



등록특허 10-2828930



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년07월07일
(11) 등록번호 10-2828930
(24) 등록일자 2025년06월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/35 (2006.01) *B01J 27/132* (2006.01)
B01J 27/135 (2006.01) *C07C 21/22* (2006.01)
C07C 23/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 17/35 (2013.01)
B01J 27/132 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7012663
- (22) 출원일자(국제) 2019년10월08일
심사청구일자 2021년04월27일
- (85) 번역문제출일자 2021년04월27일
- (65) 공개번호 10-2021-0070322
- (43) 공개일자 2021년06월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/039725
- (87) 국제공개번호 WO 2020/075728
국제공개일자 2020년04월16일

(30) 우선권주장
JP-P-2018-191002 2018년10월09일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP07076535 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 20 항

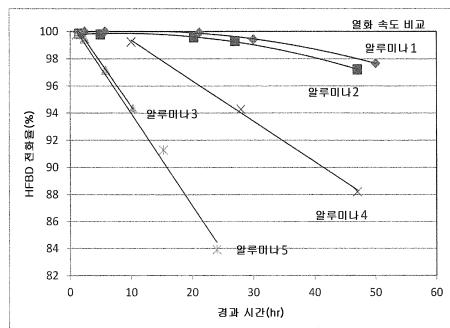
심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법

(57) 요약

(a) 소정의 원소를 포함하는 촉매, (b) 소정의 원소 중 적어도 2종을 포함하는 촉매, (c) 세공 용적이 소정 범위에 있는 불소화된 소정의 금속 산화물, (d) 소정의 화합물로 불소화된 금속 산화물, (e) 세공 용적이 소정 범위에 있는 소정의 금속 산화물을 불소화한 촉매, 중 어느 한 촉매를 포함하거나, 소정의 원소를 포함하는 촉매를 이용하여 촉매와 상기 퍼플루오로알카디엔 화합물의 접촉 시간을 30초 이하로 하거나, 반응 개시부터 반응 종료 까지의 적어도 일부에 있어서, 반응계 중의 수분량을 소정 범위로 하는 방법은, 반응의 전화율이 높고, 퍼플루오로알킨 화합물을 높은 선택율로 얻을 수 있음과 더불어, 플루오로알켄 화합물이 부생하기 어려운 제조 방법이며, 또, 촉매의 열화를 저감할 수 있는 제조 방법으로 할 수도 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류

B01J 27/135 (2013.01)
C07C 21/22 (2013.01)
C07C 23/06 (2013.01)
C07C 2531/34 (2013.01)
C07C 2531/38 (2013.01)
C07C 2601/04 (2017.05)

(56) 선행기술조사문헌

JP2012001448 A*
JP2014058488 A
Fluoro-olefins. Part III. * Some Rearrangement
~ Society, 1955, pp. 3880 (1955.01.01.) 1부.*
WO2010041601 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(30) 우선권주장

JP-P-2018-199158 2018년10월23일 일본(JP)
JP-P-2018-215731 2018년11월16일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

페플루오로알킨 화합물의 제조 방법으로서,

촉매의 존재하에, 페플루오로알카디엔 화합물을 반응시켜 페플루오로알킨 화합물을 얻는 공정을 구비하고, 이하의 (A)~(G) :

(A) 상기 촉매는, 전이 금속 원소를 포함하는 촉매, 및 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 2종을 포함하는 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 촉매를 함유한다,

(B) 상기 촉매는, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는 촉매를 함유하며,

상기 촉매와 상기 페플루오로알카디엔 화합물의 접촉 시간이 30초 이하이다,

(C) 상기 촉매는, 세공 용적이 0.08mL/g 이상인 불소화된 산화크롬, 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 알루미나, 및 세공 용적이 0.50mL/g 이상인 불소화된 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 촉매를 함유한다,

(D) 상기 촉매는, 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 금속 산화물을 함유한다,

(E) 상기 촉매는, 하이드로플루오로 카본, 하이드로클로로플루오로 카본 및 클로로플루오로 카본으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 금속 산화물을 반응시킴으로써 불소화된 금속 산화물을 함유하고, 상기 금속 산화물을 구성하는 금속이 크롬, 티탄, 규소 및 지르코늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이다,

(F) 상기 촉매는, 세공 용적이 0.10mL/g 이상인 산화크롬, 세공 용적이 0.45mL/g 이상인 알루미나, 및 세공 용적이 0.50mL/g 이상인 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 산화물을 불소화한 촉매를 함유한다,

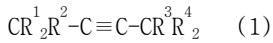
(G) 반응 개시부터 반응 종료까지의 적어도 일부에 있어서, 페플루오로알카디엔 화합물의 질량을 기준(100질량%)으로 하여, 반응계 중의 수분량이 30질량ppm 이하인 조건에서, 상기 페플루오로알카디엔 화합물의 반응을 행한다,

중 어느 하나를 만족하는, 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 페플루오로알킨 화합물이, 일반식 (1) :



[식 중, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 는 동일하거나 또는 상이하며, 불소 원자 또는 페플루오로알킬기를 나타낸다.]

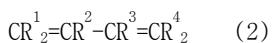
로 표시되는 페플루오로알킨 화합물인, 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 페플루오로알카디엔 화합물이,

일반식 (2) :



[식 중, R¹~R⁴는 동일하거나 또는 상이하며, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.]

로 표시되는 퍼플루오로알카디엔 화합물인, 제조 방법.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A) 또는 (B)를 만족하고, 또한, 상기 촉매가, 주기표 제4족~제6족에 속하는 전이 금속 원소 중 적어도 1종을 포함하는 촉매, 그리고 주기표 제4족~제6족 및 제13족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 2종을 포함하는 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 촉매인, 제조 방법.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A) 또는 (B)를 만족하고, 또한, 상기 촉매가, 불소화되어 있어도 되는 산화크롬 촉매, 불소화되어 있어도 되는 산화티탄 촉매, 불소화되어 있어도 되는 지르코니아 촉매, 및 불소화되어 있어도 되는 실리카 알루미나 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 촉매인, 제조 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (D)를 만족하고, 또한, 상기 불소화된 금속 산화물을 구성하는 금속이, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는, 제조 방법.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (E)를 만족하고, 또한, 상기 불소화되기 전의 금속 산화물의 세공 용적이 0.45mL/g 이상인, 제조 방법.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (G)를 만족하고, 또한, 상기 촉매는, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는 촉매인, 제조 방법.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응을 기상에서 행하는, 제조 방법.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응이, 170°C 이상에서 행해지는, 제조 방법.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

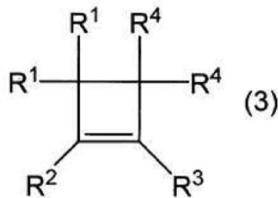
상기 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응에 의해, 상기 퍼플루오로알킨 화합물 외에, 퍼플루오로시클로알켄 화합물도 제조하는, 제조 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 퍼플루오로시클로알켄 화합물이,

일반식 (3) :



[식 중, $R^1 \sim R^4$ 는 동일하거나 또는 상이하며, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.]

으로 표시되는 퍼플루오로시클로알켄 화합물인, 제조 방법.

청구항 13

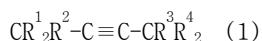
퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법으로서,

청구항 11에 기재된 제조 방법에 의해 부생된 퍼플루오로시클로알켄 화합물을 기질로서 이용하여, 상기 퍼플루오로알킨 화합물을 얻는 공정을 구비하는, 제조 방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 퍼플루오로알킨 화합물이, 일반식 (1) :

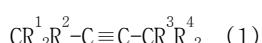


[식 중, $R^1 \sim R^4$ 는 동일하거나 또는 상이하며, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.]

로 표시되는 퍼플루오로알킨 화합물인, 제조 방법.

청구항 15

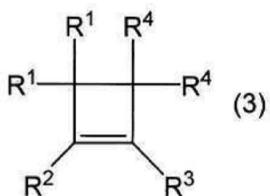
일반식 (1) :



[식 중, $R^1 \sim R^4$ 는 동일하거나 또는 상이하며, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.]

로 표시되는 퍼플루오로알킨 화합물과,

일반식 (3) :



[식 중, $R^1 \sim R^4$ 는 상기와 같다.]

으로 표시되는 퍼플루오로시클로알켄 화합물을 함유하는 조성물로서,

조성물 전량을 100몰%로 하여, 상기 일반식 (1)로 표시되는 퍼플루오로알킨 화합물의 함유량이 40~99.999몰%인, 조성물.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

에칭 가스 또는 유기 합성용 빌딩 블록으로서 이용되는, 조성물.

청구항 17

퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응시켜 퍼플루오로알킨 화합물을 얻기 위해서 사용되는 촉매로서, 이하의 (C)~(D) :

(C) 세공 용적이 0.08mL/g 이상인 불소화된 산화크롬, 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 알루미나, 및 세공 용적이 0.50mL/g 이상인 불소화된 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유한다,

(D) 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 금속 산화물을 함유한다,

중 어느 하나를 만족하는, 촉매.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 (D)를 만족하고, 또한, 상기 불소화된 금속 산화물을 구성하는 금속이, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는, 촉매.

청구항 19

퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응시켜 퍼플루오로알킨 화합물을 얻기 위해서 사용되는 촉매의 제조 방법으로서, 이하의 (E)~(F) :

(E) 하이드로플루오로 카본, 하이드로클로로플루오로 카본 및 클로로플루오로 카본으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 금속 산화물을 반응시킴으로써 상기 금속 산화물을 불소화하는 공정,

(F) 세공 용적이 0.10mL/g 이상인 산화크롬, 세공 용적이 0.45mL/g 이상인 알루미나, 및 세공 용적이 0.50mL/g 이상인 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 산화물을 불소화하는 공정

중 어느 하나를 구비하고, 상기 공정 (E)에 있어서의 상기 금속 산화물을 구성하는 금속이 크롬, 티탄, 규소 및 지르코늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 제조 방법.

청구항 20

청구항 19에 있어서,

상기 (E)를 만족하고, 또한, 상기 불소화되기 전의 금속 산화물의 세공 용적이 0.45mL/g 이상인, 제조 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 퍼플루오로알킨 화합물은, 반도체용 드라이 에칭 가스 외에, 각종 냉매, 밤포제, 열 이동 매체 등으로서 기대되는 화합물이며, 탄소-탄소 삼중 결합을 하나 갖는 화합물이다.

[0003] 이 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법으로는, 헥사플루오로부타디엔의 이성화 반응이 알려져 있다. 예를

들어, 특허문헌 1에서는, 할로겐화알루미나를 사용한 헥사플루오로부타디엔의 이성화에 의해 헥사플루오로부틴을 얻고 있다. 또, 특허문헌 2에서는, 이성화 반응 촉매로서 불화나트륨, 또는 불화나트륨을 포함하는 혼합물을 이용하여, 헥사플루오로시클로부텐으로부터 헥사플루오로부틴을 얻고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 2012-001448호 공보

(특허문헌 0002) 일본국 특허공개 2014-058488호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 개시는, 반응의 전화율이 높고, 퍼플루오로알킨 화합물을 높은 선택률로 얻을 수 있음과 더불어, 플루오로알켄 화합물이 부생하기 어려운 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 본 개시는, 촉매의 열화를 저감할 수 있는 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법을 제공하는 것도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 개시는, 이하의 구성을 포함한다.

[0007] 항 1. 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법으로서,

[0008] 촉매의 존재하에, 퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응시켜 퍼플루오로알킨 화합물을 얻는 공정

[0009] 을 구비하고, 이하의 (A)~(G) :

[0010] (A) 상기 촉매는, 전이 금속 원소를 포함하는 촉매, 및 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 2종을 포함하는 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 촉매를 함유한다,

[0011] (B) 상기 촉매는, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는 촉매를 함유하며,

[0012] 상기 촉매와 퍼플루오로알카디엔 화합물의 접촉 시간이 30초 이하이다,

[0013] (C) 상기 촉매는, 세공 용적이 0.08mL/g 이상인 불소화된 산화크롬, 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 알루미나, 및 세공 용적이 0.50mL/g 이상인 불소화된 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 촉매를 함유한다,

[0014] (D) 상기 촉매는, 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 금속 산화물을 함유한다,

[0015] (E) 상기 촉매는, 하이드로플루오로 카본, 하이드로클로로플루오로 카본 및 클로로플루오로 카본으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 금속 산화물을 반응시킴으로써 불소화된 금속 산화물을 함유한다,

[0016] (F) 상기 촉매는, 세공 용적이 0.10mL/g 이상인 산화크롬, 세공 용적이 0.45mL/g 이상인 알루미나, 및 세공 용적이 0.50mL/g 이상인 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 산화물을 불소화한 촉매를 함유한다,

[0017] (G) 반응 개시부터 반응 종료까지의 적어도 일부에 있어서, 퍼플루오로알카디엔 화합물의 질량을 기준(100질량%)으로 하여, 반응계 중의 수분량이 30질량ppm 이하인 조건에서, 상기 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응을 행한다,

[0018] 중 어느 하나를 만족하는, 제조 방법.

[0019] 항 2. 상기 퍼플루오로알킨 화합물이, 일반식 (1) :



[0021] [식 중, $R^1 \sim R^4$ 는 동일하거나 또는 상이하며, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.]

[0022] 로 표시되는 퍼플루오로알킨 화합물인, 항 1에 기재된 제조 방법.

[0023] 항 3. 상기 퍼플루오로알카디엔 화합물이,

[0024] 일반식 (2) :

$$CR_2^1 = CR_2^2 - CR_2^3 = CR_2^4 \quad (2)$$

[0026] [식 중, $R^1 \sim R^4$ 는 동일하거나 또는 상이하며, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.]

[0027] 로 표시되는 퍼플루오로알카디엔 화합물인, 항 1 또는 항 2에 기재된 제조 방법.

[0028] 항 4. 상기 (A) 또는 (B)를 만족하고, 또한, 상기 촉매가, 주기표 제4족~제6족에 속하는 전이 금속 원소 중 적어도 1종을 포함하는 촉매, 그리고 주기표 제4족~제6족 및 제13족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 2종을 포함하는 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 촉매인, 항 1 내지 항 3 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.

[0029] 항 5. 상기 (A) 또는 (B)를 만족하고, 또한, 상기 촉매가, 불소화되어 있어도 되는 산화크롬 촉매, 불소화되어 있어도 되는 산화티탄 촉매, 불소화되어 있어도 되는 지르코니아 촉매, 및 불소화되어 있어도 되는 실리카 알루미나 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 촉매인, 항 1 내지 항 4 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.

[0030] 항 6. 상기 (D)를 만족하고, 또한, 상기 불소화된 금속 산화물을 구성하는 금속이, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는, 항 1 내지 항 3 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.

[0031] 항 7. 상기 (E)를 만족하고, 또한, 상기 불소화되기 전의 금속 산화물의 세공 용적이 0.45mL/g 이상인, 항 1 내지 항 3 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.

[0032] 항 8. 상기 (E)를 만족하고, 또한, 상기 불소화되기 전의 금속 산화물을 구성하는 금속이, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는, 항 1, 항 2, 항 3 또는 항 7에 기재된 제조 방법.

[0033] 항 9. 상기 (G)를 만족하고, 또한, 상기 촉매는, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는 촉매인, 항 1 내지 항 3 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.

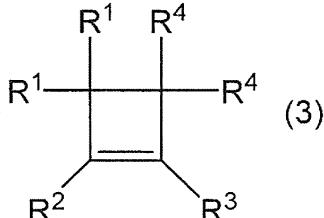
[0034] 항 10. 상기 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응을 기상에서 행하는, 항 1 내지 항 9 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.

[0035] 항 11. 상기 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응이, 170°C 이상에서 행해지는, 항 1 내지 항 10 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.

[0036] 항 12. 상기 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응에 의해, 상기 퍼플루오로알킨 화합물 외에, 퍼플루오로시클로알켄 화합물도 제조하는, 항 1 내지 항 11 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.

[0037] 항 13. 상기 퍼플루오로시클로알켄 화합물이,

[0038] 일반식 (3) :



[0039]

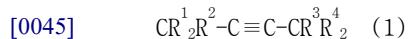
[식 중, $R^1 \sim R^4$ 는 상기와 같다.]

[0041] 으로 표시되는 퍼플루오로시클로알켄 화합물인, 항 12에 기재된 제조 방법.

[0042] 항 14. 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법으로서,

[0043] 항 12 또는 항 13에 기재된 제조 방법에 의해 부생된 퍼플루오로시클로알켄 화합물을 기질로서 이용하여, 상기 퍼플루오로알카디엔 화합물을 얻는 공정을 구비하는, 제조 방법.

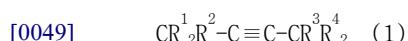
[0044] 항 15. 상기 퍼플루오로알킨 화합물이, 일반식 (1) :



[0046] [식 중, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 는 동일하거나 또는 상이하며, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.]

