(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 9 月 9 日(09.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/108195 A1

(51) 国際特許分類:
C01F 7/00 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01) *B09B 3/00* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) *C01B 39/20* (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/000707

(22) 国際出願日: 2011 年 2 月 9 日(09.02.2011)

(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 2010-046878 2010 年 3 月 3 日(03.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山下　弘巳 (YAMASHITA, Hiromi) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号　国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 桑原　泰隆 (KUWAHARA, Yasutaka) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号　国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 森浩亮 (MORI, Kohsuke) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号　国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 亀川　孝 (KAMEGAWA, Takashi) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 大道　徹太郎 (OHMICHI, Tetsutaro) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号　国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 石井　和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜２丁目３番６号　北浜山本ビル Osaka (JP).

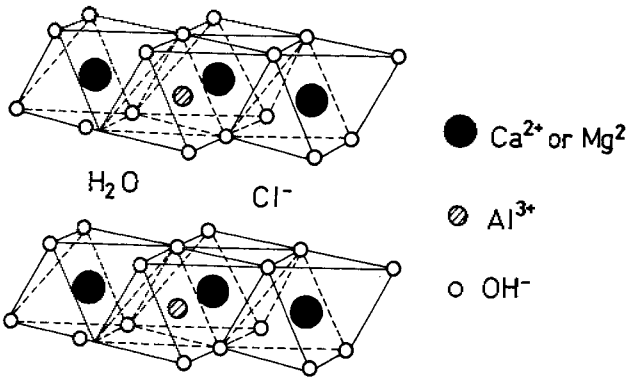
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING HYDROTALCITE-LIKE COMPOUND, HYDROTALCITE-LIKE COMPOUND, COMPLEX OXIDE, ANION ADSORBENT, AND SOLID BASE CATALYST

(54) 発明の名称 : ハイドロタルサイト様化合物の製造法ならびにハイドロタルサイト様化合物もしくは複合酸化物、陰イオン吸着剤および固体塩基触媒

[図1]



(57) **Abstract**: A hydrotalcite-like compound and a silicon compound are synthesized at low cost by effectively utilizing iron and steel slag that is a waste resource. Specifically disclosed is a method for producing a hydrotalcite-like compound, which comprises: a step wherein an acid such as hydrochloric acid is added to iron and steel slag so as to melt the iron and steel slag, thereby obtaining a solution; a step wherein a gel that contains silica is produced in the thus-obtained solution; a step wherein the solution containing the gel is separated into the gel and a liquid; and a step wherein an alkali is added into the thus-obtained liquid, thereby producing a hydrotalcite-like compound.

(57) 要約:　廃棄物資源である鉄鋼スラグを有効利用してハイドロタルサイト様化合物およびケイ素化合物を安価で合成する。すなわち鉄鋼スラグに塩酸などの酸を添加して鉄鋼スラグを溶解させ、溶液を得る工程、得られた前記溶液中にシリカを含むゲルを生成させる工程、前記ゲルを含む溶液を、ゲルと液に分離する工程、得られた前記液にアルカリを添加し、ハイドロタルサイト様化合物を生成させる工程、を有するハイドロタルサイト様化合物の製造法。

WO 2011/108195 A1

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, RS, 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)）

明　細　書

発明の名称 ：

ハイドロタルサイト様化合物の製造法ならびにハイドロタルサイト様化合物もしくは複合酸化物、陰イオン吸着剤および固体塩基触媒

技術分野

[0001] 本発明は、産業廃棄物である鉄鋼スラグの再利用を目的とするハイドロタルサイト様化合物またはこれに由来する複合酸化物の合成、更には、陰イオン吸着剤、固体塩基触媒およびケイ素化合物の合成に関する。

背景技術

[0002] 鉄の製錬工程で生産される鉄鋼スラグは、国内だけでも多量に生産されており、２００７年度の生産量は約３９５７万トンになると推定されている。鉄鋼スラグの多くはセメント原料、路盤材、コンクリート骨材などへ再利用されている。しかし、処分場不足の問題や処分の際の環境基準の厳格化などから、新規用途の開拓が望まれている。

[0003] 鉄鋼スラグは、生産される工程によって、高炉スラグと製鋼スラグに分類される。全体の６割以上は高炉スラグとして生産されている。高炉スラグの主成分は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化カルシウムおよび酸化マグネシウムであり、更に少量の鉄やマンガンを含んでいる。鉄鋼スラグを安価で豊富な化学原料として利用することができれば、製造の低コスト化が図れるだけでなく、廃棄物資源の有効利用も可能となる。

[0004] そこで、高炉スラグからゼオライトを安価で大量合成する方法の開発がすすめられている（特許文献１～３）。

[0005] 一方、類似の廃棄物資源の有効利用の例として、無機廃棄物からハイドロタルサイト様化合物を合成した例がある（特許文献４）。ハイドロタルサイトは、陰イオン交換機能を有し、特に水中のリン酸イオンの除去に利用できる（特許文献５）。

[0006] また、カルシウムカーバイド製造時に発生するダスト（主成分：Ｃａ、Ｍ

ｇおよびＭｎ）や鉱物の一種であるドロマイト（ＣａＭｇ（CO_3）$_2$）からハイドロタルサイトを合成した例がある（非特許文献１）。

[0007] なお、有機廃棄物の有効利用の例として、油脂とメタノールとのエステル交換反応によりバイオディーゼルを合成する方法が提案されている。その際、酸化カルシウムが触媒として使用されている（非特許文献２）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００１－２２０１３２号公報

特許文献2：特開２００５－２３９４５９号公報

特許文献3：特開２００７－２２２７１３号公報

特許文献4：特開２００７－５１０２２号公報

特許文献5：特開２００４－１６７４０８号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：K. Hosni、E. Srasra、Applied Clay Science、４３巻、２００９年、４１５頁

非特許文献2：M. Kouzu、et. al.、Journal of the Japan Petroleum Institute、５０巻（２）、２００７年、７９頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 従来のハイドロタルサイト様化合物の合成例では、無機廃棄物に３価のカチオン源としてアルミニウムを添加する必要があり、無機廃棄物だけを原料としてハイドロタルサイト様化合物を製造することは不可能であった。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の一局面は、（i）鉄鋼スラグに酸を添加して前記鉄鋼スラグを溶解させ、溶液を得る工程、（ii）得られた前記溶液中にシリカを含むゲルを生成させる工程、（iii）前記ゲルを含む溶液を、ゲルと液に分離する工程、（iv）得られた前記液にアルカリを添加し、ハイドロタルサイト様化合物（hyd

rotalcite-like compound）を生成させる工程、を有するハイドロタルサイト様化合物もしくはこれに由来する複合酸化物の製造法に関する。

[0012] 好ましい一態様においては、前記工程（ii）で、前記溶液を６０℃～１５０℃、より好ましくは９０℃～１００℃に加熱する。

好ましい一態様においては、前記工程（iv）で、アルカリを添加した前記液のｐＨを９～１３、より好ましくは９～１１．５に調整する。また、液温を０℃～１００℃、より好ましくは９５℃～１００℃にする。

[0013] 別の好ましい一態様において、上記方法は、上記工程（i）～（iv）に加え、更に（v）前記ハイドロタルサイト様化合物を、例えば不活性雰囲気で３００℃～７００℃で、焼成し、複合酸化物に変化させる工程を有する。

[0014] 更に別の好ましい一態様において、上記方法は、上記焼成を、空気中で７００℃～９００℃で行い、酸化カルシウムを生成させる工程を有する。

[0015] なお、鉄鋼スラグからゼオライトを合成する従来の方法では、高純度な製品を得ることが難しく、かつコストに見合う付加価値の高い合成方法は見出されていないのが現状である。そこで、上記方法は、（vi）得られた前記ゲルにアルカリを添加し、前記ゲルを溶解して溶液または均一ゲルを得る工程、および（vii）前記溶液または均一ゲルにアルミン酸ナトリウムを添加し、ゲル化を進行させて、アルミノシリケートを生成させる工程、を更に有することもできる。

[0016] 本発明の別の一局面は、上記方法で製造された、ハイドロタルサイト様化合物に関する。具体的には、本発明のハイドロタルサイト様化合物は、例えば、一般式（１）：［$Ca_{2+a-x}M_xAl(OH)_{6+b}$］$A_y \cdot mH_2O$で表される。ただし、Ｍは、ＣａおよびＡｌ以外の鉄鋼スラグに含有される金属元素であり、Ａは、ハロゲンイオン、無機酸アニオンおよび有機酸アニオンよりなる群から選択される少なくとも１種であり、－１≦ａ≦１、０≦ｂ≦１．５、０．３≦ｘ≦１、０．５≦ｙ≦１．５、１≦ｍ≦３を満たす。Ｍは、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｓｉ、ＴｉおよびＣｒよりなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0017] 好ましい一態様において、上記ハイドロタルサイト様化合物は、全金属元素に占めるＦｅの含有割合が０．１～３モル％（例えば０．３～２モル％）であり、全金属元素に占めるＭｎの含有割合が０．１～３モル％（例えば０．３～２モル％）である。

[0018] 好ましい一態様において、上記ハイドロタルサイト様化合物は、全金属元素に占めるＳｉの含有割合が０～３モル％（例えば０．１～３モル％もしくは０．３～２モル％）であり、全金属元素に占めるＴｉの含有割合が０～３モル％（例えば０．１～３モル％もしくは０．３～２モル％）である。なお、Ｓｉも金属元素として扱う。

[0019] 本発明の更に別の一局面は、上記のハイドロタルサイト様化合物を、例えば不活性雰囲気中で３００℃～７００℃で、焼成して得られた複合酸化物に関する。

[0020] 本発明の更に別の一局面は、上記のハイドロタルサイト様化合物もしくは前記複合酸化物を、空気中で７００℃～９００℃で焼成し、酸化カルシウムを生成させた複合酸化物に関する。

[0021] 上記複合酸化物は、例えば、一般式（２）：［$Ca_{2+a-x}M_xAlO_{3+b}$］A_yで表される。ただし、Ｍは、ＣａおよびＡｌ以外の鉄鋼スラグに含有される金属元素であり、Ａは、ハロゲンイオン、無機酸アニオンおよび有機酸アニオンよりなる群から選択される少なくとも１種であり、－１≦ａ≦１、０≦ｂ≦０．８、０．３≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１．５を満たす。Ｍは、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｓｉ、ＴｉおよびＣｒよりなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0022] 本発明の更に別の一局面は、上記ハイドロタルサイト様化合物を含む陰イオン吸着剤または固体塩基触媒に関する。

