



(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 201238658 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：101105217

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 17 日

(51)Int. Cl. : **B01J27/08 (2006.01)**

**C07C17/25 (2006.01)**

**C07C21/18 (2006.01)**

(30)優先權：2011/02/21 美國

61/444,876

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)  
美國

(72)發明人：納帕 馬力歐 喬瑟夫 NAPPA, MARIO JOSEPH (US) ; 孫學胡 SUN, XUEHUI (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 17 頁

(54)名稱

氫氟氯碳化合物之選擇性催化去氯化氫反應

SELECTIVE CATALYTIC DEHYDROCHLORINATION OF HYDROCHLOROFLUOROCARBONS

(57)摘要

所揭示的是一種去氯化氫方法。該方法涉及使  $R_f\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  與一觸媒在一反應區接觸以產生一包含  $R_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  之產物混合物，其中該觸媒包含受載在碳上之 MY，且其中  $R_f$  為一全氟烷基， $M=\text{K}$ 、 $\text{Na}$  或  $\text{Cs}$  及  $Y=\text{F}$ 、 $\text{Cl}$  或  $\text{Br}$ 。



(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 201238658 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：101105217

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 17 日

(51)Int. Cl. : **B01J27/08 (2006.01)**

**C07C17/25 (2006.01)**

**C07C21/18 (2006.01)**

(30)優先權：2011/02/21 美國

61/444,876

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)  
美國

(72)發明人：納帕 馬力歐 喬瑟夫 NAPPA, MARIO JOSEPH (US) ; 孫學胡 SUN, XUEHUI (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 17 頁

(54)名稱

氫氟氯碳化合物之選擇性催化去氯化氫反應

SELECTIVE CATALYTIC DEHYDROCHLORINATION OF HYDROCHLOROFLUOROCARBONS

(57)摘要

所揭示的是一種去氯化氫方法。該方法涉及使  $R_f\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  與一觸媒在一反應區接觸以產生一包含  $R_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  之產物混合物，其中該觸媒包含受載在碳上之 MY，且其中  $R_f$  為一全氟烷基， $M=\text{K}$ 、 $\text{Na}$  或  $\text{Cs}$  及  $Y=\text{F}$ 、 $\text{Cl}$  或  $\text{Br}$ 。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本揭露一般係關於氫氟氯碳化合物(HCFCs)之選擇性催化去氯化氫以製造氫氟氯烯烴(HCFOs)。更具體而言，該觸媒為受載在碳上之鹼金屬化合物。

### 【先前技術】

氫氟氯烯烴(HCFOs)具有低臭氧破壞能力及低全球暖化可能性，被視為能取代飽和 CFCs (氟氯碳化合物) 與 HCFCs (氫氟氯碳化合物)的候選物。HCFOs 可在廣範圍的應用中被採用，包括其用作冷媒、溶劑、泡沫膨脹劑、清潔劑、推噴劑、電介質、滅火劑及動力循環工作流體。舉例而言，HCFO-1233xf ( $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ )可用作一泡沫膨脹劑、滅火劑、冷媒等。HCFO-1233xf 亦為在產生 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf，一具有零臭氧破壞能力及低全球暖化可能性的冷媒)的中間體。

### 【發明內容】

本揭露提供一種去氯化氫方法。該方法包含使  $\text{R}_f\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  與一觸媒在一反應區接觸以產生一包含  $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  之產物混合物，其中該觸媒包含受載在碳上之 MY，且其中  $\text{R}_f$  為一全氟烷基， $\text{M} = \text{K}$ 、 $\text{Na}$  或  $\text{Cs}$  及  $\text{Y} = \text{F}$ 、 $\text{Cl}$  或  $\text{Br}$ 。

### 【實施方式】

前述一般性描述及以下詳細描述僅為例示性及說明性的，且不限制如隨附申請專利範圍所定義之本發明。根據下述之詳細說明與申請專利範圍，易使該等實施例中之一個或多個實施例的其他特徵及益處更加彰顯。

如本文所用之術語「包含」、「包括」、「具有」或其任何其他變型意欲涵蓋非排他性的包括物。例如，含有清單列出的複數元件的一製程、方法、製品或裝置不一定僅限於清單上所列出的這些元件而已，而是可以包括未明確列出但卻是該製程、方法、製品或設裝置固有的其他元件。此外，除非另有明確相反陳述，否則「或」係指包含性的「或」，而不是指排他性的「或」。例如，以下任何一種情況均滿足條件 A 或 B：A 是真實的（或存在的）且 B 是虛假的（或不存在的），A 是虛假的（或不存在的）且 B 是真實的（或存在的），以及 A 和 B 都是真實的（或存在的）。