[0047] 로 표시되는 퍼플루오로알킨 화합물인, 항 14에 기재된 제조 방법.

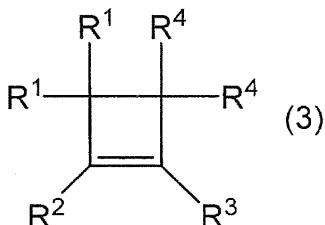
[0048] 항 16. 일반식 (1) :



[0050] [식 중, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 는 동일하거나 또는 상이하며, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.]

[0051] 로 표시되는 퍼플루오로알킨 화합물과,

[0052] 일반식 (3) :



[0053]

[0054] [식 중, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 는 상기와 같다.]

[0055] 으로 표시되는 퍼플루오로시클로알켄 화합물을 함유하는 조성물로서,

[0056] 조성물 전량을 100몰%로 하여, 상기 일반식 (1)로 표시되는 퍼플루오로알킨 화합물의 함유량이 40~99.999몰%인, 조성물.

[0057] 항 17. 에칭 가스 또는 유기 합성용 빌딩 블록으로서 이용되는, 항 16에 기재된 조성물.

[0058] 항 18. 퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응시켜 퍼플루오로알킨 화합물을 얻기 위해서 사용되는 촉매로서, 이하의 (C)~(D) :

[0059] (C) 세공 용적이 0.08mL/g 이상인 불소화된 산화크롬, 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 알루미나, 및 세공 용적이 0.50mL/g 이상인 불소화된 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유한다,

[0060] (D) 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 금속 산화물을 함유한다,

[0061] 중 어느 하나를 만족하는, 촉매.

[0062] 항 19. 상기 (D)를 만족하고, 또한, 상기 불소화된 금속 산화물을 구성하는 금속이, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는, 항 18에 기재된 촉매.

[0063] 항 20. 퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응시켜 퍼플루오로알킨 화합물을 얻기 위해서 사용되는 촉매의 제조 방법으로서, 이하의 (E)~(F) :

[0064] (E) 하이드로플루오로 카본, 하이드로클로로플루오로 카본 및 클로로플루오로 카본으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 금속 산화물을 반응시킴으로써 상기 금속 산화물을 불소화하는 공정,

[0065] (F) 세공 용적이 0.10mL/g 이상인 산화크롬, 세공 용적이 0.45mL/g 이상인 알루미나, 및 세공 용적이 0.50mL/g 이상인 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 산화물을 불소화하는 공정

[0066] 중 어느 하나를 구비하는, 제조 방법.

[0067] 항 21. 상기 (E)를 만족하고, 또한, 상기 불소화되기 전의 금속 산화물의 세공 용적이 0.45mL/g 이상인, 항 20에 기재된 제조 방법.

[0068] 항 22. 상기 (E)를 만족하고, 또한, 상기 불소화되기 전의 금속 산화물을 구성하는 금속이, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는, 항 20 또는 항 21에 기재된 제조 방법.

발명의 효과

[0069] 본 개시에 의하면, 플루오로알켄 화합물이 부생하기 어렵고, 반응의 전화율이 높으며, 페플루오로알킨 화합물을 높은 선택률로 얻을 수 있는 제조 방법을 제공할 수 있다. 또, 본 개시에 의하면, 촉매의 열화를 저감할 수 있는 페플루오로알킨 화합물의 제조 방법을 제공할 수도 있다.

도면의 간단한 설명

[0070] 도 1은 불소화된 알루미나 촉매를 이용한 경우의 반응 시간과 전화율의 관계를 도시한다.

도 2는 불소화된 알루미나 촉매를 이용한 경우의 불소화 전의 세공 용적과 열화 속도의 관계를 도시한다.

도 3은 불소화된 알루미나 촉매를 이용한 경우의 불소화 후의 세공 용적과 열화 속도의 관계를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0071] 본 명세서에 있어서, 「함유」는, 「포함하다(comprise)」, 「실질적으로만 이루어지다(consist essentially of)」, 및 「만으로 이루어지다(consist of)」 모두 포함하는 개념이다. 또, 본 명세서에 있어서, 수치 범위를 「A~B」로 나타내는 경우, A 이상 B 이하를 의미한다.

1. 촉매 및 그것의 제조 방법

[0073] 본 개시의 촉매는, 페플루오로알카디엔 화합물을 반응시켜 페플루오로알킨 화합물을 얻기 위해서 사용되는 촉매로서, 이하의 (C)~(D) :

(C) 세공 용적이 0.08mL/g 이상인 불소화된 산화크롬, 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 알루미나, 및 세공 용적이 0.50mL/g 이상인 불소화된 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유한다.

(D) 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 금속 산화물을 함유한다,

중 어느 하나를 만족한다.

[1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)

[0078] 본 개시에 있어서, 페플루오로알카디엔 화합물을 반응(이성화 반응)시켜 페플루오로알킨 화합물을 얻기 위해서 사용되는 촉매 1(이하, 「이성화 반응의 촉매 1」이라고 말하기도 한다)은, 세공 용적이 0.08mL/g 이상인 불소화된 산화크롬, 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 알루미나, 및 세공 용적이 0.50mL/g 이상인 불소화된 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유한다. 이 촉매는, 상기한 요건 (C)를 만족한다. 종래부터 사용되고 있는 이성화 반응의 촉매로는, 세공 용적은 최적화되어 있지 않아, 어떠한 세공 용적의 것이 사용되고 있는지가 명확하지 않다. 본 개시에 있어서는, 각각 특정의 세공 용적을 갖는 불소화 금속 산화물을 사용함으로써, 반응의 전화율을 크게 함과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제할 수 있다. 이로 인해, 본 개시의 촉매를 채용한 경우에는 그 교환 빈도를 길게 할 수 있어, 경제적이다.

[0079] 산화크롬 촉매에 대해서는, 특별히 제한되지 않으나, 산화크롬을 CrO_m 으로 표기한 경우에, $1 < m < 3$ 이 바람직하고, $1.2 < m < 2$ 가 보다 바람직하며, $1.3 < m < 1.8$ 이 더욱 바람직하다. 또, 산화크롬을 $\text{CrO}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 로 표기한 경우에, n의 값이 3 이하, 특히 1~1.5가 되도록 수화(水和)되어 있어도 된다.

[0080] 이하, 산화크롬 촉매의 합성 방법의 일례를 나타낸다.

[0081] 우선, 크롬염의 수용액(질산 크롬, 염화크롬, 크롬 명반, 황산 크롬 등)과 암모니아수를 혼합함으로써 수산화크롬의 침전을 얻을 수 있다. 이때의 침전 반응의 반응 속도에 의해 수산화크롬의 물성을 제어할 수 있다. 반응 속도는, 빠른 것이 바람직하다. 반응 속도는 반응 용액 온도, 암모니아수 혼합 방법(혼합 속도), 교반 상태 등

에 의해 좌우된다.

- [0082] 이 침전을 여과 세정 후, 건조할 수 있다. 건조는, 예를 들어, 공기 중, 70~200°C에서, 1~100시간 행할 수 있다. 이 단계의 촉매를 수산화크롬의 상태라고 부르는 경우가 있다. 이어서, 이 촉매를 해체(解碎)할 수 있다. 펠릿의 강도, 촉매의 활성 등의 관점에서, 해체된 분말(예를 들어, 입경은 1000 μm 이하, 특히 46~1000 μm 의 입경률이 95%)의 분체 밀도가 0.6~1.1g/ml, 바람직하게는 0.6~1.0g/ml가 되도록 침전 반응 속도를 조정하는 것이 바람직하다. 분체의 비표면적(BET법에 의한 비표면적)은 예를 들어 200°C, 80분의 탈기 조건에서, $100\text{m}^2/\text{g}$ 이상이 바람직하고, $120\text{m}^2/\text{g}$ 이상이 보다 바람직하다. 또한, 비표면적의 상한은, 예를 들어, $220\text{m}^2/\text{g}$ 정도이다.
- [0083] 이 수산화크롬의 분체에, 필요하면 그래파이트를 3중량% 이하 혼합하고, 타정기에 의해 펠릿을 형성할 수 있다. 펠릿의 사이즈 및 강도는 적절히 조정할 수 있다.
- [0084] 성형된 촉매를 불활성 분위기 중, 예를 들어 질소 기류 중 소성하여, 비정질의 산화크롬으로 할 수 있다. 이 소성 온도는 360°C 이상이 바람직하고, 결정화 억제의 관점에서는, 380~460°C가 바람직하다. 또, 소성 시간은, 예를 들어 1~5시간으로 할 수 있다.
- [0085] 소성된 촉매의 비표면적은, 촉매의 활성의 관점에서, 예를 들어 $170\text{m}^2/\text{g}$ 이상이 바람직하고, $180\text{m}^2/\text{g}$ 이상이 보다 바람직하며, $200\text{m}^2/\text{g}$ 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 비표면적의 상한은, 통상, $240\text{m}^2/\text{g}$ 정도가 바람직하고, $220\text{m}^2/\text{g}$ 정도가 보다 바람직하다.
- [0086] 알루미나 촉매로는, 예를 들어, α -알루미나, 활성 알루미나 등을 들 수 있다. 활성 알루미나로는, ρ -알루미나, χ -알루미나, κ -알루미나, η -알루미나, 유사 γ -알루미나, σ -알루미나, Θ -알루미나 등을 들 수 있다.
- [0087] 또, 복합 산화물로서 실리카 알루미나 촉매도 이용할 수 있다. 실리카 알루미나 촉매는, 실리카(SiO_2) 및 알루미나(Al_2O_3)를 포함하는 복합 산화물 촉매이며, 실리카 및 알루미나의 총량을 100질량%로 하여, 예를 들어, 실리카의 함유량이 20~90질량%, 특히 50~80질량%의 촉매를 사용할 수 있다.
- [0088] 본 개시에서는, 상기한 바와 같은 금속 산화물 촉매를 불소화함으로써, 불소화된 금속 산화물 촉매를 얻는다. 불소화함으로써, 강한 활성을 나타내게 됨과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 세공 용적을 조정함으로써 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제할 수 있기 때문에, 불소화 금속 산화물 촉매로서 이용한다. 금속 산화물 촉매의 불소화 방법에 대해서는 후술한다.
- [0089] 이러한 본 개시의 촉매는, 촉매의 열화를 저감하고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제할 수 있기 때문에, 세공 용적을 크게 하고 있다. 구체적으로는, 각 금속 산화물 촉매 각각의 세공 용적으로서, 불소화된 산화크롬은 0.05mL/g 이상(특히 0.075~1.5mL/g), 불소화된 알루미나는 0.35mL/g 이상(특히 0.40~2.0mL/g), 불소화된 실리카 알루미나는 0.50mL/g 이상(특히 0.55~2.0mL/g)이다. 세공 용적이 이 범위로부터 작아지면, 촉매의 활성점이 존재하는 세공이, 반응의 부생성물인 카본에 의해 활성점이 피복되기 때문에, 또는 부착된 카본에 의해 세공 내의 기체 확산성이 나빠지고, 촉매의 활성이 저하한다, 즉 촉매의 열화를 초래하기 쉽다. 또, 세공 용적이 너무 크면, 촉매의 제조 방법이 번잡하게 되어 제조 비용이 오른다.
- [0090] 이러한 본 개시의 촉매는, 상기한 대로 세공 용적을 크게 하고 있다. 촉매의 불소화의 정도, 즉, 불소 원자의 함유량에 의해서 세공 용적을 조정할 수 있다. 이로 인해, 본 개시의 촉매의 총량을 100원자%로 하여, 불소 원자의 함유량은, 5.0~50원자%가 바람직하고, 10~25원자%가 보다 바람직하다.
- [0091] 금속 산화물 촉매를 불소화하는 방법으로는, 예를 들어, 금속 산화물과 불소화제를 반응시키는 것을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 금속 산화물에 대해서 불소화제를 유통시켜 불소화할 수 있다. 이때의 금속 산화물로는, 상기한 불소화된 금속 산화물을 구성하는 금속 산화물로 할 수 있다.
- [0092] 불소화 전의 금속 산화물 촉매는, 불소화 후의 금속 산화물 촉매의 세공 용적을 보다 크게 할 수 있으며, 반응의 전화율을 보다 크게 함과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제하기 쉽기 때문에, 세공 용적이 큰 것이 바람직하다. 구체적으로는, 불소화 전의 각 금속 산화물 촉매 각각의 적절한 세공 용적으로서, 예를 들어, 산화크롬은 0.05mL/g 이상(특히 0.075~1.5mL/g), 알루미나는 0.45mL/g 이상(특히 0.50~2.5mL/g), 실리카 알루미나는 0.40mL/g 이상(특히 0.50~2.0mL/g) 등을 들 수 있다. 세공 용적을 이 범위로 함으로써, 반응의 부생성물인 카본에 의해 촉매의 활성점이 피복되기 어렵고,

부착된 카본에 의해 세공 내의 기체 확산성이 저해되기 어려워, 촉매의 활성을 유지하고, 즉 촉매의 열화를 억제하기 쉬운 테다가, 촉매의 제조 방법도 간편하다.

[0093] 이때의 불소화제로는, 예를 들어, 하이드로플루오로 카본(R23:트리플루오로 메탄 R32:디플루오로 메탄 R41:모노플루오로 메탄), 하이드로클로로플루오로 카본(R22:클로로디플루오로 메탄, R21:디클로로모노플루오로 메탄), 클로로플루오로 카본(R13:클로로트리플루오로 메탄, R11:트리클로로모노플루오로 메탄) 등을 들 수 있다. 이들은, 불화수소와 비교하면, 불소화 금속 산화물 촉매의 세공 용적이 커지기 쉬우며, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간 상기의 이성화 반응을 시킨 경우의 촉매의 열화를 억제하기 쉽다. 이를 불소화제는, 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0094] 불소화의 조건은, 특별히 제한은 없으나, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제하기 쉬운 관점에서는, 온도는 50~600°C(특히 100~500°C)가 바람직하고, 압력은 0~1000kPa(특히 0.1~500kPa)가 바람직하며, 시간은 0.1~24시간(특히 1~12시간)이 바람직하다. 이로써, 불소원자의 함유량이 상기 범위가 되도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0095] 또한, 제조하려고 하는 퍼플루오로알킨 화합물은, 예를 들어, 일반식 (1) :



[0097] [식 중, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 는 동일하거나 또는 상이하며, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.]

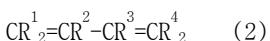
[0098] 로 표시되는 퍼플루오로알킨이 바람직하다.

[0099] 일반식 (1)에 있어서, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 로 표시되는 퍼플루오로알킬기로는, 특별히 제한되지 않으며, 탄소수 1~6(특히 1~4)의 퍼플루오로알킬기를 들 수 있고, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기 등을 들 수 있다.

[0100] 일반식 (1)에 있어서, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 로는, 반응의 전화율, 얻어지는 퍼플루오로알킨 화합물의 수율 및 선택률 등의 관점에서, 모두 불소 원자인 것이 바람직하다. 또한, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 는 동일하거나 상이해도 된다.

[0101] 이상으로부터, 제조하려고 하는 일반식 (1)로 표시되는 퍼플루오로알킨 화합물은, 예를 들어, $\text{CF}_3\text{C} \equiv \text{CCF}_3$, $\text{CF}_3\text{C} \equiv \text{CCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C} \equiv \text{CC}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C} \equiv \text{CCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C} \equiv \text{CC}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFC} \equiv \text{CC}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFC} \equiv \text{CC}(\text{CF}_3)_3$, $(\text{CF}_3)_3\text{CC} \equiv \text{CC}(\text{CF}_3)_3$ 등을 들 수 있다.

[0102] 또, 기질로서의 퍼플루오로알카디엔 화합물은, 예를 들어, 일반식 (2) :



[0104] [식 중, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 는 동일하거나 또는 상이하며, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.]

[0105] 로 표시되는 퍼플루오로알카디엔이 바람직하다.

[0106] 일반식 (2)에 있어서, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 로 표시되는 퍼플루오로알킬기로는, 특별히 제한되지 않으며, 탄소수 1~6(특히 1~4)의 퍼플루오로알킬기를 들 수 있고, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기 등을 들 수 있다.

[0107] 일반식 (2)에 있어서, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 로는, 반응의 전화율, 얻어지는 퍼플루오로알킨 화합물의 수율 및 선택률 등의 관점에서, 모두 불소 원자인 것이 바람직하다. 또한, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 는 동일하거나 상이해도 된다.

