



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I854331 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：111139570 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 09 日

(51)Int. Cl. : C07C17/358 (2006.01) B01J21/04 (2006.01)
B01J23/26 (2006.01) B01J27/12 (2006.01)
B01J35/63 (2024.01) C07C21/22 (2006.01)
C07C23/06 (2006.01)

(30)優先權：2018/10/09 日本 2018-191002
2018/10/23 日本 2018-199158
2018/11/16 日本 2018-215731

(71)申請人：日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：江藤友亮 ETOU, YUUSUKE (JP) ； 中村新吾 NAKAMURA, SHINGO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：
CN 102933534A

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 86 頁

(54)名稱

全氟炔烴化合物之製造方法

(57)摘要

本案發明提供一種製造方法，其係包含(a)包含特定元素之觸媒、(b)包含至少 2 種特定元素之觸媒、(c)細孔容積為特定範圍且經氟化之特定金屬氧化物、(d)以特定化合物氟化之金屬氧化物、(e)細孔容積為特定範圍且將特定金屬氧化物氟化之觸媒之任一種觸媒，或使用包含特定元素之觸媒，將觸媒與前述全氟二烯烴化合物之接觸時間設為 30 秒以下，或在從反應開始至反應結束之至少一部份中，將反應系統中之水分量設為特定範圍之方法，且能夠使反應之轉化率提高，且高選擇率地得到全氟炔烴化合物，同時難以副生成氟烯烴化合物，亦能夠提供一種製造方法，其係能夠降低觸媒之惡化。



I854331

【發明摘要】

公告本

【中文發明名稱】

全氟炔烴化合物之製造方法

【中文】

本案發明提供一種製造方法，其係包含(a)包含特定元素之觸媒、(b)包含至少2種特定元素之觸媒、(c)細孔容積為特定範圍且經氟化之特定金屬氧化物、(d)以特定化合物氟化之金屬氧化物、(e)細孔容積為特定範圍且將特定金屬氧化物氟化之觸媒之任一種觸媒，或使用包含特定元素之觸媒，將觸媒與前述全氟二烯烴化合物之接觸時間設為30秒以下，或在從反應開始至反應結束之至少一部份中，將反應系統中之水分量設為特定範圍之方法，且能夠使反應之轉化率提高，且高選擇率地得到全氟炔烴化合物，同時難以副生成氟烯烴化合物，亦能夠提供一種製造方法，其係能夠降低觸媒之惡化。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

全氟炔烴化合物之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明關於一種全氟炔烴化合物之製造方法。

【先前技術】

【0002】全氟炔烴化合物是一種期待作為半導體用乾蝕刻氣體之外，也作為各種冷媒、發泡劑、熱移動媒介等之化合物，且具有1個碳-碳三鍵之化合物。

【0003】作為此全氟炔烴化合物之製造方法，有熟知六氟丁二烯之異性化反應。例如專利文獻1中為使用鹵化氧化鋁，並藉由六氟丁二烯之異性化得到六氟丁炔。且，專利文獻2中是使用包含氟化鈉或氟化鈉之混合物作為異性化反應觸媒，自六氟環丁烯得到六氟丁炔。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]特開2012-001448號公報

[專利文獻2]特開2014-058488號公報

【發明內容】

[本發明欲解決之課題]

【0005】本發明之目的為提供一種反應之轉化率高，能夠高選擇率地得到全氟炔烴化合物，同時難以產生氟烯烴化合物之方法。且，本發明之目的為提供一種能夠降低觸媒之惡化之全氟炔烴化合物之製造方法。

[解決課題之手段]

【0006】本發明包含以下構成。

【0007】項1.一種全氟炔烴化合物之製造方法，其係具備在觸媒之存在下，使全氟二烯烴化合物反應，得到全氟炔烴化合物之步驟，且滿足以下(A)~(G)中任一者，

(A)前述觸媒含有選自包含過渡金屬元素之觸媒，及包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少2種之觸媒所成群中至少1種觸媒，

(B)前述觸媒含有包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少1種之觸媒，前述觸媒與前述全氟二烯烴化合物之接觸時間為30秒以下，

(C)前述觸媒含有選自細孔容積為0.08mL/g以上之經氟化之氧化鉻、細孔容積為0.35mL/g以上之經氟化之氧化鋁及細孔容積為0.50mL/g以上之經氟化之氧化矽鋁所成群中至少1種觸媒，

(D)前述觸媒含有細孔容積為0.35mL/g以上之經氟化之金屬氧化物，

(E)前述觸媒含有藉由使選自氫氟碳、氫氯氟碳及氯

氟碳所成群中至少1種化合物，與金屬氧化物反應，得到經氟化之金屬氧化物，

(F)前述觸媒含有將選自細孔容積為0.10mL/g以上之氧化鉻、細孔容積為0.45mL/g以上之氧化鋁及細孔容積為0.50mL/g以上之氧化矽鋁所成群中至少1種金屬氧化物氟化之觸媒，

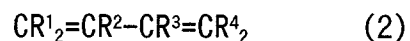
(G)在從反應開始至反應結束之至少一部份中，將全氟二烯烴化合物之質量作為基準(100質量%)，以反應系統中之水分量為30質量ppm以下之條件，進行前述全氟二烯烴化合物之反應。

【0008】項2. 如項1之製造方法，其中，前述全氟炔烴化合物為一般式(1)：



[式中， $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 為相同或相異，且表示氟原子或全氟烷基]表示之全氟炔烴化合物。

【0009】項3. 如項1或2之製造方法，其中，前述全氟二烯烴化合物為一般式(2)：



[式中， $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 為相同或相異，且表示氟原子或全氟烷基]表示之全氟二烯烴化合物。

【0010】項4. 如項1~3中任1項之製造方法，其係滿足前述(A)或(B)，且前述觸媒係選自包含屬於周期表IVB族~VIB族之過渡金屬元素中至少1種之觸媒以及包含屬於周期表IVB族~VIB族及IIIA族~IVA族之元素中至少2種之

觸媒所成群中至少1種觸媒。

【0011】項5. 如項1~4中任1項之製造方法，其係滿足前述(A)或(B)，且前述觸媒係選自亦可經氟化之氧化鉻觸媒、亦可經氟化之氧化鈦觸媒、亦可經氟化之氧化鋯觸媒及亦可經氟化之氧化矽鋁觸媒所成群中至少1種觸媒。

【0012】項6. 如項1~3中任1項之製造方法，其係滿足前述(D)，且構成前述經氟化之金屬氧化物之金屬包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少1種。

【0013】項7. 如項1~3中任1項之製造方法，其係滿足前述(E)，且經前述氟化前的金屬氧化物之細孔容積為0.45mL/g以上。

【0014】項8. 如項1、2、3或7之製造方法，其係滿足前述(E)，且構成經前述氟化前的金屬氧化物之金屬包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少1種。

【0015】項9. 如項1~3中任1項之製造方法，其係滿足前述(G)，且前述觸媒係包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少1種之觸媒。

【0016】項10. 如項1~9中任1項之製造方法，其中，前述全氟二烯烴化合物之反應在氣相下進行。

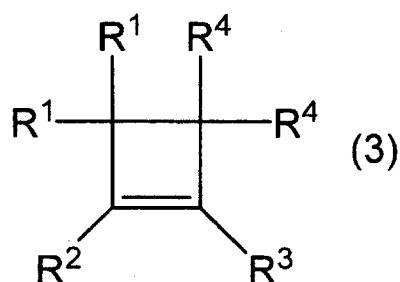
【0017】項11. 如項1~10中任1項之製造方法，其中，前述全氟二烯烴化合物之反應以170℃以上來進行。

【0018】項12. 如項1~11中任1項之製造方法，其中，藉由前述全氟二烯烴化合物之反應，除了前述全氟炔烴化合物之外，亦可製造全氟環烯烴化合物。

【0019】項13. 如項12之製造方法，其中，前述全氟環烯烴化合物為式(3)為

【0020】

[化1]



【0021】[式中， $R^1 \sim R^4$ 與前述相同]表示之全氟環烯烴化合物。

【0022】項14.一種全氟炔烴化合物之製造方法，其係具備將如項12或13之製造方法所副生產之全氟環烯烴化合物作為基質來使用，得到前述全氟二烯烴化合物之步驟。

【0023】項15.如項14之製造方法，其中，前述全氟炔烴化合物為一般式(1)為



[式中， $R^1 \sim R^4$ 為相同或相異，且表示氟原子或全氟烷基]表示之全氟炔烴化合物。

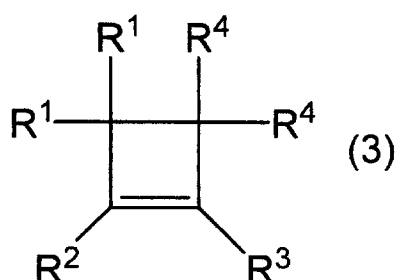
【0024】項16. 一種組成物，其係含有一般式(1)表示之全氟炔烴化合物與一般式(3)表示之全氟環烯烴化合物之組成物，將組成物全量設為100莫耳%，前述一般式(1)表示之全氟炔烴化合物之含量為40~99.999莫耳%，



[式中， $R^1 \sim R^4$ 為相同或相異，且表示氟原子或全氟烷基]，

【0025】

[化2]



【0026】[式中， $R^1 \sim R^4$ 與前述相同]。

【0027】項17. 如項16之組成物，其係作為蝕刻氣體或有機合成用構成組件來使用。

【0028】項18. 一種觸媒，其係使用來使全氟二烯烴化合物反應且得到全氟炔烴化合物之觸媒，且滿足以下(C)~(D)中任一者，

(C)含有選自細孔容積為0.08mL/g以上之經氟化之氧化鉻、細孔容積為0.35mL/g以上之經氟化之氧化鋁及細孔容積為0.50mL/g以上之經氟化之氧化矽鋁所成群中至少1種，

(D)含有細孔容積為0.35mL/g以上之經氟化之金屬氧化物。

【0029】項19. 如項18之觸媒，其係滿足前述(D)，且構成前述經氟化之金屬氧化物之金屬包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少1種。

【0030】項20. 一種使用來使全氟二烯烴化合物反應

且得到全氟炔烴化合物之觸媒之製造方法，其係具備以下(E)~(F)中任一者，

(E)藉由使選自氫氟碳、氫氯氟碳及氯氟碳所成群中至少1種化合物與金屬氧化物反應，將前述金屬氧化物氟化之步驟，

(F)將選自細孔容積為0.10mL/g以上之氧化鉻、細孔容積為0.45mL/g以上之氧化鋁及細孔容積為0.50mL/g以上之氧化矽鋁所成群中至少1種金屬氧化物氟化之步驟。

【0031】項21. 如項20之製造方法，其係滿足前述(E)，且經前述氟化前的金屬氧化物之細孔容積為0.45mL/g以上。

【0032】項22. 如項20或21之製造方法，其係滿足前述(E)，且構成經前述氟化前的金屬氧化物之金屬包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少1種。

[發明效果]

【0033】藉由本發明，能夠提供一種難以副產生氟烯烴化合物，且反應之轉化率高，能夠高選擇率地得到全氟炔烴化合物之製造方法。且，藉由本發明，能夠提供一種能夠降低觸媒之惡化之全氟炔烴化合物之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0034】

[圖1]表示使用經氟化之氧化鋁觸媒時之反應時間與

轉化率之關係。

[圖2]表示使用經氟化之氧化鋁觸媒時之氟化前之細孔容積與惡化速度之關係。

[圖3]表示使用經氟化之氧化鋁觸媒時之氟化後之細孔容積與惡化速度之關係。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0035】本說明書中，「含有」包含「包含(comprise)」、「實質上僅由...而成(consist essentially of)」及「僅由...而成(consist of)」之任一種概念。且，本說明書中，將數值範圍表示成「A~B」時，表示A以上且B以下。

【0036】

1. 觸媒及其製造方法

本發明之觸媒係使用來使全氟二烯烴化合物反應且得到全氟炔烴化合物之觸媒，且滿足以下(C)~(D)之任一者，

(C)含有選自細孔容積為0.08mL/g以上之經氟化之氧化鉻、細孔容積為0.35mL/g以上之經氟化之氧化鋁及細孔容積為0.50mL/g以上之經氟化之氧化矽鋁所成群中至少1種，

(D)含有細孔容積為0.35mL/g以上之經氟化之金屬氧化物。

【 0037】**[1-1] 觸媒及其製造方法(其中之1)**

本發明中，用來使全氟二烯烴化合物進行反應(異性化反應)且得到全氟炔烴化合物之觸媒1(以下，有時稱作「異性化反應之觸媒1」)含有選自細孔容積為0.08mL/g以上之經氟化之氧化鉻、細孔容積為0.35mL/g以上之經氟化之氧化鋁及細孔容積為0.50mL/g以上之經氟化之氧化矽鋁所成群中至少1種。此觸媒滿足上述要件(C)。作為以往使用之異性化反應之觸媒，細孔容積並沒有被最佳化，不確定是使用何種細孔容積。本發明中，藉由分別使用具有特定細孔容積之氟化金屬氧化物，能夠提高反應之轉化率，且同時容易降低觸媒之惡化，即使經過長時間來進行上述異性化反應，也能夠抑制觸媒之惡化。因此，採用本發明之觸媒時，能夠延長其交換頻率且較經濟。

【 0038】關於氧化鉻觸媒，並沒有特別限制，但將氧化鉻表記成 CrO_m 時，為 $1 < m < 3$ 較佳，為 $1.2 < m < 2$ 再較佳，為 $1.3 < m < 1.8$ 更較佳。且，將氧化鉻表記成 $\text{CrO}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 時，亦可進行水和使 n 之值成為3以下，特別是成為1~1.5。

【 0039】以下表示氧化鉻觸媒之合成方法之一例。

【 0040】首先，藉由混合鉻鹽之水溶液(硝酸鉻、氯化鉻、鉻礬、硫酸鉻等)與氨水，能夠得到羥化鉻之沉澱。藉由此時之沈澱反應之反應速度，能夠控制羥化鉻之物性。反應速度較快較佳。反應速度會受到反應溶液溫

度、氨水混合方法(混合速度)、攪拌狀態等影響。

【0041】能夠將此沈澱過濾洗淨後進行乾燥。乾燥能夠例如在空氣中並於70~200℃下進行1~100小時。將此階段之觸媒稱作羥化鉻之狀態。接著，能夠將此觸媒碎裂。以碎片之強度、觸媒之活性等之觀點來看，碎裂後之粉末(例如粒徑為1000 μm 以下，尤其是46~1000 μm 之粒徑品為95%)之粉體密度成為0.6~1.1g/ml，較佳成為0.6~1.0 g/ml來調整沈澱反應速度較佳。粉體之比表面積(BET法所得之比表面積)為例如以200℃、80分鐘之脫氣條件，為100m²/g以上較佳，為120m²/g以上再較佳。且，比表面積之上限例如為220m²/g左右。

【0042】能夠於此羥化鉻之粉體中主要混合石墨3重量%以下，以打錠機形成碎片。碎片之大小及強度能夠適當地來調整。

【0043】能夠將成形後之觸媒在惰性環境中，例如於氨氣流中燒成，作為非晶質之氧化鉻。此燒成溫度為360℃以上較佳，以結晶化抑制之觀點來看，為380~460℃較佳。且，燒成時間例如能夠設為1~5小時。

【0044】燒成後之觸媒之比表面積以觸媒之活性之觀點來看，例如為170m²/g以上較佳，為180m²/g以上再較佳，為200m²/g以上更較佳。且，比表面積之上限一般為240m²/g左右較佳，為220m²/g左右再較佳。