本発明の更に別の一局面は、上記複合酸化物を含む固体塩基触媒に関する。

[0023] 本発明の更に別の一局面は、上記固体塩基触媒の存在下で、油脂とアルコールのエステル交換反応を行い、バイオ燃料を生成させる、燃料製造法に関

する。

[0024] 本発明の更に別の一局面は、上記陰イオン吸着剤を、リン酸イオンを含む汚水と混合し、前記リン酸イオンを前記吸着剤に吸着させる、水浄化方法に関する。

発明の効果

[0025] 鉄鋼スラグには、２価（Ca^{2+}、Mg^{2+}）および３価（Al^{3+}）の金属元素が、ハイドロタルサイト様化合物の合成に最適なモル比、すなわち（Ｃａ＋Ｍｇ）／Ａｌの原子比がおよそ２～５で含まれている。よって、鉄鋼スラグを有効利用してハイドロタルサイト様化合物を安価で合成することが可能である。これにより、廃棄物資源の有効利用が可能となる。

[0026] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]ハイドロタルサイト様化合物の層状構造を示す概念図である。

[図2]高炉スラグ生産量の推移を示すグラフである。

[図3]６５℃で生成させたハイドロタルサイト様化合物のＸ線回折パターンと同化合物生成時のｐＨとの関係を示す図である。

[図4]ｐＨ１１．５で生成させたハイドロタルサイト様化合物のＸ線回折パターンと同化合物生成時の温度との関係を示す図である。

[図5]残留シリカから合成されたゼオライトのＸ線回折パターンを示す図である。

[図6]吸着時間とリン酸イオン濃度との関係を示す図である。

[図7]ベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルのクネフェナゲル縮合反応における反応時間と収率との関係を示す図である。

[図8]酪酸エチルとメタノールとのエステル交換反応における反応時間と転化率との関係を示す図である。

[図9]大豆油とメタノールとのエステル交換反応における反応時間と収率との

関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0028] 鉄鋼スラグの生産量は、カルシウムカーバイド製造時に発生するダストその他の無機廃棄物の生産量を遥かに上回っており、安価かつ豊富な化学原料として利用可能である。本発明では、簡便なプロセスにより、鉄鋼スラグを原料としてハイドロタルサイト様化合物およびケイ素化合物を同時に合成することができる。

[0029] ハイドロタルサイト様化合物は、一般式：［M（II）$_{1-V}$ M（III）$_{V}$（OH）$_{2}$］$^{w+}$（$A^{n-}_{w/n}$）・mH_2Oで表される組成を有し、かつ層状の結晶構造を有する。ここで、M（II）は２価の金属、M（III）は３価の金属を示す。

ただし、鉄鋼スラグから製造される本発明のハイドロタルサイト様化合物は、例えば、一般式（１）：［$Ca_{2+a-x}M_xAl$（OH）$_{6+b}$］A_y・mH_2Oで表される。

[0030] ここで、Mは、鉄鋼スラグに含有される金属元素、例えばMg、Fe、Mn、Si、TiおよびCrよりなる群から選択される少なくとも１種であり、Aは、ハロゲンイオン、無機酸アニオンおよび有機酸アニオンよりなる群から選択される少なくとも１種であり、－１≦a≦１、０≦b≦１．５、０．３≦x≦１、０．５≦y≦１．５、１≦m≦３を満たす。ただし、aの範囲は－０．５≦a≦０．５、bの範囲は０≦b≦１、xの範囲は０．４≦x≦０．８、yの範囲は０．８≦y≦１．２が好ましい。xの範囲は、０．５≦x≦０．６が更に好ましい。

[0031] 元素Mは、少なくともFeおよびMnを含むことが好ましく、更に、SiおよびTiを含むことがより好ましい。

[0032] ハイドロタルサイト様化合物は、更に上記以外の元素（例えば、P、S、Na等）を微量（全金属元素に対する含有割合で１モル%以下）に含む場合もある。

[0033] ハロゲンイオンとしては、Fイオン、Clイオン、BrイオンおよびIイオンが挙げられる。これらは、例えば、鉄鋼スラグを溶解する際に用いる酸

に由来する。例えば塩酸を用いて鉄鋼スラグを溶解する場合、ハイドロタルサイト様化合物にはＣｌイオンが含まれる。ただし、任意のハロゲンイオンを別途添加してもよい。

[0034] 無機酸アニオンとしては、炭酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン等のオキソ酸アニオンが挙げられるが、Ｃａと反応して不溶成分を生成しない硝酸イオンが好ましい。

[0035] 有機酸アニオンとしては、蟻酸イオン、酢酸イオン等のカルボン酸アニオンが挙げられる。なかでも鉄鋼スラグを溶解することのできる蟻酸の共役塩基である蟻酸イオンが好ましい。

[0036] なお、一般的にハイドロタルサイトは、$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$もしくは$Mg_3Al(OH)_8Cl \cdot 2H_2O$などで表され、ハイドロタルサイト様化合物の一例に$Ca_2Al(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$で表されるハイドロカルマイトがある。

[0037] 図１に示すように、ハイドロタルサイト様化合物は、層間に電気的中性を保つためのアニオン（図１ではＣｌイオン）を有するため、陰イオンの吸着剤として用いられている。ハイドロタルサイト様化合物は、例えば汚染された海水中のリン酸イオンを取り込み、Ｃｌイオンを放出する。また、ハイドロタルサイト様化合物は、様々な反応に活性を示す固体塩基触媒としても有用である。

[0038] 以下、本発明のハイドロタルサイト様化合物およびケイ素化合物の製造法の一実施形態について詳細に説明する。

［原料］

鉄鋼スラグは、高炉スラグと製鋼スラグに分類される。図２は高炉スラグの日本国内生産量の推移を示している。本発明で原料として用いる鉄鋼スラグは特に限定されないが、高炉スラグが適しており、特に、結晶性の高い徐冷スラグよりも、非晶質（アモルファス）の水砕スラグが適している。水砕スラグは非晶質であるため、塩酸などの酸により、比較的容易に溶解する。表１に高炉スラグの組成の一例を示す。

[0039] [表1]

化学組成 (wt%)	
CaO	40.1
SiO_2	34.6
Al_2O_3	14.8
MgO	5.29
Fe_2O_3	1.53
TiO_2	0.78
MnO	0.27
その他(Sなど)	2.63

[0040] 表１に示されるように、高炉スラグは、酸化カルシウム、酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）および酸化マグネシウムを主成分として含み、一般的には、更に、鉄およびマンガンを含む。また、微量の酸化チタンやイオウを含むことが多い。鉄鋼スラグは、Ａｌ：Ｃａを約１：２～１：５のモル比で含むことから、それだけでハイドロカルマイトに似た組成を有するハイドロタルサイト様化合物の原料となる。

[0041] ただし、所望の組成比のハイドロタルサイト様化合物が得られるように、鉄鋼スラグに、アルミニウム源（例えば、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫化アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド）、マグネシウム源（例えば、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫化マグネシウム）などの物質を添加して原料として用いてもよい。

[0042] 鉄鋼スラグに含まれる各成分の含有量は、例えば下記の通りである。

酸化カルシウムの含有量は、例えば２０重量%以上もしくは２５重量%以上であり、例えば６０重量%以下もしくは５５重量%以下である。

[0043] 酸化マグネシウムの含有量は、例えば１重量%以上もしくは２重量%以上

であり、２０重量%以下もしくは１０重量%以下である。

[0044] 酸化ケイ素の含有量は、例えば１０重量%以上もしくは１５重量%以上であり、４５重量%以下もしくは４０重量%以下である。

[0045] 酸化アルミニウムの含有量は、例えば１重量%以上もしくは２重量%以上であり、２０重量%以下もしくは１８重量%以下である。

[0046] 酸化鉄の含有量は、例えば０．１重量%以上もしくは１重量%以上であり、３０重量%以下、５重量%以下もしくは３重量%以下である。なお、製鋼スラグと称される鉄鋼スラグは、一般に鉄含有量が１０重量%である。本発明では、当然、製鋼スラグを原料として用いてもよい。

[0047] 酸化マンガンの含有量は、例えば０．１重量%以上もしくは１重量%以上であり、１０重量%以下もしくは５重量%以下である。

[0048] 酸化チタンの含有量は、例えば０．１重量%以上もしくは１重量%以上であり、５重量%以下もしくは３重量%以下である。

[0049] ［鉄鋼スラグの溶解］

本発明の方法では、まず、鉄鋼スラグに酸を添加して鉄鋼スラグを溶解させ、溶液を得る。用いる酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ酸などの無機酸および蟻酸、酢酸、クエン酸などの有機酸が挙げられる。これらのうちでは、塩酸または硝酸を用いるのが好ましい。塩酸または硝酸の作用により、鉄鋼スラグは速やかに溶解するため、均一な溶液を得ることができる。例えば、０．１～５Ｎ（規定）の塩酸（塩化水素溶液）に、鉄鋼スラグを溶解する。酸と鉄鋼スラグとの混合比は特に限定されず、鉄鋼スラグが完全に溶解する混合比であればよい。例えば３規定の塩酸１リットルあたり、３０～７０ｇ程度、特に５０ｇ程度の鉄鋼スラグを溶解することが好ましい。

[0050] 鉄鋼スラグは、酸と混合する前に、予めできるだけ小さく、例えば１００μｍ以下、更には５０μｍ以下に粉砕することが望ましい。粉砕により、鉄鋼スラグの溶解を早めることができる。ただし、鉄鋼スラグは粉砕せずにそのまま用いてもよい。また、酸の温度は、例えば室温～６０℃に制御するこ

とが好ましい。これにより、鉄鋼スラグの溶解をより早めることができる。

[0051] ［シリカの生成］

続いて、鉄鋼スラグの溶液中にシリカを含むゲルを生成させる。鉄鋼スラグの溶液中では、ケイ素成分の縮合が進行している。したがって、しばらくすると、ゲル状態のシリカが生成する。ゲル化を促進する観点から、溶液を６０℃～１５０℃、より好ましくは９５℃～１００℃に加熱することが好ましい。この工程において、鉄鋼スラグに含まれているケイ素成分のほとんどがシリカに変換される。

