



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202043183 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：109105404

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 20 日

(51)Int. Cl. : C07C17/25 (2006.01)

C07C21/18 (2006.01)

C07C21/22 (2006.01)

(30)優先權：2019/02/21 日本

2019-029426

2019/07/03 日本

2019-124533

2019/11/22 日本

2019-211183

(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

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：2 共 86 頁

(54)名稱

鹵化烯化合物及鹵化炔化合物之製造方法

(57)摘要

藉由採用以下(1)~(4)之任一方法，以高的轉化率及高的選擇率得到鹵化烯化合物及鹵化炔化合物：(1)將 $CX^1X^2X^3CHX^4CFHCX^5X^6X^7$ [X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係相同或相異地為鹵素原子]表示之鹵化丁烷化合物進行脫鹵化氫反應、(2)將 $CX^1X^2X^3CX^4=CHCX^5X^6X^7$ [X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同]表示之鹵化丁烯化合物進行脫鹵化氫反應、(3)將 $CHX^8A^1CHX^9A^2$ [A^1 及 A^2 為氟原子或全氟烷基； X^8 及 X^9 係相同或相異地表示鹵素原子]表示之鹵化烷化合物，於觸媒之存在下，於氣相進行脫鹵化氫反應、(4)將 $CX^8A^1=CHA^2$ [A^1 、 A^2 及 X^8 係與前述相同]表示之鹵化烯化合物，於觸媒之存在下進行脫鹵化氫反應。



202043183

【發明摘要】

【中文發明名稱】

鹵化烯化合物及氟化炔化合物之製造方法

【中文】

藉由採用以下(1)~(4)之任一方法，以高的轉化率及高的選擇率得到鹵化烯化合物及鹵化炔化合物：(1)將 $CX^1X^2X^3CHX^4CFHCX^5X^6X^7$ [X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係相同或相異地為鹵素原子]表示之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應、(2)將 $CX^1X^2X^3CX^4=CHCX^5X^6X^7$ [X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同]表示之鹵化丁烯化合物進行脫鹵化氫反應、(3)將 $CHX^8A^1CHX^9A^2$ [A^1 及 A^2 為氟原子或全氟烷基； X^8 及 X^9 係相同或相異地表示鹵素原子]表示之鹵化烷化合物，於觸媒之存在下，於氣相進行脫鹵化氫反應、(4)將 $CX^8A^1=CHA^2$ [A^1 、 A^2 及 X^8 係與前述相同]表示之鹵化烯化合物，於觸媒之存在下進行脫鹵化氫反應。

【 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】

鹵化烯化合物及氟化炔化合物之製造方法

【技術領域】

【0001】本揭示係關於鹵化烯化合物及氟化炔化合物之製造方法。

【先前技術】

【0002】作為鹵化烯化合物之製造方法，例如，專利文獻1中，以 $\text{CF}_3\text{CHClCHClCCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CClHCHFCCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{CCl}_3$ 等為起始物質，在氧氟化鉻觸媒之存在下與氟化氫反應，在氟化的同時脫氟化氫藉以得到 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ 。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1] 國際公開第2012/067864號

【發明內容】

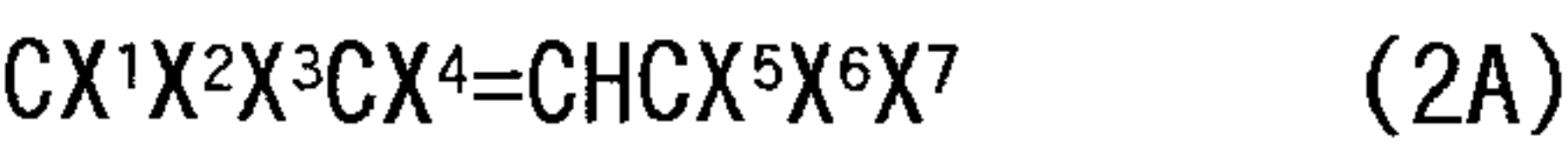
[發明所欲解決之課題]

【0004】本揭示之目的為提供能夠以高的轉化率及高的選擇率得到鹵化烯化合物及鹵化炔化合物之方法。

[用以解決課題之手段]

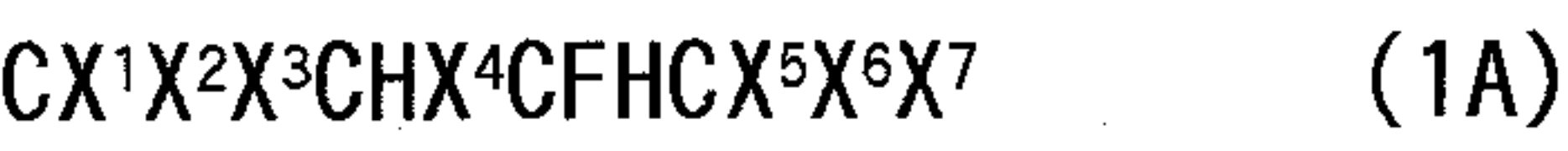
【 0005】本揭示包含以下構成。

項 1.一種通式(2A)：



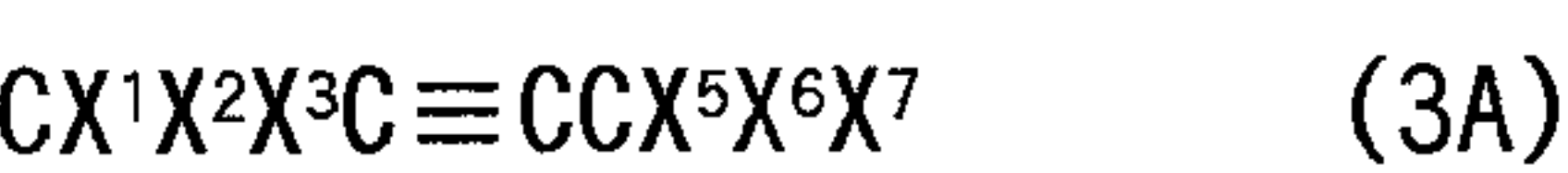
[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係相同或相異地表示鹵素原子]

表示之鹵化丁烯化合物之製造方法，其包含將通式(1A)：



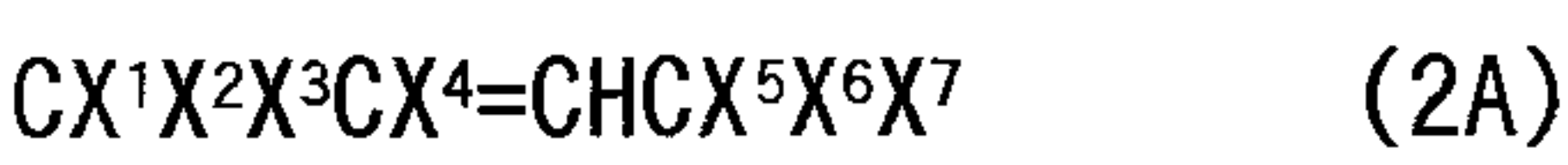
[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同]表示之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟。

項 2.一種通式(3A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係相同或相異地表示鹵素原子]

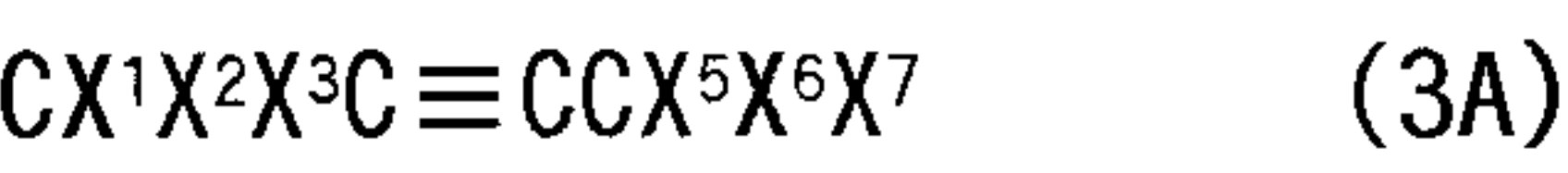
表示之鹵化丁炔化合物之製造方法，其包含將通式(2A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同； X^4 表示鹵素原子]

表示之鹵化丁烯化合物進行脫鹵化氫反應之步驟。

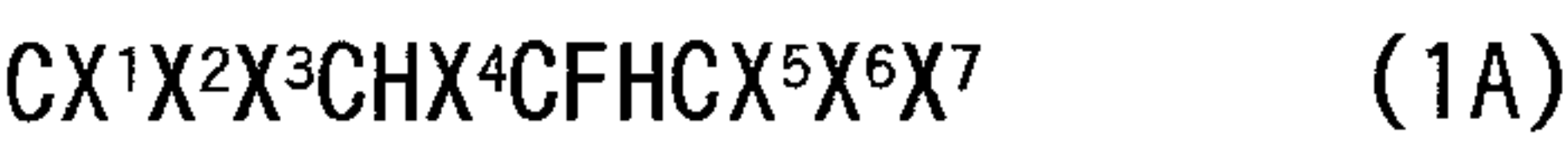
項 3.一種通式(3A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係相同或相異地表示鹵素原子]

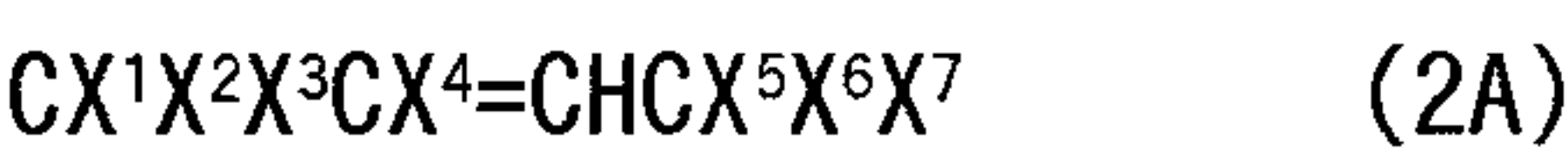
示鹵素原子]

表示之鹵化丁炔化合物之製造方法，其包含
(IA)將通式(1A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同； X^4
表示鹵素原子]

表示之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應，製造通式
(2A)：

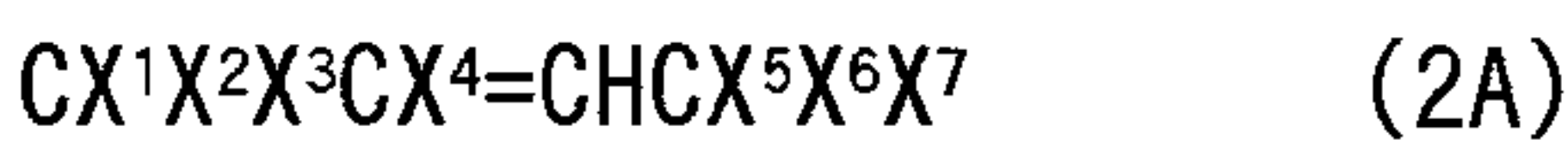


[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同]

表示之鹵化丁烯化合物之步驟、

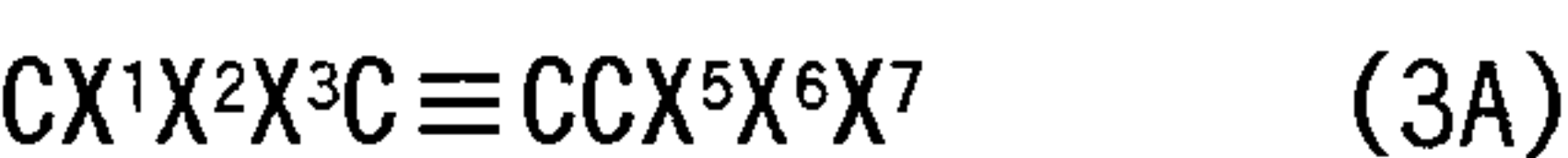
(IIA)於前述步驟(IA)之後，去除氟化氫之步驟，及

(IIIA)於前述步驟(IIA)之後，將所得到的通式(2A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同]

表示之鹵化丁烯化合物進行脫鹵化氫反應，製造通式
(3A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同]

表示之鹵化丁炔化合物之步驟。

項4.如項1~3中任一項之製造方法，其中於觸媒及/或鹼的存在下進行前述脫氟化氫反應及/或前述脫鹵化氫反應之步驟。

項5.如項1~4中任一項之製造方法，其中於液相進行

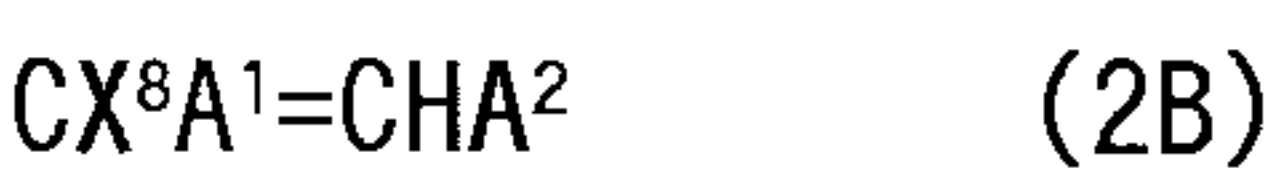
前述脫氟化氫反應及/或前述脫鹵化氫反應之步驟。

項 6.如項 5之製造方法，其中於密閉反應系進行前述脫氟化氫反應及/或前述脫鹵化氫反應之步驟。

項 7.如項 1~4中任一項之製造方法，其中於氣相進行前述脫氟化氫反應及/或前述脫鹵化氫反應之步驟。

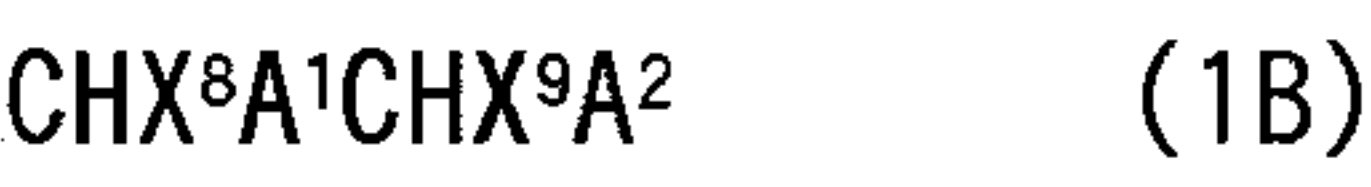
項 8.如項 7之製造方法，其中於選自由活性碳觸媒、氧化鉻觸媒、沸石觸媒及二氧化矽氧化鋁觸媒所成之群的至少 1種觸媒之存在下進行前述脫氟化氫反應及/或前述脫鹵化氫反應之步驟。

項 9.一種通式(2B)：



[式中，A¹及A²係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基；X⁸表示鹵素原子]

表示之鹵化烯化合物之製造方法，其包含將通式(1B)：



[式中，A¹及A²係與前述相同；X⁸及X⁹係相同或相異地表示鹵素原子]

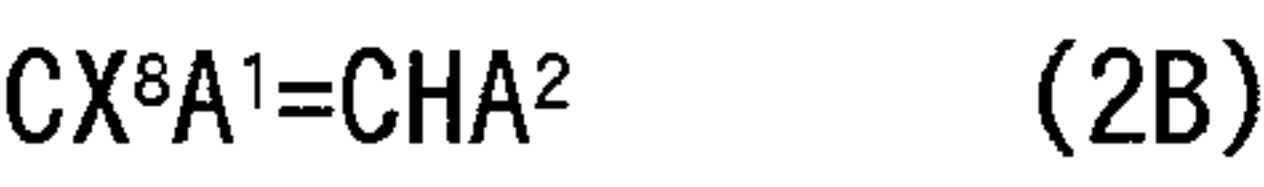
表示之鹵化烷化合物，於觸媒之存在下，於氣相進行脫鹵化氫反應之步驟。

項 10.一種通式(3B)：



[式中，A¹及A²係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基]

表示之氟化炔化合物之製造方法，其包含
將通式(2B)：



[式中，A¹及A²係與前述相同；X⁸表示鹵素原子]

表示之鹵化烯化合物，於觸媒之存在下，進行脫鹵化
氫反應之步驟。

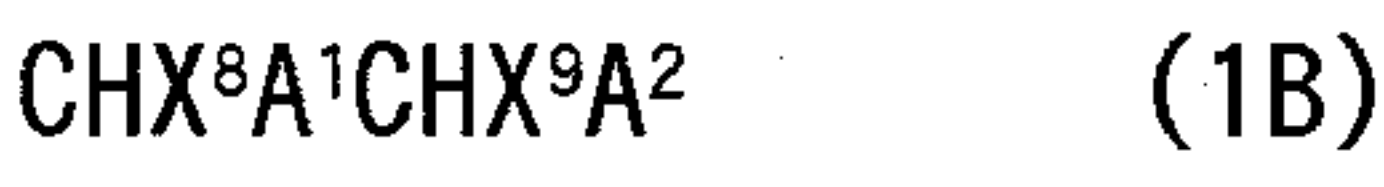
項11.如項10之製造方法，其中於氣相進行前述脫鹵
化氫反應之步驟。

項12.一種通式(3B)：



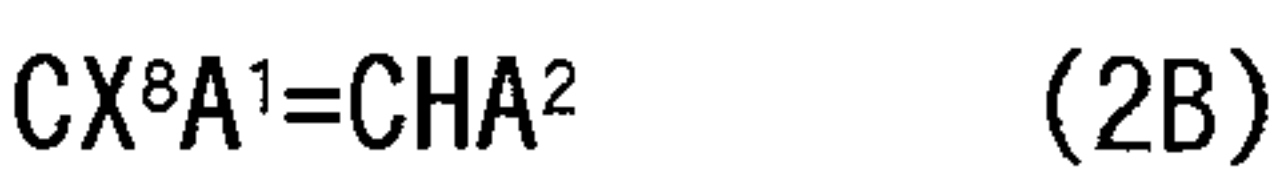
[式中，A¹及A²係相同或相異地，表示氟原子或全氟
烷基]

表示之氟化炔化合物之製造方法，其包含
(IB)將通式(1B)：



[式中，A¹及A²係與前述相同；X⁸及X⁹係相同或相異
地表示鹵素原子]

表示之鹵化烷化合物，於觸媒之存在下，於氣相進行
脫鹵化氫反應，製造通式(2B)：

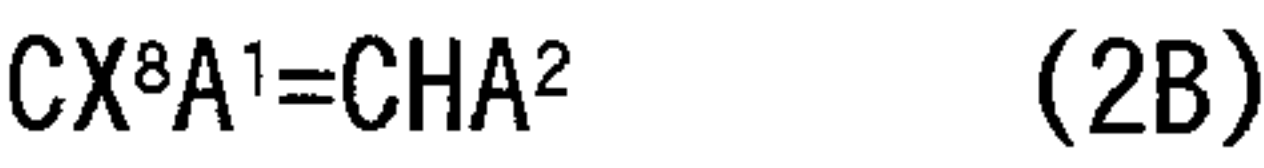


[式中，A¹、A²及X⁸係與前述相同]

表示之鹵化烯化合物之步驟、

(IIB)於前述步驟(1B)之後，去除鹵化氫之步驟，及

(IIIB)於前述步驟(IIB)之後，將所得到的通式(2B)：



[式中， A^1 、 A^2 及 X^8 係與前述相同]

表示之鹵化烯化合物，於觸媒之存在下，於氣相進行脫鹵化氫反應，製造通式(3B)：



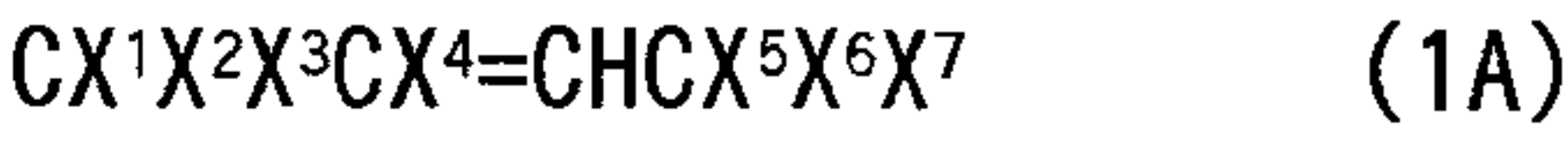
[式中， A^1 及 A^2 係與前述相同]

表示之氟化炔化合物之步驟。

項 13.如項 1~12中任一項之製造方法，其中以氣相連續流通式來進行前述脫氟化氫反應及/或前述脫鹵化氫反應之步驟。

項 14.如項 1~13中任一項之製造方法，其中於與烴化合物中之碳原子鍵結的全部氫原子被鹵素原子取代之環狀碳鹵素化合物之存在下進行前述脫氟化氫反應及/或前述脫鹵化氫反應之步驟。

項 15.一種含有通式(1A)：



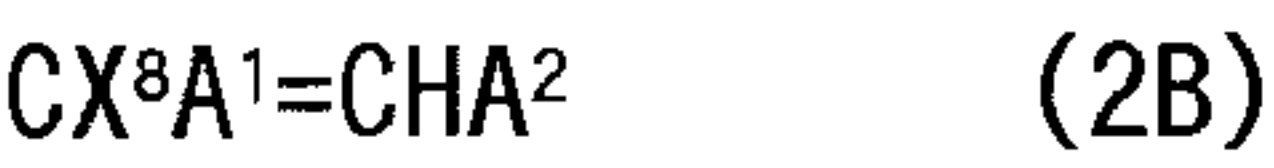
[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係相同或相異地表示鹵素原子]

表示之鹵化丁烯化合物之組成物，其中

以組成物全部量為100莫耳%時，前述通式(1A)表示之鹵化丁烯化合物之含量為80.00~99.99莫耳%。

項 16.如項 15之組成物，其中以組成物全部量為100莫耳%時，含有(E)-鹵化丁烯化合物85.00~99.98莫耳%，作為前述通式(1A)表示之鹵化丁烯化合物。

項 17.一種含有通式 (2B)：



[式中，A¹及 A²係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基；X⁸表示鹵素原子]

