

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-123665

(P2013-123665A)

(43) 公開日 平成25年6月24日(2013.6.24)

(51) Int.Cl.

B01J 38/68 (2006.01)

F I

B O I J 38/68

テーマコード (参考)

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2011-272674 (P2011-272674)
 (22) 出願日 平成23年12月13日 (2011.12.13)

(71) 出願人 505374783
 独立行政法人日本原子力研究開発機構
 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
 (74) 代理人 100102886
 弁理士 中谷 光夫
 (72) 発明者 目黒 義弘
 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター原子力科学研究所内
 (72) 発明者 門脇 春彦
 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター原子力科学研究所内

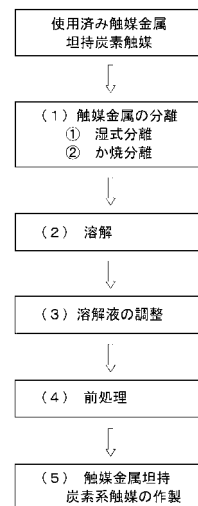
(54) 【発明の名称】 使用済み触媒金属担持炭素系触媒を用いた再生触媒金属担持炭素系触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】高価な触媒金属を再利用できるので資源の効果的再利用を図ることができるとともに、新品の触媒金属担持炭素系触媒の触媒活性にも匹敵する再生触媒金属担持炭素系触媒を得る。

【解決手段】(a) 使用済み触媒金属担持炭素系触媒から濃硝酸を用いて触媒金属を溶解・溶出を通して劣化した炭素系担体から分離し、溶出液を還元して再生触媒金属を得て、あるいは(b) 使用済み触媒金属担持炭素系触媒をか焼して、触媒金属及びそれらの酸化物を得、該触媒金属及びそれらの酸化物を還元して再生触媒金属を得て、新たな炭素系担体を用いて、脱硝反応を伴うことなく、再生触媒金属を担持させた再生触媒金属担持炭素系触媒を製造しているので、高収率で触媒金属を再生・回収でき、再生触媒金属担持炭素系触媒を製造することができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

以下の工程によって、触媒金属と触媒金属を担持する炭素系担体とからなる使用済み触媒金属担持炭素系触媒を用いて、再生触媒金属担持炭素系触媒を製造する方法。

(1) 使用済み触媒金属担持炭素系触媒を濃硝酸で処理して触媒金属を構成する触媒金属成分を溶解する工程、

(2) 得られた触媒金属溶解液から炭素系担体をろ過除去する工程、

(3) 得られたろ液中の触媒金属構成金属成分を還元して前記金属成分を沈殿し、ろ過する工程

(4) 得られた再生触媒金属粉末を塩酸と過酸化水素水を用いて溶解する工程、

(5) 必要に応じて、触媒金属成分を補充して溶解液中の触媒金属成分を所定割合とする工程、

(6) 前記溶解液のpHを炭素系担体に再生触媒金属を担持させるのに適したpHに調整する工程、及び

(7) 得られた調整液に炭素系担体を添加して炭素系担体に再生触媒金属を担持させる工程。

10

【請求項 2】

以下の工程からなる、触媒金属と触媒金属を担持する炭素系担体とからなる使用済み触媒金属担持炭素系触媒を用いて、再生触媒金属担持炭素系触媒を製造する方法。

(1) 使用済み触媒金属担持炭素系触媒をか焼して触媒金属を構成する金属および酸化物を得る工程、

(2) 得られた触媒金属および酸化物を還元して再生触媒金属の粉末を得る工程、

(3) 得られた再生触媒金属の粉末を塩酸と過酸化水素水を用いて溶解する工程、

(4) 必要に応じて、触媒金属成分を補充して溶解液中の触媒金属成分を所定割合とする工程、

(5) 前記溶解液のpHを炭素系担体に再生触媒金属を担持させるのに適したpHに調整する工程、及び

(6) 得られた調整液に炭素系担体を添加して炭素系担体に再生触媒金属を担持させる工程。

20

30

【請求項 3】

前記触媒金属が、パラジウム - 銅、白金 - 銅及び金 - 銅の合金及びパラジウム - 銅、白金、金の金属から選択されたいずれかの合金あるいは金属である、請求項 1 あるいは請求項 2 のいずれかに記載した再生触媒金属担持炭素系触媒の製造方法。

【請求項 4】

前記炭素系担体が、カーボンブラック、グラファイト、活性炭および繊維状の黒鉛ナノチューブからなる群から選択されたいずれかの炭素系担体である、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載した再生触媒金属担持炭素系触媒の製造方法。

40

【請求項 5】

前記触媒金属がパラジウム - 銅合金であり、前記炭素系担体が活性炭である、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載した再生触媒金属担持炭素系触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、例えば、高濃度の硝酸塩を含む放射性廃液の脱硝処理に使用された、使用済み触媒金属担持炭素系触媒を用いた再生触媒金属担持炭素系触媒の製造方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

原子力発電で使用された使用済み核燃料は硝酸で処理、中和され、硝酸塩を含む放射性廃液が発生する。そこで、硝酸塩を含む放射性廃液を安全に処理するための脱硝処理が検討されている。本発明者等は、高濃度の硝酸塩を含む放射性廃液の脱硝処理に有用な方法として、放射性廃液中の硝酸イオンをヒドラジン還元剤とパラジウム - 銅合金が担持された活性炭触媒により硝酸イオンを分解することを検討した（例えば、非特許文献1）。当該脱硝処理方法で使用する活性炭触媒に担持された非晶質パラジウム - 銅合金は、反応熱により焼結され結晶化され、触媒性能が劣化する。脱硝触媒には高価なパラジウムおよび銅が担持されているため、脱硝費用の大部分を触媒費用が占め、触媒費用が高つついてい

