



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0088766
(43) 공개일자 2024년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07C 17/358 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01) B01J 23/04 (2006.01) B01J 35/63 (2024.01) C07C 21/18 (2006.01)	(71) 출원인 가부시끼가이샤 레조낙 일본국 도쿄도 미나토구 히가시신바시 1쵸메 9방 1고
(52) CPC특허분류 C07C 17/358 (2013.01) B01J 21/04 (2013.01)	(72) 발명자 오츠키 카즈아키 일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9고 쇼와 덴코 가부시끼가이샤 나이
(21) 출원번호 10-2024-7010634	코바야시 히로시 일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9고 쇼와 덴코 가부시끼가이샤 나이
(22) 출원일자(국제) 2022년09월01일 심사청구일자 없음	타니모토 요스케 일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9고 쇼와 덴코 가부시끼가이샤 나이
(85) 번역문제출일자 2024년03월29일	(74) 대리인 하영옥
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/032976	
(87) 국제공개번호 WO 2023/058370 국제공개일자 2023년04월13일	
(30) 우선권주장 JP-P-2021-164799 2021년10월06일 일본(JP)	

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법

(57) 요약

나트륨 함유량이 많은 알루미늄을 함유하는 촉매를 사용했다고 해도, (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 고 수율로 얻을 수 있는 제조 방법을 제공한다. (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법은 알루미늄을 함유하는 촉매에 (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 접촉시켜서, (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐으로 이성화하는 이성화 공정을 구비한다. 알루미늄은 복수의 세공을 갖는 다공질체이며, 중심 세공 지름이 5nm 이상 40nm 이하이다. 다공질체가 갖는 모든 세공 중, 중심 세공 지름의 -50% 이상 +50% 이하의 범위 내의 세공 지름을 갖는 세공의 합계의 용적의 비율이, 전 세공 용적에 대해서 70% 이상이다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/04 (2013.01)

B01J 35/635 (2024.01)

C07C 21/18 (2013.01)

C07B 2200/09 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

알루미늄을 함유하는 촉매에 (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 접촉시켜서, 상기 (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐으로 이성화하는 이성화 공정을 구비하고,

상기 알루미늄은 복수의 세공을 갖는 다공질체이며, 중심 세공 지름이 5nm 이상 40nm 이하이고,

상기 다공질체가 갖는 모든 상기 세공 중, 상기 중심 세공 지름의 -50% 이상 +50% 이하의 범위 내의 세공 지름을 갖는 세공의 합계의 용적의 비율이, 전 세공 용적에 대해서 70% 이상인 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 다공질체의 전 세공 용적이 0.5mL/g 이상 1.6mL/g 이하인 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 알루미늄은 불화수소 가스를 접촉시켜서 처리한 불화수소 처리물인 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이성화 공정에 있어서는, 온도 20℃ 이상 400℃ 이하, 압력 3MPa 이하의 조건 하에서, 상기 촉매에 상기 (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 접촉시키는 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매가 금속 산화물을 추가로 함유하는 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매가 3000질량ppm 이하의 나트륨을 추가로 함유하는 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐은 에어 컨디셔너, 냉각기, 히트 펌프 등의 냉매나, 랭킨 사이클의 작동 유체나, 거품 팽창제로서 유용하다.

[0003] 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐에는, 다른 특성을 갖는 2종의 기하 이성체((E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐(비점: 7.5℃) 및 (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐(비점: 33.5℃))이 존재한다. 또한, 본 명세서에 있어서는, (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 「E체」, (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 「Z체」

라고 기재하는 일도 있다.

[0004] 상기된 각종 용도에 있어서는, 비점 등의 특성으로부터 E체 쪽이 유용할 경우가 있지만, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 합성하면, 2종의 기하 이성체의 혼합물이 얻어진다. 그 때문에, E체를 고수율로 제조하는 기술이 요구되고 있으며, 예를 들면 특허문헌 1에는, 알루미늄을 함유하는 촉매에 Z체를 접촉시켜서, Z체를 E체로 이성화하는 기술이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제공개 제2015/059500호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 특허문헌 1에 개시된 기술에서는, 촉매의 나트륨 함유량이 낮을 경우(350질량ppm)는, 고수율로 E체가 얻어지지만, 촉매의 나트륨 함유량이 높을 경우(2170질량ppm)는, 고수율로 E체를 얻는 것이 곤란했다.

[0007] 나트륨은 알루미늄의 촉매 활성을 저해하는 작용이나, 불균화 반응을 촉진해서 Z체를 E체로 이성화하는 반응을 저해하는 작용을 가지므로, 촉매의 나트륨 함유량은 낮은 편이 바람직하다. 그러나, 알루미늄은 일반적으로 바이어법으로 제조되기 때문에, 0.2~0.7질량%의 나트륨을 함유하고 있을 경우가 많다. 또한, 알루미늄으로부터의 나트륨의 제거는 용이하지 않고, 번잡한 조작이 필요해진다.

[0008] 본 발명은 알루미늄을 함유하는 촉매에 (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 접촉시켜 이성화해서, (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 얻을 때, 나트륨 함유량이 많은 알루미늄을 함유하는 촉매를 사용했다고 해도, (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 고수율로 얻을 수 있는 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 일양태는 이하의 [1]~[6]대로이다.

[0010] [1] 알루미늄을 함유하는 촉매에 (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 접촉시켜서, 상기 (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐으로 이성화하는 이성화 공정을 구비하고,

[0011] 상기 알루미늄은 복수의 세공을 갖는 다공질체이며, 중심 세공 지름이 5nm 이상 40nm 이하이고,

[0012] 상기 다공질체가 갖는 모든 상기 세공 중, 상기 중심 세공 지름의 -50% 이상 +50% 이하의 범위 내의 세공 지름을 갖는 세공의 합계의 용적의 비율이, 전 세공 용적에 대해서 70% 이상인 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법.

[0013] [2] 상기 다공질체의 전 세공 용적이 0.5mL/g 이상 1.6mL/g 이하인 [1]에 기재된 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법.

[0014] [3] 상기 알루미늄은 불화수소 가스를 접촉시켜서 처리한 불화수소 처리물인 [1] 또는 [2]에 기재된 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법.

[0015] [4] 상기 이성화 공정에 있어서는, 온도 20℃ 이상 400℃ 이하, 압력 3MPa 이하의 조건 하에서, 상기 촉매에 상기 (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 접촉시키는 [1]~[3] 중 어느 한 항에 기재된 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법.

[0016] [5] 상기 촉매가 금속 산화물을 추가로 함유하는 [1]~[4] 중 어느 한 항에 기재된 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법.

[0017] [6] 상기 촉매가 3000질량ppm 이하의 나트륨을 추가로 함유하는 [1]~[5] 중 어느 한 항에 기재된 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 의하면, 알루미늄을 함유하는 촉매에 (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 접촉시켜 이성화해서, (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 얻을 때, 나트륨 함유량이 많은 알루미늄을 함유하는 촉매를 사용했다고 해도, (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 고수율로 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명의 실시형태에 대해서 이하에 설명한다. 또한, 본 실시형태는 본 발명의 일례를 나타낸 것으로서, 본 발명은 본 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 실시형태에는 각종의 변경 또는 개량을 추가하는 것이 가능하며, 그와 같은 변경 또는 개량을 추가한 형태도 본 발명에 포함될 수 있다.