[0052] ［シリカの分離］

次に、ゲルを含む溶液を、ゲルと液に分離する。分離の方法は特に限定されないが、吸引ろ過などの方法が挙げられる。このとき、極めて高純度（例えば純度９２重量%以上）のシリカが得られる。得られたシリカは、シリカゲルとしてそのまま様々な用途に用いることができ、また高純度シリコンやゼオライトの原料としても好適である。

[0053] 一方、シリカを分離した後に残された液中には、ケイ素以外の金属成分がイオンの状態で含まれている。これらのイオン種はハイドロタルサイト様化合物の原料となる。

[0054] ［ハイドロタルサイト様化合物の生成］

ケイ素以外の金属成分をイオンの状態で含む液に、アルカリを添加すると、ハイドロタルサイト様化合物を生成する。アルカリの種類は、特に限定されないが、１価のアルカリ金属の水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどが用いられる。また、アンモニアやアンモニア水溶液も好ましく用いられる。ハイドロタルサイト様化合物の生成を早める観点から、１価のアルカリ金属の水酸化物は、水溶液の状態で、上記金属成分を含む液と混合してもよい。

[0055] ハイドロタルサイト様化合物の生成を促進する観点から、液のｐＨは９以上とすることが好ましく、ｐＨ１１以上とすることが更に好ましい。ただし、廃液の取り扱いを容易にする観点からは、ｐＨ１３以下とすることが好ま

しく、ｐＨ１２以下とすることが更に好ましい。

[0056] また、液温は０℃～１００℃、より好ましくは９５℃～１００℃に加熱することが好ましい。より高い結晶性の化合物を得るためには、上記温度にて１～２４時間、より好ましくは１８時間程度、保持することが望ましい。その後、生成したハイドロタルサイト様化合物をろ過し、水洗し、乾燥させる。

[0057] ［ハイドロタルサイト様化合物の焼成］

乾燥後のハイドロタルサイト様化合物を、例えば不活性雰囲気中で焼成すると、ハイドロタルサイト様化合物は複合酸化物へと変化する。その結果、材料の吸着剤または固体塩基触媒としての性能も向上する。複合酸化物の組成は、例えば一般式：［Ｍ（ＩＩ）$_{1-y}$ Ｍ（ＩＩＩ）$_{y}$Ｏ］$^{x+}$（Ａ$^{n-}_{x/n}$）、もしくは一般式（２）：［Ｃａ$_{2+a-x}$Ｍ$_{x}$ＡＩＯ$_{3+b}$］Ａ$_{y}$（ａ、ｘ、ＭおよびＡは一般式（１）と同様、０≦ｂ≦０．８、０≦ｙ≦１．５）などで表すことができる。

[0058] 不活性雰囲気は、１００Ｐａ以下の減圧雰囲気でもよく、不活性ガス雰囲気でもよい。不活性ガスには、アルゴン、ヘリウム、窒素などを用いることができるが、低コスト化の観点から窒素を用いることが好ましい。窒素分圧は大気圧でよい。

[0059] 焼成温度は、３００℃～７００℃が好ましく、４００℃～５００℃が更に好ましい。焼成温度が低すぎると、比較的水分の多いハイドロタルサイト様化合物が得られる。

[0060] 一方、複合酸化物を、バイオ燃料を製造する際のエステル交換反応の触媒として用いる場合、複合酸化物を、空気中で、酸化カルシウムが生成する温度で焼成することが好ましい。なお、不活性雰囲気での焼成を行わずに、ハイドロタルサイト様化合物を空気中で徐々に昇温し、酸化カルシウムが生成する温度で焼成してもよい。酸化カルシウムが生成する温度としては、７００℃～９００℃が好ましく、７５０℃～８５０℃が特に好ましい。

[0061] ［生成物の組成］

表１のような原料を用いる場合、生成物であるハイドロタルサイト様化合

物は、例えば$Ca_{2-x}M_xAl(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$（xは、一般式（１）と同様、Mは、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｍｎ、ＳｉおよびＴｉを含む）のようなハイドロカルマイトに似た組成を有する。また、これを焼成した複合酸化物は、例えば$Ca_{2-x}M_xAlO_3Cl$（ｘ、Mは、上記と同様）のような組成を有する。

[0062] 上記のように、Mは、Ｍｇの他に、ＦｅおよびＭｎを含む。また、ハイドロタルサイト様化合物または複合酸化物は、シリカとして分離されなかった微量のＳｉまたはＴｉを含む場合がある。このような特徴的な組成は、様々な反応に対する固体塩基触媒としての活性に影響を与える。例えば、エステル交換反応に対する高い活性が得られる。上記焼成工程によって得られる複合酸化物中に固溶したＦｅやＭｎなどの遷移金属種は、固体の塩基性を強める作用があると考えられる。

[0063] 生成物の組成は、ほぼ鉄鋼スラグに由来するモル比でＣａ、ＭｇおよびＡｌを含み、更に多くの場合はＦｅおよびＭｎを含む。よって、全金属元素に占めるＦｅの割合は０～３モル%（例えば０．１～３モル%）であり、全金属元素に占めるＭｎの割合は０～３モル%（例えば０．１～３モル%）である。

[0064] 生成物が、更にＳｉおよびＴｉを含む場合、全金属元素に占めるＳｉの割合は０～３モル%（例えば０．１～３モル%）であり、全金属元素に占めるＴｉの割合は０～３モル%（例えば０．１～３モル%）である。

[0065] なお、全金属元素に占めるＭｇの割合は５～２０モル%であり、全金属元素に占めるＡｌの割合は１０～４０モル%である。

ハイドロタルサイト様化合物および複合酸化物の全金属元素の残部は、Ｃａおよび不可避不純物であり、通常、Ｃａが最も多く含まれている。

[0066] ［生成物の性質］

生成物のＢＥＴ法で測定される比表面積は、ハイドロカルマイトよりも大きく、例えば２０～５０m^2／ｇであり、細孔容積は、例えば０．１～０．３m^3／ｇである。よって、様々な物質の吸着剤として有用である。

なお、生成物の粒子の断面において元素マップをＥＰＭＡで測定すると、

各元素が均一に粒子内に分布している様子を観測できる。

[0067] 上記のような方法で得られる本発明のハイドロタルサイト様化合物は、陰イオン吸着剤として有用であり、特にリン酸イオンの吸着剤として好適である。例えば赤潮が発生している汚染された海域に、本発明のハイドロタルサイト様化合物を含む吸着剤を散布すると、汚染物質であるリン酸イオンが吸着剤に吸着される。リン酸イオンは、第１リン酸イオン、第２リン酸イオンおよび第３リン酸イオンのいずれでも良い。ハイドロタルサイト様化合物は、層状の結晶構造を有し、層間にＣｌイオンが含まれている。Ｃｌイオンは鉄鋼スラグを溶解させる際に用いた塩酸に由来する。海水中のリン酸イオンが層間に侵入し、Ｃｌイオンが層間から海水に放出される。Ｃｌイオンは元来海水中に多量に含まれている成分であり、海水に放出されても環境上の問題は全く生じない。

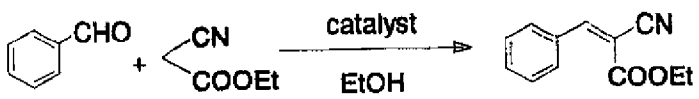
[0068] また、上記のような方法で得られる本発明のハイドロタルサイト様化合物は、固体塩基触媒としても有用であり、例えば、クネフェナゲル（Knoevenagel）縮合反応、エステル交換反応、酸素を酸化剤とするアルキル芳香族またはアルキレン芳香族の酸化反応などに高い活性を示す。

[0069] ＜クネフェナゲル縮合反応＞

クネフェナゲル縮合反応とは、活性メチレン化合物を、アルデヒドまたはケトンと縮合させて、アルケンを得る手法である。触媒として塩基が用いられる。本発明のハイドロタルサイト様化合物は、クネフェナゲル縮合反応に対して、既存の固体塩基触媒と同程度の高い触媒活性を有する。

クネフェナゲル縮合反応の一例として、ベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルのクネフェナゲル縮合のモデル反応式を以下に示す。

[0070] [化1]

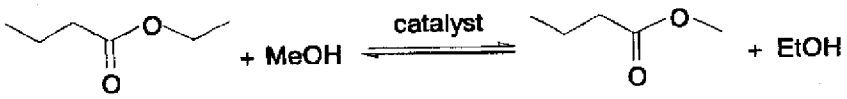


[0071] ＜エステル交換反応＞

油脂とアルコール（特にメタノール）とのエステル交換反応で生成する脂肪酸メチルエステルは、軽油と似た燃料油特性を有することから、バイオ燃料（バイオディーゼル）として注目されている。なお、アルコールとしては、メタノールの他に、エタノール、プロパノールなども用いることができる。

[0072] エステル交換反応のモデル反応式を以下に示す。油脂を用いる反応（バイオディーゼルの製造）では、脂肪酸メチルエステルの他にグリセリンが生成する。油脂は、植物油でも動物油でもよいが、例えば大豆油、パーム油、とうもろこし油、菜種油等を用いることができる。中でも大豆油（リノール酸、オレイン酸、パルミチン酸、リノレン酸、ステアリン酸等を含む）は生産量が多く、入手が容易である。バイオディーゼルとなる脂肪酸メチルエステルを$CH_3O-CO-R$で表すとき、RはC_{16}～C_{18}の飽和または不飽和炭化水素基であることが好ましい。

[0073] [化2]



[0074] 現在、バイオディーゼルの生産は、水酸化ナトリウムを触媒として用いる均一触媒法で行われているが、生成物と水酸化ナトリウムとの分離工程が煩雑であり、安価な生産方法であるとはいえない。また、酸化カルシウムを用いる不均一触媒法も提案されているが、酸化カルシウムを高価なヘリウムガス中で９００℃程度の高温で熱処理する必要があり、低コスト化は進んでいない。また、不活性ガス中で熱処理した酸化カルシウムであっても、高活性を維持することが困難であり、例えば空気中に放置すると一日で活性が顕著に劣化する。

[0075] 一方、本発明のハイドロタルサイト様化合物およびこれを焼成して得られる複合酸化物は、安価に製造できるにもかかわらず、上記のようなエステル交換反応に対して高い活性を有する。また、その活性は、酸化カルシウムよ