【0045】作為氧化鋁觸媒，有舉例如 α -氧化鋁、活性氧化鋁等。作為活性氧化鋁，有舉出 ρ -氧化鋁、 χ -氧化

鋁、 κ -氧化鋁、 η -氧化鋁、擬 γ -氧化鋁、 γ -氧化鋁、 σ -氧化鋁、 θ -氧化鋁等。

【0046】且，作為複合氧化物，能夠使用氧化矽鋁觸媒。氧化矽鋁觸媒為包含二氧化矽(SiO_2)及氧化鋁(Al_2O_3)之複合氧化物觸媒，將二氧化矽及氧化鋁之總量設為100質量%，能夠使用例如二氧化矽之含量為20~90質量%，尤其是50~80質量%之觸媒。

【0047】本發明中，藉由將如上述之金屬氧化物觸媒氟化，能夠得到經氟化之金屬氧化物觸媒。藉由氟化，能夠顯示較強之活性，同時容易降低觸媒之惡化，且藉由調整細孔容積，即使經長時間進行上述異性化反應，也能夠抑制觸媒之惡化，因此作為氟化金屬氧化物觸媒來使用。關於金屬氧化物觸媒之氟化方法為後述。

【0048】如此之本發明之觸媒由於能夠降低觸媒之惡化，且即使經長時間進行上述異性化反應，也能抑制觸媒之惡化，因此要將細孔容積增大。具體來說，作為各金屬氧化物觸媒之各種細孔容積，經氟化之氧化鉻為0.05mL/g以上(尤其是0.075~1.5mL/g)，經氟化之氧化鋁為0.35mL/g以上(尤其是0.40~2.0mL/g)，經氟化之氧化矽鋁為0.50mL/g以上(尤其是0.55~2.0mL/g)。細孔容積自此範圍縮小的話，有存在觸媒之活性點之細孔會因反應之副生成物之碳而使活性點經被覆，或附著之碳而使細孔內之氣體擴散性變差，觸媒之活性會降低，亦即容易招至觸媒之惡化。且，細孔容積若過大，觸媒之製造方法會變得繁雜而使製

造成本上升。

【0049】如此之本發明之觸媒如上述增加細孔容積。觸媒之氟化程度，亦即藉由氟原子之含量能夠調整細孔容積。因此，將本發明之觸媒之總量作為100原子%，氟原子之含量為5.0~50原子%較佳，為10~25原子%再較佳。

【0050】作為將金屬氧化物觸媒氟化之方法，有舉例如使金屬氧化物與氟化劑反應。具體來說，例如能夠對金屬氧化物流通氟化劑來氟化。作為此時之金屬氧化物，能夠為構成上述經氟化之金屬氧化物之金屬氧化物。

【0051】氟化前之金屬氧化物觸媒能夠將氟化後之金屬氧化物觸媒之細孔容積變得更大，將反應之轉化率更提高的同時，容易降低觸媒之惡化，經長時間進行上述異性化反應也容易抑制觸媒之惡化，因此細孔容積較大較佳。具體來說，作為氟化前之各金屬氧化物觸媒之各種適合之細孔容積，有舉例如氧化鉻為0.05mL/g以上(尤其是0.075~1.5mL/g)，氧化鋁為0.45mL/g以上(尤其是0.50~2.5mL/g)，氧化矽鋁為0.40mL/g以上(尤其是0.50~2.0mL/g)等。藉由將細孔容積設為此範圍，反應之副生成物之碳難以使觸媒之活性點經被覆，附著之碳而使細孔內之氣體擴散性會難以受到阻礙，能夠維持觸媒之活性，亦即容易抑制觸媒之惡化，因此觸媒之製造方法也較簡單。

【0052】作為此時之氟化劑，有舉例如氫氟碳(R23：三氟甲烷R32：二氟甲烷R41：單氟甲烷)、氫氯氟碳(R22：氯二氟甲烷、R21：二氯單氟甲烷)、氯氟碳(R13：氯三氟

甲烷、R11：三氯單氟甲烷)等。此等與氟化氫比較之後，氟化金屬氧化物觸媒之細孔容積容易變大，也容易降低觸媒之惡化，容易抑制進行長時間上述異性化反應時之觸媒之惡化。此等之氟化劑亦可單獨使用，亦可組合2種以上來使用。

【0053】氟化之條件並無特別限制，但以容易降低觸媒之惡化，且即使經長時間進行上述異性化反應也容易抑制觸媒之惡化之觀點來看，溫度為50~600℃(尤其是100~500℃)較佳，壓力為0~1000kPa(尤其是0.1~500kPa)較佳，時間為0.1~24小時(尤其是1~12小時)較佳。藉此，氟原子之含量調整成上述範圍較佳。

【0054】且，欲製造之全氟炔烴化合物為例如一般式(1)表示之全氟炔烴較佳，



[式中， $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 為相同或相異，且表示氟原子或全氟烷基]。

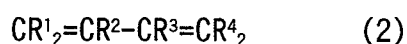
【0055】一般式(1)中，作為 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 表示之全氟烷基，並無特別限制，有舉出碳數1~6(尤其是1~4)之全氟烷基，有舉出三氟甲基、五氟乙基等。

【0056】一般式(1)中，作為 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ ，以反應之轉化率、所得之全氟炔烴化合物之收率及選擇率等之觀點來看，任一者皆為氟原子較佳。且， $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 亦可相同或相異。

【0057】由以上，欲製造之一般式(1)表示之全氟炔烴

化合物有舉例如 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CCF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}\equiv\text{CCF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}\equiv\text{CC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{CF}_3)_3$ 等。

【0058】且，作為基質之全氟二烯烴化合物，例如為一般式(2)表示之全氟二烯烴較佳。



[式中， $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 為相同或相異，且表示氟原子或全氟烷基]。

【0059】一般式(2)中，作為 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 表示之全氟烷基，並無特別限制，有舉出碳數1~6(尤其是1~4)之全氟烷基，有舉出三氟甲基、五氟乙基等。

【0060】一般式(2)中，作為 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ ，以反應之轉化率、所得之全氟炔烴化合物之收率及選擇率等之觀點來看，任一者皆為氟原子較佳。且， $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 亦可相同或相異。

【0061】作為滿足如以上條件之一般式(2)表示之全氟二烯烴，有舉例如 $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)=\text{CFCF}=\text{CF}(\text{CF}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2=\text{CFCF}=\text{CF}(\text{CF}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2=\text{CFCF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$ 等。此等之一般式(2)表示之全氟二烯烴亦可單獨使用，亦可組合2種以上來使用。

【0062】如以上之全氟二烯烴化合物能夠採用公知或

市售品。且，能夠根據特開 2001-192345 號公報等之常法來合成。

【0063】

[1-2] 觸媒及其製造方法(其中之2)

本發明中，使用來使全氟二烯烴化合物反應(異性化反應)並得到全氟炔烴化合物之觸媒 2(以下有時稱作「異性化反應之觸媒 2」)為含有細孔容積為 0.35mL/g 以上之經氟化之金屬氧化物。此觸媒滿足上述要件(D)。作為以往使用之異性化反應之觸媒，細孔容積並沒有被最佳化，不確定是使用何種細孔容積。本發明中，藉由使用經氟化之金屬氧化物，且同時將其細孔容積變大成 0.35mL/g 以上，能夠將反應之轉化率提高，且同時容易降低觸媒之惡化，即使經過長時間來進行上述異性化反應，也能夠抑制觸媒之惡化。且，採用本發明之觸媒時，能夠延長其交換頻率且較經濟。

【0064】作為本發明之觸媒，並沒有特別限制，但作為構成經氟化之金屬氧化物之金屬，以將反應之轉化率更提高，且同時容易降低觸媒之惡化，即使經長時間進行上述異性化反應，也容易抑制觸媒之惡化之觀點來看，例如為屬於周期表 IIIB 族~IVA 族之元素之至少 1 種較佳，為屬於周期表 IVB 族~VIB 族及 IIIA 族~IVA 族之元素之至少 1 種再較佳，為鉻、鈦、矽、鋁、鎢等之至少 1 種更較佳。觸媒中亦可僅包含 1 種上述金屬元素，亦可包含 2 種以上。

【0065】作為如此之本發明之觸媒，以自全氟二烯烴

化合物成為全氟烴烴化合物之異性化反應之活性較高，將反應之轉化率更提高，且同時容易降低觸媒之惡化，即使經長時間進行上述異性化反應，也容易抑制觸媒之惡化之觀點來看，為經氟化之氧化鈦觸媒、經氟化之氧化鋁觸媒、經氟化之氧化矽鋁觸媒、經氟化之氧化鋯觸媒等特別佳。

【0066】氧化鈦觸媒只要是將二氧化鈦作為主成分者即可，亦可包含其他金屬氧化物、烴化物、硫酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽、硫化物等各種不揮發性物質之一種或二種以上。氧化鈦觸媒中，二氧化鈦包含70質量%以上較佳。

【0067】作為二氧化鈦，尤其是銳鈦礦型二氧化鈦較佳，為比表面積為 $5\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 且細孔容積為 $0.2\sim 0.4\text{ml/g}$ 者較佳。且觸媒之形狀經加工成形成球狀較佳。具體來說適合使用CS-200、CS-300、CS-950等之商標名(堺化學(股)製)所市售者。

【0068】作為氧化鋁觸媒及氧化矽鋁觸媒，能夠採用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明者。

【0069】且，作為氧化鋯觸媒，並無特別限制，只要是將酸化鋯作為主成分者即可，亦可包含其他金屬氧化物、烴化物、硫酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽、硫化物等各種不揮發性物質之一種或二種以上。氧化鋯觸媒中，氧化鋯包含70質量%以上較佳。

【0070】本發明中，藉由將如上述之金屬氧化物觸媒氟化，能得到經氟化之金屬氧化物觸媒。藉由氟化，能夠

顯示較強之活性，且同時容易降低觸媒之惡化，藉由調整細孔容積，即使經長時間進行上述異性化反應，也能夠抑制觸媒之惡化，因此作為氟化金屬氧化物觸媒來使用。關於金屬氧化物觸媒之氟化方法如後述。

【0071】如此之本發明之觸媒，由於容易降低觸媒之惡化，且即使經長時間進行上述異性化反應，也容易抑制觸媒之惡化，因此將細孔容積變大較佳。具體來說，氟化後之金屬氧化物觸媒之細孔容積為0.35mL/g以上，較佳為0.40~2.0mL/g。且，各金屬氧化物觸媒各自適合之細孔容積，有舉例如經氟化之氧化鋁為0.35mL/g以上(尤其是0.40~2.0mL/g)，經氟化之氧化矽鋁為0.50mL/g以上(尤其是0.55~2.0mL/g)等。藉由將細孔容積設在此範圍，反應之副生成物之碳難以使觸媒之活性點經被覆，附著之碳而使細孔內之氣體擴散性會難以受到阻礙，能夠維持觸媒之活性，亦即容易抑制觸媒之惡化，因此觸媒之製造方法也較簡單。

【0072】如此之本發明之觸媒之氟化程度(亦即氟原子之含量)或氟化之方法、氟化劑、氟化之條件等能夠採用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明者。

【0073】氟化前之金屬氧化物觸媒能夠將氟化後之金屬氧化物觸媒之細孔容積變得更大，將反應之轉化率更提高，且同時容易降低觸媒之惡化，且即使經長時間進行上述異性化反應，也容易抑制觸媒之惡化，因此細孔容積較大較佳。具體來說，氟化前之金屬氧化物觸媒之細孔容積

為 0.45mL/g 以上較佳，為 0.50~2.5mL/g 再較佳。且，各金屬氧化物觸媒各自適合之細孔容積有舉例如氧化鋁為 0.45 mL/g 以上(尤其是 0.50~2.5mL/g)，氧化矽鋁為 0.40mL/g 以上(尤其是 0.50~2.0mL/g)等。藉由將細孔容積設在此範圍，反應之副生成物之碳難以使觸媒之活性點經被覆，附著之碳而使細孔內之氣體擴散性會難以受到阻礙，能夠維持觸媒之活性，亦即容易抑制觸媒之惡化，因此觸媒之製造方法也較簡單。

【0074】且，作為欲製造之全氟烴烴化合物及基質之全氟二烯烴化合物、能夠採用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明者。

【0075】

2. 觸媒之製造方法

本發明之觸媒之製造方法係使用來使全氟二烯烴化合物反應且得到全氟烴烴化合物之觸媒之製造方法，且具備以下之(E)~(F)之任一者，

(E)藉由使選自氫氟碳、氫氯氟碳及氯氟碳所成群中至少1種化合物與金屬氧化物反應，將前述金屬氧化物氟化之步驟、

(F)將選自細孔容積為 0.10mL/g 以上之氧化鉻、細孔容積為 0.45mL/g 以上之氧化鋁及細孔容積為 0.50mL/g 以上之氧化矽鋁所成群中至少1種金屬氧化物氟化之步驟。

【0076】

[2-1] 觸媒之製造方法(其中之3)

本發明中，使用來使全氟二烯烴化合物反應(異性化反應)並得到全氟炔烴化合物之觸媒之製造方法3(以下有時稱作「異性化反應之觸媒之製造方法3」)具備藉由使選自氫氟碳及氫氯氟碳所成群中至少1種化合物與金屬氧化物，將前述金屬氧化物氟化之步驟。此觸媒滿足上述要件(E)。作為以往使用之異性化反應之觸媒，細孔容積並沒有被最佳化，不確定是使用何種細孔容積。本發明中，藉由以上述特定之化合物進行氟化，能夠將細孔容積調整至特定範圍，且將反應之轉化率提高，且同時容易降低觸媒之惡化，即使經過長時間來進行上述異性化反應，也能夠抑制觸媒之惡化。因此，採用本發明之觸媒時，能夠延長其交換頻率且較經濟。

【0077】作為金屬氧化物，並沒有特別限制，但以將反應之轉化率更提高，且同時容易降低觸媒之惡化，即使經長時間進行上述異性化反應，也容易抑制觸媒之惡化之觀點來看，構成之金屬例如為屬於周期表IIIB族~IVA族之元素之至少1種較佳，為屬於周期表IVB族~VIB族及IIIA族~IVA族之元素之至少1種再較佳，為鉻、鈦、矽、鋁、鎢等之至少1種更較佳。金屬氧化物中亦可僅包含1種上述金屬元素，亦可包含2種以上。

【0078】作為如此之金屬氧化物，如上述藉由氟化，能夠自全氟二烯烴化合物成為全氟炔烴化合物之異性化反應之活性較高，將反應之轉化率更提高，且同時容易降低觸媒之惡化，即使經長時間進行上述異性化反應，也容易

抑制觸媒之惡化之觀點來看，為氧化鉻觸媒、氧化鈦觸媒、氧化鋁觸媒、氧化矽鋁觸媒、氧化鋯觸媒等特別佳。

【0079】作為氧化鉻觸媒、氧化鋁觸媒及氧化矽鋁觸媒，能夠採用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明者，作為氧化鈦觸媒及氧化鋯觸媒，能夠採用上述[1-2]觸媒及其製造方法(其中之2)中說明者。