[0108] 이상과 같은 조건을 만족하는 일반식 (2)로 표시되는 퍼플루오로알카디엔으로는, 예를 들어, $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}(\text{CF}_3)=\text{CFCF}=\text{CF}_2$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}(\text{CF}_3)=\text{CFCF}=\text{CF}(\text{CF}_3)$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2=\text{CFCF}=\text{CF}(\text{CF}_3)$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2=\text{CFCF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$ 등을 들 수 있다. 이를 일반식 (2)로 표시되는 퍼플루오로알카디엔은, 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0109] 이상과 같은 퍼플루오로알카디엔 화합물은, 공지 또는 시판품을 채용할 수 있다. 또, 일본국 특허공개 2001-192345호 공보 등의 상법에 따라서 합성하는 것도 가능하다.

[0110] [1-2] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 2)

본 개시에 있어서, 퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응(이성화 반응)시켜 퍼플루오로알킨 화합물을 얻기 위해서 사용되는 촉매 2(이하, 「이성화 반응의 촉매 2」라고 말하기도 한다)는, 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 금속 산화물을 함유한다. 이 촉매는, 상기한 요건 (D)를 만족한다. 종래부터 사용되고 있는 이성화 반응의 촉매로는, 세공 용적은 최적화되어 있지 않아, 어떠한 세공 용적의 것이 사용되고 있는지가 명확하지 않다. 본 개시에 있어서는, 불소화된 금속 산화물을 사용하면서, 그 세공 용적을 0.35mL/g 이상으로 크게 함으로써, 반응의 전화율을 크게 함과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제할 수 있다. 이로 인해, 본 개시의 촉매를 채용한 경우에는 그 교환 빈도를 길게 할 수 있어, 경제적이다.

[0112] 본 개시의 촉매로는, 특별히 제한되지 않으나, 불소화된 금속 산화물을 구성하는 금속으로는, 반응의 전화율을 보다 크게 함과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제하기 쉬운 관점에서, 예를 들어, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종이 바람직하고, 주기표 제4족~제6족 및 제13족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종이 보다 바람직하며, 크롬, 티탄, 규소, 알루미늄, 지르코늄 등 중 적어도 1종이 더욱 바람직하다. 촉매에는, 상기한 금속 원소가 1종만 포함되어 있어도 되고, 2종 이상이 포함되어 있어도 된다.

[0113] 이러한 본 개시의 촉매로는, 퍼플루오로알카디엔 화합물로부터 퍼플루오로알킨 화합물에 대한 이성화 반응의 활성이 높으며, 반응의 전화율을 보다 크게 함과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제하기 쉬운 관점에서, 불소화된 산화티탄 촉매, 불소화된 알루미나 촉매, 불소화된 실리카 알루미나 촉매, 불소화된 지르코니아 촉매 등이 특히 바람직하다.

[0114] 산화티탄 촉매는, 이산화티탄을 주성분으로 하는 것이면 되고, 다른 금속 산화물, 수산화물, 황산염, 질산염, 인산염, 황화물 등과 같은 불휘발성 물질의 1종 또는 2종 이상이 포함되어 있어도 된다. 산화티탄 촉매 중, 이산화티탄은, 70질량% 이상 포함되는 것이 바람직하다.

[0115] 이산화티탄으로는, 특히, 아나타제형 이산화티탄이 바람직하고, 비표면적이 $5\sim100\text{m}^2/\text{g}$, 세공 용적이 0.2~0.4mL/g인 것이 바람직하다. 또, 촉매의 형상은 구형으로 성형 가공되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 CS-200, CS-300, CS-950 등의 상표명(Sakai Chemical Industry Co.,Ltd. 제조)으로 시판되고 있는 것을 적절하게 사용할 수 있다.

[0116] 알루미나 촉매 및 실리카 알루미나 촉매로는, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.

[0117] 또, 지르코니아 촉매로서도 특별히 제한은 없으며, 산화지르코늄을 주성분으로 하는 것이면 되고, 다른 금속 산화물, 수산화물, 황산염, 질산염, 인산염, 황화물 등과 같은 불휘발성 물질의 1종 또는 2종 이상이 포함되어 있어도 된다. 지르코니아 촉매 중, 지르코니아는, 70질량% 이상 포함되는 것이 바람직하다.

[0118] 본 개시에서는, 상기한 바와 같은 금속 산화물 촉매를 불소화함으로써, 불소화된 금속 산화물 촉매를 얻는다. 불소화함으로써, 강한 활성을 나타내게 됨과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 세공 용적을 조정함으로써 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제할 수 있기 때문에, 불소화 금속 산화물 촉매로서 이용한다. 금속 산화물 촉매의 불소화 방법에 대해서는 후술한다.

[0119] 이러한 본 개시의 촉매는, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도, 촉매의 열화를 억제하기 쉽기 때문에, 세공 용적을 크게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 불소화 후의 금속 산화물 촉매의 세공 용적은, 0.35mL/g 이상, 바람직하게는 0.40~2.0mL/g이다. 또한, 각 금속 산화물 촉매 각각의 적절한 세공 용적은, 예를 들어, 불소화된 알루미나는 0.35mL/g 이상(특히 0.40~2.0mL/g), 불소화된 실리카 알루미나는 0.50mL/g 이상(특히 0.55~2.0mL/g) 등을 들 수 있다. 세공 용적을 이 범위로 함으로써, 반응의 부생물인 카본에 의해 촉매의 활성점이 피복되기 어렵고, 부착된 카본에 의해 세공 내의 기체 확산성이 저해되기 어려워, 촉매의 활성을 유지하고, 즉 촉매의 열화를 억제하기 쉬운 데다가, 촉매의 제조 방법도 간편하다.

[0120] 이러한 본 개시의 촉매의 불소화의 정도(즉, 불소 원자의 함유량)나 불소화의 방법, 불소화제, 불소화의 조건 등은, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.

[0121] 불소화 전의 금속 산화물 촉매는, 불소화 후의 금속 산화물 촉매의 세공 용적을 보다 크게 할 수 있으며, 반응의 전화율을 보다 크게 함과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행

해도, 촉매의 열화를 억제하기 쉽기 때문에, 세공 용적이 큰 것이 바람직하다. 구체적으로는, 불소화 전의 금속 산화물 촉매의 세공 용적은, 0.45mL/g 이상이 바람직하고, 0.50~2.5mL/g이 보다 바람직하다. 또한, 각 금속 산화물 촉매 각각의 적절한 세공 용적은, 예를 들어, 알루미나는 0.45mL/g 이상(특히 0.50~2.5mL/g), 실리카 알루미나는 0.40mL/g 이상(특히 0.50~2.0mL/g) 등을 들 수 있다. 세공 용적을 이 범위로 함으로써, 반응의 부생물인 카본에 의해 촉매의 활성점이 피복되기 어렵고, 부착된 카본에 의해 세공 내의 기체 확산성이 저해되기 어려워, 촉매의 활성을 유지하고, 즉 촉매의 열화를 억제하기 쉬운 테다가, 촉매의 제조 방법도 간편하다.

[0122] 또한, 제조하려고 하는 퍼플루오로알킨 화합물 및 기질로서의 퍼플루오로알카디엔 화합물은, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.

2. 촉매의 제조 방법

[0124] 본 개시의 촉매의 제조 방법은, 퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응시켜 퍼플루오로알킨 화합물을 얻기 위해서 사용되는 촉매의 제조 방법으로서, 이하의 (E)~(F) :

[0125] (E) 하이드로플루오로 카본, 하이드로클로로플루오로 카본 및 클로로플루오로 카본으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 금속 산화물을 반응시킴으로써 상기 금속 산화물을 불소화하는 공정,

[0126] (F) 세공 용적이 0.10mL/g 이상인 산화크롬, 세공 용적이 0.45mL/g 이상인 알루미나, 및 세공 용적이 0.50mL/g 이상인 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 산화물을 불소화하는 공정

[0127] 중 어느 하나를 구비한다.

[2-1] 촉매의 제조 방법(그 3)

[0129] 본 개시에 있어서, 퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응(이성화 반응)시켜 퍼플루오로알킨 화합물을 얻기 위해서 사용되는 촉매의 제조 방법 3(이하, 「이성화 반응의 촉매의 제조 방법 3」이라고 말하기도 한다)은, 하이드로플루오로 카본 및 하이드로클로로플루오로 카본으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 금속 산화물을 반응시킴으로써 상기 금속 산화물을 불소화하는 공정을 구비한다. 이 촉매는, 상기한 요건 (E)를 만족한다. 종래부터 사용되고 있는 이성화 반응의 촉매로는, 세공 용적은 최적화되어 있지 않아, 어떠한 세공 용적의 것이 사용되고 있는지가 명확하지 않다. 본 개시에 있어서는, 상기의 특정의 화합물에 의한 불소화를 행함으로써 세공 용적을 소정의 범위로 조정하여, 반응의 전화율을 크게 함과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제할 수 있다. 이로 인해, 본 개시의 촉매를 채용한 경우에는 그 교환 빈도를 길게 할 수 있어, 경제적이다.

[0130] 금속 산화물로는, 특별히 제한되지 않으나, 반응의 전화율을 보다 크게 함과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제하기 쉬운 관점에서, 구성하는 금속이, 예를 들어, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종이 바람직하고, 주기표 제4족~제6족 및 제13족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종이 보다 바람직하며, 크롬, 티탄, 규소, 알루미늄, 지르코늄 등 중 적어도 1종이 더욱 바람직하다. 금속 산화물에는, 상기한 금속 원소가 1종만 포함되어 있어도 되고, 2종 이상이 포함되어 있어도 된다.

[0131] 이러한 금속 산화물로는, 상기와 같이 불소화함으로써 퍼플루오로알카디엔 화합물로부터 퍼플루오로알킨 화합물에 대한 이성화 반응의 활성이 높으며, 반응의 전화율을 보다 크게 함과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제하기 쉬운 관점에서, 산화크롬 촉매, 산화티탄 촉매, 알루미나 촉매, 실리카 알루미나 촉매, 지르코니아 촉매 등이 특히 바람직하다.

[0132] 산화크롬 촉매, 알루미나 촉매 및 실리카 알루미나 촉매로는, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있고, 산화티탄 촉매 및 지르코니아 촉매로는, 상기 [1-2] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 2)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.

[0133] 상기한 바와 같은 불소화 전의 금속 산화물 촉매는, 불소화 후의 금속 산화물 촉매의 세공 용적을 보다 크게 할 수 있으며, 반응의 전화율을 보다 크게 함과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제하기 쉽기 때문에, 세공 용적이 큰 것이 바람직하다. 구체적으로는, 불소화 전의 금속 산화물 촉매의 세공 용적은, 0.45mL/g 이상이 바람직하고, 0.50~2.5mL/g이 보다 바람직하다. 또한, 불소화 전의 각 금속 산화물 촉매 각각의 적절한 세공 용적은, 예를 들어, 산화크롬은 0.05mL/g 이상(특히 0.075~1.5mL/g), 알루미나는 0.45mL/g 이상(특히 0.50~2.5mL/g), 실리카 알루미나는 0.40mL/g 이상(특히 0.50~2.0mL/g) 등을 들 수 있다. 세공 용적을 이 범위로 함으로써, 반응의 부생물인 카본에 의해 촉매의 활

성점이 회복되기 어렵고, 부착된 카본에 의해 세공 내의 기체 확산성이 저해되기 어려워, 촉매의 활성을 유지하고, 즉 촉매의 열화를 억제하기 쉬운 데다가, 촉매의 제조 방법도 간편하다.

[0134] 본 개시에서는, 상기한 바와 같은 금속 산화물 촉매를 특정의 화합물로 불소화함으로써, 불소화된 금속 산화물 촉매를 얻는다. 불소화함으로써, 강한 활성을 나타내게 됨과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 세공 용적을 조정함으로써 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제할 수 있기 때문에, 불소화 금속 산화물 촉매로서 이용한다.

[0135] 본 개시에 있어서 금속 산화물 촉매를 불소화하는 방법으로서, 금속 산화물과 불소화제를 반응시킨다. 구체적으로는, 예를 들어, 금속 산화물에 대해서 불소화제를 유통시켜 불소화할 수 있다.

[0136] 이때의 불소화제로서, 본 개시에서는, 하이드로플루오로 카본(R23:트리플루오로 메탄 R32:디플루오로 메탄 R4 1:모노플루오로 메탄), 하이드로클로로플루오로 카본(R22:클로로디플루오로 메탄, R21:디클로로모노플루오로 메탄), 및 클로로플루오로 카본(R13:클로로트리플루오로 메탄, R11:트리클로로모노플루오로 메탄)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 사용한다. 이들은, 불화수소와 비교하면, 불소화 금속 산화물 촉매의 세공 용적이 커지고, 촉매의 열화를 저감할 수 있으며, 장시간 상기의 이성화 반응을 시킨 경우의 촉매의 열화를 억제할 수 있다. 이를 불소화제는, 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0137] 불소화의 조건은, 특별히 제한은 없으나, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제하기 쉬운 관점에서는, 온도는 50~600°C(특히 100~500°C)가 바람직하고, 압력은 0~1000kPa(특히 0.1~500kPa)가 바람직하며, 시간은 0.1~24시간(특히 1~12시간)이 바람직하다.

[0138] 이와 같이 하여 얻어지는 촉매는, 세공 용적이 크기 때문에 촉매의 열화를 저감하고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제할 수 있다. 구체적으로는, 불소화 후의 금속 산화물 촉매의 세공 용적은, 0.35mL/g 이상이 바람직하고, 0.40~2.0mL/g이 보다 바람직하다. 또한, 각 금속 산화물 촉매 각각의 세공 용적은, 예를 들어, 불소화된 산화크롬은 0.05mL/g 이상(특히 0.075~1.5mL/g), 불소화된 알루미나는 0.35mL/g 이상(특히 0.40~2.0mL/g), 불소화된 실리카 알루미나는 0.50mL/g 이상(특히 0.55~2.0mL/g)이 바람직하다. 세공 용적을 이 범위로 함으로써, 반응의 부생물인 카본에 의해 촉매의 활성점이 회복되기 어렵고, 부착된 카본에 의해 세공 내의 기체 확산성이 저해되기 어려워, 촉매의 활성을 유지하고, 즉 촉매의 열화를 억제하기 쉬운 데다가, 촉매의 제조 방법도 간편하다.

[0139] 이와 같이 하여 얻어지는 촉매는, 세공 용적이 큰 것인데, 촉매의 불소화의 정도, 즉, 불소 원자의 함유량에 의해서 세공 용적을 조정할 수도 있다. 이로 인해, 얻어지는 불소화 후의 촉매의 총량을 100원자%로 하여, 불소 원자의 함유량은, 5.0~50원자%가 바람직하고, 10~25원자%가 보다 바람직하다.

[0140] 또한, 제조하려고 하는 퍼플루오로알킨 화합물 및 기질로서의 퍼플루오로알카디엔 화합물은, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.

[2-2] 촉매의 제조 방법(그 4)

[0142] 본 개시에 있어서, 퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응(이성화 반응)시켜 퍼플루오로알킨 화합물을 얻기 위해서 사용되는 촉매의 제조 방법 4(이하, 「이성화 반응의 촉매의 제조 방법 4」라고 말하기도 한다)는, 불소화되기 전의 금속 산화물이, 세공 용적이 0.10mL/g 이상인 산화크롬, 세공 용적이 0.45mL/g 이상인 알루미나, 및 세공 용적이 0.5mL/g 이상인 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 산화물을 불소화하는 공정을 구비한다. 이 촉매는, 상기한 요건 (F)를 만족한다. 종래부터 사용되고 있는 이성화 반응의 촉매로는, 세공 용적은 최적화되어 있지 않아, 어떠한 세공 용적의 것이 사용되고 있는지가 명확하지 않다. 본 개시에 있어서는, 각각 특정의 세공 용적을 갖는 금속 산화물을 불소화함으로써, 반응의 전화율을 크게 함과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제할 수 있다. 이로 인해, 본 개시의 촉매를 채용한 경우에는 그 교환 빈도를 길게 할 수 있어, 경제적이다.

[0143] 산화크롬 촉매, 알루미나 촉매 및 실리카 알루미나 촉매로는, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.

[0144] 상기한 바와 같은 불소화 전의 금속 산화물 촉매는, 불소화 후의 금속 산화물 촉매의 세공 용적을 보다 크게 할 수 있으며, 반응의 전화율을 보다 크게 함과 더불어, 촉매의 열화를 저감할 수 있고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제할 수 있기 때문에, 세공 용적이 큰 것을 사용한다. 구체적으로는, 불소화 전의 각 금속 산화물 촉매 각각의 적절한 세공 용적으로서, 산화크롬은 0.05mL/g 이상(특히

0.075~1.5mL/g), 알루미나는 0.45mL/g 이상(특히 0.50~2.5mL/g), 실리카 알루미나는 0.40mL/g 이상(특히 0.50~2.0mL/g)이다. 세공 용적이 이 범위로부터 작아지면, 촉매의 활성점이 존재하는 세공이, 반응의 부생성물인 카본에 의해 활성점이 폐복되기 때문에, 또는 부착된 카본에 의해 세공 내의 기체 확산성이 나빠지고, 촉매의 활성이 저하한다, 즉 촉매의 열화를 초래하기 쉽다. 또, 세공 용적이 너무 크면, 촉매의 제조 방법이 번잡하게 되어 제조 비용이 오른다.