10

【0003】

本発明者等は、パラジウム - 銅合金担持活性炭を酸液に懸濁して、担持されたパラジウム - 銅合金を酸液に溶解し、溶解液に水酸化ナトリウム水溶液を混合してパラジウム - 銅化合物を活性炭素上に析出し、生成物をアルカリ水で洗浄した後還元することによって、パラジウム - 銅合金担持活性炭触媒を再生する方法を提案した（特許文献1：未公開特許出願：特願2010-197369）。この方法では、酸液として、過酸化水素を含む塩酸、過酸化水素および塩化ナトリウムを含む塩酸、硝酸あるいは硝酸ナトリウムを含む硝酸を用いている。

【0004】

脱硝触媒を脱硝処理に用いると触媒金属のパラジウムと銅の他に担体の活性炭も劣化する。パラジウムと銅は化学処理によって再生可能であるとしても、活性炭の性能回復は難しい。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特願2010-197369

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】日本原子力学会2009年秋の大会予稿集、2009年8月28日

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、使用済み触媒金属担持炭素系触媒から触媒金属を高収率で回収・再生し、再生した触媒金属と炭素系担体を用いて、触媒活性の優れた再生触媒金属担持炭素系触媒を製造することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は従来課題を解決するためになされたもので、本発明の第1の視点は以下の特徴を有する。

40

<1> 以下の工程によって、触媒金属と触媒金属を担持する炭素系担体とからなる使用済み触媒金属担持炭素系触媒を用いて、再生触媒金属担持炭素系触媒を製造する方法。

(1) 使用済み触媒金属担持炭素系触媒を濃硝酸で処理して触媒を構成する触媒金属成分を溶解する工程、

(2) 得られた触媒金属溶解液から炭素系担体をろ過除去する工程、

(3) 得られたろ液中の触媒金属成分を還元して前記金属成分を沈殿し、ろ過する工程

(4) 得られた再生触媒金属の粉末を塩酸と過酸化水素水を用いて溶解する工程、

(5) 必要に応じて、金属成分を補充して溶解液中の金属成分を所定割合とする工程、

(6) 前記溶解液のpHを炭素系担体に再生触媒金属を担持させるのに適したpHに調整する工程、及び

50

(7) 得られた調整液に炭素系担体を添加して炭素系担体に再生触媒金属を担持させる工程。

【0009】

本発明は従来の課題を解決するためになされたもので、本発明の第2の視点は、以下の特徴を有する。

<2> 以下の工程からなる、触媒金属と触媒金属を担持する炭素系担体とからなる使用済み触媒金属担持炭素系触媒を用いて、再生触媒金属担持炭素系触媒を製造する方法。

(1) 使用済み触媒金属担持炭素系触媒をか焼して触媒金属および酸化物を得る工程、

(2) 触媒金属構成金属成分を還元して再生触媒金属粉末を得る工程、

(3) 得られた再生触媒金属粉末を塩酸と過酸化水素水を用いて溶解する工程、

(4) 必要に応じて、金属成分を補充して溶解液中の金属成分を所定割合とする工程、

(5) 前記溶解液のpHを炭素系担体に再生触媒金属を担持させるのに適したpHに調整する工程、及び

(6) 得られた調整液に炭素系担体を添加して炭素系担体に再生触媒金属を担持させる工程。

【0010】

以下に、本発明の第1及び第2の好ましい態様を挙げる。

<3> 前記触媒金属が、パラジウム-銅、白金-銅及び金-銅の合金及びパラジウム、銅、白金、金の金属から選択されたいずれかの合金あるいは金属である、<1>あるいは<2>のいずれかに記載した再生触媒金属担持炭素系触媒の製造方法。

<4> 前記炭素系担体が、カーボンブラック、グラファイト、活性炭および繊維状の黒鉛ナノチューブからなる群から選択されたいずれかの炭素系担体である、<1>乃至<3>のいずれかに記載した再生触媒金属担持炭素系触媒の製造方法。

<5> 前記触媒金属がパラジウム-銅合金であり、前記炭素系担体が活性炭である、<1>乃至<4>のいずれかに記載した再生触媒金属担持炭素系触媒の製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明は、(a) 使用済み触媒金属担持炭素系触媒から濃硝酸を用いて触媒金属を溶解・溶出を通して劣化した炭素系担体から分離し、溶出液を還元して再生触媒金属を得て、あるいは(b) 使用済み触媒金属担持炭素系触媒をか焼して、触媒金属及びそれらの酸化物を得、該触媒金属及びそれらの酸化物を還元して再生触媒金属を得て、新たな炭素系担体を用いて、脱硝反応を伴うことなく、再生触媒金属を担持させた再生触媒金属担持炭素系触媒を製造しているため、高収率で触媒金属を再生・回収でき、触媒活性の高い再生触媒金属担持炭素系触媒を製造することができる。従って、高価な触媒金属を再利用できるので資源の効果的再利用を図ることができるとともに、新品の触媒金属担持炭素系触媒の触媒活性にも匹敵する再生触媒金属担持炭素系触媒を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】 本発明に係る再生触媒金属担持炭素系触媒の製造方法のフローチャートを示す。