【0080】如上述之氟化前之金屬氧化物觸媒，能夠將氟化後之金屬氧化物觸媒之細孔容積變得更大，將反應之轉化率更提高，且同時容易降低觸媒之惡化，即使經長時間進行上述異性化反應，也容易抑制觸媒之惡化，因此細孔容積較大較佳。具體來說，氟化前之金屬氧化物觸媒之細孔容積為0.45mL/g以上較佳，為0.50~2.5mL/g再較佳。且，氟化前之各金屬氧化物觸媒各自適合之細孔容積有舉例如氧化鉻為0.05mL/g以上(尤其是0.075~1.5mL/g)，氧化鋁為0.45mL/g以上(尤其是0.50~2.5mL/g)，氧化矽鋁為0.40mL/g以上(尤其是0.50~2.0mL/g)等。藉由將細孔容積設在此範圍，反應之副生成物之碳難以使觸媒之活性點經被覆，附著之碳而使細孔內之氣體擴散性會難以受到阻礙，能夠維持觸媒之活性，亦即容易抑制觸媒之惡化，因此觸媒之製造方法也較簡單。

【0081】本發明中，藉由將如上述之金屬氧化物觸媒以特定化合物來氟化，能得到經氟化之金屬氧化物觸媒。藉由氟化，能夠顯示較強之活性，且同時容易降低觸媒之惡化，藉由調整細孔容積，即使經長時間進行上述異性化

反應，也能夠抑制觸媒之惡化，因此作為氟化金屬氧化物觸媒來使用。

【0082】本發明中，作為將金屬氧化物觸媒氟化之方法，為使金屬氧化物與氟化劑反應。具體來說，例如能夠對金屬氧化物流通氟化劑來氟化。

【0083】作為此時之氟化劑，本發明中，使用選自氫氟碳(R23：三氟甲烷 R32：二氟甲烷 R41：單氟甲烷)、氫氯氟碳(R22：氯二氟甲烷、R21：二氯單氟甲烷)及氯氟碳(R13：氯三氟甲烷、R11：三氯單氟甲烷)所成群中至少1種化合物。此等與氟化氫比較之後，氟化金屬氧化物觸媒之細孔容積容易變大，也容易降低觸媒之惡化，容易抑制進行長時間上述異性化反應時之觸媒之惡化。此等之氟化劑能夠單獨使用，也能夠組合2種以上來使用。

【0084】氟化之條件並無特別限制，但以容易降低觸媒之惡化，且即使經長時間進行上述異性化反應，也容易抑制觸媒之惡化之觀點來看，溫度為50~600℃(尤其是100~500℃)較佳，壓力為0~1000kPa(尤其是0.1~500kPa)較佳，時間為0.1~24小時(尤其是1~12小時)較佳。

【0085】如此所得之觸媒由於細孔容積較大，因此會降低觸媒之惡化，且即使經長時間進行上述異性化反應，也能夠抑制觸媒之惡化。具體來說，氟化後之金屬氧化物觸媒之細孔容積為0.35mL/g以上較佳，為0.40~2.0mL/g再較佳。且，各金屬氧化物觸媒各自之細孔容積為例如經氟化之氧化鉻為0.05mL/g以上(尤其是0.075~1.5mL/g)，經氟

化之氧化鋁為0.35mL/g以上(尤其是0.40~2.0mL/g)，經氟化之氧化矽鋁為0.50ml/g以上(尤其是0.55~2.0mL/g)較佳。藉由將細孔容積設在此範圍，反應之副生成物之碳難以使觸媒之活性點經被覆，附著之碳而使細孔內之氣體擴散性會難以受到阻礙，能夠維持觸媒之活性，亦即容易抑制觸媒之惡化，因此觸媒之製造方法也較簡單。

【0086】如此所得之觸媒雖然為細孔容積較大者，但、能夠跟根據觸媒之氟化程度，亦即氟原子之含量來調整細孔容積。因此，將所得之氟化後之觸媒總量設為100原子%，氟原子之含量為5.0~50原子%較佳，為10~25原子%再較佳。

【0087】且，作為欲製造之全氟烴烴化合物及基質之全氟二烯烴化合物，能夠採用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明者。

【0088】

[2-2] 觸媒之製造方法(其中之4)

本發明中，使用來使全氟二烯烴化合物反應(異性化反應)並得到全氟烴烴化合物之觸媒之製造方法4(以下有時稱作「異性化反應之觸媒之製造方法4」)具備將選自經氟化前之金屬氧化物之細孔容積為0.10mL/g以上之氧化鉻、細孔容積為0.45mL/g以上之氧化鋁及細孔容積為0.5 mL/g以上之氧化矽鋁所成群中至少1種金屬氧化物氟化之步驟。此觸媒滿足上述要件(F)。作為以往使用之異性化反應之觸媒，細孔容積並沒有被最佳化，不確定是使用何

種細孔容積。本發明中，藉由將各自具有特定細孔容積之金屬氧化物氟化，能夠將反應之轉化率提高，且同時容易降低觸媒之惡化，即使經過長時間來進行上述異性化反應，也能夠抑制觸媒之惡化。因此，採用本發明之觸媒時，能夠延長其交換頻率且較經濟。

【0089】作為氧化鉻觸媒、氧化鋁觸媒及氧化矽鋁觸媒，能夠採用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明者。

【0090】如上述之氟化前之金屬氧化物觸媒能夠將氟化後之金屬氧化物觸媒之細孔容積變得更大，將反應之轉化率更提高，且同時能夠降低觸媒之惡化，即使經長時間進行上述異性化反應，也能夠抑制觸媒之惡化，因此使用細孔容積較大者。具體來說作為氟化前之各金屬氧化物觸媒各自適合之細孔容積，氧化鉻為0.05mL/g以上(尤其是0.075~1.5mL/g)，氧化鋁為0.45mL/g以上(尤其是0.50~2.5mL/g)，氧化矽鋁為0.40mL/g以上(尤其是0.50~2.0mL/g)。細孔容積自此範圍縮小的話，有存在觸媒之活性點之細孔會因反應之副生成物之碳而使活性點經被覆，或附著之碳而使細孔內之氣體擴散性變差，觸媒之活性會降低，亦即容易招至觸媒之惡化。且，細孔容積若過大，觸媒之製造方法會變得繁雜而使製造成本上升。

【0091】本發明中，藉由將如上述之金屬氧化物觸媒氟化，能得到經氟化之金屬氧化物觸媒。藉由氟化，能夠顯示較強之活性，且同時容易降低觸媒之惡化，藉由調整

細孔容積，即使經長時間進行上述異性化反應，也能夠抑制觸媒之惡化，因此作為氟化金屬氧化物觸媒來使用。

【0092】關於氟化之方法、氟化劑及氟化之條件，能夠採用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明者。

【0093】如此所得之觸媒由於細孔容積較大，會降低觸媒之惡化，即使經長時間進行上述異性化反應，也能夠抑制觸媒之惡化。具體來說，作為各金屬氧化物觸媒各自之細孔容積，例如經氟化之氧化鉻為0.05mL/g以上(尤其是0.075~1.5mL/g)，經氟化之氧化鋁為0.35mL/g以上(尤其是0.40~2.0mL/g)，經氟化之氧化矽鋁為0.50ml/g以上(尤其是0.55~2.0mL/g)較佳。藉由將細孔容積設在此範圍，反應之副生成物之碳難以使觸媒之活性點經被覆，附著之碳而使細孔內之氣體擴散性會難以受到阻礙，能夠維持觸媒之活性，亦即容易抑制觸媒之惡化，因此觸媒之製造方法也較簡單。

【0094】如此所得之觸媒雖然為細孔容積較大者，但能夠跟根據觸媒之氟化程度，亦即氟原子之含量來調整細孔容積。因此，將所得之氟化後之觸媒總量設為100原子%，氟原子之含量為5.0~50原子%較佳，為10~25原子%再較佳。

【0095】且，作為欲製造之全氟烴烴化合物及基質之全氟二烯烴化合物，能夠採用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明者。

【0096】

3. 全氟炔烴化合物之製造方法

本發明之全氟炔烴化合物之製造方法具備在觸媒之存在下，使全氟二烯烴化合物反應，得到全氟炔烴化合物之步驟，且滿足以下(A)~(G)之任一者，

(A)前述觸媒含有選自包含過渡金屬元素之觸媒，及包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少2種之觸媒所成群中至少1種觸媒，

(B)前述觸媒含有包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少1種之觸媒，且前述觸媒與前述一般式(2)表示之全氟二烯烴化合物之接觸時間為30秒以下，

(C)前述觸媒含有選自細孔容積為0.08mL/g以上之經氟化之氧化鉻、細孔容積為0.35mL/g以上之經氟化之氧化鋁及細孔容積為0.50mL/g以上之經氟化之氧化矽鋁所成群中至少1種觸媒，

(D)前述觸媒含有細孔容積為0.35mL/g以上之經氟化之金屬氧化物，

(E)前述觸媒含有藉由使選自氫氟碳、氫氯氟碳及氯氟碳所成群中至少1種化合物，與金屬氧化物反應，得到經氟化之金屬氧化物，

(F)前述觸媒含有將選自細孔容積為0.10mL/g以上之氧化鉻、細孔容積為0.45mL/g以上之氧化鋁及細孔容積為0.50mL/g以上之氧化矽鋁所成群中至少1種金屬氧化物氟化之觸媒，

(G)在從反應開始至反應結束之至少一部份中，將全

氟二烯烴化合物之質量作為基準(100質量%)，以反應系統中之水分量為30質量ppm以下之條件，進行前述全氟二烯烴化合物之反應。

【0097】且，作為全氟炔烴化合物及全氟二烯烴化合物，能夠採用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明者。

【0098】

[3-1] 全氟炔烴化合物之製造方法(其中之1)

本發明之全氟炔烴化合物之第1製造方法具備在觸媒之存在下，使全氟二烯烴化合物反應，得到全氟炔烴化合物之步驟，且前述觸媒為選自包含過渡金屬元素之觸媒及包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少2種之觸媒所成群中至少1種觸媒。此製造方法滿足上述要件(A)。

【0099】以往，作為全氟炔烴化合物之製造方法，作為觸媒，僅存在使用鹵化氧化鋁或氟化鈉等之不包含過渡金屬且僅包含1種IIIA族元素之觸媒，或包含鹼金屬之觸媒之例。藉由本發明，使用以往沒有得包含過渡金屬元素之觸媒，或包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少2種之觸媒等，反應之轉化率會提高，能夠以高收率及高選擇率地得到全氟炔烴化合物，且能夠增加合成全氟炔烴化合物時之選擇幅度。如此，作為觸媒，藉由使用活性較高之包含過渡金屬元素之觸媒，或藉由複合氧化物而使活性變高之包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少2種之觸媒等，反應之轉化率會提高，能夠高選擇率地得到全氟

環烯烴化合物。且，藉由本發明，與以往方法相異，如後述，難以副生成氟烯烴化合物。

【0100】本發明中，作為異性化反應之觸媒，使用包含過渡金屬元素之觸媒或包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少2種之觸媒。作為如此之觸媒，並沒有特別限制，但以反應之轉化率特別高，且能夠以更高收率及高選擇率地得到全氟炔烴化合物之觀點來看，為包含選自屬於周期表IVB族~VIB族之過渡金屬元素中至少1種之觸媒，或包含屬於周期表IVB族~VIB族及IIIA族~IVA族之元素中至少2種之觸媒等較佳，為包含鉻、鈦、鋯等之觸媒或包含矽及鋁之觸媒等再較佳。

【0101】作為如此之異性化反應之觸媒，由於自全氟二烯烴化合物成為全氟炔烴化合物之異性化反應之活性較高，且根據反應條件，與全氟炔烴化合物同樣地期待作為半導體用乾蝕刻氣體之外，也期待作為各種冷媒、發泡劑、熱移動媒體等之全氟環烯烴化合物之生成反應亦具有較高活性，因此為亦可經氟化之氧化鉻觸媒(氧化鉻觸媒或經氟化之氧化鉻觸媒)、亦可經氟化之氧化鈦觸媒(氧化鈦觸媒或經氟化之氧化鈦觸媒)、亦可經氟化之氧化鋯觸媒(氧化鋯觸媒或經氟化之氧化鋯觸媒)、亦可經氟化之氧化矽鋁觸媒(氧化矽鋁觸媒或經氟化之氧化矽鋁觸媒)等較佳。

【0102】作為氧化鉻觸媒及氧化矽鋁觸媒，能夠採用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明者，作為氧

化鈦觸媒及氧化鋯觸媒，能夠採用上述[1-2]觸媒及其製造方法(其中之2)中說明者。

【0103】且，關於將觸媒氟化時之氟化程度(氟原子之含量)、氟化之方法、氟化劑及氟化之條件，能夠採用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明者。

【0104】此等之異性化反應之觸媒能夠單獨使用，也能夠組合2種以上來使用。

【0105】如以上之異性化反應之觸媒之使用量能夠設為觸媒量，並沒有特別限制，但以反應之轉化率特別高，且能夠以更高收率及高選擇率地得到全氟炔烴化合物之觀點來看，例如相對於每小時之全氟二烯烴化合物供給速度，觸媒重量比(W/F)為0.1~200g·sec./cc較佳，為0.5~150g·sec./cc再較佳。且，使用複數異性化反應之觸媒時，其合計量調整成上述範圍內較佳。尤其是上述W/F為特定氣相反應時之觸媒量，但採用液相反應時，氟化物之使用量也能夠設為觸媒量，且能夠適當地調整。

【0106】本發明之製造方法中，進行全氟二烯烴化合物之反應時，除了基質之全氟二烯烴化合物與異性化反應之觸媒以外，以傳熱或稀釋觸媒濃度之目的，能夠將金屬鎳(尤其是金屬鎳珠粒)或活性碳等之W/F成為0.1~200g·sec./cc，尤其是成為0.5~150g·sec./cc來使用。

【0107】本發明之製造方法(尤其是全氟二烯烴化合物之反應)能夠在液相中進行，但氣相中，尤其是以使用固定床反應器之氣相連續流通式來進行較佳。藉此，相較

於在液相中進行時，能夠進而將裝置、操作等簡略化，且相較於以同時分批式進行時，能夠以更高收率及高選擇率地得到全氟炔烴化合物。

【0108】本發明之製造方法中，全氟二烯烴化合物之反應為加熱來進行較佳。具體來說，在系統中添加基質之全氟二烯烴化合物與異性化反應之觸媒後再加熱較佳。此時之加熱溫度以反應之轉化率特別高，能夠以更高收率及高選擇率地得到全氟炔烴化合物之觀點來看，為170℃以上(尤其是170~400℃)較佳，為180~280℃再較佳。

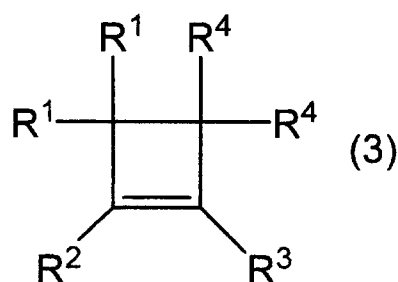
【0109】本發明之製造方法中，觸媒與全氟二烯烴化合物之接觸時間(反應時間)並無特別限制，以反應之轉化率特別高，能夠以更高收率及高選擇率地得到全氟炔烴化合物之觀點來看，為1~100秒較佳，為2~30秒再較佳。

【0110】本發明之製造方法中，全氟二烯烴化合物之反應之環境並無特別限制，例如反應環境為惰性氣體環境(氮氣環境、氬氣環境等)較佳。

【0111】本發明之製造方法中，不只能夠製造全氟環烯烴化合物，也能夠製造全氟環炔烴化合物。作為此全氟環炔烴化合物，有舉出一般式(3)表示之全氟環炔烴化合物，

【0112】

[化3]



