(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3633612号

(P3633612)

(45)発行日　平成17年3月30日(2005.3.30)　(24)登録日　平成17年1月7日(2005.1.7)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
B01J 23/44	B01J	23/44	Z
C01B 3/40	C01B	3/40	
C07B 61/00	C07B	61/00	300
C07C 51/36	C07C	51/36	
C07C 69/30	C07C	69/30	

請求項の数 1　(全 16 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平5-516267
(86)(22)出願日　平成5年3月18日(1993.3.18)
(65)公表番号　特表平7-505085
(43)公表日　平成7年6月8日(1995.6.8)
(86)国際出願番号　PCT/EP1993/000643
(87)国際公開番号　WO1993/018856
(87)国際公開日　平成5年9月30日(1993.9.30)
審査請求日　平成12年3月16日(2000.3.16)
(31)優先権主張番号　P4209832.7
(32)優先日　平成4年3月26日(1992.3.26)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　302039841
コグニス・ドイッチュランド・ゲゼルシヤフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コマンデイトゲゼルシヤフト
ドイツ連邦共和国，４０５８９デュッセルドルフ，ヘンケルストラーセ，６７
(74)代理人　100062144
弁理士　青山　葆
(74)代理人　100086405
弁理士　河宮　治
(74)代理人　100100158
弁理士　鮫島　睦
(74)代理人　100107180
弁理士　玄番　佐奈恵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シェル触媒、その製法および使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アルカリ金属テトラハロパラデート、塩化パラジウムおよび硝酸パラジウムからなる群から選択されるパラジウム塩を含むパラジウム塩水溶液による担体の含浸、パラジウムの析出および還元により得ることができる、乾燥触媒基準で0.3～５重量％のパラジウムをアルカリ性の活性炭担体上に含むシェル触媒であって、不飽和の脂肪、油脂、脂肪酸エステル、ならびに脂肪酸を水素により接触水素化する連続固定床水素化反応のためのシェル触媒であり、10重量％水中にて少なくとも7.8のpH値を有するアルカリ性の乾燥した粒状活性炭を酸化剤の非存在下でパラジウム塩化溶液により含浸し、少なくとも１のpH値に上層液が達した後にこれを分離することを特徴とするシェル触媒。

【発明の詳細な説明】

本発明は、乾燥触媒基準で活性炭担体上に0.3～５重量％、より特に0.5～２重量％のパラジウムを含むシェル触媒（shell catalyst）であって、パラジウム塩の水溶液により担体を含浸し、パラジウムを析出させ、還元（活性化）することにより得ることができるものに関する。

水素化による工業規模の不飽和脂肪、油および脂肪酸の硬化（hardening）は、激しく撹拌されたオートクレーブ内において20バールまでの水素圧力下、250℃までの温度にて、微粉末形態のニッケル触媒により実施されている。とりわけ、脂肪酸の水素化において問題点が生じる。一方、上述の温度にてニッケルセッケン（nickel soap）が生成し、これは、蒸留によって生成物から除去することが可能であるだけである。更に、触媒の活性お

