



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117924019 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 26

(21) 申请号 202410069548.5

(22) 申请日 2019.10.08

(30) 优先权数据

2018-191002 2018.10.09 JP

2018-199158 2018.10.23 JP

2018-215731 2018.11.16 JP

(62) 分案原申请数据

201980066766.0 2019.10.08

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 江藤友亮 中村新吾

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

专利代理师 龙淳 邸万杰

(51) Int.Cl.

C07C 17/358 (2006.01)

C07C 21/22 (2006.01)

C07C 23/06 (2006.01)

B01J 27/132 (2006.01)

B01J 27/135 (2006.01)

C07C 17/35 (2006.01)

权利要求书2页 说明书37页 附图2页

(54) 发明名称

全氟炔烃化合物的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种制造方法,在该制造方法中,包含(a)包含规定元素的催化剂、(b)包含至少2种规定元素的催化剂、(c)细孔容积在规定范围的被氟化后的规定的金属氧化物、(d)被规定化合物氟化后的金属氧化物、(e)将细孔容积处于规定范围内的规定金属氧化物氟化后的催化剂中的任一种催化剂,或者使用包含规定元素的催化剂并将催化剂与上述全氟二烯烃化合物的接触时间设定为30秒以下,或者在从反应开始到反应结束的至少一部分使反应体系中的水分量为规定范围,这种方法是反应的转化率高、能够以高选择率得到全氟炔烃化合物、并且不易生成作为副产物的氟代烯烃化合物的制造方法,而且还可以成为能够降低催化剂劣化的制造方法。

1. 一种全氟炔烃化合物的制造方法,其特征在于:

包括在催化剂的存在下使全氟二烯烃化合物反应而得到全氟炔烃化合物的工序,
该制造方法满足以下(A)、(B)、(E)和(G)的任一条件:

(A) 所述催化剂含有选自包含过渡金属元素的催化剂和包含属于元素周期表第3族~第14族的至少2种元素的催化剂中的至少1种催化剂;

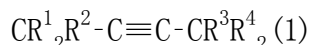
(B) 所述催化剂含有包含属于元素周期表第3族~第14族的至少1种元素的催化剂,
所述催化剂与所述通式(2)所示的全氟二烯烃化合物的接触时间为30秒以下;

(E) 所述催化剂含有通过使选自氢氟碳、氢氯氟碳和氯氟碳中的至少1种化合物与金属氧化物反应而被氟化后的金属氧化物,构成所述金属氧化物的金属为选自铬、钛、硅和锆中的至少1种;

(G) 在从反应开始至反应结束的至少一部分,将全氟二烯烃化合物的质量作为基准(100质量%),在反应体系中的水分量为30质量ppm以下的条件下进行所述全氟二烯烃化合物的反应。

2. 如权利要求1所述的制造方法,其特征在于:

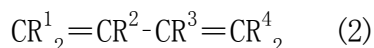
所述全氟炔烃化合物是通式(1)所示的全氟炔烃化合物,



式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 相同或不同,表示氟原子或全氟烷基。

3. 如权利要求1或2所述的制造方法,其特征在于:

所述全氟二烯烃化合物是通式(2)所示的全氟二烯烃化合物,



式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 相同或不同,表示氟原子或全氟烷基。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其特征在于:

满足所述(A)或(B),并且所述催化剂为选自包含属于元素周期表第4族~第6族的至少1种过渡金属元素的催化剂、和包含属于元素周期表第4族~第6族及第13族~第14族的至少2种元素的催化剂中的至少1种催化剂。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的制造方法,其特征在于:

满足所述(A)或(B),并且所述催化剂为选自可以被氟化的氧化铬催化剂、可以被氟化的氧化钛催化剂、可以被氟化的氧化锆催化剂和可以被氟化的二氧化硅氧化铝催化剂中的至少1种催化剂。

6. 如权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其特征在于:

满足所述(E),并且所述被氟化前的金属氧化物的细孔容积为0.45mL/g以上。

7. 如权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其特征在于:

满足所述(G),并且所述催化剂为包含属于元素周期表第3族~第14族的至少1种元素的催化剂。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的制造方法,其特征在于:

在气相中进行所述全氟二烯烃化合物的反应。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的制造方法,其特征在于:

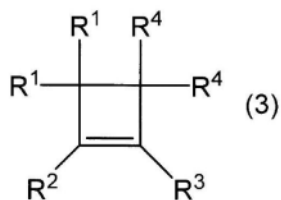
所述全氟二烯烃化合物的反应在170℃以上进行。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的制造方法,其特征在于:

通过所述全氟二烯烃化合物的反应,除了制造所述全氟炔烃化合物之外,还制造全氟环烯烃化合物。

11. 如权利要求10所述的制造方法,其特征在于:

所述全氟环烯烃化合物是式(3)所示的全氟环烯烃化合物,



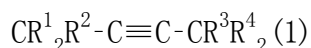
式中, $R^1 \sim R^4$ 同上。

12. 一种全氟炔烃化合物的制造方法,其特征在于:

包括:使用由权利要求10或11所述的制造方法副产全氟环烯烃化合物的工序;和使用所述副产的全氟环烯烃化合物作为基质而得到所述全氟炔烃化合物的工序。

13. 如权利要求12所述的制造方法,其特征在于:

所述全氟炔烃化合物是通式(1)所示的全氟炔烃化合物,



式中, $R^1 \sim R^4$ 相同或不同,表示氟原子或全氟烷基。

14. 一种催化剂的制造方法,该催化剂用于使全氟二烯烃化合物反应而得到全氟炔烃化合物,所述制造方法的特征在于:

包括以下(E)的工序:

(E) 通过使选自氢氟碳、氢氯氟碳和氯氟碳中的至少1种化合物与金属氧化物反应而将所述金属氧化物氟化的工序,

所述工序(E)中的构成所述金属氧化物的金属为选自铬、钛、硅和锆中的至少1种。

15. 如权利要求14所述的制造方法,其特征在于:

所述被氟化前的金属氧化物的细孔容积为0.45mL/g以上。

全氟炔烃化合物的制造方法

[0001] 本案是申请日为2019年10月08日、申请号为201980066766.0、发明名称为“全氟炔烃化合物的制造方法”的分案申请

技术领域

[0002] 本发明涉及全氟炔烃化合物的制造方法。

背景技术

[0003] 全氟炔烃化合物是除了作为半导体用干式蚀刻气体之外、还能够作为各种制冷剂、发泡剂、传热介质等备受期待的化合物,是具有1个碳—碳三键的化合物。

[0004] 作为该全氟炔烃化合物的制造方法,已知六氟丁二烯的异构化反应。例如,在专利文献1中,通过使用了卤化氧化铝的六氟丁二烯的异构化而得到六氟丁炔。另外,在专利文献2中,作为异构化反应催化剂,使用氟化钠或含有氟化钠的混合物,由六氟环丁烯得到六氟丁炔。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2012—001448号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2014—058488号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 本发明的目的在于提供一种反应的转化率高、能够以高选择率得到全氟炔烃化合物、并且难以生成作为副产物的氟代烯烃化合物的方法。并且,本发明的目的还在于提供能够降低催化剂劣化的全氟炔烃化合物的制造方法。

[0011] 用于解决技术课题的技术方案

[0012] 本发明包括以下方式。

[0013] 项1.一种全氟炔烃化合物的制造方法,其特征在于:

[0014] 包括在催化剂的存在下使全氟二烯烃化合物反应而得到全氟炔烃化合物的工序,

[0015] 该制造方法满足以下(A)~(G)的任一条件:

[0016] (A)上述催化剂含有选自包含过渡金属元素的催化剂和包含属于元素周期表第3族~第14族的至少2种元素的催化剂中的至少1种催化剂;

[0017] (B)上述催化剂含有包含属于元素周期表第3族~第14族的至少1种元素的催化剂,

[0018] 上述催化剂与上述全氟二烯烃化合物的接触时间为30秒以下;

[0019] (C)上述催化剂含有选自细孔容积为0.08mL/g以上的被氟化后的氧化铬、细孔容积为0.35mL/g以上的被氟化后的氧化铝和细孔容积为0.50mL/g以上的被氟化后的二氧化硅氧化铝中的至少1种催化剂;

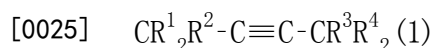
[0020] (D) 上述催化剂含有细孔容积为0.35mL/g以上的被氟化后的金属氧化物;

[0021] (E) 上述催化剂含有通过使选自氢氟碳、氢氯氟碳和氯氟碳中的至少1种化合物与金属氧化物反应而被氟化后的金属氧化物;

[0022] (F) 上述催化剂含有将选自细孔容积为0.10mL/g以上的氧化铬、细孔容积为0.45mL/g以上的氧化铝和细孔容积为0.50mL/g以上的二氧化硅氧化铝中的至少1种金属氧化物氟化而得到的催化剂;

[0023] (G) 在从反应开始至反应结束的至少一部分,将全氟二烯烃化合物的质量作为基准(100质量%),在反应体系中的水分为30质量ppm以下的条件下进行上述全氟二烯烃化合物的反应。

[0024] 项2.如项1所述的制造方法,其中,上述全氟炔烃化合物是通式(1)所示的全氟炔烃化合物,



[0026] [式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 相同或不同,表示氟原子或全氟烷基。]。

[0027] 项3.如项1或2所述的制造方法,其中,上述全氟二烯烃化合物是通式(2)所示的全氟二烯烃化合物,



[0029] [式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 相同或不同,表示氟原子或全氟烷基。]。

[0030] 项4.如项1~3中任一项所述的制造方法,其中,满足上述(A)或(B),并且上述催化剂为选自包含属于元素周期表第4族~第6族的至少1种过渡金属元素的催化剂、和包含属于元素周期表第4族~第6族及第13族~第14族的至少2种元素的催化剂中的至少1种催化剂。

[0031] 项5.如项1~4中任一项所述的制造方法,其中,满足上述(A)或(B),并且上述催化剂为选自可以被氟化的氧化铬催化剂、可以被氟化的氧化钛催化剂、可以被氟化的氧化锆催化剂和可以被氟化的二氧化硅氧化铝催化剂中的至少1种催化剂。

[0032] 项6.如项1~3中任一项所述的制造方法,其中,满足上述(D),并且构成上述被氟化后的金属氧化物的金属包含属于元素周期表第3族~第14族的至少1种元素。

[0033] 项7.如项1~3中任一项所述的制造方法,其中,满足上述(E),并且上述被氟化前的金属氧化物的细孔容积为0.45mL/g以上。

[0034] 项8.如项1、2、3或7所述的制造方法,其中,满足上述(E),并且构成上述被氟化前的金属氧化物的金属包含属于元素周期表第3族~第14族的至少1种元素。

[0035] 项9.如项1~3中任一项所述的制造方法,其中,满足上述(G),并且上述催化剂为包含属于元素周期表第3族~第14族的至少1种元素的催化剂。

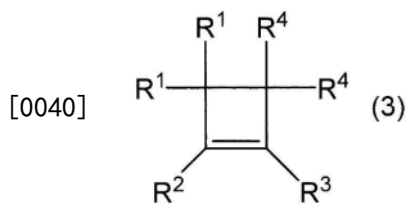
[0036] 项10.如项1~9中任一项所述的制造方法,其中,在气相中进行上述全氟二烯烃化合物的反应。

[0037] 项11.如项1~10中任一项所述的制造方法,其中,上述全氟二烯烃化合物的反应在170℃以上。

[0038] 项12.如项1~11中任一项所述的制造方法,其中,通过上述全氟二烯烃化合物的反应,除了制造上述全氟炔烃化合物之外,还制造全氟环烯烃化合物。

[0039] 项13.如项12所述的制造方法,其中,上述全氟环烯烃化合物是式(3)所示的全氟

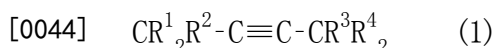
环烯烃化合物,



[0041] [式中, $R^1 \sim R^4$ 同上。]