表示之鹵化烯化合物，與

至少 1 種之氫氟碳 (HFC) 化合物 (前述通式 (2B) 表示之鹵化烯化合物除外)

之組成物。

項 18.如項 17 之組成物，其中以前述組成物全部量為 100 莫耳 % 時，前述通式 (2B) 表示之鹵化烯化合物之含量為 80 莫耳 % 以上，前述氫氟碳 (HFC) 化合物之含量為 20 莫耳 % 以下。

項 19.如項 17 或 18 之組成物，其中前述氫氟碳 (HFC) 化合物，為選自由六氟丁烯、六氟丁烷及八氟丁烷所成之群的至少 1 種。

項 20.一種含有通式 (3B)：



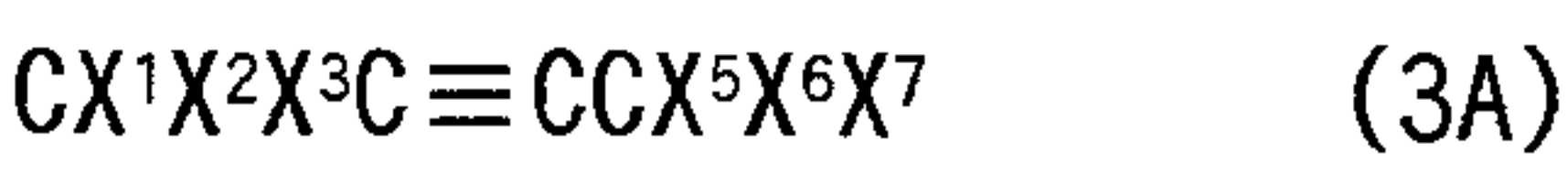
[式中，A¹及 A²係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基]

表示之氟化炔化合物，與

至少 1 種之氫氟碳 (HFC) 化合物 (前述通式 (3B) 表示之氟化炔化合物除外)

之組成物。

項 21.一種含有通式 (3A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係相同或相異地表示鹵素原子]

表示之鹵化丁炔化合物，與
至少1種之氫氟碳(HFC)化合物(前述通式(3A)表示之鹵化丁炔化合物除外)
之組成物。

項22.如項20或21之組成物，其中以前述組成物全部
量為100莫耳%時，前述通式(3B)表示之氟化炔化合物或前
述通式(3A)表示之鹵化丁炔化合物之含量為80莫耳%以
上，前述氫氟碳(HFC)化合物之含量為20莫耳%以下。

項23.如項20~22中任一項之組成物，其中前述氫氟碳
(HFC)化合物，為選自由三氟甲烷、二氟甲烷、四氟甲烷
及單氟甲烷所成之群的至少1種。

項24.如項15~23中任一項之組成物，其係作為清洗氣
體、蝕刻氣體、冷媒、熱傳遞媒質或有機合成用建構組元
來使用。

[發明之效果]

【0006】若依本揭示，能夠以高的轉化率及高的選擇
率合成鹵化烯化合物及鹵化炔化合物。

【圖式簡單說明】

【0007】

[圖 1]示意性顯示本揭示中之烯(鹵化丁烯化合物或鹵化烯化合物)及炔(鹵化丁炔化合物或氟化炔化合物)之製造方法的圖式。圖 1 中，能夠以精餾塔將所產生之氟化氫分離。

[圖 2]示意性顯示本揭示中之烯(鹵化丁烯化合物或鹵化烯化合物)及炔(鹵化丁炔化合物或氟化炔化合物)之製造方法的圖式。圖 2 中，能夠使用鹵化氫去除劑(去除塔)，將所產生之鹵化氫去除。

【實施方式】

【0008】本說明書中，「含有」，係包含「包含(comprise)」、「實質上僅由該物所成(consist essentially of)」，及「僅由該物所成(consist of)」的概念全部。又，本說明書中，數值範圍以「A~B」表示時，意指A以上B以下。

【0009】本揭示中，「選擇率」，意指相對於來自反應器出口之流出氣體中的原料化合物以外之化合物的合計莫耳量而言，該流出氣體中所含有的目標化合物的合計莫耳量之比例(莫耳%)。

【0010】本揭示中，「轉化率」，意指相對於對反應器所供給之原料化合物的莫耳量而言，來自反應器出口之流出氣體中所含有的原料化合物以外之化合物的合計莫耳量之比例(莫耳%)。

【0011】以往，在專利文獻1中，係以 $\text{CF}_3\text{CHClCHClCCl}_3$ 、

CF₃CCl₂CH₂CCl₃、CF₃CClHCHFCCl₃、CF₃CClFCH₂CCl₃等為起始物質，於氧氟化鉻觸媒之存在下與氟化氫反應，在氟化的同時進行脫氟化氫，藉以得到CF₃CF=CHCF₃，但其產率僅為14.8%。

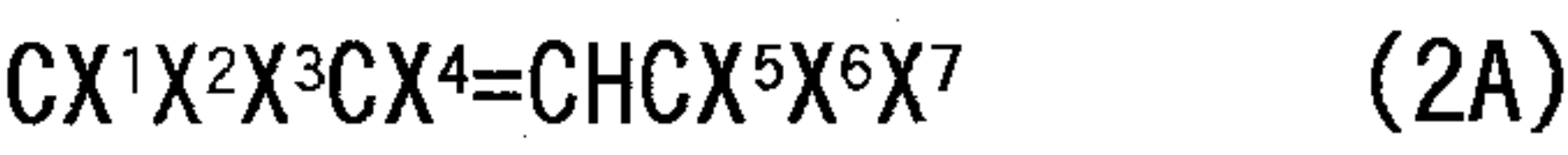
【0012】由以上可知，若依以往的方法，產率僅為14.8%。若依本揭示之製造方法，即使相較以往，亦能夠以高的轉化率及高的選擇率合成鹵化烯化合物及鹵化炔化合物。

【0013】

1.鹵化丁烯化合物及鹵化丁炔化合物之製造方法

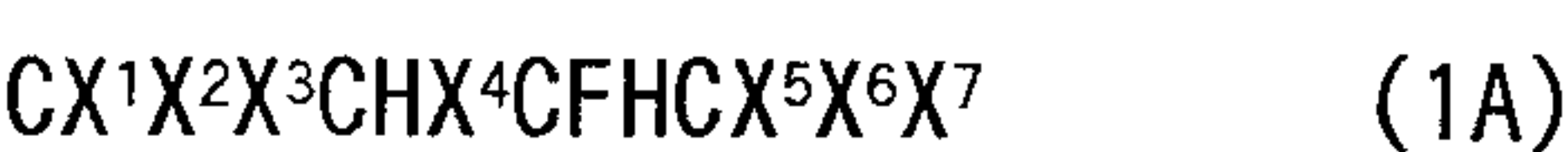
[1-1]由鹵化丁烷化合物製造鹵化丁烯化合物之方法

本揭示之鹵化丁烯化合物之製造方法，為
通式(2A)：



[式中，X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶及X⁷係相同或相異地表示鹵素原子]

表示之鹵化丁烯化合物之製造方法，其包含
將通式(1A)：



[式中，X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶及X⁷係與前述相同]
表示之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟。

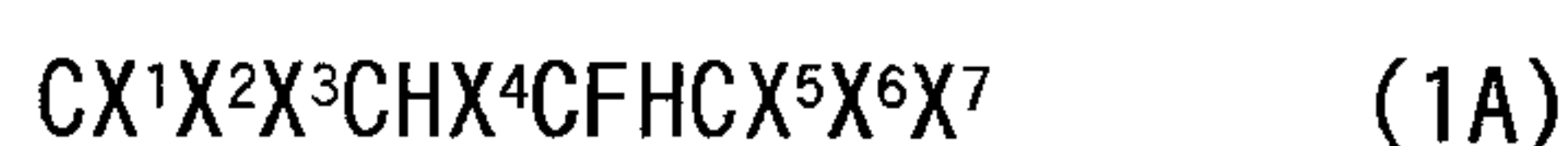
【0014】若依本揭示，藉由進行上述通式(1A)表示之鹵化丁烷化合物的脫氟化氫反應，可選擇性地得到相對於通式(1A)表示之鹵化丁烷化合物1莫耳而言脫離1莫耳之氟

化氫的通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物，而且不易連續地由通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物進一步引起 HX^4 表示之鹵化氫之脫離反應。又，若依本揭示，作為通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物，於幾何異構物當中尤可選擇性地合成E體。此係由於因 CF_3 基等之三鹵化甲基的電子吸引效果， CF_3 基等之三鹵化甲基的 α 位置之碳成為電子不足，故氟陰離子等之鹵化陰離子不易脫離，因此生成鹵化丁烯而非鹵化丁炔。又，選擇性地生成E體，係因由於 CF_3 基等之三鹵化甲基的立體障礙，而反式組態在能量上較安定之故。

【0015】

(1-1-1)原料化合物(鹵化丁烷化合物)

作為本揭示之製造方法中可使用的基質之鹵化丁烷化合物，如上所述，為通式(1A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係相同或相異地表示鹵素原子]

表示之鹵化丁烷化合物。

【0016】通式(1A)中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 表示之鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

【0017】作為基質之鹵化丁烷化合物，就特別能夠以高的轉化率、產率及選擇率來製造鹵化丁烯化合物之觀點，較佳 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 均為氟原子及氯原子；更佳為氟原子。

【0018】上述 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 各自可相同亦可相異。

【0019】滿足如上述之條件的作為基質之鹵化丁烷化合物，具體而言，可列舉 $CF_3CFHCFHCF_3$ 、 $CCl_3CClHCFHCCl_3$ 、 $CBr_3CBrHCFHCBBr_3$ 等。此等之鹵化丁烷化合物，可單獨使用、亦可組合使用2種以上。如此的鹵化丁烷化合物，可採用公知或市售品。

【0020】

(1-1-2) 脫氟化氫反應

由本揭示中之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟中，例如，作為基質，於通式(1A)表示之鹵化丁烷化合物中，更佳 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 為氟原子。

【0021】換言之，較佳為遵照以下之反應式：



來進行脫氟化氫反應。

【0022】由本揭示中之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟，可於液相進行、亦可於氣相進行。特別就生產性之觀點，較佳於氣相進行。

【0023】由本揭示中之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟，就能夠以更高的選擇率及更高的轉化率得到目標化合物之觀點，較佳於觸媒及/或鹼之存在下進行。更具體而言，採用液相反應時，較佳於鹼及依需要的觸媒之存在下進行，採用氣相反應時，較佳於觸媒之存在下進行。各自之情況的觸媒及鹼之詳情係後述。

【 0024 】**(1-1-2-1)液相反應**

於液相進行由本揭示中之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟時，例如藉由使用金屬容器，施加壓力，提高原料之沸點以使液體成分增多，藉此可更提高目標化合物之產率。

【 0025 】 於液相進行由本揭示中之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟時，較佳為首先，準備上述通式(1A)表示之鹵化丁烷化合物的溶液，接著，在鹼之存在下進行反應。

【 0026 】**溶劑**

上述鹵化丁烷化合物的溶液中之溶劑，係水及非水溶劑均可採用，非水溶劑較佳為碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基丙酯、碳酸乙基丙酯等之碳酸酯；乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯等之酯類；丙酮、乙基甲基酮、二乙基酮等之酮； γ -丁內酯、 γ -戊內酯、四氫呋喃、四氫吡喃等之內酯；二乙基醚、二丁基醚、二異丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氫呋喃等之醚；乙腈、丙腈、苄腈等之腈；N,N-二甲基甲醯胺等之醯胺；二甲基亞碲、環丁碲等之碲等。溶劑可由前述水及非水溶劑中單獨使用、亦可組合使用2種以上。其中尤以沸點高、不易分解後述之鹼的溶劑為佳。具體而言，較佳為非水溶劑、更佳

為醚、特佳為二丁基醚。

【0027】

鹼

於液相進行由本揭示中之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟時，較佳如上述般，於鹼之存在下進行。

【0028】就反應之轉化率或鹵化丁烯化合物之選擇率及產率的觀點，鹼較佳為鹼金屬或鹼土類金屬之氫氧化物或烷氧化物、更佳為鹼金屬或鹼土類金屬之烷氧化物。具體而言，可列舉氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲氧化鈉、*tert*-丁氧化鉀等，較佳為甲氧化鈉、*tert*-丁氧化鉀等。本步驟中，較佳成為鹼金屬或鹼土類金屬之氫氧化物或烷氧化物的水溶液、更佳為鹼金屬或鹼土類金屬之烷氧化物的水溶液。具體而言，特佳為甲氧化鈉、甲氧化鉀、乙氧化鉀、*tert*-丁氧化鉀等之水溶液。藉由使用如此之鹼，能夠以更高的選擇率及更高的轉化率得到目標化合物。

【0029】反應溶液中之鹼的含量並無特殊限定，以反應溶液全體為100質量%時，較佳為20~60質量%、更佳為40~55質量%。藉由使反應溶液中之鹼的含量成為前述範圍，能夠以更高的選擇率及更高的轉化率得到目標化合物。

【0030】

觸媒

本步驟中，可依需要使用觸媒。本步驟所用的觸媒，較佳為烴系之烷氧化物。烴系之烷氧化物，例如可列舉四

甲基銨氟化物、四甲基銨氟化物、四甲基銨溴化物、四甲基銨碘化物、四乙基銨氟化物、四乙基銨氯化物、四乙基銨溴化物、四乙基銨碘化物、四丙基銨氟化物、四丙基銨氯化物、四丙基銨溴化物、四丙基銨碘化物、四丁基銨氟化物、四丁基銨氯化物、四丁基銨溴化物、四丁基銨碘化物、苄基三乙基銨氟化物、苄基三乙基銨氯化物、苄基三乙基銨溴化物、苄基三乙基銨碘化物、苄基三丁基銨氟化物、苄基三丁基銨氯化物、苄基三丁基銨溴化物、苄基三丁基銨碘化物、甲基三丁基銨氟化物、甲基三丁基銨氯化物、甲基三丁基銨溴化物、甲基三丁基銨碘化物、甲基三辛基銨氟化物、甲基三辛基銨氯化物(商標 Aliquat336)、甲基三辛基銨溴化物、甲基三辛基銨碘化物等。觸媒，可單獨使用、亦可組合使用2種以上。藉由使用前述觸媒，能夠以更高的選擇率及更高的轉化率得到目標化合物。

【0031】

環狀碳化鹵素化合物

本揭示中，將上述鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟，亦可在環狀碳化鹵素化合物之存在下進行。該環狀碳化鹵素化合物，意指與烴化合物中之碳原子鍵結的全部氫原子被鹵素原子取代之環狀碳化鹵素化合物。換言之，意指僅由碳原子及鹵素原子構成，不含氫原子之環狀碳化鹵素化合物。

【0032】將上述鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟，藉由於如此的環狀碳化鹵素化合物之存在下進行，

可使反應之平衡偏向生成物側，能夠以更高轉化率及高產率得到目標物之鹵化丁烯化合物。

【0033】可使用之環狀碳化鹵素化合物所具有的鹵素原子，氟原子、氯原子、溴原子及碘原子均可包含。其中就反應之效率性的觀點，尤佳含有與原料化合物之鹵化丁烷化合物中所含有的鹵素原子(X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7)相同種類的鹵素原子。再者，鹵化丁烷化合物具有複數種鹵素原子時(X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 非全部相同時)，環狀碳化鹵素化合物，較佳含有鹵化丁烷化合物所具有的鹵素原子一種或二種以上，僅含有鹵化丁烷化合物所具有的鹵素原子一種的情況亦佳。

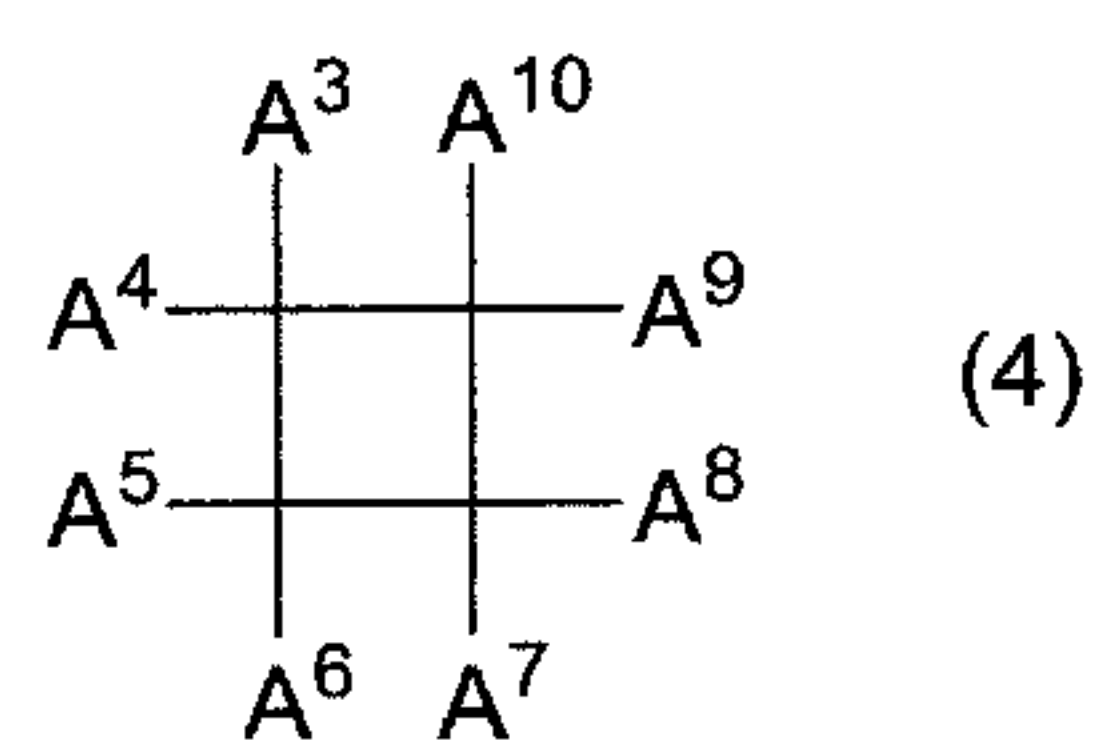
【0034】可使用之環狀碳化鹵素化合物的碳數並無特殊限制。就目標物之鹵化丁烯化合物的轉化率、選擇率及產率之觀點，環狀碳化鹵素化合物的碳數較佳為1~10、更佳為2~7、又更佳為3~5。

【0035】可使用之環狀碳化鹵素化合物，可為不具有不飽和鍵之飽和環狀碳化鹵素化合物、亦可為具有不飽和鍵之不飽和環狀碳化鹵素化合物。其中就目標物之鹵化丁烯化合物的轉化率、選擇率及產率之觀點，尤以飽和環狀碳化鹵素化合物為佳。

【0036】由以上，就環狀碳化鹵素化合物而言，較佳為飽和環狀碳化鹵素化合物。如此的飽和環狀碳化鹵素化合物，較佳為通式(4)：

【0037】

[化1]



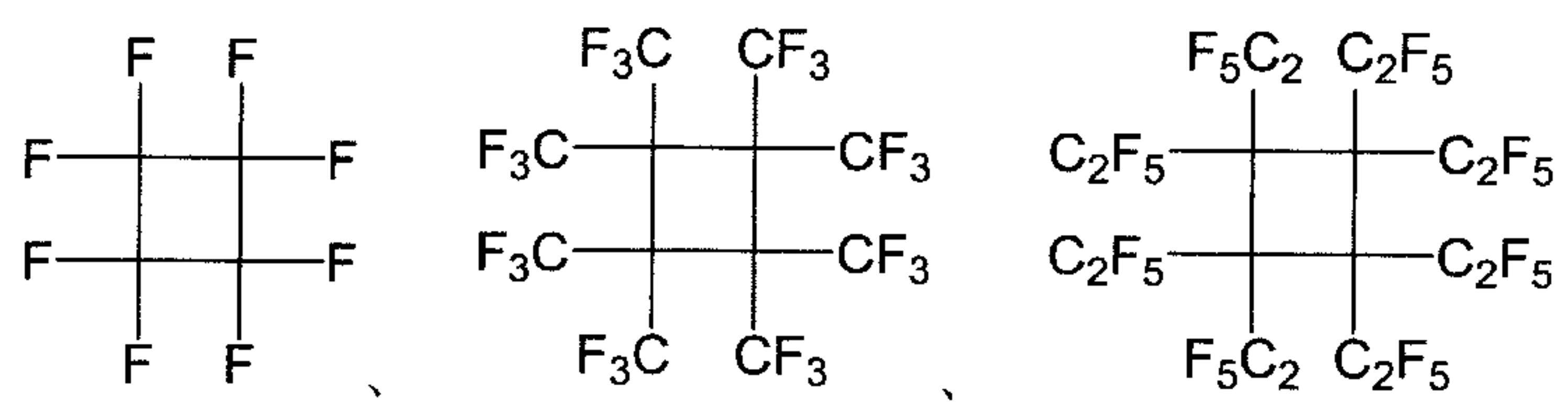
【 0038 】 [式 中 ， A³、A⁴、A⁵、A⁶、A⁷、A⁸、A⁹及 A¹⁰ 係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基]
表示之飽和環狀碳化鹵素化合物。

【 0039 】 通式(4)中，A³、A⁴、A⁵、A⁶、A⁷、A⁸、A⁹及 A¹⁰表示之全氟烷基，為全部的氫原子被氟原子取代之烷基。全氟烷基，例如係以碳數1~20、較佳為碳數1~12、更佳為碳數1~6、又更佳為碳數1~4、特佳為碳數1~3之全氟烷基為宜。全氟烷基較佳為直鏈狀或分支鏈狀之全氟烷基。前述全氟烷基，較佳為三氟甲基(CF₃-)，及五氟乙基(C₂F₅-)。

【 0040 】 滿足如以上之條件的環狀碳化鹵素化合物，
具體而言，可列舉

【 0041 】

[化2]