よび寿命は、触媒からニッケルが溶け出すことにより低下する。他方、生成物からの触媒の分離は複雑であり、生成物のロスが増える。
これらの欠点は、パラジウム触媒を使用することにより回避できる。パラジウムは耐酸性である。従って、分離を必要とするセッケンが生成しない。そのような触媒の寿命は、非常に長いので固定触媒床における経済的に見合う連続水素化が可能である。従って、生成物からの触媒の複雑な分離の必要性はもはや存在しない。
更に、パラジウム触媒は、食用脂肪の水素化に特に適当である。それは、水素化生成物が残留ニッケルを全く含まないからである。
冒頭に説明した種類の触媒は、カナダ国特許発明明細書（CA－Ｂ）第1,157,844号により知られている。特許文献から引用してこの文献に詳細に説明されているように、担持された貴金属触媒の製造は、一般的に３つの工程、含浸（imgregnation）、析出（precipitation）および還元（reduction）から成る。例えば、この文献は、英国特許公告明細書（GB－Ｂ）第799,871号を引用し、そこでは、担体材料を$PdCl_2$溶液により含浸し、$NaHCO_3$により$Pd(OH)_2$として析出させている。
米国特許第2,749,359号、同3,736,266号およびドイツ国特許第28　50　510号に同様の方法が記載されている。
カナダ国特許発明明細書第1,157,844号では、パラジウム触媒の活性は、初めに、押し出した活性炭の触媒担体に水または有機液体を加え、これをパラジウム塩溶液により含浸する。このようにして、貴金属を外側シェル（殻部分）において担体にのみ適用する。１時間の含浸の後、水酸化ナトリウム溶液を加えてpH値を約4.0に調節して、水酸化物としてパラジウムを析出させる。触媒の製造は、濾過、洗浄、乾燥および還元により完結する。
本発明が解決しようとする課題は、相当大きい活性とより長い寿命を兼備する、冒頭に説明した種類の触媒を提供することである。更に、本発明は、そのような触媒の製造のためのより簡単でより経済的な方法を提供する。
本発明によれば、この課題の解決策は、アルカリ性反応（alkaline reaction）を示す、より特に10重量％水中にて少なくとも約８のpH値、より詳細には少なくとも7.8のpH値でアルカリ性反応を示す活性炭をパラジウム塩溶液により含浸し、少なくとも１、より特に少なくとも３、好ましくは少なくとも４のpH値に達した後に上層液を分離除去することを特徴とする。
驚くべきことに、カーボンの塩基性度（basicity）が、析出に十分である最小限のレベルまで含浸させた後、貴金属塩溶液のpH値を増やすのに十分である場合、非常に長い寿命を有する特に活性な触媒が得られることが見いだされた。この場合、溶液に含まれる全部のパラジウムは、担体の周囲領域で析出する。上層液にはパラジウムが存在せず、従って、析出工程を完結するためにアルカリ、例えば水酸化ナトリウムを加える必要がない。シェル型含浸が達成され、物理的な表面分析により示されるように、約0.2mmの周囲領域においてほとんどゼロまで貴金属の濃度が低下する。
例えばアルカリ金属テトラハロパラデート（tetrahalopalladate）をパラジウム塩として使用できるが、塩化パラジウム、硝酸パラジウム及び他のパラジウム塩も適当である。
本発明の触媒を用いて水素化を実施した場合に得られるヨウ素価は、同等の水素化条件にてカナダ国特許発明明細書第1,157,844号に記載された触媒を使用した場合に得られるヨウ素価より明らかに小さい。従って、この文献の実施例10では、触媒体積および時間当たりの液体処理量（LHSV）がわずか0.2リットル/h（2.5リットルの触媒および0.625リットル/hのパーム核油の処理量）および25バールの圧力でわずか1.7のヨウ素価に達する。対照的に、約１リットル/hのLHSVの場合、本発明の触媒によりヨウ素価0.6以下までパーム核油を水素化できる。
カナダ国特許発明明細書第1,157,844号に記載されている触媒では、留出（distilled、または蒸留）獣脂脂肪酸での試験において、0.2リットル/hの非常に小さい液体処理量の場合に、１以下のヨウ素価に達するだけあり、負荷をわずか0.6リットル/hに増やすと、ヨウ素価は2.5～3.3に増えるが、本発明の触媒では、１リットル/hの負荷の場合に0.5以下の値のヨウ素価に、また、２～３リットル/hの負荷の場合に十分１以下のヨウ素価となる