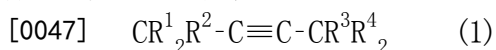
[0042] 项14. 一种全氟炔烃化合物的制造方法, 其中, 包括使用由项12或13所述的制造方法副产的全氟环烯烃化合物作为基质而得到上述全氟二烯烃化合物的工序。

[0043] 项15. 如项14所述的制造方法, 其中, 上述全氟炔烃化合物是通式 (1) 所示的全氟炔烃化合物。

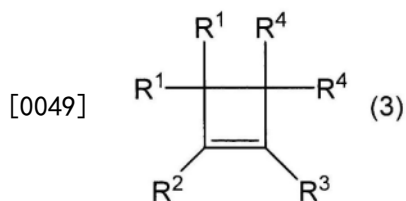


[0045] [式中, $R^1 \sim R^4$ 相同或不同, 表示氟原子或全氟烷基。]

[0046] 项16. 一种组合物, 其中, 含有通式 (1) 所示的全氟炔烃化合物和通式 (3) 所示的全氟环烯烃化合物,



[0048] [式 (1) 中, $R^1 \sim R^4$ 相同或不同, 表示氟原子或全氟烷基。]



[0050] [式中, $R^1 \sim R^4$ 同上。]

[0051] 将组合物总量作为100摩尔%, 上述通式 (1) 所示的全氟炔烃化合物的含量为40 ~ 99.999摩尔%。

[0052] 项17. 如项16所述的组合物, 其中, 该组合物用作蚀刻气体或有机合成用砌块。

[0053] 项18. 一种催化剂, 其用于使全氟二烯烃化合物反应而得到全氟炔烃化合物, 上述催化剂满足以下 (C) ~ (D) 的任一条件:

[0054] (C) 含有选自细孔容积为0.08mL/g以上的被氟化后的氧化铬、细孔容积为0.35mL/g以上的被氟化后的氧化铝和细孔容积为0.50mL/g以上的被氟化后的二氧化硅氧化铝中的至少1种;

[0055] (D) 含有细孔容积为0.35mL/g以上的被氟化后的金属氧化物。

[0056] 项19. 如项18所述的催化剂, 其中, 满足上述 (D), 并且构成上述被氟化后的金属氧化物的金属包含属于元素周期表第3族 ~ 第14族的至少1种元素。

[0057] 项20. 一种催化剂的制造方法, 该催化剂用于使全氟二烯烃化合物反应而得到全氟炔烃化合物, 上述制造方法包括以下 (E) ~ (F) 的任一工序:

[0058] (E) 通过使选自氢氟碳、氢氯氟碳和氯氟碳中的至少1种化合物与金属氧化物反应而将上述金属氧化物氟化的工序;

[0059] (F) 将选自细孔容积为0.10mL/g以上的氧化铬、细孔容积为0.45mL/g以上的氧化铝和细孔容积为0.50mL/g以上的二氧化硅氧化铝中的至少1种金属氧化物氟化的工序。

[0060] 项21.如项20所述的制造方法,其中,满足上述(E),并且上述被氟化前的金属氧化物的细孔容积为0.45mL/g以上。

[0061] 项22.如项20或21所述的制造方法,其中,满足上述(E),并且构成上述被氟化前的金属氧化物的金属包含属于元素周期表第3族~第14族的至少1种元素。

[0062] 发明效果

[0063] 根据本发明,能够提供难以副产氟代烯烃化合物、反应的转化率高、能够以高选择率得到全氟炔烃化合物的制造方法。并且,根据本发明,还能够提供可以降低催化剂劣化的全氟炔烃化合物的制造方法。

附图说明

[0064] 图1表示使用被氟化后的氧化铝催化剂时的反应时间与转化率的关系。

[0065] 图2表示使用被氟化后的氧化铝催化剂时的氟化前的细孔容积与劣化速度的关系。

[0066] 图3表示使用被氟化后的氧化铝催化剂时的氟化后的细孔容积与劣化速度的关系。

具体实施方式

[0067] 在本说明书中,“含有”是包括“包含(comprise)”、“实质上仅由……构成(consist essentially of)”和“仅由……构成(consist of)”的任意情况在内的概念。另外,在本说明书中,在以“A~B”表示数值范围时,意指A以上B以下。

[0068] 1.催化剂及其制造方法

[0069] 本发明的催化剂是用于使全氟二烯烃化合物反应而得到全氟炔烃化合物的催化剂,满足以下(C)~(D)的任一条件:

[0070] (C)含有选自细孔容积为0.08mL/g以上的被氟化后的氧化铬、细孔容积为0.35mL/g以上的被氟化后的氧化铝和细孔容积为0.50mL/g以上的被氟化后的二氧化硅氧化铝中的至少1种;

[0071] (D)含有细孔容积为0.35mL/g以上的被氟化后的金属氧化物。[1-1]催化剂及其制造方法(其一)

[0072] 在本发明中,用于使全氟二烯烃化合物反应(异构化反应)而得到全氟炔烃化合物的催化剂1(以下有时也称为“异构化反应的催化剂1”)含有选自细孔容积为0.08mL/g以上的被氟化后的氧化铬、细孔容积为0.35mL/g以上的被氟化后的氧化铝和细孔容积为0.50mL/g以上的被氟化后的二氧化硅氧化铝中的至少1种。该催化剂满足上述的条件(C)。作为一直以来使用的异构化反应的催化剂,细孔容积未被最优化,使用什么样细孔容积的催化剂是不清楚的。在本发明中,通过使用分别具有特定的细孔容积的氟化金属氧化物,能够增大反应的转化率,并且容易降低催化剂的劣化,即使长时间进行上述的异构化反应也能够抑制催化剂的劣化。因此,在使用本发明的催化剂的情况下,能够延长更换频率,更为经济。

[0073] 对于氧化铬催化剂没有特别限制,在用 CrO_m 表示氧化铬时,优选 $1 < m < 3$,更优选 $1.2 < m < 2$,进一步优选 $1.3 < m < 1.8$ 。另外,在用 $\text{CrO}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示氧化铬时,可以进行水合使

得n值在3以下、特别是1~1.5。

[0074] 以下表示氧化铬催化剂的合成方法的一例。

[0075] 首先,通过使铬盐的水溶液(硝酸铬、氯化铬、铬明矾、硫酸铬等)与氨水混合,能够得到氢氧化铬的沉淀。能够利用此时的沉淀反应的反应速度来控制氢氧化铬的物性。优选反应速度快。反应速度受反应溶液温度、氨水混合方法(混合速度)、搅拌状态等左右。

[0076] 在将沉淀过滤清洗后,能够进行干燥。干燥例如能够在空气中以70~200℃进行1~100小时。有时将该阶段的催化剂称为氢氧化铬的状态。接着,可以将该催化剂破碎。从粒料的强度、催化剂的活性等观点出发,优选调节沉淀反应速度使得被破碎后的粉末(例如粒径为1000μm以下、特别是46~1000μm粒径的粉末为95%)的粉体密度达到0.6~1.1g/ml、优选为0.6~1.0g/ml。粉体的比表面积(利用BET法得到的比表面积)例如在200℃、80分钟的脱气条件下优选为100m²/g以上、更优选为120m²/g以上。另外,比表面积的上限例如为220m²/g左右。

[0077] 可以根据需要,在该氢氧化铬的粉体中混合3重量%以下的石墨,利用压片机形成粒料。粒料的大小和强度可以适当调整。

[0078] 在不活泼性气氛中、例如氮气流中对成型后的催化剂进行烧制,能够制成非晶质的氧化铬。该烧制温度优选为360℃以上,从抑制结晶化的观点出发,优选为380~460℃。另外,烧制时间例如可以为1~5小时。

[0079] 从催化剂的活性的观点出发,被烧制后的催化剂的比表面积例如优选为170m²/g以上,更优选为180m²/g以上,进一步优选为200m²/g以上。另外,比表面积的上限通常优选为240m²/g左右、更优选为220m²/g左右。

[0080] 作为氧化铝催化剂,例如可以列举α-氧化铝、活性氧化铝等。作为活性氧化铝,可以列举ρ-氧化铝、χ-氧化铝、κ-氧化铝、η-氧化铝、拟γ-氧化铝、γ-氧化铝、σ-氧化铝、θ-氧化铝等。

[0081] 另外,作为复合氧化物,还能够使用二氧化硅氧化铝催化剂。二氧化硅氧化铝催化剂是含有二氧化硅(SiO₂)和氧化铝(Al₂O₃)的复合氧化物催化剂,将二氧化硅和氧化铝的总量设为100质量%,例如能够使用二氧化硅的含量为20~90质量%、特别是50~80质量%的催化剂。

[0082] 在本发明中,通过将上述那样的金属氧化物催化剂氟化,能够得到被氟化后的金属氧化物催化剂。通过进行氟化,表现出强的活性,并且容易降低催化剂的劣化,通过调节细孔容积,即使长时间进行上述异构化反应也能够抑制催化剂的劣化,因而能够作为氟化金属氧化物催化剂使用。关于金属氧化物催化剂的氟化方法在后面说明。

[0083] 关于这样的本发明的催化剂,为了降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也能够抑制催化剂的劣化,增大细孔容积。具体而言,作为各金属氧化物催化剂各自的细孔容积,被氟化后的氧化铬为0.05mL/g以上(特别是0.075~1.5mL/g),被氟化后的氧化铝为0.35mL/g以上(特别是0.40~2.0mL/g),被氟化后的二氧化硅氧化铝为0.50mL/g以上(特别是0.55~2.0mL/g)。细孔容积小于该范围时,催化剂的存在活性点的细孔,因作为反应副产物的碳而使其活性点被覆盖,或者细孔内的气体扩散性因所附着的碳而变差,容易导致催化剂的活性下降、即催化剂的劣化。另外,在细孔容积过大时,催化剂的制造方法变得繁杂,制造成本升高。

[0084] 这样的本发明的催化剂如上所述增大了细孔容积。能够利用催化剂的氟化程度、即氟原子的含量来调节细孔容积。因此,将本发明的催化剂的总量设为100原子%,氟原子的含量优选为5.0~50原子%、更优选为10~25原子%。

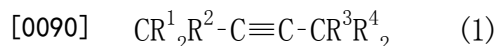
[0085] 作为将金属氧化物催化剂氟化的方法,例如可以列举使金属氧化物与氟化剂反应的方法。具体而言,例如对于金属氧化物流通氟化剂将其氟化。作为此时的金属氧化物,能够是构成上述被氟化后的金属氧化物的金属氧化物。

[0086] 关于氟化前的金属氧化物催化剂,为了能够进一步增大氟化后的金属氧化物催化剂的细孔容积、进一步增大反应的转化率、并且容易降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也容易抑制催化剂的劣化,优选细孔容积大。具体而言,作为氟化前的各金属氧化物催化剂各自的优选的细孔容积,例如可以列举氧化铬为0.05mL/g以上(特别是0.075~1.5mL/g)、氧化铝为0.45mL/g以上(特别是0.50~2.5mL/g)、二氧化硅氧化铝为0.40mL/g以上(特别是0.50~2.0mL/g)等。通过使细孔容积在该范围内,催化剂的活性点不易被作为反应副产物的碳所覆盖,细孔内的气体扩散性不易因所附着的碳而受到抑制,能够维持催化剂的活性、即抑制催化剂的劣化,并且催化剂的制造方法也简便。

[0087] 作为此时的氟化剂,例如可以列举氢氟碳(R23:三氟甲烷、R32:二氟甲烷、R41:单氟甲烷)、氢氯氟碳(R22:氯二氟甲烷、R21:二氯单氟甲烷)、氯氟碳(R13:氯三氟甲烷、R11:三氯单氟甲烷)等。它们与氟化氢相比,氟化金属氧化物催化剂的细孔容积容易增大,容易降低催化剂的劣化,容易抑制长时间进行上述异构化反应时催化剂的劣化。这些氟化剂能够单独使用,也能够将2种以上组合使用。