りも高く、空気中に一日放置した場合でも高活性を維持することができる。

特に７００℃以上（好ましくは約８００℃）で焼成された複合酸化物は、極めて高活性である。よって、本発明のハイドロタルサイト様化合物または複合酸化物を用いることにより、安価で効率の高いバイオ燃料の製造プロセスを構築できる。このようなハイドロタルサイト様化合物または複合酸化物に特有の触媒特性には、カルシウム以外の金属成分の存在が大きく寄与しているものと考えられる。

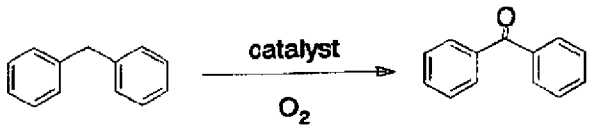
[0076] なお、ハイドロカルマイトは、不活性ガス中または空気中で熱処理すると、エステル交換反応に対して比較的高い活性を示すが、活性を維持することが困難であり、空気中に放置すると一日で活性が顕著に劣化する。

[0077] ＜アルキル／アルキレン芳香族の酸化反応＞

酸素を酸化剤として用いる芳香族炭化水素の酸化反応は、クリーンな芳香族ケトンの合成法として有用である。本発明のハイドロタルサイト様化合物の一態様は、鉄鋼スラグの成分に由来するＭｎを結晶構造中に含んでいるため、Ｍｎを活性金属種として上記のような酸化反応に対しても高い活性を有する。

ジフェニルメタンの酸素による酸化反応のモデル反応式を以下に示す。

[0078] [化3]



[0079] [ゼオライトの合成]

本発明の製造方法では、ハイドロタルサイト様化合物の製造過程でシリカを含むゲルが生成する。このとき得られるシリカは高純度であり、ゼオライトの合成原料として適している。

ゼオライトを合成する場合、まず、シリカを含むゲルにアルカリを添加し、ゲルを溶解して均一溶液とする。ゲルの状態によるが、アルカリは水溶液として用いることが好ましい。例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カ

リウム水溶液、水酸化リチウム水溶液などを用いることができる。アルカリの量はシリカが完全に溶解する量であればよい。例えばゲルとアルカリ水溶液との混合物のｐＨを１１～１３に制御することが好ましい。

[0080] ゲルを完全に溶解して均一溶液とした後、その溶液にアルミン酸ナトリウムを添加し、ゲル化を進行させる。アルミン酸ナトリウムの量は、生成させるゼオライトの組成に応じて適宜選択すればよい。ゲル化進行中の溶液の温度は、６０～２００℃、より汎用的なＡ型およびＸ型ゼオライトを得ようとする場合には８０～１２０℃に維持することが好ましい。その後、生成物をろ過し、乾燥し、必要に応じて焼成すれば、所望のゼオライトを得ることができる。

実施例

[0081] 次に、本発明を実施例に基づいて、より詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0082] 《実施例１》

表２に示す組成を有する鉄鋼スラグ（アモルファス相からなる水砕スラグ）を原料に用いた。表２中の数値は重量%である。下記組成はＩＣＰによる元素分析の結果から計算により求めた。

[0083] [表2]

CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	MnO	その他
40.1	34.6	14.8	5.29	1.53	0.27	3.41

その他：TiO_2、イオウなど

[0084] 溶解を促進するために、上記の鉄鋼スラグを回転数６５０ｒｐｍのボールミルで１０分間粉砕処理し、粒径４５μｍ以下に分級した。

粉砕された鉄鋼スラグ１０ｇを、３Ｎの塩酸（和光純薬工業（株）製）２００ｍＬに溶解させ、溶液の温度を１００℃に昇温し、２時間攪拌を続け、ケイ素成分だけをシリカとしてゲル化させた。得られたゲルをろ過し、含水シリカゲル３．６ｇとケイ素以外の金属成分を含むろ液とに分離した。得られたろ液の温度を６５℃に維持し、これに２Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を

滴下し、ろ液のｐＨを１１．５に調整し、攪拌しながら沈殿を生成させた。引き続き、その温度で、沈殿を１８時間静置して熟成させた。得られた沈殿をろ過し、１００℃で２４時間乾燥させて、６．２ｇのサンプル１（Sample 1）を得た。

[0085] 《実施例２～４》

沈殿を生成させる際のろ液のｐＨを８．５（実施例２）、９．５（実施例３）または１０．５（実施例４）に変更したこと以外、実施例１と同様にして、それぞれサンプル２、３および４を得た。

[0086] 《実施例５～６》

沈殿を生成させる際のろ液の温度を３０℃（実施例５）または６５℃（実施例６）に変更したこと以外、実施例１と同様にして、それぞれサンプル５および６を得た。

[0087] 実施例１で得られた含水シリカゲルの組成をＥＤＸにより測定した。結果を表３に示す。表３中の数値は重量%である。含水シリカの純度は高く、９２．２重量%であることが確かめられた。

[0088] [表3]

CaO	SiO_2	Al_2O_3	その他
1.7	92.2	1.6	4.5

[0089] この含水シリカ３．６ｇに、２Ｎの水酸化ナトリウム水溶液１００ｍＬおよびアルミン酸ナトリウム２．７ｇを加えて均一なゲルを得た。その後、得られたゲルをテトラフルオロエチレン製容器に充填して１００℃で６時間静置した。得られた生成物をろ過し、洗浄後、乾燥することにより、ゼオライトを得た。

[0090] ［物性の評価］

実施例１～４において、６５℃で生成させたサンプル１～４のＸ線回折パターンと、同サンプル生成時のｐＨとの関係を図３に示す。なお、比較サンプルとして、ハイドロタルサイト（$Mg_3Al(OH)_8Cl \cdot 2H_2O$：ＨＴ）およびハイドロカルマイト（$Ca_2Al(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$：ＨＣ）のＸ線

回折パターンを同図に示す。

ｐＨ：（ａ）８．５、（ｂ）９．５、（ｃ）１０．５、（ｄ）１１．５、（ｅ）ハイドロカルマイト（ＨＣ）、（ｆ）ハイドロタルサイト（ＨＴ）

[0091] また、実施例１、５および６において、ｐＨ１１．５で生成させたサンプル１、５および６のＸ線回折パターンと同サンプル生成時の温度との関係を図４に示す。

[0092] 各実施例のサンプルのＸ線回折パターンには、ハイドロタルサイト様化合物であるハイドロカルマイトと同様の回折ピークのみが認められた。ただし、ｐＨ８．５で合成したサンプル２ではピークが不鮮明であったことから、ｐＨは９以上とすることが望ましいことを確認した。

[0093] なお、実施例１のサンプル１の元素分析をＸ線蛍光分析により行ったところ、下記組成を有することが確認された。

サンプル１：$Ca_{2.03}Mg_{0.49}Fe_{0.046}Mn_{0.019}Si_{0.025}Ti_{0.026}Al_{1.00}(OH)_{7.15}Cl_{1.01}(CO_3)_{0.11}\cdot 2.05H_2O$

全金属元素に占めるＦｅ、Ｍｎ、ＳｉおよびＴｉの割合を表４に示す。表４中の数値はモル%である。

[0094] [表4]

Fe	Mn	Si	Ti
1.27	0.52	0.69	0.72

[0095] 含水シリカから合成されたゼオライト（synthesized zeolite）のＸ線回折パターンを図５に示す。同図には、シリカ（acid-leached slag）およびフォージャサイト型ゼオライト（standard FAU-zeolite）の標準試料のパターンも示す。

[0096] 図５より、得られたゼオライトはカチオンとしてＮａを含む単一相のフォージャサイト型ゼオライトであることが確認できた。窒素吸着測定の結果からＢＥＴ法により見積もったところ、ゼオライトの細孔構造に由来する比表面積は７７０m^2／ｇ、平均細孔径は０．７ｎｍであることが確認された。

[0097] ＜リン酸イオン吸着実験＞

リン酸水素二ナトリウムを純水に溶解させて、濃度４０ｐｐｍのリン酸イオン水溶液２００ｍＬを調製した。この水溶液に実施例１のサンプル１を５０ｍｇ投入し、２０℃で３時間撹拌した。撹拌後、溶液中のリン酸イオン濃度をＵＶ－ｖｉｓ装置で測定し、リン酸イオンの吸着能力を調べた。また、上記比較サンプルおよび原料の鉄鋼スラグ（Slag）を用いて、同様の測定を行った。結果を図６に示す。

Ｍｇ－Ａｌ－Ｃｌハイドロタルサイト（ＨＴ）：$Mg_3Al(OH)_8Cl \cdot 2H_2O$

Ｃａ－Ａｌ－Ｃｌハイドロカルマイト（ＨＣ）：$Ca_2Al(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$

[0098] 図６に示すように、サンプル１はハイドロカルマイトと同等の高いリン酸イオン吸着能力を有し、その吸着能力は陰イオン吸着剤として汎用されているハイドロタルサイトよりも優れていることが確認できた。

[0099] ＜クネフェナゲル縮合反応実験＞

実施例１のサンプル１を固体塩基触媒として用いて、ベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルのクネフェナゲル縮合反応を行った。具体的には、１０ｍＬのエタノール中に、ベンズアルデヒド０．２１７ｇ（２ｍｍｏｌ）とシアノ酢酸エチル０．２２６ｇ（２ｍｍｏｌ）、ならびにサンプル１を５０ｍｇ添加し、液温６０℃で８時間攪拌し、反応を進行させた。また、比較サンプル（$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$（ＨＴ）、$Ca_2Al(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$（ＨＣ））、原料の鉄鋼スラグ（Slag）および酸化カルシウム（ＣａＯ）を用いて、同様の反応を行った。結果を示す表５および図７からわかるように、サンプル１は既存の固体塩基触媒と同等の活性を示すことが確認された。

[0100]

[表5]

触媒	収率(%)
サンプル1	74
ハイドロカルマイト	84
ハイドロタルサイト	83
CaO	85
鉄鋼スラグ	0

[0101] ＜エステル交換反応実験＞

実施例１のサンプル１およびその焼成サンプル（sample(CAL)、処理：窒素中４５０℃）を固体塩基触媒として用いて、酪酸エチルとメタノール（酢酸エチル：メタノール＝１：４（モル比））のエステル交換反応を行った。具体的には、２ｍＬのメタノールと酪酸エチル１２．４ｍｍｏｌの混合物に、サンプル１またはその焼成サンプルを２０ｍｇ添加し、液温６０℃で１２時間攪拌し、反応を進行させた。その結果、理論転化率は１００%であった。また、酸化カルシウム（処理：窒素中４５０℃）、焼成したハイドロタルサイト（HC(CAL)、処理：窒素中４５０℃）およびＮａＯＨの均一触媒を用いて、同様の反応を行った。結果を図８に示す。