[0020] 본 실시형태에 의한 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법은 알루미늄(Al_2O_3)을 함유하는 촉매에 (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 접촉시켜서, (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐으로 이성화하는 이성화 공정을 구비한다.

[0021] 이 알루미늄은 복수의 세공을 갖는 다공질체이며, 중심 세공 지름이 5nm 이상 40nm 이하이다. 또한, 이 다공질체가 갖는 모든 세공 중, 중심 세공 지름의 -50% 이상 +50% 이하의 범위 내의 세공 지름을 갖는 세공의 합계의 용적의 비율(이하, 「중심 세공 지름 $\pm$ 50%의 세공의 비율」이라고 기재하는 일도 있다)이, 전 세공 용적에 대해서 70% 이상이다.

[0022] 이러한 제조 방법이면, 나트륨(Na) 함유량이 많은 알루미늄을 함유하는 촉매를 사용했다고 해도, (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 고수율로 얻을 수 있다.

[0023] 촉매에는, Z체만을 접촉시켜도 좋고, Z체와 E체의 혼합물을 접촉시켜도 좋다. 혹은, Z체와 다른 물질의 혼합물을 촉매에 접촉시켜도 좋다. 다른 물질로서는, 예를 들면, 질소 가스(N_2), 아르곤(Ar) 등의 불활성 가스를 예로 들 수 있다.

[0024] 한편, 이성화 공정에 있어서의 Z체의 이성화는 액상 및 기상 중 어느 쪽에 있어서도 실시할 수 있다. 또한, 이성화 공정에 있어서의 Z체의 이성화는 배치식 프로세스, 연속식 프로세스 등, 주지의 화학 공업적 방법을 사용해서 실시할 수 있다. 또한, 이성화 공정 후에, 얻어진 생성물로부터 E체를 분리해서 회수하는 회수 공정을 실시해도 좋다.

[0025] 이하에, 본 실시형태에 의한 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법에 대해서, 더욱 상세하게 설명한다.

[0026] [알루미늄]

[0027] 본 발명에 있어서의 촉매 중의 알루미늄은 다른 소재를 담지하는 담체여도 좋고, 다른 소재로 이루어지는 담체에 담지된 것이어도 좋고, 혹은, 담지의 형태를 취하지 않는 단독의 입자여도 좋다. 알루미늄이 그것들 중 어느 형태여도, 촉매로서의 활성을 갖는다.

[0028] 알루미늄의 세공 지름, 중심 세공 지름, 세공 용적(V), 및 전 세공 용적은 수은 포로시미터를 사용하고, 세공을 원통 모델이라고 가정해서 측정한 값이다. 수은을 압입할 때의 압력을 변화시켜서, 3.5nm 이상 177 μ m 이하의 범위의 세공 지름을 갖는 세공에 대해서 측정한다. 또한, 본 발명에 있어서의 「세공 지름」, 「중심 세공 지름」은 각각 「세공 직경」, 「중심 세공 직경」을 의미한다. 「전 세공 용적」은 3.5nm 이상 177 μ m 이하의 범위의 세공 지름을 갖는 세공의 각 용적을 합계한 용적이다.

[0029] 또한, 본 발명에 있어서의 「중심 세공 지름」은 세공 용적(V)을 세공 지름(D)의 대수(log D)로 미분한 값($dV/d(\log D)$)을 세공 지름(D)에 대해서 플롯한 곡선에 있어서, 상기 미분한 값($dV/d(\log D)$)에 극대가 존재할 경우는 그것의 최대의 극댓값에 있어서의 세공 지름이며, 극대가 존재하지 않을 경우는 그것의 절댓값의 최댓값에 있어서의 세공 지름이다.

[0030] 나트륨 함유량이 많은 알루미늄을 함유하는 촉매를 사용해도 E체를 고수율로 얻기 위해서는, 다공질체인 알루미늄의 중심 세공 지름은 5nm 이상 40nm 이하일 필요가 있고, 6nm 이상 35nm 이하가 바람직하다. 또한, 다공질체인 알루미늄의 중심 세공 지름 $\pm$ 50%의 세공의 비율은, 전 세공 용적에 대해서 70% 이상일 필요가 있다.

[0031] 이러한 알루미늄 중에서도, 중심 세공 지름이 25nm 이상 35nm 이하이며, 또한, 중심 세공 지름 $\pm$ 50%의 세공의

비율이 전 세공 용적에 대해서 70% 이상인 알루미늄과, 중심 세공 지름이 6nm 이상 10nm 이하이며, 또한, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공의 비율이 전 세공 용적에 대해서 70% 이상인 알루미늄이 보다 바람직하다. 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공의 비율은, 전 세공 용적에 대해서 90% 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0032] 또한, 나트륨 함유량이 많은 알루미늄을 함유하는 촉매를 사용해도 E체를 고수율로 얻기 위해서는, 다공질체인 알루미늄의 전 세공 용적은 0.5mL/g 이상 1.6mL/g 이하인 것이 바람직하고, 0.55mL/g 이상 1.4mL/g 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0033] 중심 세공 지름이 5nm 이상 40nm 이하이며, 또한, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공의 비율이 전 세공 용적에 대해서 70% 이상인 알루미늄은 시판품으로부터 입수할 수 있다. 예를 들면, 니키 유니바사루 가부시키가이샤제의 알루미늄 NST-3 및 NST-7이, 중심 세공 지름 및 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공의 비율의 조건을 만족하는 알루미늄에 해당한다.

[0034] 알루미늄을 함유하는 촉매는 본 발명의 기술 분야에 있어서 공지인 임의의 적절한 형상으로 사용할 수 있다. 예를 들면, 고정 바닥 또는 유동 바닥에서 촉매를 사용할 경우이면, 반응기에의 충전 시나 발출 시에 있어서의 촉매의 취급이 용이해지도록, 고정 바닥 또는 유동 바닥에서의 사용에 적합한 크기의 펠렛상 또는 과립상의 촉매를 사용해도 좋다.

[0035] [알루미늄의 제조 방법]

[0036] 알루미늄의 제조 방법은 중심 세공 지름 및 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공의 비율의 조건을 만족하는 알루미늄이 얻어지면, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 공업적인 제조 방법인 졸-겔/오일 드롭법에 의해 상기 조건을 만족하는 알루미늄을 제조할 수 있다. 이하에, 졸-겔/오일 드롭법에 의한 알루미늄의 제조 방법의 일례를 설명한다.

[0037] 유기 용매로 희석한 알루미늄알콕시드 용액에, 유기 용매로 희석한 물을 첨가하여 가수 분해해서, 알루미늄 전구체 졸을 조제한다. 그 후, 알루미늄 전구체 졸을 실온 $\sim 60^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1 $\sim$ 14일간의 일정 기간 정치해서 겔화시켜, 알루미늄 전구체 겔로 한다. 그리고, 알루미늄 전구체 겔을 알루미늄알콕시드 용액의 용매의 비점 이하의 온도로 유지하고, 알루미늄 전구체 겔 중의 용매의 감소량을 온도 조건이나 유지 시간으로 제어함으로써, 중심 세공 지름이 5nm 이상 40nm 이하이며, 또한, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공의 비율이 전 세공 용적에 대해서 70% 이상인 알루미늄의 겔이 얻어진다.