【0113】[式中， $R^1 \sim R^4$ 與前述相同]。且，關於全氟環烯烴化合物之詳細如後述。

【0114】因此，反應結束後，因應必要能夠根據常法來進行純化處理，得到全氟炔烴化合物。

【0115】且，關於本發明之製造方法所副生產之全氟環烯烴化合物，因應必要能夠根據常法進行純化處理後，將該全氟環烯烴化合物作為基質來使用，而得到全氟炔烴化合物。關於此時之方法或條件等，能夠採用專利文獻2(特開2014-058488號公報)中記載者。也能夠採用較佳具體例。

【0116】具體來說，將全氟環烯烴化合物作為基質來使用，藉由使用異性化觸媒之異性化，能夠得到全氟炔烴化合物。此步驟能夠在氣相中，尤其是使用固定床反應器之氣相連續流通式來進行，但也能夠藉由分批式反應來進行。

【0117】作為異性化反應中之觸媒，由於為低吸濕性，因此使用在大氣中容易操作且高活性、高選擇率之所得之氟化鈉較佳。將氟化鈉本身作為觸媒時，亦可為粉末狀，但碎片狀在氣相連續流通式反應中較佳。且，亦能夠

使用將氟化鈉擔載於氧化鋁、多孔性氟化鋁、活性碳、二氧化矽、沸石等之擔體。且，氟化鈉中能夠混合其他成分來使用。

【0118】異性化反應之溫度通常為200~800℃較佳，為400~600℃再較佳。

【0119】不僅如上述所得之全氟炔烴化合物，全氟環烴化合物除了也能夠有效地利用在用來形成半導體、液晶等之最先端微細構造之蝕刻氣體之外，也能夠有效地利用在有機合成用構成組件等各種用途。且，關於有機合成用構成組件之詳細如後述。

【0120】

[3-2] 全氟炔烴化合物之製造方法(其中之2)

本發明之全氟炔烴化合物之第2製造方法具備在觸媒之存在下，使全氟二烯烴化合物反應，得到全氟炔烴化合物之步驟，且前述觸媒為包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少1種之觸媒，前述觸媒與前述全氟二烯烴化合物之接觸時間為30秒以下。此製造方法滿足上述要件(B)。

【0121】以往，作為全氟炔烴化合物之製造方法，作為觸媒，有存在使用如鹵化氧化鋁或氟化鈉等之不包含過渡金屬且僅包含1種IIIA族元素之觸媒，或包含鹼金屬之觸媒之例，但將例如不包含過渡金屬僅包含1種IIIA族元素之觸媒作為例，僅存在32秒以上與使反應時間變長時間之例。藉由本發明，藉由使用包含屬於周期表IIIB族~IVA

族之元素中至少1種之觸媒，且將反應時間設為30秒以下，反應之轉化率會提高，能夠以高收率及高選擇率地得到全氟炔烴化合物、且能夠增加合成全氟炔烴化合物時之選擇幅度。藉由此方法，反應時間也較短，故能夠經濟地使反應進行。且，藉由本發明，與以往方法相異，如後述，難以副生成氟烯烴化合物。

【0122】本發明中，作為異性化反應之觸媒，使用包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少1種之觸媒。作為如此之觸媒，並沒有特別限制，但以反應之轉化率特別高，能夠以更高收率及高選擇率地得到全氟炔烴化合物之觀點來看，為包含過渡金屬元素之觸媒，或包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少2種之觸媒較佳，為包含選自屬於周期表IVB族~VIB族之過渡金屬元素中至少1種之觸媒，或包含屬於周期表IVB族~VIB族及IIIA族~IVA族之元素中至少2種之觸媒等再較佳，為包含鉻、鈦、鋯等之觸媒，或包含矽及鋁之觸媒等更較佳。

【0123】作為如此之異性化反應之觸媒，由於自全氟二烯烴化合物成為全氟炔烴化合物之異性化反應之活性較高，且根據反應條件，與全氟炔烴化合物同樣地期待作為半導體用乾蝕刻氣體之外，也期待作為各種冷媒、發泡劑、熱移動媒體等之全氟環烯烴化合物之生成反應亦具有較高活性，因此亦可經氟化之氧化鉻觸媒(氧化鉻觸媒或經氟化之氧化鉻觸媒)、亦可經氟化之氧化鈦觸媒(氧化鈦觸媒或經氟化之氧化鈦觸媒)、亦可經氟化之氧化鋯觸媒

(氧化鋯觸媒或經氟化之氧化鋯觸媒)、亦可經氟化之氧化矽鋁觸媒(氧化矽鋁觸媒或經氟化之氧化矽鋁觸媒)等較佳。且，此型態中，作為包含屬於周期表IIIA族之1種元素之觸媒，也能夠使用亦可經氟化之氧化鋁觸媒。

【0124】作為氧化鉻觸媒、氧化鋁觸媒及氧化矽鋁觸媒，能夠採用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明者，作為氧化鈦觸媒及氧化鋯觸媒，能夠採用上述[1-2]觸媒及其製造方法(其中之2)中說明者。

【0125】此等之異性化反應之觸媒能夠單獨使用，也能夠組合2種以上來使用。

【0126】且，關於將觸媒氟化時之氟化程度(氟原子之含量)、氟化之方法、氟化劑及氟化之條件，能夠採用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明者。

【0127】關於如以上之異性化反應之觸媒之使用量，能夠採用上述[3-1]全氟烴烴化合物之製造方法(其中之1)中說明者。

【0128】本發明之製造方法中，進行全氟二烯烴化合物之反應時，除了基質之全氟二烯烴化合物與異性化反應之觸媒以外，以傳熱或稀釋觸媒濃度之目的，能夠將金屬鎳(尤其是金屬鎳珠粒)或活性碳等之W/F成為 $0.1\sim 200\text{ g}\cdot\text{sec./cc}$ ，尤其是成為 $0.5\sim 150\text{ g}\cdot\text{sec./cc}$ 來使用。

【0129】本發明之製造方法(尤其是全氟二烯烴化合物之反應)能夠在液相中進行，但氣相中，尤其是以使用固定床反應器之氣相連續流通式來進行較佳。藉此，相較

於在液相中進行時，能夠進而將裝置、操作等簡略化，且相較於以同時分批式進行時，能夠以更高收率及高選擇率地得到全氟炔烴化合物。

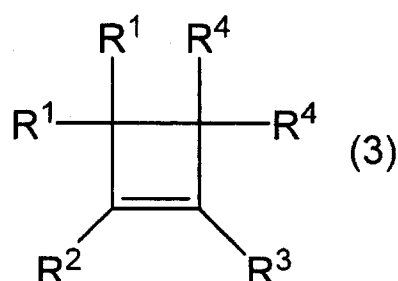
【0130】本發明之製造方法中，關於全氟二烯烴化合物之反應之反應溫度及反應環境，能夠採用上述[3-1]全氟炔烴化合物之製造方法(其中之1)中說明者。

【0131】本發明之製造方法中，觸媒與全氟二烯烴化合物之接觸時間(反應時間)為30秒以下，較佳為25秒以下。接觸時間(反應時間)若超過30秒，則全氟炔烴化合物之收率會降低。且，接觸時間(反應時間)之下限值並無特別限制，但通常為1秒。

【0132】本發明之製造方法中，不只能夠製造全氟環烯烴化合物，也能夠製造全氟環炔烴化合物。作為此全氟環炔烴化合物，有舉出一般式(3)表示之全氟環炔烴化合物，

【0133】

[化4]



【0134】[式中， $R^1 \sim R^4$ 與前述相同]。且，關於全氟環炔烴化合物之詳細如後述。

【0135】因此，反應結束後，因應必要能夠根據常法

來進行純化處理，得到全氟炔烴化合物。

【0136】且，關於本發明之製造方法所副生產之全氟環烯烴化合物，因應必要能夠根據常法進行純化處理後，將該全氟環烯烴化合物作為基質來使用，而得到全氟炔烴化合物。關於此時之方法或條件等，能夠採用上述[3-1]全氟炔烴化合物之製造方法(其中之1)中說明者。

【0137】不僅如上述所得之全氟炔烴化合物，全氟環烯烴化合物除了也能夠有效地利用在用來形成半導體、液晶等之最先端微細構造之蝕刻氣體之外，也能夠有效地利用在有機合成用構成組件等各種用途。且，關於有機合成用構成組件之詳細如後述。

【0138】

[3-3] 全氟炔烴化合物之製造方法(其中之3)

本發明之全氟炔烴化合物之第3製造方法具備在觸媒之存在下，使全氟二烯烴化合物反應，得到全氟炔烴化合物之步驟，且滿足以下(C)~(F)之任一者，

(C)前述觸媒含有選自細孔容積為0.08mL/g以上之經氟化之氧化鉻、細孔容積為0.35mL/g以上之經氟化之氧化鋁及細孔容積為0.50mL/g以上之經氟化之氧化矽鋁所成群中至少1種觸媒，

(D)前述觸媒含有細孔容積為0.35mL/g以上之經氟化之金屬氧化物，

(E)前述觸媒含有藉由使選自氫氟碳、氫氯氟碳及氯氟碳所成群中至少1種化合物，與金屬氧化物反應，所得

到經氟化之金屬氧化物，

(F)前述觸媒含有將選自細孔容積為0.10mL/g以上之氧化鉻、細孔容積為0.45mL/g以上之氧化鋁及細孔容積為0.50mL/g以上之氧化矽鋁所成群中至少1種金屬氧化物氟化之觸媒。

【0139】要件(C)意指使用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明之本發明之異性化反應之觸媒1，且要件(D)意指使用上述[1-2]觸媒及其製造方法(其中之2)中說明之本發明之異性化反應之觸媒2，要件(E)意指使用介由上述[2-1]觸媒之製造方法(其中之3)中說明之本發明之異性化反應之觸媒之製造方法3所得之觸媒，要件(F)意指藉由上述[2-2]觸媒之製造方法(其中之4)中說明之本發明之異性化反應之觸媒之製造方法4所得之觸媒。且，本發明之觸媒能夠單獨使用，也能夠組合2種以上來使用。

【0140】本發明中，藉由使用如上述之本發明之觸媒，能夠將反應之轉化率提高，且同時容易降低觸媒之惡化，即使經過長時間來進行上述異性化反應，也能夠抑制觸媒之惡化。因此，能夠延長本發明之觸媒之交換頻率，為一種較經濟之方法。

【0141】如以上之本發明之觸媒之使用量能夠設為觸媒量，並沒有特別限制，但以反應之轉化率特別高，容易降低觸媒之惡化，即使經長時間進行上述異性化反應，也容易抑制觸媒之惡化之觀點來看，例如相對於每小時之全氟二烯烴化合物供給速度，觸媒重量比(W/F)為

0.1~200g·sec./cc較佳，為0.5~150 g·sec./cc再較佳。且，使用複數種本發明之觸媒時，其合計量調整成上述範圍內較佳。尤其是上述W/F為特定氣相反應時之觸媒量，但採用液相反應時，觸媒之使用量也能夠設為觸媒量，且能夠適當地調整。

【0142】本發明之製造方法中，異性化反應除了基質之全氟二烯烴化合物與本發明之觸媒以外，以傳熱或稀釋觸媒濃度之目的，能夠將金屬鎳(尤其是金屬鎳珠粒)或活性碳等之W/F成為0.1~200g·sec./cc，尤其是成為0.5~150g·sec./cc來使用。

【0143】本發明之製造方法中，異性化反應也能夠在液相中來進行，但氣相中，尤其是以使用固定床反應器之氣相連續流通式來進行較佳。藉此，相較於在液相中進行時，能夠進而將裝置、操作等簡略化，且同時相較於以分批式來進行時，也能夠以更高收率及高選擇率地得到全氟烴烴化合物，進而容易降低觸媒之惡化，即使經長時間進行上述異性化反應，也容易抑制觸媒之惡化。

【0144】本發明之製造方法中，異性化反應以加熱來進行較佳。具體來說，在系統中添加基質之全氟二烯烴化合物與本發明之觸媒後再加熱較佳。以此時之加熱溫度以反應之轉化率特別高，容易降低觸媒之惡化，且即使經長時間進行上述異性化反應，也容易抑制觸媒之惡化之觀點來看，為170℃以上(尤其是170~400℃)較佳，為180~280℃再較佳。

【0145】本發明之製造方法中，異性化反應中之反應時間並無特別限制，但本發明容易降低觸媒之惡化，且經過長時間進行上述異性化反應也能抑制惡化，因此適用於長時間之反應，為10~200小時較佳，為20~100小時再較佳。

【0146】本發明之製造方法中，異性化反應中之環境並無特別限制，例如反應環境為惰性氣體環境(氮氣體環境、氬氣體環境等)較佳。

【0147】反應結束後，因應必要能夠根據常法來進行純化處理，得到全氟炔烴化合物。

【0148】如上述所得之全氟炔烴化合物除了有效地利用在用來形成半導體、液晶等之最先端之微細構造之蝕刻氣體以外，也能有效地利用在有機合成用構成組件等之各種用途。且，關於有機合成用構成組件之詳細如後述。

【0149】

[3-4] 全氟炔烴化合物之製造方法(其中之4)

本發明之全氟炔烴化合物之第4製造方法具備在觸媒之存在下，使全氟二烯烴化合物反應，得到全氟炔烴化合物之步驟，且

在從反應開始至反應結束之至少一部份中，將全氟二烯烴化合物之質量作為基準(100質量%)，以反應系統中之水分量為30質量ppm以下之條件，進行前述全氟二烯烴化合物之反應。

【0150】作為全氟炔烴化合物之製造方法，已熟知在

觸媒之存在下，使全氟二烯烴化合物反應並使其異性化之方法，但並不清楚能夠降低觸媒之惡化之方法。藉由本發明，在從反應開始至反應結束之至少一部份中，將全氟二烯烴化合物之質量作為基準(100質量%)，藉由將反應系統中之水分量設在30質量ppm以下，能夠降低觸媒之惡化，且維持反應之轉化率。此時，即使進行長時間之上述異性化反應，也能夠抑制觸媒之惡化。此時，觸媒之惡化速度會根據相對於每小時之全氟二烯烴化合物供給速度之觸媒重量比(W/F)而異，若增加W/F，亦即放慢全氟二烯烴化合物供給速度的話，能夠進一步抑制觸媒之惡化。因此，採用本發明之製造方法時，能夠延長觸媒之交換頻率，為一種較經濟之方法。

【0151】詳細如後述，但藉由本發明，能夠壓低存在反應系統中之水分量。因此，能夠有效地抑制觸媒之活性點會被水瓦解且惡化。亦即，無論使用何種觸媒，都能夠抑制觸媒之活性點被瓦解，且能夠有效地降低觸媒之惡化。作為異性化反應之觸媒，並沒有特別限制，但，藉由減少反應系統中之水分量，容易降低觸媒之惡化，且經過長時間進行上述異性化反應，也容易抑制惡化之觀點來看，例如為包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少1種之觸媒較佳，為包含屬於周期表IVB族~VIB族及IIIA族~IVA族之元素之至少1種之觸媒再較佳，為包含鉻、鈦、矽、鋁等之至少1種之觸媒更較佳。觸媒中亦可僅包含1種上述金屬元素，亦可包含2種以上。

【0152】作為如此之異性化反應之觸媒，以自全氟二烯烴化合物成為全氟炔烴化合物之異性化反應之活性較高，藉由減少反應系統中之水分量，容易降低觸媒之惡化，且經過長時間進行上述異性化反應，也容易抑制惡化之觀點來看，為亦可經氟化之氧化鉻觸媒(氧化鉻觸媒或經氟化之氧化鉻觸媒)、亦可經氟化之氧化鈦觸媒(氧化鈦觸媒或經氟化之氧化鈦觸媒)、亦可經氟化之氧化鋁觸媒(氧化鋁觸媒或經氟化之氧化鋁觸媒)、亦可經氟化之氧化矽鋁觸媒(氧化矽鋁觸媒或經氟化之氧化矽鋁觸媒)等特別佳。