【図2】 本発明に係る再生触媒金属担持炭素系触媒の製造方法の湿式処理(湿式の金属回収、前処理および触媒作製)において用いる湿式処理装置である。

【図3】 本発明に係る再生触媒金属担持炭素系触媒の製造方法において、ろ過する場合に用いる吸引ろ過装置を示す。

【図4】 使用済みパラジウム-銅担持活性炭触媒から濃硝酸を用いて触媒金属を溶解・溶出した時の操作回数と溶出率との関係を示すグラフである。

【図5】 使用済みパラジウム-銅担持活性炭触媒から濃硝酸を用いて触媒金属を溶解・溶出・還元して得た還元沈殿物のX線回折パターンである。

【図6】 本発明に係る再生触媒金属担持炭素系触媒の製造方法において、か焼する場合に用いるか焼処理装置である。

【図7】 本発明に係る再生パラジウム-銅担持炭素系触媒の製造方法におけるか焼時間と

10

20

30

40

50

か焼残渣重量との関係を示すグラフである。

【図 8】本発明に係る再生パラジウム - 銅担持炭素系触媒の製造方法におけるか焼残渣の X 線回折パターンである。

【図 9】本発明に係るか焼残渣をそのまま塩酸と過酸化水素水を用いて溶解した場合の残渣の X 線回折パターンである（残渣物は全て酸化物）。

【図 10】本発明に係る再生パラジウム - 銅担持炭素系触媒の製造方法において、か焼残渣を還元して得た粉末の X 線回折パターンである（全て金属相）。

【図 11】本発明の方法で製造された再生パラジウム - 銅担持炭素系触媒の X 線回折パターンである（パラジウム - 銅合金相と活性炭）。

【図 12】再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒を用いて行った性能試験に使用した装置を示す。

【図 13】再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒を用いた脱硝反応における硝酸イオン (NO_3^-)、亜硝酸イオン (NO_2^-)、ヒドラジン (N_2H_4) 濃度の経時変化および窒素生成物の選択率を示すグラフである。

【図 14】再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒を用いた脱硝反応における脱硝反応回数と NO_3^- 分解率 / mol % の関係を示すグラフである（触媒寿命評価、90%以上が合格）。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に、本発明に係る、触媒金属と触媒金属を担持する炭素系担体とからなる使用済み触媒金属担持炭素系触媒を用いて、再生触媒金属担持炭素系触媒を製造する方法について詳細に説明する。

本発明に係る使用済み触媒金属担持炭素系触媒を用いて、再生触媒金属担持炭素系触媒を製造する方法の概略を図 1 に示す。

【0014】

図 1 に示す通り、本発明の使用済み触媒金属担持炭素系触媒を用いた再生触媒金属担持炭素系触媒の製造方法は、

(1) 例えば、脱硝用として使用した触媒金属担持炭素系触媒を、

(1a) 濃硝酸液に溶解し、還元析出とろ過を通して再生触媒金属を抽出する、あるいは

(1b) 前記使用済み触媒金属担持炭素系触媒をか焼して炭素系担体を焼却し、前記触媒金属及びそれらの金属酸化物の混合粉末を得、それを還元とろ過を通して再生触媒金属を抽出する、

のいずれかの方法によって前記触媒金属を回収し（触媒金属の分離工程）、

(2) 回収した前記触媒金属を塩酸と過酸化水素水により溶解し（溶解工程）、

(3) 溶解液中の触媒金属成分を調整し（溶解液の調整工程）、

(4) 炭素系担体に担持させるため前処理した（前処理）後、

(5) 新たな炭素系担体上に再生触媒金属を担持させることによって再生触媒金属担持炭素系触媒を作製する工程（再生触媒金属担持炭素系触媒の作製工程）とからなる。

なお、炭素系担体としては、カーボンブラック、グラファイト、活性炭および繊維状の黒鉛ナノチューブからなる群から選択された炭素系担体を挙げることができる。また、触媒金属としては、パラジウム - 銅、白金 - 銅及び金 - 銅の合金及びパラジウム、銅、白金、金の金属から選択されたいずれかの合金あるいは金属を挙げることができる。

【0015】

以下に、本発明の使用済み触媒金属担持炭素系触媒を用いた再生触媒金属担持炭素系触媒の製造方法について詳細に説明する。例えば、炭素系担体として活性炭を使用し、触媒金属としてパラジウム - 銅を使用し、触媒金属中パラジウムと銅のモル比を 7 : 3 とした触媒金属組成とすることができる。なお、触媒金属中パラジウムと銅のモル比は、脱硝用触媒としては、一般にパラジウムと銅のモル比を 5 : 5 ~ 9 : 1 のものが使用できる。

【0016】

(1) 触媒金属の分離工程

10

20

30

40

50

(1 - 1) 湿式処理

(1 - 1 a) 触媒金属の溶解・ろ過

図 2 に示す湿式処理装置を用いて、使用済み触媒金属担持炭素系触媒を硝酸、例えば濃硝酸 (1 3 M) に懸濁し、触媒金属を溶解、溶出し、炭素系担体から分離する。触媒金属の溶出・回収率を高めるため、溶解・溶出工程を複数回繰り返すことが望ましい。また、溶解・溶出温度としては、反応を活性化するため、例えば、60 ~ 90 が好ましく、反応時間としては、硝酸の濃度にも依存するが、例えば濃硝酸の場合には、0.5 時間 ~ 2 時間が好ましい。また、炭素系担体を再利用しないのは、硝酸によって炭素系担体が劣化するからである。硝酸は 1M から原液濃度 15.6M まで使用可能と考えるが、硝酸濃度が高いほど金属の溶出速度が高いため、本発明の目的を達成するためには 1.3M 以上の濃硝酸が実用的である。重量比で、使用済み触媒 (乾燥重量) を 1 とすると、使用する濃硝酸の量は 5.5 程度が好ましい。この値が高い程溶出性能が上がるが、廃液も増加する。

10

【 0 0 1 7 】

(1 - 1 b) 触媒金属の還元回収

触媒金属イオンを還元することにより触媒金属粉末として析出させ、これをろ過することにより硝酸イオン溶液から触媒金属粉末を分離し、水で洗浄する。触媒金属粉末は乾燥させずに、後述する溶液化することもできる。

上記工程を採用した理由は、以下の通りである。触媒作製には還元剤が用いられるが、溶解している触媒金属 (銅が存在すると)、硝酸イオン、炭素系担体および還元剤が同時に存在する溶液では脱硝反応が起こる。この脱硝反応でアンモニアが生成し、アンモニアは溶解している銅のイオンと安定な錯体を形成するため、触媒金属の銅が炭素系担体に担持できなくなる。また、最終的に触媒作製のためには金属の希塩酸溶液を調製する必要があるため、溶出液の硝酸イオンと金属を分離する必要がある。