[0088] 氟化的条件没有特别限制,从容易降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也容易抑制催化剂劣化的观点出发,温度优选为50~600℃(特别是100~500℃),压力优选为0~1000kPa(特别是0.1~500kPa),时间优选为0.1~24小时(特别是1~12小时)。优选由此进行调节使得氟原子的含量达到上述范围。

[0089] 另外,想要制造的全氟炔烃化合物例如优选为通式(1)所示的全氟炔烃。



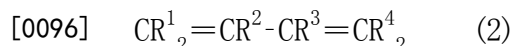
[0091] [式中, $R^1 \sim R^4$ 相同或不同,表示氟原子或全氟烷基。]

[0092] 在通式(1)中,作为 $R^1 \sim R^4$ 所示的全氟烷基,没有特别限制,可以列举碳原子数1~6(特别是1~4)的全氟烷基,可以列举三氟甲基、五氟乙基等。

[0093] 在通式(1)中,作为 $R^1 \sim R^4$,从反应的转化率、所得到的全氟炔烃化合物的产率和选择率等观点出发,优选均为氟原子。其中, $R^1 \sim R^4$ 可以相同也可以不同。

[0094] 如上所述,想要制造的通式(1)所示的全氟炔烃化合物例如可以列举 $CF_3C\equiv CCF_3$ 、 $CF_3C\equiv CCF_2CF_3$ 、 $CF_3C\equiv CCF(CF_3)_2$ 、 $CF_3C\equiv CC(CF_3)_3$ 、 $CF_3CF_2C\equiv CCF_2CF_3$ 、 $CF_3CF_2C\equiv CCF(CF_3)_2$ 、 $CF_3CF_2C\equiv CC(CF_3)_3$ 、 $(CF_3)_2CFC\equiv CCF(CF_3)_2$ 、 $(CF_3)_2CFC\equiv CC(CF_3)_3$ 、 $(CF_3)_3CC\equiv CC(CF_3)_3$ 等。

[0095] 另外,作为基质的全氟二烯烃化合物例如优选为通式(2)所示的全氟二烯烃。



[0097] [式中, $R^1 \sim R^4$ 相同或不同,表示氟原子或全氟烷基。]

[0098] 在通式(2)中,作为 $R^1 \sim R^4$ 所示的全氟烷基,没有特别限制,可以列举碳原子数1~6(特别是1~4)的全氟烷基,三氟甲基、五氟乙基等。

[0099] 在通式(2)中,作为 $R^1 \sim R^4$,从反应的转化率、所得到的全氟炔烃化合物的产率和选

择率等观点出发,优选均为氟原子。其中, $R^1 \sim R^4$ 可以相同也可以不同。

[0100] 作为满足以上条件的通式(2)所示的全氟二烯烃,例如可以列举 $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF=CFCF_3$ 、 $CF_3CF=CFCF=CFCF_3$ 、 $CF(CF_3)=CFCF=CF_2$ 、 $C(CF_3)_2=CFCF=CF_2$ 、 $CF(CF_3)=CFCF=CF(CF_3)$ 、 $C(CF_3)_2=CFCF=CF(CF_3)$ 、 $C(CF_3)_2=CFCF=C(CF_3)_2$ 、 $CF_2=C(CF_3)C(CF_3)=CF_2$ 等。这些通式(2)所示的全氟二烯烃能够单独使用,也能够将2种以上组合使用。

[0101] 如上所述的全氟二烯烃化合物能够使用公制品或市售品。并且,还能够按照日本特开2001-192345号公报等常规方法合成。

[0102] [1-2]催化剂及其制造方法(其二)

[0103] 在本发明中,用于使全氟二烯烃化合物反应(异构化反应)而得到全氟炔烃化合物的催化剂2(以下有时也称为“异构化反应的催化剂2”)含有细孔容积为0.35mL/g以上的被氟化后的金属氧化物。该催化剂满足上述的条件(D)。作为一直以来使用的异构化反应的催化剂,细孔容积未被最优化,使用什么样细孔容积的催化剂是不清楚的。在本发明中,通过使用被氟化后的金属氧化物、并使其细孔容积在0.35mL/g以上,能够增大反应的转化率,并且容易降低催化剂的劣化,即使长时间进行上述的异构化反应也能够抑制催化剂的劣化。因此,在使用本发明的催化剂的情况下,能够延长其更换频率,更为经济。

[0104] 作为本发明的催化剂,没有特别限制,作为构成被氟化后的金属氧化物的金属,从进一步增大反应的转化率、并且容易降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也容易抑制催化剂劣化的观点出发,例如优选属于元素周期表第3族~第14族的元素的至少1种,更优选属于元素周期表第4族~第6族和第13族~第14族的元素的至少1种,进一步优选铬、钛、硅、铝、锆等的至少1种。催化剂中可以仅包含上述金属元素的1种,也可以包含2种以上。

[0105] 作为这样的本发明的催化剂,从由全氟二烯烃化合物向全氟炔烃化合物的异构化反应的活性高、进一步增大反应的转化率、并且容易降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也容易抑制催化剂劣化的观点出发,特别优选被氟化后的氧化钛催化剂、被氟化后的氧化铝催化剂、被氟化后的二氧化硅氧化铝催化剂、被氟化后的氧化锆催化剂等。

[0106] 氧化钛催化剂只要以氧化钛为主成分即可,也可以含有其它的金属氧化物、氢氧化物、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、硫化物等各种不挥发性物质的一种或两种以上。氧化钛催化剂中,优选含有70质量%以上的二氧化钛。

[0107] 作为二氧化钛,特别优选锐钛矿型二氧化钛,优选比表面积为 $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、细孔容积为 $0.2 \sim 0.4 \text{ ml/g}$ 的二氧化钛。另外,催化剂的形状优选成型加工成球状。具体而言优选能够使用以CS-200、CS-300、CS-950等商标名(堺化学株式会社制)销售的产品。

[0108] 作为氧化铝催化剂和二氧化硅氧化铝催化剂,能够采用在上述[1-1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的物质。

[0109] 另外,作为氧化锆催化剂,也没有特别限制,只要以氧化锆为主成分即可,也可以含有其它的金属氧化物、氢氧化物、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、硫化物等各种不挥发性物质的一种或两种以上。氧化锆催化剂中,优选含有70质量%以上的氧化锆。

[0110] 在本发明中,通过将上述那样的金属氧化物催化剂氟化,能够得到被氟化后的金属氧化物催化剂。通过进行氟化,表现出强的活性,并且容易降低催化剂的劣化,通过调节细孔容积,即使长时间进行上述异构化反应也能够抑制催化剂的劣化,因而能够作为氟化

金属氧化物催化剂使用。关于金属氧化物催化剂的氟化方法在后面说明。

[0111] 关于这样的本发明的催化剂,为了降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也能够抑制催化剂的劣化,优选增大细孔容积。具体而言,氟化后的金属氧化物催化剂的细孔容积为0.35mL/g以上、优选为0.40~2.0mL/g。其中,关于各金属氧化物催化剂各自的优选的细孔容积,例如可以列举被氟化后的氧化铝为0.35mL/g以上(特别是0.40~2.0mL/g)、被氟化后的二氧化硅氧化铝为0.50mL/g以上(特别是0.55~2.0mL/g)等。通过使细孔容积在该范围内,催化剂的活性点不易被作为反应副产物的碳所覆盖,细孔内的气体扩散性不易因所附着的碳而受到抑制,能够维持催化剂的活性、即抑制催化剂的劣化,并且催化剂的制造方法也简便。

[0112] 这样的本发明的催化剂的氟化程度(即氟原子的含量)和氟化的方法、氟化剂、氟化条件等能够采用上述[1-1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的内容。

[0113] 关于氟化前的金属氧化物催化剂,为了能够进一步增大氟化后的金属氧化物催化剂的细孔容积、进一步增大反应的转化率、并且容易降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也容易抑制催化剂的劣化,优选细孔容积大。具体而言,氟化前的金属氧化物催化剂的细孔容积优选为0.45mL/g以上、更优选为0.50~2.5mL/g。另外,各金属氧化物催化剂各自的优选的细孔容积例如可以列举氧化铝为0.45mL/g以上(特别是0.50~2.5mL/g)、二氧化硅氧化铝为0.40mL/g以上(特别是0.50~2.0mL/g)等。通过使细孔容积在该范围内,催化剂的活性点不易被作为反应副产物的碳所覆盖,细孔内的气体扩散性不易因所附着的碳而受到抑制,能够维持催化剂的活性、即抑制催化剂的劣化,并且催化剂的制造方法也简便。

[0114] 另外,想要制造的全氟炔烃化合物和作为基质的全氟二烯烃化合物能够采用上述[1-1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的物质。

[0115] 2. 催化剂的制造方法

[0116] 本发明的催化剂的制造方法是用于使全氟二烯烃化合物反应而得到全氟炔烃化合物的催化剂的制造方法,包括以下(E)~(F)的任一工序:

[0117] (E) 通过使选自氢氟碳、氢氯氟碳和氯氟碳中的至少1种化合物与金属氧化物反应,将上述金属氧化物氟化的工序;

[0118] (F) 将选自细孔容积为0.10mL/g以上的氧化铬、细孔容积为0.45mL/g以上的氧化铝和细孔容积为0.50mL/g以上的二氧化硅氧化铝中的至少1种金属氧化物氟化的工序。

[0119] [2-1] 催化剂的制造方法(其三)

[0120] 在本发明中,用于使全氟二烯烃化合物反应(异构化反应)而得到全氟炔烃化合物的催化剂的制造方法3(以下有时也称为“异构化反应的催化剂的制造方法3”)包括通过使选自氢氟碳和氢氯氟碳中的至少1种化合物与金属氧化物反应而将上述金属氧化物氟化的工序。该催化剂满足上述的条件(E)。作为一直以来使用的异构化反应的催化剂,细孔容积未被最优化,使用什么样细孔容积的催化剂是不清楚的。在本发明中,通过利用上述特定的化合物进行氟化而将细孔容积调整至规定的范围,能够增大反应的转化率,并且容易降低催化剂的劣化,即使长时间进行上述的异构化反应也能够抑制催化剂的劣化。因此,在使用本发明的催化剂的情况下,能够延长其更换频率,更为经济。

[0121] 作为金属氧化物,没有特别限制,从进一步增大反应的转化率、并且容易降低催化

剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也容易抑制催化剂劣化的观点出发,构成的金属例如优选为属于元素周期表第3族~第14族的元素的至少1种,更优选为属于元素周期表第4族~第6族和第13族~第14族的元素的至少1种,进一步优选为铬、钛、硅、铝、锆等的至少1种。金属氧化物中可以仅含有上述金属元素的1种,也可以含有2种以上。

[0122] 作为这样的金属氧化物,从通过如上所述进行氟化由全氟二烯烃化合物向全氟炔烃化合物的异构化反应的活性高、进一步增大反应的转化率、并且容易降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也容易抑制催化剂劣化的观点出发,特别优选氧化铬催化剂、氧化钛催化剂、氧化铝催化剂、二氧化硅氧化铝催化剂、氧化锆催化剂等。

[0123] 作为氧化铬催化剂、氧化铝催化剂和二氧化硅氧化铝催化剂,能够采用上述[1—1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的物质,作为氧化钛催化剂和氧化锆催化剂,能够采用上述[1—2]催化剂及其制造方法(其二)中说明过的物质。