[0038] 일례로서, 알루미늄 전구체 졸의 정치 시간에 의해, 소망의 세공 지름 분포를 갖는 알루미늄을 갖는 겔을 조정할 수 있다. 예를 들면, 알루미늄알콕시드로서 알루미늄n-부톡시드($(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Al}$)를 사용했을 경우에는, 실온에서 7일간 이상 정치함으로써, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공의 비율이 전 세공 용적에 대해서 70% 이상인 알루미늄의 겔이 얻어진다. 또한, 정치 시간을 증가시킴으로써, 보다 좁은 세공 지름 분포를 갖는 알루미늄의 겔을 조정할 수 있다.

[0039] 다른 예로서, 알루미늄 전구체 졸을 정치할 때의 온도에 의해, 소망의 중심 세공 지름을 갖는 알루미늄을 갖는 겔을 조정할 수 있다. 예를 들면, 알루미늄알콕시드로서 알루미늄n-부톡시드를 사용했을 경우에는, 실온에서 1일간 이상 정치함으로써, 중심 세공 지름이 5nm 이상 10nm 이하인 알루미늄의 겔이 얻어진다. 또한, 60°C 에서 1일간 이상 정치함으로써, 중심 세공 지름이 10nm 이상 30nm 이하인 알루미늄의 겔이 얻어진다. 또한, 정치할 때의 온도를 높임으로써, 보다 큰 중심 세공 지름을 갖는 알루미늄의 겔을 조정할 수 있다.

[0040] 상기 알루미늄의 겔을 건조해서 얻어지는 건조 겔을 소성함으로써, 중심 세공 지름이 5nm 이상 40nm 이하이며, 또한, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공의 비율이 전 세공 용적에 대해서 70% 이상인 알루미늄을 얻을 수 있다. 예를 들면, 건조 겔을 대기 중에서 400°C 이상의 온도에서 소성함으로써, 중심 세공 지름이 5nm 이상 40nm 이하이며, 또한, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공의 비율이 전 세공 용적에 대해서 70% 이상인 알루미늄을 얻을 수 있다.

[0041] 이렇게, 졸-겔/오일 드롭법이면, 구형 졸의 화학적 성상의 조정을 행하거나, 졸-겔의 화학적 조작을 변화시키거나 함으로써, 생성하는 알루미늄의 부피 밀도, 비표면적, 전 세공 용적, 세공 지름, 세공 분포 등을 임의로 조정할 수 있다. 따라서, 중심 세공 지름과, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공의 비율의 조건도 임의로 조정할 수 있다.

[0042] 또한, 중심 세공 지름의 조건 및 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공의 비율의 조건을 만족하는 알루미늄은, 이하와 같은 방법에 의해서도 제조할 수 있다. 즉, 트리알킬알루미늄을 분해해서 수산화알루미늄일수화물($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)으로 하고, 이어서 이 수산화알루미늄일수화물을 소성해서 γ -알루미늄으로 함으로써, 상기 조건을 만족하는 알루미늄

나를 제조할 수 있다.

- [0043] 트리알킬알루미늄을 출발 원료로 하는 상기 방법으로 제조된 알루미늄을 프레스 또는 압출해서 펠렛으로 하면, 천연으로 산출되는 알루미늄보다 순도가 높고, 또한, 세공 지름이 일치한 양호한 세공 지름 분포를 갖는 것이 얻어진다. 트리알킬알루미늄을 출발 원료로 하는 상기 방법으로 제조된 알루미늄은, 촉매 담체에 사용되는 활성 알루미늄으로서 상업적으로 입수 가능하다.
- [0044] [촉매에 대한 추가 성분]
- [0045] 알루미늄을 함유하는 촉매는 추가 성분을 함유하고 있어도 좋다. 추가 성분의 예로서는 금속 산화물을 예로 들 수 있고, 알루미늄을 함유하는 촉매가 추가 성분을 함유할 경우는, 금속 산화물을 추가 성분으로서 함유하는 것이, 촉매 활성 향상의 관점에서 바람직하다. 단, 금속 산화물을 함유하고 있으면, 금속(이하, 「추가 금속」이라고 기재한다) 및 상기 금속의 화합물(이하, 「추가 금속의 화합물」이라고 기재한다) 중 적어도 1종을 추가 성분으로서 추가로 함유하고 있어도 좋다. 금속 산화물의 금속의 종류와, 추가 금속 및 추가 금속의 화합물의 금속의 종류는 동종이어도 좋고 별종이어도 좋다.
- [0046] 촉매 중에 추가 성분으로서 함유되어 있는 금속의 양은 임의로 변화시키는 것이 가능하다. 단, 촉매 활성 및 알루미늄의 담지량의 한계를 고려하면, 추가 성분으로서 함유되어 있는 금속의 양은 촉매 전체의 5질량% 이상 30 질량% 이하의 범위 내로 하는 것이 적합하다.
- [0047] 이 추가 성분은 알루미늄에 담지된 형태로, 촉매에 함유되어 있어도 좋다. 금속 산화물을 담지한 알루미늄을 함유하는 촉매는, 예를 들면, 시판의 나트륨 함유 알루미늄에 금속 산화물을 함침시킴으로써 제조할 수 있다. 또한, 금속 산화물과 함께 추가 금속 및 추가 금속의 화합물 중 적어도 1종을 담지한 알루미늄을 함유하는 촉매는 시판의 나트륨 함유 알루미늄에, 금속 산화물과 추가 금속 및 추가 금속의 화합물 중 적어도 1종을 함침시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0048] 나트륨 함유 알루미늄에의 금속 산화물, 추가 금속, 추가 금속의 화합물의 함침은 촉매 제조의 기술 분야에 있어서 공지인 임의의 적절한 수단에 의해 달성할 수 있다. 예를 들면, 금속 산화물, 추가 금속, 또는 추가 금속의 화합물을 알루미늄에 함침한 후에, 가열, 소성 등의 열화학적 처리를 실시함으로써 달성할 수 있다.
- [0049] 추가 성분인 금속 산화물, 추가 금속, 및 추가 금속의 화합물의 금속의 종류는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예로서는, 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 망간(Mn), 크롬(Cr), 구리(Cu), 및 은(Ag)을 예로 들 수 있다. 이것들의 금속의 금속원으로서, 각 금속의 무기염, 유기염 등을 예로 들 수 있다.
- [0050] 예를 들면, 금속종이 크롬일 경우의 금속원으로서, 염화크롬, 질산 크롬, 수산화크롬, 황산 크롬, 탄산 크롬, 염기성 탄산 크롬, 개미산 크롬, 옥살산 크롬, 아세트산 크롬, 산화크롬, 삼이산화크롬, 이산화크롬, 수가삼이산화크롬, 불화 제 1 크롬, 불화 제 2 크롬, 수가불화 제 1 크롬, 산화불화크롬, 유화크롬 등을 예로 들 수 있다. 소망한다면, 금속 크롬을 금속원으로서 사용할 수도 있다. 이것들 중에서도, 수용성인 염화크롬, 질산 크롬, 황산 크롬 등이 특히 적합하다.
- [0051] 금속종이 코발트, 철, 망간, 니켈, 구리, 은 등일 경우에 대해서도, 크롬의 경우와 마찬가지로 금속염을 금속원으로서 사용할 수 있다. 또한, 금속종이 코발트, 철, 망간, 니켈, 구리, 은 등일 경우에 대해서도, 크롬의 경우와 마찬가지로, 수용성인 염화물, 질산염, 황산염 등이 특히 적합하다.
- [0052] 알루미늄에 금속 산화물을 함침시키는 방법의 일례로서는, 금속염 수용액에 알루미늄을 침지해서 알루미늄에 금속염 수용액을 흡수시킨 후에, 건조하고, 추가로 소성하는 방법을 예로 들 수 있다. 이 방법에 있어서는, 소성 후에, 불화수소 가스(HF)를 접촉시키는 불화수소 처리를 추가로 실시해서, 알루미늄을 불화수소 처리물로 해도 좋다. 혹은, 소성 후에, 수소 가스(H₂)를 접촉시켜서 금속염을 금속으로 환원하는 환원 처리를 추가로 실시하고, 그 후에 추가로 불화수소 처리를 실시해도 좋다.
- [0053] 즉, 금속 또는 그 화합물을 담체인 알루미늄에 담지시킨 후에, 이것에 기상으로 불화수소 가스와 접촉시켜서, 불화수소 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 불화수소 처리에 의해, 알루미늄에 담지되어 있는 금속의 적어도 일부가 불화수소와 반응해서, 금속 불화물이 생성될 경우도 있다. 또한, 담체인 알루미늄에 금속 불화물이 담지되어 있을 경우에는, 불화수소 처리는 불필요할 경우도 있다.
- [0054] 상술한 바와 같이, 알루미늄에 금속 산화물을 함침시키는 방법에 있어서는, 금속염 수용액에 알루미늄을 침지한 후에 건조 및 소성을 행하지만, 이 건조는 50℃ 이상 120℃ 이하의 온도에서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 소