20

なお、最終的に触媒作製のために触媒金属の希塩酸溶液を調製する理由は、希塩酸溶液の場合、触媒作製時に不都合な脱硝反応が起こらないこと、および、触媒金属の担体に使用される炭素系担体を劣化させないことからである。

触媒金属イオンを還元するには、例えば溶出液に水酸化ナトリウムを加えてアルカリ性、例えば pH 10 にし (酸性であると、金属が再度溶解するため) 触媒金属水酸化物を沈殿させ、還元剤、例えばヒドラジン・水和物 (例えば、触媒金属の 2 倍等量より多め) を加えて触媒金属水酸化物を還元する。このようにすることによって再生パラジウム - 銅合金の粉末を速やかに得ることができ、ろ液中には触媒金属が検出されない (パラジウム - 銅合金については X 線回折分析によって確認した。図 5 参照。また、ろ液中にはパラジウム - 銅が検出されないことは ICP - AES (Atomic Emission Spectrometry) 分析によって確認される) 。

30

【 0 0 1 8 】

(1 - 2) か焼

(1 - 2 a) 上記湿式法による触媒金属の溶解・溶出、還元分離工程の代替法として、か焼除去により炭素系担体を除去し触媒金属を分離する。

酸溶出による方法では、炭素系担体に担持されたパラジウムの溶出回収率が低いので、回収率を高めるためには繰り返しの溶出操作を要する。また前処理の過程で溶出液を中和するが、酸溶出による触媒金属回収では多量の酸を用いるため、この中和に多量のアルカリを要する。か焼処理では、多量の酸を用いる工程が無いので、多量のアルカリの使用および廃液処理が省ける。

40

か焼は、空気中で、例えば温度 630 ~ 1000 で行い、か焼時間は使用済み触媒金属炭素系触媒の量に依存するが、すべての炭素系触媒が焼失するに必要な時間とされる。か焼後の残渣には、触媒金属相及びそれらの酸化物が混在する (X 線回折、図 8 参照) 。

【 0 0 1 9 】

(1 - 2 b) 触媒金属の還元回収

触媒金属 - 酸化物の混合相のか焼残渣を還元剤を用いて金属相に還元し、塩酸および過

50

酸化水素水で溶解できる化学形態（触媒金属相）にする。還元した再生触媒金属はろ別、洗浄する。

水中にか焼残渣を入れ、攪拌し、温度を60～90に保ち、例えばホスフィン酸ナトリウム等の還元剤の水溶液を加え、発泡が終わるまで保つ。ホスフィン酸ナトリウムの使用量は、か焼残渣1gに対して、例えば、0.5g～1.0gである。ホスフィン酸ナトリウムを適切な量で使用し、反応条件を適切なものとすることによって、触媒金属の回収損失をゼロとすることができる。

本工程で触媒金属を還元回収する理由は、触媒作製のために再生触媒金属の希塩酸溶液を調製しなければならないが、か焼残渣をそのまま塩酸と過酸化水素水を用いて溶解すると触媒金属の酸化物が残渣として残ってしまうからである。なお、還元剤としては、ホスフィン酸ナトリウム以外にホルムアルデヒド、ギ酸およびその塩、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ヒドラジーン水和物の各水溶液を用いることができる。

10

【0020】

(2) 溶解工程

塩酸と過酸化水素水を添加し再生触媒金属を溶解して、触媒作製のために必要な再生触媒金属の希塩酸溶液を調製する。再生触媒金属の溶解には、再生触媒金属1gに対して、1～5Nの塩酸を100～500mL、9.9M過酸化水素水を10～20mL使用する。

9.9M過酸化水素水の添加速度は、例えば、0.1～0.5mL/minとする。溶解後、例えば90に加熱して残余の過酸化水素を自己分解除去する。

20

【0021】

(3) 溶解液の調整工程

使用済み触媒金属担持炭素系触媒からの再生触媒金属のそれぞれの回収率が異なるので、当初の触媒金属比とするためにいずれかの成分を補充する。

使用済みパラジウム-銅担持炭素系触媒の湿式法による触媒金属回収の場合、パラジウム回収率が銅回収率より低い為、パラジウム成分を塩酸溶液の形で上記溶解液に加える。一方、か焼法の場合には回収率はパラジウムと銅とはそれほど変わらないが、回収結果に基づいて、パラジウム成分あるいは銅成分を補充する。

【0022】

(4) 再生触媒金属担持のための前処理工程

調整液に対して水酸化ナトリウム水溶液を加えて、pHを1～1.5に調整する。pHがこの範囲より低いと炭素系担体が劣化するという問題があり、高いとpH調整用水酸化ナトリウム水溶液が加えられている部分のpHが規定値よりも高くなりパラジウムの水酸化物が析出するという問題がある。この再生触媒金属の担持のための前処理工程は、炭素系担体を劣化させずに再生触媒金属担持炭素系触媒を作製するためのものである。アルカリ水溶液は水酸化ナトリウム水溶液に限らず水酸化リチウム水溶液や水酸化カリウム水溶液なども使用できる。

30

【0023】

(5) 再生触媒金属担持炭素系触媒の作製工程

まず、調整液に所定量の炭素系担体を添加して、例えば温度40～60で適当な時間攪拌して均一に懸濁させ、1～10Mの水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pHを10～13に調整すると、触媒金属水酸化物（例えば、パラジウム-銅水酸化物）が炭素系担体に担持された触媒金属水酸化物担持炭素系担体（例えば、パラジウム-銅水酸化物担持活性炭）が生成する。調整pHが低すぎると触媒金属水酸化物の沈降が不十分となり、高すぎると再生触媒金属担持炭素系触媒の作製には不都合無いがアルカリ廃液量の増加となる。生成した触媒金属水酸化物担持炭素系担体をろ過し、pHが10～12のアルカリ性水溶液（例えば、水酸化ナトリウム）で洗浄する。触媒作製条件を適正に設定することにより、ろ液中には触媒金属は検出されない（ICP-AESで確認可能）。