【0153】作為氧化鉻觸媒、氧化鋁觸媒及氧化矽鋁觸媒，能夠採用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明者，作為氧化鈦觸媒及氧化鋇觸媒，能夠採用上述[1-2]觸媒及其製造方法(其中之2)中說明者。

【0154】此等之異性化反應之觸媒能夠單獨使用，也能夠組合2種以上來使用。

【0155】且，關於將觸媒氟化時之氟化程度(氟原子之含量)、氟化之方法、氟化劑及氟化之條件，能夠採用上述[1-1]觸媒及其製造方法(其中之1)中說明者。

【0156】關於如以上之異性化反應之觸媒之使用量，能夠採用上述[3-1]全氟炔烴化合物之製造方法(其中之1)中說明者。

【0157】本發明之製造方法中，異性化反應(全氟二烯烴化合物之反應)除了基質之全氟二烯烴化合物與異性

化反應之觸媒以外，以傳熱或稀釋觸媒濃度之目的，能夠將金屬鎳(尤其是金屬鎳珠粒)或活性碳等之W/F成為0.1~200g·sec./cc，尤其是成為0.5~150 g·sec./cc來使用。

【0158】本發明之製造方法中，異性化反應(全氟二烯烴化合物之反應)在從反應開始至反應結束之至少一部份中，將全氟二烯烴化合物之質量作為基準(100質量%)，反應系統中之水分量為30質量ppm以下，較佳為在20質量ppm以下之條件進行。且，水分量之下限值能夠設為1質量ppb。且，本發明中，反應系統中之水分量例如後述，將反應環境設為惰性氣體環境的同時，能夠藉由供給具有特定水分量之全氟二烯烴化合物來調整。

【0159】且，本發明中，反應系統中之水分量如上述，雖為30質量ppm以下，但反應開始時，反應系統中之水分量亦可為30質量ppm以下，在反應途中，反應系統中之水分量亦可為30質量ppm以下，反應結束時，反應系統中之水分量亦可為30質量ppm以下。亦即，在自反應開始時至反應結束時之至少一部份(至少任一個時機)，反應系統中之水分量在30質量ppm以下即可。其中，以更抑制觸媒惡化之觀點來看，至少在反應開始時反應系統中之水分量為30質量ppm以下(尤其是20質量ppm以下)較佳，自反應開始時至反應結束時全部，反應系統中之水分量為30質量ppm以下(尤其是20質量ppm以下)特別佳。

【0160】本發明之製造方法中，異性化反應(全氟二烯烴化合物之反應)中之反應環境只要反應系統中之水分

量滿足上述範圍，並無特別限制，例如為惰性氣體環境（氮氣體環境、氬氣體環境等）較佳。且，反應環境為惰性氣體環境時，反應系統中之水分量為30質量ppm以下能夠換句話說為實質上基質之全氟二烯烴化合物之水分量為30質量ppm以下。亦即，可以換句話說反應環境為惰性氣體環境時，本發明之製造方法是一種在觸媒之存在下，使水分量為30質量ppm以下之全氟二烯烴化合物反應，得到全氟炔烴化合物之方法。此時，反應揭示亦即觸媒與接觸之前之全氟炔烴化合物之水分量亦可為30質量ppm以下，在反應途中，反應系統中之全氟炔烴化合物之水分量亦可為30質量ppm以下，反應結束時全氟炔烴化合物之水分量亦可為30質量ppm以下。亦即，在自反應開始時至反應結束時之至少一部份（至少任一個時機），全氟炔烴化合物之水分量只要在30質量ppm以下即可，至少在反應開始時，全氟炔烴化合物之水分量為30質量ppm以下較佳，自反應開始時至反應結束時全部，全氟炔烴化合物之水分量為30質量ppm以下特別佳。

【0161】本發明之製造方法中，異性化反應（全氟二烯烴化合物之反應）能夠在液相中進行，但氣相中，尤其是以使用固定床反應器之氣相連續流通式來進行較佳。藉此，相較於在液相中進行時，能夠進而將裝置、操作等簡略化，且同時相較於以分批式來進行時，也能夠以更高收率及高選擇率地得到全氟炔烴化合物，進而，藉由減少反應系統中之水分量，容易降低觸媒之惡化，且經過長時間

進行上述異性化反應，也容易抑制惡化。

【0162】本發明之製造方法中，關於全氟二烯烴化合物之反應中之反應溫度，能夠採用上述[3-1]全氟炔烴化合物之製造方法(其中之1)中說明者。

【0163】本發明之製造方法中，異性化反應(全氟二烯烴化合物之反應)中之反應時間並無特別限制，但本發明藉由減少反應系統中之水分量，容易降低觸媒之惡化，且經過長時間進行上述異性化反應也能抑制惡化，因此適用於長時間之反應，為10~200小時較佳，為20~100小時再較佳。

【0164】反應結束後，因應必要能夠根據常法來進行純化處理，得到全氟炔烴化合物。

【0165】如上述所得之全氟炔烴化合物除了有效地利用在用來形成半導體、液晶等之最先端之微細構造之蝕刻氣體以外，也能有效地利用在有機合成用構成組件等之各種用途。且，關於有機合成用構成組件之詳細如後述。

【0166】

4. 全氟環烯烴組成物

如以上，能夠得到全氟炔烴化合物，但採用上述[3-1]全氟炔烴化合物之製造方法(其中之1)或[3-2]全氟炔烴化合物之製造方法(其中之2)說明之製造方法時，如上述，能夠以含有全氟炔烴化合物與全氟環烯烴化合物之全氟炔烴組成物的形態所得。且，採用上述[3-3]全氟炔烴化合物之製造方法(其中之3)或[3-4]全氟炔烴化合物之製造方法

(其中之4)說明之製造方法時，所得之全氟炔烴化合物之選擇率非常高，能夠將生成物中之其他追加化合物之含量降低至極端。

【0167】將全氟炔烴化合物以全氟炔烴組成物的形態所得時，全氟炔烴化合物為一般式(1)表示之全氟炔烴較佳，

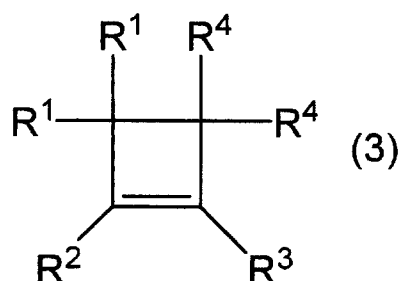


[式中， $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 與前述相同]，

全氟環烯烴化合物為一般式(3)表示之全氟環烯烴化合物較佳，

【0168】

[化5]



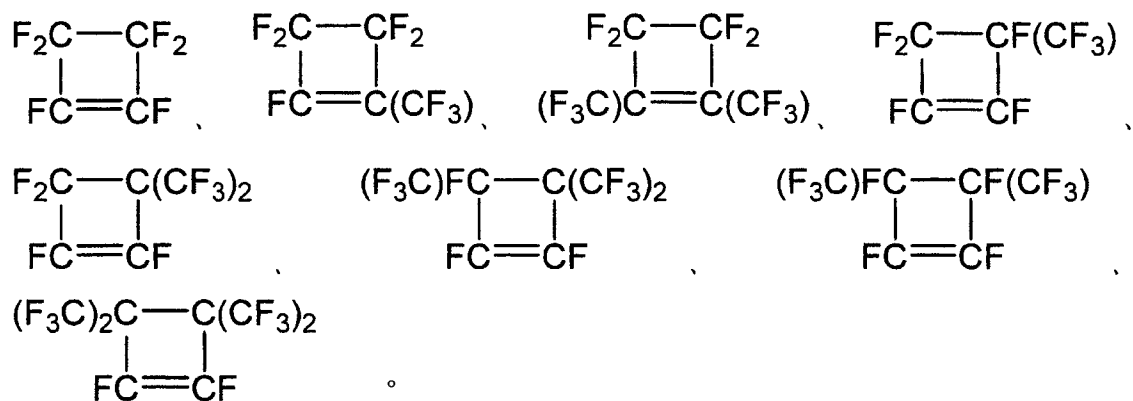
【0169】[式中， $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 與前述相同]。

此本發明之全氟炔烴組成物中，全氟炔烴化合物能夠單獨使用，也能夠組合2種以上來使用。

【0170】作為全氟環烯烴化合物，有舉例如

【0171】

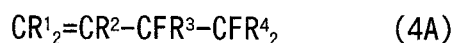
[化6]



【0172】全氟環烯烴化合物能夠單獨使用，也能夠組合2種以上來使用。

【0173】此本發明之全氟炔烴組成物中，將本發明之全氟炔烴組成物總量作為100莫耳%，全氟炔烴化合物之含量為40~99.999莫耳%較佳，為50~99.998莫耳%再較佳，為60~99.997莫耳%更較佳。且，全氟環烯烴化合物之含量同樣地將本發明之全氟炔烴組成物之總量作為100莫耳%，為0.001~60莫耳%較佳，為0.002~50莫耳%再較佳，為0.003~40莫耳%更較佳。

【0174】且，藉由本發明之製造方法，除了上述全氟炔烴化合物及全氟環烯烴化合物以外，也能夠製造一般式(4A)表示之全氟烯烴化合物



[式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 與前述相同]，

或一般式(4B)表示之氟烯烴化合物等，



[式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 與前述相同]。且，藉由本發明之製造

方法，難以副生成一般式(4B)表示之氟烯烴化合物。

【0175】因此，本發明之全氟炔烴組成物中也能夠包含一般式(4A)表示之全氟烯烴化合物，或一般式(4B)表示之氟烯烴化合物。本發明之全氟炔烴組成物中包含一般式(4A)表示之全氟烯烴化合物時，其含量係將本發明之全氟炔烴組成物之總量設為100莫耳%，為0.0005~0.5莫耳%較佳，為0.001~0.3莫耳%再較佳。且，本發明之全氟炔烴組成物中包含一般式(4B)表示之氟烯烴化合物時，藉由本發明之製造方法，難以副生成一般式(4B)表示之氟烯烴化合物，因此其含量將本發明之全氟炔烴組成物之總量設為100莫耳%，為0~0.3莫耳%較佳，為0.01~0.28莫耳%再較佳。

【0176】且，藉由本發明之製造方法，作為全氟炔烴組成物得到時，也能夠以特別高收率且高選擇率地得到如上述之全氟炔烴化合物，因此能夠降低全氟炔烴組成物中之全氟炔烴化合物以外之成分，因此能夠減少用來得到全氟炔烴化合物之純勞力。

【0177】如此之本發明之全氟炔烴組成物與上述全氟炔烴化合物單獨時同樣地，除了有效地利用在用來形成半導體、液晶等之最先端之微細構造之蝕刻氣體以外，也能有效地利用在有機合成用構成組件等之各種用途。且，有機合成用構成組件意指能夠成為具有反應性較高之骨架之化合物的前驅物之物質。例如使本發明之本發明之全氟環烯烴組成物與 $\text{CF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 等之含氟有機矽化合物反應，並

導入 CF_3 基等之氟烷基，能夠變換成能夠成為洗淨劑或含氟醫藥中間物之物質。

【0178】以上，說明本發明之實施形態，但不超出申請專利範圍之主旨及範圍能夠變更形態或詳細之態樣。

[實施例]

【0179】以下表示實施例來明確記載本發明之特徵。本發明並不限定於此等實施例。

【0180】

[實施例1：要件(A)或(B)]

以下之實施例1中，作為觸媒使用以下。

氧化鉻觸媒： Cr_2O_3

氟化氧化鉻觸媒(1)：大體壓下，藉由於 $100\sim 460^\circ\text{C}$ 中使氟化氫流通 $3\sim 4$ 小時，將 Cr_2O_3 氟化。

氧化鈦觸媒： TiO_2

氟化氧化鈦觸媒：大體壓下，藉由於室溫 $\sim 300^\circ\text{C}$ 中使氟化氫流通 $3\sim 4$ 小時，將 TiO_2 氟化。

氟化氧化鋯觸媒：大體壓下，藉由於室溫 $\sim 400^\circ\text{C}$ 中使氟化氫流通 $3\sim 4$ 小時，將 ZrO_2 氟化。

氧化矽鋁觸媒： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80/10\sim 60/20$ (質量比)。

【0181】

實施例1-1：氟化氧化鉻觸媒； $\text{W/F}=30.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 200°C ； 23.1 秒

作為觸媒，將氟化氧化鉻觸媒(1)(以氟化氫氟化之氧

化鉻)填充於金屬製管狀反應器中。將此反應管加熱至200℃，藉由將六氟丁二烯($\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2$)供給至反應管使W/F成為 $30.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ，以氣相連續流通式進行反應23.1秒。自反應結束後經過1小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為100莫耳%，各成分之選擇率為1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)為99.7莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)為0.162莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)為0.0356莫耳%(E體及Z體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)為0.0947莫耳%(E體及Z體之合計量)，其他副生成物之合計為0.0182莫耳%。

【0182】

實施例1-2：氟化氧化鉻觸媒；W/F= $30.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ；250℃；23.1秒

將加熱溫度設為250℃，並將反應進行23.1秒，除此以外與實施例1-1同樣地進行反應。自反應結束後經過1小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為100莫耳%，各成分之選擇率為1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)為97.2莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)為2.47莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)為0.0871莫耳%(E體及Z體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)為0.262莫耳%(E體及Z體之合計量)，其他副生成物之合計為0.0194莫耳%。

【 0183】

實施例 1-3：氟化氧化鉻觸媒； $W/F=90.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 200°C ；69.3秒

將 W/F 設為 $90.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ，並將反應進行 69.3 秒，除此以外與實施例 1-1 同樣地進行反應。自反應結束後經過 1 小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為 100 莫耳%，各成分之選擇率為 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 為 99.7 莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 為 0.118 莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 為 0.0254 莫耳%(E 體及 Z 體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 為 0.0911 莫耳%(E 體及 Z 體之合計量)，其他副生成物之合計為 0.0162 莫耳%。

【 0184】

實施例 1-4：氟化氧化鈦觸媒； $W/F=30.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 200°C ；32.5秒

作為觸媒使用氟化氧化鈦觸媒(以氟化氫氟化之氧化鈦)，並將反應進行 32 秒，除此以外與實施例 1-1 同樣地進行反應。自反應結束後經過 1 小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為 99.0 莫耳%，各成分之選擇率為 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 為 99.3 莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 為 0.354 莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 為 0.0595 莫耳%(E 體及 Z 體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯

($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 為 0.0341 莫耳 % (E 體及 Z 體之合計量)，其他副生成物之合計為 0.213 莫耳 %。

【0185】

實施例 1-5：氟化氧化鈦觸媒； $\text{W/F}=30.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 250°C ；32.5 秒

作為觸媒使用氟化氧化鈦觸媒(以氟化氫氟化之氧化鈦)，將加熱溫度設為 250°C ，並將反應進行 32.5 秒，除此以外與實施例 1-1 同樣地進行反應。自反應結束後經過 1 小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為 99.9 莫耳 %，各成分之選擇率為 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 為 23.7 莫耳 %，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 為 76.0 莫耳 %，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 為 0.00110 莫耳 % (E 體及 Z 體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 為 0.00421 莫耳 % (E 體及 Z 體之合計量)，其他副生成物之合計為 0.295 莫耳 %。

【0186】

實施例 1-6：氟化氧化鈦觸媒； $\text{W/F}=30.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 300°C ；32.5 秒