성은 산소 가스(O_2) 또는 산소 가스와 불활성 가스의 혼합 가스의 유통 하에서 $200^\circ C$ 이상 $500^\circ C$ 이하의 온도에서 행하는 것이 바람직하다. 불활성 가스의 예로서는 질소 가스나 아르곤을 예로 들 수 있고, 혼합 가스의 예로서는 공기를 예로 들 수 있다. 공기의 유통 하에서 소성을 행할 경우에는, 공기의 공간 속도 SV($0^\circ C$, 1기압 ($0.1MPa$) 환산)는 100/h 이상 1000/h 이하인 것이 바람직하다.

[0055] 소성 온도가 $200^\circ C$ 이상이면, 충분한 촉매 활성을 갖는 촉매를 얻을 수 있다. 또한, 소성 온도가 $500^\circ C$ 이하이면, 촉매 유효 표면적이 충분한 양이 되기 때문에, 충분한 촉매 활성을 갖는 촉매를 얻을 수 있다.

[0056] 또한, 금속염을 담지시킨 알루미늄을 건조 후, 공기 유통 하에서 소성할 경우는, $150^\circ C$ 이상의 소성 온도에서 급격한 발열을 수반할 경우가 있기 때문에, 온도 제어를 행해서, 알루미늄의 온도를 $500^\circ C$ 이하로 유지하도록 소성을 행하는 것이 바람직하다.

[0057] 상기된 바와 같이 조제한 촉매는 불화수소 가스에 접촉시키는 처리를 실시해서, 금속 산화물 및 알루미늄을 부분 불소화해도 좋다. 이 불화수소 처리에 의해, 촉매 활성을 향상시킬 수 있다.

[0058] 불화수소 처리에 사용하는 처리 가스 중의 불화수소의 농도는, 10체적% 이상 100체적% 이하인 것이 바람직하다. 불화수소의 농도를 100체적% 미만으로 할 경우에는, 불화수소에 불활성 가스를 혼합해서 처리 가스를 조제한다.

[0059] 불화수소 처리에 있어서의 처리 가스의 공급량은, 공간 속도 SV($0^\circ C$, 1기압 환산)로 50/h 이상 600/h 이하인 것이 바람직하다. 또한, 불화수소 처리에 있어서의 처리 온도는, $200^\circ C$ 이상 $450^\circ C$ 이하인 것이 바람직하다. 불화수소 처리는 발열을 수반하므로, 온도 제어를 충분히 행해서, 알루미늄의 온도를 $450^\circ C$ 이하로 유지하도록 불화수소 처리를 행하는 것이 바람직하다. 또한, 금속 산화물을 함유하지 않는 촉매라도, 촉매 활성을 향상시키기 위해서, 상술된 불화수소 처리를 실시해도 좋다.

[0060] 알루미늄에 담지된 금속 산화물을 촉매가 함유할 경우는, 촉매 전체에 있어서의 알루미늄의 양은 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0061] 또한, 알루미늄에 담지된 금속 산화물을 촉매가 함유할 경우는, 촉매 전체에 있어서의 금속 산화물의 양은 50질량% 미만인 것이 바람직하고, 40질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 20질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0062] [촉매의 나트륨 함유량]

[0063] 본 실시형태에 의한 촉매는 임의의 양의 나트륨을 함유하고 있어도 좋고, 촉매의 나트륨 함유량은, 예를 들면 800질량ppm 이상이어도 좋다. 촉매의 나트륨 함유량은 임의의 적절하며 공지인 방법에 의해 측정할 수 있다. 특히 유용한 방법으로서, 원자 흡광 분석법(AAS)이나, 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석법(ICP-OES) 등의 발광 분광 분석법(OES)을 예로 들 수 있다. 후술하는 실시예 및 비교예에 있어서는, 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석법에 의해 촉매의 나트륨 함유량을 측정했다.

[0064] 촉매의 나트륨 함유량은 알루미늄을 나트륨염 수용액에 함침, 건조, 소성함으로써 조정할 수도 있다. 나트륨염의 예로서는, 불화나트륨(NaF), 질산 나트륨($NaNO_3$), 염화나트륨($NaCl$)을 예로 들 수 있다.

[0065] 또한, 알루미늄의 제조 시에 나트륨이 생길 경우가 있기 때문에, 원래 알루미늄에 나트륨이 함유되어 있을 경우가 있다. 알루미늄에 담지된 금속 산화물을 촉매가 함유할 경우는, 상술한 바와 같이, 촉매의 나트륨 함유량은 800질량ppm 이상이어도 좋으므로, 알루미늄이 원래 갖고 있는 나트륨의 함유량도 800질량ppm 이상이어도 좋다. 따라서, 나트륨 함유량이 높은 알루미늄, 예를 들면 나트륨 함유량이 800질량ppm 이상 3000질량ppm 이하의 알루미늄이라도, 본 실시형태에 의한 촉매의 제조에 사용하는 것이 가능하다. 즉, 본 발명에 있어서의, 알루미늄을 함유하는 촉매의 나트륨 함유량이 800질량ppm 이상 3000질량ppm 이하여도, 고수율로 E체를 얻을 수 있어, 본 실시형태에 의한 촉매의 제조에 사용하는 것이 가능하다.