又，使用「一」或「一個」來描述本文所述的元件和組件。這樣做僅僅是為了方便，並且對本發明範疇提供一般性的意義。除非很明顯地另指他意，這種描述應被理解為包括一個或至少一個，並且該單數也同時包括複數。

除非另行定義，否則本文所使用的所有技術和科學術語之含義，具有與本發明所屬領域中具有通常知識者通常理解的含義相同。儘管類似或同等於本文所述內容之方法或材料可用於本發明之實施例的實施或測試，但合適的方法與材料仍如下所述。除非引用特定段落，否

則本文所述之所有公開案、專利申請案、專利以及其他參考文獻均以引用方式全文併入本文中。在發生衝突的情況下，以包括定義在內之本說明書為準。此外，該等材料、方法及實例僅係說明性質，而不意欲為限制拘束。

若數量、濃度或其他數值或參數係作為一範圍、較佳範圍或一系列較大之較佳值及/或較小之較佳值，則應將此視為特定揭露所有由任何較大範圍限值或較佳值與任何較小範圍限值或較佳值之配對所形成的所有範圍，不論是否有另外揭露這些範圍。凡在本文中給出某一數值範圍之處，該範圍都旨在包括其端點，以及位於該範圍內的所有整數和分數，除非另加說明。

如本文所用之術語「去氯化氫」意指將在一分子中的相鄰碳之氫和氯移除的一種方法。

本文使用之術語「氫氯氟烯烴」意指含氫、碳、氟、氯及至少一個碳-碳雙鍵之分子。在本揭露中之例示性氫氯氟烯烴包括 HCFO-1233xf。

如本文單獨使用或以複合字使用的術語「烷基」，例如「全氟烷基」，包括環狀或非環狀及直-鏈或支鏈烷基，如甲基、乙基、正-丙基、異-丙基或其不同異構物。

如本文所用之術語「全氟烷基」意指一烷基，其中碳原子上所有氫已被氟取代。全氟烷基的實例包括 $-\text{CF}_3$ 及 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

如本文所用之術語「對  $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  之產物選擇性」意指相較於所有得到的產物的總莫耳量，在該方法得到之  $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  的莫耳百分比。

如本文所用之術語「對  $R_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  之去氯化氫選擇性」意指根據在  $R_f\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  的去氯化氫反應中得到的  $R_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  與  $R_f\text{CH}=\text{CHCl}$  的總莫耳量， $R_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  的莫耳百分比。

如本文所用之術語「一高溫」意指一高於室溫之溫度。

所揭露的係去氯化氫方法，其包含使  $R_f\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  與一觸媒在一反應區接觸以產生一包含  $R_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  之產物混合物，其中該觸媒包含受載在碳上之 MY，且其中  $R_f$  為一全氟烷基， $M = \text{K}$ 、 $\text{Na}$  或  $\text{Cs}$  及  $Y = \text{F}$ 、 $\text{Cl}$  或  $\text{Br}$ 。

在本發明某些實施例中， $R_f$  為  $-\text{CF}_3$  或  $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。在本發明某些實施例中， $R_f\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  為  $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  (HCFC-243db) 且  $R_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  為  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HCFO-1233xf)。

本揭露的某些氫氯氟烯烴，例如  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$  (HCFO-1233zd)，以不同構型異構物或立體異構物存在。當未指定特定的異構物時，本發明所揭露者是意指包括所有單一構形異構物、單一立體異構物或其任何組合。例如，HCFO-1233zd 意指代表 *E*-異構物、*Z*-異構物或其任何組合或兩種異構物之任何比例混合物。

用於在本揭露之去氯化氫方法的起始材料，即  $R_f\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ ，可藉由該技藝中已知方法合成。舉例而言，HCFC-243db 可藉由將  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  氯化或是藉由  $\text{CF}_2=\text{CHCl}$  與  $\text{CFClH}_2$  的加成反應而製備。

該去氯化氫方法可在液相或汽相下使用熟知的化工措施進行，化工措施包括連續、半連續或批次操作。在反應區的溫度通常從約 140°C 至約 400°C。在本發明某些實施例中，在反應區的溫度從約 150°C 至約 250°C。在本發明某些實施例中，在反應區的溫度從約 175°C 至約 225°C。該去氯化氫方法可在高大氣壓力 (superatmospheric pressure)、大氣壓力或低大氣壓力下執行。該起始材料  $R_fCHClCH_2Cl$  與該觸媒的接觸時間可大幅變化。接觸時間通常係從約 10 秒至約 150 秒。在本發明某些實施例中，接觸時間係從約 40 秒至約 100 秒。