[0145] 본 개시에서는, 상기한 바와 같은 금속 산화물 촉매를 불소화함으로써, 불소화된 금속 산화물 촉매를 얻는다. 불소화함으로써, 강한 활성을 나타내게 됨과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 세공 용적을 조정함으로써 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제할 수 있기 때문에, 불소화 금속 산화물 촉매로서 이용한다.

[0146] 불소화하는 방법, 불소화제 및 불소화의 조건에 대해서는, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.

[0147] 이와 같이 하여 얻어지는 촉매는, 세공 용적이 크기 때문에 촉매의 열화를 저감하고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제할 수 있다. 구체적으로는, 각 금속 산화물 촉매 각각의 세공 용적으로서, 예를 들어, 불소화된 산화크롬은 0.05mL/g 이상(특히 0.075~1.5mL/g), 불소화된 알루미나는 0.35mL/g 이상(특히 0.40~2.0mL/g), 불소화된 실리카 알루미나는 0.50mL/g 이상(특히 0.55~2.0mL/g)이 바람직하다. 세공 용적을 이 범위로 함으로써, 반응의 부생성물인 카본에 의해 촉매의 활성점이 폐복되기 어렵고, 부착된 카본에 의해 세공 내의 기체 확산성이 저해되기 어려워, 촉매의 활성을 유지하고, 즉 촉매의 열화를 억제하기 쉬운 데다가, 촉매의 제조 방법도 간편하다.

[0148] 이와 같이 하여 얻어지는 촉매는, 세공 용적이 큰 것인데, 촉매의 불소화의 정도, 즉, 불소 원자의 함유량에 의해서 세공 용적을 조정할 수도 있다. 이로 인해, 얻어지는 불소화 후의 촉매의 총량을 100원자%로 하여, 불소 원자의 함유량은, 5.0~50원자%가 바람직하고, 10~25원자%가 보다 바람직하다.

[0149] 또한, 제조하려고 하는 퍼플루오로알킨 화합물 및 기질로서의 퍼플루오로알카디엔 화합물은, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.

3. 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법

[0150] 본 개시의 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법은,

[0152] 촉매의 존재하에, 퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응시켜 퍼플루오로알킨 화합물을 얻는 공정

[0153] 을 구비하고, 이하의 (A)~(G) :

[0154] (A) 상기 촉매는, 전이 금속 원소를 포함하는 촉매, 및 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 2종을 포함하는 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 촉매를 함유한다,

[0155] (B) 상기 촉매는, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는 촉매를 함유하며,

[0156] 상기 촉매와 상기 일반식 (2)로 표시되는 퍼플루오로알카디엔 화합물의 접촉 시간이 30초 이하이다,

[0157] (C) 상기 촉매는, 세공 용적이 0.08mL/g 이상인 불소화된 산화크롬, 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 알루미나, 및 세공 용적이 0.50mL/g 이상인 불소화된 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 촉매를 함유한다,

[0158] (D) 상기 촉매는, 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 금속 산화물을 함유한다,

[0159] (E) 상기 촉매는, 하이드로플루오로 카본, 하이드로클로로플루오로 카본 및 클로로플루오로 카본으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 금속 산화물을 반응시킴으로써 불소화된 금속 산화물을 함유한다.

[0160] (F) 상기 촉매는, 세공 용적이 0.10mL/g 이상인 산화크롬, 세공 용적이 0.45mL/g 이상인 알루미나, 및 세공 용적이 0.50mL/g 이상인 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 산화물을 불소화한 촉매를 함유한다,

[0161] (G) 반응 개시부터 반응 종료까지의 적어도 일부에 있어서, 퍼플루오로알카디엔 화합물의 질량을 기준(100질량%)으로 하여, 반응계 중의 수분량이 30질량ppm 이하인 조건에서, 상기 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응을 행한다,

- [0162] 중 어느 하나를 만족한다.
- [0163] 또한, 퍼플루오로알킨 화합물 및 퍼플루오로알카디엔 화합물로는, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.
- [0164] [3-1] 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법(그 1)
- [0165] 본 개시의 퍼플루오로알킨 화합물의 제1 제조 방법은,
- [0166] 촉매의 존재하에, 퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응시켜 퍼플루오로알킨 화합물을 얻는 공정
- [0167] 을 구비하고, 상기 촉매는, 전이 금속 원소를 포함하는 촉매, 및 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 2종을 포함하는 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 촉매이다. 이 제조 방법은, 상기한 요건 (A)를 만족한다.
- [0168] 종래부터, 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법으로는, 촉매로서 할로겐화알루미나나 불화나트륨 등과 같이, 전이 금속을 포함하지 않고 제13족 원소를 1종만 포함하는 촉매나, 알칼리 금속을 포함하는 촉매를 이용한 예밖에 존재하지 않는다. 본 개시에 의하면, 종래에는 없는 전이 금속 원소를 포함하는 촉매나, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 2종을 포함하는 촉매 등을 이용하여, 반응의 전화율이 높고, 퍼플루오로알킨 화합물을 높은 수율 및 높은 선택률로 얻을 수 있어, 퍼플루오로알킨 화합물을 합성할 때의 선택의 폭을 넓힐 수 있다. 이와 같이, 촉매로서, 활성이 높은 전이 금속 원소를 포함하는 촉매나, 복합 산화물로 함으로써 활성이 높아지는 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 2종을 포함하는 촉매 등을 이용함으로써, 반응의 전화율이 높고, 퍼플루오로알킨 화합물을 높은 선택률로 얻을 수 있다. 게다가, 본 개시에 의하면, 종래의 방법과는 달리, 후술과 같이, 플루오로알켄 화합물이 부생하기 어렵다.
- [0169] 본 개시에 있어서는, 이성화 반응의 촉매로서 전이 금속 원소를 포함하는 촉매나, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 2종을 포함하는 촉매를 사용한다. 이러한 촉매로는, 특별히 제한되지 않으나, 반응의 전화율이 특히 높고, 퍼플루오로알킨 화합물을 보다 높은 수율 및 높은 선택률로 얻을 수 있는 관점에서, 주기표 제4족~제6족에 속하는 전이 금속 원소 중 적어도 1종을 포함하는 촉매나, 주기표 제4족~제6족 및 제13족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 2종을 포함하는 촉매 등이 바람직하고, 크롬, 티탄, 지르코늄 등을 포함하는 촉매나, 규소 및 알루미늄을 포함하는 촉매 등이 보다 바람직하다.
- [0170] 이러한 이성화 반응의 촉매로는, 퍼플루오로알카디엔 화합물로부터 퍼플루오로알킨 화합물에 대한 이성화 반응의 활성이 높으며, 반응 조건에 따라서는 퍼플루오로알킨 화합물과 동일하게 반도체용 드라이 에칭 가스 외에, 각종 냉매, 발포제, 열 이동 매체 등으로서 기대되는 퍼플루오로시클로알켄 화합물의 생성 반응에도 높은 활성을 갖기 때문에, 불소화되어 있어도 되는 산화크롬 촉매(산화크롬 촉매 또는 불소화된 산화크롬 촉매), 불소화되어 있어도 되는 산화티탄 촉매(산화티탄 촉매 또는 불소화된 산화티탄 촉매), 불소화되어 있어도 되는 지르코니아 촉매(지르코니아 촉매 또는 불소화된 지르코니아 촉매), 불소화되어 있어도 되는 실리카 알루미나 촉매(실리카 알루미나 촉매 또는 불소화된 실리카 알루미나 촉매) 등이 바람직하다.
- [0171] 산화크롬 촉매 및 실리카 알루미나 촉매로는, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있고, 산화티탄 촉매 및 지르코니아 촉매로는, 상기 [1-2] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 2)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.
- [0172] 또, 촉매를 불소화하는 경우의 불소화의 정도(불소 원자의 함유량), 불소화하는 방법, 불소화제 및 불소화의 조건에 대해서는, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.
- [0173] 이들 이성화 반응의 촉매는 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0174] 이상과 같은 이성화 반응의 촉매의 사용량은 촉매량으로 할 수 있으며, 특별히 제한되지 않으나, 반응의 전화율이 특히 높고, 퍼플루오로알킨 화합물을 보다 높은 수율 및 높은 선택률로 얻을 수 있는 관점에서, 예를 들어, 시간당 퍼플루오로알카디엔 화합물 공급 속도에 대한 촉매 중량비(W/F)는 $0.1\sim200\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ 가 바람직하고, $0.5\sim150\text{g}\cdot\text{sec./cc}$ 가 보다 바람직하다. 또한, 이성화 반응의 촉매를 복수 사용하는 경우에는, 그 합계량이 상기 범위 내가 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 상기의 W/F는 특히 기상 반응의 경우의 촉매량을 특정한 것인데, 액상 반응을 채용하는 경우에도, 불화물의 사용량은 촉매량으로 할 수 있으며, 적당히 조정할 수 있다.
- [0175] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응을 행할 때에는, 기질인 퍼플루오로알카디엔 화합물과, 이성화 반응의 촉매 이외에도, 전열이나 촉매 농도를 잦게 하는 목적으로, 금속 니켈(특히 금속 니켈

비즈)이나 활성탄 등을, W/F가 0.1~200g · sec./cc, 특히 0.5~150g · sec./cc가 되도록 사용하는 것도 가능하다.

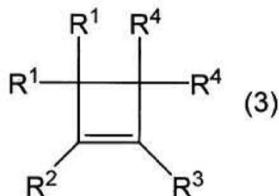
[0176] 본 개시의 제조 방법(특히 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응)은, 액상 중에서 행하는 것도 가능한데, 기상 중, 특히 고정바닥 반응기를 이용한 기상 연속 유통식으로 행하는 것이 바람직하다. 이로써, 액상 중에서 행하는 경우와 비교해도 추가로 장치, 조작 등을 간략화할 수 있음과 더불어, 배치식으로 행하는 경우와 비교해도 퍼플루오로알킨 화합물을 보다 높은 수율 및 높은 선택률로 얻을 수 있다.

[0177] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응은 가열하여 행해지는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 계 중에 기질인 퍼플루오로알카디엔 화합물과, 이성화 반응의 촉매를 투입한 후에 가열하는 것이 바람직하다. 이때의 가열 온도는, 반응의 전화율이 특히 높고, 퍼플루오로알킨 화합물을 보다 높은 수율 및 높은 선택률로 얻을 수 있는 관점에서, 170°C 이상(특히 170~400°C)이 바람직하고, 180~280°C가 보다 바람직하다.

[0178] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 촉매와 퍼플루오로알카디엔 화합물의 접촉 시간(반응 시간)은 특별히 제한은 없으며, 반응의 전화율이 특히 높고, 퍼플루오로알킨 화합물을 보다 높은 수율 및 높은 선택률로 얻을 수 있는 관점에서, 1~100초가 바람직하고, 2~30초가 보다 바람직하다.

[0179] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응에 있어서의 분위기는 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 반응 분위기는 불활성 가스 분위기(질소 가스 분위기, 아르곤 가스 분위기 등)가 바람직하다.

[0180] 본 개시의 제조 방법에 있어서는, 퍼플루오로알킨 화합물 뿐만 아니라, 퍼플루오로시클로알켄 화합물도 제조될 수 있다. 이 퍼플루오로시클로알켄 화합물로는, 일반식 (3) :



[0181]

[식 중, R¹~R⁴는 상기와 같다.]

[0183] 으로 표시되는 퍼플루오로시클로알켄 화합물을 들 수 있다. 또한, 퍼플루오로시클로알켄 화합물의 상세에 대해서는 후술한다.

[0184] 이로 인해, 반응 종료 후에는, 필요에 따라 상법에 따라서 정제 처리를 행하여, 퍼플루오로알킨 화합물을 얻을 수 있다.

[0185] 또, 본 개시의 제조 방법에 의해 부생된 퍼플루오로시클로알켄 화합물에 대해서는, 필요에 따라 상법에 따라서 정제 처리를 행한 후에, 당해 퍼플루오로시클로알켄 화합물을 기질로서 이용하여, 퍼플루오로알킨 화합물을 얻는 것도 가능하다. 이때 방법이나 조건 등에 대해서는, 특허문현 2(일本国 특허공개 2014-058488호 공보)에 기재된 것을 채용할 수 있다. 바람직한 구체예도 채용할 수 있다.

[0186] 구체적으로는, 퍼플루오로시클로알켄 화합물을 기질로서 이용하여, 이성화 촉매를 이용한 이성화에 의해 퍼플루오로알킨 화합물을 얻을 수 있다. 이 공정은, 기상 중, 특히 고정바닥 반응기를 이용한 기상 연속 유통식으로 행할 수 있는데, 배치식 반응에 의해 행하는 것도 가능하다.

[0187] 이성화 반응에 있어서의 촉매로서, 저흡습성이기 때문에 대기 중에서 취급하기 쉽고, 높은 활성, 높은 선택률이 얻어지는 불화나트륨을 사용하는 것이 바람직하다. 불화나트륨 그 자체를 촉매로 하는 경우에는, 분말형이어도 되나, 펠릿형이 기상 연속 유통식 반응에 바람직하다. 또, 불화나트륨을 알루미나, 다공성 불화알루미늄, 활성탄, 실리카, 제올라이트 등의 담체에 담지시킨 것을 사용하는 것도 가능하다. 또, 불화나트륨에 다른 성분을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0188] 이성화 반응의 온도는, 통상 200~800°C가 바람직하고, 400~600°C가 보다 바람직하다.

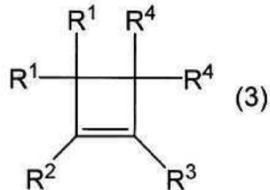
[0189] 상기와 같이 하여 얻어지는 퍼플루오로알킨 화합물 뿐만 아니라, 퍼플루오로시클로알켄 화합물도, 반도체, 액정 등의 최첨단의 미세 구조를 형성하기 위한 에칭 가스 외에, 유기 합성용 빌딩 블록 등의 각종 용도에 유효 이용할 수 있다. 또한, 유기 합성용 빌딩 블록의 상세에 대해서는 후술한다.