[0066] 또한, 본 실시형태에 의한 촉매에 사용되는 알루미늄 및 금속 산화물 중 적어도 한쪽은, 결정질이어도 좋고 비결정질이어도 좋다. 예를 들면, 촉매를 X선 회절법에 의해 분석했을 경우에, 촉매가 결정성의 특징을 나타내어도 좋고 나타내지 않아도 좋다.

[0067] 또한, 본 실시형태에 의한 촉매는 Z체의 이성화에 사용함으로써 경시적으로 촉매 활성이 저하할 경우가 있다. 그러한 경우에는, 공기 중에서 $200^\circ C$ 이상 $600^\circ C$ 이하의 온도에서 열처리함으로써, 촉매를 재활성화할 수 있다. 열처리를 행할 때의 분위기에는, 상술된 공기 외에, 질소 가스 등의 불활성 가스나 불화수소 가스를 사용할 수

있다. 또한, 촉매의 불화수소 처리 시의 분위기에, 질소 가스 등의 불활성 가스나 공기를 사용해서, 촉매의 재활성화를 행해도 좋다.

[0068] [이성화 공정]

[0069] 본 실시형태에 의한 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 제조 방법은 알루미늄을 함유하는 촉매에 Z체를 접촉시켜서, Z체를 E체로 이성화하는 이성화 공정을 구비한다. 이성화 공정에 있어서의 온도 조건이나 압력 조건은, 특별히 한정되는 것은 아니다. 단, 나트륨 함유량이 많은 알루미늄을 함유하는 촉매를 사용해도 E체를 고수율로 얻기 위해서는, 온도는 0℃ 이상 400℃ 이하인 것이 바람직하고, 20℃ 이상 400℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 120℃ 이상 400℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 200℃ 이상 360℃ 이하인 것이 특히 바람직하고, 240℃ 이상 320℃ 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0070] 또한, 압력은 대기압(0.1MPa)이어도, 대기압 미만의 압력이어도, 대기압 초과의 압력이어도 좋지만, 3MPa 이하인 것이 바람직하고, 0.2MPa 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1MPa 이상 0.15MPa 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.1MPa 이상 0.12MPa 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0071] 이성화 공정에 있어서의 반응 시간, 즉, Z체를 함유하는 출발 원료와 촉매의 적합한 접촉 시간은 반응기의 크기, 반응 조건 등에 의해 변동될 수 있다. 예를 들면, 외경 2.7cm의 인코넬(등록 상표)제의 관상체를 반응기로 하고, 이 반응기의 내부에 촉매 60mL를 충전하고, 거기에 80℃로 예열한 Z체를 공급해서 이성화를 행할 경우이면, 접촉 시간은 1초간 이상 120초간 이하인 것이 바람직하고, 1초간 이상 60초간 이하인 것이 보다 바람직하고, 1초간 이상 30초간 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 접촉 시간은 촉매에 공급되는 출발 원료의 유량을 증대시킴으로써 단축할 수 있다.

[0072] 이성화 공정은 불화수소의 비존재 하에서 행해도 좋다. 단, Z체를 함유하는 출발 원료의 과도한 분해나 촉매의 코크스화를 방지하거나 또는 지연시키기 위해서, 소량의 불화수소의 존재 하에서 이성화 공정을 행하는 것이 바람직할 경우가 있다. 불화수소를 사용할 경우는, 불화수소와 Z체의 몰비(불화수소: Z체)를 0.01:1~1:1로 하는 것이 바람직하고, 0.1:1~1:1로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.5:1~1:1로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0073] 이성화 공정은 임의의 적절한 제조 장치 내에서 실시할 수 있다. 또한, 이성화 공정은 배치식 프로세스, 연속식 프로세스 어느 쪽의 방법으로도 행할 수 있다.

[0074] 배치식 프로세스, 연속식 프로세스 어느 쪽의 방법이어도, 이성화 공정은 1개의 반응 영역 또는 반응기를 사용한 원 포트 양식으로 행할 수 있고, 혹은, 복수의 반응 영역 또는 반응기를 사용해서 행할 수도 있다.

[0075] 또한, 이성화를 효율적으로 행하기 위해서는 연속식 프로세스를 사용하는 것이 바람직하지만, 메인터넌스나 촉매의 재활성화를 행하기 위해서, 이성화를 행하는 제조 장치의 가동을 일시적으로 휴지시킬 필요가 있을 경우가 있다.

[0076] 반응기의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 촉매를 수용하고 또한 밀폐된 금속체의 관상체를 반응기로서 사용할 수 있다. Z체를 함유하는 출발 원료를 반응기에 공급하면, 촉매에 접촉한 Z체가 E체로 이성화하고, E체를 함유하는 생성물이 반응기 외에 배출된다. 이성화 반응은 주로 기상으로 행할 수 있다.

[0077] 반응기는 내부식성을 갖는 재료로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 반응기에 접속되는 배관이나, E체의 정제에 사용되는 증류탑이나, 증류탑에 접속되는 배관 등, 반응기에 부수되는 설비는, 마찬가지로 내부식성을 갖는 재료로 형성되어 있는 것이 바람직하다.

[0078] 내부식성을 갖는 재료로서는, 예를 들면, 스테인리스강(특히 오스테나이트형의 스테인리스강), 고니켈 합금, 모넬(등록 상표), 니켈-동 합금, 하스테로이(등록 상표), 니켈계 합금, 인코넬(등록 상표), 니켈-크롬 합금, 및 동복강을 예로 들 수 있다.

[0079] 촉매의 종류의 선택이나, 온도, 압력 등의 반응 조건의 선택에 의해, Z체의 이성화에 의한 E체의 수율을 85% 이상으로 할 수 있다. 상기 선택을 적절하게 행하면, E체의 수율을 90% 이상, 95% 이상, 또는 99% 이상으로 하는 것도 가능하다. 상기된 이성화 반응에서는, 생성물 중에 Z체와 E체 이외의 화합물은 거의 존재하지 않으므로(즉, E체에의 선택율이 거의 100%이므로), Z체의 전환율이 E체의 수율이 된다.

[0080] 이성화 공정에 의해 얻어진 생성물에는, E체가 함유되어 있다. 생성물 중의 E체의 함유량(E체의 순도)은, 상기된 바와 같이, 촉매의 종류의 선택이나, 온도, 압력 등의 반응 조건의 선택에 의해 변화될 수 있지만, 추가적인 정제 공정을 필요로 하지 않는 정도의 고순도일 경우가 있다. 추가적인 정제 공정을 필요로 할 경우에는, 분류

등의 방법에 의해, 생성물로부터 E체를 회수하고, 고순도의 E체를 얻을 수 있다.