作為觸媒使用氟化氧化鈦觸媒(以氟化氫氟化之氧化鈦)，將加熱溫度設為 300°C ，並將反應進行 32.5 秒，除此以外與實施例 1-1 同樣地進行反應。自反應結束後經過 1 小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為 100 莫耳 %，各成分之選擇率為 1,1,1,4,4,4-六氟-

2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 為 44.5 莫耳 %，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 為 55.1 莫耳 %，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 為 0.00601 莫耳 % (E 體及 Z 體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 為 0.00200 莫耳 % (E 體及 Z 體之合計量)，其他副生成物之合計為 0.392 莫耳 %。

【0187】

實施例 1-7：氟化氧化鋯觸媒； $\text{W/F}=30.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 250°C ；14.9 秒

作為觸媒使用氟化氧化鋯觸媒 (以氟化氫氟化之氧化鋯)，將加熱溫度設為 250°C ，並將反應進行 14.9 秒，除此以外與實施例 1-1 同樣地進行反應。自反應結束後經過 1 小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為 70.1 莫耳 %，各成分之選擇率為 1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 為 4.18 莫耳 %，1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 為 94.1 莫耳 %，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 為 0.00100 莫耳 % (E 體及 Z 體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 為 0.198 莫耳 % (E 體及 Z 體之合計量)，其他副生成物之合計為 0.0760 莫耳 %。

【0188】

實施例 1-8：氟化氧化鋯觸媒； $\text{W/F}=30.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 350°C ；14.9 秒

作為觸媒使用氟化氧化鋯觸媒 (以氟化氫氟化之氧化

銑)，將加熱溫度設為 350°C ，並將反應進行 14.9 秒，除此以外與實施例 1-1 同樣地進行反應。自反應結束後經過 1 小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為 99.5 莫耳%，各成分之選擇率為 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 為 2.68 莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 為 96.3 莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 為 0.0127 莫耳%(E 體及 Z 體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 為 0.118 莫耳%(E 體及 Z 體之合計量)，其他副生成物之合計為 0.274 莫耳%。

【0189】

實施例 1-9：氟化氧化銑觸媒； $\text{W/F}=15.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 350°C ；7.5 秒

作為觸媒使用氟化氧化銑觸媒(以氟化氫氟化之氧化銑)，將加熱溫度設為 350°C ，將 W/F 設為 $15.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ，並將反應進行 7.5 秒，除此以外與實施例 1-1 同樣地進行反應。自反應結束後經過 1 小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為 99.1 莫耳%，各成分之選擇率為 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 為 3.71 莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 為 95.3 莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 為 0.0163 莫耳%(E 體及 Z 體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 為 0.0851 莫耳%(E 體及 Z 體之合計量)，其他副生成物之合計為 0.246 莫耳%。

【0190】將實施例 1-1~1-9 之結果表示於表 1。

【 0191】

表 1

	實施例								
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
觸媒	氟化 氧化鉻	氟化 氧化鉻	氟化 氧化鉻	氟化 氧化鈦	氟化 氧化鈦	氟化 氧化鈦	氟化 氧化鈦	氟化 氧化鈦	氟化 氧化鈦
W/F	30.0	30.0	90.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	15.0
溫度 (°C)	200	250	200	200	250	300	250	350	350
接觸時間(秒)	23.1	23.1	69.3	32.5	32.5	32.5	14.9	14.9	7.5
轉化率(莫耳%)	100	100	100	99.0	99.9	100	70.1	99.5	99.1
選擇率(莫耳%)									
CF ₃ C≡CCF ₃	99.7	97.2	99.7	99.3	23.7	44.5	94.1	2.68	3.71
c-C ₄ F ₆	0.162	2.47	0.118	0.354	76.0	55.1	4.18	96.3	95.3
CF ₂ =CFCF ₂ CF ₃	0.0356	0.0871	0.0254	0.0595	0.00110	0.00601	0.00100	0.0127	0.0163
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.0947	0.262	0.0911	0.0341	0.00421	0.00200	0.198	0.118	0.0851
其他	0.0182	0.0194	0.0162	0.213	0.295	0.392	0.0760	0.274	0.246
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【 0192】

實施例 1-10：氟化氧化鉻觸媒； $W/F=15.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 200°C ；16.2秒

將 W/F 設為 $15.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ，並將反應進行 16.2 秒，除此以外與實施例 1-1 同樣地進行反應。自反應結束後經過 1 小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為 100 莫耳%，各成分之選擇率為 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 為 99.8 莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 為 0.0991 莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 為未滿測出界限 (ND；E 體及 Z 體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 為 0.0850 莫耳% (E 體及 Z 體之合計量)，其他副生成物之合計為 0.0159 莫耳%。

【 0193】

實施例 1-11：氧化鉻觸媒； $W/F=30.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 20°C ；25.1 秒

作為觸媒使用氧化鉻觸媒，將加熱溫度設為 20°C ，並將反應進行 25.1 秒，除此以外與實施例 1-1 同樣地進行反應。自反應結束後經過 1 小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為 100 莫耳%，各成分之選擇率為 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 為 99.8 莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 為未滿測出界限 (ND)，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 為 0.0257 莫耳% (E 體及 Z 體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-

丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 為 0.0511 莫耳 % (E 體及 Z 體之合計量)，其他副生成物之合計為 0.0832 莫耳 %。

【0194】

實施例 1-12：氧化鉻觸媒； $\text{W/F}=14.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 20°C ；11.7 秒

作為觸媒使用氧化鉻觸媒，將 W/F 設為 $14.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ，將加熱溫度設為 20°C ，並將反應進行 11.7 秒，除此以外與實施例 1 同樣地進行反應。自反應結束後經過 1 小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為 100 莫耳 %，各成分之選擇率為 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 為 99.8 莫耳 %，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 為未滿測出界限 (ND)，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 為 0.0187 莫耳 % (E 體及 Z 體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 為 0.0544 莫耳 % (E 體及 Z 體之合計量)，其他副生成物之合計為 0.0969 莫耳 %。

【0195】

實施例 1-13：氧化鉻觸媒； $\text{W/F}=30.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 50°C ；25.1 秒

作為觸媒使用氧化鉻觸媒，將加熱溫度設為 50°C ，並將反應進行 25.1 秒，除此以外與實施例 1-1 同樣地進行反應。自反應結束後經過 1 小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為 100 莫耳 %，各成分之選擇率為 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 為 99.9 莫

耳 %，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯($c\text{-C}_4\text{F}_6$)為未滿測出界限(ND)，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CF}\text{CF}_2\text{CF}_3$)為0.0201莫耳%(E體及Z體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)為0.0387莫耳%(E體及Z體之合計量)，其他副生成物之合計為0.0012莫耳%。

【0196】

實施例 1-14：氧化鉻觸媒； $W/F=6.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 150°C ；5.0秒

作為觸媒使用氧化鉻觸媒，將 W/F 設為 $6.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ，將加熱溫度設為 150°C ，並將反應進行5.0秒鐘，除此以外與實施例 1-1同樣地進行反應。自反應結束後經過1小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為100莫耳%，各成分之選擇率為1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)為99.8莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯($c\text{-C}_4\text{F}_6$)為0.00311莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CF}\text{CF}_2\text{CF}_3$)為0.0274莫耳%(E體及Z體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)為0.0477莫耳%(E體及Z體之合計量)，其他副生成物之合計為0.0818莫耳%。

【0197】

實施例 1-15：氧化鉻觸媒； $W/F=30.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 150°C ；25.1秒

作為觸媒使用氧化鉻觸媒，將加熱溫度設為 150°C ，並將反應進行25.1秒，除此以外與實施例 1-1同樣地進行

反應。自反應結束後經過1小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為100莫耳%，各成分之選擇率為1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)為99.8莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)為0.00154莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)為0.0272莫耳%(E體及Z體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)為0.0364莫耳%(E體及Z體之合計量)，其他副生成物之合計為0.125莫耳%。

【0198】

實施例1-16：氧化鉻觸媒； $\text{W/F}=8.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 200°C ；6.7秒

作為觸媒使用氧化鉻觸媒，將 W/F 設為 $8.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ，並將反應進行6.7秒除此以外與實施例1-1同樣地進行反應。自反應結束後經過1小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為99.9莫耳%，各成分之選擇率為1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)為99.6莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)為0.00311莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)為未滿測出界限(ND；E體及Z體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)為0.00111莫耳%(E體及Z體之合計量)，其他副生成物之合計為0.416莫耳%。

【0199】

實施例1-17：氧化鉻觸媒； $\text{W/F}=16.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 200°C ；13.3秒

作為觸媒使用氧化鉻觸媒，將 W/F 設為 $16.0\text{g} \cdot \text{sec.}/\text{cc}$ ，並將反應進行 13.3 秒，除此以外與實施例 1-1 同樣地進行反應。自反應結束後經過 1 小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為 100 莫耳%，各成分之選擇率為 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 為 99.9 莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 為 0.00311 莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CF}\text{CF}_2\text{CF}_3$) 為未滿測出界限 (ND；E 體及 Z 體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 為 0.00101 莫耳% (E 體及 Z 體之合計量)，其他副生成物之合計為 0.0959 莫耳%。

【0200】

實施例 1-18：氧化鈦觸媒；W/F= $10.0\text{g} \cdot \text{sec.}/\text{cc}$ ； 200°C ；11.1 秒

作為觸媒使用氧化鈦觸媒，將 W/F 設為 $10.0\text{g} \cdot \text{sec.}/\text{cc}$ ，並將反應進行 11.1 秒，除此以外與實施例 1-1 同樣地進行反應。自反應結束後經過 1 小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為 99.0 莫耳%，各成分之選擇率為 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 為 99.4 莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 為 0.254 莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CF}\text{CF}_2\text{CF}_3$) 為 0.059 莫耳% (ND；E 體及 Z 體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 為 0.0341 莫耳% (E 體及 Z 體之合計量)，其他副生成物之合計為 0.213 莫耳%。

【0201】

實施例 1-19：氧化鈦觸媒； $W/F=14.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 200°C ；15.5秒

作為觸媒使用氧化鈦觸媒，將 W/F 設為 $14.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ，並將反應進行15.5秒，除此以外與實施例1-1同樣地進行反應。自反應結束後經過1小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為99.0莫耳%，各成分之選擇率為1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)為99.3莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)為0.362莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)為0.0587莫耳%(ND；E體及Z體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)為0.0321莫耳%(E體及Z體之合計量)，其他副生成物之合計為0.247莫耳%。

【0202】

實施例 1-20：氧化矽鋁觸媒； $W/F=7.5\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 20°C ；14.9秒

作為觸媒使用氧化矽鋁觸媒，將 W/F 設為 $7.5\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ，將加熱溫度設為 20°C ，並將反應進行14.9秒，除此以外與實施例1-1同樣地進行反應。自反應結束後經過1小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為100莫耳%，各成分之選擇率為1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)為99.4莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)為未滿測出界限(ND)，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)為未滿測出界限(ND；E體及Z體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)為0.0909莫耳%

耳 % (E體及Z體之合計量)，其他副生成物之合計為0.504莫耳 %。

【0203】

實施例 1-21：氧化矽鋁觸媒； $W/F=15.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 20°C ；29.9秒

作為觸媒使用氧化矽鋁觸媒，將 W/F 設為 $15.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ，將加熱溫度設為 20°C ，並將反應進行29.9秒，除此以外與實施例 1-1同樣地進行反應。自反應結束後經過1小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為100莫耳 %，各成分之選擇率為1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 為99.9莫耳 %，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 為未滿測出界限 (ND)，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 為0.00688莫耳 % (E體及Z體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 為0.0555莫耳 % (E體及Z體之合計量)，其他副生成物之合計為0.0374莫耳 %。

【0204】

實施例 1-22：氧化矽鋁觸媒； $W/F=30.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 20°C ；59.8秒

作為觸媒使用氧化矽鋁觸媒，將加熱溫度設為 20°C ，並將反應進行59.8秒，除此以外與實施例 1-1同樣地進行反應。自反應結束後經過1小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為100莫耳 %，各成分之選擇率為1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 為99.8莫耳

%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯($c\text{-C}_4\text{F}_6$)為未滿測出界限(ND)，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)為未滿測出界限(ND；E體及Z體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)為0.0804莫耳%(E體及Z體之合計量)，其他副生成物之合計為0.161莫耳%。

【0205】

實施例1-23：氧化矽鋁觸媒； $\text{W/F}=4.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 100°C ；8.0秒

作為觸媒使用氧化矽鋁觸媒，將 W/F 設為 $4.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ，將加熱溫度設為 100°C ，並將反應進行8.0秒，除此以外與實施例1同樣地進行反應。自反應結束後經過1小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為100莫耳%，各成分之選擇率為1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)為99.4莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯($c\text{-C}_4\text{F}_6$)為0.00121莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)為未滿測出界限(ND；E體及Z體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)為0.0909莫耳%(E體及Z體之合計量)，其他副生成物之合計為0.503莫耳%。

【0206】

實施例1-24：氧化矽鋁觸媒； $\text{W/F}=4.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 200°C ；8.0秒

作為觸媒使用氧化矽鋁觸媒，將 W/F 設為 $4.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ，並將反應進行8.0秒，除此以外與實施例1-1同樣地進行反

應。自反應結束後經過1小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為100莫耳%，各成分之選擇率為1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)為99.5莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)為0.0670莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)為未滿測出界限(ND；E體及Z體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)為0.0101莫耳%(E體及Z體之合計量)，其他副生成物之合計為0.467莫耳%。

【0207】

實施例1-25：氧化矽鋁觸媒； $\text{W/F}=8.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ； 200°C ；16.0秒

作為觸媒使用氧化矽鋁觸媒，將 W/F 設為 $8.0\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ，並將反應進行16.0秒，除此以外與實施例1-1同樣地使反應進行。自反應結束後經過1小時後，將自反應管流出氣體以氣體層析法來分析後，轉化率為100莫耳%，各成分之選擇率為1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)為99.5莫耳%，1,2,3,3,4,4-六氟-1-環丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)為0.0611莫耳%，1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)為未滿測出界限(ND；E體及Z體之合計量)，1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)為0.00921莫耳%(E體及Z體之合計量)，其他副生成物之合計為0.480莫耳%。

【0208】

將實施例1-1及1-10~1-17之結果表示於表2，將實施例1-18~1-25之結果表示於表3。

【 0209】

表 2

	實施例										
	1-1	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17		
觸媒	氟化 氧化鉻	氟化 氧化鉻	氧化鉻	氧化鉻	氧化鉻	氧化鉻	氧化鉻	氧化鉻	氧化鉻	氧化鉻	氧化鉻
W/F	30.0	15.0	30.0	14.0	30.0	6.0	30.0	8.0	16.0		
溫度 (℃)	200	200	20	20	50	150	150	200	200		
接觸時間(秒)	23.1	16.2	25.1	11.7	25.1	5.0	25.1	6.7	13.3		
轉化率(莫耳%)	100	100	100	100	100	100	100	99.9	100		
選擇率(莫耳%)											
CF ₃ C≡CCF ₃	99.7	99.8	99.8	99.8	99.9	99.8	99.8	99.6	99.9		
c-C ₄ F ₆	0.162	0.0991	ND	ND	ND	0.00311	0.00154	0.00311	0.00311		
CF ₂ =CF CF ₂ CF ₃	0.0356	ND	0.0257	0.0187	0.0201	0.0274	0.0272	ND	ND		
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.0947	0.0850	0.0511	0.0544	0.0387	0.0477	0.0364	0.00111	0.00101		
其他	0.0182	0.0159	0.0832	0.0969	0.0012	0.0818	0.125	0.416	0.0959		
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100		