40

【0024】

得られた触媒金属水酸化物担持炭素系担体（例えば、パラジウム-銅水酸化物担持活性炭）を所定量のpH10～12の水酸化ナトリウム水溶液に懸濁させ、例えば触媒金属1

50

g に対し 2.1 ~ 3.0 g のホスフィン酸ナトリウムの還元剤を溶解した水溶液を懸濁液に滴下し、懸濁された粉体をろ過し、水酸化ナトリウム等のアルカリ水で洗浄後、40 ~ 80 の温度で乾燥することによって乾燥再生触媒金属担持炭素系触媒を作製することができる。還元剤の量を適切に選択することによって、ろ液中には触媒金属（例えば、パラジウム - 銅）は検出されない（ICP - AES で確認可能）。アルカリ性水溶液として水酸化ナトリウム水溶液の外にも、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム等の一般的なアルカリ水溶液なら使用できる。また、還元剤として、ホスフィン酸ナトリウム以外に、ホルムアルデヒド、ギ酸およびその塩、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ヒドラジーン - 水和物の各水溶液を用いることができる。

【実施例】

【0025】

以下に、本発明を実施例により詳細に説明をするが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、本発明の属する分野の通常の知識を有する者には特許請求の範囲内で種々の変更が可能であることは言うまでもない。以下の実施例では、触媒金属としてパラジウム - 銅、炭素系担体として活性炭を用い、パラジウム - 銅のモル比を 7 : 3 に調整したものをを用いた。

【0026】

（実施例 1 : 湿式処理のみによる再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒の製造方法）

（1）溶解・溶出工程：使用済みのパラジウム - 銅担持活性炭脱硝触媒に硝酸を用いて触媒金属を溶解・溶出分離する。

図 1 に示す湿式処理装置を用いて、粉状の活性炭担体にパラジウム - 銅（モル比 7 : 3）を担持した乾燥実劣化脱硝触媒 20 g を 80 mL の 1.3 M - 硝酸に懸濁し、60 で 1 時間攪拌し、パラジウムおよび銅が溶出した溶液をろ別回収し、残留物を溶出する操作を更に 2 回繰り返した。なお、ろ過工程には、図 2 の吸引ろ過装置を用いた。計 3 回の溶出操作で回収したろ液について、ICP - AES でろ液中の触媒金属濃度を測定し、測定結果から溶出率を計測した。溶出試験結果における溶出操作回数（横軸）とパラジウム及び銅溶出率（縦軸）との関係を図 2 に示す。積算溶出率はパラジウムが 64.9 mol %、銅は 83.3 mol % であった。なお、図 1 に示す湿式処理装置は、湿式処理（湿式の金属回収工程、前処理工程及び触媒作製工程）全てに用いた。

【0027】

（2）還元・沈殿・ろ過工程：触媒金属イオンをアルカリ処理と還元することにより再生触媒金属粉末として析出させ、これをろ過することにより硝酸溶液と再生触媒金属粉に分離する。

上記（1）で得られた触媒金属の溶出液に 5 M 水酸化ナトリウムを 60.4 mL 加え pH 10 に調整し、さらにヒドラジーン - 水和物を 0.63 mL（金属 2 倍当量に相当）加えて還元して金属相とした。沈殿物をろ過し、ろ物（乾燥粉末）1.3321 g を得た。X 線回折分析により沈殿物はパラジウムおよび銅の合金であることを確認した。X 線回折分析結果を図 4 に示す。ろ液について、ICP - AES 分析によりパラジウム - 銅を定量したが、パラジウムおよび銅は検出できず、パラジウム及び銅の回収損失はなかった。

【0028】

（3）再生触媒金属の希塩酸溶液の調整：触媒作製のためには再生触媒金属の希塩酸溶液を調製しなければならない。塩酸と過酸化水素水を用いて再生触媒金属粉末を溶解する。

上記（2）で得られた再生触媒合金の粉末を 200 mL の 1 M - 塩酸に入れて攪拌し、60 に加温し、9.9 M - 過酸化水素 12 mL を添加速度 0.2 mL / min で添加し、該合金粉末を溶解した。溶解後 90 に加温し残余過酸化水素自己分解し除去した。溶出 - 還元 - 溶解の過程における触媒金属回収率は、パラジウム 64.9 %、銅 83.6 % であった（ICP - AES 分析、溶出以降の操作で金属損失なし）。

得られた溶解液に 0.16 M パラジウム液（0.1 N - 塩酸）を 16.529 mL 加えパラジウム - 銅比を 7 : 3（モル比）に調製した。次に、前処理として、調整液に 5 M - 水酸化ナトリウム水溶液を加え pH 1 に調整した。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

(4) 再生パラジウム - 銅を用いて、再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒を作製する工程：

上記(3)で得られた調製液に活性炭 1 6 g を添加し、6 0 で1時間攪拌後、5 M - 水酸化ナトリウム水溶液を 4 5 m L 滴下し、p H 1 0 に調整した(パラジウム - 銅水酸化物担持活性炭)。ろ過後、p H 1 0 の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。ろ液について、I C P - A E S 分析をしたが、パラジウム - 銅は検出されなかった。