本發明的接觸步驟可藉由該技藝中已知方法進行。在本發明某些實施例中，將起始材料  $R_fCHClCH_2Cl$  選擇性地與一惰性氣體饋入至含有觸媒的反應器。在本發明某些實施例中，使起始材料  $R_fCHClCH_2Cl$  選擇性地與一惰性氣體通過在反應器內的觸媒床。在本發明某些實施例中，起始材料  $R_fCHClCH_2Cl$  選擇性地連同一惰性氣體可在反應器內以攪拌或攪動的方式與觸媒混合。

該去氯化氫方法可在一惰性氣體如 He、Ar 或  $N_2$  的存在下執行。在本發明某些實施例中，將該惰性氣體與該起始材料共饋入至反應器內。

根據本發明，提供適合用於去氯化氫之觸媒。該觸媒包含支持在碳之以式 MY 表示之鹼金屬鹵鹽，其中 M = K、Na 或 Cs 及 Y = F、Cl 或 Br。在本發明某些實施例中，MY 為 KF。在本發明某些實施例中，MY 為 KCl。

該鹼金屬鹵鹽可使用該技藝中熟知的沉積技術沉積在碳支持體。舉例而言，鹼金屬鹵鹽可溶解在去離子水中，然後與新鮮乾燥的酸洗活性碳混合。將該混合物溫和地攪拌直到鹼金屬鹵鹽的溶液完全被活性碳吸收。最後，將經負載的活性碳在一高溫乾燥及儲存在一密封容器內以用作觸媒。在本發明某些實施例中，該觸媒含有以鹼金屬鹵鹽與碳的總量計從約 5 wt% (重量百分比)至約 40 wt%的鹼金屬鹵鹽。在本發明某些實施例中，該觸媒含有以鹼金屬鹵鹽與碳的總量計從約 10 wt%至約 30 wt%的鹼金屬鹵鹽。

於本發明實施例中用的碳可來自下列來源的任一者：木材、泥煤、煤、椰子殼、骨頭、褐煤、以石油為主的殘留物及糖。商業上可得的可被使用的碳包括該等以下列商標販售者：Barneby & Sutcliffe™, Darco™, Nucharm, Columbia JXN™, Columbia LCK™, Calgon™ PCB, Calgon™ BPL, Westvaco™, Norit™, Takeda™及 Barnaby Cheny NB™。

該碳亦包括三度空間基質孔洞碳質材料。實例係該等描述於美國專利第 4,978,649 號中者。在本發明一實施例中，碳包括三度空間基質碳質材料，其可藉由以下步驟而得到：將氣態或汽態含碳化合物(例如煙類)引入至大量的碳質材料(例如碳黑)顆粒；將該含碳化合物分解以沉積碳在顆粒表面；及將所得材料以包含蒸汽的活化劑氣體處理以提供孔洞碳質材料。一碳-碳複合材料係因此而形成。

碳包括未洗碳及酸洗碳。在本發明某些實施例中，適合的觸媒可藉由以酸處理用作觸媒載體的碳而製備，酸例如  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  及其組合。酸處理通常足夠提供含有少於 1000 ppm 灰分的碳。某些適合的碳的酸處理係描述於美國專利第 5,136,113 號中。在本發明某些實施例中，一活性碳係在一高溫下乾燥然後在 1 至 12 重量百分比的  $\text{HNO}_3$  中偶爾攪拌下浸漬 8 至 24 小時。該浸漬方法可在從室溫至  $80^\circ\text{C}$  之溫度範圍執行。然後將該活性碳過濾及以去離子水洗滌至洗滌液的 pH 大於 4.0 或至洗滌液的 pH 不變。最後，將該活性碳在一高溫乾燥。

在本發明某些實施例中，碳為一活性碳。在本發明某些實施例中，碳為一酸洗活性碳。該碳可呈粉末、顆粒或丸狀等型式。

來自反應區的流出物通常包括殘餘的起始材料  $\text{R}_f\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 、所欲的氫氯氟烯烴產物  $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$ 、去氯化氫副產物  $\text{R}_f\text{CH}=\text{CHCl}$  及一些其他副產物。所欲產物  $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  可藉習用方法自產物混合物回收。在本發明某些實施例中，產物  $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  可藉由蒸餾純化或回收。

透過實驗發現本揭露之催化去氯化氫方法產生具有高選擇性之所欲的產物。在本發明某些實施例中，對  $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  之產物選擇性為至少 90 莫耳%。在本發明某些實施例中，對  $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  之產物選擇性為至少 96 莫耳%。