【 0210】

表 3

	實施例									
	1-18	1-19	1-20	1-21	1-22	1-23	1-24	1-25		
觸媒	氧化鈦	氧化鈦	氟化矽鋁	氟化矽鋁	氟化矽鋁	氟化矽鋁	氟化矽鋁	氟化矽鋁		
W/F	100	14.0	7.5	15.0	30.0	4.0	4.0	8.0		
溫度 (°C)	200	200	20	20	20	100	200	200		
接觸時間(秒)	11.1	15.5	14.9	29.9	59.8	8.0	8.0	16.0		
轉化率(莫耳%)	99.0	99.0	100	100	100	100	100	100		
選擇率(莫耳%)										
CF ₃ C≡CCF ₃	99.4	99.3	99.4	99.9	99.8	99.4	99.5	99.5		
c-C ₄ F ₆	0.254	0.362	ND	ND	ND	0.00121	0.0670	0.0611		
CF ₂ =CFCF ₂ CF ₃	0.059	0.0587	ND	0.00688	ND	ND	ND	ND		
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.0341	0.0321	0.0909	0.0555	0.0804	0.0909	0.0101	0.00921		
其他	0.213	0.247	0.504	0.0374	0.161	0.503	0.467	0.480		
合計	100	100	100	100	100	100	100	100		

【 0211】

[實施例 2：要件(C)~(F)]

以下之實施例 2 中，作為觸媒使用以下。

氟化氧化鉻觸媒(1)：以氟化氫氟化之氧化鉻；細孔容積0.10mL/g；對氧化鉻(Cr_2O_3 ；細孔容積0.15mL/g)，於大體壓下藉由於100~400℃中使氟化氫流通6小時來氟化。

氟化氧化鉻觸媒(2)：以氯二氟甲烷(R22)氟化之氧化鉻；細孔容積0.13mL/g；對氧化鉻(Cr_2O_3 ；細孔容積0.15mL/g)，於大體壓下藉由於100~500℃中使氯二氟甲烷(R22)流通6小時來氟化。

氟化氧化矽鋁觸媒(1)：以氟化氫氟化之氧化矽鋁；細孔容積0.55mL/g；對氧化矽鋁(細孔容積0.70mL/g)，於大體壓下藉由於100~400℃中使氟化氫流通6小時來氟化。

氟化氧化矽鋁觸媒(2)：以氯二氟甲烷(R22)氟化之氧化矽鋁；細孔容積0.69mL/g；對氧化矽鋁(細孔容積0.70mL/g)，於大體壓下藉由於100~500℃中使氯二氟甲烷(R22)流通6小時來氟化。

【0212】且，作為氟化氧化鋁觸媒，皆為對特定之氧化鋁，於大體壓下藉由於100~400℃中使氟化氫流通6小時來氟化。氟化氧化鋁觸媒之詳細表示於表4。

【0213】

表 4

	氟化氧化鋁觸媒				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
氟化前物性					
比表面積 (m ² /g)	165	300	166	150	270
細孔容積 (mL/g)	0.91	0.61	0.37	0.51	0.38
氟化後物性					
比表面積 (m ² /g)	97.4	141	84.4	122	93.8
細孔容積 (mL/g)	1.33	0.43	0.22	0.39	0.23
氟化後組成					
F (atom%)	16.9	18.1	16.9	18.3	48.7

【 0214】

實施例 2-1：R22 氟化氧化鉻觸媒；細孔容積 0.13 mL/g

作為觸媒，將氟化氧化鉻觸媒 (2) (以氯二氟甲烷 (R22) 氟化之氧化鉻) 填充於金屬製管狀反應器中。將此反應管加熱至 200℃，藉由將六氟丁二烯 (CF₂CF=CF CF₂) 供給至反應管使 W/F 成為 8 g·sec./cc，以氣相連續流通式進行反應。特定時間經過後，將自反應管流出之氣體以氣體層析法分析。其結果，觸媒之惡化速度為 -0.12%/小時。且，觸媒之惡化速度為意指在橫軸繪出反應時間且在縱軸繪出轉化率時之傾斜。將結果表示於表 5。

【 0215】

表 5

氟化氧化鉻觸媒		惡化速度-0.12%									
氟化前	細孔容積 0.15mL/g	氟化後	細孔容積 0.13mL/g								
W/F (g · sec./cc)		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
(反應時間)		1	6	24	29	32	48	51	60		
轉化率(莫耳%)		100	100	100	99.9	99.8	98.1	97.2	96.4		
選擇率(莫耳%)											
CF ₃ C≡CCF ₃		99.0	99.4	99.4	99.6	99.6	99.6	99.6	99.7		
CF ₂ =CFCF ₂ CF ₃		0.0609	0.0507	0.0582	0.0541	0.0510	0.0504	0.0441	0.00128		
c-C ₄ F ₆		0.00394	0.000984	0.0442	0.0347	0.0336	0.0775	0.0822	0.0433		
CF ₃ CF=CHCF ₃		0.176	0.198	0.166	0.106	0.110	0.0910	0.0923	0.0902		
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
其他		0.727	0.392	0.295	0.228	0.182	0.213	0.155	0.202		
合計		100	100	100	100	100	100	100	100		

【 0216】

實施例 2-2：R22 氟化氧化矽鋁觸媒；細孔容積 0.69mL/g

作為觸媒，並非使用氟化氧化鉻觸媒(2)，使用以氟化氧化矽鋁觸媒(2)(氯二氟甲烷(R22)氟化之氧化矽鋁)，除此以外與實施例 2-1 同樣地進行反應。特定時間經過後，將自反應管流出之氣體以氣體層析法分析。其結果，觸媒之惡化速度為 $-0.0014\%/小時$ 。且，觸媒之惡化速度為意指在橫軸繪出反應時間且在縱軸繪出轉化率時之傾斜。將結果表示於表 6。

【0217】

表 6

氟化氧化矽鋁觸媒
氟化前
惡化速度 -0.0014%
氟化後

細孔容積 0.70mL/g	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
W/F (g · sec./cc)												
反應時間(時間)	3	19	27	34	51	58	75	78	81	8	8	100
轉化率(莫耳%)	100	100	100	100	100	99.9	99.9	99.8	99.8	99.8	99.7	
選擇率(莫耳%)												
CF ₃ C≡CCF ₃	99.5	99.8	99.7	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.6	99.6
CF ₂ =CF CF ₂ CF ₃	0.00162	0.00306	0.00402	0.00509	0.00704	0.00529	0.00658	0.00595	0.00653	0.00653	0.00911	0.00911
c-C ₄ F ₆	0.0570	0.0793	0.0966	0.106	0.121	0.117	0.129	0.127	0.128	0.128	0.144	0.144
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.104	0.00811	0.135	0.0986	0.0872	0.0891	0.0840	0.0816	0.0875	0.0875	0.290	0.290
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
其他	0.386	0.154	0.0346	0.0317	0.000	0.0307	0.000276	0.00203	0.00561	0.00561	0.00430	0.00430
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【 0218 】

實施例 2-3：氟化氧化鋁觸媒；細孔容積 1.33 mL/g

作為觸媒，並非使用氟化氧化鉻觸媒 (2)，使用氟化氧化鋁觸媒 (1)，除此以外與實施例 2-1 同樣地進行反應。特定時間經過後，將自反應管流出之氣體以氣體層析法分析。其結果，觸媒之惡化速度為 -0.025%/小時。且，觸媒之惡化速度為意指在橫軸繪出反應時間且在縱軸繪出轉化率時之傾斜。將結果表示於表 7。

【 0219 】

表 7

氟化氧化鋁觸媒 氟化前 細孔容積 0.91 mL/g	惡化速度 -0.025% 氟化後 細孔容積 1.33 mL/g				
W/F (g · sec./cc)	4	4	4	4	4
反應時間(時間)	2.4	5.7	21	30	50
轉化率(莫耳%)	100	100	99.9	99.4	97.7
選擇率(莫耳%)					
CF ₃ C≡CCF ₃	98.7	99.5	99.5	99.5	99.4
CF ₂ =CF CF ₂ CF ₃	ND	ND	ND	ND	ND
c-C ₄ F ₆	0.273	0.300	0.327	0.302	0.358
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.295	0.169	0.110	0.192	0.175
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)	ND	ND	ND	ND	ND
其他	0.703	0.0755	0.0697	0.0465	0.063
合計	100	100	100	100	100

【 0220 】

實施例 2-4：氟化氧化鋁觸媒；細孔容積 0.43 mL/g

作為觸媒，並非使用氟化氧化鉻觸媒 (2)，使用氟化氧化鋁觸媒 (2)，除此以外與實施例 2-1 同樣地進行反應。特定時間經過後，將自反應管流出之氣體以氣體層析法分析。其結果，觸媒之惡化速度為 -0.026%/小時。且，觸媒

之惡化速度為意指在橫軸繪出反應時間且在縱軸繪出轉化率時之傾斜。將結果表示於表 8。

【 0221】

表 8

氟化氧化鋁觸媒 氟化前 細孔容積 0.61mL/g	惡化速度 -0.026% 氟化後 細孔容積 0.43mL/g				
W/F (g · sec./cc)	4	4	4	4	4
反應時間(時間)	1.5	5.0	20	27	45
轉化率(莫耳%)	99.8	99.8	99.6	99.3	97.2
選擇率(莫耳%)					
CF ₃ C≡CCF ₃	99.6	99.6	99.6	99.6	99.3
CF ₂ =CF CF ₂ CF ₃	0.00104	0.00229	0.00416	0.00400	0.00674
c-C ₄ F ₆	0.199	0.219	0.244	0.257	0.271
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.128	0.108	0.0927	0.112	0.180
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)	ND	ND	ND	ND	ND
其他	0.0823	0.0335	0.0400	0.0468	0.255
合計	100	100	100	100	100

【 0222】

比較例 2-1： 氟化氧化鋁觸媒； 細孔容積 0.22mL/g

作為觸媒，並非使用氟化氧化鉻觸媒(2)，使用氟化氧化鋁觸媒(3)，除此以外與實施例 2-1 同樣地進行反應。特定時間經過後，將自反應管流出之氣體以氣體層析法分析。其結果，觸媒之惡化速度為 -0.65%/小時。且，觸媒之惡化速度為意指在橫軸繪出反應時間且在縱軸繪出轉化率時之傾斜。將結果表示於表 9。

【 0223】

表 9

氟化氧化鋁觸媒		惡化速度 -0.65%	
氟化前		氟化後	
細孔容積 0.37mL/g		細孔容積 0.22mL/g	
W/F (g · sec./cc)	4	4	4
反應(時間)	2.4	5.8	10
轉化率(莫耳%)	99.5	97.2	94.3
選擇率(莫耳%)			
CF ₃ C≡CCF ₃	99.5	99.3	99.6
CF ₂ =CFCF ₂ CF ₃	ND	ND	ND
c-C ₄ F ₆	0.214	0.230	0.0247
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.160	0.410	0.116
C ₄ F ₇ H(CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)	ND	ND	ND
其他	0.104	0.0496	0.263
合計	100	100	100

【 0224 】

實施例 2-5： 氟化氧化鋁觸媒； 細孔容積 0.39mL/g

作為觸媒，並非使用氟化氧化鉻觸媒(2)，使用氟化氧化鋁觸媒(4)，除此以外與實施例 2-1 同樣地進行反應。特定時間經過後，將自反應管流出之氣體以氣體層析法分析。其結果，觸媒之惡化速度為 -0.29%/小時。且，觸媒之惡化速度為意指在橫軸繪出反應時間且在縱軸繪出轉化率時之傾斜。將結果表示於表 10。

【 0225 】

表 10

氟化氧化鋁觸媒	惡化速度 -0.29%		
氟化前	氟化後		
細孔容積 0.51mL/g	細孔容積 0.39mL/g		
W/F (g · sec./cc)	4	4	4
反應時間(時間)	10	28	47
轉化率(莫耳%)	100	94.3	88.2
選擇率(莫耳%)			
CF ₃ C≡CCF ₃	99.8	99.7	99.6
CF ₂ =CFCF ₂ CF ₃	0.00688	0.00612	0.00987
c-C ₄ F ₆	0.198	0.217	0.241
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.00702	0.104	0.097
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)	0.00806	ND	ND
其他	0.00123	0.000386	0.00942
合計	100	100	100

【 0226】

比較例 2-2： 氟化氧化鋁觸媒； 細孔容積 0.23mL/g

作為觸媒，並非使用氟化氧化鉻觸媒(2)，使用氟化氧化鋁觸媒(5)，除此以外與實施例 2-1 同樣地進行反應。特定時間經過後，將自反應管流出之氣體以氣體層析法分析。其結果，觸媒惡化速度為 -0.67%/小時。且，觸媒之惡化速度為意指在橫軸繪出反應時間且在縱軸繪出轉化率時之傾斜。將結果表示於表 11。

【 0227】

表 11

氟化氧化鋁觸媒	惡化速度 -0.67%		
氟化前	氟化後		
細孔容積 0.38mL/g	細孔容積 0.23mL/g		
W/F (g · sec./cc)	4	4	4
反應時間(時間)	1.0	15	20
轉化率(莫耳%)	99.7	93.3	83.9
選擇率(莫耳%)			
CF ₃ C≡CCF ₃	99.6	99.5	99.1
CF ₂ =CFCF ₂ CF ₃	0.00303	0.00488	0.00426
c-C ₄ F ₆	0.142	0.234	0.302
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.115	0.218	0.127
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)	ND	ND	ND
其他	0.132	0.0511	0.437
合計	100	100	100

【 0228 】 上述表 7~11 之結果中，將經過時間(接觸時間)與轉化率之關係表示於圖 1，將氟化前之細孔容積與惡化速度之關係表示於圖 2，將氟化後之細孔容積與惡化速度之關係表示於圖 3。

【 0229 】

[實施例 3：要件(G)]

以下之實施例 3 中，作為觸媒，使用氧化鉻觸媒 (Cr₂O₃)或氧化鋁觸媒 (Al₂O₃)。

【 0230 】 且，關於六氟丁二烯之水分量，以添加水分，或以分子篩進行脫水來調整至特定之水分量，水分量藉由 Karl Fischer 法來測定。

【 0231 】

實施例 3-1：氧化鉻觸媒；水分量 20ppm

於金屬製管狀反應器填充氮氣體，作為氮氣體環境，之後，置入作為觸媒之氧化鉻觸媒。將此反應管加熱至 200°C ，藉由將六氟丁二烯 ($\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}\text{CF}_2$) 供給至反應管使 W/F 成為 $8\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ ，以氣相連續流通式進行反應。反應開始時之六氟丁二烯之水分量設為 20 質量 ppm，將自反應開始時至反應結束時之反應系統中之水分量調整為 20 ppm。特定時間經過後，將自反應管流出之氣體以氣體層析法分析。其結果，觸媒之惡化速度為 $-0.12\%/ \text{小時}$ 。且，觸媒之惡化速度為意指在橫軸繪出反應時間且在縱軸繪出轉化率時之傾斜。將結果表示於表 12。

【 0232 】

表 12

氧化鉻觸媒

水分量 20ppm

惡化速度 -0.12%

反應時間(時間)	2.21	7.21	21.8	27.0	48.4	52.5	60.1	67.0
轉化率(莫耳%)	100	100	100	99.9	99.8	98.1	97.1	96.4
選擇率(莫耳%)								
CF ₃ C≡CCF ₃	99.0	99.3	99.4	99.6	99.6	99.6	99.6	99.7
CF ₂ =CFCF ₂ CF ₃	0.0609	0.0507	0.0582	0.0541	0.0510	0.0504	0.0441	0.00128
c-C ₄ F ₆	0.00394	0.000984	0.0442	0.0347	0.0336	0.0775	0.0822	0.0433
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.176	0.198	0.166	0.106	0.110	0.0910	0.0923	0.0902
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
其他	0.727	0.492	0.295	0.228	0.182	0.213	0.155	0.192
合計	100	100	100	100	100	100	100	100

