajar, F. Kubota, M.L. Firmansyah, M. Goto, Separation of palladium(II) and rhodium(III) using polymer inclusion membrane containing a phosphonium-based ionic liquid carrier, Ind. Eng. Chem. Res., 58(49), 22334-22342 (2019)　　他9件

《総説･著書》. 計5件

1. 後藤雅宏、吉田航,レアメタルリサイクルのための最新溶媒抽出技術の開発, 化学工学, **82** (2018)
2. 吉田航、花田隆文、後藤雅宏, 高分子包含膜(PIM)を用いた貴金属の高効率分離技術の開発, 分離技術, 49(3), 154-162 (2019)
3. M.L. Firmansyah, M. Goto et al., Application of Ionic Liquids in Solvent Extraction of Platinum Group Metals, Solv. Extr. Res. & Dev., Jpn, 27(1), 1-24, (2020).　　他2件

《学会発表》 60件（ 国際22件，国内38件 ）