透過實驗發現本揭露之去氯化氫反應具有高選擇性。 $R_fCHClCH_2Cl$  的去氯化氫反應可同時產生  $R_fCCl=CH_2$  與  $R_fCH=CHCl$  二異構物。發現本揭露的去氯化氫方法相較於  $R_fCH=CHCl$  實質產生更多  $R_fCCl=CH_2$ 。在本發明某些實施例中，對  $R_fCCl=CH_2$  之去氯化氫選擇性為至少 95 莫耳%。在本發明某些實施例中，對  $R_fCCl=CH_2$  之去氯化氫選擇性為至少 98 莫耳%。

於本發明實施例製程中所使用的反應器、蒸餾管柱及其結合的供料管、流出物管及相關單元可以抗腐蝕的材料構成。典型的構成材料包括 Teflon™及玻璃。典型的構成材料亦包括不銹鋼（特別為沃斯田（austenitic）型）、熟知之高鎳合金，如：Monel™鎳-銅合金、Hastelloy™鎳基底合金及 Inconel™鎳-鉻合金及銅包鋼。

上述所描述各種態樣與實施例僅為例示性且非限制性。在閱讀本說明書後，熟習此項技術者瞭解在不偏離本發明之範疇下，亦可能有其他態樣與實施例。

### 實例

此處所描述的概念將以下列實例進一步說明之，該等實例不限制申請專利範圍中所描述本發明之範疇。

#### 實例 1

實例 1 例示說明使 HCFC-243db 與受載在酸洗 Takeda™碳之 KCl 接觸產生 HCFO-1233xf。

### 經 HNO<sub>3</sub> 洗滌之 Takeda™ 碳之製備

將 Takeda™ 活性碳(具有在從約 1000 m<sup>2</sup>/g 至約 1200 m<sup>2</sup>/g 之範圍的表面積)在室溫浸漬在 1 wt% 的 HNO<sub>3</sub> 水溶液中 12 小時，之後將其以去離子水完全洗滌及在 120°C 乾燥 12 小時。然後將經 HNO<sub>3</sub> 洗滌之 Takeda™ 碳以 KCl 載入並使用於下。

### 去氯化氫反應

將 10 cc (立方公分) 的 25 wt % KCl/酸洗 Takeda™ 碳觸媒顆粒載入至 0.43 吋 I. D. Monel™ 反應器管道中形成觸媒床。使氣態 HCFC-243db 以 1.1 g/hr 的速率連同 4.3 ml/min N<sub>2</sub> 通過觸媒床。以 GC 及 GC-MS 分析得自反應器管道的流出物。起始材料 HCFC-243db 的轉化率及對 HCFO-1233xf 與 HCFO-1233zd 的產物選擇性、及對 HCFO-1233xf 的去氯化氫選擇性係列於下表 1，其同時顯示良好的產物選擇性及對 HCFO-1233xf 的良好去氯化氫選擇性。

表 1

溫度 °C	轉化 莫耳百分比 HCFC-243db	產物選擇性 莫耳百分比 HCFO-1233xf	產物選擇性 莫耳百分比 HCFO-1233zd	去氯化氫選擇性 莫耳百分比 HCFO-1233xf
145	9.17	92.34	0.49	99.47
176	45.47	98.64	0.74	99.26
176	53.66	98.83	0.81	99.19
202	89.83	98.61	1.18	98.82
197	94.57	98.59	1.28	98.72
226	98.19	97.59	2.10	97.89

230	98.13	97.55	1.93	98.06
254	99.06	96.32	3.04	96.94
247	98.99	96.66	2.76	97.22
217	98.48	97.55	2.01	97.98
224	98.13	98.05	1.74	98.26
222	98.20	98.07	1.77	98.23

### 實例 2 (對照組)

實例 2 例示說明沒有觸媒時，HCFC-243db 的轉化率及對 HCFO-1233xf 的選擇性低。

將 10 cc 的 Hastelloy™ 276 刨花載入一 0.43 吋 I. D. Monel™ 反應器管道中形成觸媒床。使氣態 HCFC-243db 以 1.1 g/hr 的速率連同 4.3 ml/min N<sub>2</sub> 通過觸媒床。以 GC 及 GC-MS 分析得自反應器管道的流出物。結果係列於下表 2。

表 2

溫度 °C	轉化 莫耳百分比 HCFC-243db	產物選擇性 莫耳百分比 HCFO-1233xf	產物選擇性 莫耳百分比 HCFO-1233zd	去氯化氫選擇性 莫耳百分比 HCFO-1233xf
401	5.92	12.10	26.60	31.27
403	4.16	19.79	48.45	29.00
429	13.06	24.66	64.97	27.51
423	12.82	25.23	66.79	27.42
450	40.75	25.62	70.35	26.70
449	42.37	25.62	71.01	26.51
476	73.35	24.53	68.81	26.28
471	74.01	25.18	70.71	26.26
500	84.00	22.17	60.92	26.68
499	73.92	23.26	65.47	26.21