（実施例５）。
カナダ国特許発明明細書第1,157,844号では、比パラジウム消費量（specific palladium consumption）は0.00089％である。2429kgの脂肪酸を１リットルの触媒により水素化した後（活性はまだそれほど低下していない）の実施例５の対応する数値は、0.00041％であり、従って、比較数値より50％小さい。
塩溶液の容積が活性炭の全孔（pore）体積に実質的に等しい場合、特に簡単かつ経済的に本発明の触媒を製造できる。活性炭担体の含浸は溶液を噴霧することにより行なうことができる。
本発明によれば、含浸の前に触媒に液体を予め加えておく必要がない。従って、活性炭は、乾燥形態で塩溶液と接触するのが好ましい。これにも拘わらず、貴金属の良好なシェル含浸は、実施例２に記載するように、このような方法で達成される。
本発明のもう１つの態様では、溶液を加える間、活性炭を撹拌する。
更に、低ハライド触媒を得るには、パラジウムハライド塩による含浸の後、得られる生成物を濾別して水により洗浄する。
本発明は、また、この触媒の製造方法ならびに脂肪、油、脂肪酸エステル、他の脂肪酸誘導体、特に、遊離脂肪酸を水素により接触水素化することによって硬化する方法に関する。水素化は、好ましくは80～250℃の温度にて0.5～50バールの絶対圧力下で実施するのが好ましい。水素化は、工業用途の脂肪酸の水素化において一般的に必要であるように、反応後のヨウ素価ができる限り小さくなるように適宜実施してよく、これは、メチルエステル（実施例８、18）またはニュートラル油（neutral oil、実施例15）の水素化に望ましい場合がある。これらの反応は、20バールの水素圧力下で一般的に実施される。しかしながら、所定の条件下で高いヨウ素価を有する出発物質をあるヨウ素価まで選択的に水素化することも可能であり、所定の性質を達成できる。この場合、通常の条件とは異なるパラメーター（温度、圧力）を確立する必要がある。このいわゆる部分硬化については、ナタネ油脂肪酸の硬化の場合、実施例12において、また、ヒマワリ油およびナタネ油の硬化の場合実施例16において、記載している。
特に脂肪酸の硬化を目的とする本発明のもう１つの態様では、留出脂肪酸（distilled fatty acid）を使用する。それは、硬化の間、これらの色が大きく改善されるので、上市できる製品に必要な色が、吸着による通常の後処理を必要とすることなく達成できるからである。
本発明を、以下の実施例および試験結果を添付図面と関連させて説明する。
第１図は、本発明の触媒の層厚さ方向のパラジウムの分布を示す。
第２図は、グラフにより長期間の試験の結果を示しており、残留ヨウ素価、液体負荷（LHSV）、温度および酸価（AV）を総処理量に対してプロットしている。
第３図は、脂肪酸の連続水素化のためのパイロットプラントのフローチャートである。
実　施　例
実施例1:触媒の調製
2mlの（濃）HClおよび2.21gのNaClを、160mlの水中3.342gの$PdCl_2$の懸濁液に加え、撹拌し、透明な溶液を生成した。このように生成した溶液を、振盪しながら、室温にて500mlのフラスコに入れた100gの活性炭（セカーボン（Cecarbon）GAC30、1.4mmより大きい篩分フラクション）に加えた。活性炭は、1140m^2/gのBET表面積、水銀圧入法による0.32ml/gの孔体積、8.3のpH値（10％水中）および燃焼残渣13.4％を有した。溶液は、自然に変化し、上層溶液のpH値は１以下から約３に上昇した。混合物を１時間放置すると、pH値は４～５に上昇した。次に、上層液を濾別し、２リットルの水にて実質的にクロライドが無くなるまで洗浄した。この触媒を最初に減圧乾燥して、次に、120℃にて一晩乾燥した。収量:96.2g（乾燥基準）。
実施例2:触媒の調製
プラウシェアミキサー（plowshare mixer、すき刃状撹拌機）内の1000gの実施例１と同様の活性炭粒状物（セカーボンGAC30）に1680gのNa_2PdCl_4溶液（Pd含量20g）を室温にてミキサーを運転しながら加えた。しばらく放置した後、粒状物をミキサーからの少量の水に

より濯ぎ、次に、ガラスビーカー内で１時間放置して反応させた。触媒を10リットルの水で２回洗浄して実質的にクロライドを除去し、その後、最初減圧にて、その後120℃にて乾燥した。収量:1051.5g。

貴金属の分布：

エネルギー分散型Ｘ線微量分析により実施例２の触媒粒子内のパラジウムの分布を測定した。結果を第１図に示す。粒子の表面におけるパラジウムの濃度を１とし、触媒粒子の内部の濃度をこの値に対して相対的に測定した。パラジウムの濃度は、表面からわずか200μｍの距離で10％に減少していたことが明らかに判る。

実施例3:触媒の調製

全容積が約20リットルのパドルミキサー内において5000gの活性炭粒状物（セカーボンGAC30:篩分フラクション1.2～3.0mm）に、3595gのPd溶液（Na_2PdCl_4,Pd100g）および1400gの蒸留水を室温にてミキサーを運転しながら加えた。次に、ミキサーを止め、内容物を取り出し、２リットルの蒸留水にて濯いだ。次に、１リットルの水を加え、カーボンを水に浸した。１時間後、全体をヌッチェフィルターにより減圧にて濾過した。pH値が4.5の濾液6.5リットルを得た。引き続いて生成物（触媒）を10リットルの水にて５回洗浄し、濾液が少量の塩素イオン（chloride ion）を含むだけにした。触媒を120℃にて乾燥した。同様にして更に２バッチの製造を実施し、全体の容積が約30リットルで全重量が15kgの触媒を得た。

活性化：

使用前の活性化のために、実施例にて製造した全部の触媒を還元した。この目的のため、1Nm^3/hの窒素気流下、触媒を200℃で４時間加熱した。次に、50Nl/hの水素を窒素に、200℃にて20時間加えた。次に、純水素の雰囲気内でこの温度を２時間維持した後、触媒を水素化に使用した。

実施例4:実施例１の触媒の使用

実施例１に基づいて製造した触媒を実験室規模の水素化反応器において試験した。150mlの触媒容積（触媒充填量66.6g）のシャフト反応器に液体および気体相を並流で供給した。全ての試験は、20バールの水素圧力にて実施した。蒸留獣脂脂肪酸および粗獣脂脂肪酸を硬化の原料として使用した。処理量、LHSVおよび温度Ｔを広い範囲内で変更した。個々の結果を第１表に示す。触媒は、低い温度であっても非常に活性であり（150℃、LHSV＝１、ヨウ素価（IV）＝0.46）、また、高温にて非常に大きい負荷に耐えることができる（200℃、LHSV＝3.2、IV＝0.75）ことが明らかに判る。いずれの条件においても、触媒は非常に選択的であり、即ち、望ましくない副反応が起こらず、これは酸価（AV）の減少に反映されている。