- [0081] 이성화 공정에 의해 얻어진 생성물 중에는, 미반응의 Z체가 함유되어 있을 경우가 있다. 그 경우에는, 분류 등의 방법에 의해, 생성물로부터 미반응의 Z체를 회수해도 좋다. 회수한 Z체는 출발 원료로서 다시 이성화 공정에 제공해도 좋다.
- [0082] (실시예)
- [0083] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어서, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0084] [실시예 1]
- [0085] 졸-겔/오일 드롭법에 의해 제조된 구상의 활성 알루미나를 준비했다. 이 활성 알루미나는 복수의 세공을 갖는 다공질체이며, 중심 세공 지름은 30nm이다. 또한, 다공질체가 갖는 모든 세공 중, 세공 지름이 15nm 이상 45nm 이하의 범위 내인 세공(즉, 중심 세공 지름의 -50% 이상 +50% 이하의 범위 내의 세공 지름을 갖는 세공)의 합계의 용적의 비율은, 전 세공 용적에 대해서 85%이다. 또한, 활성 알루미나의 전 세공 용적은 1.3mL/g이다.
- [0086] 불화나트륨 25mg을 순수 30mL에 용해해서, 불화나트륨 수용액을 조제했다. 이 불화나트륨 수용액에 활성 알루미나 25g을 침지하고, 활성 알루미나에 불화나트륨 수용액을 전량 흡수시켰다. 그 다음에, 불화나트륨 수용액을 흡수해 젖은 상태의 활성 알루미나를, 온도 90℃의 탕욕 상에서 건조시킨 후에, 온도를 70℃로 제어한 공기 순환형의 열풍 건조기 내에서 추가로 3시간 건조시켰다. 이것에 의해, 알루미나의 함유량이 약 99질량%이며, 나트륨 함유량이 1000질량ppm인 활성 알루미나를 얻었다.
- [0087] 상기된 바와 같이 해서 얻은 활성 알루미나를 반응기의 내부에 충전했다. 이 반응기는 외경 2.7cm, 내경 2.5cm의 인코넬(등록 상표)제의 관상체이다. 이 반응기 내에 유량 200mL/min으로 질소 가스를 유통시키면서 반응기의 내부의 온도(즉, 활성 알루미나의 온도)를 340℃로 제어함으로써, 질소 가스 기류 하에서 활성 알루미나의 가열을 행했다. 활성 알루미나를 가열하는 시간은 10시간이다.
- [0088] 그 다음에, 질소 가스의 유량을 675mL/min으로 증량함과 아울러, 추가로 불화수소 가스를 유량 75mL/min으로 반응기 내에 공급했다. 이때의 반응기의 내부의 온도는 340℃를 유지했다. 이것에 의해, 불화수소 가스를 접촉시키는 처리를 활성 알루미나에 실시하여 불화수소 처리물로 해서, 촉매를 얻었다. 질소 가스와 불화수소 가스의 공급을 14시간 행하고 나면, 불화수소 가스의 공급을 정지함과 아울러 반응기의 내부의 온도를 280℃로 저하시켜서, 반응기 내의 질소 퍼지를 행했다.
- [0089] 질소 퍼지가 완료된 반응기에, 80℃로 예열한 (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 유량 100mL/min으로 공급했다. 이것에 의해, Z체를 촉매에 접촉시켜서 이성화를 행했다. 이성화의 조건은 온도 280℃, 압력 0.10MPa, 반응 시간 0.6min이다. 반응기로부터 배출된 생성 가스를 -78℃로 냉각해서, (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 얻었다.
- [0090] 또한, 반응기로부터 배출된 생성 가스의 일부를 채취하고, 가스 크로마토그래프 질량 분석 장치를 사용한 분석을 행해서, 생성 가스에 함유되는 화합물의 동정 및 정량을 행했다. 그 결과, Z체의 이성화에 의해, E체가 수율 99몰%로 생성된 것을 알 수 있었다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	중심 세공 지름 (nm)	중심 세공 지름±50% 의 세공의 비율 (%)	전 세공 용적 (mL/g)	나트륨 함유량 (질량 ppm)	수율 (%)
실시에 1	30	85	1.3	1000	99
실시에 2	30	85	1.3	20	99
실시에 3	30	85	1.3	2000	99
실시에 4	30	85	1.3	3000	96
실시에 5	30	71	1.3	1000	90
실시에 6	30	71	1.3	20	98
실시에 7	30	71	1.3	2000	89
실시에 8	30	71	1.3	3000	85
비교예 1	30	62	1.5	1000	63
비교예 2	30	62	1.5	20	90
비교예 3	30	62	1.5	2000	56
비교예 4	30	62	1.5	3000	45
실시에 9	8	94	0.6	1000	99
실시에 10	8	94	0.6	20	99
실시에 11	8	94	0.6	2000	98
실시에 12	8	94	0.6	3000	95
실시에 13	8	72	0.6	1000	99
실시에 14	8	72	0.6	20	99
실시에 15	8	72	0.6	2000	96
실시에 16	8	72	0.6	3000	90
비교예 5	8	61	0.4	1000	71
비교예 6	8	61	0.4	20	92
비교예 7	8	61	0.4	2000	66
비교예 8	8	61	0.4	3000	51
비교예 9	58	89	5.0	1000	81
비교예 10	58	89	5.0	20	90
비교예 11	58	89	5.0	2000	80
비교예 12	58	89	5.0	3000	76
비교예 13	58	72	5.4	1000	71
비교예 14	58	72	5.4	20	89
비교예 15	58	72	5.4	2000	68
비교예 16	58	72	5.4	3000	61
비교예 17	4	82	0.4	1000	86
비교예 18	4	82	0.4	20	96
비교예 19	4	82	0.4	2000	80
비교예 20	4	82	0.4	3000	75
비교예 21	4	71	0.4	1000	80
비교예 22	4	71	0.4	20	96
비교예 23	4	71	0.4	2000	78
비교예 24	4	71	0.4	3000	70

[0091]

[0092] 또한, 가스 크로마토그래피에 사용한 분석 장치 및 분석 조건은 이하대로이다.

[0093] 장치: 가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제 가스 크로마토그래프 GC-2014s

[0094] 컬럼: CarboPak B 60/80 SP-1000

[0095] 컬럼 온도: 150℃(5min)-10℃/min 승온(5min)-200℃(20min)

[0096] 인젝션 온도: 200℃

[0097] 캐리어 가스: 헬륨(He)

[0098] 검출기: 수소 불꽃 이온화형 검출기(FID)

[0099] 또한, 활성 알루미늄의 중심 세공 지름, 중심 세공 지름±50%의 세공의 비율, 및 전 세공 용적은 마이크로메리

텍스사제의 수는 포로시미터 Auto Pore IV 9520을 사용해서 측정했다. 구체적으로는, 용량 2mL의 전용 셀에 활성 알루미나를 0.2g 넣고, 이 전용 셀을 수는 포로시미터에 장착했다. 그리고, 수는 포로시미터를 가동시켜서, 압력 1.5kPa~350MPa의 범위 내에서, 활성 알루미나에 수은을 압입했다.