【 0042 】 等。

【 0043 】 本揭示之製造方法中，於液相中、環狀碳化鹵素化合物之存在下將鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應

時，例如，可對鹵化丁烷化合物的溶液，以氣體狀態吹入環狀碳化鹵素化合物，亦可投入液相(例如液化氣體等)。

【0044】本揭示之製造方法中，於環狀碳化鹵素化合物之存在下將鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應時，環狀碳化鹵素化合物之使用量並無特殊限制，就目標物之鹵化丁烯化合物的轉化率、選擇率及產率之觀點，較佳相對於原料化合物之鹵化丁烷化合物而言為過剩量，具體而言，相對於原料化合物之鹵化丁烷化合物1莫耳而言，較佳為1~20莫耳、更佳為2~10莫耳、又更佳為3~5莫耳。

【0045】

密閉反應系

本揭示中，目標化合物之通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物，其沸點低，於室溫作為氣體(gas)存在。因此，本揭示中之脫氟化氫反應之步驟中，藉由使反應系成為密閉反應系，密閉反應系內之壓力自然上昇，可在加壓條件下進行反應。因此，能夠以更高的選擇率及更高的轉化率得到目標化合物之通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物。

【0046】如此地，由於目標化合物之沸點低，密閉反應系被加壓，反應溶液(鹼溶液)中之基質(原料化合物)濃度上昇，可提高反應性。前述密閉反應系，較佳使用批式之耐壓反應容器，使反應系密閉來進行反應。以批式來進行反應時，例如，較佳為於熱壓釜等之壓力容器中給入原料化合物、鹼溶液(鹼水溶液)、觸媒等，以加熱器昇溫至適切的反應溫度，於攪拌下反應一定時間。反應環境，較

佳於氮、氬、二氧化碳氣體等之惰性氣體環境中進行反應。

【0047】本揭示中之脫氟化氫反應之步驟中，就可更有效率地進行脫離反應，以更高的選擇率得到目標化合物之觀點、抑制轉化率的降低之觀點，於密閉壓反應系之反應溫度，通常較佳為 0°C 以上、更佳為 10°C 以上、又更佳為 15°C 以上。

【0048】本揭示中之脫氟化氫反應之步驟中，就可更有效率地進行脫氟化氫反應，以更高的選擇率得到目標化合物之觀點，且就更加抑制反應生成物分解或聚合所致之選擇率降低的觀點，於密閉壓反應系之反應溫度，通常較佳為 100°C 以下、更佳為 80°C 以下。

【0049】

加壓反應系

本揭示中，進行脫氟化氫反應之步驟，亦可藉由使反應溫度為 10°C 以上、反應壓力為 0kPa 以上，在加壓反應系進行反應。藉此，能夠以更高的選擇率及更高的轉化率得到目標化合物之通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物。如此地，反應系被加壓時，反應溶液(鹼溶液、鹼水溶液)中之基質(原料化合物)濃度上昇，可提高反應性。前述加壓反應系，較佳使用批式之耐壓反應容器使反應系密閉，來進行反應。以批式來進行反應時，例如，較佳為於熱壓釜等之壓力容器中給入原料化合物、鹼溶液(鹼水溶液)、觸媒等，以加熱器昇溫至適切的反應溫度，於攪拌下反應一定

時間。

【0050】本揭示中之進行脫離反應之步驟中，加壓條件較佳為使反應壓力成為0kPa以上。反應壓力為加壓反應系所使用的反應容器內部之壓力。本揭示中之脫氟化氫反應之步驟中，反應壓力較佳為0kPa以上、更佳為5kPa以上、又更佳為10kPa以上、特佳為15kPa以上。反應壓力之上限並無特殊限制，通常係2MPa左右。再者，本揭示中，關於壓力若無特別指明時係為計示壓(gauge pressure)。

【0051】加壓係可藉由對反應系中送入氮、氬、二氧化碳氣體等之惰性氣體，使反應系內之壓力上昇。

【0052】本揭示中之進行脫氟化氫反應之步驟中，就可更有效率地進行脫離反應，以更高的選擇率得到目標化合物之觀點、抑制轉化率的降低之觀點，於加壓反應系之反應溫度，通常較佳為0℃以上、更佳為10℃以上、又更佳為15℃以上。

【0053】本揭示中之進行脫氟化氫反應之步驟中，就可更有效率地進行脫氟化氫反應，以更高的選擇率得到目標化合物之觀點，且就更加抑制反應生成物分解或聚合所致之選擇率降低的觀點，於密閉壓反應系之反應溫度，通常較佳為100℃以下、更佳為80℃以下。

【0054】

密閉反應系與加壓反應系之組合

本揭示中之進行脫氟化氫反應之步驟中，又，亦可藉

由使背壓閥連接於連續相槽型反應器(CSTR)等之方法，在抽出液體的同時，或在使生成物氯化而抽出的同時，以連續且加壓之反應形態來進行。

【0055】脫氟化氫反應結束後，可依需要遵照常規方法進行純化處理，得到通式(2A)表示之鹵化環丁烯化合物。

【0056】

(1-1-2-2)氣相反應

於氣相進行由本揭示中之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟時，係有不需使用溶劑，不產生工業廢料，生產性優良的優點。

【0057】由本揭示中之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟，較佳於氣相，特別是使用固定床反應器的氣相連續流通式來進行。以氣相連續流通式來進行時，可使裝置、操作等簡化，並且在經濟上有利。

【0058】

觸媒

由本揭示中之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟，較佳於觸媒之存在下進行。

【0059】本揭示之製造方法中所使用的觸媒，較佳為活性碳觸媒、氧化鉻觸媒、沸石觸媒、二氧化矽氧化鋁觸媒等。此等之觸媒，係未經氟化之觸媒及經氟化之觸媒均可採用。

【0060】活性碳觸媒並無特殊限制，可列舉破碎碳、

成形碳、顆粒碳、球狀碳等之粉末活性碳。粉末活性碳，較佳使用於JIS試驗(JIS Z8801)中顯示4網目(4.75mm)~100網目(0.150mm)之粒度的粉末活性碳。此等之活性碳，可採用公知或市售品。

【0061】活性碳藉由氟化而會顯示更強的活性，因此亦可使用於使用於反應前，預先將活性碳氟化的氟化活性碳作為活性碳觸媒。換言之，活性碳觸媒，係未經氟化之活性碳及氟化活性碳均可使用。

【0062】用以將活性碳氟化之氟化劑，例如可使用HF等之無機氟化劑，此外亦可使用六氟丙烯等之氫氟碳(HFC)、氯氟甲烷等之氯氟碳(CFC)、氫氯氟碳(HCFC)等之有機氟化劑。

【0063】將活性碳氟化之方法，例如可列舉於室溫(25℃)~400℃左右的溫度條件下，於大氣壓下流通上述氟化劑來進行氟化之方法。

【0064】氧化鉻觸媒並無特殊限制，以 CrO_m 來表述氧化鉻時，較佳為 $1.5 < m < 3$ 、更佳為 $2 < m < 2.75$ 、又更佳為 $2 < m < 2.3$ 。又，以 $\text{CrO}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 來表述氧化鉻時，亦能夠以 n 值成為3以下、特別是成為1~1.5的方式水合。

【0065】經氟化之氧化鉻觸媒，可藉由上述氧化鉻觸媒之氟化來調製。該氟化例如可使用HF、氟碳等來進行。如此的經氟化之氧化鉻觸媒，例如可遵照日本特開平05-146680號公報記載之方法來合成。

【0066】以下，顯示氧化鉻觸媒及經氟化之氧化鉻觸

媒的合成方法之一例。

【0067】首先，可藉由將鉻鹽之水溶液(硝酸鉻、氯化鉻、鉻明礬、硫酸鉻等)與氨水混合得到氫氧化鉻之沈澱。可藉由此時之沈澱反應的反應速度來控制氫氧化鉻之物性。反應速度以快者為佳。反應速度係受到反應溶液溫度、氨水混合方法(混合速度)、攪拌狀態等而影響。

【0068】將該沈澱過濾洗淨後可進行乾燥。乾燥例如可在空氣中、 $70\sim 200^{\circ}\text{C}$ 進行 $1\sim 100$ 小時。有將此階段之觸媒稱為氫氧化鉻之狀態者。接著，可將該觸媒裂解。就團粒(pellet)之強度、觸媒之活性等之觀點，較佳以經裂解之粉末(例如粒徑為 $1000\mu\text{m}$ 以下、特別是 $46\sim 1000\mu\text{m}$ 之粒徑品佔95%)的粉體密度成為 $0.6\sim 1.1\text{g/ml}$ 、較佳成為 $0.6\sim 1.0\text{g/ml}$ 的方式來調整沈澱反應速度。粉體之比表面積(以BET法所得之比表面積)，例如於 200°C 、80分鐘之脫氣條件，較佳為 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更佳為 $120\text{m}^2/\text{g}$ 以上。再者，比表面積之上限，例如為 $220\text{m}^2/\text{g}$ 左右。

【0069】可依需要於該氫氧化鉻之粉體混合石墨3重量%以下，藉由打錠機形成團粒。團粒之尺寸及強度可適當調整。

【0070】將所成形之觸媒於不活性環境中，例如氮氣流中進行燒成，可製成非晶質之氧化鉻。該燒成溫度較佳為 360°C 以上，就結晶化抑制之觀點，較佳為 $380\sim 460^{\circ}\text{C}$ 。又，燒成時間例如可為 $1\sim 5$ 小時。

【0071】所燒成之觸媒的比表面積，就觸媒活性之觀

點，例如較佳為 $170\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更佳為 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以上、又更佳為 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上。再者，比表面積之上限，通常較佳為 $240\text{m}^2/\text{g}$ 左右、更佳為 $220\text{m}^2/\text{g}$ 左右。

【0072】接著，可藉由將氧化鉻氟化，得到經氟化之氧化鉻。氟化之溫度，只要係所生成的水不會凝縮 (condense) 之溫度範圍即可，且只要以不會因反應熱而使觸媒結晶化之溫度為上限即可。氟化之溫度，例如可為 $100\sim 460^\circ\text{C}$ 。氟化時之壓力並無限制，較佳於進行催化反應時之壓力來進行。

【0073】沸石觸媒可廣為採用公知種類之沸石。例如，較佳為鹼金屬或鹼土類金屬之結晶性含水鋁矽酸鹽。沸石之結晶形並無特殊限定，可列舉 A 型、X 型、LSX 型等。沸石中之鹼金屬或鹼土類金屬並無特殊限定，可列舉鉀、鈉、鈣、鋰等。

【0074】沸石觸媒由於藉由氟化，而顯示更強的活性，因此可於用於反應之前，預先將沸石觸媒氟化而作為氟化沸石觸媒使用。

【0075】用以將沸石觸媒氟化之氟化劑，例如可使用 F_2 、 HF 等之無機氟化劑、六氟丙烯等之氟碳系之有機氟化劑等。

【0076】將沸石觸媒氟化之方法，例如可列舉於室溫 (25°C) $\sim 400^\circ\text{C}$ 左右的溫度條件下，於大氣壓下流通上述氟化劑進行氟化之方法。

【0077】二氧化矽氧化鋁觸媒，為含有二氧化矽

(SiO_2)及氧化鋁(Al_2O_3)之複合氧化物觸媒，以二氧化矽及氧化鋁之總量為100質量%，例如可使用二氧化矽之含量為20~90質量%、特別是50~80質量%的觸媒。

【0078】二氧化矽氧化鋁觸媒由於藉由氟化，而顯示更強的活性，因此亦可於用於反應之前，預先將二氧化矽氧化鋁觸媒氟化，作為氟化二氧化矽氧化鋁觸媒使用。

【0079】用以將二氧化矽氧化鋁觸媒氟化之氟化劑，例如可使用 F_2 、 HF 等之無機氟化劑、六氟丙烯等之氟碳系之有機氟化劑等。

【0080】將二氧化矽氧化鋁觸媒氟化之方法，例如可列舉於室溫(25°C)~ 400°C 左右之溫度條件下，於大氣壓下流通上述氟化劑而進行氟化之方法。

【0081】上述觸媒，可單獨使用、亦可組合使用2種以上。此等之中，就轉化率、選擇率及產率之觀點，較佳為活性碳觸媒(活性碳或經氟化之活性碳)、氧化鉻觸媒(氧化鉻或經氟化之氧化鉻)等；更佳為活性碳觸媒(活性碳或經氟化之活性碳)。

【0082】又，使用上述氧化鉻觸媒、沸石觸媒、二氧化矽氧化鋁觸媒等作為觸媒時，亦可載持於載體。如此的載體，例如可列舉碳、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鋯(ZrO_2)、二氧化矽(SiO_2)、氧化鈦(TiO_2)等。碳可使用活性碳、不定形碳、石墨、金剛石等。

【0083】本揭示之製造方法中，於氣相中、觸媒之存在下將鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應時，例如，較佳

為使觸媒於固體之狀態(固相)與鹵化丁烷化合物接觸。此時，觸媒之形狀亦可為粉末狀，但團粒狀在採用於氣相連續流通式之反應時較佳。

【0084】觸媒之藉由BET法所測定的比表面積(以下亦有稱為「BET比表面積」者)，通常較佳為 $10\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ 、更佳為 $10\sim 2500\text{m}^2/\text{g}$ 、又更佳為 $20\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ 、特佳為 $30\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 。觸媒之BET比表面積在如此的範圍內時，觸媒之粒子的密度不會過小，因此能夠以更高的選擇率得到鹵化丁烯化合物。又，亦可更加提高鹵化丁烷化合物之轉化率。

【0085】

環狀碳化鹵素化合物

本揭示中，將上述鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟，亦可於環狀碳化鹵素化合物之存在下進行。該環狀碳化鹵素化合物，意指與烴化合物中之碳原子鍵結的全部之氫原子被鹵素原子取代的環狀碳化鹵素化合物。換言之，意指僅由碳原子及鹵素原子構成，不含氫原子之環狀碳化鹵素化合物。

【0086】將上述鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟，藉由於如此的環狀碳化鹵素化合物之存在下進行，可使反應之平衡偏向生成物側，能夠以更高轉化率及高產率得到目標物之鹵化丁烯化合物。

【0087】如此的環狀碳化鹵素化合物，可採用於上述(1-1-2-1)液相反應中所說明者。較佳的具體例子或使用量

亦相同。

【0088】本揭示之製造方法中，於氣相中，環狀碳化鹵素化合物之存在下將鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應時，例如，較佳為使環狀碳化鹵素化合物於氣體之狀態(氣相)與鹵化丁烷化合物接觸。

【0089】

反應溫度

本揭示中之將鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟中，就更有效率地使脫氟化氫反應進行，更提高轉化率，能夠以更高的選擇率得到目標化合物之鹵化丁烯化合物的觀點，反應溫度通常較佳為230℃以上、更佳為280℃以上、又更佳為320℃以上。再者，使用活性碳作為觸媒時，當不使用環狀碳化鹵素化合物時，由於更有效率地進行脫氟化氫反應，故反應溫度較佳為更高溫，較佳為400℃以上、更佳為420℃以上。即使使用活性碳作為觸媒，於氣相中，於環狀碳化鹵素化合物之存在下將鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應時，亦可更有效率地進行脫氟化氫反應，因此反應溫度亦可為稍低溫，通常較佳為230℃以上、更佳為280℃以上、又更佳為320℃以上。

【0090】就更有效率地使脫氟化氫反應進行，更提高轉化率，能夠以更高的選擇率得到目標化合物之鹵化丁烯化合物的觀點，本揭示中之將鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之反應溫度，通常較佳為500℃以下、更佳為450℃以下。

【 0091 】

反應時間

本揭示中之將鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之反應時間，當例如採用氣相流通式時，原料化合物之對觸媒之接觸時間(W/F)[W：觸媒之重量(g)、F：原料化合物之流量(cc/sec)]，就反應之轉化率特別高，且能夠以更高產率及高選擇率得到鹵化丁烷化合物之觀點，較佳為5~100g·sec./cc、更佳為10~90g·sec./cc、又更佳為15~80g·sec./cc。於氣相中，於環狀碳化鹵素化合物之存在下將鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應時，由於可更有效率地進行脫氟化氫反應，故亦可使接觸時間之下限值更小，較佳為1~100g·sec./cc、更佳為2~90g·sec./cc、又更佳為3~80g·sec./cc。再者，上述接觸時間，意指原料化合物及觸媒接觸的時間。

【 0092 】

反應壓力

就更有效率地使脫氟化氫反應進行，更提高轉化率，能夠以更高的選擇率得到目標化合物之鹵化丁烯化合物的觀點，本揭示中之將鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之反應壓力，較佳為0kPa以上、更佳為10kPa以上、又更佳為20kPa以上、特佳為30kPa以上。反應壓力之上限並無特殊限制，通常係2MPa左右。再者，本揭示中，關於壓力若無特別表述時係指計示壓。

【 0093 】 本揭示中之鹵化丁烷化合物之脫氟化氫反應

中，投入鹵化丁烷化合物與較佳為觸媒及環狀碳化鹵素化合物而進行反應的反應器，只要係可耐受上述溫度及壓力者，則形狀及構造並無特殊限定。反應器例如可列舉縱型反應器、橫型反應器、多管型反應器等。反應器之材質，例如可列舉玻璃、不鏽鋼、鐵、鎳、鐵鎳合金等。

【0094】

脫氟化氫反應之例示

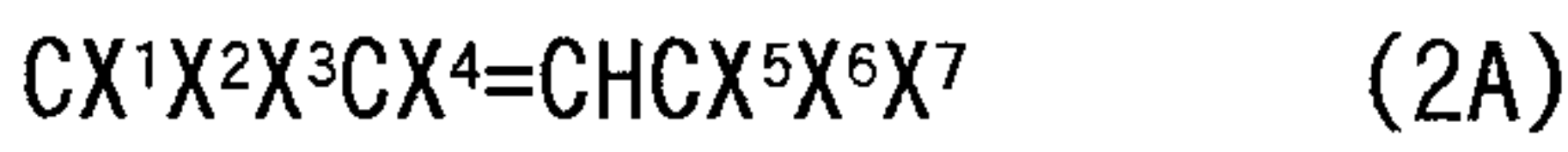
本揭示中之鹵化丁烷化合物之脫氟化氫反應，可藉由對反應器連續地給入原料化合物之鹵化丁烷化合物，並由該反應器連續地抽出目標化合物之鹵化丁烯化合物的流通式及批式之任意方式來實施。目標化合物之鹵化丁烯化合物滯留於反應器中時，可進一步進行脫離反應，因此較佳為以流通式來實施。本揭示中之將鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟中，較佳為於氣相進行，特別是以使用固定床反應器之氣相連續流通式來進行。以氣相連續流通式來進行時，可使裝置、操作等簡化，並且在經濟上有利。再者，採用批式時，亦可採用於上述液相反應所說明的密閉反應系或加壓反應系。

【0095】就進行本揭示中之鹵化丁烷化合物之脫氟化氫反應時的環境而言，就抑制觸媒之劣化的觀點，較佳為惰性氣體環境下、氟化氫氣體環境下等。該惰性氣體可列舉氮、氬、氫等。此等惰性氣體之中，就抑制成本之觀點，尤以氮為佳。該惰性氣體之濃度，較佳為導入於反應器的氣體成分之0~50莫耳%。

【 0096】脫氟化氫反應結束後，可依需要遵照常規方法進行純化處理，得到通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物。

【 0097】
(1-1-3)目標化合物(鹵化丁烯化合物)

如此所得之本揭示之目標化合物，為通式(2A)：



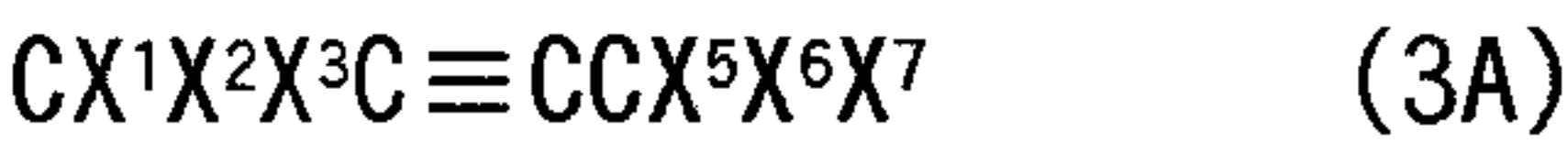
[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係相同或相異地表示鹵素原子]

表示之鹵化丁烯化合物。

【 0098】通式(2A)中之 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 ，係對應於上述通式(1A)中之 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 。因此，所欲製造之通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物，例如，具體而言，可列舉 $CF_3CF=CHCF_3$ 、 $CCl_3CCl=CHCCl_3$ 、 $CBr_3CBr=CHCBr_3$ 等。此等之化合物，係Z體及E體均包含在內。

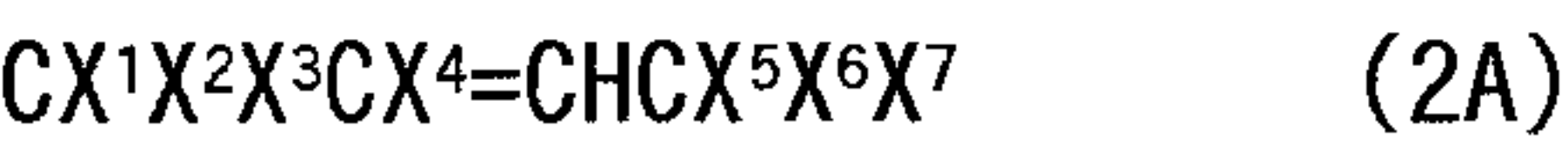
【 0099】如此方式所得之鹵化丁烯化合物，可有效利用於用以形成半導體、液晶等之最尖端的微細構造之蝕刻氣體、清洗氣體、沈積氣體、冷媒、熱傳遞媒質、有機合成用建構組元等之各種用途。關於沈積氣體及有機合成用建構組元係於後敘述。