[0190] [3-2] 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법(그 2)

- [0191] 본 개시의 퍼플루오로알킨 화합물의 제2 제조 방법은,
- [0192] 촉매의 존재하에, 퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응시켜 퍼플루오로알킨 화합물을 얻는 공정
- [0193] 을 구비하고, 상기 촉매는, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는 촉매이며, 상기 촉매와 상기 퍼플루오로알카디엔 화합물의 접촉 시간이 30초 이하이다. 이 제조 방법은, 상기한 요건 (B)를 만족한다.
- [0194] 종래부터, 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법으로는, 촉매로서 할로겐화알루미나나 불화나트륨 등과 같이, 전이 금속을 포함하지 않고 제13족 원소를 1종만 포함하는 촉매나, 알칼리 금속을 포함하는 촉매를 이용한 예가 존재하는데, 예를 들어 전이 금속을 포함하지 않고 제13족 원소를 1종만 포함하는 촉매를 예로 들면, 32초 이상으로 반응 시간을 장시간으로 한 예밖에 존재하지 않는다. 본 개시에 의하면, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는 촉매를 이용하여, 반응 시간을 30초 이하로 함으로써, 반응의 전화율이 높고, 퍼플루오로알킨 화합물을 높은 수율 및 높은 선택률로 얻을 수 있어, 퍼플루오로알킨 화합물을 합성할 때의 선택의 폭을 넓힐 수 있다. 이 방법에 의하면 반응 시간도 짧기 때문에 경제적으로 반응을 진행시킬 수 있다. 게다가, 본 개시에 의하면, 종래의 방법과는 달리, 후술과 같이, 플루오로알켄 화합물이 부생하기 어렵다.
- [0195] 본 개시에 있어서는, 이성화 반응의 촉매로서 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는 촉매를 사용한다. 이러한 촉매로는, 특별히 제한되지 않으나, 반응의 전화율이 특히 높고, 퍼플루오로알킨 화합물을 보다 높은 수율 및 높은 선택률로 얻을 수 있는 관점에서, 전이 금속 원소를 포함하는 촉매나, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 2종을 포함하는 촉매가 바람직하고, 주기표 제4족~제6족에 속하는 전이 금속 원소 중 적어도 1종을 포함하는 촉매나, 주기표 제4족~제6족 및 제13족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 2종을 포함하는 촉매 등이 보다 바람직하며, 크롬, 티탄, 지르코늄 등을 포함하는 촉매나, 규소 및 알루미늄을 포함하는 촉매 등이 더욱 바람직하다.
- [0196] 이러한 이성화 반응의 촉매로는, 퍼플루오로알카디엔 화합물로부터 퍼플루오로알킨 화합물에 대한 이성화 반응의 활성이 높으며, 반응 조건에 의해서는 퍼플루오로알킨 화합물과 동일하게 반도체용 드라이 에칭 가스 외에, 각종 냉매, 발포제, 열이동 매체 등으로서 기대되는 퍼플루오로시클로알켄 화합물의 생성 반응에도 높은 활성을 갖기 때문에, 불소화되어 있어도 되는 산화크롬 촉매(산화크롬 촉매 또는 불소화된 산화크롬 촉매), 불소화되어 있어도 되는 산화티탄 촉매(산화티탄 촉매 또는 불소화된 산화티탄 촉매), 불소화되어 있어도 되는 지르코니아 촉매(지르코니아 촉매 또는 불소화된 지르코니아 촉매), 불소화되어 있어도 되는 실리카 알루미나 촉매(실리카 알루미나 촉매 또는 불소화된 실리카 알루미나 촉매) 등이 바람직하다. 또한, 이 양태에 있어서는, 주기 표 제13족에 속하는 원소를 1종 포함하는 촉매로서, 불소화되어 있어도 되는 알루미나 촉매를 사용할 수도 있다.
- [0197] 산화크롬 촉매, 알루미나 촉매 및 실리카 알루미나 촉매로는, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있고, 산화티탄 촉매 및 지르코니아 촉매로는, 상기 [1-2] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 2)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.
- [0198] 이를 이성화 반응의 촉매는 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0199] 또, 촉매를 불소화하는 경우의 불소화의 정도(불소 원자의 함유량), 불소화하는 방법, 불소화제 및 불소화의 조건에 대해서는, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.
- [0200] 이상과 같은 이성화 반응의 촉매의 사용량에 대해서는, 상기 [3-1] 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.
- [0201] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응을 행할 때에는, 기질인 퍼플루오로알카디엔 화합물과, 이성화 반응의 촉매 이외에도, 전열이나 촉매 농도를 낮게 하는 목적으로, 금속 니켈(특히 금속 니켈 비즈)이나 활성탄 등을, W/F가 0.1~200g · sec./cc, 특히 0.5~150g · sec./cc가 되도록 사용하는 것도 가능하다.
- [0202] 본 개시의 제조 방법(특히 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응)은, 액상 중에서 행하는 것도 가능한데, 기상 중, 특히 고정바닥 반응기를 이용한 기상 연속 유통식으로 행하는 것이 바람직하다. 이로써, 액상 중에서 행하는 경우와 비교해도 추가로 장치, 조작 등을 간략화할 수 있음과 더불어, 배치식으로 행하는 경우와 비교해도 퍼플루오로알킨 화합물을 보다 높은 수율 및 높은 선택률로 얻을 수 있다.
- [0203] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응에 있어서의 반응 온도 및 반응 분위기에 대해서는, 상기 [3-1] 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.

[0204] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 촉매와 퍼플루오로알카디엔 화합물의 접촉 시간(반응 시간)은, 30초 이하, 바람직하게는 25초 이하이다. 접촉 시간(반응 시간)이 30초를 초과하면, 퍼플루오로알킨 화합물의 수율이 저하한다. 또한, 접촉 시간(반응 시간)의 하한값은 특별히 제한은 없으나, 통상 1초이다.

[0205] 본 개시의 제조 방법에 있어서는, 퍼플루오로알킨 화합물 뿐만 아니라, 퍼플루오로시클로알켄 화합물도 제조될 수 있다. 이 퍼플루오로시클로알켄 화합물로는, 일반식 (3) :



[0206]

[0207] [식 중, $R^1 \sim R^4$ 는 상기와 같다.]

[0208] 으로 표시되는 퍼플루오로시클로알켄 화합물을 들 수 있다. 또한, 퍼플루오로시클로알켄 화합물의 상세에 대해서는 후술한다.

[0209] 이로 인해, 반응 종료 후에는, 필요에 따라 상법에 따라서 정제 처리를 행하여, 퍼플루오로알킨 화합물을 얻을 수 있다.

[0210] 또, 본 개시의 제조 방법에 의해 부생된 퍼플루오로시클로알켄 화합물에 대해서는, 필요에 따라 상법에 따라서 정제 처리를 행한 후에, 당해 퍼플루오로시클로알켄 화합물을 기질로서 이용하여, 퍼플루오로알킨 화합물을 얻는 것도 가능하다. 이때의 방법이나 조건 등에 대해서는, 상기 [3-1] 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.

[0211] 상기와 같이 하여 얻어지는 퍼플루오로알킨 화합물 뿐만 아니라, 퍼플루오로시클로알켄 화합물도, 반도체, 액정 등의 최첨단의 미세 구조를 형성하기 위한 예칭 가스 외에, 유기 합성용 빌딩 블록 등의 각종 용도에 유효 이용 할 수 있다. 또한, 유기 합성용 빌딩 블록의 상세에 대해서는 후술한다.

[0212] [3-3] 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법(그 3)

[0213] 본 개시의 퍼플루오로알킨 화합물의 제3 제조 방법은,

[0214] 촉매의 존재하에, 퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응시켜 퍼플루오로알킨 화합물을 얻는 공정

[0215] 을 구비하고, 이하의 (C)~(F) :

[0216] (C) 상기 촉매는, 세공 용적이 0.08mL/g 이상인 불소화된 산화크롬, 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 알루미나, 및 세공 용적이 0.50mL/g 이상인 불소화된 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 을 함유한다.

[0217] (D) 상기 촉매는, 세공 용적이 0.35mL/g 이상인 불소화된 금속 산화물을 함유한다,

[0218] (E) 상기 촉매는, 하이드로플루오로 카본, 하이드로클로로플루오로 카본 및 클로로플루오로 카본으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 금속 산화물을 반응시킴으로써 불소화된 금속 산화물을 함유한다,

[0219] (F) 상기 촉매는, 세공 용적이 0.10mL/g 이상인 산화크롬, 세공 용적이 0.45mL/g 이상인 알루미나, 및 세공 용적이 0.50mL/g 이상인 실리카 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 산화물을 불소화한 촉매를 함유한다,

[0220] 중 어느 하나를 만족한다.

[0221] 요건 (C)는, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 본 개시의 이성화 반응의 촉매 1을 사용하는 것을 의미하고 있고, 요건 (D)는, 상기 [1-2] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 2)에 있어서 설명한 본 개시의 이성화 반응의 촉매 2를 사용하는 것을 의미하고 있으며, 요건 (E)는, 상기 [2-1] 촉매의 제조 방법(그 3)에 있어서 설명한 본 개시의 이성화 반응의 촉매의 제조 방법 3에 의해 얻어진 촉매를 사용하는 것을 의미하고 있고, 요건 (F)는, 상기 [2-2] 촉매의 제조 방법(그 4)에 있어서 설명한 본 개시의 이성화 반응의 촉매의 제조 방법 4에 의해 얻어진 촉매를 사용하는 것을 의미하고 있다. 또한, 본 개시의 촉매는 단독으로 이용할 수도

있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0222] 본 개시에 있어서는, 상기한 바와 같은 본 개시의 촉매를 사용함으로써, 반응의 전화율을 크게 합과 더불어, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제할 수 있다. 이로 인해, 본 개시의 촉매의 교환 빈도를 길게 할 수 있어, 경제적인 방법이다.

[0223] 이상과 같은 본 개시의 촉매의 사용량은 촉매량으로 할 수 있으며, 특별히 제한되지 않으나, 반응의 전화율이 특히 높으며, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제하기 쉬운 관점에서, 예를 들어, 시간당 퍼플루오로알카디엔 화합물 공급 속도에 대한 촉매 중량비(W/F)는 0.1~200g · sec./cc가 바람직하고, 0.5~150g · sec./cc가 보다 바람직하다. 또한, 본 개시의 촉매를 복수 종 사용하는 경우에는, 그 합계량이 상기 범위 내가 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 상기의 W/F는 특히 기상 반응의 경우의 촉매량을 특정한 것인데, 액상 반응을 채용하는 경우에도, 촉매의 사용량은 촉매량으로 할 수 있으며, 적당히 조정할 수 있다.

[0224] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 이성화 반응은, 기질인 퍼플루오로알카디엔 화합물과, 본 개시의 촉매 이외에도, 전열이나 촉매 농도를 낮게 하는 목적으로, 금속 니켈(특히 금속 니켈 비즈)이나 활성탄 등을, W/F가 0.1~200g · sec./cc, 특히 0.5~150g · sec./cc가 되도록 사용하는 것도 가능하다.

[0225] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 이성화 반응은 액상 중에서 행하는 것도 가능한데, 기상 중, 특히 고정바닥 반응기를 이용한 기상 연속 유통식으로 행하는 것이 바람직하다. 이로써, 액상 중에서 행하는 경우와 비교해도 추가로 장치, 조작 등을 간략화할 수 있음과 더불어, 배치식으로 행하는 경우와 비교해도 퍼플루오로알카디엔 화합물을 보다 높은 수율 및 높은 선택률로 얻을 수 있으며, 또한, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제하기 쉽다.

[0226] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 이성화 반응은 가열하여 행해지는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 계 중에 기질인 퍼플루오로알카디엔 화합물과, 본 개시의 촉매를 투입한 후에 가열하는 것이 바람직하다. 이때의 가열 온도는, 반응의 전화율이 특히 높으며, 촉매의 열화를 저감하기 쉽고, 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 촉매의 열화를 억제하기 쉬운 관점에서, 170°C 이상(특히 170~400°C)이 바람직하고, 180~280°C가 보다 바람직하다.

[0227] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 이성화 반응에 있어서의 반응 시간은 특별히 제한은 없으나, 본 개시는 촉매의 열화를 저감하기 쉽고 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 열화를 억제하는 것이기 때문에 장시간의 반응에 적합하며, 10~200시간이 바람직하고, 20~100시간이 보다 바람직하다.

[0228] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 이성화 반응에 있어서의 분위기는 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 반응 분위기는 불활성 가스 분위기(질소 가스 분위기, 아르곤 가스 분위기 등)가 바람직하다.

[0229] 반응 종료 후에는, 필요에 따라 상법에 따라서 정제 처리를 행하여, 퍼플루오로알카디엔 화합물을 얻을 수 있다.

[0230] 상기와 같이 하여 얻어지는 퍼플루오로알카디엔 화합물은, 반도체, 액정 등의 최첨단의 미세 구조를 형성하기 위한 예청 가스 외에, 유기 합성용 빌딩 블록 등의 각종 용도에 유효 이용할 수 있다. 또한, 유기 합성용 빌딩 블록의 상세에 대해서는 후술한다.

[0231] [3-4] 퍼플루오로알카디엔 화합물의 제조 방법(그 4)

[0232] 본 개시의 퍼플루오로알카디엔 화합물의 제4 제조 방법은,

[0233] 촉매의 존재하에, 퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응시켜 퍼플루오로알카디엔 화합물을 얻는 공정

[0234] 을 구비하고, 반응 개시부터 반응 종료까지의 적어도 일부에 있어서, 퍼플루오로알카디엔 화합물의 질량을 기준(100질량%)으로 하여, 반응계 중의 수분량이 30질량ppm 이하인 조건에서, 상기 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응을 행한다.

[0235] 퍼플루오로알카디엔 화합물의 제조 방법으로는, 촉매의 존재하에, 퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응시켜 이성화시키는 방법이 알려져 있는데, 촉매의 열화를 저감할 수 있는 방법은 알려져 있지 않다. 본 개시에 의하면, 반응 개시부터 반응 종료까지의 적어도 일부에 있어서, 퍼플루오로알카디엔 화합물의 질량을 기준(100질량%)으로 하여, 반응계 중의 수분량을 30질량ppm 이하로 함으로써, 촉매의 열화를 저감하여, 반응의 전화율을 유지할 수 있다. 이때, 상기의 이성화 반응을 장시간 행해도 촉매의 열화를 억제하는 것도 가능하다. 이때, 촉매의 열화 속도는 시간당 퍼플루오로알카디엔 화합물 공급 속도에 대한 촉매 중량비(W/F)에 의해서도 상이하며, W/F를 크

게 한다, 즉, 퍼플루오로알카디엔 화합물 공급 속도를 늦추면, 추가로 촉매의 열화를 억제하는 것도 가능하다. 이로 인해, 본 개시의 제조 방법을 채용한 경우에는 촉매의 교환 빈도를 길게 할 수 있어, 경제적인 방법이다.

[0236] 상세하게는 후술하나, 본 개시에 의하면, 반응계 중에 존재하는 수분량을 낮게 억제하고 있다. 이로 인해, 촉매의 활성점이 물에 의해서 찌부러져 열화하는 것을 효과적으로 억제할 수 있다. 즉, 어떠한 촉매를 사용한 경우에 있어서나, 촉매의 활성점이 물에 의해서 찌부러지는 것을 억제할 수 있어, 촉매의 열화를 효과적으로 저감할 수 있다. 이성화 반응의 촉매로는, 특별히 제한되지 않으나, 반응계 중의 수분량을 줄임으로써 촉매의 열화를 저감하기 쉽고 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 열화를 억제하기 쉬운 관점에서, 예를 들어, 주기표 제3족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는 촉매가 바람직하고, 주기표 제4족~제6족 및 제13족~제14족에 속하는 원소 중 적어도 1종을 포함하는 촉매가 보다 바람직하며, 크롬, 티탄, 규소, 알루미늄 등 중 적어도 1종을 포함하는 촉매가 더욱 바람직하다. 촉매에는, 상기한 금속 원소가 1종만 포함되어 있어도 되고, 2종 이상이 포함되어 있어도 된다.

[0237] 이러한 이성화 반응의 촉매로는, 퍼플루오로알카디엔 화합물로부터 퍼플루오로알킨 화합물에 대한 이성화 반응의 활성이 높으며, 반응계 중의 수분량을 줄임으로써 촉매의 열화를 저감하기 쉽고 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 열화를 억제하기 쉬운 관점에서, 불소화되어 있어도 되는 산화크롬 촉매(산화크롬 촉매 또는 불소화된 산화크롬 촉매), 불소화되어 있어도 되는 산화티탄 촉매(산화티탄 촉매 또는 불소화된 산화티탄 촉매), 불소화되어 있어도 되는 알루미나 촉매(알루미나 촉매 또는 불소화된 알루미나 촉매), 불소화되어 있어도 되는 실리카 알루미나 촉매(실리카 알루미나 촉매 또는 불소화된 실리카 알루미나 촉매) 등이 특히 바람직하다.

[0238] 산화크롬 촉매, 알루미나 촉매 및 실리카 알루미나 촉매로는, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있고, 산화티탄 촉매 및 지르코니아 촉매로는, 상기 [1-2] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 2)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.

[0239] 이를 이성화 반응의 촉매는 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0240] 또, 촉매를 불소화하는 경우의 불소화의 정도(불소 원자의 함유량), 불소화하는 방법, 불소화제 및 불소화의 조건에 대해서는, 상기 [1-1] 촉매 및 그것의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.

[0241] 이상과 같은 이성화 반응의 촉매의 사용량에 대해서는, 상기 [3-1] 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.

[0242] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 이성화 반응(퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응)은, 기질인 퍼플루오로알카디엔 화합물과, 이성화 반응의 촉매 이외에도, 전열이나 촉매 농도를 얇게 할 목적으로, 금속 니켈(특히 금속 니켈 비즈)이나 활성탄 등을, W/F가 0.1~200g · sec./cc, 특히 0.5~150g · sec./cc가 되도록 사용하는 것도 가능하다.

[0243] 본 개시의 제조 방법에서는, 이성화 반응(퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응)은, 반응 개시부터 반응 종료까지의 적어도 일부에 있어서, 퍼플루오로알카디엔 화합물의 질량을 기준(100질량%)으로 하여, 반응계 중의 수분량이 30질량ppm 이하, 바람직하게는 20질량ppm 이하의 조건에서 행해진다. 또한, 수분량의 하한값은 1질량ppm으로 할 수 있다. 또한, 본 개시에 있어서, 반응계 중의 수분량은, 예를 들어, 후술과 같이, 반응 분위기를 불활성 가스 분위기로 하면서, 특정의 수분량을 갖는 퍼플루오로알카디엔 화합물을 공급함으로써 조정할 수 있다.