[0100] 수은 압입법에 있어서, 알루미나의 세공을 원통 모델이라고 가정했을 경우, 최초의 원통형 세공 내에 수은이 침입하는 세공 지름 D와 그 때의 압력 P에 있어서 $D = -4\sigma \cos\theta / P$ 가 성립한다(단, σ 는 수은의 표면 장력(480mN/m), θ 는 접촉각(130°)으로 한다). 즉, 세공 지름이 작을수록 높은 압력을 필요로 하고, 상기 식에 의해 압력 P로부터 세공 지름 D가 구해진다. 또한, 그 압력 P에 있어서의 수은 침입량 V는, 대응하는 세공 지름 D의 세공 용적(V)이 된다. 그 때문에, 압력을 변화시켜 임의의 압력 P에 있어서의 수은 침입량 V를 측정함으로써, 대응하는 세공 지름 D에 있어서의 수은 침입량 V를 산출할 수 있다.

[0101] 중심 세공 지름은 수은 침입량 V가 가장 증가하는 세공 지름 D, 즉 수은 침입량 V를 세공 지름 D의 대수 $\log D$ 로 미분한 값 $dV/d(\log D)$ 를 세공 지름 D에 대해서 플롯한 곡선에 있어서, $dV/d(\log D)$ 가 최대의 극댓값이 되는 곳의(최대 피크를 나타낸다) 세공 지름 D로 했다.

[0102] 촉매의 나트륨 함유량은 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석법(ICP-OES)에 의해 측정했다. 사용한 분석 장치는 가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제의 ICP 발광 분광 분석 장치 ICPE-9000이다. 구체적으로는, 촉매 0.1g을 농도 5질량%의 질산 수용액에 용해시킨 용액을 시료로 해서, 나트륨 함유량의 분석을 행했다.

[0103] [실시에 2~4]

[0104] 불화나트륨의 사용량을 바꾸어서, 촉매의 나트륨 함유량이 표 1에 나타난 수치가 되도록 촉매를 조제한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0105] [실시에 5]

[0106] 중심 세공 지름이 30nm이며, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공(세공 지름이 15nm 이상 45nm 이하의 범위 내인 세공)의 비율이 전 세공 용적에 대해서 71%이며, 전 세공 용적이 1.3mL/g인 활성 알루미나를 사용한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 여기에서의 활성 알루미나는 졸-겔/오일 드롭법에 의해 제조된 구상의 활성 알루미나이지만, 실시예 1에서 사용한 것과는 다른 타입의 것이고, 중심 세공 지름, 세공 지름 용적의 분포, 전 세공 지름 용적은 실시예 1과 마찬가지로 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0107] [실시에 6~8]

[0108] 불화나트륨의 사용량을 바꾸어서, 촉매의 나트륨 함유량이 표 1에 나타난 수치가 되도록 촉매를 조제한 점 이외는, 실시예 5와 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0109] [실시에 9]

[0110] 중심 세공 지름이 8nm이며, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공(세공 지름이 4nm 이상 12nm 이하의 범위 내인 세공)의 비율이 전 세공 용적에 대해서 94%이며, 전 세공 용적이 0.6mL/g인 활성 알루미나를 사용한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 여기에서의 활성 알루미나는 졸-겔/오일 드롭법에 의해 제조된 구상의 활성 알루미나이지만, 실시예 1이나 실시예 5에서 사용한 것과는 다른 타입의 것이고, 중심 세공 지름, 세공 지름 용적의 분포, 전 세공 지름 용적은 실시예 1과 마찬가지로 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0111] [실시에 10~12]

[0112] 불화나트륨의 사용량을 바꾸어서, 촉매의 나트륨 함유량이 표 1에 나타난 수치가 되도록 촉매를 조제한 점 이외는, 실시예 9와 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0113] [실시에 13]

[0114] 중심 세공 지름이 8nm이며, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공(세공 지름이 4nm 이상 12nm 이하의 범위 내인 세공)의 비율이 전 세공 용적에 대해서 72%이며, 전 세공 용적이 0.6mL/g인 활성 알루미나를 사용한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 여기에서의 활성 알루미나는 졸-겔/오일 드롭법에 의해 제조된 구상의 활성 알루미나이지만, 실시예 1이나 실시예 5나 실시예 9에서 사용한 것과는 다른 타입의 것이고, 중심 세공 지름, 세공 지름 용적의 분포, 전 세공 지름 용적은 실시예 1과 마찬가지로 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0115] [실시에 14~16]

불화나트륨의 사용량을 바꾸어서, 촉매의 나트륨 함유량이 표 1에 나타난 수치가 되도록 촉매를 조제한 점 이외는, 실시예 13과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[실시예 17~22]

이성화 반응의 온도 및 압력을 표 2에 나타난 조건으로 바꾼 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	중심 세공 지름 (nm)	중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공의 비율 (%)	전 세공 용적 (mL/g)	나트륨 함유량 (질량ppm)	이성화 반응		수율 (%)
					온도 (°C)	압력 (MPa)	
실시예 17	30	85	1.3	1000	120	0.10	90
실시예 18	30	85	1.3	1000	240	0.10	98
실시예 19	30	85	1.3	1000	360	0.10	95
실시예 20	30	85	1.3	1000	400	0.10	89
실시예 21	30	85	1.3	1000	280	0.15	99
실시예 22	30	85	1.3	1000	280	0.34	97

[실시예 23~26]

활성 알루미늄을 얻는 공정을 하기에 나타내는 공정으로 바꿈과 아울러, 이성화 반응의 온도를 표 2에 나타내는 대로 한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 또한, 실시예 26에 있어서는, 촉매의 나트륨 함유량도 변화시켰다. 결과를 표 2에 나타낸다.

즉, 염화크롬 5g과 불화나트륨 25mg을 순수 30mL에 용해해서, 염화크롬과 불화나트륨을 함유하는 수용액을 조제했다. 이 불화나트륨 수용액에 활성 알루미늄 25g을 침지하고, 활성 알루미늄에 불화나트륨 수용액을 전량 흡수시켰다. 그 다음에, 불화나트륨 수용액을 흡수해 젖은 상태의 활성 알루미늄을 온도 90°C의 탕욕 상에서 건조시킨 후에, 온도를 70°C로 제어한 공기 순환형의 열풍 건조기 내에서 추가로 3시간 건조시켰다. 이 촉매를 공기 유통 하에서 400°C에서 3시간 소성함으로써, 알루미늄의 함유량이 약 80질량%, 크로미아의 함유량이 약 20질량%, 나트륨 함유량이 1000질량ppm인 활성 알루미늄을 얻었다.