【 0233 】

實施例 3-2：氧化鉻觸媒；水分量 2ppm

並非使用反應開始時之六氟丁二烯之水分量為 20 質量 ppm 之六氟丁二烯，使用反應開始時之六氟丁二烯之水分量為 2 質量 ppm 之六氟丁二烯，並將自反應開始時至反應結束時之反應系統中之水分量調整為 2ppm，除此以外與實施例 3-1 同樣地進行反應。特定時間經過後，將自反應管流出之氣體以氣體層析法分析。其結果，觸媒之惡化速度為 -0.12%/小時。且，觸媒之惡化速度為意指在橫軸繪出反應時間且在縱軸繪出轉化率時之傾斜。將結果表示於表 13。

【 0234 】

表 13

氧化鉻觸媒
水分量 2ppm

惡化速度 -0.12%									
反應時間(時間)	1.21	6.42	24.4	29.0	31.5	48.2	51.4	60.0	
轉化率(莫耳%)	100	100	100	99.9	99.8	98.1	97.2	96.4	
選擇率(莫耳%)									
CF ₃ C≡CCF ₃	99.0	99.4	99.5	99.6	99.6	99.6	99.6	99.7	
CF ₂ =CFCF ₂ CF ₃	0.0609	0.0507	0.0582	0.0541	0.0510	0.0504	0.0441	0.0013	
c-C ₄ F ₆	0.00394	0.000984	0.0442	0.0347	0.0336	0.0775	0.0822	0.0433	
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.176	0.198	0.166	0.106	0.110	0.0910	0.0923	0.0902	
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
其他	0.727	0.392	0.275	0.228	0.182	0.213	0.155	0.202	
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	

【 0235 】

實施例 3-3：氧化鋁觸媒；水分量 20ppm

並非使用氧化鉻觸媒，使用氧化鋁觸媒，除此以外與實施例 3-1 同樣地進行反應。特定時間經過後，將自反應管流出之氣體以氣體層析法分析。其結果，觸媒之惡化速度為 -0.0302%/小時。且，觸媒之惡化速度為意指在橫軸繪出反應時間且在縱軸繪出轉化率時之傾斜。將結果表示於表 14。

【 0236】

表 14

氧化鋁觸媒

水分量 20ppm

惡化速度-0.0302%

反應時間(時間)	10.2	16.3	34.1
轉化率(莫耳%)	100	99.7	99.2
選擇率(莫耳%)			
CF ₃ C≡CCF ₃	99.6	99.6	99.7
CF ₂ =CFCF ₂ CF ₃	ND	0.00101	0.00611
c-C ₄ F ₆	0.204	0.215	0.219
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.161	0.129	0.103
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)	0.0120	ND	ND
其他	0.00540	0.0163	0.000435
合計	100	100	100

【 0237】

實施例 3-4：氧化鋁觸媒；水分量 2ppm

並非使用氧化鉻觸媒，使用氧化鋁觸媒，且並非使用反應開始時之六氟丁二烯之水分量為 20 質量 ppm 之六氟丁二烯，使用反應開始時之六氟丁二烯之水分量為 2 質量 ppm 之六氟丁二烯，並將自反應開始時至反應結束時之反

應系統中之水分量調整為 2ppm，除此以外與實施例 3-1 同樣地進行反應。特定時間經過後，將自反應管流出之氣體以氣體層析法分析。其結果，觸媒之惡化速度為 -0.08%/小時。且，觸媒之惡化速度為意指在橫軸繪出反應時間且在縱軸繪出轉化率時之傾斜。將結果表示於表 15。

【 0238 】

表 15

氧化鋁觸媒

水分量 2ppm

惡化速度 -0.08%

反應時間(時間)	9.02	15.2	32.3
轉化率(莫耳%)	100	99.7	99.2
選擇率(莫耳%)			
CF ₃ C≡CCF ₃	99.6	99.6	99.7
CF ₂ =CF CF ₂ CF ₃	ND	0.00009	0.0070
c-C ₄ F ₆	0.204	0.215	0.219
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.161	0.129	0.100
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)	0.0120	ND	ND
其他	0.00540	0.0173	0.00254
合計	100	100	100

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種全氟炔烴化合物之製造方法，其係具備在觸媒之存在下，使全氟二烯烴化合物反應，得到全氟炔烴化合物之步驟，且滿足以下(G)，

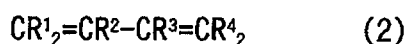
(G)在從反應開始至反應結束時全部，將全氟二烯烴化合物之質量作為基準(100質量%)，以反應系統中之水分量為30質量ppm以下之條件，進行前述全氟二烯烴化合物之反應。

【請求項 2】如請求項 1 之製造方法，其中，前述全氟炔烴化合物為一般式(1)表示之全氟炔烴化合物，



[式中， $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 為相同或相異，且表示氟原子或全氟烷基]。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之製造方法，其中，前述全氟二烯烴化合物為一般式(2)表示之全氟二烯烴化合物，



[式中， $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 為相同或相異，且表示氟原子或全氟烷基]。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之製造方法，前述觸媒係包含屬於周期表IIIB族~IVA族之元素中至少1種之觸媒。

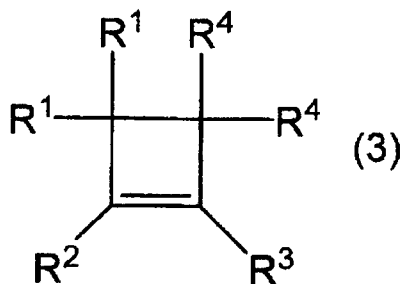
【請求項 5】如請求項 1 或 2 之製造方法，其中，前述全氟二烯烴化合物之反應在氣相下進行。

【請求項 6】如請求項 1 或 2 之製造方法，其中，前述

全氟二烯烴化合物之反應以 170°C 以上來進行。

【請求項 7】如請求項 1 或 2 之製造方法，其中，藉由前述全氟二烯烴化合物之反應，除了前述全氟炔烴化合物之外，亦可製造全氟環烯烴化合物。

【請求項 8】如請求項 7 之製造方法，其中，前述全氟環烯烴化合物為式 (3) 表示之全氟環烯烴化合物，



[式中， $R^1 \sim R^4$ 與前述相同]。

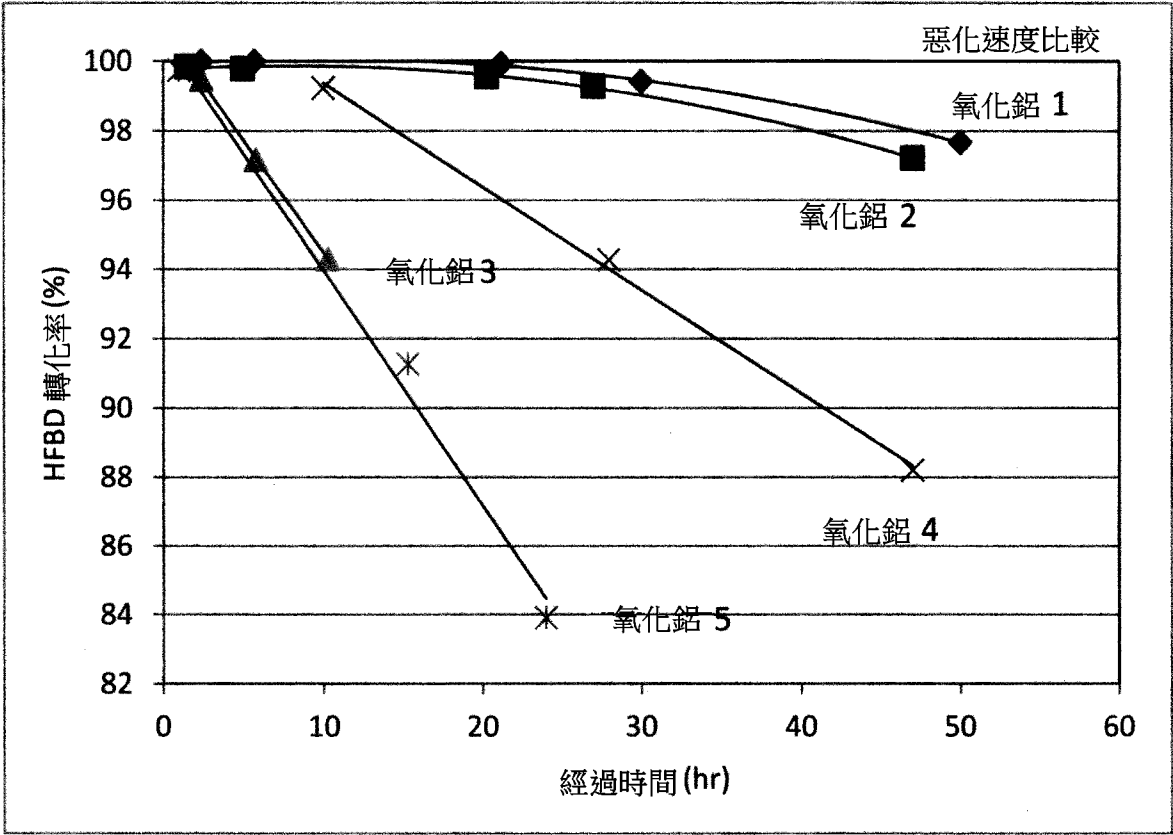
【請求項 9】一種全氟炔烴化合物之製造方法，其係具備將藉由如請求項 7 或 8 之製造方法所副生產之全氟環烯烴化合物作為基質來使用，得到前述全氟二烯烴化合物之步驟。

【請求項 10】如請求項 9 之製造方法，其中，前述全氟炔烴化合物為一般式 (1) 表示之全氟炔烴化合物，

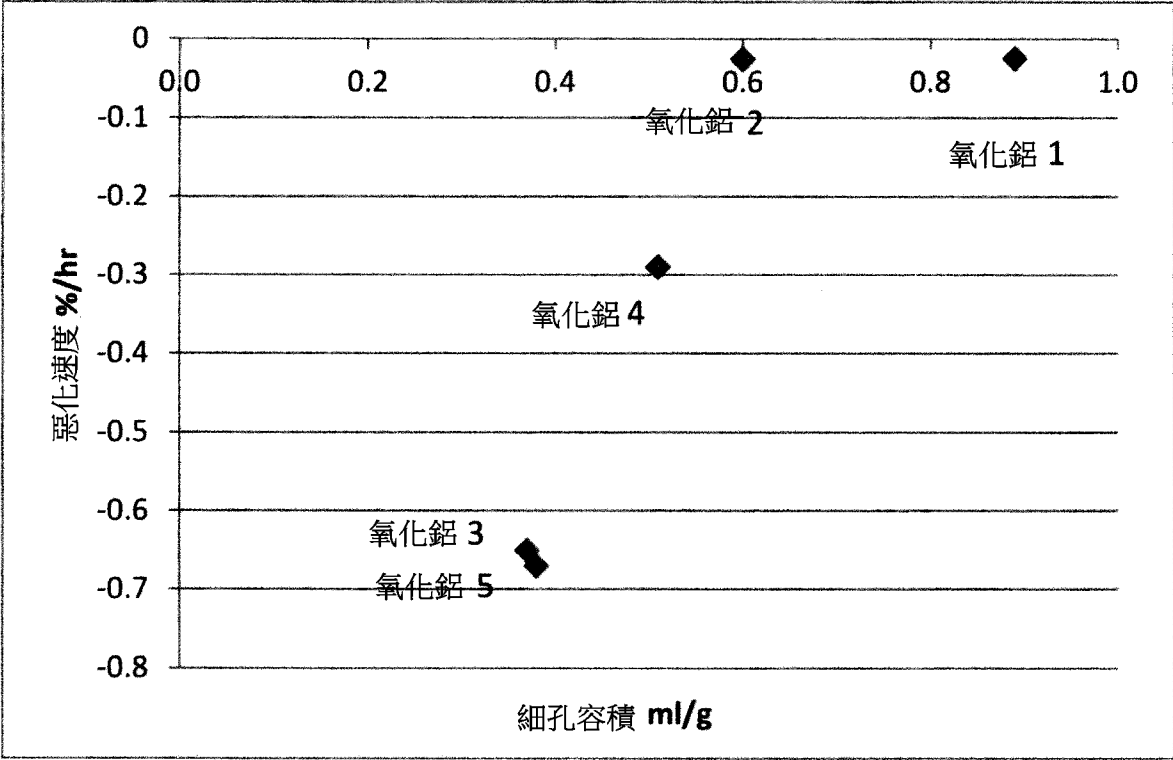


[式中， $R^1 \sim R^4$ 為相同或相異，且表示氟原子或全氟烷基]。

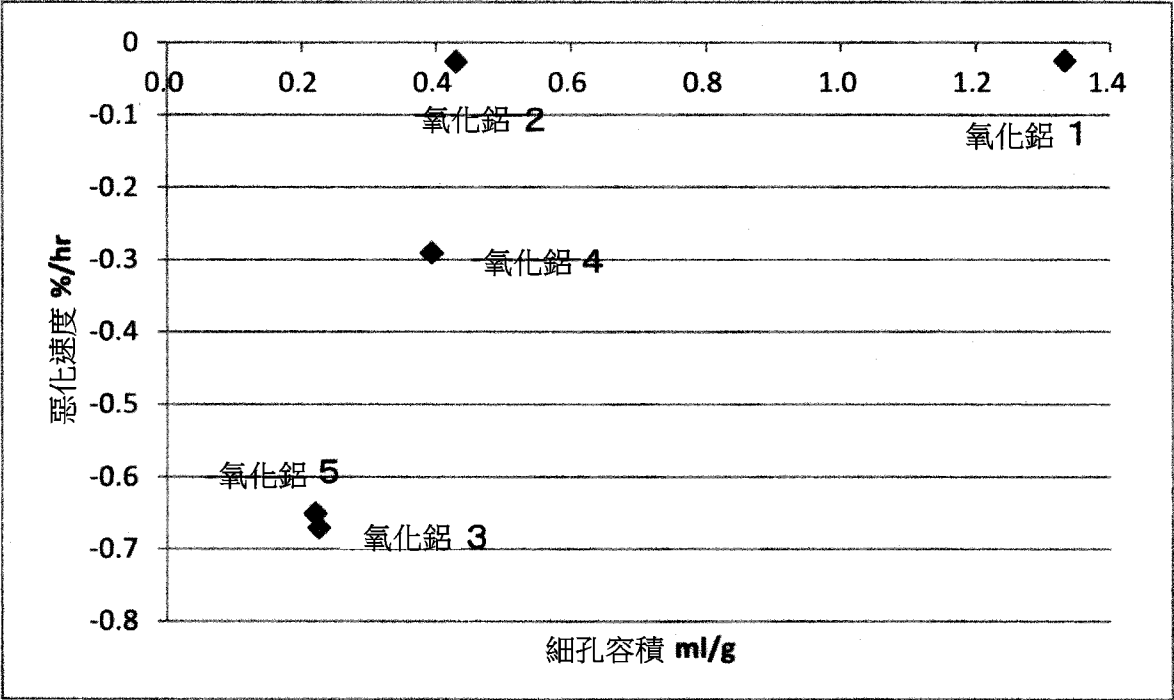
【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】