第１表：水素化の結果

	T／℃ (℃)	LHSV (l/h)	ヨウ素価 (IV)	酸価 (AV)	転化率 (%)
留出獣脂脂肪酸	200	1.07	0.11	202.3	99.8
ヨウ素価54.2	200	1.00	0.13	203.3	99.8
	200	2.00	0.22	204.0	99.6
	200	2.13	0.25	203.6	99.5
	201	3.20	0.75	203.6	98.6
	171	3.13	1.33	204.4	97.5
	170	2.00	0.59	203.5	98.9
	171	2.00	0.75	204.4	98.6
	170	1.00	0.28	204.7	99.5
	170	0.93	0.29	204.7	99.5
	151	1.00	0.46	204.2	99.2
	150	2.07	3.18	204.3	94.1
粗獣脂脂肪酸	171	1.07	5.34	185.9	90.4
ヨウ素価55.4	170	1.00	5.21	186.1	90.6
	200	1.00	2.26	186.9	95.3
	200	0.93	2.05	189.3	96.3
	220	0.93	0.90	190.3	98.4

実施例5:実施例２の触媒の使用

実施例２の触媒を長期試験に付した。この目的のため、種々の脂肪酸、主として留出獣脂脂肪酸を用いてパイロットプラントにて水素化条件（水素圧力20バール）下で500g（１リットル）の触媒を116日間試験した。処理量および温度を広範囲に変更した。このような長時間の4858kg－生成物/kg－触媒に相当する原料の使用後であっても、触媒の活性は著しく低下しない（LHSV＝１、190℃の温度の場合、IVは0.5以下）ことが判った。全試験期間をカバーする結果を第２図のグラフに示す。ヨウ素価およびLHSVならびに温度および酸価（AV）を同じスケールで読み取ることができる。グラフの左のヨウ素価の上昇は、粗脂肪酸の使用によるものである。

実施例6:実施例３の触媒の使用

実施例３にて製造した触媒13.2kgを用いて半工業規模で水素化試験を実施した。プラントは、過剰に使用する水素を生成物から分離して再循環するリサイクルガスプラントであった（第３図）。

脂肪酸１をレシーバー２およびヒーター３を経由してリサイクルガスと共に反応器４に一緒にポンプで送る。高圧分離器５において分離した水素化生成物をレシーバー６に集める。リサイクルガスコンプレッサー７から過剰の水素および新しい水素８をヒーター３に戻す。

試験パラメーターを第２表に示す。

第２表：試験パラメーター

反応器タイプ：	単一チューブ
直径：	６３ｍｍ
触媒床の長さ：	８０００ｍｍ
触媒床の容量：	２５リットル
Ｌ／Ｄ：	１２７：１
圧力：	２０バール
リサイクルガス体積：	１．４－１．８Ｎｍ^3／ｌ－触媒・ｈ
処理量：	１ｍ^3／ｍ^3－触媒・ｈ
液体負荷：	８ｍ^3／ｍ^2・ｈ
ガス負荷（190℃）：	９５０－１２２０ｍ^3／ｍ^2・ｈ

種々の脂肪酸量で、特に生成物の色について、試験した。個々の生成物について得られた結果の平均値を第３表および第４表に示す。特に第４表から、生成物の色は水素化工程により明らかに改善されることが判る。

第３表：

物質	水素化前ヨウ素価	水素化後ヨウ素価（ＩＶ）	水素化後酸価（ＡＶ）	水素化後ケン化価（ＳＶ）	水素化後ケン化不可能物（ＵＶ）	水素化前ケン化不可能物（ＵＶ）
１　獣脂脂肪酸	５８．１	０．６	２０５．２	２０５．３	０．６％	－
２　獣脂脂肪酸	５８．０	０．４	２０５．１	２０５．２	０．４％	０．５％
３　獣脂脂肪酸	６１．３	０．２	２０４．８	２０５．１	０．３％	０．４％
４　獣脂脂肪酸	５８．７	０．３	２０５．１	２０５．４		
５　分離ステアリン（獣脂脂肪酸から）	１３．２	０．２	２０８．４	２０８．５	０．５％	０．４％
６　分離ステアリン（獣脂脂肪酸から）	２２．２	０．４	２０８．７	２０９．１	０．５％	－
７　分離ステアリン（獣脂脂肪酸から）	２１．８	０．３	２０９．１	２０９．２	０．５％	－
８　分離ステアリン（獣脂脂肪酸から）	２１．３	０．２	２０８．５	２０８．９		
９　分離ステアリン（獣脂脂肪酸から）	２０．２	０．２	２０８．５			
１０　獣脂脂肪酸	５９．８	０．２	２０３．８			
１１　分離ステアリン（オレイン酸含有）	１８．５	０．１	２０９．１			