표 3

	중심 세공 지름 (nm)	중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공의 비율 (%)	전 세공 용적 (mL/g)	나트륨 함유량 (질량ppm)	이성화 반응		수율 (%)
					온도 (°C)	압력 (MPa)	
실시예 23	30	85	1.3	1000	120	0.10	93
실시예 24	30	85	1.3	1000	240	0.10	99
실시예 25	30	85	1.3	1000	280	0.10	99
실시예 26	30	85	1.3	20	280	0.10	99
실시예 27	30	85	1.3	1000	280	0.10	95

[실시예 27]

촉매의 조제에 있어서 불화수소 처리를 행하지 않은 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 결과를 표 3에 나타낸다. 표 3에 나타내는 결과로부터, 금속 산화물을 첨가한 촉매의 촉매 활성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

[비교예 1]

중심 세공 지름이 30nm이며, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공(세공 지름이 15nm 이상 45nm 이하의 범위 내인 세공)의 비율이 전 세공 용적에 대해서 62%이며, 전 세공 용적이 1.5mL/g인 활성 알루미늄을 사용한 점 이외는, 실시

예 1과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 여기에서의 활성 알루미늄나는 졸-겔/오일 드롭법에 의해 제조된 구상의 활성 알루미늄이지만, 상기 실시예에서 사용한 것과는 다른 타입의 것이고, 중심 세공 지름, 세공 지름 용적의 분포, 전 세공 지름 용적은 실시예 1과 마찬가지로 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0128] [비교예 2~4]

[0129] 불화나트륨의 사용량을 바꾸어서, 촉매의 나트륨 함유량이 표 1에 나타낸 수치가 되도록 촉매를 조제한 점 이외는, 비교예 1과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0130] [비교예 5]

[0131] 중심 세공 지름이 8nm이며, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공(세공 지름이 4nm 이상 12nm 이하의 범위 내인 세공)의 비율이 전 세공 용적에 대해서 61%이며, 전 세공 용적이 0.4mL/g인 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 여기에서의 활성 알루미늄나는 졸-겔/오일 드롭법에 의해 제조된 구상의 활성 알루미늄이지만, 상기 실시예, 비교예 1에서 사용한 것과는 다른 타입의 것이고, 중심 세공 지름, 세공 지름 용적의 분포, 전 세공 지름 용적은 실시예 1과 마찬가지로 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0132] [비교예 6~8]

[0133] 불화나트륨의 사용량을 바꾸어서, 촉매의 나트륨 함유량이 표 1에 나타낸 수치가 되도록 촉매를 조제한 점 이외는, 비교예 5와 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0134] [비교예 9]

[0135] 중심 세공 지름이 58nm이며, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공(세공 지름이 29nm 이상 87nm 이하의 범위 내인 세공)의 비율이 전 세공 용적에 대해서 89%이며, 전 세공 용적이 5.0mL/g인 활성 알루미늄을 사용한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 여기에서의 활성 알루미늄나는 졸-겔/오일 드롭법에 의해 제조된 구상의 활성 알루미늄이지만, 상기 실시예, 비교예 1, 비교예 5에서 사용한 것과는 다른 타입의 것이고, 중심 세공 지름, 세공 지름 용적의 분포, 전 세공 지름 용적은 실시예 1과 마찬가지로 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0136] [비교예 10~12]

[0137] 불화나트륨의 사용량을 바꾸어서, 촉매의 나트륨 함유량이 표 1에 나타낸 수치가 되도록 촉매를 조제한 점 이외는, 비교예 9와 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0138] [비교예 13]

[0139] 중심 세공 지름이 58nm이며, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공(세공 지름이 29nm 이상 87nm 이하의 범위 내인 세공)의 비율이 전 세공 용적에 대해서 72%이며, 전 세공 용적이 5.4mL/g인 활성 알루미늄을 사용한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 여기에서의 활성 알루미늄나는 졸-겔/오일 드롭법에 의해 제조된 구상의 활성 알루미늄이지만, 상기 실시예, 비교예 1, 비교예 5, 비교예 9에서 사용한 것과는 다른 타입의 것이고, 중심 세공 지름, 세공 지름 용적의 분포, 전 세공 지름 용적은 실시예 1과 마찬가지로 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0140] [비교예 14~16]

[0141] 불화나트륨의 사용량을 바꾸어서, 촉매의 나트륨 함유량이 표 1에 나타낸 수치가 되도록 촉매를 조제한 점 이외는, 비교예 13과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0142] [비교예 17]

[0143] 중심 세공 지름이 4nm이며, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공(세공 지름이 2nm 이상 6nm 이하의 범위 내인 세공)의 비율이 전 세공 용적에 대해서 82%이며, 전 세공 용적이 0.4mL/g인 활성 알루미늄을 사용한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 여기에서의 활성 알루미늄나는 졸-겔/오일 드롭법에 의해 제조된 구상의 활성 알루미늄이지만, 상기 실시예, 비교예 1, 비교예 5, 비교예 9, 비교예 13에서 사용한 것과는 다른 타입의 것이고, 중심 세공 지름, 세공 지름 용적의 분포, 전 세공 지름 용적은 실시예 1과 마찬가지로 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0144] [비교예 18~20]

- [0145] 불화나트륨의 사용량을 바꾸어서, 촉매의 나트륨 함유량이 표 1에 나타난 수치가 되도록 촉매를 조제한 점 이외는, 비교예 17과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0146] [비교예 21]
- [0147] 중심 세공 지름이 4nm이며, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공(세공 지름이 2nm 이상 6nm 이하의 범위 내인 세공)의 비율이 전 세공 용적에 대해서 71%이며, 전 세공 용적이 0.4mL/g인 활성 알루미나를 사용한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 여기에서의 활성 알루미나는 졸-겔/오일 드롭법에 의해 제조된 구상의 활성 알루미나이지만, 상기 실시예, 비교예 1, 비교예 5, 비교예 9, 비교예 13, 비교예 17에서 사용한 것과는 다른 타입의 것이고, 중심 세공 지름, 세공 지름 용적의 분포, 전 세공 지름 용적은 실시예 1과 마찬가지로 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0148] [비교예 22~24]
- [0149] 불화나트륨의 사용량을 바꾸어서, 촉매의 나트륨 함유량이 표 1에 나타난 수치가 되도록 촉매를 조제한 점 이외는, 비교예 21과 마찬가지로 해서 Z체를 이성화하여 E체를 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0150] 표 1에 나타내는 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1~16은 중심 세공 지름이 5nm 이상 40nm 이하, 및, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공의 비율이 전 세공 용적에 대해서 70% 이상이라고 하는 조건을 만족시키고 있다. 따라서, 실시예 1~16은, 촉매의 나트륨 함유량이 20질량ppm이라고 하는 낮은 값일 경우는 물론, 촉매의 나트륨 함유량이 1000질량ppm~3000질량ppm이라고 하는 높은 값일 경우에도, 고수율로 E체가 얻어졌다.
- [0151] 이것에 비해서, 비교예 1~8은 중심 세공 지름이 5nm 이상 40nm 이하라고 하는 조건은 만족시키고 있지만, 중심 세공 지름 $\pm 50\%$ 의 세공의 비율이 전 세공 용적에 대해서 70% 이상이라고 하는 조건을 만족시키고 있지 않기 때문에, 촉매의 나트륨 함유량이 1000질량ppm 이상의 경우에는 E체의 수율은 불충분했다.
- [0152] 또한, 비교예 9~24는 중심 세공 지름이 5nm 이상 40nm 이하라고 하는 조건을 만족시키고 있지 않기 때문에, 촉매의 나트륨 함유량이 1000질량ppm 이상의 경우에는 E체의 수율은 불충분했다.