應留意的是，並非上文一般性描述或實例中所述之動作都是必要的，特定動作之一部分可能並非必要的，

並且除了所描述之動作外，可進一步執行一或多個其他動作。此外，所列動作之次序不必然是執行該等步驟之次序。

在上述說明中，已描述關於特定實施例之概念。然而，該項技藝之一般技術人士中之一理解在不脫離下面申請專利範圍所述之本發明的範疇下可進行各種修訂和變更。因此，應將本說明書視為說明性而非限制性，且意欲將所有這類修改涵括於本發明之範疇中。

前文已針對特定實施例之效益、其他優點及問題解決方案加以闡述。然而，不可將效益、優點、問題解決方案以及任何可使這些效益、優點或問題解決方案更為突顯的特徵解讀為是任何或所有專利申請範圍之關鍵、必需或必要特徵。

應當理解為了清楚說明起見，本文所述之各實施例內容中的某些特徵，亦可以組合之方式於單獨實施例中別加以提供。相反地，簡潔起見，本文所述許多特徵於同一實施例中，其亦可分別提供或提供於任何次組合中。

**【圖式簡單說明】**

無

**【主要元件符號說明】**

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101105217

B01J 27/08

C2006.01)

※申請日：101.2.17

※IPC 分類：C07C 17/25

C2006.01)

2/18

C2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

氫氟氯碳化合物之選擇性催化去氯化氫反應

SELECTIVE CATALYTIC DEHYDROCHLORINATION  
OF HYDROCHLOROFLUOROCARBONS

## 二、中文發明摘要：

所揭示的是一種去氯化氫方法。該方法涉及使  $R_fCHClCH_2Cl$  與一觸媒在一反應區接觸以產生一包含  $R_fCCl=CH_2$  之產物混合物，其中該觸媒包含受載在碳上之 MY，且其中  $R_f$  為一全氟烷基， $M = K、Na$  或  $Cs$  及  $Y = F、Cl$  或  $Br$ 。

## 三、英文發明摘要：

A dehydrochlorination process is disclosed. The process involves contacting  $R_fCHClCH_2Cl$  with a catalyst in a reaction zone to produce a product mixture comprising  $R_fCCl=CH_2$ , wherein said catalyst comprises MY supported on carbon, and wherein  $R_f$  is a perfluorinated alkyl group,  $M = K, Na$  or  $Cs$ , and  $Y = F, Cl$  or  $Br$ .

## 七、申請專利範圍：

1. 一種去氯化氫方法，其包含使  $R_f\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  與一觸媒在一反應區接觸以產生一包含  $R_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  之產物混合物，其中該觸媒包含受載在碳上之 MY，且其中  $R_f$  為一全氟烷基， $M = \text{K}$ 、 $\text{Na}$  或  $\text{Cs}$  及  $Y = \text{F}$ 、 $\text{Cl}$  或  $\text{Br}$ 。
2. 如請求項 1 所述之去氯化氫方法，其中該碳為一活性碳。
3. 如請求項 2 所述之去氯化氫方法，其中該碳為一酸洗活性碳。
4. 如請求項 1 所述之去氯化氫方法，其中  $M$  為  $\text{K}$  且  $Y$  為  $\text{F}$  或  $\text{Cl}$ 。
5. 如請求項 1 所述之去氯化氫方法，其中在該反應區之溫度係從約  $140^\circ\text{C}$  至約  $400^\circ\text{C}$ 。
6. 如請求項 5 所述之去氯化氫方法，其中在該反應區之溫度係從約  $150^\circ\text{C}$  至約  $250^\circ\text{C}$ 。
7. 如請求項 6 所述之去氯化氫方法，其中在該反應區之溫度係從約  $175^\circ\text{C}$  至約  $225^\circ\text{C}$ 。
8. 如請求項 1 所述之去氯化氫方法，其中對  $R_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  的產物選擇性為至少 90 莫耳%。

9. 如請求項 1 所述之去氯化氫方法，其中對  $R_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  的產物選擇性為至少 96 莫耳%。
10. 如請求項 1 所述之去氯化氫方法，其中對  $R_f\text{CCl}=\text{CH}_2$  的去氯化氫選擇性為至少 95 莫耳%。
11. 如請求項 1 所述之去氯化氫方法，其中  $R_f$  為  $\text{CF}_3$ 。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無