【 0100】
[1-2]由鹵化丁烯化合物製造鹵化丁炔化合物之方法
本揭示之鹵化丁炔化合物之製造方法，為
通式(3A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係相同或相異地表示鹵素原子]

表示之鹵化丁炔化合物之製造方法，其包含將通式(2A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同； X^4 表示鹵素原子]

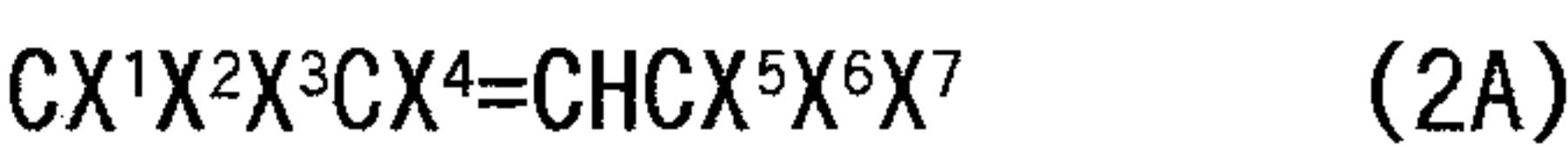
表示之鹵化丁烯化合物進行脫鹵化氫反應之步驟。

【0101】若依本揭示，藉由進行上述通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物的脫鹵化氫反應，可選擇性地得到相對於通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物1莫耳，脫離1莫耳之鹵化氫的通式(3A)表示之鹵化丁炔化合物。

【0102】

(1-2-1)原料化合物(鹵化丁烯化合物)

作為本揭示之製造方法中可使用的基質之鹵化丁烯化合物，如上所述，係通式(2A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係相同或相異地表示鹵素原子]

表示之鹵化丁烯化合物，相當於上述[1-1]由鹵化丁烷化合物製造鹵化丁烯化合物之方法中的目標化合物。

【0103】通式(2A)中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 表示之鹵素原子，可採用上述者。較佳之種類亦相同。

【0104】作為滿足如上述之條件的基質之鹵化丁烯化合物，具體而言，可列舉 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CHCCl}_3$ 、 $\text{CBr}_3\text{CBr}=\text{CHCBr}_3$ 等。此等之化合物，係 Z 體及 E 體均包含在內。此等之鹵化丁烯化合物，可單獨使用、亦可組合使用 2 種以上。如此的鹵化丁烯化合物，可採用公知或市售品。

【0105】

(1-2-2) 脫鹵化氫反應

本揭示中之由鹵化丁烯化合物進行脫鹵化氫反應之步驟中，例如，作為基質之通式 (2A) 表示之鹵化丁烯化合物中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 更佳為氟原子。

【0106】換言之，較佳為遵照以下之反應式：



來進行脫氟化氫反應。

【0107】本揭示中之由鹵化丁烯化合物進行脫鹵化氫反應之步驟，可於液相進行、亦可於氣相進行。特別就生產性之觀點，較佳於氣相進行。

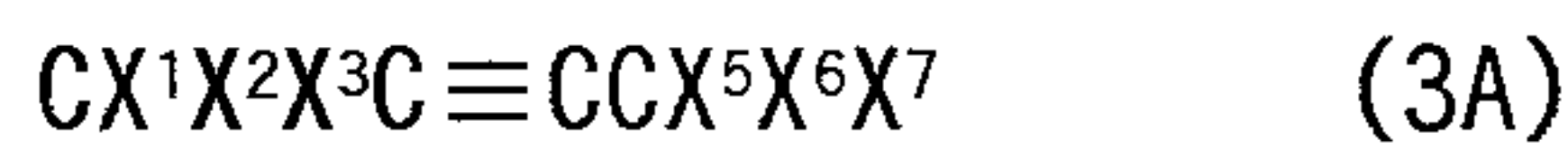
【0108】本揭示中之由鹵化丁烯化合物進行脫鹵化氫反應之步驟，就能夠以更高的選擇率及更高的轉化率得到目標化合物觀點，較佳於觸媒及 / 或鹼之存在下進行。更具體而言，採用液相反應時，較佳於鹼及依需要之觸媒之存在下進行，採用氣相反應時，較佳於觸媒之存在下進行。再者，關於液相反應時之詳情 (溶劑、鹼、觸媒、環狀碳化鹵素化合物、密閉反應系及加壓反應系之條件等)

及氣相反應時之詳情(觸媒、環狀碳化鹵素化合物、反應溫度、反應時間、反應壓力等)，除了將「由鹵化丁烷化合物藉由脫氟化氫反應而得到鹵化丁烯化合物之反應」，改變為「由鹵化丁烯化合物藉由脫鹵化氫反應而得到鹵化丁炔化合物之反應」以外，可採用上述[1-1]由鹵化丁烷化合物製造鹵化丁烯化合物之方法中所說明者。較佳的種類及含量亦相同。

【0109】脫鹵化氫反應結束後，可依需要遵照常規方法進行純化處理，得到通式(3A)表示之鹵化丁炔化合物。

【0110】
(1-2-3)目標化合物(鹵化丁炔化合物)

如此所得的本揭示之目標化合物，為通式(3A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係相同或相異地表示鹵素原子]

表示之鹵化丁炔化合物。

【0111】通式(3A)中之 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 ，係對應於上述通式(2A)中之 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 。因此，所欲製造之通式(3A)表示之鹵化丁炔化合物，例如，具體而言，可列舉 $CF_3C\equiv CCF_3$ 、 $CCl_3C\equiv CCCl_3$ 、 $CBr_3C\equiv CCB_r_3$ 等。

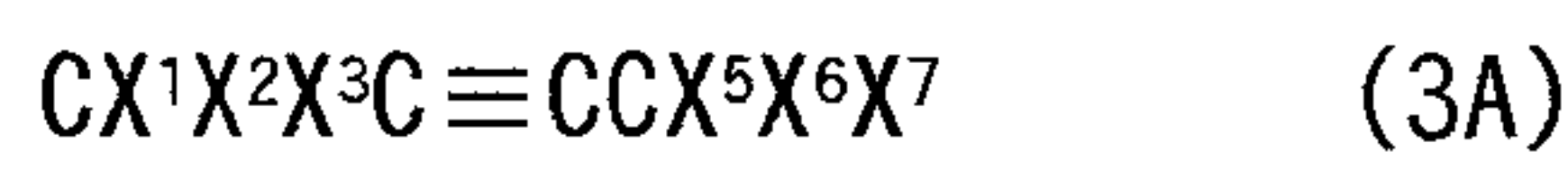
【0112】如此方式所得之鹵化丁炔化合物，可有效利用於用以形成半導體、液晶等之最尖端的微細構造之蝕刻氣體、清洗氣體、沈積氣體、冷媒、熱傳遞媒質、有機合

成用建構組元等之各種用途。沈積氣體及有機合成用建構組元係如後述。

【 0113】

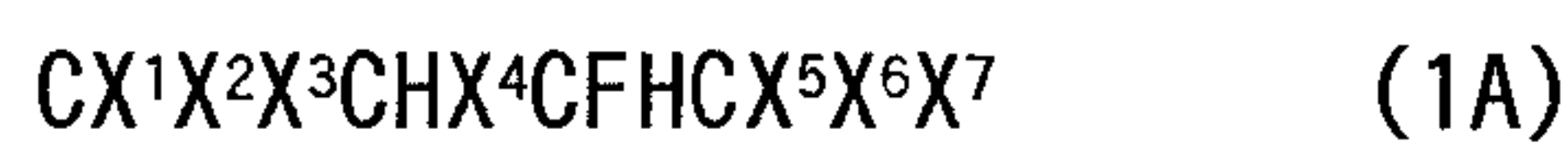
[1-3]由鹵化丁烷化合物，經由鹵化丁烯化合物，製造鹵化丁炔化合物之方法

本揭示之鹵化丁炔化合物之製造方法，為
通式(3A)：



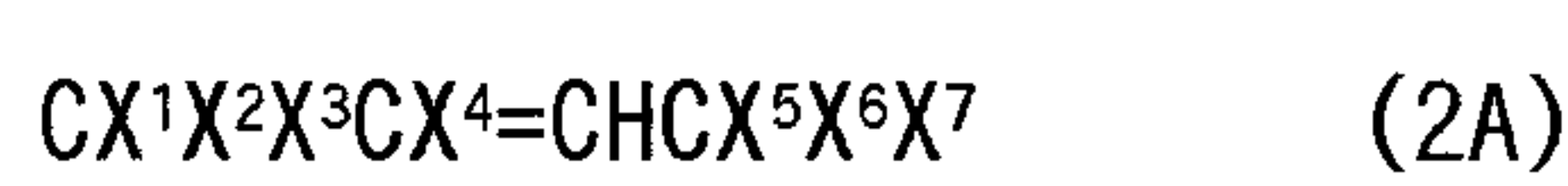
[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係相同或相異地表示鹵素原子]

表示之鹵化丁炔化合物之製造方法，其包含
(IA)將通式(1A)：



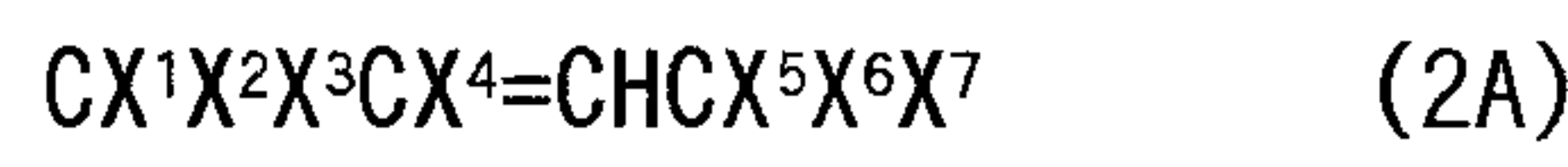
[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同； X^4 表示鹵素原子]

表示之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應，製造通式
(2A)：



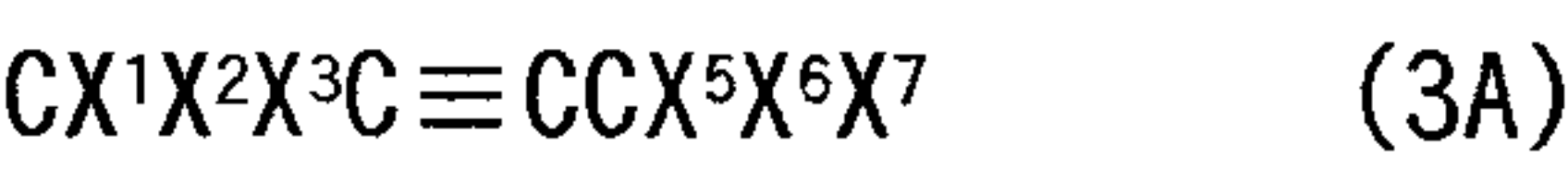
[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同]
表示之鹵化丁烯化合物之步驟、

(IIA)於前述步驟(IA)之後，去除氟化氫之步驟，及
(IIIA)於前述步驟(IIA)之後，將所得到的通式(2A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同]

表示之鹵化丁烯化合物進行脫鹵化氫反應，製造通式 (3A)：



[式中，X¹、X²、X³、X⁵、X⁶及X⁷係與前述相同]

表示之鹵化丁炔化合物之步驟。

【 0114 】

(1-3-1)步驟 (IA)

本揭示之鹵化丁炔化合物之製造方法中，步驟 (IA)，可直接採用上述 [1-1]由鹵化丁烷化合物製造鹵化丁烯化合物之方法的說明。

【 0115 】

(1-3-2)步驟 (IIA)

本揭示之鹵化丁炔化合物之製造方法，包含將上述通式 (1A)表示之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應，製造上述通式 (2A)表示之鹵化丁烯化合物之後 (步驟 (IA))，由含有鹵化丁烯化合物及氟化氫之混合物中，去除氟化氫之步驟 (IIA)。

【 0116 】 本揭示之鹵化丁炔化合物之製造方法中，於步驟 (IA)之後，將步驟 (IA)之脫氟化氫反應所生成的氟化氫予以分離及 /或去除後，藉由進到下一步驟 (IIIA)之製造鹵化丁炔化合物，可藉由脫氟化氫，以高的轉化率 (產率) 及高的選擇率製造目標化合物之鹵化丁炔化合物。

【 0117 】 欲由步驟 (IA)所得之含有鹵化丁烯化合物及氟化氫的混合物去除氟化氫，較佳可採用以精餾塔分離氟

化氫之方法(圖1)，或使用鹼、Sekado(氧化鋁/二氧化矽凝膠)、氧化鋁、二氧化矽等之鹵化氫去除劑(去除塔)來去除氟化氫之方法(圖2)。

【0118】本揭示之鹵化丁炔化合物之製造方法中，較佳為將藉由精餾而分離之未反應的原料(鹵化丁烷化合物等)予以再利用。本揭示之鹵化丁炔化合物之製造方法中，可使藉由精餾而分離之未反應的鹵化丁烷化合物回到反應器(再利用)，而使用於脫氟化氫。

【0119】

以精餾塔分離氟化氫之方法

分離之氟化氫(HF)的沸點為19.54℃。

【0120】欲由步驟(IA)所得之含有鹵化丁烯化合物及氟化氫的混合物去除氟化氫，能夠以兩化合物之沸點為基準，基於兩化合物之沸點差異，以精餾塔將鹵化丁烯化合物與氟化氫分離，回收鹵化丁烯化合物，將氟化氫分離。於下一步驟(IIIA)之製造鹵化丁炔化合物中，可使氟化氫之含量變少，能夠以高的轉化率(產率)及高的選擇率製造目標化合物之鹵化丁炔化合物。

【0121】

使用鹵化氫去除劑去除氟化氫之方法

所分離的氟化氫，可藉由氟化氫去除劑而去除。前述氟化氫去除劑，較佳使用鹼、氧化鋁、二氧化矽、沸石、Sekado等之氟化氫去除劑。Sekado，係稱為水鋁英石(Allophane)之由非晶性或結晶化度低的水合鋁矽酸鹽所構

成之以非結晶質之黏土準礦物(氧化鋁/二氧化矽凝膠)為主原料等的吸附劑(合成沸石)。

【0122】欲由步驟(IA)所得之含有鹵化丁烯化合物及氟化氫的混合物去除氟化氫，可使用氟化氫去除劑去除氟化氫，並回收鹵化丁烯化合物。於下一步驟(IIIA)之製造鹵化丁炔化合物中，可使氟化氫之含量變少，能夠以高的轉化率(產率)及高的選擇率製造目標化合物之鹵化丁炔化合物。

【0123】

氟化氫之濃度

本揭示之鹵化丁炔化合物之製造方法中，於步驟(IA)之後，將步驟(IA)之脫氟化氫所生成的氟化氫予以分離及/或去除後，藉由進到下一步驟(IIIA)之製造鹵化丁炔化合物，可藉由脫氟化氫，以高的轉化率(產率)及高的選擇率製造目標化合物之鹵化丁炔化合物。

【0124】於下一步驟(IIIA)之製造鹵化丁炔化合物中，係使用上述通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物作為原料化合物。此時，於上述通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物以外，且含有脫氟化氫所生成的氟化氫之混合物，有被帶入到下一步驟(IIIA)之製造鹵化丁炔化合物的情況。

【0125】本揭示之鹵化丁炔化合物之製造方法中，於下一步驟(IIIA)之製造鹵化丁炔化合物中，就藉由脫氟化氫，以高的轉化率(產率)及高的選擇率製造目標化合物之鹵化丁炔化合物的觀點，於下一步驟(IIIA)中作為原料使

用之組成物中，以含有通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物及氟化氫的混合物為基準(100莫耳%)，氟化氫之含量(濃度)，較佳為50莫耳%以下、更佳為20莫耳%以下、又更佳為3莫耳%以下、特佳為0.1莫耳%以下。於含有通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物及氟化氫的混合物中，藉由使氟化氫之含量少，能夠以高的轉化率(產率)及高的選擇率製造目標化合物之鹵化丁炔化合物。

【0126】

(1-3-3)步驟(IIIA)

本揭示之鹵化丁炔化合物之製造方法中，步驟(IIIA)，可直接採用上述[1-2]由鹵化丁烯化合物製造鹵化丁炔化合物之方法的說明。

【0127】

(1-3-4)脫氟化氫之例示

本揭示中之脫氟化氫之步驟中，反應於步驟(IA)中，可藉由對反應器連續地給入原料化合物(鹵化丁烷化合物)，並由該反應器連續地抽出目標化合物(鹵化丁烯化合物)之流通式及批式的任意方式來實施。之後，於自含有鹵化丁烯化合物及氟化氫的混合物去除氟化氫(步驟(IIA))、步驟(IIIA)中，可藉由對反應器連續地給入原料化合物(鹵化丁烯化合物)，由該反應器連續地抽出目標化合物(鹵化丁炔化合物)之流通式及批式的任意方式來實施。由於在各步驟中目標化合物(鹵化丁烯化合物或鹵化丁炔化合物)不滯留在反應器中，進而可進行脫氟化氫，較佳

以流通式來實施。

【0128】本揭示中之脫氟化氫之步驟中，反應較佳於氣相進行，特別是使用固定床反應器之氣相連續流通式來進行。以氣相連續流通式來進行時，可使裝置、操作等簡化，並且在經濟上有利。

【0129】本揭示中之脫氟化氫之步驟中，進行反應時之環境，就抑制觸媒(活性碳、金屬觸媒等)之劣化的觀點，較佳為惰性氣體存在下。本揭示中，較佳可使用選自由氮、氬、氫及二氧化碳所成之群的至少1種，作為惰性氣體。此等惰性氣體之中，就抑制成本之觀點，尤更佳為氮。該惰性氣體之濃度，較佳為導入於反應器之氣體成分之0~50莫耳%。

【0130】本揭示中之脫氟化氫之步驟中，反應結束後，如上所述，可遵照常規方法進行純化處理，得到目標化合物(鹵化丁烯化合物或鹵化丁炔化合物)。

【0131】

2. 鹵化烯化合物及氟化炔化合物之製造方法

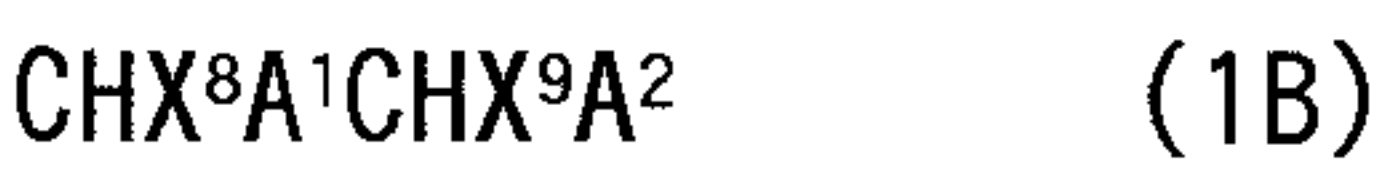
[2-1] 由鹵化烷化合物製造鹵化烯化合物之方法

本揭示之鹵化烯化合物之製造方法，為通式(2B)：



[式中， A^1 及 A^2 係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基； X^8 表示鹵素原子]

表示之鹵化烯化合物之製造方法，其包含將通式(1B)：



[式中， A^1 及 A^2 係與前述相同； X^8 及 X^9 係相同或相異地表示鹵素原子]

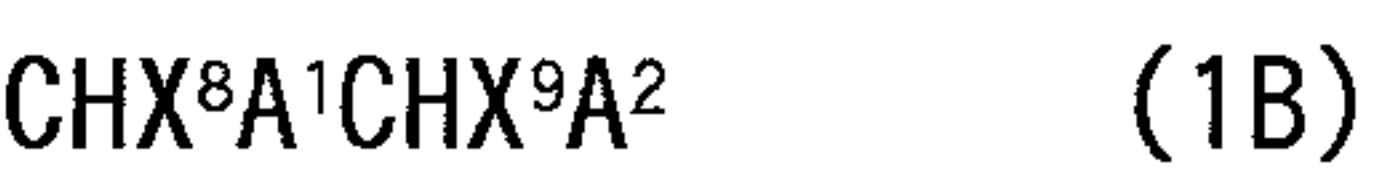
表示之鹵化烷化合物，於觸媒之存在下，於氣相進行脫鹵化氫反應之步驟。

【0132】若依本揭示，藉由在觸媒之存在下，於氣相進行上述通式(1B)表示之鹵化烷化合物之脫鹵化氫反應，可選擇性地得到對通式(1B)表示之鹵化烷化合物1莫耳，脫離1莫耳之鹵化氫的通式(2B)表示之鹵化烯化合物，而且，不易連續地由通式(2B)表示之鹵化烯化合物進一步引起 HX^8 表示之鹵化氫之脫離反應。又，若依本揭示，就通式(2B)表示之鹵化烯化合物而言，於幾何異構物當中尤可選擇性地合成E體。其效果在 A^1 及 A^2 為全氟烷基時更為顯著，由於 CF_3 基等之三鹵化甲基的電子吸引效果， CF_3 基等之三鹵化甲基之 α 位置的碳成為電子不足，因此氟陰離子等之鹵化陰離子不易脫離，故容易生成鹵化丁烯而非鹵化丁炔。又，選擇性地生成E體，係在 A^1 及 A^2 為全氟烷基時更加顯著，其係由於因 CF_3 基等之三鹵化甲基的立體障礙，採反式組態在能量上較安定之故。

【0133】

(2-1-1)原料化合物(鹵化烷化合物)

本揭示中，由鹵化烷化合物製造鹵化烯化合物之方法的原料化合物，為通式(1B)：



[式中， A^1 及 A^2 係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基； X^8 及 X^9 係相同或相異地表示鹵素原子]