[0102] ＜バイオディーゼルの製造＞

実施例１のサンプル１を、空気中で、８００℃で６時間焼成して得られた固体塩基触媒（Sample(CAL800)）を用いて、大豆油２１０ｇとメタノール１２０ｍＬの混合液でエステル交換反応を行った。具体的には、上記混合液１０ｇに、１００ｍｇ、３００ｍｇまたは５００ｍｇの固体塩基触媒を添加し、液温６０℃で６時間攪拌し、反応を進行させて脂肪酸メチルエステル（FAME）を製造した。また、空気中で８００℃で６時間焼成したハイドロタルサイト（HT(CAL800)）、ハイドロカルマイト（HC(CAL800)）および原料の鉄鋼スラグ（Slag(CAL800)）、更に、炭酸カルシウムを、空気中で、９００℃で焼成して得られた酸化カルシウム（CaO(CAL900)）ならびにＮａＯＨの均一触媒を用いて、同様の反応を行った。結果を表６および図９に示す。

[0103] 図９に示すように、不均一触媒を用いた系の中では、サンプル１から得ら

れた固体塩基触媒を用いた場合に最も高い活性を有することを確認できた。一方、Ｍｇを主成分とするハイドロタルサイトや鉄鋼スラグの焼成物は、触媒活性を示さなかった。

[0104] 次に、空気中で一日放置した後のSample(CAL800)およびHT(CAL800)を用いて、上記と同様の反応を行ったところ、Sample(CAL800)を用いた場合の脂肪酸メチルエステルの収率は９２％であるのに対し、HC(CAL800) を用いた場合の収率は３．１％に低下した。このことから、サンプル１から得られた固体塩基触媒が極めて劣化しにくいことを確認できた。

[0105] [表6]

触媒	収率(%)	
	初期	空気中１日放置後
NaOH	99.9	-
Sample(CAL800) 100mg	97	-
Sample(CAL800) 300mg	97	-
Sample(CAL800) 500mg	99	92
ハイドロカルマイト:HC(CAL800)	97.5	3.1
ハイドロタルサイト:HT(CAL800)	2.2	-
CaO(CAL900)	74.6	-
鉄鋼スラグ:Slag(CAL800)	1	-

[0106] ＜アルキレン芳香族の酸化反応実験＞

実施例１のサンプル１を固体塩基触媒として用いて、酸素を酸化剤とするジフェニルメタンの酸化反応を行った。反応は１気圧の酸素流通下、１６０℃で１２時間かけて行った。その結果、転化率６２．６％、選択率８７％を示した。

産業上の利用可能性

[0107] 本発明により、大量に廃棄される鉄鋼スラグを、有用なハイドロタルサイト様化合物、固体塩基触媒、ケイ素化合物などへと転換可能である。また、原料として更なる金属成分を鉄鋼スラグに添加する必要がなく、安価で簡便なプロセスによりハイドロタルサイト様化合物、固体塩基触媒、ケイ素化合

物などを製造でき、大規模な工業的生産も可能である。また、ハイドロタルサイト様化合物の製造過程で生成するシリカは高い純度を有し、高純度シリコンやゼオライトの原料として好適である。本発明のハイドロタルサイト様化合物およびこれを焼成して得られる複合酸化物は、陰イオン吸着剤または固体塩基触媒として高い汎用性がある。

[0108] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

請求の範囲

[請求項1] （i）鉄鋼スラグに酸を添加して前記鉄鋼スラグを溶解させ、溶液を得る工程、

（ii）得られた前記溶液中にシリカを含むゲルを生成させる工程、

（iii）前記ゲルを含む溶液を、ゲルと液に分離する工程、および

（iv）得られた前記液にアルカリを添加し、ハイドロタルサイト様化合物を生成させる工程、を有するハイドロタルサイト様化合物の製造法。

[請求項2] 前記工程（ii）において、前記溶液を６０℃～１５０℃に加熱する、請求項１記載の製造法。

[請求項3] 前記工程（iv）において、アルカリを添加した前記液のｐＨを９～１３に調整し、かつ液温を０℃～１００℃にする、請求項１または２記載の製造法。

[請求項4] 更に、（v）前記ハイドロタルサイト様化合物を焼成し、複合酸化物に変化させる工程を有する、請求項１～３のいずれか１項に記載の製造法。

[請求項5] 前記焼成を、空気中で７００℃～９００℃で行い、前記複合酸化物に酸化カルシウムを生成させる、請求項４記載の製造法。

[請求項6] 一般式：［$Ca_{2+a-x}M_xAl(OH)_{6+b}$］$A_y \cdot mH_2O$で表され、ただし、Mは、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｓｉ、ＴｉおよびＣｒよりなる群から選択される少なくとも１種であり、Ａは、ハロゲンイオン、無機酸アニオンおよび有機酸アニオンよりなる群から選択される少なくとも１種であり、－１≦ａ≦１、０≦ｂ≦１．５、０．３≦ｘ≦１、０．５≦ｙ≦１．５、１≦ｍ≦３を満たす、ハイドロタルサイト様化合物。

[請求項7] 全金属元素に占めるＦｅの含有割合が０．１～３モル％であり、

全金属元素に占めるＭｎの含有割合が０．１～３モル％である、請求項６記載のハイドロタルサイト様化合物。

[請求項8] 全金属元素に占めるＳｉの含有割合が０．１～３モル%であり、

全金属元素に占めるＴｉの含有割合が０．１～３モル%である、請求項７記載のハイドロタルサイト様化合物。

[請求項9] 請求項６～８のいずれか１項に記載のハイドロタルサイト様化合物を焼成して得られた複合酸化物。

[請求項10] 前記焼成を、空気中で７００℃～９００℃で行い、前記複合酸化物に酸化カルシウムを生成させた、請求項９記載の複合酸化物。

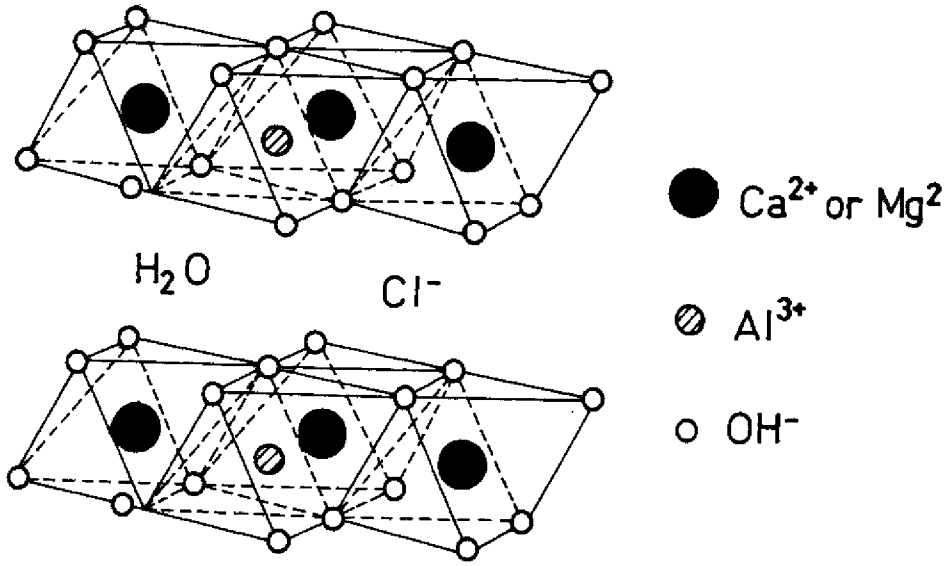
[請求項11] 請求項６～８のいずれか１項に記載のハイドロタルサイト様化合物を含む陰イオン吸着剤または固体塩基触媒。

[請求項12] 請求項９または１０記載の複合酸化物を含む固体塩基触媒。

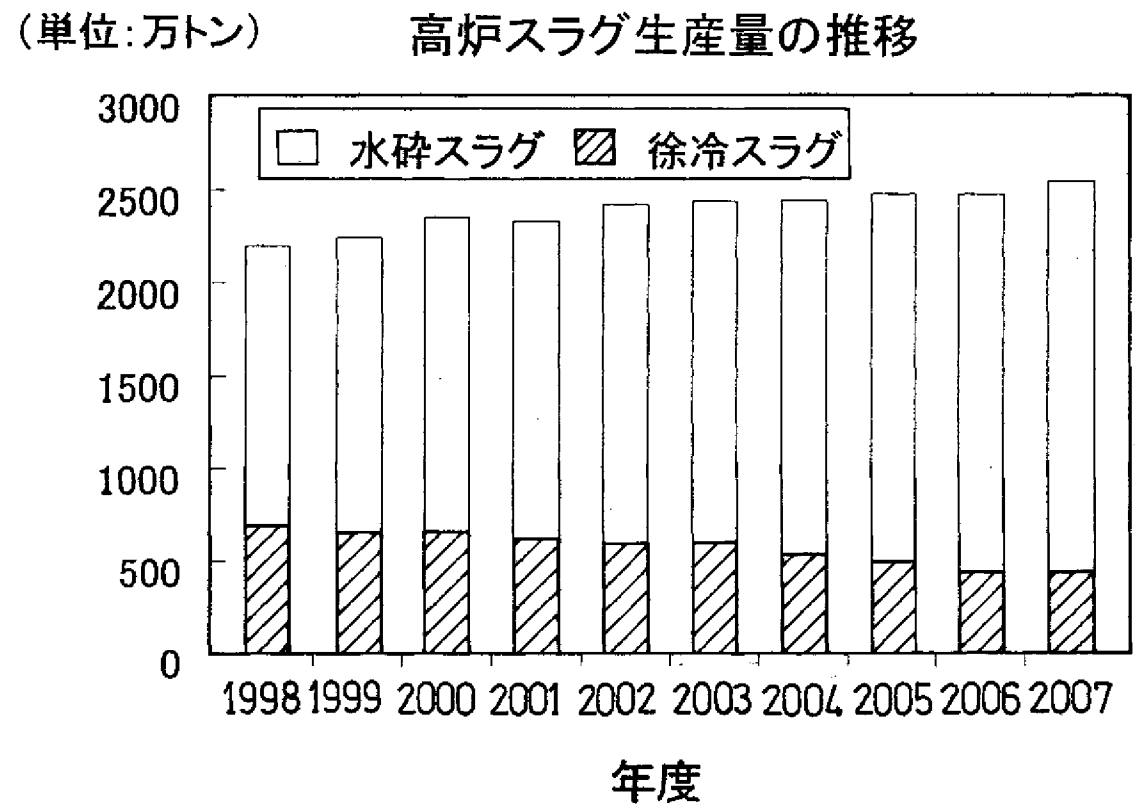
[請求項13] 請求項１１記載の陰イオン吸着剤を、リン酸イオンを含む汚水と混合し、前記リン酸イオンを前記吸着剤に吸着させる、水浄化方法。