JP 3633612 B2 2005.3.30

第４表：色の特性（ロビボンド５　１／４”）

物質	水素化前（黄値／赤値）	水素化後（黄値／赤値）
２　獣脂脂肪酸	１３．０／２．０	１．６／０．６
３　獣脂脂肪酸	３．５／０．８	０．５／０．３
４　獣脂脂肪酸	２．４／０．６	０．１／０．１
５　分離ステアリン（獣脂脂肪酸から）	２．０／０．５	０．６／０．４
６　分離ステアリン（獣脂脂肪酸から）	７．７／１．４	２．８／１．０
７　分離ステアリン（獣脂脂肪酸から）	２．９／０．６	１．６／０．７
８　分離ステアリン（獣脂脂肪酸から）	７．７／１．５	１．８／０．８
９　分離ステアリン（獣脂脂肪酸から）	５．７／１．３	１．９／０．９
１０　獣脂脂肪酸	２．４／０．５	０．７／０．３
１１　分離ステアリン（オレイン酸含有）	１．７／０．４	０．８／０．５

実施例7:触媒の調製

室温にて716.2gの押出活性炭（カーボテック（Carbotech）A35/2、2mmの押出物、BET表面積890m^2/g、Hg孔体積0.74ml/g、pH値8.7（10％水中））を514.7gのPd塩溶液（Na_2PdCl_4としてPd14.32g）および200gのH_2Oと混合した。次に、水を更に1000g加えた。１時間後、フィルターヌッツェにより混合物を減圧にて濾別し、17リットルの水により洗浄してクロライドを実質的に除去した。触媒を120℃にて一晩乾燥した。収量:717.5g。

実施例8:実施例７の触媒の使用

種々の原料を使用して、水素化反応器において18日間、355g（１リットルに相当）の実施例７の触媒の活性試験を実施した。通常の（上述したような）活性化の後、171リットルの獣脂メチルエステル（Me－Ti;IV＝50.2;AV＝0.80;SV＝199.5）および218リットルの獣脂脂肪酸（Ti－FA;IV＝58.5;AV＝206.3）を触媒と共に加えた。以下の水素化結果を得た：

原料	全処理量（l）	温度加熱回路（℃）	ＬＨＳＶ (l/h)	ヨウ素価
Ｍｅ－Ｔｉ	３８	１７０	１	０.０７
	８６	１７０	１	０.０６
	１１０	１８０	２	０.１１
	１２３	１８０	２	０.１１
Ｔｉ－ＦＡ	１９７	１９０	１	０.２６
	２５６	１９０	１	０.２１
	３５７	２００	１	０.２０
	３８９	２００	１	０.２２

実施例9:触媒の調製

粒子寸法1.2～3.4mmおよび見掛け密度0.51kg/l（pH値7.8;BET表面積1190m^2/gおよびHg孔体積0.15ml/g）のセカーボン（CECARBON）GAC616G活性炭粒状物1000gを混合槽に加えた。718.9gのNa_2PdCl_4の溶液（20.0gのパラジウムに相当）を281gのH_2Oと混合し、上述のようにカーボン担体に加えた。次に、混合物を667gの水で希釈し、同じ液比とした。１時間後、通常の方法で触媒を濾過して洗浄し、クロライドを実質的に除去した。

最初の濾液のpH値は3.5であった。洗浄工程の後、洗浄水は5.5のpH値を有した。水分を含む粒状物を120℃にて乾燥した。

実施例10:実施例９の触媒の使用

520g（1000mlに対応）の実施例９において調製した触媒を、全量が660リットルの種々の原料（食用牛脂:IV＝46.6;AV＝2.70;SV＝195;骨脂脂肪酸:IV＝60.6;AV＝205.7;獣脂脂肪酸:IV＝58.5;SV＝206.3;獣脂メチルエステル:IV＝48.9;AV＝0.40;SV＝195）を用いて1.2リットルの水素化反応器で36日間試験した。

以下の水素化結果を得た：

原料	全処理量（l）	温度（℃）	LHSV (l/h)	ヨウ素価（IV）
牛脂	17	160	1	4.0
	33	200	1	1.1
	65	220	1	0.57
	106	220	0.5	0.13
	154	200	0.5	0.26
	173	200	0.5	0.42
骨脂脂肪酸	189	200	1	0.07
	222	200	1	0.10
獣脂脂肪酸	278	200	1	0.31
獣脂メチルエステル	394	200	1	0.10
獣脂脂肪酸	512	200	1	0.29
獣脂メチルエステル	532	200	1	0.07
	660	190	1	0.12