[0244] 또한, 본 개시에 있어서, 반응계 중의 수분량은, 상기한 대로, 30질량ppm 이하인데, 반응 개시시에 있어서 반응계 중의 수분량이 30질량ppm 이하여도 되고, 반응 도중에서 반응계 중의 수분량이 30질량ppm 이하여도 되며, 반응 종료시에 반응계 중의 수분량이 30질량ppm 이하여도 된다. 즉, 반응 개시시부터 반응 종료시까지의 적어도 일부(적어도 어느 한 타이밍)에 있어서, 반응계 중의 수분량이 30질량ppm 이하이면 된다. 그 중에서도, 촉매 열화를 보다 억제하는 관점에서는, 적어도 반응 개시시에 반응계 중의 수분량이 30질량ppm 이하(특히 20질량ppm 이하)인 것이 바람직하고, 반응 개시시부터 반응 종료시까지의 전체에 있어서 반응계 중의 수분량이 30질량ppm 이하(특히 20질량ppm 이하)인 것이 특히 바람직하다.

[0245] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 이성화 반응(퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응)에 있어서의 반응 분위기는, 반응계 중의 수분량이 상기한 범위를 충족하고 있으면 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 불활성 가스 분위기(질소 가스 분위기, 아르곤 가스 분위기 등)가 바람직하다. 또한, 반응 분위기가 불활성 가스 분위기인 경우에는, 반응계 중의 수분량이 30질량ppm 이하인 것은, 실질적으로는, 기질인 퍼플루오로알카디엔 화합물의 수분량이 30질량ppm 이하라고 바꾸어 말할 수 있다. 즉, 반응 분위기가 불활성 가스 분위기인 경우에는, 본 개시의 제조 방법은, 촉매의 존재하에, 수분량이 30질량ppm 이하인 퍼플루오로알카디엔 화합물을 반응시켜 퍼플루오로알킨 화합물을 얻는 방법이라고 바꾸어 말할 수 있다. 이 경우에도, 반응 개시, 즉, 촉매와 접촉 직전의 퍼플루오로

알킨 화합물의 수분량이 30질량ppm 이하여도 되고, 반응 도중에서 반응계 중의 퍼플루오로알킨 화합물의 수분량이 30질량ppm 이하여도 되며, 반응 종료시에 퍼플루오로알킨 화합물의 수분량이 30질량ppm 이하여도 된다. 즉, 반응 개시시부터 반응 종료시까지의 적어도 일부(적어도 어느 한 타이밍)에 있어서, 퍼플루오로알킨 화합물의 수분량이 30질량ppm 이하이면 되고, 적어도 반응 개시시에 퍼플루오로알킨 화합물의 수분량이 30질량ppm 이하인 것이 바람직하며, 반응 개시시부터 반응 종료시까지의 전체에 있어서 퍼플루오로알킨 화합물의 수분량이 30질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0246] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 이성화 반응(퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응)은 액상 중에서 행하는 것도 가능한데, 기상 중, 특히 고정바닥 반응기를 이용한 기상 연속 유통식으로 행하는 것이 바람직하다. 이로써, 액상 중에서 행하는 경우와 비교해도 추가로 장치, 조작 등을 간략화할 수 있음과 더불어, 배치식으로 행하는 경우와 비교해도 퍼플루오로알킨 화합물을 보다 높은 수율 및 높은 선택률로 얻을 수 있으며, 또한, 반응계 중의 수분량을 줄임으로써 촉매의 열화를 저감하기 쉽고 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 열화를 억제하기 쉽다.

[0247] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응에 있어서의 반응 온도에 대해서는, 상기 [3-1] 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법(그 1)에 있어서 설명한 것을 채용할 수 있다.

[0248] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 이성화 반응(퍼플루오로알카디엔 화합물의 반응)에 있어서의 반응 시간은 특별히 제한은 없으나, 본 개시는 반응계 중의 수분량을 줄임으로써 촉매의 열화를 저감하기 쉽고 장시간에 걸쳐서 상기의 이성화 반응을 행해도 열화를 억제하는 것이기 때문에 장시간의 반응에 적합하며, 10~200시간이 바람직하고, 20~100시간이 보다 바람직하다.

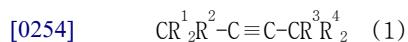
[0249] 반응 종료 후에는, 필요에 따라 상법에 따라서 정제 처리를 행하여, 퍼플루오로알킨 화합물을 얻을 수 있다.

[0250] 상기와 같이 하여 얻어지는 퍼플루오로알킨 화합물은, 반도체, 액정 등의 최첨단의 미세 구조를 형성하기 위한 에칭 가스 외에, 유기 합성용 빌딩 블록 등의 각종 용도에 유효 이용할 수 있다. 또한, 유기 합성용 빌딩 블록의 상세에 대해서는 후술한다.

4. 퍼플루오로알킨 조성물

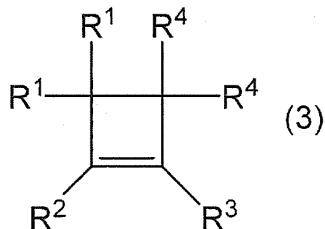
[0252] 이상과 같이 하여, 퍼플루오로알킨 화합물을 얻을 수 있는데, 상기 [3-1] 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법(그 1) 또는 [3-2] 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법(그 2)에서 설명한 제조 방법을 채용하는 경우, 상기와 같이, 퍼플루오로알킨 화합물과, 퍼플루오로시클로알켄 화합물을 함유하는, 퍼플루오로알킨 조성물의 형태로 얻어지기도 한다. 또한, 상기 [3-3] 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법(그 3) 또는 [3-4] 퍼플루오로알킨 화합물의 제조 방법(그 4)에서 설명한 제조 방법을 채용하는 경우, 얻어지는 퍼플루오로알킨 화합물의 선택률은 매우 높고, 생성물 중의 그 외의 추가적 화합물의 함유량을 극단적으로 저감하는 것이 가능하다.

[0253] 퍼플루오로알킨 화합물이, 퍼플루오로알킨 조성물의 형태로 얻어지는 경우, 퍼플루오로알킨 화합물은, 일반식 (1) :



[0255] [식 중, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 는 상기와 같다.]

[0256] 로 표시되는 퍼플루오로알킨이 바람직하고, 퍼플루오로시클로알켄 화합물은, 일반식 (3) :



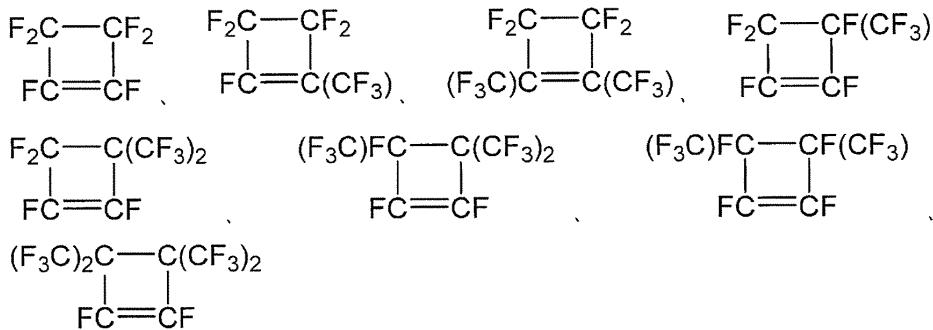
[0257]

[식 중, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 는 상기와 같다.]

[0259]

으로 표시되는 퍼플루오로시클로알켄 화합물이 바람직하다. 이 본 개시의 퍼플루오로알킨 조성물에 있어서, 퍼플루오로알킨 화합물은 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0260] 퍼플루오로시클로알켄 화합물로는, 예를 들어,



[0261]

[0262] 등을 들 수 있다. 퍼플루오로시클로알켄 화합물은 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0263]

이 본 개시의 퍼플루오로알킨 조성물에 있어서, 본 개시의 퍼플루오로알킨 조성물의 총량을 100몰%로 하여, 퍼플루오로알킨 화합물의 함유량은 40~99.999몰%가 바람직하고, 50~99.998몰%가 보다 바람직하며, 60~99.997몰%가 더욱 바람직하다. 또, 퍼플루오로시클로알켄 화합물의 함유량은, 마찬가지로 본 개시의 퍼플루오로알킨 조성물의 총량을 100몰%로 하여, 0.001~60몰%가 바람직하고, 0.002~50몰%가 보다 바람직하며, 0.003~40몰%가 더욱 바람직하다.

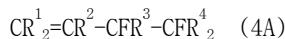
[0264]

또, 본 개시의 제조 방법에 의하면, 상기 퍼플루오로알킨 화합물 및 퍼플루오로시클로알켄 화합물 이외에도,

[0265]

일반식 (4A) :

[0266]



[0267]

[식 중, $R^1 \sim R^4$ 는 상기와 같다.]

[0268]

로 표시되는 퍼플루오로알켄 화합물이나,

[0269]

일반식 (4B) :

[0270]



[0271]

[식 중, $R^1 \sim R^4$ 는 상기와 같다.]

[0272]

로 표시되는 플루오로알켄 화합물

[0273]

등도 제조될 수 있다. 또한, 본 개시의 제조 방법에 의하면, 일반식 (4B)로 표시되는 플루오로알켄 화합물은 부생되기 어렵다.

[0274]

이로 인해, 본 개시의 퍼플루오로알킨 조성물에는, 일반식 (4A)로 표시되는 퍼플루오로알켄 화합물이나, 일반식 (4B)로 표시되는 플루오로알켄 화합물도 포함될 수 있다. 본 개시의 퍼플루오로알킨 조성물 중에 일반식 (4A)로 표시되는 퍼플루오로알켄 화합물이 포함되는 경우, 그 함유량은, 본 개시의 퍼플루오로알킨 조성물의 총량을 100몰%로 하여, 0.0005~0.5몰%가 바람직하고, 0.001~0.3몰%가 보다 바람직하다. 또, 본 개시의 퍼플루오로알킨 조성물 중에 일반식 (4B)로 표시되는 플루오로알켄 화합물이 포함되는 경우, 본 개시의 제조 방법에 의하면, 일반식 (4B)로 표시되는 플루오로알켄 화합물은 부생되기 어렵기 때문에, 그 함유량은, 본 개시의 퍼플루오로알킨 조성물의 총량을 100몰%로 하여, 0~0.3몰%가 바람직하고, 0.01~0.28몰%가 보다 바람직하다.

[0275]

또한, 본 개시의 제조 방법에 의하면, 퍼플루오로알킨 조성물로서 얻어진 경우에도, 상기와 같이 퍼플루오로알킨 화합물을 특히 높은 수율 또한 높은 선택률로 얻을 수 있기 때문에, 퍼플루오로알킨 조성물 중의 퍼플루오로알킨 화합물 이외의 성분을 줄이는 것이 가능하기 때문에, 퍼플루오로알킨 화합물을 얻기 위한 정제의 노력을 삽감할 수 있다.

[0276]

이러한 본 개시의 퍼플루오로알킨 조성물은, 상기한 퍼플루오로알킨 화합물 단독의 경우와 동일하게, 반도체, 액정 등의 최첨단의 미세 구조를 형성하기 위한 에칭 가스 외에, 유기 합성용 빌딩 블록 등의 각종 용도에 유효 이용할 수 있다. 또한, 유기 합성용 빌딩 블록이란, 반응성이 높은 골격을 갖는 화합물의 전구체가 될 수 있는

물질을 의미한다. 예를 들어, 본 개시의 퍼플루오로알킨 조성물과 $\text{CF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 등의 함불소 유기 규소 화합물을 반응시키면, CF_3 기 등의 플루오로알킬기를 도입하여 세정제나 함불소 의약 중간체가 될 수 있는 물질로 변환하는 것이 가능하다.

[0277] 이상, 본 개시의 실시 형태를 설명했는데, 특히 청구의 범위의 취지 및 범위로부터 일탈하는 일 없이, 형태나 상세의 다양한 변경이 가능하다.

실시예

[0279] 이하에 실시예를 나타내, 본 개시의 특징을 명확하게 한다. 본 개시는 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0280] [실시예 1 : 요건 (A) 또는 (B)]

[0281] 이하의 실시예 1에 있어서, 촉매로는 이하의 것을 사용했다.

[0282] 크로미아 촉매 : Cr_2O_3

[0283] 불소화 크로미아 촉매(1) : 대기압하, 100~460°C에서 3~4시간 불화수소를 유통시킴으로써 Cr_2O_3 를 불소화했다.

[0284] 티타니아 촉매 : TiO_2

[0285] 불소화 티타니아 촉매 : 대기압하, 실온~300°C에서 3~4시간 불화수소를 유통시킴으로써 TiO_2 를 불소화했다.

[0286] 불소화 지르코니아 촉매 : 대기압하, 실온~400°C에서 3~4시간 불화수소를 유통시킴으로써 ZrO_2 를 불소화했다.

[0287] 실리카 알루미나 촉매 : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80/10\sim60/20$ (질량비).

[0288] 실시예 1-1 : 불소화 크로미아 촉매 ; W/F=30.0g · sec./cc ; 200°C ; 23.1초

[0289] 촉매로서, 불소화 크로미아 촉매(1)(불화수소로 불소화한 크로미아)를 금속제 관형 반응기에 충전했다. 이 반응관을 200°C까지 가열하여 W/F가 30.0g · sec./cc가 되도록 혼사플루오로부타디엔($\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2$)을 반응관에 공급함으로써, 기상 연속 유통식으로 반응을 23.1초간 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.7몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.162몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.0356몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0947몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.0182몰%였다.

[0290] 실시예 1-2 : 불소화 크로미아 촉매 ; W/F=30.0g · sec./cc ; 250°C ; 23.1초

[0291] 가열 온도를 250°C로 하고 반응을 23.1초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 97.2몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($\text{c-C}_4\text{F}_6$)이 2.47몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.0871몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.262몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.0194몰%였다.

[0292] 실시예 1-3 : 불소화 크로미아 촉매 ; W/F=90.0g · sec./cc ; 200°C ; 69.3초

[0293] W/F를 90.0g · sec./cc로 하고 반응을 69.3초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.7몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($\text{c-C}_4\text{F}_6$)이 0.118몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.0254몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0911몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.0162몰%였다.

[0294] 실시예 1-4 : 불소화 티타니아 촉매 ; W/F=30.0g · sec./cc ; 200°C ; 32.5초

[0295] 촉매로서 불소화 티타니아 촉매(불화수소로 불소화한 티타니아)를 이용하여 반응을 32.5초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 99.0몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.3몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($\text{c-C}_4\text{F}_6$)이 0.354몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.0595몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0341몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.213몰%였다.

[0296] 실시예 1-5 : 불소화 티타니아 촉매 ; W/F=30.0g · sec./cc ; 250°C ; 32.5초

[0297] 촉매로서 불소화 티타니아 촉매(불화수소로 불소화한 티타니아)를 이용하여, 가열 온도를 250°C로 하고 반응을 32.5초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 99.9몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 23.7몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($\text{c-C}_4\text{F}_6$)이 76.0몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.00110몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.00421몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.295몰%였다.

[0298] 실시예 1-6 : 불소화 티타니아 촉매 ; W/F=30.0g · sec./cc ; 300°C ; 32.5초

[0299] 촉매로서 불소화 티타니아 촉매(불화수소로 불소화한 티타니아)를 이용하여, 가열 온도를 300°C로 하고 반응을 32.5초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 44.5몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($\text{c-C}_4\text{F}_6$)이 55.1몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.00601몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.00200몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.392몰%였다.

[0300] 실시예 1-7 : 불소화 지르코니아 촉매 ; W/F=30.0g · sec./cc ; 250°C ; 14.9초

[0301] 촉매로서 불소화 지르코니아 촉매(불화수소로 불소화한 지르코니아)를 이용하여, 가열 온도를 250°C로 하고 반응을 14.9초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 70.1몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($\text{c-C}_4\text{F}_6$)은 4.18몰%, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 94.1몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.00100몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.198몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.0760몰%였다.

[0302] 실시예 1-8 : 불소화 지르코니아 촉매 ; W/F=30.0g · sec./cc ; 350°C ; 14.9초

[0303] 촉매로서 불소화 지르코니아 촉매(불화수소로 불소화한 지르코니아)를 이용하여, 가열 온도를 350°C로 하고 반응을 14.9초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 99.5몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 2.68몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($\text{c-C}_4\text{F}_6$)이 96.3몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.0127몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.118몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.274몰%였다.

[0304] 실시예 1-9 : 불소화 지르코니아 촉매 ; W/F=15.0g · sec./cc ; 350°C ; 7.5초

[0305] 촉매로서 불소화 지르코니아 촉매(불화수소로 불소화한 지르코니아)를 이용하여, 가열 온도를 350°C로 하고, W/F를 15.0g · sec./cc로 하여 반응을 7.5초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 99.1몰%

이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 3.71몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($\text{c-C}_4\text{F}_6$)이 95.3몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.0163몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0851몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생 성물이 합계 0.246몰%였다.