[0124] 关于上述那样的氟化前的金属氧化物催化剂,为了能够进一步增大氟化后的金属氧化物催化剂的细孔容积、进一步增大反应的转化率、并且容易降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也容易抑制催化剂的劣化,优选细孔容积大。具体而言,氟化前的金属氧化物催化剂的细孔容积优选为0.45mL/g以上、更优选为0.50~2.5mL/g。另外,氟化前的各金属氧化物催化剂各自的优选的细孔容积例如可以列举氧化铬为0.05mL/g以上(特别是0.075~1.5mL/g)、氧化铝为0.45mL/g以上(特别是0.50~2.5mL/g)、二氧化硅氧化铝为0.40mL/g以上(特别是0.50~2.0mL/g)等。通过使细孔容积在该范围内,催化剂的活性点不易被作为反应副产物的碳所覆盖,细孔内的气体扩散性不易因所附着的碳而受到抑制,能够维持催化剂的活性、即抑制催化剂的劣化,并且催化剂的制造方法也简便。

[0125] 在本发明中,通过利用特定的化合物将上述那样的金属氧化物催化剂氟化,得到被氟化后的金属氧化物催化剂。通过进行氟化,表现出强的活性,并且容易降低催化剂的劣化,通过调节细孔容积,即使长时间进行上述异构化反应也能够抑制催化剂的劣化,因而能够作为氟化金属氧化物催化剂使用。

[0126] 在本发明中,作为将金属氧化物催化剂氟化的方法,使金属氧化物与氟化剂反应。具体而言,例如对金属氧化物流通氟化剂而能够将其氟化。

[0127] 作为此时的氟化剂,在本发明中可以使用选自氢氟碳(R23:三氟甲烷、R32:二氟甲烷、R41:单氟甲烷)、氢氯氟碳(R22:氯二氟甲烷、R21:二氯单氟甲烷)和氯氟碳(R13:氯三氟甲烷、R11:三氯单氟甲烷)中的至少1种化合物。它们与氟化氢相比,氟化金属氧化物催化剂的细孔容积增大,能够降低催化剂的劣化,能够抑制长时间进行上述异构化反应时的催化剂的劣化。这些氟化剂能够单独使用,也能够将2种以上组合使用。

[0128] 氟化的条件没有特别限制,从容易降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也容易抑制催化剂劣化的观点出发,温度优选为50~600℃(特别是100~500℃),压力优选为0~1000kPa(特别是0.1~500kPa),时间优选为0.1~24小时(特别是1~12小时)。

[0129] 这样操作得到的催化剂的细孔容积大,因而能够抑制催化剂的劣化,即使长时间进行上述异构化反应也能够抑制催化剂的劣化。具体而言,氟化后的金属氧化物催化剂的细孔容积优选为0.35mL/g以上、更优选为0.40~2.0mL/g。另外,各金属氧化物催化剂各自的细孔容积例如优选被氟化后的氧化铬为0.05mL/g以上(特别是0.075~1.5mL/g)、被氟化后的氧化铝为0.35mL/g以上(特别是0.40~2.0mL/g)、被氟化后的二氧化硅氧化铝为

0.50ml/g以上(特别是0.55~2.0ml/g)。通过使细孔容积在该范围内,催化剂的活性点不易被作为反应副产物的碳所覆盖,细孔内的气体扩散性不易因所附着的碳而受到抑制,能够维持催化剂的活性、即抑制催化剂的劣化,并且催化剂的制造方法也简便。

[0130] 这样操作得到的催化剂的细孔容积大,但也能够利用催化剂的氟化程度、即氟原子的含量来调节细孔容积。因此,将所得到的氟化后的催化剂的总量设为100原子%,氟原子的含量优选为5.0~50原子%、更优选为10~25原子%。

[0131] 另外,想要制造的全氟炔烃化合物和作为基质的全氟二烯烃化合物能够采用上述[1-1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的物质。

[0132] [2-2]催化剂的制造方法(其四)

[0133] 在本发明中,用于使全氟二烯烃化合物反应(异构化反应)而得到全氟炔烃化合物的催化剂的制造方法4(以下也称为“异构化反应的催化剂的制造方法4”)包括将金属氧化物氟化的工序,被氟化前的金属氧化物为选自细孔容积为0.10ml/g以上的氧化铬、细孔容积为0.45ml/g以上的氧化铝和细孔容积为0.5ml/g以上的二氧化硅氧化铝中的至少1种。该催化剂满足上述的条件(F)。作为一直以来使用的异构化反应的催化剂,细孔容积未被最优化,使用什么样细孔容积的催化剂是不清楚的。在本发明中,通过将分别具有特定的细孔容积的金属氧化物氟化,能够增大反应的转化率,并且容易降低催化剂的劣化,即使长时间进行上述的异构化反应也能够抑制催化剂的劣化。因此,在采用本发明的催化剂的情况下,能够延长其更换频率,更为经济。

[0134] 作为氧化铬催化剂、氧化铝催化剂和二氧化硅氧化铝催化剂,能够采用上述[1-1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的物质。

[0135] 关于上述那样的氟化前的金属氧化物催化剂,为了能够进一步增大氟化后的金属氧化物催化剂的细孔容积、能够进一步提高反应的转化率、并且能够降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也能够抑制催化剂的劣化,使用细孔容积大的催化剂。具体而言,作为氟化前的各金属氧化物催化剂各自的优选的细孔容积,氧化铬为0.05ml/g以上(特别是0.075~1.5ml/g)、氧化铝为0.45ml/g以上(特别是0.50~2.5ml/g)、二氧化硅氧化铝为0.40ml/g以上(特别是0.50~2.0ml/g)。细孔容积小于该范围时,催化剂的存在活性点的细孔的活性点被作为反应副产物的碳所覆盖,或者细孔内的气体扩散性因所附着的碳而变差,容易导致催化剂的活性下降、即催化剂的劣化。另外,在细孔容积过大时,催化剂的制造方法变得繁杂,制造成本升高。

[0136] 在本发明中,通过将上述那样的金属氧化物催化剂氟化,能够得到被氟化后的金属氧化物催化剂。通过进行氟化,表现出强的活性,并且容易降低催化剂的劣化,通过调节细孔容积,即使长时间进行上述异构化反应也能够抑制催化剂的劣化,因而能够作为氟化金属氧化物催化剂使用。

[0137] 关于进行氟化的方法、氟化剂和氟化的条件,能够采用上述[1-1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的内容。

[0138] 这样操作得到的催化剂的细孔容积大,因而能够降低催化剂的劣化,即使长时间进行上述异构化反应也能够抑制催化剂的劣化。具体而言,作为各金属氧化物催化剂各自的细孔容积,例如优选被氟化后的氧化铬为0.05ml/g以上(特别是0.075~1.5ml/g)、被氟化后的氧化铝为0.35ml/g以上(特别是0.40~2.0ml/g)、被氟化后的二氧化硅氧化铝为

0.50ml/g以上(特别是0.55~2.0mL/g)。通过使细孔容积在该范围内,催化剂的活性点不易被作为反应副产物的碳所覆盖,细孔内的气体扩散性不易因所附着的碳而受到抑制,能够维持催化剂的活性、即抑制催化剂的劣化,并且催化剂的制造方法也简便。

[0139] 这样操作得到的催化剂的细孔容积大,还能够利用催化剂的氟化程度、即氟原子的含量来调节细孔容积。因此,将所得到的氟化后的催化剂的总量设为100原子%,氟原子的含量优选为5.0~50原子%、更优选为10~25原子%。

[0140] 另外,想要制造的全氟炔烃化合物和作为基质的全氟二烯烃化合物能够采用上述[1-1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的物质。

[0141] 3.全氟炔烃化合物的制造方法

[0142] 本发明的全氟炔烃化合物的制造方法包括在催化剂的存在下使全氟二烯烃化合物反应而得到全氟炔烃化合物的工序,

[0143] 该制造方法满足以下(A)~(G)的任一条件:

[0144] (A) 上述催化剂含有选自包含过渡金属元素的催化剂和包含属于元素周期表第3族~第14族的至少2种元素的催化剂中的至少1种催化剂;

[0145] (B) 上述催化剂含有包含属于元素周期表第3族~第14族的至少1种元素的催化剂,

[0146] 上述催化剂与上述通式(2)所示的全氟二烯烃化合物的接触时间为30秒以下;

[0147] (C) 上述催化剂含有选自细孔容积为0.08mL/g以上的被氟化后的氧化铬、细孔容积为0.35mL/g以上的被氟化后的氧化铝和细孔容积为0.50mL/g以上的被氟化后的二氧化硅氧化铝中的至少1种催化剂;

[0148] (D) 上述催化剂含有细孔容积为0.35mL/g以上的被氟化后的金属氧化物;

[0149] (E) 上述催化剂含有通过使选自氢氟碳、氢氯氟碳和氯氟碳中的至少1种化合物与金属氧化物反应而被氟化后的金属氧化物;

[0150] (F) 上述催化剂含有将选自细孔容积为0.10mL/g以上的氧化铬、细孔容积为0.45mL/g以上的氧化铝和细孔容积为0.50mL/g以上的二氧化硅氧化铝中的至少1种金属氧化物氟化而得到的催化剂;

[0151] (G) 在从反应开始至反应结束的至少一部分,将全氟二烯烃化合物的质量作为基准(100质量%),在反应体系中的水分量为30质量ppm以下的条件下进行上述全氟二烯烃化合物的反应。

[0152] 另外,作为全氟炔烃化合物和全氟二烯烃化合物,能够采用上述[1-1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的物质。

[0153] [3-1]全氟炔烃化合物的制造方法(其一)

[0154] 本发明的全氟炔烃化合物的第一制造方法包括在催化剂的存在下使全氟二烯烃化合物反应而得到全氟炔烃化合物的工序,上述催化剂为选自包含过渡金属元素的催化剂和包含属于元素周期表第3族~第14族的至少2种元素的催化剂中的至少1种催化剂。该制造方法满足上述的条件(A)。

[0155] 一直以来,作为全氟炔烃化合物的制造方法,只存在作为催化剂使用了卤化氧化铝或氟化钠等那样的不含过渡金属而仅包含1种第13族元素的催化剂或者包含碱金属的催化剂的例子。根据本发明,使用现有技术中不存在的包含过渡金属元素的催化剂或者包含

属于元素周期表第3族~第14族的至少2种元素的催化剂等,反应的转化率高,能够以高产率和高选择率得到全氟炔烃化合物,能够扩展合成全氟炔烃化合物时的选择范围。这样一来,作为催化剂,使用活性高的包含过渡金属元素的催化剂或通过制成复合氧化物而使得活性提高的包含属于元素周期表第3族~第14族的至少2种元素的催化剂等,由此,反应的转化率高,能够以高选择率得到全氟炔烃化合物。而且,根据本发明,与现有的方法不同,如后所述不易生成作为副产物的氟代烯烃化合物。

[0156] 在本发明中,作为异构化反应的催化剂,使用包含过渡金属元素的催化剂或包含属于元素周期表第3族~第14族的至少2种元素的催化剂。作为这样的催化剂,没有特别限制,但从反应的转化率特别高、能够进一步以高产率和高选择率得到全氟炔烃化合物的观点出发,优选包含属于元素周期表第4族~第6族的至少1种过渡金属元素的催化剂或包含属于元素周期表第4族~第6族和第13族~第14族的至少2种元素的催化剂等,更优选包含铬、钛、锆等的催化剂或包含硅和铝的催化剂等。

[0157] 作为这样的异构化反应的催化剂,从由全氟二烯烃化合物向全氟炔烃化合物的异构化反应的活性高、根据反应条件与全氟炔烃化合物同样在除了作为半导体用干式蚀刻气体之外、还能够作为各种制冷剂、发泡剂、传热介质等备受期待的全氟环烯烃化合物的生成反应中也具有高活性的观点出发,优选可以被氟化的氧化铬催化剂(氧化铬催化剂或被氟化后的氧化铬催化剂)、可以被氟化的氧化钛催化剂(氧化钛催化剂或被氟化后的氧化钛催化剂)、可以被氟化的氧化锆催化剂(氧化锆催化剂或被氟化后的氧化锆催化剂)、可以被氟化的二氧化硅氧化铝催化剂(二氧化硅氧化铝催化剂或被氟化后的二氧化硅氧化铝催化剂)等。