得られたろ物(パラジウム - 銅水酸化物担持活性炭)を水 5 0 0 m L に入れ、水酸化ナトリウム水溶液で p H 1 0 の懸濁液とし、温度を 6 0 とする。さらに、3 . 4 g のホスフィン酸ナトリウムを水 1 0 0 m L に溶かした水溶液を懸濁液に滴下する。滴下後 1 5 分待って、ろ過し、p H 1 0 の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄して、6 0 で乾燥して、再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒 1 7 . 0 g を得た。ろ液について、I C P - A E S 分析をしたが、パラジウム - 銅は検出されなかった。

10

【 0 0 3 0 】

(実施例 2 : か焼 - 湿式処理による再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒の製造方法)

(1) か焼

粉状の活性炭担体にパラジウム - 銅 (モル比 7 : 3) を担持した乾燥実劣化脱硝触媒 2 0 g を図 6 に示すか焼装置を用いて、空気中 6 3 0 で合計 8 時間か焼した。5 時間以降は 1 時間ごとに炉から取出し残渣を攪拌した。か焼 7 時間以降、重量減少が止まった。最終残渣は 4 . 5 0 0 4 g であった。か焼除去できる活性炭成分が全て除かれたと推測した。

20

得られたか焼残渣物の残渣成分を X 線回折で評価したところ、残渣はパラジウムと銅の金属相および酸化物相に同定された。図 8 参照。

なお、触媒作製のためには触媒金属の希塩酸溶液を調製しなければならないが、か焼残渣をそのまま塩酸と過酸化水素水を用いて溶解すると酸化物が残渣として残った。図 9 参照 (溶解残渣を還元した粉末の X 線回折パターン) 。

【 0 0 3 1 】

(2) 還元工程 : 触媒金属 - 酸化物の混合相か焼残渣を還元剤を用いて金属相に還元し、塩酸および過酸化水素水で溶解できる化学形態にする。

か焼残渣を水 2 0 0 m L に入れ攪拌し、6 0 に加温し、ホスフィン酸ナトリウム 3 . 9 g を溶かした溶液を加え、懸濁液中の発泡が終わった後、ろ過した。ろ物 (再生パラジウム - 銅) の乾燥重量は 1 . 5 7 6 3 g であった。I C P - A E S 分析によりろ液中のパラジウム - 銅を定量したが、パラジウムおよび銅は検出できなく、パラジウムおよび銅の回収損失はなかった。

30

【 0 0 3 2 】

(3) 溶解・調整工程

得られたろ物 (再生パラジウム - 銅) を 1 M - 塩酸 2 0 0 m L に入れて攪拌し、6 0 に加温した後、9 . 9 M - 過酸化水素 1 5 m L を添加速度 0 . 2 m L / m i n で添加して該ろ物を溶解した。溶解後 9 0 に加温し、残余過酸化水素を自己分解除去した。か焼 - 還元 - 溶解の過程における触媒金属回収率を I C P - A E S 分析で測定した所、パラジウム 8 7 . 5 m o l % 、銅 8 5 . 9 m o l % であった。

40

得られた溶解液に 0 . 5 M - 銅 (0 . 1 N - 塩酸) 水溶液を 0 . 1 7 m L 加え、パラジウム - 銅比を 7 : 3 (規定比) に調製した。

さらに、得られた調整液に前処理として、5 M - 水酸化ナトリウム水溶液を 2 6 m L 加え p H 1 に調製した。

【 0 0 3 3 】

(4) 再生パラジウム - 銅を用いて、再生パラジウム - 銅担持活性炭を作製する工程

得られた調製液に活性炭 1 6 g を添加し、6 0 で 1 時間攪拌した後、5 M - 水酸化ナトリウム水溶液を 1 6 m L 滴下し、p H 1 0 に調整してパラジウム - 銅水酸化物担持活性炭とし、ろ過後、p H 1 0 の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。ろ液について、I C P -

50

A E S 分析で定量したが、パラジウム及び銅は検出できなかった。

得られたる物（パラジウム - 銅水酸化物担持活性炭）を水 5 0 0 m L に入れ、水酸化ナトリウム水溶液で p H 1 0 とし、6 0 ℃ に加温し、3 . 4 g のホスフィン酸ナトリウムを水 1 0 0 m L に溶かし懸濁液に滴下した。滴下後 1 5 分待つてろ過し、p H 1 0 の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後、6 0 ℃ で乾燥した（再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒 1 7 . 5 g ）。ろ液について、I C P - A E S 分析で定量したが、パラジウム及び銅は検出できなかった。

再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒を X 線回折で分析したところ、新品触媒と同様なパラジウム - 銅担持活性炭が作製できたことが確認できた。

【 0 0 3 4 】

（性能試験）

以下に性能試験について述べる。

再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒の製造過程において、触媒金属の分離工程より後は、湿式処理とか焼-湿式処理の工程は同一である。そのため、性能評価はか焼-湿式処理で得た再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒で実施し、湿式処理の触媒の性能はこれと同等と判断した。

【 0 0 3 5 】

（ 1 ）性能試験 1 : 生成物選択率・反応速度評価

上記か焼-還元-前処理-作製工程によって得られた再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒を用いて以下の反応条件で脱硝試験を実施し、脱硝率および窒素ガス生成率を測定した。

反応条件

- a) 反応溶液 : 6 M 硝酸ナトリウム 1 0 0 m L
- b) 触媒濃度 : 1 g - 金属 / L
- c) 還元剤 : ヒドラジン-水和物 4 0 m L 、 2 時間かけて滴下
- d) 反応温度 : 6 0 ℃

【 0 0 3 6 】

図 1 3 は、再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒を用いた脱硝反応における硝酸イオン (NO_3^-)、亜硝酸イオン (NO_2^-)、ヒドラジン (N_2H_4) 濃度の経時変化および窒素生成物の選択率を示すグラフである。図中 \square は NO_3^- 濃度、 \triangle は NO_2^- 濃度、 \circ は N_2H_4 濃度である。本試験では、2 時間かけてヒドラジンを滴下したが、2 時間後には脱硝率が 9 9 % 以上となった。本件で処理・作製した触媒は脱硝率 9 9 % を達成し、十分な触媒性能を有した。