表示之鹵化烷化合物。

【0134】通式(1B)中， A^1 及 A^2 表示之全氟烷基、 X^8 及 X^9 表示之鹵素原子，可採用上述者。較佳的具體例子亦相同。

【0135】滿足如此的條件之原料化合物之鹵化烷化合物，例如可列舉 $CF_3CHClCHClCF_3$ (336mdd)、 $CF_3CHClCHFCl$ 、 $CHFClCHFCl$ 、 $CF_3CHFCHFCl$ (338mee)、 $CF_3CHFCHF_2$ 、 CHF_2CHF_2 、 $CF_3CHClCHClC_2F_5$ 、 $C_2F_5CHClCHClC_2F_5$ 、 $C_2F_5CHClCHFCl$ 、 $CF_3CHFCHFCl$ 、 $C_2F_5CHFCHFCl$ 、 $C_2F_5CHFCHF_2$ 等。此等之鹵化烷化合物，可單獨使用、亦可組合使用2種以上。如此的鹵化烷化合物，可採用公知或市售品。

【0136】

(2-1-2)脫鹵化氫反應

本揭示中之由鹵化烷化合物進行脫鹵化氫反應之步驟中，就能夠以高的轉化率(產率)及高的選擇率由鹵化烷化合物製造鹵化烯化合物之觀點，例如，作為基質，通式(1B)表示之鹵化烷化合物中， A^1 及 A^2 較佳均為三氟甲基(CF_3-)； X^8 及 X^9 更佳為氟原子或氯原子。

【0137】換言之，較佳為遵照以下之反應式：





來進行脫氟化氫反應或脫氯化氫反應。

【0138】

觸媒

本揭示中之由鹵化烷化合物至鹵化烯化合物之脫鹵化氫反應之步驟中，係於觸媒之存在，於氣相進行。

【0139】本步驟所用之觸媒，就轉化率、選擇率及產率之觀點，較佳為選自由活性碳及金屬觸媒所成之群的至少1種。

【0140】當使用金屬觸媒時，本步驟所用之觸媒，較佳為選自由氧化鉻、氟化氧化鉻、氟化鉻、氧化鋁、氟化氧化鋁、氟化鋁、氧化鐵、氟化氧化鐵、氟化鐵、氧化鎳、氟化氧化鎳、氟化鎳、氧化鎂、氟化氧化鎂及氟化鎂所成之群的至少1種。

【0141】本步驟中，就能夠以高的轉化率(產率)使原料化合物之鹵化烷化合物進行反應，又，能夠以高的選擇率製造目標化合物之鹵化烯化合物的觀點，於此等觸媒當中，更佳為活性碳、氧化鉻、氟化氧化鉻、氧化鋁、氟化氧化鋁等。

【0142】本步驟中，於氣相使原料化合物與觸媒接觸時，較佳使觸媒以固體之狀態(固相)與原料化合物接觸。

【0143】本步驟中，觸媒亦可為粉末狀，但團粒狀對於氣相連續流通式之反應而言較佳。

【0144】前述觸媒之以BET法所測定的比表面積(以下

亦稱為 BET 比表面積)，通常較佳為 $10\sim3000\text{m}^2/\text{g}$ 、更佳為 $100\sim2000\text{m}^2/\text{g}$ 、又更佳為 $500\sim1500\text{m}^2/\text{g}$ 、特佳為 $1000\sim1300\text{m}^2/\text{g}$ 。觸媒之 BET 比表面積於如此的範圍時，觸媒之粒子密度不會過小，因此能夠以更高的選擇率得到目標化合物。又，亦可更加提高原料化合物之轉化率。

【0145】使用活性碳作為觸媒時，較佳使用破碎碳、成形碳、顆粒碳、球狀碳等之粉末活性碳。粉末活性碳，較佳使用於 JIS 試驗中，顯示 4 網目 (4.76mm)~100 網目 (0.149mm) 之粒度的粉末活性碳。

【0146】使用活性碳作為觸媒時，活性碳(例如比表面積 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 左右)之形狀，不管使用粉體或粒狀何者均為佳，更佳使用粒狀之活性碳。

【0147】使用金屬觸媒作為觸媒時，較佳為載持於載體。前述載體例如較佳可使用碳、氧化鋁 (Al_2O_3)、氧化鋯 (ZrO_2)、二氧化矽 (SiO_2)、氧化鈦 (TiO_2) 等。又，碳較佳可使用活性碳、不定形碳、石墨、金剛石等。

【0148】作為本揭示中之觸媒的一例，係說明氧化鉻及經氟化之氧化鉻。例如當氧化鉻以 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示時，氧化鉻中 n 之值較佳為 3 以下、更佳為 $1\sim1.5$ 。又，前述氧化鉻在組成式： CrO_m 中， m 通常較佳為 $1.5 < m < 3$ 之範圍者。經氟化之氧化鉻，可藉由將氧化鉻氟化來調製，而作為觸媒。氟化可列舉以氟化氫 (HF) 之氟化、以氟碳等之氟化。

【0149】作為觸媒之經氟化之氧化鉻，例如可遵照日

本專利第3412165號記載之方法而得到。可藉由將氧化鉻以氟化氫進行氟化(HF處理)而得到經氟化之氧化鉻。氟化之溫度例如較佳為 100°C ~ 460°C 。氟化之壓力較佳為進行催化反應時之壓力。本揭示中，特佳為使用氟含量多的高氟化-氧化鉻觸媒。高氟化-氧化鉻觸媒，可藉由將氧化鉻於較通常更高溫下長時間氟化而得到。

【0150】高氟化-氧化鉻觸媒，氟含量較佳為30質量%以上、更佳為30質量%~45質量%。氟含量可藉由觸媒之質量變化，或一般的鉻氧化物之定量分析法而測定。

【0151】

環狀碳化鹵素化合物

本揭示中，上述將鹵化烷化合物進行脫鹵化氫反應之步驟，亦可於環狀碳化鹵素化合物之存在下進行。環狀碳化鹵素化合物，意指與烴化合物中之碳原子鍵結的全部之氫原子被鹵素原子取代的環狀碳化鹵素化合物。換言之，意指僅由碳原子及鹵素原子構成，不含氫原子之環狀碳化鹵素化合物。

【0152】藉由在如此的環狀碳化鹵素化合物之存在下進行將上述鹵化烷化合物進行脫鹵化氫反應之步驟，能夠以更高轉化率及高產率得到目標物之鹵化烯化合物。

【0153】該環狀碳化鹵素化合物，可採用上述者。較佳的具體例或使用量、液相反應及氣相反應中之導入方法等亦相同。

【0154】

反應溫度

本揭示中之脫鹵化氫反應之步驟中，就更有效率地進行脫鹵化氫反應，能夠以更高的選擇率得到目標化合物(鹵化烯化合物)之觀點、抑制自原料化合物(鹵化烷化合物)之轉化率降低的觀點，反應溫度之下限值通常係50℃、較佳為70℃、更佳為100℃。

【0155】本揭示中之脫鹵化氫反應之步驟中，就更有效率地進行脫鹵化氫反應，能夠以更高的選擇率得到目標化合物(鹵化烯化合物)之觀點，且抑制反應生成物因分解或聚合所致之選擇率降低的觀點，反應溫度之上限值通常係500℃、較佳為450℃、更佳為400℃。

【0156】

反應時間

本揭示中之脫鹵化氫反應之步驟中，就反應時間而言，當原料化合物對觸媒之接觸時間(W/F_0) [W ：觸媒之重量(g)、 F_0 ：原料化合物之流量(cc/sec)]若為長，則可提昇原料化合物之轉化率，但觸媒之量變多，設備變大而不具效率。

【0157】因而，本揭示中之脫鹵化氫反應之步驟中，就反應時間而言，就提高原料化合物(鹵化烷化合物)之轉化率的觀點，及抑制設備成本的觀點，原料化合物(鹵化烷化合物)對觸媒之接觸時間(W/F_0)，較佳為0.1~200g·sec/cc、更佳為0.2~150g·sec/cc、又更佳為0.4~100g·sec/cc、特佳為0.5~50g·sec/cc。

【0158】上述原料化合物對觸媒之接觸時間，意指原料化合物及觸媒所接觸的時間。

【0159】本揭示中之脫鹵化氫反應中，於觸媒之存在下，於氣相進行時，特別可藉由配合觸媒來適當調整反應溫度與反應時間(接觸時間)，以更高的選擇率得到目標化合物(鹵化烯化合物)。

【0160】本揭示中之脫鹵化氫反應中，使用氧化鉻作為觸媒時，反應溫度較佳為 300°C 以上、更佳為 350°C 以上。又，接觸時間較佳為 $10\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 以上、更佳為 $20\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 以上、又更佳為 $40\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 以上。

【0161】本揭示中之脫鹵化氫反應中，使用氧化鋁作為觸媒時，反應溫度較佳為 300°C 以上，又，接觸時間較佳為 $5\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 以上。

【0162】本揭示中之脫鹵化氫反應中，使用活性碳作為觸媒時，反應溫度較佳為 $50\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、更佳為 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。又，接觸時間較佳為 $0.2\sim 100\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 、更佳為 $0.3\sim 50\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 、又更佳為 $0.5\sim 43\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 。

【0163】

反應壓力

本揭示中之脫鹵化氫反應之步驟中，就更有效率地進行脫鹵化氫反應之觀點，反應壓力較佳為 $-0.05\sim 2\text{MPa}$ 、更佳為 $-0.01\sim 1\text{MPa}$ 、又更佳為常壓 $\sim 0.5\text{MPa}$ 。再者，本揭示中，關於壓力，若無標記時係為計示壓。

【0164】本揭示中之脫鹵化氫反應之步驟中，使原料

化合物(鹵化烷化合物)與觸媒(活性碳、金屬觸媒等)接觸而進行反應之反應器，只要係可耐受上述溫度及壓力者，則形狀及構造並無特殊限定。反應器例如可列舉縱型反應器、橫型反應器、多管型反應器等。反應器之材質，例如可列舉玻璃、不鏽鋼、鐵、鎳、鐵鎳合金等。

【0165】

脫鹵化氫反應之例示

本揭示中之脫鹵化氫反應之步驟，可藉由對反應器連續地給入原料化合物(鹵化烷化合物)，並由該反應器連續地抽出目標化合物(鹵化烯化合物)的流通式及批式之任意方式實施。由於目標化合物(鹵化烯化合物)不滯留於反應器中，可進一步進行脫鹵化氫反應，較佳為以流通式來實施。

【0166】本揭示中之脫鹵化氫反應之步驟，較佳為於氣相進行，特別是以使用固定床反應器之氣相連續流通式來進行。以氣相連續流通式來進行時，可使裝置、操作等簡化，並且在經濟上有利。

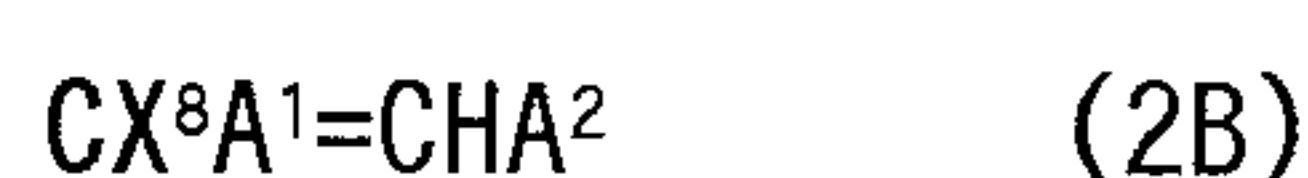
【0167】本揭示中之脫鹵化氫反應之步驟中，進行反應時之環境，就抑制觸媒(活性碳、金屬觸媒等)之劣化的觀點，較佳為惰性氣體存在下。本揭示中，惰性氣體較佳可使用選自由氮、氬、氫及二氧化碳所成之群的至少1種。此等惰性氣體之中，就抑制成本之觀點，尤更佳為氮。該惰性氣體之濃度，較佳為導入於反應器的氣體成分之0~50莫耳%。

【0168】本揭示中之脫鹵化氫反應之步驟中，反應之反應結束後，可依需要遵照常規方法進行純化處理，得到目標化合物之通式(2B)表示之鹵化烯化合物。

【0169】

(2-1-3)目標化合物(鹵化烯化合物)

如此所得的本揭示之目標化合物，為通式(2B)：



[式中， A^1 及 A^2 係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基； X^8 表示鹵素原子]

表示之鹵化烯化合物。

【0170】通式(2B)中之 A^1 、 A^2 及 X^8 ，係對應於上述通式(1B)中之 A^1 、 A^2 及 X^8 。因此，所欲製造之通式(2B)表示之鹵化烯化合物，例如，具體而言，可列舉 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCF}_3$ ((Z)或(E)-1326mxz)、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHF}$ 、 $\text{CFCI}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ ((Z)或(E)-1327myz)、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CCl}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CCl}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CHF}$ 等。此等之化合物，係Z體及E體均包含在內。

【0171】如此方式所得之鹵化烯化合物，可有效利用於用以形成半導體、液晶等之最尖端的微細構造之蝕刻氣體、清洗氣體、沈積氣體、冷媒、熱傳遞媒質、有機合成用建構組元等之各種用途。沈積氣體及有機合成用建構組元係如後述。

【 0172 】

[2-2]由鹵化烯化合物製造氟化炔化合物之方法

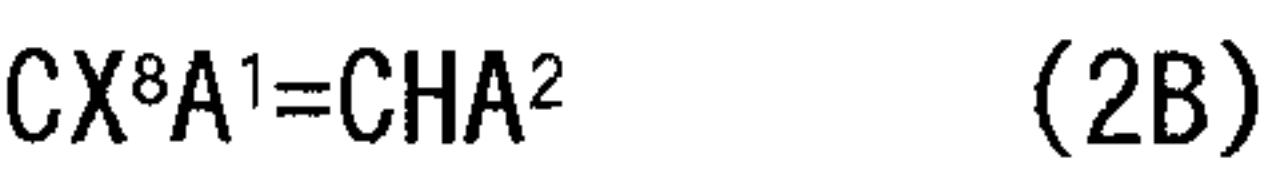
本揭示之鹵化炔化合物之製造方法，為通式(3B)：



[式中， A^1 及 A^2 係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基]

表示之氟化炔化合物之製造方法，其包含

將通式(2B)：



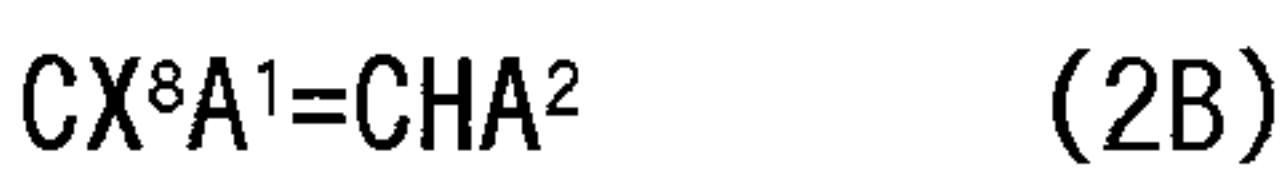
[式中， A^1 及 A^2 係與前述相同； X^8 表示鹵素原子]

表示之鹵化烯化合物，於觸媒之存在下，進行脫鹵化氫反應之步驟。

【 0173 】

(2-2-1)原料化合物(鹵化烯化合物)

作為本揭示之製造方法中可使用之基質的鹵化烯化合物，如上所述，為通式(2B)：



[式中， A^1 及 A^2 係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基； X^8 表示鹵素原子]

表示之鹵化烯化合物，其相當於上述[2-1]由鹵化烷化合物製造鹵化烯化合物之方法中的目標化合物。

【 0174 】通式(2B)中， A^1 及 A^2 表示之全氟烷基、 X^8 表示之鹵素原子，可採用上述者。較佳之種類亦相同。

【 0175 】滿足如上述之條件的作為基質之鹵化烯化合

物，具體而言，可列舉 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCF}_3$ ((Z) 或 (E)-1326mxz)、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHF}$ 、 $\text{CFCl}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ ((Z) 或 (E)-1327myz)、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CCl}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CCl}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CHF}$ 等。此等之化合物，係 Z 體及 E 體均包含在內。此等之鹵化烯化合物，可單獨使用、亦可組合使用 2 種以上。如此的鹵化烯化合物，可採用公知或市售品。

【0176】

(2-2-2) 脫鹵化氫反應

本揭示中之由鹵化烯化合物進行脫鹵化氫反應之步驟中，就能夠以高的轉化率(產率)及高的選擇率由鹵化烯化合物製造氟化炔化合物之觀點，例如，作為基質，於通式 (2B) 表示之鹵化烯化合物中，較佳係 A^1 及 A^2 均為三氟甲基 (CF_3-)，更佳係 X^8 為氟原子或氯原子。

【0177】換言之，較佳為遵照以下之反應式：



來進行脫氟化氫反應或脫氯化氫反應。

【0178】本揭示中之由鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟，可於液相進行、亦可於氣相進行。特別就生產性之觀點，較佳於氣相進行。

【0179】本揭示中之由鹵化烯化合物進行脫鹵化氫反應之步驟，就能夠以更高的選擇率及更高的轉化率得到目

標化合物之觀點，較佳於觸媒及/或鹼之存在下進行。更具體而言，採用液相反應時，較佳於鹼及依需要之觸媒之存在下進行，採用氣相反應時，較佳於觸媒之存在下進行。再者，關於液相反應時之詳情(溶劑、鹼、觸媒、環狀碳化鹵素化合物、密閉反應系及加壓反應系之條件等)，除了將「由鹵化丁烷化合物藉由脫鹵化氫反應而得到鹵化丁烯化合物之反應」，改變為「由鹵化烯化合物藉由脫鹵化氫反應而得到氟化炔化合物之反應」以外，可採用上述[1-1]由鹵化丁烷化合物製造鹵化丁烯化合物之方法中所說明者。又，關於氣相反應時之詳情(觸媒、環狀碳化鹵素化合物、反應溫度、反應時間、反應壓力等)，除了將「由鹵化烷化合物藉由脫鹵化氫反應而得到鹵化烯化合物之反應」，改變為「由鹵化烯化合物藉由脫鹵化氫反應而得到氟化炔化合物之反應」以外，可採用上述[2-1]由鹵化烷化合物製造鹵化烯化合物之方法中所說明者。較佳的種類及含量亦相同。

【0180】脫鹵化氫反應結束後，可依需要遵照常規方法進行純化處理，得到通式(3B)表示之氟化丁炔化合物。

【0181】
(2-2-3)目標化合物(氟化丁炔化合物)

如此所得的本揭示之目標化合物，為通式(3B)：



[式中，A¹及A²係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基]

表示之氟化丁炔化合物。

【 0182 】 通式 (3B) 中之 A^1 及 A^2 ，係對應於上述通式 (2B) 中之 A^1 及 A^2 。因此，所欲製造之通式 (3B) 表示之氟化丁炔化合物，例如，具體而言，可列舉 $CF_3C \equiv CCF_3$ (PF2B)、 $CF_3C \equiv CF$ 、 $CF \equiv CF$ 、 $CF_3C \equiv CC_2F_5$ 、 $C_2F_5C \equiv CC_2F_5$ 、 $C_2F_5C \equiv CF$ 等。

【 0183 】 如此方式所得之氟化丁炔化合物，可有效利用於用以形成半導體、液晶等之最尖端的微細構造之蝕刻氣體、清洗氣體、沈積氣體、冷媒、熱傳遞媒質、有機合成用建構組元等之各種用途。沈積氣體及有機合成用建構組元係如後述。

【 0184 】

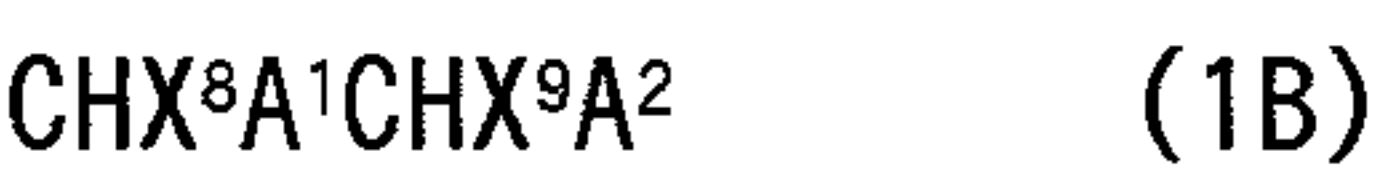
[2-3] 由鹵化烷化合物，經由鹵化烯化合物，製造氟化炔化合物之方法

本揭示之氟化炔化合物之製造方法，為
通式 (3B)：



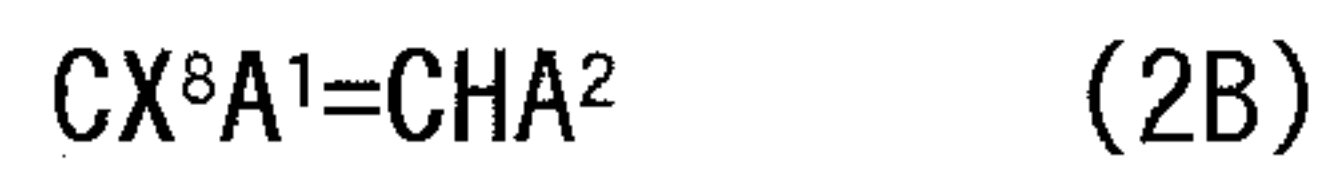
[式中， A^1 及 A^2 係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基]

表示之氟化炔化合物之製造方法，其包含
(IB) 將通式 (1B)：



[式中， A^1 及 A^2 係與前述相同； X^8 及 X^9 係相同或相異地表示鹵素原子]

表示之鹵化烷化合物，於觸媒之存在下，於氣相進行脫鹵化氫反應，製造通式(2B)：

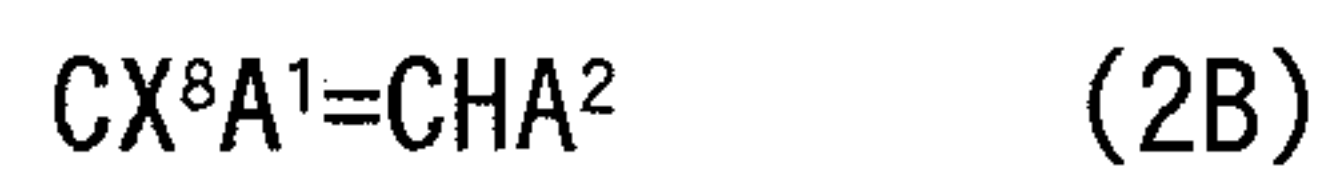


[式中，A¹、A²及X⁸係與前述相同]