[0158] 作为氧化铬催化剂和二氧化硅氧化铝催化剂,能够采用在上述[1-1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的物质,作为氧化钛催化剂和氧化锆催化剂,能够采用在上述[1-2]催化剂及其制造方法(其二)中说明过的物质。

[0159] 另外,关于将催化剂氟化时的氟化程度(氟原子的含量)、进行氟化的方法、氟化剂和氟化的条件,能够采用在上述[1-1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的内容。

[0160] 这些异构化反应的催化剂能够单独使用,也能够将2种以上组合使用。

[0161] 如上所述的异构化反应的催化剂的使用量可以为催化剂量,没有特别限制,从反应的转化率特别高、能够进一步以高产率和高选择率得到全氟炔烃化合物的观点出发,例如,催化剂重量相对于单位时间的全氟二烯烃化合物供给速度之比(W/F)优选为0.1~200g·sec./cc、更优选为0.5~150g·sec./cc。其中,在使用多种异构化反应催化剂的情况下,优选进行调节使其合计量达到上述范围内。上述W/F能够确定特别是气相反应时的催化剂量,但在采用液相反应的情况下,氟化物的使用量也可以为催化剂量,能够适当进行调节。

[0162] 在本发明的制造方法中,在进行全氟二烯烃化合物的反应时,为了减少作为基质的全氟二烯烃化合物、异构化反应的催化剂、以及传热和催化剂浓度,还可以使用金属镍(特别是金属镍珠)或活性炭等使得W/F达到0.1~200g·sec./cc、特别是0.5~150g·sec./cc。

[0163] 本发明的制造方法(特别是全氟二烯烃化合物的反应)在液相中也能够进行,但优选在气相中进行,特别优选以使用了固定床反应器的气相连续流通式进行。由此,与在液相

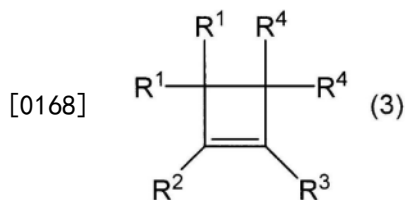
中进行的情况相比,能够进一步简化装置、操作等,并且与以分批式进行的情况相比,能够进一步以高产率和高选择率得到全氟炔烃化合物。

[0164] 在本发明的制造方法中,全氟二烯烃化合物的反应优选加热进行。具体而言,优选在体系中投入作为基质的全氟二烯烃化合物和异构化反应的催化剂之后进行加热。关于此时的加热温度,从反应的转化率特别高、能够进一步以高产率和高选择率得到全氟炔烃化合物的观点出发,优选170℃以上(特别是170~400℃)、更优选180~280℃。

[0165] 在本发明的制造方法中,催化剂与全氟二烯烃化合物的接触时间(反应时间)没有特别限制,从反应的转化率特别高、能够进一步以高产率和高选择率得到全氟炔烃化合物的观点出发,优选1~100秒、更优选2~30秒。

[0166] 在本发明的制造方法中,全氟二烯烃化合物的反应中的氛围没有特别限制,例如,反应氛围优选不活泼性气体氛围(氮气氛围、氩气氛围等)。

[0167] 在本发明的制造方法中,不仅能够制造全氟炔烃化合物,还能够制造全氟环烯烃化合物。作为该全氟环烯烃化合物,可以列举通式(3)所示的全氟环烯烃化合物。



[0169] [式中, $R^1 \sim R^4$ 同上]。其中,关于全氟环烯烃化合物的详细情况在后面说明。

[0170] 因此,在反应结束后,根据需要按照常规方法进行精制处理,能够得到全氟炔烃化合物。

[0171] 另外,对于通过本发明的制造方法副产的全氟环烯烃化合物,在根据需要按照常规方法进行精制处理之后,将该全氟环烯烃化合物用作基质,还能够得到全氟炔烃化合物。关于此时的方法和条件等,能够采用专利文献2(日本特开2014—058488号公报)中记载的内容。还能够采用优选的具体例。

[0172] 具体而言,将全氟环烯烃化合物用作基质,通过使用了异构化催化剂的异构化,能够得到全氟炔烃化合物。该工序能够在气相中进行,特别是以使用了固定床反应器的气相连续流通式进行,但也能够以分批式反应进行。

[0173] 作为异构化反应中的催化剂,优选使用由于低吸湿性而在大气中容易操作、高活性、能够获得高选择率的氟化钠。在将氟化钠本身直接用作催化剂的情况下,也可以为粉末状,但在气相连续流通式反应中优选粒料状。另外,也能够使用将氟化钠载持在氧化铝、多孔性氟化铝、活性炭、二氧化硅、沸石等载体上而成的催化剂。并且,还能够将氟化钠中混合其它成分来使用。

[0174] 异构化反应的温度通常优选为200~800℃、更优选为400~600℃。

[0175] 不仅是如上所述得到的全氟炔烃化合物,全氟环烯烃化合物也能够用于形成半导体、液晶等最尖端的微细结构的蚀刻气体、以及有机合成用砌块等的各种用途中有效地利用。其中,关于有机合成用砌块的详细情况在后面说明。

[0176] [3—2]全氟炔烃化合物的制造方法(其二)

[0177] 本发明的全氟炔烃化合物的第二制造方法包括在催化剂的存在下使全氟二烯烃化合物反应而得到全氟炔烃化合物的工序,上述催化剂为包含属于元素周期表第3族~第

14族的至少1种元素的催化剂,上述催化剂与上述全氟二烯烃化合物的接触时间为30秒以下。该制造方法满足上述的条件(B)。

[0178] 一直以来,作为全氟炔烃化合物的制造方法,存在作为催化剂使用了卤化氧化铝或氟化钠等那样的不含过渡金属而仅包含1种第13族元素的催化剂或者包含碱金属的催化剂的例子,但例如以不含过渡金属而仅包含1种第13族元素的催化剂为例,只存在反应时间长达32秒以上的例子。根据本发明,使用包含属于元素周期表第3族~第14族的至少1种元素的催化剂,使反应时间为30秒以下,由此,反应的转化率高,能够以高产率和高选择率得到全氟炔烃化合物,能够扩展合成全氟炔烃化合物时的选择范围。根据该方法,反应时间也短,因而能够使反应经济地进行。而且,根据本发明,与现有的方法不同,如后所述不易生成作为副产物的氟代烯烃化合物。

[0179] 在本发明中,作为异构化反应的催化剂,使用包含属于元素周期表第3族~第14族的至少1种元素的催化剂。作为这样的催化剂,没有特别限制,从反应的转化率特别高、能够进一步以高产率和高选择率得到全氟炔烃化合物的观点出发,优选包含过渡金属元素的催化剂、或者包含属于元素周期表第3族~第14族的至少2种元素的催化剂,更优选包含属于元素周期表第4族~第6族的至少1种过渡金属元素的催化剂、或者包含属于元素周期表第4族~第6族和第13族~第14族的至少2种元素的催化剂等,进一步优选包含铬、钛、锆等的催化剂、或者包含硅和铝的催化剂等。

[0180] 作为这样的异构化反应的催化剂,从由全氟二烯烃化合物向全氟炔烃化合物的异构化反应的活性高、根据反应条件与全氟炔烃化合物同样在除了作为半导体用干式蚀刻气体之外、还能够作为各种制冷剂、发泡剂、传热介质等备受期待的全氟环烯烃化合物的生成反应中也具有高活性的观点出发,优选可以被氟化的氧化铬催化剂(氧化铬催化剂或被氟化后的氧化铬催化剂)、可以被氟化的氧化钛催化剂(氧化钛催化剂或被氟化后的氧化钛催化剂)、可以被氟化的氧化锆催化剂(氧化锆催化剂或被氟化后的氧化锆催化剂)、可以被氟化的二氧化硅氧化铝催化剂(二氧化硅氧化铝催化剂或被氟化后的二氧化硅氧化铝催化剂)等。并且,在该方式中,作为包含属于元素周期表第13族的1种元素的催化剂,还能够使用可以被氟化的氧化铝催化剂。

[0181] 作为氧化铬催化剂、氧化铝催化剂和二氧化硅氧化铝催化剂,能够采用在上述[1-1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的物质,作为氧化钛催化剂和氧化锆催化剂,能够采用在上述[1-2]催化剂及其制造方法(其二)中说明过的物质。

[0182] 这些异构化反应的催化剂能够单独使用,也能够将2种以上组合使用。

[0183] 另外,关于将催化剂氟化时的氟化程度(氟原子的含量)、进行氟化的方法、氟化剂和氟化的条件,能够采用在上述[1-1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的内容。

[0184] 关于如上所述的异构化反应的催化剂的使用量,能够采用在上述[3-1]全氟炔烃化合物的制造方法(其一)中说明过的使用量。

[0185] 在本发明的制造方法中,在进行全氟二烯烃化合物的反应时,为了减少作为基质的全氟二烯烃化合物、异构化反应的催化剂、以及传热和催化剂浓度,还可以使用金属镍(特别是金属镍珠)或活性炭等使得W/F达到 $0.1 \sim 200 \text{ g} \cdot \text{sec.}/\text{cc}$ 、特别是 $0.5 \sim 150 \text{ g} \cdot \text{sec.}/\text{cc}$ 。

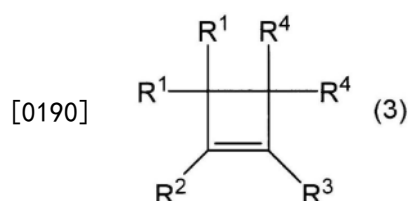
[0186] 本发明的制造方法(特别是全氟二烯烃化合物的反应)在液相中也能够进行,但优

选在气相中进行,特别优选以使用了固定床反应器的气相连续流通式进行。由此,与在液相中进行的情况相比,能够进一步简化装置、操作等,并且与以分批式进行的情况相比,能够进一步以高产率和高选择率得到全氟炔烃化合物。

[0187] 在本发明的制造方法中,关于全氟二烯烃化合物的反应中的反应温度和反应氛围,能够采用在上述[3-1]全氟炔烃化合物的制造方法(其一)中说明过的情况。

[0188] 在本发明的制造方法中,催化剂与全氟二烯烃化合物的接触时间(反应时间)为30秒以下、优选为25秒以下。接触时间(反应时间)超过30秒时,全氟炔烃化合物的产率下降。另外,接触时间(反应时间)的下限值没有特别限制,通常为1秒。

[0189] 在本发明的制造方法中,不仅能够制造全氟炔烃化合物,还能够制造全氟环烯烃化合物。作为该全氟环烯烃化合物,可以列举通式(3)所示的全氟环烯烃化合物。



[0191] [式中, $R^1 \sim R^4$ 同上。]其中,关于全氟环烯烃化合物的详细情况在后面说明。

[0192] 因此,在反应结束后,根据需要按照常规方法进行精制处理,能够得到全氟炔烃化合物。

[0193] 另外,对于通过本发明的制造方法副产的全氟环烯烃化合物,在根据需要按照常规方法进行精制处理之后,将该全氟环烯烃化合物用作基质,还能够得到全氟炔烃化合物。关于此时的方法和条件等,能够采用上述[3-1]全氟炔烃化合物的制造方法(其一)中说明过的内容。

[0194] 不仅是如上所述得到的全氟炔烃化合物,全氟环烯烃化合物也能够在于形成半导体、液晶等最尖端的微细结构的蚀刻气体、以及有机合成用砌块等的各种用途中有效地利用。其中,关于有机合成用砌块的详细情况在后面说明。

[0195] [3-3]全氟炔烃化合物的制造方法(其三)

[0196] 本发明的全氟炔烃化合物的第三制造方法包括在催化剂的存在下使全氟二烯烃化合物反应而得到全氟炔烃化合物的工序,

[0197] 该制造方法满足以下(C)~(F)的任一条件:

[0198] (C) 上述催化剂含有选自细孔容积为0.08mL/g以上的被氟化后的氧化铬、细孔容积为0.35mL/g以上的被氟化后的氧化铝和细孔容积为0.50mL/g以上的被氟化后的二氧化硅氧化铝中的至少1种催化剂;

[0199] (D) 上述催化剂含有细孔容积为0.35mL/g以上的被氟化后的金属氧化物;

[0200] (E) 上述催化剂含有通过使选自氢氟碳、氢氯氟碳和氯氟碳中的至少1种化合物与金属氧化物反应而被氟化后的金属氧化物;

[0201] (F) 上述催化剂含有将选自细孔容积为0.10mL/g以上的氧化铬、细孔容积为0.45mL/g以上的氧化铝和细孔容积为0.50mL/g以上的二氧化硅氧化铝中的至少1种金属氧化物氟化而得到的催化剂。

[0202] 条件(C)意味着使用在上述[1-1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的本发明的异构化反应的催化剂1,条件(D)意味着使用在上述[1-2]催化剂及其制造方法(其二)中

说明过的本发明的异构化反应的催化剂2, 条件 (E) 意味着使用通过上述[2-1]催化剂的制造方法 (其三) 中说明过的本发明的异构化反应的催化剂的制造方法3得到的催化剂, 条件 (F) 意味着使用通过上述[2-2]催化剂的制造方法 (其四) 中说明过的本发明的异构化反应的催化剂的制造方法4得到的催化剂。并且, 本发明的催化剂能够单独使用, 也能够将2种以上组合使用。

[0203] 在本发明中, 通过使用如上所述的本发明的催化剂, 能够增大反应的转化率, 并且容易降低催化剂的劣化, 即使长时间进行上述异构化反应也能够抑制催化剂的劣化。因此, 能够延长本发明的催化剂的更换频率, 是经济的方法。

[0204] 如上所述的本发明的催化剂的使用量可以为催化剂量, 没有特别限制, 从反应的转化率特别高、容易降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也容易抑制催化剂的劣化的观点出发, 例如, 催化剂重量相对于单位时间的全氟二烯烃化合物供给速度之比 (W/F) 优选为 $0.1 \sim 200 \text{ g} \cdot \text{sec.} / \text{cc}$ 、更优选为 $0.5 \sim 150 \text{ g} \cdot \text{sec.} / \text{cc}$ 。其中, 在使用多种本发明的催化剂的情况下, 优选进行调节使其合计量达到上述范围内。上述W/F能够确定特别是气相反应时的催化剂量, 但在采用液相反应的情况下, 催化剂的使用量也可以为催化剂量, 能够适当进行调节。

[0205] 在本发明的制造方法中, 在异构化反应中, 为了减少作为基质的全氟二烯烃化合物、本发明的催化剂、以及传热和催化剂浓度, 还能够使用金属镍 (特别是金属镍珠) 或活性炭等使得W/F达到 $0.1 \sim 200 \text{ g} \cdot \text{sec.} / \text{cc}$ 、特别是 $0.5 \sim 150 \text{ g} \cdot \text{sec.} / \text{cc}$ 。

[0206] 在本发明的制造方法中, 异构化反应在液相中也能够进行, 但优选在气相中进行, 特别优选以使用了固定床反应器的气相连续流通式进行。由此, 与在液相中进行的情况相比, 能够进一步简化装置、操作等, 并且与以分批式进行的情况相比, 也能够进一步以高产率和高选择率得到全氟炔烃化合物, 而且容易降低催化剂的劣化, 即使长时间进行上述异构化反应也容易抑制催化剂的劣化。

[0207] 在本发明的制造方法中, 异构化反应优选加热进行。具体而言, 优选在体系中投入作为基质的全氟二烯烃化合物和本发明的催化剂之后进行加热。关于此时的加热温度, 从反应的转化率特别高、容易降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也容易抑制催化剂劣化的观点出发, 优选 170°C 以上 (特别是 $170 \sim 400^{\circ}\text{C}$)、更优选 $180 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 。

[0208] 在本发明的制造方法中, 异构化反应中的反应时间没有特别限制, 本发明中从容易降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也能够抑制劣化的观点考虑, 优选长时间反应, 优选为 $10 \sim 200$ 小时、更优选为 $20 \sim 100$ 小时。

[0209] 在本发明的制造方法中, 异构化反应中的氛围没有特别限制, 例如, 反应氛围优选不活泼性气体氛围 (氮气氛围、氩气氛围等)。

[0210] 反应结束后, 根据需要按照常规方法进行精制处理, 能够得到全氟炔烃化合物。

[0211] 如上所述操作得到的全氟炔烃化合物能够在用于形成半导体、液晶等最尖端的微细结构的蚀刻气体、以及有机合成用砌块等的各种用途中有效地利用。其中, 关于有机合成用砌块的详细情况在后面说明。[3-4] 全氟炔烃化合物的制造方法 (其四)

[0212] 本发明的全氟炔烃化合物的第四制造方法包括在催化剂的存在下使全氟二烯烃化合物反应而得到全氟炔烃化合物的工序, 在从反应开始至反应结束的至少一部分, 将全氟二烯烃化合物的质量作为基准 (100质量%), 在反应体系中的水分量为30质量ppm以下的

条件下进行上述全氟二烯烃化合物的反应。

[0213] 作为全氟炔烃化合物的制造方法,已知在催化剂的存在下使全氟二烯烃化合物反应而使其异构化的方法,但尚不知能够降低催化剂劣化的方法。根据本发明,在从反应开始至反应结束的至少一部分中,将全氟二烯烃化合物的质量作为基准(100质量%),使反应体系中的水分量在30质量ppm以下,由此,能够降低催化剂的劣化,并维持反应的转化率。此时,即使长时间进行上述异构化反应也能够抑制催化剂的劣化。此时,催化剂的劣化速度也因催化剂重量相对于单位时间的全氟二烯烃化合物供给速度之比(W/F)而异,在增大W/F、即减缓全氟二烯烃化合物供给速度时,还能够进一步抑制催化剂的劣化。因此,在采用了本发明的制造方法的情况下,能够延长催化剂的更换频率,是经济的方法。

[0214] 根据本发明,将反应体系中所存在的水分量控制在较低程度,详细情况在后面说明。因此,能够有效地抑制催化剂的活性点被水压坏而劣化的情形。即,无论在使用什么样的催化剂的情况下,都能够抑制催化剂的活性点被水压坏,能够有效地降低催化剂的劣化。作为异构化反应的催化剂,没有特别限制,从容易通过减少反应体系中的水分量来降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也容易抑制劣化的观点出发,例如,优选包含属于元素周期表第3族~第14族的至少1种元素的催化剂,更优选包含属于元素周期表第4族~第6族和第13族~第14族的至少1种元素的催化剂,进一步优选包含铬、钛、硅、铝等的至少1种的催化剂。催化剂中可以仅包含上述的金属元素的1种,也可以包含2种以上。

[0215] 作为这样的异构化反应的催化剂,从由全氟二烯烃化合物向全氟炔烃化合物的异构化反应的活性高、容易通过减少反应体系中的水分量来降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也容易抑制劣化的观点出发,特别优选可以被氟化的氧化铬催化剂(氧化铬催化剂或被氟化后的氧化铬催化剂)、可以被氟化的氧化钛催化剂(氧化钛催化剂或被氟化后的氧化钛催化剂)、可以被氟化的氧化铝催化剂(氧化铝催化剂或被氟化后的氧化铝催化剂)、可以被氟化的二氧化硅氧化铝催化剂(二氧化硅氧化铝催化剂或被氟化后的二氧化硅氧化铝催化剂)等。

[0216] 作为氧化铬催化剂、氧化铝催化剂和二氧化硅氧化铝催化剂,能够采用在上述[1-1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的催化剂,作为氧化钛催化剂和氧化锆催化剂,能够采用在上述[1-2]催化剂及其制造方法(其二)中说明过的催化剂。

[0217] 这些异构化反应的催化剂能够单独使用,也能够将2种以上组合使用。

[0218] 另外,关于将催化剂氟化时的氟化程度(氟原子的含量)、进行氟化的方法、氟化剂和氟化的条件,能够采用在上述[1-1]催化剂及其制造方法(其一)中说明过的内容。

[0219] 关于如上所述的异构化反应的催化剂的使用量,能够采用在上述[3-1]全氟炔烃化合物的制造方法(其一)中说明过的使用量。

[0220] 在本发明的制造方法中,在异构化反应(全氟二烯烃化合物的反应)中,为了减少作为基质的全氟二烯烃化合物、异构化反应的催化剂、以及传热和催化剂浓度,还可以使用金属镍(特别是金属镍珠)或活性炭等使得W/F达到 $0.1 \sim 200 \text{ g} \cdot \text{sec.}/\text{cc}$ 、特别是 $0.5 \sim 150 \text{ g} \cdot \text{sec.}/\text{cc}$ 。

[0221] 在本发明的制造方法中,异构化反应(全氟二烯烃化合物的反应)在从反应开始至反应结束的至少一部分中,将全氟二烯烃化合物的质量作为基准(100质量%),在反应体系中的水分量为30质量ppm以下、优选为20质量ppm以下的条件下进行。另外,水分量的下限值

能够为1质量ppb。其中,在本发明中,反应体系中的水分量例如能够如后所述通过使反应氛围为不活泼性气体氛围、并且供给具有特定水分量的全氟二烯烃化合物而进行调节。

[0222] 另外,在本发明中,反应体系中的水分量如上所述为30质量ppm以下,可以在反应开始时反应体系中的水分量为30质量ppm以下,也可以在反应中途反应体系中的水分量为30质量ppm以下,还可以在反应结束时反应体系中的水分量为30质量ppm以下。即,在从反应开始时至反应结束时的至少一部分(至少任一时刻)反应体系中的水分量为30质量ppm以下即可。其中,从进一步抑制催化剂劣化的观点出发,优选至少在反应开始时反应体系中的水分量为30质量ppm以下(特别是20质量ppm以下),特别优选在从反应开始时至反应结束时的整个过程中反应体系中的水分量为30质量ppm以下(特别是20质量ppm以下)。

[0223] 在本发明的制造方法中,异构化反应(全氟二烯烃化合物的反应)中的反应氛围,只要是反应体系中的水分量满足上述范围就没有特别限制,例如优选不活泼性气体氛围(氮气氛围、氩气氛围等)。可以换句话说,在反应氛围为不活泼性气体氛围的情况下,反应体系中的水分量为30质量ppm以下的情形实质上就是作为基质的全氟二烯烃化合物的水分量为30质量ppm以下。即,可以换句话说,在反应氛围为不活泼性气体氛围的情况下,本发明的制造方法就是在催化剂的存在下使水分量为30质量ppm以下的全氟二烯烃化合物反应而得到全氟炔烃化合物的方法。在这情况下,可以在反应开始、即正要与催化剂接触的全氟炔烃化合物的水分量为30质量ppm以下,也可以在反应中途反应体系中的全氟炔烃化合物的水分量为30质量ppm以下,还可以在反应结束时全氟炔烃化合物的水分量为30质量ppm以下。即,只要在从反应开始时至反应结束时的至少一部分(至少任一时刻)全氟炔烃化合物的水分量为30质量ppm以下即可,优选至少在反应开始时全氟炔烃化合物的水分量为30质量ppm以下,特别优选在从反应开始时至反应结束时的整个过程中全氟炔烃化合物的水分量为30质量ppm以下。

[0224] 在本发明的制造方法中,异构化反应(全氟二烯烃化合物的反应)在液相中也能够进行,但优选在气相中进行,特别优选以使用了固定床反应器的气相连续流通式进行。由此,与在液相中进行的情况相比,能够进一步简化装置、操作等,并且与以分批式进行的情况相比,能够进一步以高产率和高选择率得到全氟炔烃化合物,而且,通过减少反应体系中的水分量,容易降低催化剂的劣化,即使长时间进行上述异构化反应也容易抑制劣化。