生成物選択率

- 亜酸化窒素 (N_2O) : 3 . 5 m o l %
- 窒素 (N_2) : 9 4 . 4 m o l %
- アンモニア (NH_3) : 2 . 1 m o l %

【 0 0 3 7 】

（ 2 ）性能試験 2 触媒寿命評価

上記か焼-還元-前処理-作製の工程によって得られた再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒を繰り返し用いて以下の反応条件で脱硝試験を繰り返し実施し、触媒寿命の評価を行った。

反応条件

- a) 反応溶液 : 4 . 7 M 硝酸ナトリウム 4 0 0 m L
- b) 触媒濃度 : 2 g - 金属 / L
- c) 還元剤 : ヒドラジン-水和物 1 1 6 . 2 m L 、 1 6 時間かけて滴下
- d) 反応温度 : 8 0 ℃

触媒寿命評価を図 1 4 に示す。 \square が新品、 \triangle が再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒である。図 1 4 から、寿命反応回数は新品触媒の 4 5 回に対し、再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒は 3 6 回 (8 0 % 程度の性能) であった。なお、反応回数 3 4 回目の NO_3^- 分解率 8 6 % は反応装置のトラブルに基づくものである。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

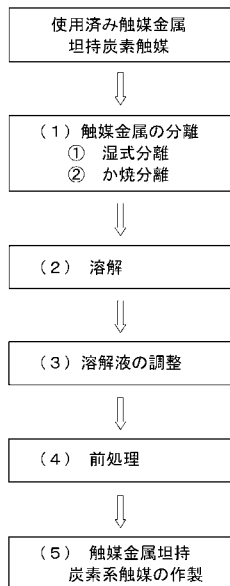
以上において、再生パラジウム - 銅担持活性炭触媒について説明をしてきたが、炭素系担体が、カーボンブラック、グラファイトおよび繊維状の黒鉛ナノチューブからなる群から選択された他の炭素系担体である使用済みパラジウム - 銅担持炭素系触媒についても本発明は適用可能であることは自明であろう。また、触媒金属としてパラジウム - 銅について説明をしたが、触媒金属がパラジウム - 銅、白金 - 銅及び金 - 銅の合金及びパラジウム、銅、白金、金の金属から選択されたいずれかの合金あるいは金属についても本発明は適用可能であることは自明であろう。

【 産業上の利用可能性 】

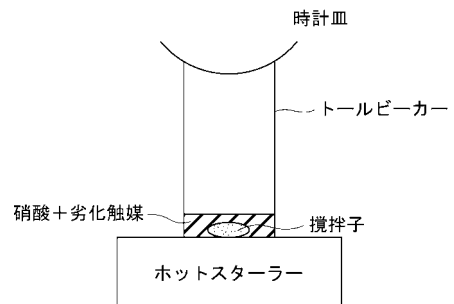
【 0 0 3 9 】

本発明に係る使用済み触媒金属担持炭素系触媒を用いた再生触媒金属担持炭素系触媒の再生・製造方法は、高濃度の硝酸塩を含む放射性廃液の脱硝処理に使用される、パラジウム - 銅が担持された触媒金属担持活性炭触媒の再生・作製方法として好適に用いられる。また、本発明は、飲料水からの硝酸イオンの除去に使用される脱硝触媒、有機化合物の水素化触媒、窒素化合物の分解触媒等の活性炭等の炭素系担体に貴金属が担持された触媒の再生・製造、炭素系担体に貴金属が担持された燃料電池、貴金属の溶解を伴う貴金属回収技術に好適に利用される。