実施例11:触媒の調製（１％Pd/C）

粒子寸法1.3～3mmおよび見掛け密度0.49kg/l（pH値8.3（10％水中）;BET表面積1140m^2/gおよびHg孔体積0.32ml/g）のセカーボン（CECARBON）GAC30活性炭粒状物1500gを混合槽に加えた。その後、961gのH_2O中539.2gのNa_2PdCl_4（15.0gのパラジウムに相当）の溶液、即ち、1500gの溶液を撹拌しながら迅速に加えた。次に、更に1000gのH_2Oを加え、上澄み液相を得た。１時間放置した後、含浸担持触媒を塩溶液から濾別した。次に、触媒を30リットルの水で洗浄し、クロライドを実質的に除去し、120℃にて乾燥し、水素化試験に使用した。

実施例12:実施例11の触媒の使用

1000mlに相当する495gの実施例11の触媒を、全量が1500リットルの以下の種々の原料を用いて51日間水素化反応器にて試験した：

分離ステアリン　IV＝ 18.4　AV＝209.0
獣脂脂肪酸　　IV＝ 57.4　AV＝205.7
骨脂脂肪酸　　IV＝ 60.6　AV＝205.7
ナタネ油脂肪酸　IV＝115.8　AV＝200.9

ナタネ油脂肪酸を種々の温度および圧力にて水素化し、特定のヨウ素価を得た。他の原料

を20バールの一定水素圧力の下で通常の方法で水素化した。
以下の水素化結果を得た：

原料	全処理量（l）	温度、T（℃）	圧力、P（バール）	LHSV（1/h）	ヨウ素価（IV）
分離ステアリン	7	160	20.7	1	0.03
	49	160	20.8	2	0.67
獣脂脂肪酸	78	160	19.8	1	0.36
	123	180	20.0	1	0.46
	194	200	21.2	1	0.36
	276	200	19.9	1	0.17
骨脂脂肪酸	434	210	20.1	2	0.19
	706	210	20.1	2	0.17
	892	210	20.4	2	0.20
ナタネ油脂肪酸	938	80	20.4	2	83.6
	967	80	10.4	1	82.8
	991	90	5.6	1	81.1
	1087	90	5.5	1	82.0
	1111	100	4.8	1	67.5
	1135	105	5.3	1	57.9
	1159	110	5.3	1	49.6
	1183	110	5.2	1	49.5
骨脂脂肪酸	1253	210	20.4	2	0.50
	1377	210	20.0	1	0.18
	1409	210	20.3	1	0.09
獣脂脂肪酸	1500	210	19.8	1	0.73

実施例13:触媒の調製（0.5%Pd/C）
粒子寸法1.3～3mm（見掛け密度0.49kg/l、pH値8.3;BET表面積1140m^2/gおよびHg孔体積0.32ml/g）の1500gのGAC30活性炭粒状物を混合槽に加えた。
その後、1230gの水と269.6gのNa_2PdCl_4としてのPd塩溶液（7.5gのパラジウムに相当）を

混合し、その後、カーボン粒状物と混合し1000gのH_2Oにより洗浄した。次に、触媒粒状物を実施例11と同様に洗浄し、クロライドを実質的に除去し、引き続いて120℃にて乾燥した。

実施例14:実施例13の触媒の使用

（1000mlに相当する）525gの実施例13の触媒を、全量が369リットルの種々の原料を用いて17日間水素化反応器にて試験した。以下の原料を使用した：

獣脂脂肪酸　IV＝58.5　AV＝206.3

骨脂脂肪酸　IV＝60.6　AV＝205.7

以下の水素化結果を得た：

原料	全処理量 (l)	温度 (℃)	LHSV (1/h)	IV
獣脂脂肪酸	24	190	1	0.87
	48	210	1	0.41
	87	210	1	0.88
	169	220	1	0.59
	240	220	1	0.61
骨脂脂肪酸	353	220	1	0.19
	369	220	1	0.13

実施例15:触媒の調製

粒子寸法1.2～3.4mmおよび見掛け密度0.51kg/l（pH値7.8;BET表面積1190m^2/gおよびHg孔体積0.15ml/g）の1500gのGAC30活性炭粒状物を混合槽に加えた。

その後、421.6gのH_2Oと1078.4gのNa_2PdCl_4としてのPd塩溶液（30.0gのパラジウムに相当）を混合し、カーボン粒状物に加えた。その後、更に1000gのH_2Oを加え、放置した後、上述の方法で得られた生成物を処理した。