[0225] 在本发明的制造方法中,关于全氟二烯烃化合物的反应中的反应温度,能够采用在上述[3-1]全氟炔烃化合物的制造方法(其一)中说明过的温度。

[0226] 在本发明的制造方法中,异构化反应(全氟二烯烃化合物的反应)中的反应时间没有特别限制,本发明中从容易通过减少反应体系中的水分量来降低催化剂的劣化、即使长时间进行上述异构化反应也能够抑制劣化的观点考虑,优选长时间反应,优选为10~200小时、更优选为20~100小时。

[0227] 反应结束后,根据需要按照常规方法进行精制处理,能够得到全氟炔烃化合物。

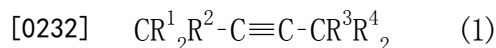
[0228] 如上所述操作得到的全氟炔烃化合物能够在用于形成半导体、液晶等最尖端的微细结构的蚀刻气体、以及有机合成用砌块等的各种用途中有效地利用。其中,关于有机合成用砌块的详细情况在后面说明。

[0229] 4.全氟炔烃组合物

[0230] 如上所述操作,能够得到全氟炔烃化合物,但在采用在上述[3-1]全氟炔烃化合

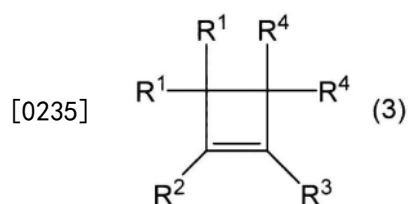
物的制造方法(其一)或[3-2]全氟炔烃化合物的制造方法(其二)中说明过的制造方法时,如上所述,也有时以含有全氟炔烃化合物和全氟环烯烃化合物的全氟炔烃组合物的形式得到。另外,在采用在上述[3-3]全氟炔烃化合物的制造方法(其三)或[3-4]全氟炔烃化合物的制造方法(其四)中说明过的制造方法时,所得到的全氟炔烃化合物的选择率极高,能够将生成物中的其它的追加化合物的含量降低到极低。

[0231] 在以全氟炔烃组合物的形式得到全氟炔烃化合物的情况下,全氟炔烃化合物优选为通式(1)所示的全氟炔烃。



[0233] [式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 同上。]

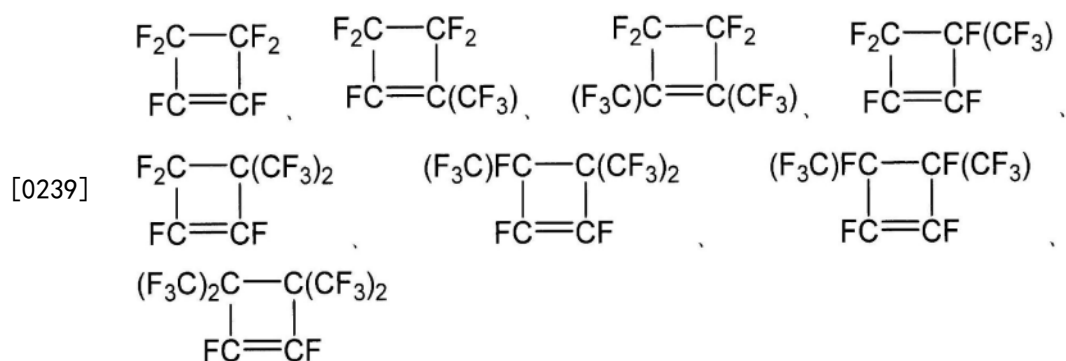
[0234] 全氟环烯烃化合物优选为通式(3)所示的全氟环烯烃化合物。



[0236] [式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 同上。]

[0237] 在本发明的全氟炔烃组合物中,全氟炔烃化合物能够单独使用,也能够将2种以上组合使用。

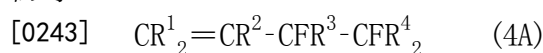
[0238] 作为全氟环烯烃化合物,例如可以列举:



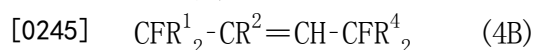
[0240] 等。全氟环烯烃化合物能够单独使用,也能够将2种以上组合使用。

[0241] 在本发明的全氟炔烃组合物中,将本发明的全氟炔烃组合物的总量作为100摩尔%,全氟炔烃化合物的含量优选为40~99.999摩尔%、更优选为50~99.998摩尔%、进一步优选为60~99.997摩尔%。另外,同样将本发明的全氟炔烃组合物的总量作为100摩尔%,全氟环烯烃化合物的含量优选为0.001~60摩尔%、更优选为0.002~50摩尔%、进一步优选为0.003~40摩尔%。

[0242] 并且,根据本发明的制造方法,除了能够制造上述全氟炔烃化合物和全氟环烯烃化合物以外,还能够制造通式(4A)所示的全氟烯烃化合物和通式(4B)所示的氟代烯烃化合物等。



[0244] [式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 同上。]



[0246] [式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 同上。]

[0247] 另外,根据本发明的制造方法,不易生成作为副产物的通式(4B)所示的氟代烯烃化合物。

[0248] 因此,本发明的全氟炔烃组合物中还可以含有通式(4A)所示的全氟烯烃化合物或通式(4B)所示的氟代烯烃化合物。在本发明的全氟炔烃组合物中含有通式(4A)所示的全氟烯烃化合物的情况下,将本发明的全氟炔烃组合物的总量作为100摩尔%,其含量优选为0.0005~0.5摩尔%、更优选为0.001~0.3摩尔%。另外,在本发明的全氟炔烃组合物中含有通式(4B)所示的氟代烯烃化合物的情况下,根据本发明的制造方法,不易生成作为副产物的通式(4B)所示的氟代烯烃化合物,因而,将本发明的全氟炔烃组合物的总量作为100摩尔%,其含量优选为0~0.3摩尔%、更优选为0.01~0.28摩尔%。

[0249] 另外,根据本发明的制造方法,即使在以全氟炔烃组合物的形式得到的情况下,也能够如上所述以特别高的产率和特别高的选择率得到全氟炔烃化合物,因而能够减少全氟炔烃组合物中的除全氟炔烃化合物以外的成分,因此能够削减用于得到全氟炔烃化合物的精制工作

[0250] 这样的本发明的全氟炔烃组合物与上述的单独全氟炔烃化合物的情形同样,能够在用于形成半导体、液晶等最尖端的微细结构的蚀刻气体、以及有机合成用砌块等的各种用途中有效地利用。其中,有机合成用砌块意指能够成为具有高反应性骨架的化合物的前体的物质。例如,在使本发明的全氟炔烃组合物与 $\text{CF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 等含氟有机硅化合物反应时,能够导入 CF_3 基等氟代烷基,转换成能够成为清洗剂或含氟医药中间体的物质。

[0251] 以上对本发明的实施方式进行了说明,只要不脱离请求保护的范围的主旨和范围,可以有方式和详细情况的各种变更。

[0252] 实施例

[0253] 以下例示实施例明确本发明的特征。本发明并不限于这些实施例。

[0254] [实施例1:条件(A)或(B)]

[0255] 在以下的实施例1中,作为催化剂使用以下物质。

[0256] 氧化铬催化剂: Cr_2O_3

[0257] 氟化氧化铬催化剂(1):通过在大气压下以100~460℃流通氟化氢3~4小时将 Cr_2O_3 氟化。

[0258] 氧化钛催化剂: TiO_2

[0259] 氟化氧化钛催化剂:通过在大气压下以室温~300℃流通氟化氢3~4小时将 TiO_2 氟化。

[0260] 氟化氧化锆催化剂:通过在大气压下以室温~400℃流通氟化氢3~4小时将 ZrO_2 氟化。

[0261] 二氧化硅氧化铝催化剂: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80/10\sim 60/20$ (质量比)。

[0262] 实施例1—1:氟化氧化铬催化剂、 $\text{W/F}=30.0\text{g}\cdot\text{sec.}/\text{cc}$ 、200℃、23.1秒

[0263] 将作为催化剂的氟化氧化铬催化剂(1)(利用氟化氢氟化后的氧化铬)填充在金属制管状反应器中。将该反应管加热至200℃,以 W/F 达到 $30.0\text{g}\cdot\text{sec.}/\text{cc}$ 的方式向反应管供给六氟丁二烯($\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2$),由此,以气相连续流通式进行反应23.1秒。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为99.7摩尔%、1,2,3,

3,4,4-六氟-1-环丁烯($c\text{-C}_4\text{F}_6$)为0.162摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)为0.0356摩尔%(E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.0947摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.0182摩尔%。

[0264] 实施例1—2:氟化氧化铬催化剂、 $W/F=30.0\text{g}\cdot\text{sec.}/\text{cc}$ 、 250°C 、23.1秒

[0265] 将加热温度设为 250°C ,进行反应23.1秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为97.2摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯($c\text{-C}_4\text{F}_6$)为2.47摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)为0.0871摩尔%(E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.262摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.0194摩尔%。

[0266] 实施例1—3:氟化氧化铬催化剂、 $W/F=90.0\text{g}\cdot\text{sec.}/\text{cc}$ 、 200°C 、69.3秒

[0267] 将 W/F 设为 $90.0\text{g}\cdot\text{sec.}/\text{cc}$,进行反应69.3秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为99.7摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯($c\text{-C}_4\text{F}_6$)为0.118摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)为0.0254摩尔%(E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.0911摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.0162摩尔%。

[0268] 实施例1—4:氟化氧化钛催化剂、 $W/F=30.0\text{g}\cdot\text{sec.}/\text{cc}$ 、 200°C 、32.5秒

[0269] 作为催化剂使用氟化氧化钛催化剂(利用氟化氢氟化后的氧化钛),进行反应32.5秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为99.0摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为99.3摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯($c\text{-C}_4\text{F}_6$)为0.354摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)为0.0595摩尔%(E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.0341摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.213摩尔%。

[0270] 实施例1—5:氟化氧化钛催化剂、 $W/F=30.0\text{g}\cdot\text{sec.}/\text{cc}$ 、 250°C 、32.5秒

[0271] 作为催化剂使用氟化氧化钛催化剂(利用氟化氢氟化后的氧化钛),将加热温度设为 250°C ,进行反应32.5秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为99.9摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为23.7摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯($c\text{-C}_4\text{F}_6$)为76.0摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)为0.00110摩尔%(E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.00421摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.295摩尔%。

[0272] 实施例1—6:氟化氧化钛催化剂、 $W/F=30.0\text{g}\cdot\text{sec.}/\text{cc}$ 、 300°C 、32.5秒

[0273] 作为催化剂使用氟化氧化钛催化剂(利用氟化氢氟化后的氧化钛),将加热温度设为 300°C ,进行反应32.5秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为44.5摩尔%、1,2,3,3,4,4-

六氟-1-环丁烯 ($c\text{-C}_4\text{F}_6$) 为55.1摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 为0.00601摩尔% (E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 为0.00200摩尔% (E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.392摩尔%。

[0274] 实施例1—7:氟化氧化锆催化剂、W/F=30.0g • sec./cc、250℃、14.9秒

[0275] 作为催化剂使用氟化氧化锆催化剂 (利用氟化氢氟化后的氧化锆), 将加热温度设为250℃, 进行反应14.9秒, 除此以外, 与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后, 利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析, 结果是, 转化率为70.1摩尔%, 关于各成分的选择率, 1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯 ($c\text{-C}_4\text{F}_6$) 为4.18摩尔%、1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 为94.1摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 为0.00100摩尔% (E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 为0.198摩尔% (E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.0760摩尔%。