表示之鹵化烯化合物之步驟、

(IIB)於前述步驟(IB)之後，去除鹵化氫之步驟，及

(IIIB)於前述步驟(IIB)之後，將所得到的通式(2B)：



[式中，A¹、A²及X⁸係與前述相同]

表示之鹵化烯化合物，於觸媒之存在下，於氣相進行脫鹵化氫反應，製造通式(3B)：



[式中，A¹及A²係與前述相同]

表示之氟化炔化合物之步驟。

【 0185 】

(2-3-1)步驟 (IB)

本揭示之氟化丁炔化合物之製造方法中，步驟 (IB)，可直接採用上述 [2-1] 由鹵化烷化合物製造鹵化烯化合物之方法的說明。

【 0186 】

(2-3-2)步驟 (IIB)

本揭示之氟化炔化合物之製造方法，包含將上述通式 (1B) 表示之鹵化烷化合物進行脫鹵化氫反應，製造上述通式 (2B) 表示之鹵化烯化合物後 (步驟 (IB))，由含有鹵化烯

化合物及鹵化氫之混合物中去除鹵化氫之步驟(IIB)。

【0187】本揭示之氟化炔化合物之製造方法中，於步驟(IB)之後，將步驟(IB)之脫鹵化氫反應所生成的鹵化氫予以分離及/或去除後，藉由進到下一步驟(IIIB)之製造氟化炔化合物，可藉由脫鹵化氫反應，以高的轉化率(產率)及高的選擇率製造目標化合物之氟化炔化合物。

【0188】由含有步驟(IB)所得之鹵化烯化合物及鹵化氫的混合物中去除鹵化氫之方法，於上述由鹵化丁烷化合物，經由鹵化丁烯化合物，製造鹵化丁炔化合物之方法中的(1-3-2)步驟(IIA)之說明中，除了改變為分離鹵化氫，來取代分離氟化氫之外，其餘可直接採用。

【0189】

(2-3-3)步驟(IIIB)

本揭示之氟化炔化合物之製造方法中，步驟(IIIB)，可直接採用上述[2-2]由鹵化烯化合物製造氟化炔化合物之方法的說明。

【0190】

(2-3-4)脫鹵化氫反應之例示

本揭示中之脫鹵化氫反應之步驟中，反應於步驟(IB)中，可藉由對反應器連續地給入原料化合物(鹵化烷化合物)，並由該反應器連續地抽出目標化合物(鹵化烯化合物)之流通式及批式的任意方式來實施。之後，由含有鹵化烯化合物及鹵化氫的混合物中，去除鹵化氫(步驟(IIB))，於步驟(IIIB)中，可藉由對反應器連續地給入原料化合物(鹵

化烯化合物)，並由該反應器連續地抽出目標化合物(氟化炔化合物)之流通式及批式的任意方式來實施。由於在各步驟中目標化合物(鹵化烯化合物或氟化炔化合物)不會滯留於反應器中，進而可進行脫鹵化氫反應，較佳為以流通式來實施。

【0191】本揭示中之脫鹵化氫反應之步驟中，反應較佳於氣相進行，特別是使用固定床反應器之氣相連續流通式來進行。以氣相連續流通式來進行時，可使裝置、操作等簡化，並且在經濟上有利。

【0192】本揭示中之脫鹵化氫反應之步驟中，進行反應時之環境，就抑制觸媒(活性碳、金屬觸媒等)之劣化的觀點，較佳為惰性氣體存在下。本揭示中，較佳可使用選自由氮、氦、氬及二氧化碳所成之群的至少1種，作為惰性氣體。此等惰性氣體之中，就抑制成本之觀點，尤更佳為氮。該惰性氣體之濃度，較佳為導入於反應器之氣體成分的0~50莫耳%。

【0193】本揭示中之脫鹵化氫反應之步驟中，反應結束後，如上所述，可遵照常規方法進行純化處理，得到目標化合物(鹵化烯化合物或氟化炔化合物)。

【0194】

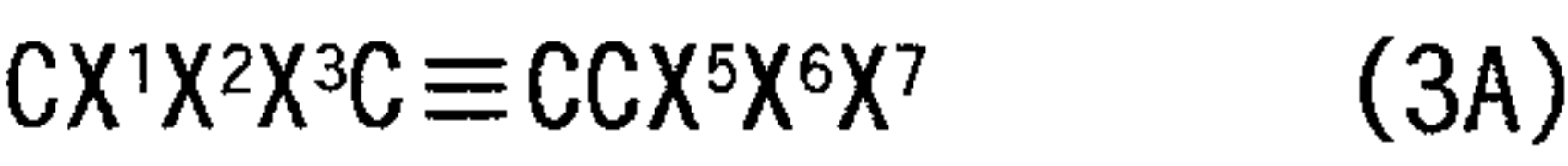
3.組成物

如以上方式，可得到鹵化丁烯化合物、鹵化丁炔化合物、鹵化烯化合物或氟化炔化合物，但亦可能以含有目標化合物之組成物的形態而得到。

【 0195 】

[3-1]含有鹵化丁烯化合物或鹵化烯化合物之組成物

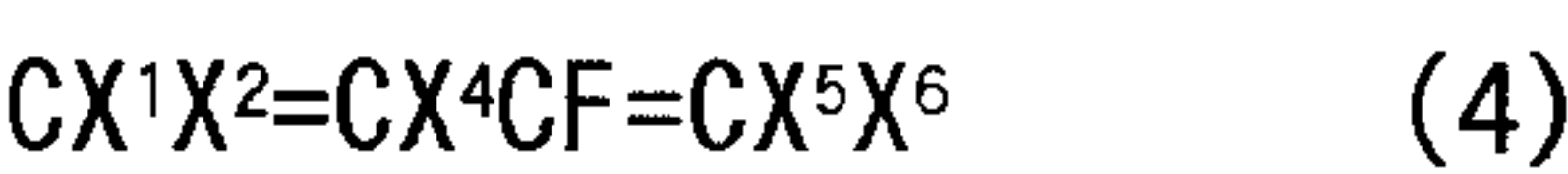
若依本揭示之製造方法，例如，遵照上述[1-1]由鹵化丁烷化合物製造鹵化丁烯化合物之方法時，例如，作為通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物，亦可能以包含E體及Z體雙方之組成物的形態得到。又，該組成物，亦可能含有通式(3A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同]

表示之鹵化丁炔化合物，或

通式(4)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^4 、 X^5 及 X^6 係與前述相同]

表示之鹵化丁二烯化合物。

【 0196 】 通式(2A)、(3A)及(4)中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 表示之鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，較佳為氟原子及氯原子、更佳為氟原子。

【 0197 】 以該本揭示之組成物的總量為100莫耳%時，通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物之含量較佳為80.00~99.99莫耳%、更佳為90.00~99.98莫耳%、又更佳為92.00~99.97莫耳%。又，通式(3A)表示之鹵化丁炔化合物之含量較佳為0.00~3.00莫耳%、更佳為0.01~2.00莫耳%，依合成條件不同，亦可為1.00~10.00莫耳%(特別是

2.00~8.00莫耳%)。又，通式(4)表示之鹵化丁二烯化合物之含量較佳為0.00~0.50莫耳%、更佳為0.01~0.30莫耳%。再者，通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物包含E體及Z體雙方時，上述含量為其合計量。

【0198】再者，若依本揭示之製造方法，作為通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物，可選擇性地合成E體。因此，(E)-鹵化丁烯化合物之含量較佳為85.00~99.98莫耳%(特別是86.00~99.00莫耳%)，(Z)-鹵化丁烯化合物之含量較佳為0.01~15.00莫耳%(特別是1.00~14.00莫耳%)。

【0199】再者，若依本揭示之製造方法，即使以鹵化丁烯組成物的形態得到，如上所述，由於能夠以高的反應轉化率，又，以高產率且高選擇率地得到通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物，故可使鹵化丁烯組成物中之通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物以外的成分為少，因此，可縮減用以得到通式(2A)表示之鹵化丁烯化合物之純化的勞力。

【0200】另一方面，遵照[2-1]由鹵化烷化合物製造鹵化烯化合物之方法時，例如，可生成含有通式(2B)表示之鹵化烯化合物，與包含至少1種之氫氟碳(HFC)化合物(前述通式(2B)表示之鹵化烯化合物除外)的至少1種追加化合物之組成物。

【0201】前述追加化合物，較佳為選自由六氟丁烯、六氟丁烷及八氟丁烷所成之群的至少1種。

【0202】具體而言，本揭示之由鹵化烷化合物製造鹵化烯化合物之方法中，得到2-氯-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯

(1326mxz)作為目標物時，可生成(Z)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HFO-1336mzz(Z))。

【0203】本揭示之含有通式(2B)表示之鹵化烯化合物之組成物，以組成物全部量為100莫耳%時，較佳係前述通式(2B)表示之鹵化烯化合物之含量為80莫耳%以上，前述追加的化合物之含量為20莫耳%以下。本揭示之含有通式(2B)表示之鹵化烯化合物之組成物中，以前述組成物之總量為100莫耳%時，通式(2B)表示之鹵化烯化合物之含量，較佳為85莫耳%以上、更佳為90莫耳%以上、又更佳為95莫耳%以上。本揭示之含有通式(2B)表示之鹵化烯化合物之組成物中，以前述組成物之總量為100莫耳%時，通式(2B)表示之鹵化烯化合物之含量較佳為80~99.9莫耳%、更佳為85~99.9莫耳%、又更佳為90~99.9莫耳%、特佳為95~99.9莫耳%。

【0204】

[3-2]含有鹵化丁炔化合物或氟化炔化合物之組成物

若依本揭示之製造方法，例如，遵照上述[2-2]由鹵化烯化合物製造氟化炔化合物之方法時，例如，可生成含有前述通式(3B)表示之氟化炔化合物，與包含至少1種之氫氟碳(HFC)化合物(前述通式(3B)表示之氟化炔化合物除外)的至少1種追加化合物之組成物。遵照[1-2]由鹵化丁烯化合物製造鹵化丁炔化合物之方法時，所得到的組成物，可生成含有前述通式(3A)表示之鹵化丁炔化合物，與包含氫氟碳(HFC)化合物(前述通式(3A)表示之鹵化丁炔化合物除

外)的至少1種追加化合物之組成物。

【0205】前述追加化合物，較佳為選自由三氟甲烷、二氟甲烷、四氟甲烷及單氟甲烷所成之群的至少1種。

【0206】本揭示之由鹵化丁烯化合物得到鹵化丁炔化合物之製造方法，或由鹵化烯化合物得到氟化炔化合物之製造方法中，得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔(PF2B)作為目標物時，可生成三氟甲烷(HFC-23、R23)。

【0207】本揭示中之含有鹵化丁炔化合物或氟化炔化合物之組成物，以組成物全部量為100莫耳%時，較佳係鹵化丁炔化合物或氟化炔化合物之含量為80莫耳%以上，前述追加的化合物之含量為20莫耳%以下。於含有鹵化丁炔化合物或氟化炔化合物之組成物中，以前述組成物之總量為100莫耳%時，鹵化丁炔化合物或氟化炔化合物之含量，較佳為85莫耳%以上、更佳為90莫耳%以上、又更佳為95莫耳%以上。本揭示之含有鹵化丁炔化合物或氟化炔化合物之組成物中，以前述組成物之總量為100莫耳%時，鹵化丁炔化合物或氟化炔化合物之含量較佳為80~99.9莫耳%、更佳為85~99.9莫耳%、又更佳為90~99.9莫耳%、特佳為95~99.9莫耳%。

【0208】

[3-3]含有鹵化丁烯化合物、鹵化丁炔化合物、鹵化烯化合物或氟化炔化合物之組成物的利用

若依本揭示之製造方法，即使以含有鹵化丁烯化合物、鹵化丁炔化合物、鹵化烯化合物或氟化炔化合物之組

成物的形態得到，亦能夠以特別高的選擇率得到鹵化丁烯化合物、鹵化丁炔化合物、鹵化烯化合物或氟化炔化合物，其結果，可使前述組成物中之鹵化丁烯化合物、鹵化丁炔化合物、鹵化烯化合物及氟化炔化合物以外的成分為少。若依本揭示之製造方法，可減低用以得到鹵化丁烯化合物、鹵化丁炔化合物、鹵化烯化合物或氟化炔化合物之純化的勞力。

【0209】本揭示之含有鹵化丁烯化合物、鹵化丁炔化合物、鹵化烯化合物或氟化炔化合物之組成物，與鹵化丁烯化合物、鹵化丁炔化合物、鹵化烯化合物或氟化炔化合物各自單獨的情況同樣地，可有效利用於用以形成半導體、液晶等之最尖端的微細構造之蝕刻氣體，以及清洗氣體、沈積氣體、冷媒、熱傳遞媒質、有機合成用建構組元等之各種用途。

【0210】前述沈積氣體，係指使蝕刻耐性聚合物層沈積的氣體。

【0211】前述有機合成用建構組元，意指可成為具有反應性高的骨架之化合物的前驅物之物質。例如，使本揭示之組成物與 $\text{CF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 等之含氟有機矽化合物進行反應時，可導入 CF_3 基等之氟烷基，轉換為可成為洗淨劑或含氟醫藥中間體之物質。

【0212】以上，說明了本揭示之實施形態，但可在不脫離申請專利範圍之要旨及範圍下，進行形態或詳情之多樣變更。

[實施例]

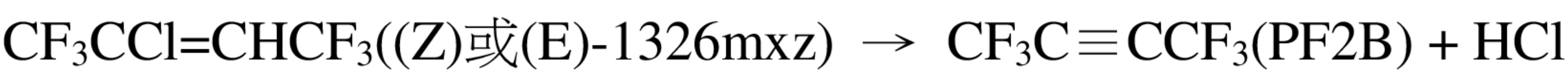
【0213】以下顯示出實施例，使本揭示之特徵為明確。本揭示不限定於此等實施例。

【0214】實施例1~7之鹵化丁烯化合物之製造方法中，原料化合物，係於通式(1A)表示之鹵化丁烷化合物中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 表示氟原子，遵照以下之反應式：



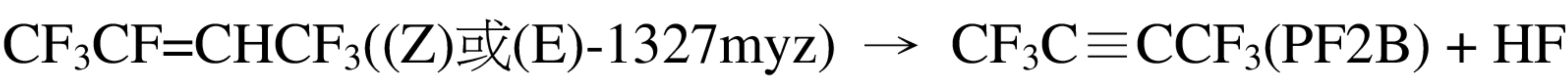
，藉由脫氟化氫反應得到鹵化丁烯化合物。

【0215】實施例8之鹵化烯化合物及氟化丁炔化合物之製造方法中，原料化合物，係於通式(1B)表示之鹵化烷化合物中， X^8 及 X^9 表示氯原子， A^1 及 A^2 表示三氟甲基，遵照以下之反應：



，藉由脫氯化氫反應得到鹵化烯化合物及氟化丁炔化合物。

【0216】實施例9~20之鹵化烯化合物及氟化丁炔化合物之製造方法中，原料化合物，係於通式(1B)表示之鹵化烷化合物中， X^8 及 X^9 表示氟原子， A^1 及 A^2 表示三氟甲基，遵照以下之反應：



，藉由脫氟化氫反應得到鹵化烯化合物及氟化丁炔化合物。

【0217】

實施例 1~3：液相反應

反應系係使用熱壓釜(200cc)。

【0218】藉由使用熱壓釜作為反應系，該反應系表示(1)於鹼之存在下為密閉反應系之態樣，或(2)將反應溫度設為10℃以上、反應壓力設為0kPa以上，於鹼之存在下所進行的加壓反應系之態樣。如此地進行加壓時，係伴隨密閉。

【0219】對熱壓釜添加作為反應溶液之KOH之50質量%水溶液或tert-丁氧化鉀(t-BuOK)之50質量%二丁基醚(Bu₂O)溶液7.0g，依需要添加作為觸媒之甲基三辛基銨氯化物(商標 Aliquat336)0.28g，進一步添加原料化合物(CF₃CFHCFHCF₃)8.0g，上蓋使成為密閉系後，送入氮來進行壓入。此時的壓力為20kPa。之後，於室溫(25℃)攪拌，進行反應。脫氟化氫反應開始後，適當進行取樣，於反應系內組成不再變化時則為反應結束。反應結束時之壓力為80kPa。

【0220】攪拌停止後，冷卻至0℃，使用氣相層析((股)島津製作所製、商品名「GC-2014」)藉由氣相層析/質譜分析法(GC/MS)進行質譜分析，使用NMR(JEOL公司製、商品名「400YH」)以NMR光譜進行構造解析。由質譜分析及構造解析之結果，確認到生成作為目標化合物之

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ 。結果示於表1。

【0221】

實施例4~6：氣相反應(活性碳)

於反應管之SUS配管(外徑：1/2吋)，添加作為觸媒之活性碳觸媒(大阪瓦斯化學(股)製；比表面積 $1200\text{m}^2/\text{g}$)10g。氮環境下，於 200°C 乾燥2小時後，以壓力為常壓， $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_3$ (原料化合物)與活性碳觸媒之接觸時間(W/F)成為 $15\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 、 $30\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 或 $47\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 的方式，於反應管流通 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_3$ (原料化合物)。

【0222】反應係以氣相連續流通式進行。

【0223】將反應管於 450°C 加熱，開始脫氟化氫反應。

【0224】脫氟化氫反應開始起1小時後，收集通過除害塔之餾出成分。

【0225】之後，使用氣相層析((股)島津製作所製、商品名「GC-2014」)，藉由氣相層析/質譜分析法(GC/MS)進行質譜分析，使用NMR(JEOL公司製、商品名「400YH」)以NMR光譜進行構造解析。由質譜分析及構造解析之結果，確認到生成作為目標化合物之 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ 。結果示於表1。

【0226】

實施例7：氣相反應(氧化鉻觸媒)

除了使用作為觸媒之氧化鉻觸媒(Cr_2O_3)，反應溫度設為 350°C ，且使 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_3$ (原料化合物)與氧化鉻觸媒

之接觸時間(W/F)成為47g·sec/cc以外，係與實施例4~6同樣地進行反應。由質譜分析及構造解析之結果，確認到生成作為目標化合物之CF₃CF=CHCF₃。結果示於表1。

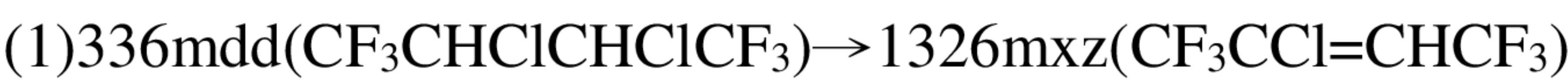
【 0227 】

[表1]

	實施例						
	1	2	3	4	5	6	7
反應	液相	液相	液相	氣相	氣相	氣相	氣相
溶劑	水	Bu ₂ O	水	—	—	—	—
鹼	KOH	t-BuOK	KOH	—	—	—	—
觸媒	Aliquat336	—	—	活性碳	活性碳	活性碳	Cr ₂ O ₃
溫度 (°C)	25	60	25	450	450	450	350
W/F (g·sec./cc)	—	—	—	47	30	15	47
反應時間 (小時)	0.5	2	5	1	1	1	1
轉化率 (莫耳%)	95.2	89.2	93.4	99.1	99.0	98.0	80.1
選擇率 (莫耳%)							
CF ₃ CF=CHCF ₃	99.48	96.85	99.17	97.6	97.0	98.4	94.1
E 體	98.58	96.03	97.17	86.3	86.9	89.1	87.2
Z 體	0.90	0.82	2.00	11.3	10.1	9.3	6.9
CF ₃ C≡CCF ₃	0.220	2.54	0.11	0.72	0.71	0.69	0.6
CF ₂ =CFCF=CF ₂	0.001	0.02	0.001	0.10	0.10	0.10	0.002
其他	0.30	0.81	0.73	1.52	2.09	0.71	5.30
合計	100	100	100	100	100	100	100

【 0228 】

實施例8(脫氯化氫)



作為反應管係使用SUS配管(外徑：1/2吋)，於反應管填充作為觸媒之活性碳觸媒(比表面積1200m²/g)10g。氮環境下，於200℃乾燥2小時後，以壓力為常壓，CF₃CHClCHClCF₃(原料化合物)與活性碳觸媒之接觸時間(W/F₀)成為5g·sec/cc或25g·sec/cc的方式，於反應器流通

$\text{CF}_3\text{CHClCHClCF}_3$ (原料化合物)。

【0229】以氣相連續流通式進行反應。

【0230】將反應器於 300°C 或 400°C 加熱，開始脫氯化氫。

【0231】

(2)氯化氫之去除

脫氯化氫開始起1小時後，收集通過除害塔之餾出成分。

【0232】之後，使用氣相層析((股)島津製作所製、商品名「GC-2014」)，藉由氣相層析/質譜分析法(GC/MS)進行質譜分析，使用NMR(JEOL公司製、商品名「400YH」)以NMR光譜進行構造解析。

【0233】由質譜分析及構造解析之結果，確認到生成作為目標化合物之鹵化烯化合物(1326mxz： $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCF}_3$)。

【0234】又，上述由鹵化烷化合物製造鹵化烯化合物之方法中，除了作為目標物之1326mxz($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCF}_3$)以外，生成了(Z)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HFO-1336mzz(Z))。

【0235】

[表2]

336mdd(CF₃CHClCHClCF₃)→1326mxz(CF₃CCl=CHCF₃)