[0306] 실시예 1-1~1-9의 결과를 표 1에 기재한다.

[0307] [표 1]

촉매	실시예							
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
불소화 크로미아	불소화 크로미아	불소화 티타니아						
W/F	30.0	30.0	90.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
온도(℃)	200	250	200	200	250	300	250	350
점착 시간(초)	23.1	23.1	69.3	32.5	32.5	14.9	14.9	7.5
전화율(몰%)	100	100	100	99.0	99.9	100	70.1	99.5
선택률(몰%)								99.1
$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$	99.7	97.2	99.7	99.3	23.7	44.5	94.1	2.68
$\text{c-C}_4\text{F}_6$	0.162	2.47	0.118	0.354	76.0	55.1	4.18	96.3
$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	0.0356	0.0871	0.0254	0.0595	0.00110	0.00601	0.00100	0.0127
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$	0.0947	0.262	0.0911	0.0341	0.00421	0.00200	0.198	0.118
기타	0.0182	0.094	0.0162	0.213	0.295	0.392	0.0760	0.274
합계	100	100	100	100	100	100	100	100

[0308]

[0309] 실시예 1-10 : 불소화 크로미아 촉매 ; W/F=15.0g · sec./cc ; 200℃ ; 16.2초

[0310]

W/F를 15.0g · sec./cc로 하고 반응을 16.2초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.8몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($\text{c-C}_4\text{F}_6$)이 0.0991몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 검출 한계 미만

(ND;E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0850몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.0159몰%였다.

[0311] 실시예 1-11 : 크로미아 촉매 ; W/F=30.0g · sec./cc ; 20°C ; 25.1초

촉매로서 크로미아 촉매를 이용하여, 가열 온도를 20°C로 하고 반응을 25.1초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.8몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($c-\text{C}_4\text{F}_6$)이 검출 한계 미만(ND), 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.0257몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0511몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.0832몰%였다.

[0313] 실시예 1-12 : 크로미아 촉매 ; W/F=14.0g · sec./cc ; 20°C ; 11.7초

촉매로서 크로미아 촉매를 이용하여, W/F를 14.0g · sec./cc, 가열 온도를 20°C로 하고 반응을 11.7초간 행한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.8몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($c-\text{C}_4\text{F}_6$)이 검출 한계 미만(ND), 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.0187몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0544몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.0969몰%였다.

[0315] 실시예 1-13 : 크로미아 촉매 ; W/F=30.0g · sec./cc ; 50°C ; 25.1초

촉매로서 크로미아 촉매를 이용하여, 가열 온도를 50°C로 하고 반응을 25.1초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.9몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($c-\text{C}_4\text{F}_6$)이 검출 한계 미만(ND), 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.0201몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0387몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.0012몰%였다.

[0317] 실시예 1-14 : 크로미아 촉매 ; W/F=6.0g · sec./cc ; 150°C ; 5.0초

촉매로서 크로미아 촉매를 이용하여, W/F를 6.0g · sec./cc, 가열 온도를 150°C로 하고 반응을 5.0초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.8몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($c-\text{C}_4\text{F}_6$)이 0.00311몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.0274몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0477몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.0818몰%였다.

[0319] 실시예 1-15 : 크로미아 촉매 ; W/F=30.0g · sec./cc ; 150°C ; 25.1초

촉매로서 크로미아 촉매를 이용하여, 가열 온도를 150°C로 하고 반응을 25.1초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.8몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($c-\text{C}_4\text{F}_6$)이 0.00154몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.0272몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0364몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.125몰%였다.

[0321] 실시예 1-16 : 크로미아 촉매 ; W/F=8.0g · sec./cc ; 200°C ; 6.7초

촉매로서 크로미아 촉매를 이용하여, W/F를 8.0g · sec./cc로 하고 반응을 6.7초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 99.9몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이

99.6몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($c\text{-C}_4\text{F}_6$)이 0.00311몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 검출 한계 미만(ND;E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.00111몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.416몰%였다.

[0323] 실시예 1-17 : 크로미아 촉매 ; W/F=16.0g · sec./cc ; 200°C ; 13.3초

촉매로서 크로미아 촉매를 이용하여, W/F를 16.0g · sec./cc로 하고 반응을 13.3초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.9몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($c\text{-C}_4\text{F}_6$)이 0.00311몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 검출 한계 미만(ND;E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.00101몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.0959몰%였다.

[0325] 실시예 1-18 : 티타니아 촉매 ; W/F=10.0g · sec./cc ; 200°C ; 11.1초

촉매로서 티타니아 촉매를 이용하여, W/F를 10.0g · sec./cc로 하고 반응을 11.1초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 99.0몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.4몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($c\text{-C}_4\text{F}_6$)이 0.254몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.059몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0341몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.213몰%였다.

[0327] 실시예 1-19 : 티타니아 촉매 ; W/F=14.0g · sec./cc ; 200°C ; 15.5초

촉매로서 티타니아 촉매를 이용하여, W/F를 14.0g · sec./cc로 하고 반응을 15.5초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 99.0몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.3몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($c\text{-C}_4\text{F}_6$)이 0.362몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.0587몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0321몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.247몰%였다.

[0329] 실시예 1-20 : 실리카 알루미나 촉매 ; W/F=7.5g · sec./cc ; 20°C ; 14.9초

촉매로서 실리카 알루미나 촉매를 이용하여, W/F를 7.5g · sec./cc, 가열 온도를 20°C로 하고 반응을 14.9초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.4몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($c\text{-C}_4\text{F}_6$)이 검출 한계 미만(ND), 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 검출 한계 미만(ND;E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0909몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.504몰%였다.

[0331] 실시예 1-21 : 실리카 알루미나 촉매 ; W/F=15.0g · sec./cc ; 20°C ; 29.9초

촉매로서 실리카 알루미나 촉매를 이용하여, W/F를 15.0g · sec./cc, 가열 온도를 20°C로 하고 반응을 29.9초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.9몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($c\text{-C}_4\text{F}_6$)이 검출 한계 미만(ND), 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 0.00688몰%(E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0555몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.0374몰%였다.

[0333] 실시예 1-22 : 실리카 알루미나 촉매 ; W/F=30.0g · sec./cc ; 20°C ; 59.8초

촉매로서 실리카 알루미나 촉매를 이용하여, 가열 온도를 20°C로 하고 반응을 59.8초간 행한 것 이외는 실시예

1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.8몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($\text{c-C}_4\text{F}_6$)이 검출 한계 미만(ND), 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 검출 한계 미만(ND; E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0804몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.161몰%였다.

[0335] 실시예 1-23 : 실리카 알루미나 촉매 ; W/F=4.0g · sec./cc ; 100°C ; 8.0초

촉매로서 실리카 알루미나 촉매를 이용하여, W/F를 4.0g · sec./cc, 가열 온도를 100°C로 하고 반응을 8.0초간 행한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.4몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($\text{c-C}_4\text{F}_6$)이 0.00121몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 검출 한계 미만(ND; E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0909몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.503몰%였다.

[0337] 실시예 1-24 : 실리카 알루미나 촉매 ; W/F=4.0g · sec./cc ; 200°C ; 8.0초

촉매로서 실리카 알루미나 촉매를 이용하여, W/F를 4.0g · sec./cc로 하고 반응을 8.0초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 행했다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.5몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($\text{c-C}_4\text{F}_6$)이 0.0670몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 검출 한계 미만(ND; E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.0101몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.467몰%였다.

[0339] 실시예 1-25 : 실리카 알루미나 촉매 ; W/F=8.0g · sec./cc ; 200°C ; 16.0초

촉매로서 실리카 알루미나 촉매를 이용하여, W/F를 8.0g · sec./cc로 하고 반응을 16.0초간 행한 것 이외는 실시예 1-1과 동일하게 반응을 진행시켰다. 반응 종료 후부터 1시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 전화율은 100몰%이며, 각 성분의 선택률은, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)이 99.5몰%, 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-시클로부텐($\text{c-C}_4\text{F}_6$)이 0.0611몰%, 1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)이 검출 한계 미만(ND; E체 및 Z체의 합계량), 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)이 0.00921몰%(E체 및 Z체의 합계량), 기타 부생성물이 합계 0.480몰%였다.

[0341] 실시예 1-1 및 1-10~1-17의 결과를 표 2에, 실시예 1-18~1-25의 결과를 표 3에 기재한다.

[0342]

[표 2]

	설사(%)								
	1-1	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17
촉매	클로미아 크로미아								
W/F	30.0	15.0	30.0	14.0	30.0	6.0	30.0	8.0	16.0
온도(°C)	200	200	20	20	50	150	150	200	200
점화 시간(초)	23.1	16.2	25.1	11.7	25.1	5.0	25.1	6.7	13.3
전화율(몰%)	100	100	100	100	100	100	100	99.9	100
선텍률(몰%)									
CF ₃ C≡CCF ₃	99.7	99.8	99.8	99.9	99.8	99.8	99.8	99.6	99.9
c-C ₄ F ₆	0.162	0.0991	ND	ND	0.00311	0.00154	0.00311	0.00311	0.00311
CF ₂ =CFCF 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
기타	0.0182	0.0159	0.0832	0.0969	0.0012	0.0818	0.125	0.416	0.0959
합계	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0343]

[0344]

[표 3]

	실시예							
	1-18	1-19	1-20	1-21	1-22	1-23	1-24	1-25
촉매	티타니아	티타니아	실리카 알루미나	실리카 알루미나	실리카 알루미나	실리카 알루미나	실리카 알루미나	실리카 알루미나
W/F	10.0	14.0	7.5	15.0	30.0	4.0	4.0	8.0
온도(°C)	200	200	20	20	20	100	200	200
점화 시간(초)	11.1	15.5	14.9	29.9	59.8	8.0	8.0	16.0
전화율(률%)	99.0	99.0	100	100	100	100	100	100
선판률(률%)								
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
기타	0.213	0.247	0.504	0.0374	0.161	0.503	0.467	0.480
합계	100	100	100	100	100	100	100	100

[0345]

[0346]

[실시예 2 : 요건 (C)~(F)]

[0347]

이하의 실시예 2에 있어서, 촉매로는 이하의 것을 사용했다.

[0348]

불소화 크로미아 촉매(1) : 불화수소로 불소화한 크로미아 ; 세공 용적 0.10mL/g ; 크로미아(Cr₂O₃ ; 세공 용적 0.15mL/g)에 대해서, 대기압하, 100~400°C에서 6시간 불화수소를 유통시킴으로써 불소화했다.

[0349]

불소화 크로미아 촉매(2) : 클로로디플루오로 메탄(R22)으로 불소화한 크로미아 ; 세공 용적 0.13mL/g ; 크로미아(Cr₂O₃ ; 세공 용적 0.15mL/g)에 대해서, 대기압하, 100~500°C에서 6시간 클로로디플루오로 메탄(R22)을 유통시킴으로써 불소화했다.

[0350]

불소화 실리카 알루미나 촉매(1) : 불화수소로 불소화한 실리카 알루미나 ; 세공 용적 0.55mL/g ; 실리카 알루미나 (세공 용적 0.70mL/g)에 대해서, 대기압하, 100~400°C에서 6시간 불화수소를 유통시킴으로써 불소화했다.

[0351]

불소화 실리카 알루미나 촉매(2) : 클로로디플루오로 메탄(R22)으로 불소화한 실리카 알루미나 ; 세공 용적 0.69mL/g ; 실리카 알루미나(세공 용적 0.70mL/g)에 대해서, 대기압하, 100~500°C에서 6시간 클로로디플루오로 메탄(R22)을 유통시킴으로써 불소화했다.

[0352]

또, 불소화 알루미나 촉매로는, 모두, 소정의 알루미나에 대해서, 대기압하, 100~400°C에서 6시간 불화수소를

유통시킴으로써 불소화했다. 불소화 알루미나 촉매의 상세는 표 4에 기재한다.

[표 4]

	불소화 알루미나 촉매				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
불소화 전 물성					
비표면적 (m^2/g)	165	300	166	150	270
세공 용적 (mL/g)	0.91	0.61	0.37	0.51	0.38
불소화 후 물성					
비표면적 (m^2/g)	97.4	141	84.4	122	93.8
세공 용적 (mL/g)	1.33	0.43	0.22	0.39	0.23
불소화 후 조성					
F (atom%)	16.9	18.1	16.9	18.3	48.7

[0354] 실시예 2-1 : R22 불소화 크로미아 촉매 ; 세공 용적 0.13mL/g

[0355] 촉매로서, 불소화 크로미아 촉매(2)(클로로디플루오로 메탄(R22)으로 불소화한 크로미아)를 금속제 관형 반응기에 충전했다. 이 반응관을 200°C까지 가열하여 W/F가 8g · sec./cc가 되도록 헥사플루오로부타디엔($CF_2CF=CFCF_2$)을 반응관에 공급함으로써, 기상 연속 유통식으로 반응을 진행시켰다. 소정 시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석했다. 이 결과, 촉매의 열화 속도는 -0.12%/시간이었다. 또한, 촉매의 열화 속도는, 횡축에 반응 시간, 종축에 전화율을 플롯한 경우의 기울기를 의미한다. 결과를 표 5에 기재한다.

[0357]

[표 5]

불소화 크로미아 촉매 불소화 전		불소화 후 세공 용적 0.15mL/g		불소화 후 세공 용적 0.13mL/g		불소화 후 열화 속도 -0.12%	
W/F (g · sec./cc)		8	8	8	8	8	8
반응 시간 (시간)	1	6	24	29	32	48	51
전화율 (몰 %)	100	100	100	99.9	99.8	98.1	97.2
선택률 (몰 %)							
CF ₃ C≡CCF ₃	99.0	99.4	99.6	99.6	99.6	99.6	99.7
CF ₂ =CFCFCF ₃	0.0609	0.0507	0.0582	0.0541	0.0510	0.0504	0.0441
c-C ₄ F ₆	0.00394	0.000984	0.0442	0.0347	0.0336	0.0775	0.0822
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.176	0.198	0.166	0.106	0.110	0.0910	0.0923
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 0%)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
기타	0.727	0.392	0.295	0.228	0.182	0.213	0.155
합계	100	100	100	100	100	100	100

[0358]

불소화
크로미아
촉매불소화
전불소화
후
세공
용적
0.15mL/g불소화
후
세공
용적
0.13mL/g불소화
크로미아
촉매불소화
전불소화
후
열화
속도
-0.12%

[0359] 실시예 2-2 : R22 불소화 실리카 알루미나 촉매 ; 세공 용적 0.69mL/g

[0360]

촉매로서, 불소화 크로미아 촉매(2)가 아닌, 불소화 실리카 알루미나 촉매(2)(클로로디플루오로 메탄(R22)으로 불소화한 실리카 알루미나)를 이용하는 것 이외는 실시예 2-1과 동일하게 반응을 진행시켰다. 소정 시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석했다. 이 결과, 촉매의 열화 속도는 -0.0014%/시간이었다. 또한, 촉매의 열화 속도는, 횡축에 반응 시간, 종축에 전화율을 플롯한 경우의 기울기를 의미한다. 결과를 표 6에 기재한다.

[0361]

[표 6]

		불소화 실리카 알루미나 촉매		불소화 전		불소화 후		불소화 후 열화 속도 -0.0014%	
		세공 용적 0.70mL/g		세공 용적 0.69mL/g					
W/F (g · sec./cc)	8	3	8	8	8	51	58	75	78
반응 시간(시간)	3	19	27	34	51	58	75	78	81
전화율 (몰 %)	100	100	100	100	100	99.9	99.9	99.8	99.8
선택률 (몰 %)	99.5	99.8	99.7	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8
CF ₃ C≡CCF ₃	0.00162	0.00306	0.00402	0.00509	0.00704	0.00529	0.00658	0.00595	0.00653
CF ₂ =CFCF ₂ CF ₃	0.0570	0.0793	0.0966	0.106	0.121	0.117	0.129	0.127	0.128
c-C ₄ F ₆	0.104	0.0811	0.135	0.0986	0.0872	0.0891	0.0840	0.0816	0.0875
CF ₃ CF=CHCF ₃	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 0.02%)	0.386	0.154	0.0346	0.0347	0.000	0.0307	0.000276	0.000203	0.00561
기타	100	100	100	100	100	100	100	100	100
합계									

[0362]

[0363] 실시예 2-3 : 불소화 알루미나 촉매 ; 세공 용적 1.33mL/g

[0364]

촉매로서, 불소화 크로마이아 촉매(2)가 아닌, 불소화 알루미나 촉매(1)를 이용하는 것 이외는 실시예 2-1과 동일하게 반응을 진행시켰다. 소정 시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석했다. 이 결과, 촉매의 열화 속도는 -0.025%/시간이었다. 또한, 촉매의 열화 속도는, 횡축에 반응 시간, 종축에 전화율을 플롯한 경우의 기울기를 의미한다. 결과를 표 7에 기재한다.