[請求項14] 請求項１２記載の固体塩基触媒の存在下で、油脂とアルコールのエステル交換反応を行い、バイオ燃料を生成させる、燃料製造法。

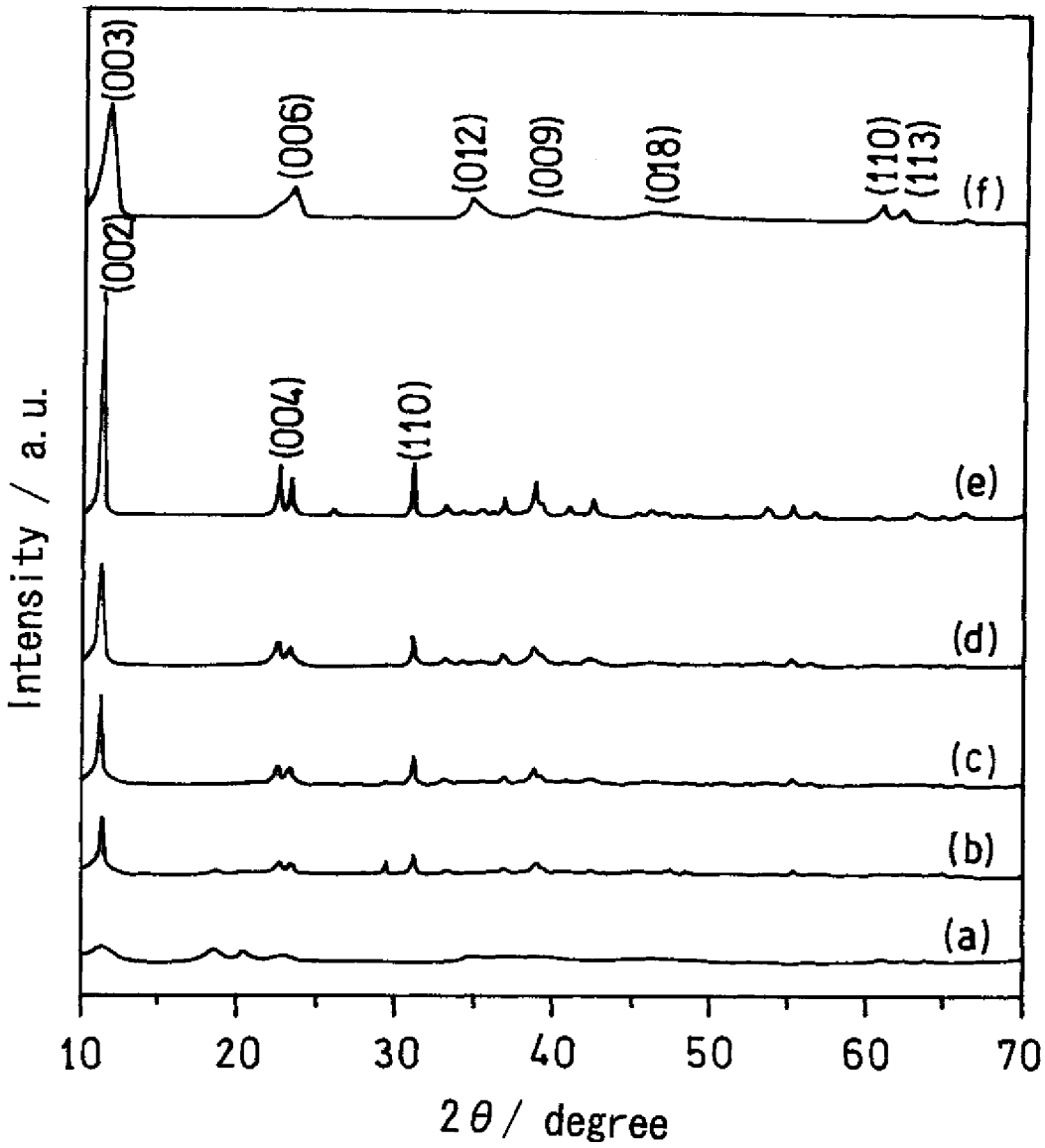
[図1]


H2O
Cl-
Ca2+ or Mg2
Al3+
OH-

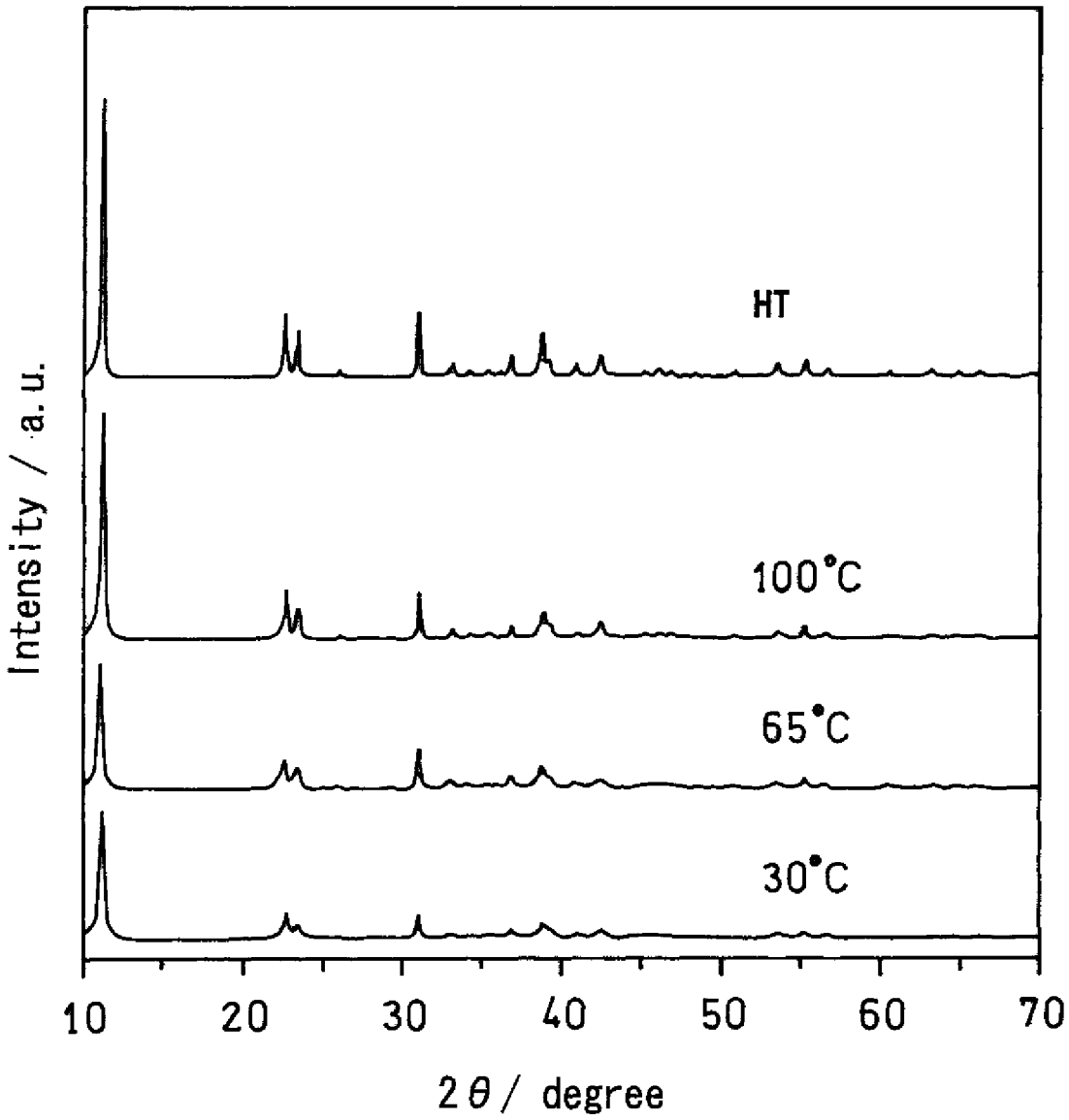
[図2]


（単位：万トン）
高炉スラグ生産量の推移
水砕スラグ
徐冷スラグ
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007
年度

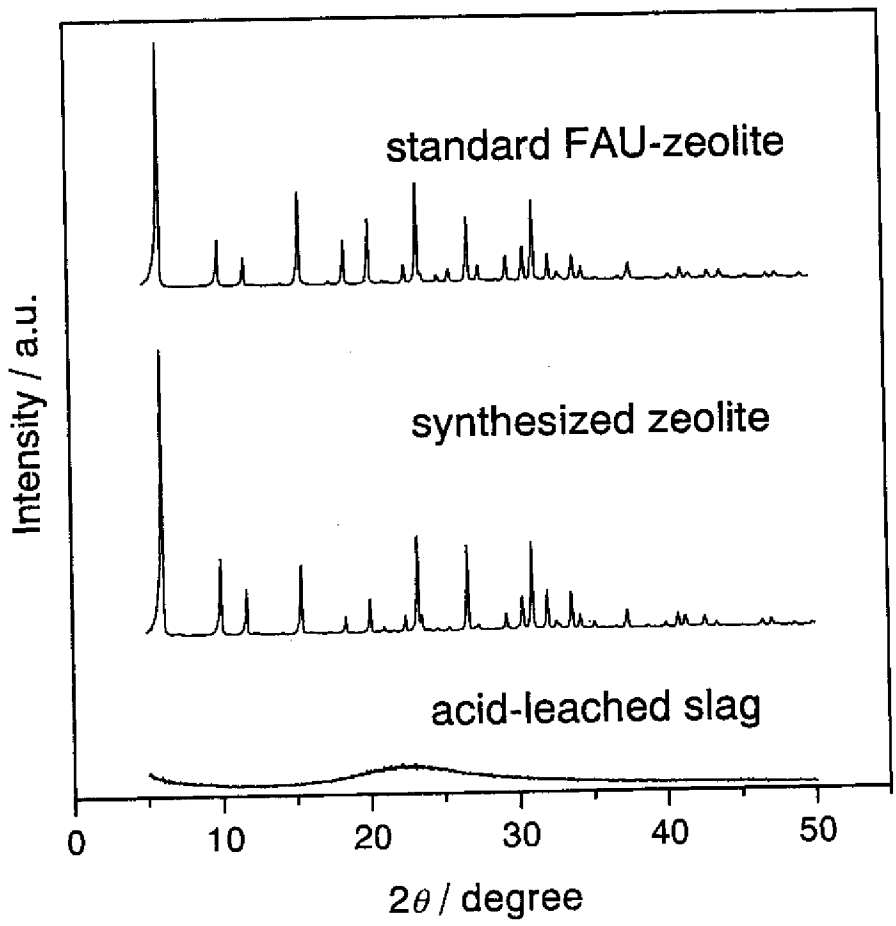
[図3]