	反應溫度 (°C)	接觸時間W/F ₀ (g · sec/cc)	由原料化合物 336mdd 之轉化率 (mol%)	選擇率 (mol%)						
				目標化合物 1326mxz	R23	PF2B	1327myz	Z1336mzz	1316mxx	其他
實施例 8-1	300	5	94.08	95.89	0.00	0.00	0.00	2.71	0.73	0.67
實施例 8-2	300	25	93.36	96.02	0.00	0.00	0.00	3.18	0.42	0.38
實施例 8-3	400	5	97.21	89.90	0.04	0.15	0.06	4.58	2.27	2.49
實施例 8-4	400	25	91.85	90.26	0.04	0.09	0.31	5.59	1.92	1.78

336mdd：CF₃CHClCHClCF₃

1326mxz：CF₃CCl=CHCF₃

R23：CHF₃

PF2B：CF₃C≡CCF₃

1327myz：CF₃CF=CHCF₃

Z1336mzz：CF₃CH=CHCF₃

1316mxx：CF₃CCl=CClCF₃

【 0236 】

(3)1326mxz($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCF}_3$) $\rightarrow$ PF2B($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)

作為反應管係使用SUS配管(外徑：1/2吋)，於反應管填充作為觸媒之活性碳觸媒(比表面積 $1200\text{m}^2/\text{g}$)10g。

【 0237 】該操作中，係藉由使上述方法所製造之含有鹵化烯化合物的反應氣體再度回到反應器(第1反應器)之方法，或流通於填充有活性碳觸媒之下一反應器(第2反應器)之方法，來進行反應。

【 0238 】此時之含有鹵化烯化合物之反應氣體的氯化氫濃度為50莫耳%。將自第1反應器出來的反應氣體，以精餾、鹼處理、Sekado處理、氧化鋁處理等，將氯化氫濃度調整為20莫耳%、3莫耳%，或0.1莫耳%。

【 0239 】氮環境下，於 200°C 乾燥2小時後，以壓力為常壓， $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCF}_3$ (原料化合物)與活性碳觸媒之接觸時間(W/F_0)成為 $0.5\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 、 $20\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 或 $43\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 的方式，於反應器流通 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCF}_3$ (原料化合物)。

【 0240 】以氣相連續流通式進行反應。

【 0241 】將反應器於 400°C 加熱，開始脫氯化氫。

【 0242 】脫氯化氫開始起1小時後，收集通過除害塔之餾出成分。

【 0243 】之後，使用氣相層析((股)島津製作所製、商品名「GC-2014」)，藉由氣相層析/質譜分析法(GC/MS)進行質譜分析，使用NMR(JEOL公司製、商品名「400YH」)以NMR光譜進行構造解析。

【 0244 】 由質譜分析及構造解析之結果，確認到生成作為目標化合物之氟化炔化合物(PF2B(CF₃C≡CCF₃))。

【 0245 】 又，上述由鹵化烯化合物製造氟化炔化合物之方法中，除了作為目標物之 PF2B 以外，生成了三氟甲烷(HFC-23、R23)。

【 0246 】

[表3]
1326mxz(CF₃CCl=CHCF₃)→PF2B(CF₃C≡CCF₃)

	反應溫度 (℃)	接觸時間 W/F ₀ (g · sec/cc)	由原料化合物 1326mxz 之轉化率 (mol%)	選擇率 (mol%)			
				目標化合物 PF2B	1327myz	R23	其他
鹽酸濃度 0.1mol%							
實施例 8-5	400	43	14.32	2.80	81.09	0.34	15.77
實施例 8-6	400	20	14.21	10.43	70.64	0.34	18.59
實施例 8-7	400	0.5	13.20	96.50	4.32	0.21	3.29
鹽酸濃度 3mol%							
實施例 8-8	400	43	14.32	2.10	83.09	0.34	14.81
實施例 8-9	400	20	14.21	9.43	79.54	0.34	11.03
實施例 8-10	400	0.5	13.20	85.50	9.44	0.21	5.06
鹽酸濃度 20mol%							
實施例 8-11	400	43	5.33	0.09	31.32	0.01	69.58
實施例 8-12	400	20	6.43	5.12	10.11	0.20	84.57
實施例 8-13	400	0.5	6.21	5.17	4.04	0.03	90.76
鹽酸濃度 50mol%							
實施例 8-14	400	43	1.25	0.09	0.32	0.01	99.58
實施例 8-15	400	20	0.89	0.12	0.11	0.20	99.57
實施例 8-16	400	0.5	0.88	0.17	0.04	0.03	99.76

1326mxz : CF₃CCl=CHCF₃
PF2B : CF₃C≡CCF₃
R23 : CHF₃
1327myz : CF₃CF=CHCF₃

【 0247 】

實施例 9(脫氟化氫)



(1) $338\text{m/z}(\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_3) \rightarrow 1327\text{m/z}(\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3)$

作為反應管係使用 SUS 配管 (外徑：1/2 吋)，於反應管填充作為觸媒之活性碳觸媒 (比表面積 $1200\text{m}^2/\text{g}$) 10g 。

【0248】氮環境下，於 200°C 乾燥 2 小時後，以壓力為常壓， $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_3$ (原料化合物) 與活性碳觸媒之接觸時間 (W/F_0) 成為 $5\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 或 $25\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 的方式，於反應器流通 $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_3$ (原料化合物)。

【0249】以氣相連續流通式進行反應。

【0250】將反應器於 100°C 、 200°C 、 300°C 或 400°C 加熱，開始脫氟化氫。

【0251】

(2) 氟化氫之去除

脫氟化氫開始起 1 小時後，收集通過除害塔之餾出成分。

【0252】之後，使用氣相層析 ((股) 島津製作所製、商品名「GC-2014」)，藉由氣相層析/質譜分析法 (GC/MS) 進行質譜分析，使用 NMR (JEOL 公司製、商品名「400YH」) 以 NMR 光譜進行構造解析。

【0253】由質譜分析及構造解析之結果，確認到生成作為目標化合物之鹵化烯化合物 (1327m/z ： $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)。

【0254】

(3) $1327\text{m/z}(\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3) \rightarrow \text{PF}_2\text{B}(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)$

作為反應管係使用 SUS 配管 (外徑：1/2 吋)，於反應管

填充作為觸媒之活性碳觸媒(比表面積 $1200\text{m}^2/\text{g}$) 10g 。

【0255】該操作中，係藉由使上述方法所製造的含有鹵化烯化合物之反應氣體再度回到反應器(第1反應器)之方法，或流通於填充有活性碳觸媒之下一反應器(第2反應器)之方法來進行反應。

【0256】此時之含有鹵化烯化合物之反應氣體的氯化氫濃度為50莫耳%。將自第1反應器出來的反應氣體，以精餾、鹼處理、Sekado處理、氧化鋁處理等，將氯化氫濃度調整為20莫耳%、3莫耳%，或0.1莫耳%。

【0257】氮環境下，於 200°C 乾燥2小時後，以壓力為常壓， $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCF}_3$ (原料化合物)與活性碳觸媒之接觸時間(W/F_0)成為 $0.5\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 、 $20\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 或 $43\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 的方式，於反應器流通 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ (原料化合物)。

【0258】以氣相連續流通式進行反應。

【0259】將反應器於 400°C 加熱，開始脫氟化氫。

【0260】脫氟化氫開始起1小時後，收集通過除害塔之餾出成分。

【0261】之後，使用氣相層析((股)島津製作所製、商品名「GC-2014」)，藉由氣相層析/質譜分析法(GC/MS)進行質譜分析，使用NMR(JEOL公司製、商品名「400YH」)以NMR光譜進行構造解析。

【0262】由質譜分析及構造解析之結果，確認到生成作為目標化合物之氟化炔化合物($\text{PF}_2\text{B}(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)$)。

【0263】又，由上述鹵化烯化合物製造氟化炔化合物

之方法中，除了作為目標物之 PF2B 以外，生成了三氟甲
烷 (HFC-23、R23)。

【 0264 】

[表4]
1327myz(CF₃CF=CHCF₃)→PF2B(CF₃C≡CCF₃)

	反應溫度 (℃)	接觸時間 W/F ₀ (g · sec/cc)	由原料化合物 1327myz 之轉化率 (mol%)	選擇率 (mol%)		
				目標化合物 PF2B	R23	其他
氫氟酸濃度 0.1mol%						
實施例 9-1	400	40	2.4	77.4	11.2	11.3
實施例 9-2	400	10	13.2	89.5	1.1	9.4
實施例 9-3	400	2.8	27.9	98.8	0.4	0.7
氫氟酸濃度 3mol%						
實施例 9-4	400	40	2.7	76.9	11.2	11.9
實施例 9-5	400	10	12.9	89.9	1.2	8.9
實施例 9-6	400	2.8	28.2	98.8	0.7	0.5
氫氟酸濃度 20mol%						
實施例 9-7	400	40	0.8	0.09	0.01	99.9
實施例 9-8	400	10	1.2	1.12	0.19	98.7
實施例 9-9	400	2.8	3.3	2.11	0.03	97.9

1327myz : CF₃CF=CHCF₃
PF2B : CF₃C≡CCF₃
R23 : CHF₃

【 0265 】

實施例 10~16(脫氟化氫)

338mee(CF₃CHFCHFCF₃)→1327myz(CF₃CF=CHCF₃)

作為反應管係使用 SUS 配管 (外徑：1/2 吋)，於反應管
填充作為觸媒之活性碳觸媒 (比表面積 1200m²/g) 10g。氮環
境下，於 200℃ 乾燥 2 小時後，以壓力為常壓，
CF₃CHFCHFCF₃ (原料化合物) 與活性碳觸媒之接觸時間
(W/F₀) 成為 2~47g・sec/cc 的方式，於反應器流通
CF₃CHFCHFCF₃ (原料化合物)。之後，實施例 10~13 中，對

於 $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_3$ (原料化合物) 1 莫耳，流通 4 莫耳的八氟環丁烷 ($\text{c-C}_4\text{F}_8$ ；C318)。

【0266】以氣相連續流通式進行反應。

【0267】將反應器於 400°C 加熱，開始脫氯化氫。

【0268】脫氯化氫開始起 1 小時後，收集通過除害塔之餾出成分。

【0269】之後，使用氣相層析 ((股)島津製作所製、商品名「GC-2014」)，藉由氣相層析/質譜分析法 (GC/MS) 進行質譜分析，使用 NMR (JEOL 公司製、商品名「400YH」) 以 NMR 光譜進行構造解析。

【0270】由質譜分析及構造解析之結果，確認到生成作為目標化合物之鹵化烯化合物 (1327myz ： $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)。

【0271】又，由上述鹵化烷化合物製造鹵化烯化合物之方法中，除了作為目標物之 1327myz ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 以外，生成了 1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯 (HFO-1336mzz)、1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 (PF2B) 等。

【0272】

[表5]

338mee(CF₃CHFCHFCF₃)→1327myz(CF₃CF=CHCF₃)

	反應溫度 (°C)	接觸時間 W/F ₀ (g・sec/cc)	莫耳比 C318/336mee	由原料化合物 之轉化率 (mol%)	選擇率		
					目標化合物 1327myz	PF2B	1336mzz 其他
實施例 10	400	15	4	93.31	82.60	1.38	10.88 5.14
實施例 11	400	6	4	97.54	94.44	5.02	0.00 0.53
實施例 12	400	3	4	93.85	93.01	5.66	0.00 1.33
實施例 13	400	2	4	91.45	90.95	6.05	0.00 3.00
實施例 14	400	47	無 C318	41.22	94.08	0.12	0.00 5.80
實施例 15	400	20	無 C318	22.21	94.99	0.14	0.00 4.87
實施例 16	400	10	無 C318	10.22	97.08	0.09	0.00 2.83

336mee：CF₃CHFCHFCF₃

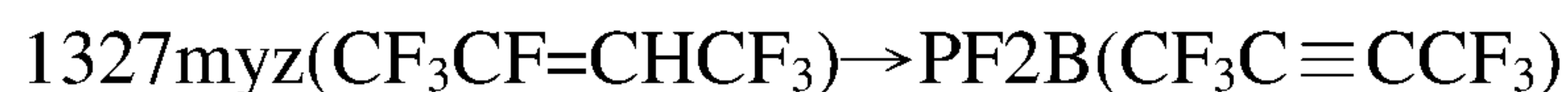
1327myz：CF₃CF=CHCF₃

PF2B：CF₃C≡CCF₃

1336mzz：CF₃CH=CHCF₃

【 0273 】

實施例 17~20(脫氯化氫)



作為反應管係使用 SUS 配管(外徑：1/2吋)，於反應管填充作為觸媒之活性碳觸媒(比表面積 $1200\text{m}^2/\text{g}$)10g。氮環境下，於 200°C 乾燥 2 小時後，以壓力為常壓， $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ (原料化合物)與活性碳觸媒之接觸時間(W/F_0)成為 $2\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 、 $2.8\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 或 $10\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 的方式，於反應器流通 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ (原料化合物)。之後，實施例 17~18 中，對於 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ (原料化合物)1 莫耳，流通 4 莫耳的八氟環丁烷($c\text{-C}_4\text{F}_8$ ；C318)。

【 0274 】以氣相連續流通式進行反應。

【 0275 】將反應器於 400°C 加熱，開始脫氯化氫。

【 0276 】脫氯化氫開始起 1 小時後，收集通過除害塔之餾出成分。

【 0277 】之後，使用氣相層析((股)島津製作所製、商品名「GC-2014」)，藉由氣相層析/質譜分析法(GC/MS)進行質譜分析，使用 NMR(JEOL 公司製、商品名「400YH」)以 NMR 光譜進行構造解析。

【 0278 】由質譜分析及構造解析之結果，確認到生成作為目標化合物之氟化炔化合物(PF2B： $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)。

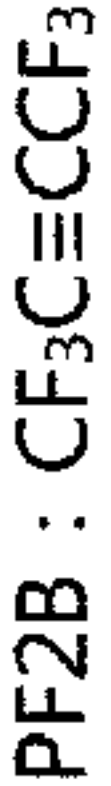
【 0279 】又，由上述鹵化烷化合物製造鹵化烯化合物之方法中，除了作為目標物之 PF2B($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)以外，生成了三氟甲烷(HFC-23、R23)。

【 0280】

[表6]

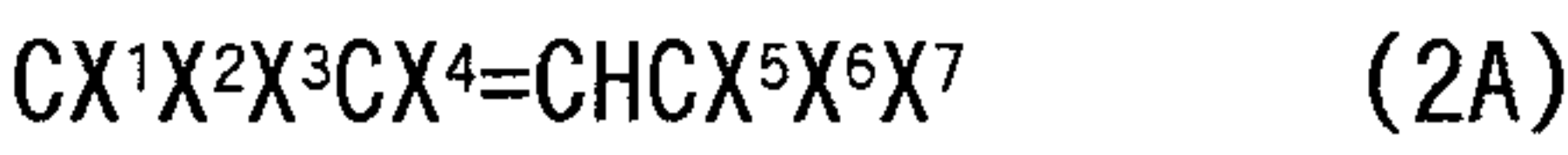


	反應溫度 (°C)	接觸時間 W/F ₀ (g・sec/cc)	莫耳比 C318/336mee	由原料化合物 1327myz 之轉化率 (mol%)	選擇率 (mol%)		
					目標化合物 PF2B	R23	其他
實施例 17	400	10	4	42.9	98.16	1.30	0.54
實施例 18	400	2	4	52.5	98.28	1.20	0.52
實施例 19	400	10	無 C318	13.19	89.53	1.12	9.36
實施例 20	400	2.8	無 C318	27.87	98.83	0.43	0.74



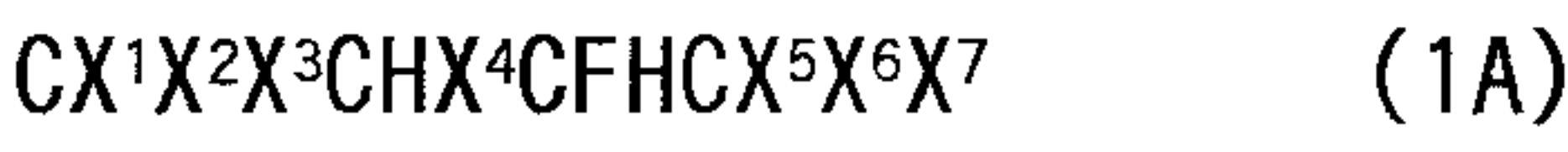
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種通式(2A)：



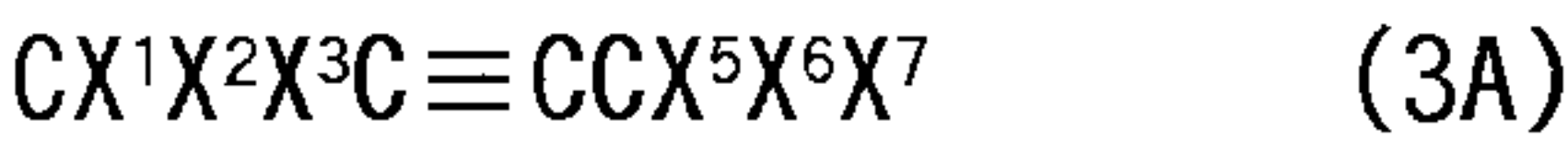
[式中，X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶及X⁷係相同或相異地表示鹵素原子]

表示之鹵化丁烯化合物之製造方法，其包含將通式(1A)：



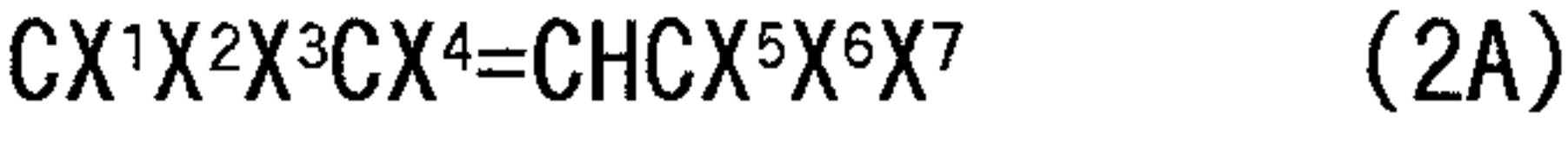
[式中，X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶及X⁷係與前述相同]表示之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應之步驟。

【請求項2】一種通式(3A)：



[式中，X¹、X²、X³、X⁵、X⁶及X⁷係相同或相異地表示鹵素原子]

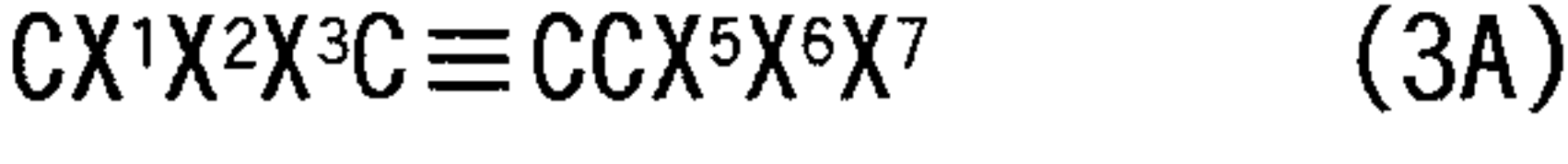
表示之鹵化丁炔化合物之製造方法，其包含將通式(2A)：



[式中，X¹、X²、X³、X⁵、X⁶及X⁷係與前述相同；X⁴表示鹵素原子]

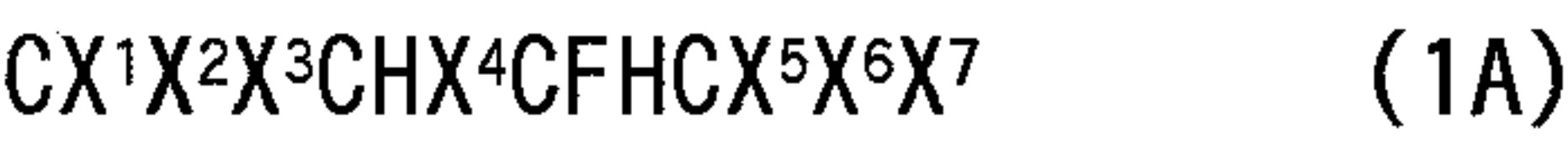
表示之鹵化丁烯化合物進行脫鹵化氫反應之步驟。

【請求項3】一種通式(3A)：



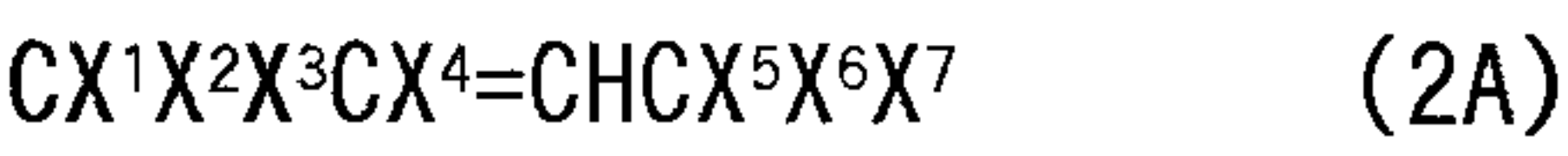
[式中，X¹、X²、X³、X⁵、X⁶及X⁷係相同或相異地表示鹵素原子]

表示之鹵化丁炔化合物之製造方法，其包含
(IA)將通式(1A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同； X^4
表示鹵素原子]

表示之鹵化丁烷化合物進行脫氟化氫反應，製造通式
(2A)：

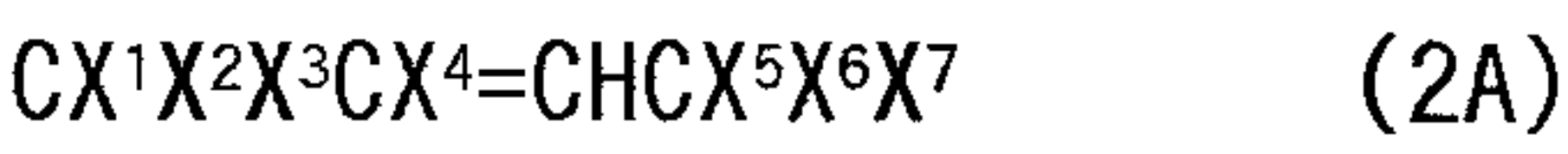


[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同]