最初の濾液は、2.8のpH値を有し、最終の洗浄水は4.2のpH値を有した。

実施例16:水素化試験

（1000mlに相当する）527gの実施例15の触媒を、全量が1172リットルの種々の以下の原料を用いて55日間水素化反応器にて試験した：

パーム核油、精製（ref.）（PK）	IV＝ 17.4	AV＝244
ヒマワリ油、（SF油）、新	IV＝ 80.7	AV＝189
ナタネ油、精製（ref.）	IV＝112.6	AV＝192
分離ステアリンSt20	IV＝ 20	AV＝208.6
獣脂脂肪酸（TiFA）	IV＝ 50	AV＝206.3

最初に３種類のトリグリセリドを使用した。これらの中で、ヒマワリ油およびナタネ油だけを選択的に水素化した。即ち、ヨウ素価はある平均値まで減少した。全部の試験を20バールの水素圧力下で実施した。以下の結果を得た：

原料	全処理量（l）	温度（℃）	ＬＨＳＶ（l/h）	ヨウ素価（ＩＶ）
ＰＫ油	５４	１８０	１	０.２８
	１１８	１９０	１	０.３８
	１６６	１９０	１	０.５７
ＳＦ油、新	１８２	１９０	１	７.３
	２００	２００	０.５	２.１
	２１６	１５０	１.０	２７.３
	２３２	１５０	１.０	３５.６
	３０４	１３５	１.０	５６.１
ナタネ油、精製	３３７	１３５	１.０	８３.４
	３７８	１５０	１.０	７４.４
	４０２	１６５	１.０	６５.８
	４２５	１９０	１.０	４８.８
	５１９	２３０	０.５	６.５
Ｓｔ２０	５４９	２００	１.０	０.１
	８００	２００	１.０	０.１
ＴｉＦＡ	８４５	２００	１.０	０.１
	１０８４	２００	１.０	０.１

実施例17:触媒の調製（２％Pd/C）

716.2gの活性炭（カーボテック（Carbotech）A35/2、1mmの押出物、見掛け密度0.36kg/l、BET表面積892m^2/g、Hg孔体積0.74ml/g）を混合槽に加え、514.7gのNa_2PdCl_4溶液（14.3gのPdに相当）および200gのH_2Oと撹拌しながら混合した。

次に、水を更に1000g加え、１時間放置した後、混合物を上述のように濾過した。最初の濾液は1.6のpH値を有し、最後の洗浄水は3.05のpH値を有した。実質的にクロライドを含まない湿った触媒を120℃にて乾燥し、水素化反応器において活性試験をした。

実施例18:実施例17の触媒の使用

全量が389リットルの以下の種々の原料を使用して、１リットルの水素化反応器において18日間、355g（１リットルに相当）の実施例17の触媒の活性試験を実施した。即ち、

獣脂脂肪酸メチルエステル　IV＝50.2　AV＝199.5
獣脂脂肪酸　IV＝50　AV＝206.3
以下の結果を得た：

原料	全処理量（l）	温度（℃）	ＬＨＳＶ（l/h）	ヨウ素価（ＩＶ）
獣脂脂肪酸メチルエステル	３８	１７０	１	０.０７
	８６	１７０	１	０.０６
	１７１	１７０	２	０.４８
獣脂脂肪酸	１９７	１９０	１	０.２６
	２５６	１９０	１	０.２１
	３２８	２００	１	０.２１
	３８９	２００	１	０.２２