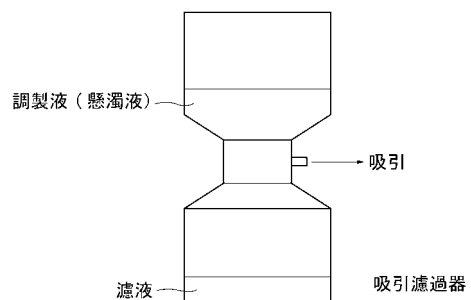
【 図 1 】



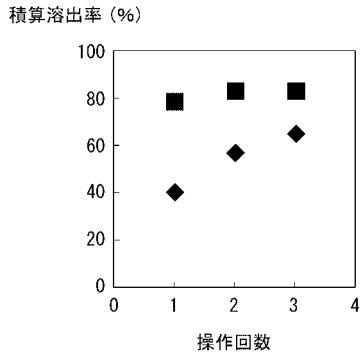
【 図 2 】



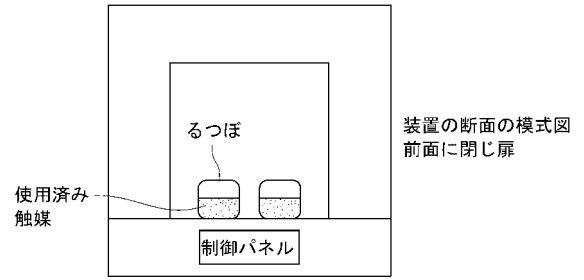
【 図 3 】



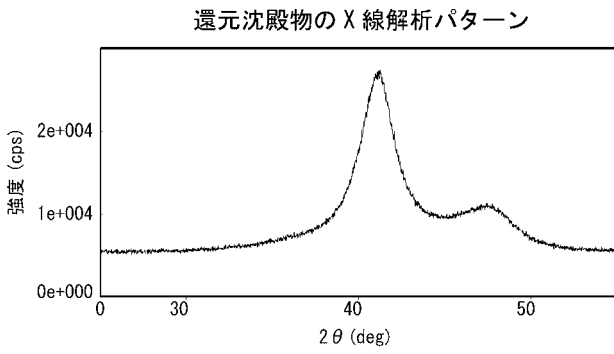
【 図 4 】



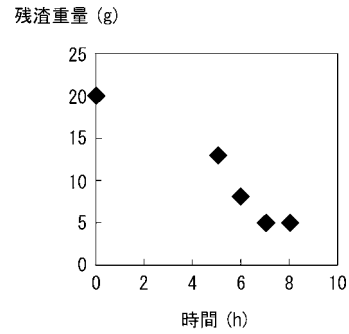
【 図 6 】



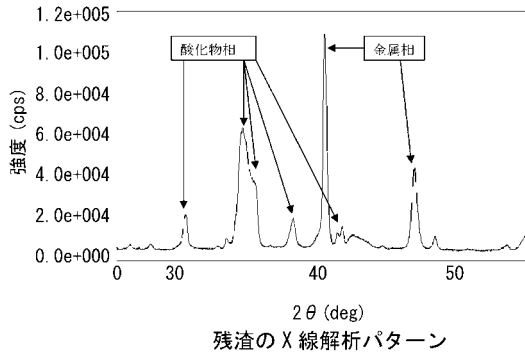
【 図 5 】



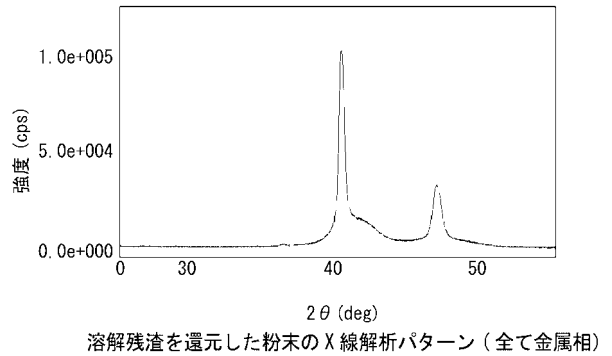
【 図 7 】



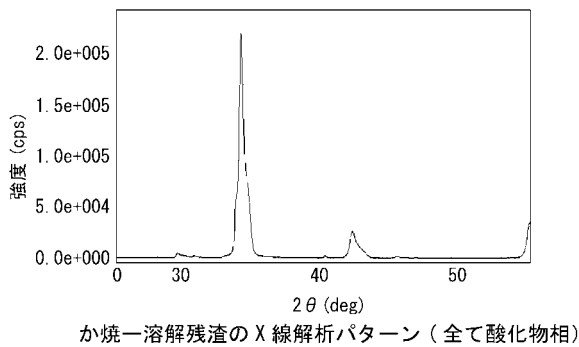
【 図 8 】



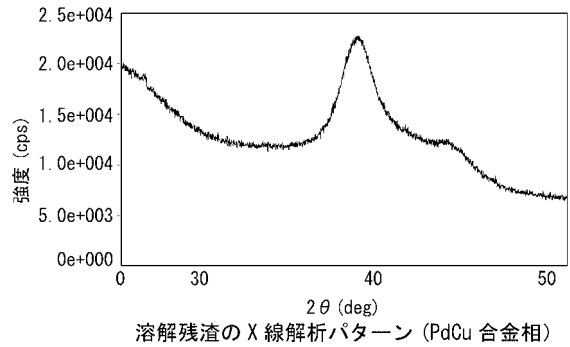
【 図 10 】



【 図 9 】

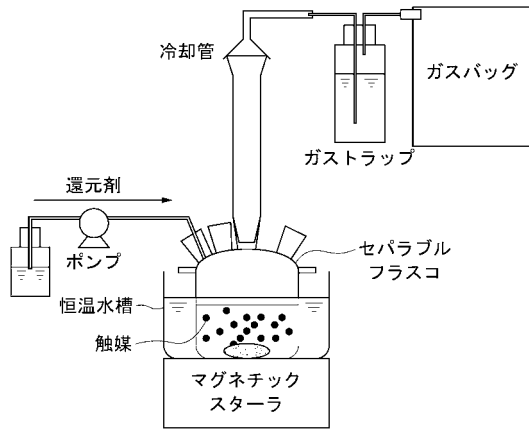


【 図 11 】

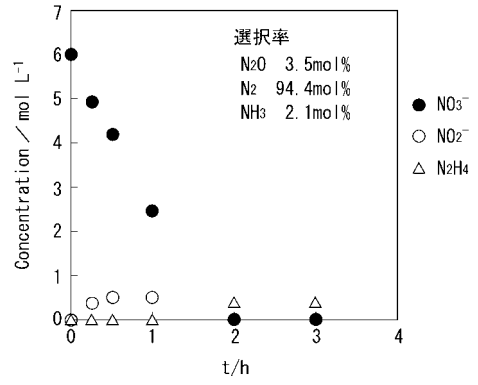


【 図 1 2 】

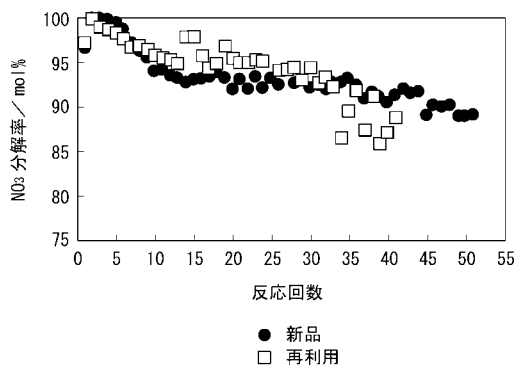
溶解残渣の X 線解析パターン (PdCu 合金相)



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【手続補正書】

【提出日】平成24年2月15日(2012.2.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項5】

前記触媒金属がパラジウム - 銅合金であり、前記炭素系担体が活性炭である、請求項1乃至請求項4のいずれかに記載した再生触媒金属担持炭素系触媒の製造方法。