表示之鹵化丁烯化合物之步驟、

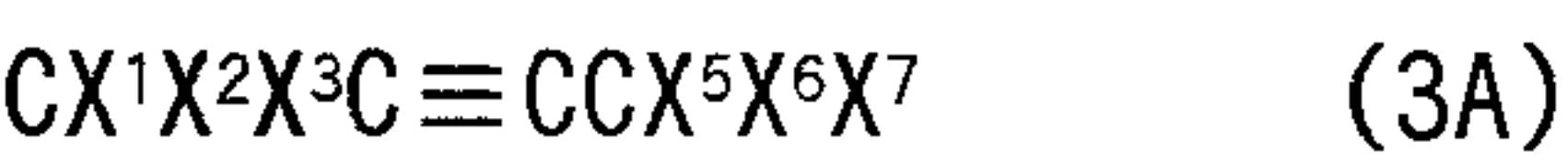
(IIA)於前述步驟(IA)之後，去除氟化氫之步驟，及

(IIIA)於前述步驟(IIA)之後，將所得到的通式(2A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同]

表示之鹵化丁烯化合物進行脫鹵化氫反應，製造通式
(3A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係與前述相同]

表示之鹵化丁炔化合物之步驟。

【請求項4】如請求項1~3中任一項之製造方法，其中
於觸媒及/或鹼的存在下進行前述脫氟化氫反應及/或前述
脫鹵化氫反應之步驟。

【請求項5】如請求項1~4中任一項之製造方法，其中
於液相進行前述脫氟化氫反應及/或前述脫鹵化氫反應之

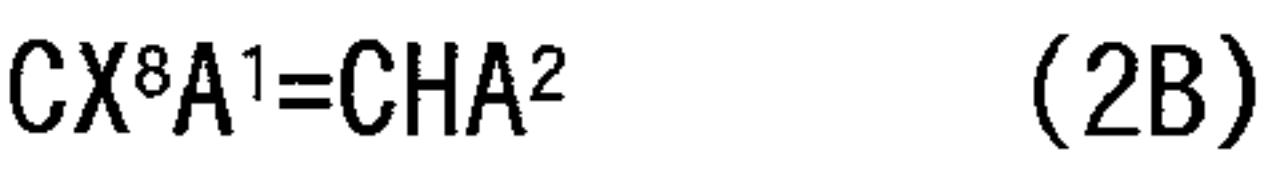
步驟。

【請求項6】如請求項5之製造方法，其中於密閉反應系進行前述脫氟化氫反應及/或前述脫鹵化氫反應之步驟。

【請求項7】如請求項1~4中任一項之製造方法，其中於氣相進行前述脫氟化氫反應及/或前述脫鹵化氫反應之步驟。

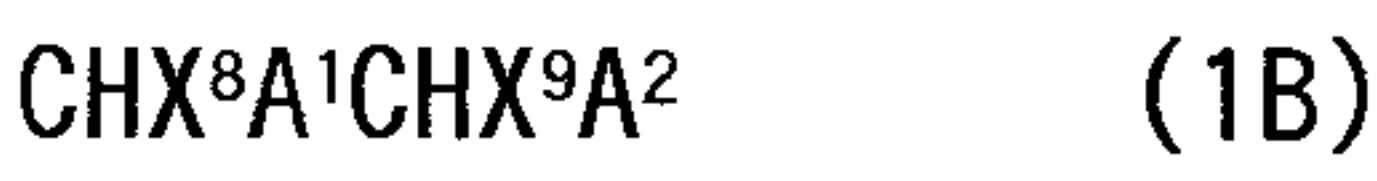
【請求項8】如請求項7之製造方法，其中於選自由活性碳觸媒、氧化鉻觸媒、沸石觸媒及二氧化矽氧化鋁觸媒所成之群的至少1種觸媒之存在下進行前述脫氟化氫反應及/或前述脫鹵化氫反應之步驟。

【請求項9】一種通式(2B)：



[式中，A¹及A²係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基；X⁸表示鹵素原子]

表示之鹵化烯化合物之製造方法，其包含將通式(1B)：



[式中，A¹及A²係與前述相同；X⁸及X⁹係相同或相異地表示鹵素原子]

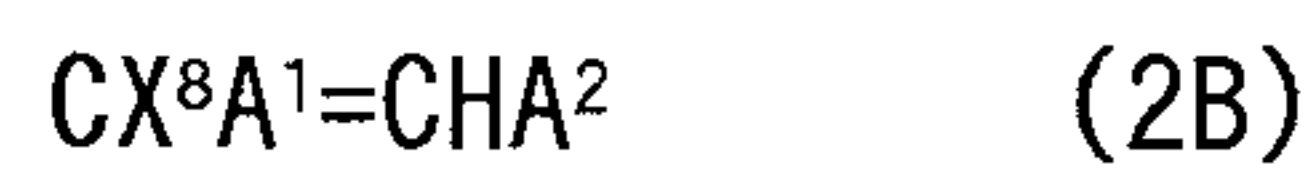
表示之鹵化烷化合物，於觸媒之存在下，於氣相進行脫鹵化氫反應之步驟。

【請求項10】一種通式(3B)：



[式中，A¹及A²係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基]

表示之氟化炔化合物之製造方法，其包含將通式(2B)：



[式中，A¹及A²係與前述相同；X⁸表示鹵素原子]

表示之鹵化烯化合物，於觸媒之存在下，進行脫鹵化氫反應之步驟。

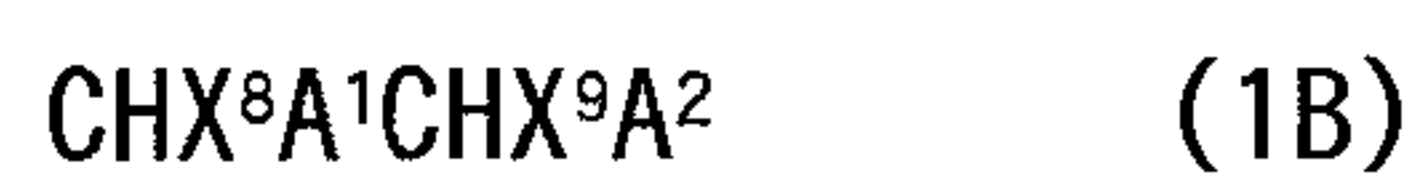
【請求項11】如請求項10之製造方法，其中於氣相進行前述脫鹵化氫反應之步驟。

【請求項12】一種通式(3B)：



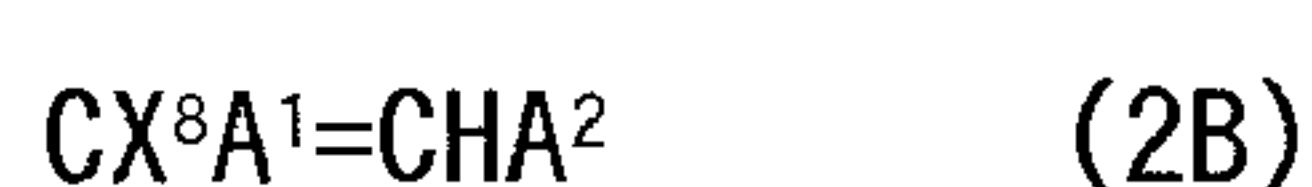
[式中，A¹及A²係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基]

表示之氟化炔化合物之製造方法，其包含(1B)將通式(1B)：



[式中，A¹及A²係與前述相同；X⁸及X⁹係相同或相異地表示鹵素原子]

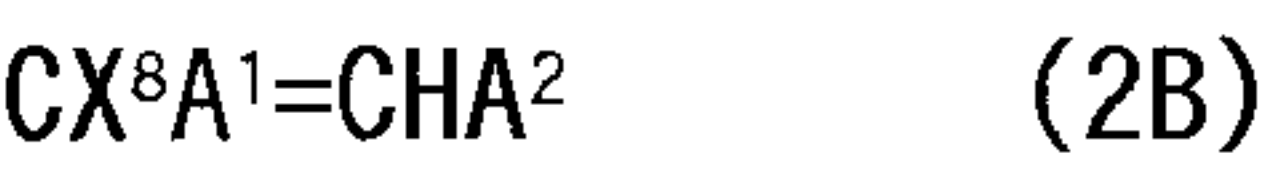
表示之鹵化烷化合物，於觸媒之存在下，於氣相進行脫鹵化氫反應，製造通式(2B)：



[式中，A¹、A²及X⁸係與前述相同]

表示之鹵化烯化合物之步驟、

(IIB)於前述步驟(IB)之後，去除鹵化氫之步驟，及
(IIIB)於前述步驟(IIB)之後，將所得到的通式(2B)：



[式中，A¹、A²及X⁸係與前述相同]

表示之鹵化烯化合物，於觸媒之存在下，於氣相進行
脫鹵化氫反應，製造通式(3B)：



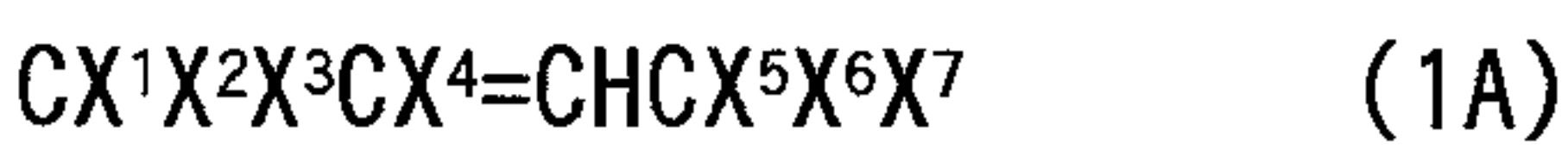
[式中，A¹及A²係與前述相同]

表示之氟化炔化合物之步驟。

【請求項13】如請求項1~12中任一項之製造方法，其
中以氣相連續流通式來進行前述脫氟化氫反應及/或前述
脫鹵化氫反應之步驟。

【請求項14】如請求項1~13中任一項之製造方法，其
中於與烴化合物中之碳原子鍵結的全部氫原子被鹵素原子
取代之環狀碳化鹵素化合物之存在下進行前述脫氟化氫反
應及/或前述脫鹵化氫反應之步驟。

【請求項15】一種含有通式(1A)：



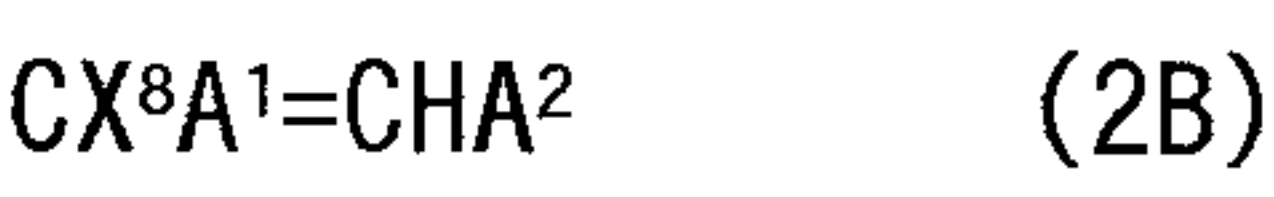
[式中，X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶及X⁷係相同或相異
地表示鹵素原子]

表示之鹵化丁烯化合物之組成物，其中
以組成物全部量為100莫耳%時，前述通式(1A)表示之
鹵化丁烯化合物之含量為80.00~99.99莫耳%。

【請求項16】如請求項15之組成物，其中以組成物全

部量為100莫耳%時，含有(E)-鹵化丁烯化合物85.00~99.98莫耳%，作為前述通式(1A)表示之鹵化丁烯化合物。

【請求項17】一種含有通式(2B)：



[式中，A¹及A²係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基；X⁸表示鹵素原子]

表示之鹵化烯化合物，與

至少1種之氫氟碳(HFC)化合物(前述通式(2B)表示之鹵化烯化合物除外)

之組成物。

【請求項18】如請求項17之組成物，其中以前述組成物全部量為100莫耳%時，前述通式(2B)表示之鹵化烯化合物之含量為80莫耳%以上，前述氫氟碳(HFC)化合物之含量為20莫耳%以下。

【請求項19】如請求項17或18之組成物，其中前述氫氟碳(HFC)化合物，為選自由六氟丁烯、六氟丁烷及八氟丁烷所成之群的至少1種。

【請求項20】一種含有通式(3B)：



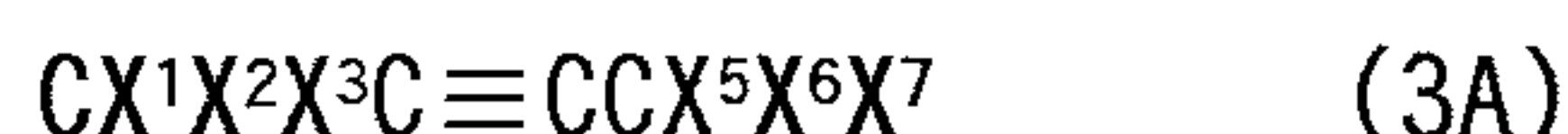
[式中，A¹及A²係相同或相異地，表示氟原子或全氟烷基]

表示之氟化炔化合物，與

至少1種之氫氟碳(HFC)化合物(前述通式(3B)表示之氟化炔化合物除外)

之組成物。

【請求項21】一種含有通式(3A)：



[式中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、 X^6 及 X^7 係相同或相異地表示鹵素原子]

表示之鹵化丁炔化合物，與

至少1種之氫氟碳(HFC)化合物(前述通式(3A)表示之鹵化丁炔化合物除外)

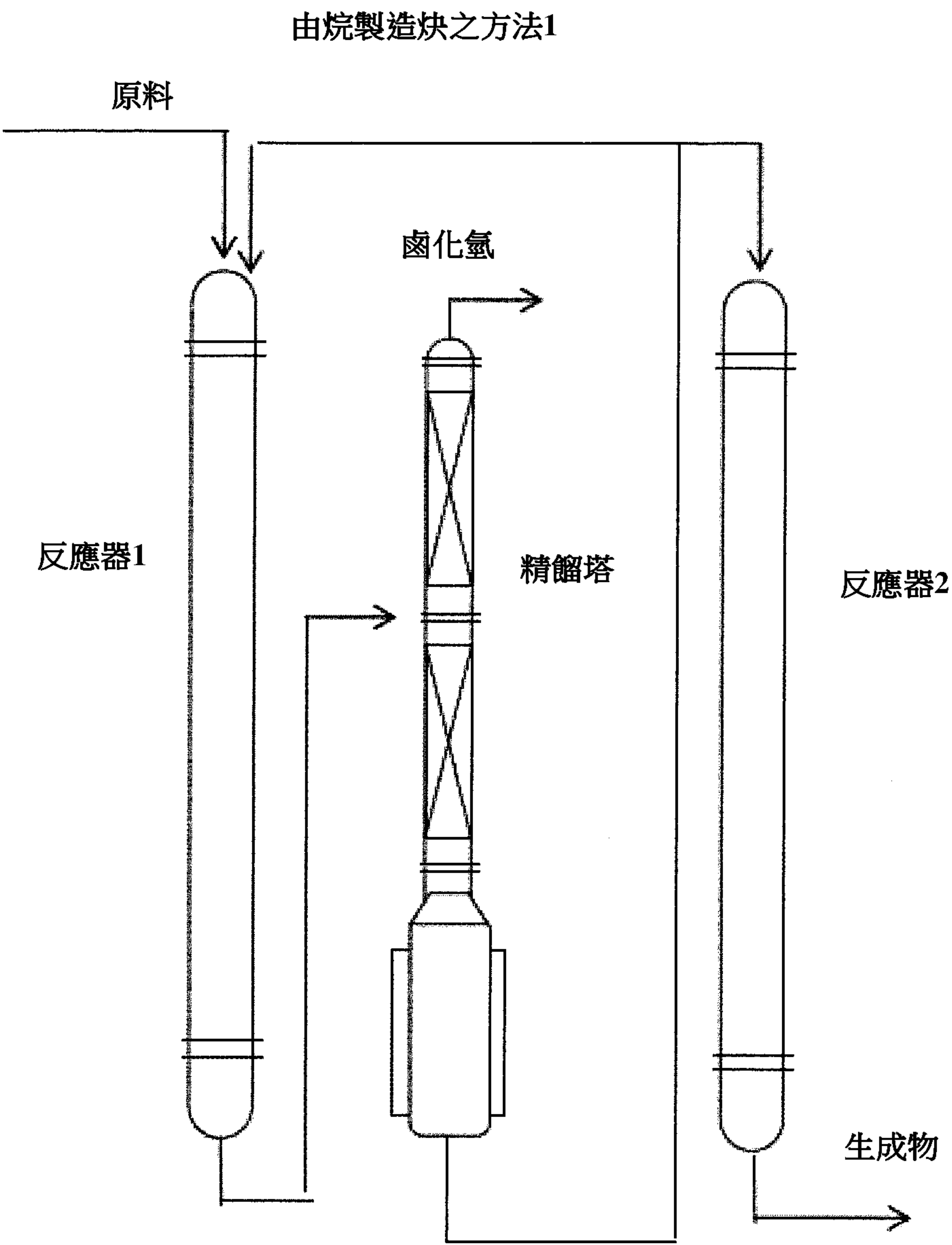
之組成物。

【請求項22】如請求項20或21之組成物，其中以前述組成物全部量為100莫耳%時，前述通式(3B)表示之氟化炔化合物或前述通式(3A)表示之鹵化丁炔化合物之含量為80莫耳%以上，前述氫氟碳(HFC)化合物之含量為20莫耳%以下。

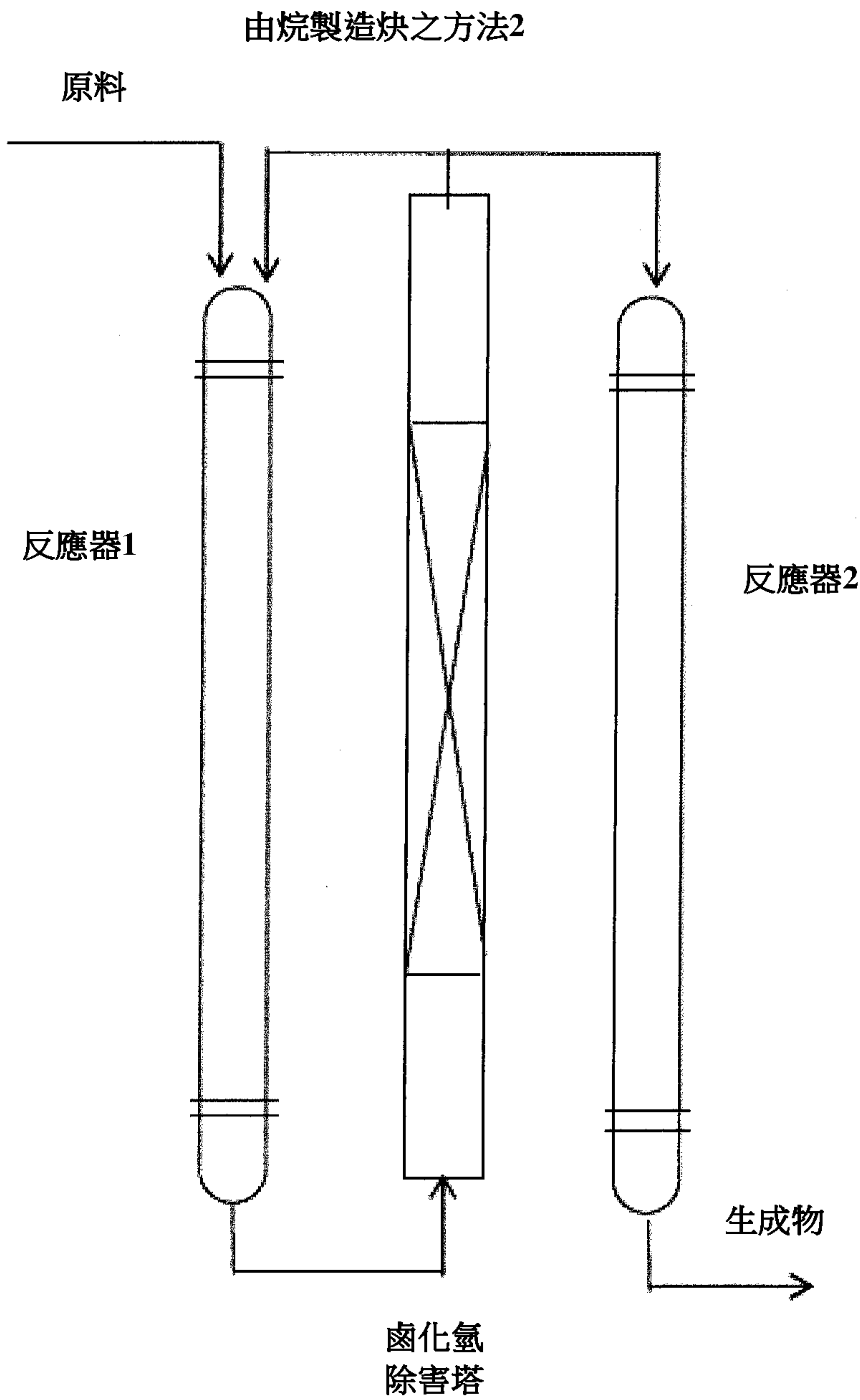
【請求項23】如請求項20~22中任一項之組成物，其中前述氫氟碳(HFC)化合物，為選自由三氟甲烷、二氟甲烷、四氟甲烷及單氟甲烷所成之群的至少1種。

【請求項24】如請求項15~23中任一項之組成物，其係作為清洗氣體、蝕刻氣體、冷媒、熱傳遞媒質或有機合成用建構組元來使用。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】