[0365]

[표 7]

불소화 알루미나 촉매	열화 속도 -0.025%				
불소화 전	불소화 후				
세공 용적 0.91mL/g	세공 용적 1.33mL/g				
W/F (g · sec./cc)	4	4	4	4	4
반응 시간 (시간)	2.4	5.7	21	30	50
전화율 (몰%)	100	100	99.9	99.4	97.7
선택률 (몰%)					
CF ₃ C≡CCF ₃	98.7	99.5	99.5	99.5	99.4
CF ₂ =CFCF 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 이외)	ND	ND	ND	ND	ND
기타	0.703	0.0755	0.0697	0.0465	0.063
합계	100	100	100	100	100

[0366]

[0367]

실시예 2-4 : 불소화 알루미나 촉매 ; 세공 용적 0.43mL/g

[0368]

촉매로서, 불소화 크로미아 촉매(2)가 아닌, 불소화 알루미나 촉매(2)를 이용하는 것 이외는 실시예 2-1과 동일하게 반응을 진행시켰다. 소정 시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석했다. 이 결과, 촉매의 열화 속도는 -0.026%/시간이었다. 또한, 촉매의 열화 속도는, 횡축에 반응 시간, 종축에 전화율을 플롯한 경우의 기울기를 의미한다. 결과를 표 8에 기재한다.

[0369]

[표 8]

불소화 알루미나 촉매	열화 속도 -0.026%				
불소화 전	불소화 후				
세공 용적 0.61mL/g	세공 용적 0.43mL/g				
W/F (g · sec./cc)	4	4	4	4	4
반응 시간 (시간)	1.5	5.0	20	27	45
전화율 (몰%)	99.8	99.8	99.6	99.3	97.2
선택률 (몰%)					
CF ₃ C≡CCF ₃	99.6	99.6	99.6	99.6	99.3
CF ₂ =CFCF 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 이외)	ND	ND	ND	ND	ND
기타	0.0823	0.0335	0.0400	0.0468	0.255
합계	100	100	100	100	100

[0370]

비교예 2-1 : 불소화 알루미나 촉매 ; 세공 용적 0.22mL/g

[0371]

촉매로서, 불소화 크로미아 촉매(2)가 아닌, 불소화 알루미나 촉매(3)를 이용하는 것 이외는 실시예 2-1과 동일하게 반응을 진행시켰다. 소정 시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석했다. 이 결과, 촉매의 열화 속도는 -0.65%/시간이었다. 또한, 촉매의 열화 속도는, 횡축에 반응 시간, 종축에 전화율을 플롯한 경우의 기울기를 의미한다. 결과를 표 9에 기재한다.

[0373]

[표 9]

불소화 알루미나 촉매	열화 속도 -0.65%		
불소화 전	불소화 후		
세공 용적 0.37mL/g	세공 용적 0.22mL/g		
W/F (g · sec./cc)	4	4	4
반응 시간 (시간)	2.4	5.8	10
전화율 (몰%)	99.5	97.2	94.3
선택률 (몰%)			
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 이외)	ND	ND	ND
기타	0.104	0.0496	0.263
합계	100	100	100

[0374]

[0375] 실시예 2-5 : 불소화 알루미나 촉매 ; 세공 용적 0.39mL/g

[0376]

촉매로서, 불소화 크로미아 촉매(2)가 아닌, 불소화 알루미나 촉매(4)를 이용하는 것 이외는 실시예 2-1과 동일하게 반응을 진행시켰다. 소정 시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석했다. 이 결과, 촉매의 열화 속도는 -0.29%/시간이었다. 또한, 촉매의 열화 속도는, 횡축에 반응 시간, 종축에 전화율을 플롯한 경우의 기울기를 의미한다. 결과를 표 10에 기재한다.

[0377]

[표 10]

불소화 알루미나 촉매	열화 속도 -0.29%		
불소화 전	불소화 후		
세공 용적 0.51mL/g	세공 용적 0.39mL/g		
W/F (g · sec./cc)	4	4	4
반응 시간 (시간)	10	28	47
전화율 (몰%)	100	94.3	88.2
선택률 (몰%)			
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 이외)	0.00806	ND	ND
기타	0.00123	0.000386	0.00942
합계	100	100	100

[0378]

[0379] 비교예 2-2 : 불소화 알루미나 촉매 ; 세공 용적 0.23mL/g

[0380]

촉매로서, 불소화 크로미아 촉매(2)가 아닌, 불소화 알루미나 촉매(5)를 이용하는 것 이외는 실시예 2-1과 동일하게 반응을 진행시켰다. 소정 시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석했다. 이 결과, 촉매 열화 속도는 -0.67%/시간이었다. 또한, 촉매의 열화 속도는, 횡축에 반응 시간, 종축에 전화율을 플롯한 경우의 기울기를 의미한다. 결과를 표 11에 기재한다.

[0381]

[표 11]

불소화 알루미나 촉매	열화 속도 -0.67%		
불소화 전	불소화 후		
세공 용적 0.38mL/g	세공 용적 0.23mL/g		
W/F (g · sec./cc)	4	4	4
반응 시간 (시간)	1.0	15	20
전화율 (몰%)	99.7	93.3	83.9
선택률 (몰%)			
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 이외)	ND	ND	ND
기타	0.132	0.0511	0.437
합계	100	100	100

[0382]

[0383] 상기의 표 7~11의 결과 중, 경과 시간(접촉 시간)과 전화율의 관계를 도 1에, 불소화 전의 세공 용적과 열화 속도의 관계를 도 2에, 불소화 후의 세공 용적과 열화 속도의 관계를 도 3에 도시한다.

[0384]

[실시예 3 : 요건 (G)]

[0385]

이하의 실시예 3에 있어서, 촉매로는, 크로미아 촉매(Cr₂O₃) 또는 알루미나 촉매(Al₂O₃)를 사용했다.

[0386]

또, 헥사플루오로부타디엔의 수분량에 대해서는, 소정의 수분량이 되도록, 수분을 첨가, 또는 몰레큘러 시브에 의해 탈수함으로써 조정하고, 수분량은 칼 피셔법에 의해 측정했다.

[0387]

실시예 3-1 : 크로미아 촉매 ; 수분량 20ppm

[0388]

금속제 관형 반응기에 질소 가스를 충전하여 질소 가스 분위기로 하고, 그 후, 촉매로서 크로미아 촉매를 투입했다. 이 반응관을 200°C까지 가열하여 W/F가 8g · sec./cc가 되도록 헥사플루오로부타디엔(CF₂CF=CFCF₂)을 반응관에 공급함으로써, 기상 연속 유통식으로 반응을 진행시켰다. 반응 개시시에 있어서의 헥사플루오로부타디엔의 수분량은 20질량ppm으로 하고, 반응 개시시부터 반응 종료시까지의 반응계 중의 수분량을 20ppm으로 조정했다. 소정 시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석했다. 이 결과, 촉매의 열화 속도는 -0.12%/시간이었다. 또한, 촉매의 열화 속도는, 횡축에 반응 시간, 종축에 전화율을 플롯한 경우의 기울기를 의미한다. 결과를 표 12에 기재한다.

[0389]

[표 12]

		열화 속도 -0.12%								
		반응 시간(시간)	2.21	7.21	21.8	27.0	48.4	52.5	60.1	67.0
크로미아 촉매 수분량 20ppm		전화율 (몰%)	100	100	100	99.9	99.8	98.1	97.1	96.4
선택률 (몰%)										
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 이외)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
기타		0.727	0.492	0.295	0.228	0.182	0.213	0.155	0.192	
합계		100	100	100	100	100	100	100	100	

[0390]

크로미아 촉매

수분량 20ppm

		열화 속도 -0.12%								
		반응 시간(시간)	2.21	7.21	21.8	27.0	48.4	52.5	60.1	67.0
크로미아 촉매 수분량 20ppm		전화율 (몰%)	100	100	100	99.9	99.8	98.1	97.1	96.4
선택률 (몰%)										
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 이외)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
기타		0.727	0.492	0.295	0.228	0.182	0.213	0.155	0.192	
합계		100	100	100	100	100	100	100	100	

[0391]

실시예 3-2 : 크로미아 촉매 ; 수분량 2ppm

[0392]

반응 개시시에 있어서의 헥사플루오로부타디엔의 수분량이 20질량ppm인 헥사플루오로부타디엔이 아닌, 반응 개시시에 있어서의 헥사플루오로부타디엔의 수분량이 2질량ppm인 헥사플루오로부타디엔을 이용하여 반응 개시시부터 반응 종료시까지의 반응계 중의 수분량을 2ppm으로 조정한 것 이외는 실시예 3-1과 동일하게 반응을 진행시켰다. 소정 시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석했다. 이 결과, 촉매의 열화 속도는 -0.12%/시간이었다. 또한, 촉매의 열화 속도는, 횡축에 반응 시간, 종축에 전화율을 플롯한 경우의 기울기를 의미한다. 결과를 표 13에 기재한다.

[0393]

[표 13]

크로미아 촉매 수분량 2ppm		열화 속도 -0.12%					
반응 시간(시간)	1.21	6.42	24.4	29.0	31.5	48.2	51.4
전화율 (률%)	100	100	100	99.9	99.8	98.1	97.2
선택률 (률%)							
CF ₃ C≡CCF ₃	99.0	99.4	99.5	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
c-C ₄ F ₆	0.00394	0.000984	0.0442	0.0347	0.0336	0.0775	0.0822
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.176	0.198	0.166	0.106	0.110	0.0910	0.0923
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 이외)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
기타	0.727	0.392	0.275	0.228	0.182	0.213	0.155
합계	100	100	100	100	100	100	100

[0394]

실시예 3-3 : 알루미나 촉매 ; 수분량 20ppm

[0395]

실시예 3-3 : 알루미나 촉매 ; 수분량 20ppm

[0396]

크로미아 촉매가 아닌 알루미나 촉매를 이용한 것 이외는 실시예 3-1과 동일하게 반응을 진행시켰다. 소정 시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스크로마토그래피로 분석했다. 이 결과, 촉매의 열화 속도는 -0.0302%/시간이었다. 또한, 촉매의 열화 속도는, 횡축에 반응 시간, 종축에 전화율을 플롯한 경우의 기울기를 의미한다. 결과를 표 14에 기재한다.

[0397]

[표 14]

알루미나 촉매:

수분량 20ppm

열화 속도 -0.0302%

반응 시간 (시간)	10.2	16.3	34.1
전화율 (몰%)	100	99.7	99.2
선택률 (몰%)			
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 이외)	0.0120	ND	ND
기타	0.00540	0.0163	0.000435
합계	100	100	100

[0398]

실시예 3-4 : 알루미나 촉매 ; 수분량 2ppm

[0400]

크로미아 촉매가 아닌 알루미나 촉매를 이용하고, 반응 개시시에 있어서의 헥사플루오로부타디엔의 수분량이 20 질량ppm인 헥사플루오로부타디엔이 아닌, 반응 개시시에 있어서의 헥사플루오로부타디엔의 수분량이 2질량ppm인 헥사플루오로부타디엔을 이용하여 반응 개시시부터 반응 종료시까지의 반응계 중의 수분량을 2ppm으로 조정한 것 이외는 실시예 3-1과 동일하게 반응을 진행시켰다. 소정 시간 경과 후, 반응관으로부터의 유출 가스를 가스 크로마토그래피로 분석했다. 이 결과, 촉매의 열화 속도는 -0.08%/시간이었다. 또한, 촉매의 열화 속도는, 횡축에 반응 시간, 종축에 전화율을 플롯한 경우의 기울기를 의미한다. 결과를 표 15에 기재한다.

[0401]

[표 15]

알루미나 촉매

수분량 2ppm

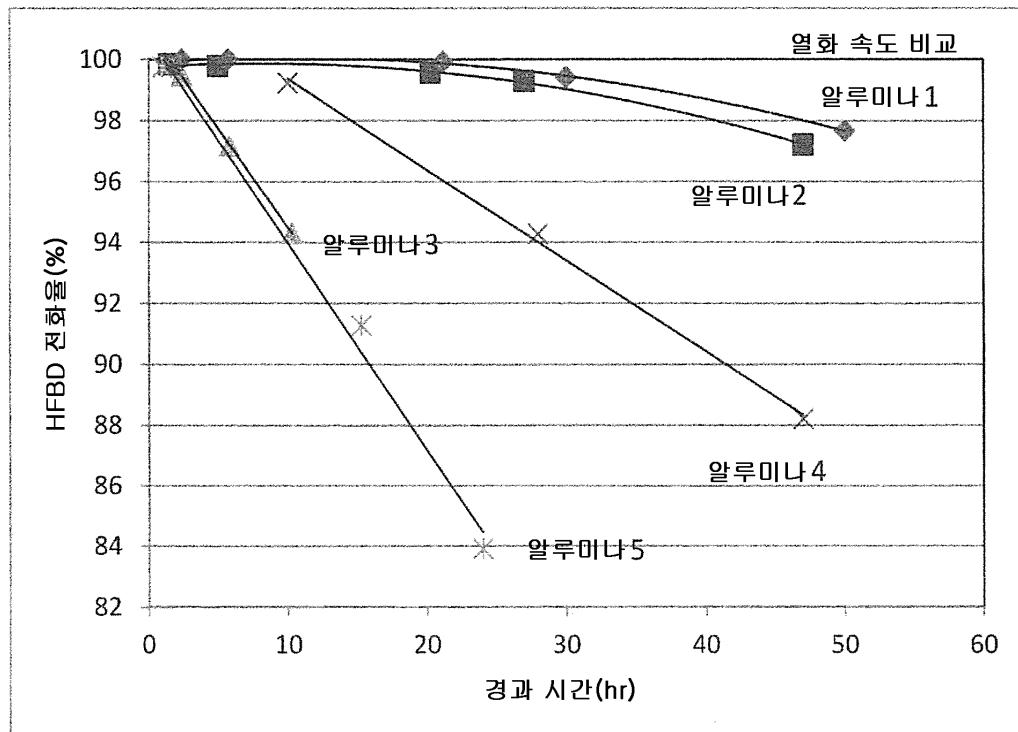
열화 속도 -0.08%

반응 시간 (시간)	9.02	15.2	32.3
전화율 (몰%)	100	99.7	99.2
선택률 (몰%)			
CF ₃ C≡CCF ₃	99.6	99.6	99.7
CF ₂ =CFCF 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 이외)	0.0120	ND	ND
기타	0.00540	0.0173	0.00254
합계	100	100	100

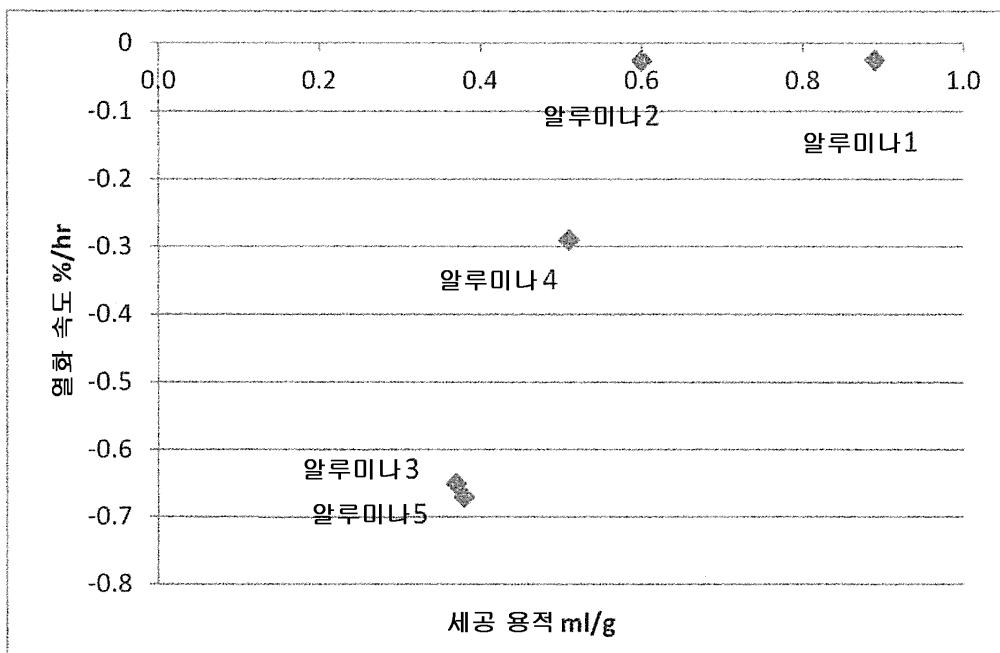
[0402]

도면

도면1



도면2



도면3