引用番号のリスト

1	脂肪酸
2	レシーバー
3	ヒーター
4	反応器
5	高圧分離器
6	レシーバー
7	リサイクルガスコンプレッサー
8	新しい水素

【図１】

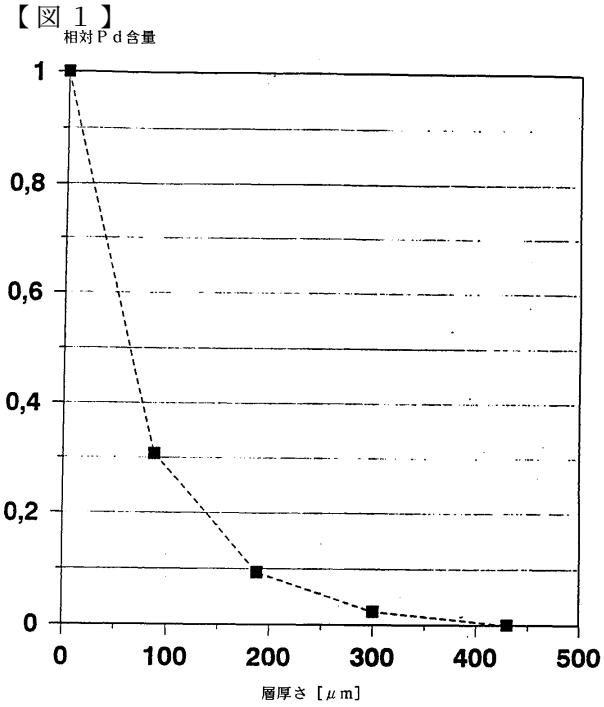


Fig. 1

【図２】

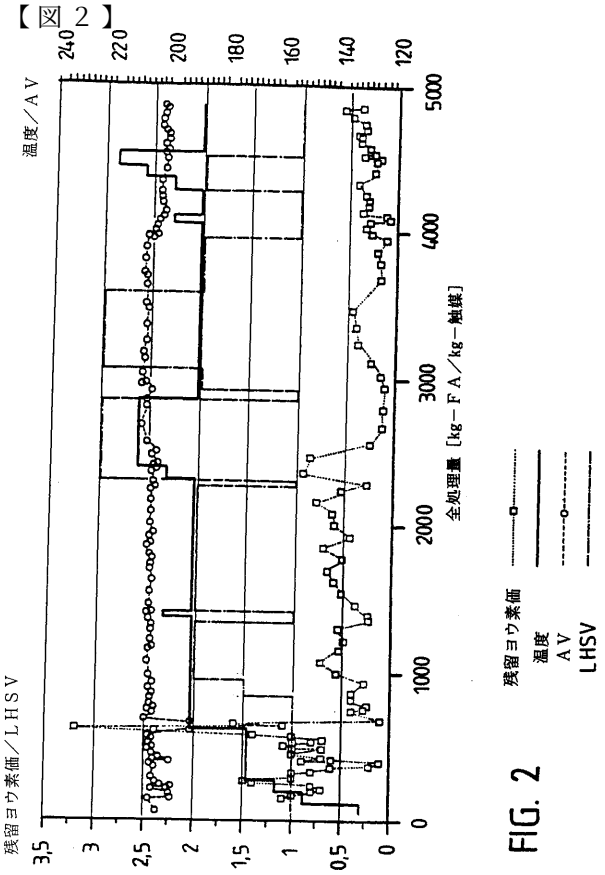
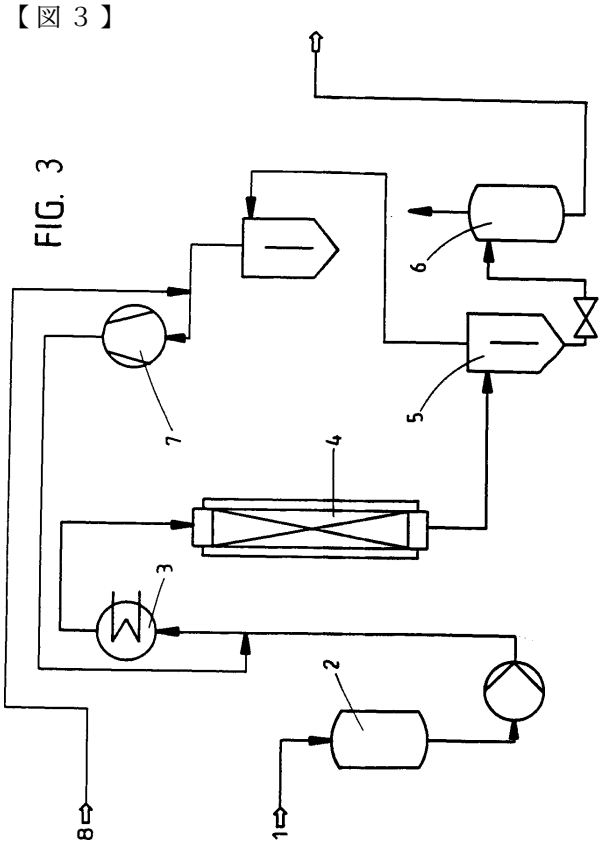


FIG. 2

【図３】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] F I
C１１C 3/12 C１１C 3/12

(72)発明者 シック、クラウスーペーター
ドイツ連邦共和国 デー―５６５７ ハーン、オーリックザー・シュトラアセ ９３アー番
(72)発明者 カルドゥック、フランツーヨーゼフ
ドイツ連邦共和国 デー―５６５７ ハーン、ラントシュトラアセ １８番
(72)発明者 ゲーベル、ゲルト
ドイツ連邦共和国 デー―５０００ ケルン ４０、ファルケンヴェーク ６番
(72)発明者 ロルベルク、ハンスーゲオルク
ドイツ連邦共和国 デー―４０００ デュッセルドルフ、マルコニシュトラアセ １１番

審査官 瀬良 聡機

(56)参考文献 特開昭６４－０１８４４４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０１８４４５（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０３１３８５６０（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B01J 21/00 - 38/74