(003)
(006)
(012)
(009)
(018)
(110)
(113)
(f)
(002)
(004)
(110)
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
Intensity / a.u.
10
20
30
40
50
60
70
2θ / degree

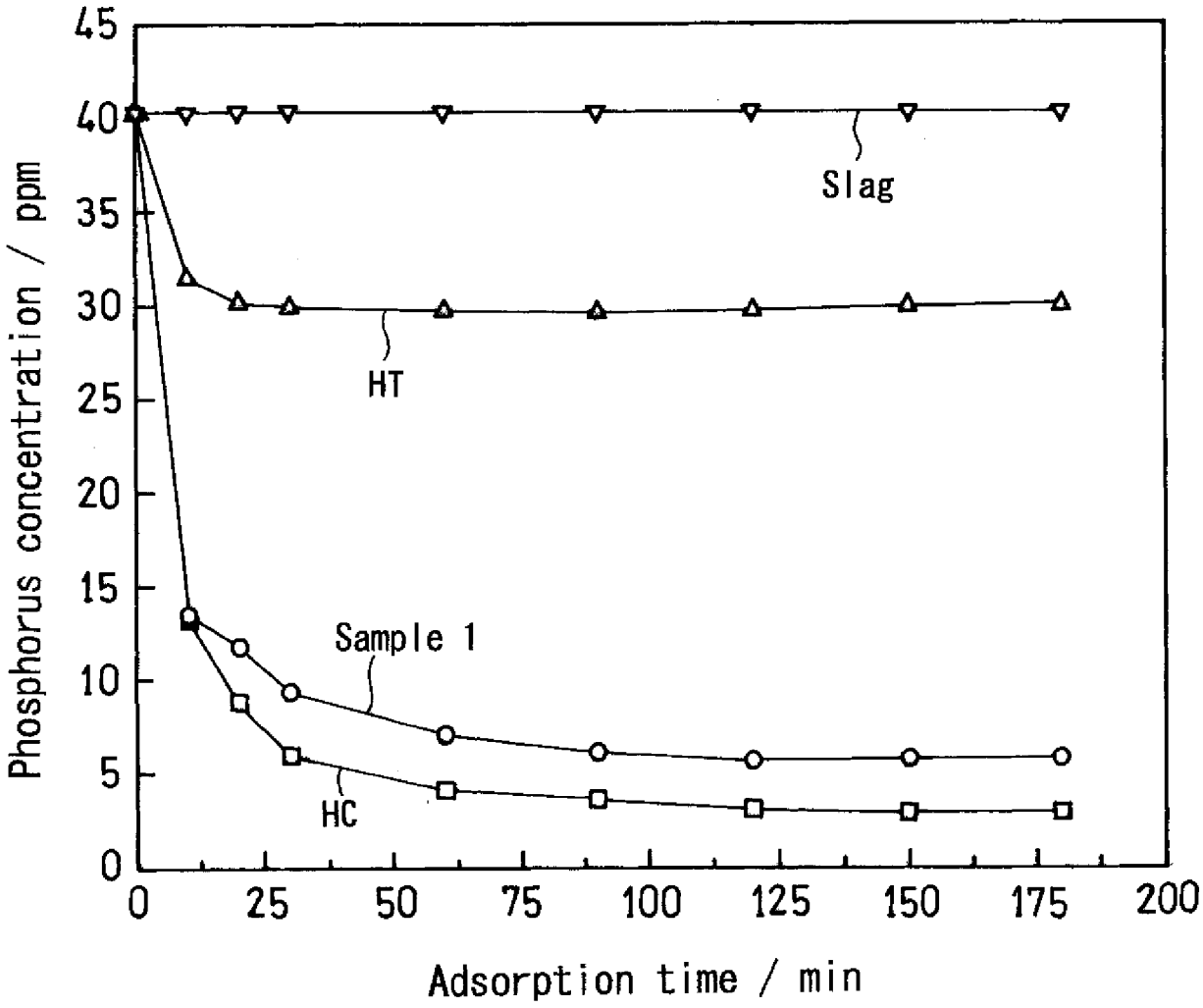
[図4]



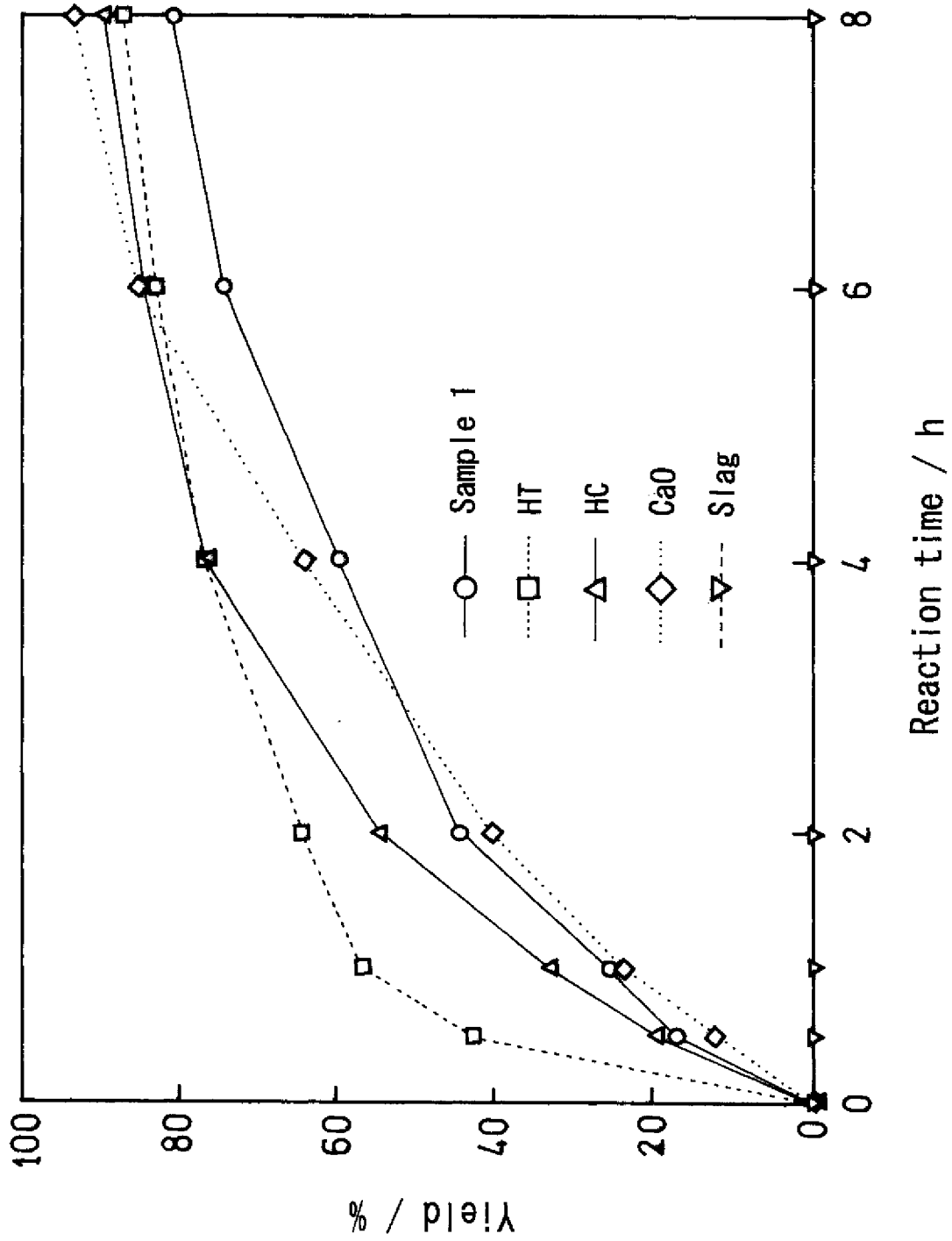
[図5]


standard FAU-zeolite
synthesized zeolite
acid-leached slag
Intensity / a.u.
0
10
20
30
40
50
2θ / degree

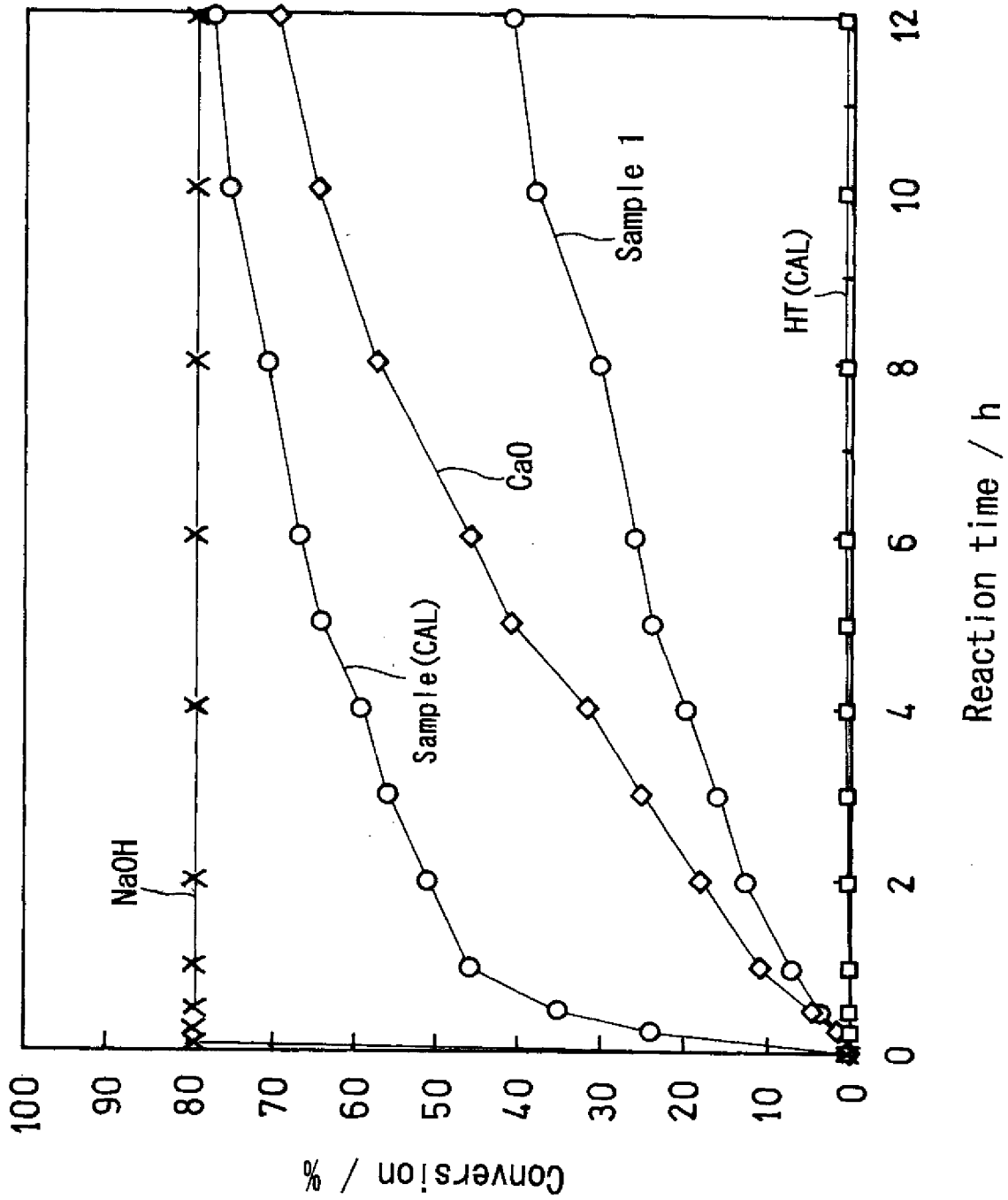
[図6]


Phosphorus concentration / ppm
Adsorption time / min
Slag
HT
Sample 1
HC
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
0
25
50
75
100
125
150
175
200

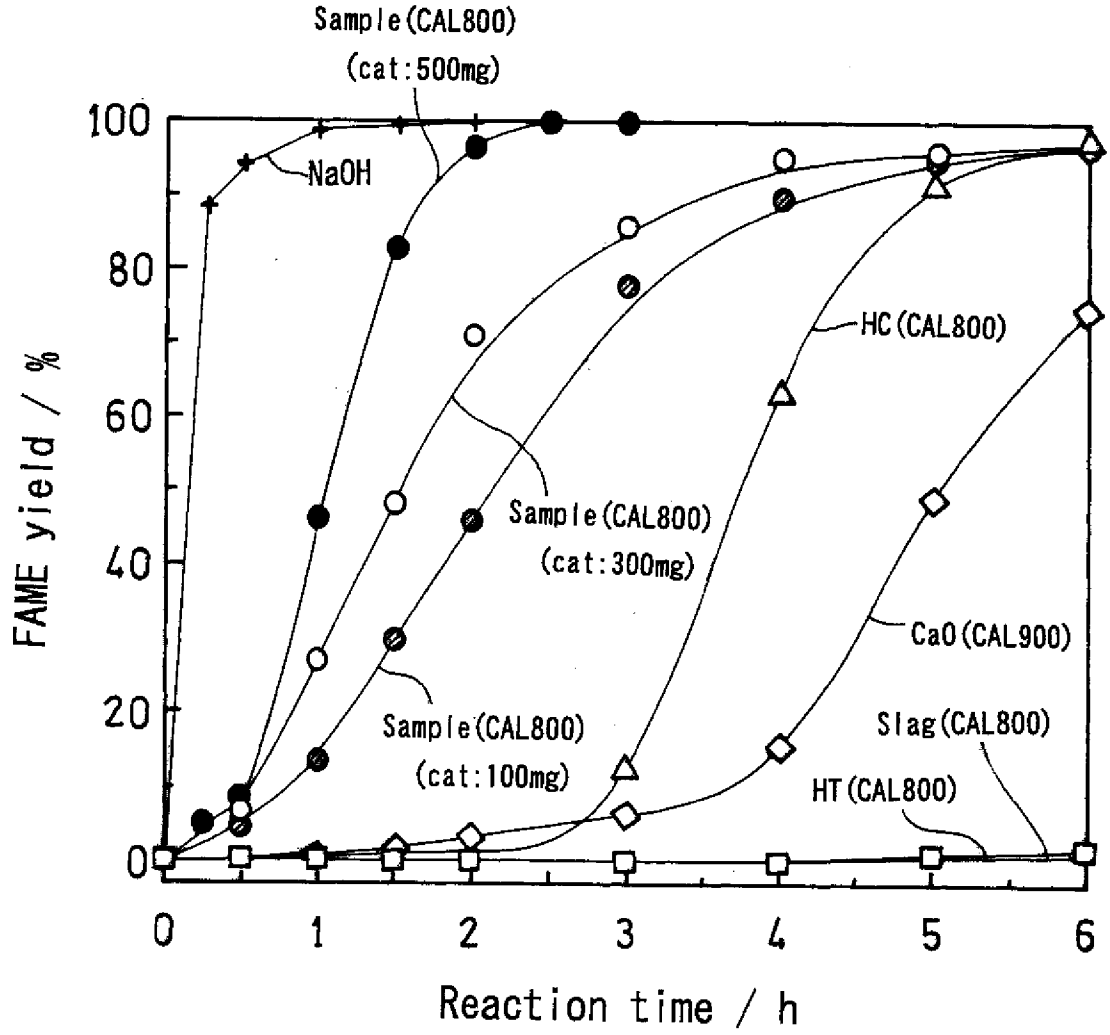
[図7]


Yield / %
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
8
Reaction time / h
Sample 1
HT
HC
CaO
Slag

[図8]


Conversion / %
Reaction time / h
NaOH
Sample (CAL)
CaO
Sample 1
HT (CAL)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
2
4
6
8
10
12

[図9]


Sample(CAL800)
(cat:500mg)
NaOH
HC(CAL800)
Sample(CAL800)
(cat:300mg)
CaO(CAL900)
Sample(CAL800)
(cat:100mg)
Slag(CAL800)
HT(CAL800)
FAME yield / %
Reaction time / h
0
20
40
60
80
100
0
1
2
3
4
5
6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/000707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01F7/00(2006.01)i, *B01J20/08*(2006.01)i, *B01J20/30*(2006.01)i, *B01J23/889*(2006.01)i, *B01J37/08*(2006.01)i, *B09B3/00*(2006.01)i, *C01B39/20*(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)
C01F7/00, B01J20/08, B01J20/30, B01J23/889, B01J37/08, B09B3/00, C01B39/20

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Lijing GAO et al., Biodiesel synthesis catalyzed by the KF/Ca-Mg-Al hydrotalcite base catalyst, Energy Fuels, 2010.01.21, Vol.24, p.646-651	6,9,11,12,14 7,8,13
X Y	JP 2009-263221 A (Toda Kogyo Corp.), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraph [0077] & WO 2009/122681 A1	6 7,8
X	Janos HALASZ et al., Degradation of pure and waste polyolefins and PVC in the presence of modified porous catalysts, Studies in Surface Science and Catalysis, 2008, Vol.174, p.1021-1026	9,10,12

☒ 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	Date of mailing of the international search report
04 March, 2011 (04.03.11)	15 March, 2011 (15.03.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/000707

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-507295 A (Akzo Nobel N.V.), 25 February 2003 (25.02.2003), paragraphs [0024], [0044] & US 6468488 B1 & EP 1204595 A	7,8,13
Y	JP 2004-167408 A (Aisin Takaoka Co., Ltd.), 17 June 2004 (17.06.2004), paragraphs [0033], [0034] (Family: none)	13
A	Akiko ITO et al., "Tekko Slag kara no In-Ion Kyuchakuzai no Gosei to sono Kyuchaku Tokusei", Shizai Sozai, 2005, pages 81 to 82	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０００７０７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01F7/00(2006.01)i, B01J20/08(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, B01J23/889(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, C01B39/20(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.　C01F7/00, B01J20/08, B01J20/30, B01J23/889, B01J37/08, B09B3/00, C01B39/20

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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）

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
X Y	Lijing GAO et al., Biodiesel synthesis catalyzed by the KF/Ca-Mg-Al hydrotalcite base catalyst, Energy Fuels, 2010.01.21, Vol.24, p.646-651	6,9,11,12,14 7,8,13
X Y	JP 2009-263221 A (戸田工業株式会社) 2009.11.12, 【0077】& WO 2009/122681 A1	6 7,8
X	Janos HALASZ et al., Degradation of pure and waste polyolefins and PVC in the presence of modified porous catalysts, Studies in Surface Science and Catalysis, 2008, Vol.174, p.1021-1026	9,10,12

☑　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 ０４．０３．２０１１	国際調査報告の発送日 １５．０３．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｇ　３５５１ 鮎沢　輝万 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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
Y	JP 2003-507295 A (アクゾ　ノーベル　ナムローゼ　フェンノートシャップ), 2003.02.25, 【0024】、【0044】 & US 6468488 B1 & EP 1204595 A	7,8,13
Y	JP 2004-167408 A (アイシン高丘株式会社) 2004.06.17, 【0033】、【0034】 (ファミリーなし)	13
A	伊藤亜希子、他3名, 鉄鋼スラグからの陰イオン吸着剤の合成とその吸着特性, 資源・素材, 2005, p.81-82	1-14