[0276] 实施例1—8:氟化氧化锆催化剂、W/F=30.0g • sec./cc、350℃、14.9秒

[0277] 作为催化剂使用氟化氧化锆催化剂 (利用氟化氢氟化后的氧化锆), 将加热温度设为350℃, 进行反应14.9秒, 除此以外, 与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后, 利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析, 结果是, 转化率为99.5摩尔%, 关于各成分的选择率, 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 为2.68摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯 ($c\text{-C}_4\text{F}_6$) 为96.3摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 为0.0127摩尔% (E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 为0.118摩尔% (E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.274摩尔%。

[0278] 实施例1—9:氟化氧化锆催化剂、W/F=15.0g • sec./cc、350℃、7.5秒

[0279] 作为催化剂使用氟化氧化锆催化剂 (利用氟化氢氟化后的氧化锆), 将加热温度设为350℃、将W/F设为15.0g • sec./cc, 进行反应7.5秒, 除此以外, 与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后, 利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析, 结果是, 转化率为99.1摩尔%, 关于各成分的选择率, 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 为3.71摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯 ($c\text{-C}_4\text{F}_6$) 为95.3摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 为0.0163摩尔% (E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 为0.0851摩尔% (E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.246摩尔%。

[0280] 将实施例1—1~1—9的结果示于表1。

[0281] [表1]

[0282]

	实施例								
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
催化剂	氟化铬 氧化铬	氟化铬 氧化铬	氟化铬 氧化铬	氟化铬 氧化铬	氟化铬 氧化铬	氟化铬 氧化铬	氟化铬 氧化铬	氟化铬 氧化铬	氟化铬 氧化铬
W/F	30.0	30.0	90.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	15.0
温度 (°C)	200	250	200	200	250	300	250	350	350
接触时间 (秒)	23.1	23.1	69.3	32.5	32.5	32.5	14.9	14.9	7.5
转化率 (摩尔%)	100	100	100	99.0	99.9	100	70.1	99.5	99.1
选择率 (摩尔%)									
$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$	99.7	97.2	99.7	99.3	23.7	44.5	94.1	2.68	3.71
c-C ₄ F ₆	0.162	2.47	0.118	0.354	76.0	55.1	4.18	96.3	95.3
$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	0.0356	0.0871	0.0254	0.0595	0.00110	0.00601	0.00100	0.0127	0.0163
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$	0.0947	0.262	0.0911	0.0341	0.00421	0.00200	0.198	0.118	0.0851
其它	0.0182	0.0194	0.0162	0.213	0.295	0.392	0.0760	0.274	0.246
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0283] 实施例1—10:氟化氧化铬催化剂、W/F=15.0g • sec./cc、200℃、16.2秒

[0284] 将W/F设为15.0g • sec./cc,进行反应16.2秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为99.8摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯(c-C₄F₆)为0.0991摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)低于检测极限(ND;E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.0850摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.0159摩尔%。

[0285] 实施例1—11:氧化铬催化剂、W/F=30.0g • sec./cc、20℃、25.1秒

[0286] 作为催化剂使用氧化铬催化剂,将加热温度设为20℃,进行反应25.1秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为99.8摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯(c-C₄F₆)低于检测

极限 (ND)、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 为0.0257摩尔% (E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 为0.0511摩尔% (E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.0832摩尔%。

[0287] 实施例1—12:氧化铬催化剂、W/F=14.0g • sec./cc、20℃、11.7秒

[0288] 作为催化剂使用氧化铬催化剂,将W/F设为14.0g • sec./cc、将加热温度设为20℃,进行反应11.7秒,除此以外,与实施例1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 为99.8摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 低于检测极限 (ND)、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 为0.0187摩尔% (E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 为0.0544摩尔% (E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.0969摩尔%。

[0289] 实施例1—13:氧化铬催化剂、W/F=30.0g • sec./cc、50℃、25.1秒

[0290] 作为催化剂使用氧化铬催化剂,将加热温度设为50℃,进行反应25.1秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 为99.9摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 低于检测极限 (ND)、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 为0.0201摩尔% (E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 为0.0387摩尔% (E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.0012摩尔%。

[0291] 实施例1—14:氧化铬催化剂、W/F=6.0g • sec./cc、150℃、5.0秒

[0292] 作为催化剂使用氧化铬催化剂,将W/F设为6.0g • sec./cc,将加热温度设为150℃,进行反应5.0秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 为99.8摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 为0.00311摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 为0.0274摩尔% (E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 为0.0477摩尔% (E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.0818摩尔%。

[0293] 实施例1—15:氧化铬催化剂、W/F=30.0g • sec./cc、150℃、25.1秒

[0294] 作为催化剂使用氧化铬催化剂,将加热温度设为150℃,进行反应25.1秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) 为99.8摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯 ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) 为0.00154摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) 为0.0272摩尔% (E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) 为0.0364摩尔% (E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.125摩尔%。

[0295] 实施例1—16:氧化铬催化剂、W/F=8.0g • sec./cc、200℃、6.7秒

[0296] 作为催化剂使用氧化铬催化剂,将W/F设为8.0g • sec./cc,进行反应6.7秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为99.9摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,

4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为99.6摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)为0.00311摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)低于检测极限(ND;E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.00111摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.416摩尔%。

[0297] 实施例1—17:氧化铬催化剂、W/F=16.0g·sec./cc、200℃、13.3秒

[0298] 作为催化剂使用氧化铬催化剂,将W/F设为16.0g·sec./cc,进行反应13.3秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为99.9摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)为0.00311摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)低于检测极限(ND;E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.00101摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.0959摩尔%。

[0299] 实施例1—18:氧化钛催化剂、W/F=10.0g·sec./cc、200℃、11.1秒

[0300] 作为催化剂使用氧化钛催化剂,将W/F设为10.0g·sec./cc,进行反应11.1秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为99.0摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为99.4摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)为0.254摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)为0.059摩尔%(E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.0341摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.213摩尔%。

[0301] 实施例1—19:氧化钛催化剂、W/F=14.0g·sec./cc、200℃、15.5秒

[0302] 作为催化剂使用氧化钛催化剂,将W/F设为14.0g·sec./cc,进行反应15.5秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为99.0摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为99.3摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)为0.362摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)为0.0587摩尔%(E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.0321摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.247摩尔%。

[0303] 实施例1—20:二氧化硅氧化铝催化剂、W/F=7.5g·sec./cc、20℃、14.9秒

[0304] 作为催化剂使用二氧化硅氧化铝催化剂,将W/F设为7.5g·sec./cc,将加热温度设为20℃,进行反应14.9秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为99.4摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)低于检测极限(ND)、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)低于检测极限(ND;E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.0909摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.504摩尔%。

[0305] 实施例1—21:二氧化硅氧化铝催化剂、W/F=15.0g·sec./cc、20℃、29.9秒

[0306] 作为催化剂使用二氧化硅氧化铝催化剂,将W/F设为15.0g·sec./cc,将加热温度设为20℃,进行反应29.9秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经

过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为99.9摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)低于检测极限(ND)、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)为0.00688摩尔%(E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.0555摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.0374摩尔%。

[0307] 实施例1—22:二氧化硅氧化铝催化剂、W/F=30.0g·sec./cc、20℃、59.8秒

[0308] 作为催化剂使用二氧化硅氧化铝催化剂,将加热温度设为20℃,进行反应59.8秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为99.8摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)低于检测极限(ND)、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)低于检测极限(ND;E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.0804摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.161摩尔%。

[0309] 实施例1—23:二氧化硅氧化铝催化剂、W/F=4.0g·sec./cc、100℃、8.0秒

[0310] 作为催化剂使用二氧化硅氧化铝催化剂,将W/F设为4.0g·sec./cc,将加热温度设为100℃,进行反应8.0秒,除此以外,与实施例1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为99.4摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)为0.00121摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)低于检测极限(ND;E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.0909摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.503摩尔%。

[0311] 实施例1—24:二氧化硅氧化铝催化剂、W/F=4.0g·sec./cc、200℃、8.0秒

[0312] 作为催化剂使用二氧化硅氧化铝催化剂,将W/F设为4.0g·sec./cc,进行反应8.0秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为99.5摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)为0.0670摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)低于检测极限(ND;E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.0101摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.467摩尔%。

[0313] 实施例1—25:二氧化硅氧化铝催化剂、W/F=8.0g·sec./cc、200℃、16.0秒

[0314] 作为催化剂使用二氧化硅氧化铝催化剂,将W/F设为8.0g·sec./cc,进行反应16.0秒,除此以外,与实施例1—1同样进行反应。从反应结束后开始经过1小时后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析,结果是,转化率为100摩尔%,关于各成分的选择率,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)为99.5摩尔%、1,2,3,3,4,4-六氟-1-环丁烯($\text{c-C}_4\text{F}_6$)为0.0611摩尔%、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)低于检测极限(ND;E体和Z体的合计量)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$)为0.00921摩尔%(E体和Z体的合计量)、其它副产物合计为0.480摩尔%。

[0315] 将实施例1—1和1—10~1—17的结果示于表2,将实施例1—18~1—25的结果示于表3。

[0316] [表2]

[0317]

	实施例									
	1-1	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	
催化剂	氟化 氧化铬	氟化 氧化铬	氧化铬	氧化铬	氧化铬	氧化铬	氧化铬	氧化铬	氧化铬	氧化铬
W/F	30.0	15.0	30.0	14.0	30.0	6.0	30.0	8.0	16.0	
温度 (℃)	200	200	20	20	50	150	150	200	200	
接触时间 (秒)	23.1	16.2	25.1	11.7	25.1	5.0	25.1	6.7	13.3	
转化率 (摩尔%)	100	100	100	100	100	100	100	99.9	100	
选择率 (摩尔%)										
CF ₃ C≡CCF ₃	99.7	99.8	99.8	99.8	99.9	99.8	99.8	99.6	99.9	
c-C ₄ F ₆	0.162	0.0991	ND	ND	ND	0.00311	0.00154	0.00311	0.00311	
CF ₂ =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	
其它	0.0182	0.0159	0.0832	0.0969	0.0012	0.0818	0.125	0.416	0.0959	
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

[0318] [表3]

[0319]

	实施例							
	1-18	1-19	1-20	1-21	1-22	1-23	1-24	1-25
催化剂	氧化钛	氧化钛	二氧化硅 氧化铝	二氧化硅 氧化铝	二氧化硅 氧化铝	二氧化硅 氧化铝	二氧化硅 氧化铝	二氧化硅 氧化铝
W/F	10.0	14.0	7.5	15.0	30.0	4.0	4.0	8.0
温度 (°C)	200	200	20	20	20	100	200	200
接触时间 (秒)	11.1	15.5	14.9	29.9	59.8	8.0	8.0	16.0
转化率 (摩尔%)	99.0	99.0	100	100	100	100	100	100
选择性 (摩尔%)								
$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$	99.4	99.3	99.4	99.9	99.8	99.4	99.5	99.5
c-C ₆ F ₆	0.254	0.362	ND	ND	ND	0.00121	0.0670	0.0611
$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	0.059	0.0587	ND	0.00688	ND	ND	ND	ND
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$	0.0341	0.0321	0.0909	0.0555	0.0804	0.0909	0.0101	0.00921
其它	0.213	0.247	0.504	0.0374	0.161	0.503	0.467	0.480
合计	100	100	100	100	100	100	100	100

[0320] [实施例2:条件 (C) ~ (F)]

[0321] 在以下实施例2中,作为催化剂使用以下物质。

[0322] 氟化氧化铬催化剂 (1): 利用氟化氢氟化后的氧化铬, 细孔容积0.10mL/g, 通过在大气压下以100 ~ 400°C对于氧化铬 (Cr_2O_3 、细孔容积0.15mL/g) 流通氟化氢6小时而将其氟化。

[0323] 氟化氧化铬催化剂 (2): 利用氯二氟甲烷 (R22) 氟化后的氧化铬, 细孔容积0.13mL/g, 通过在大气压下以100 ~ 500°C对于氧化铬 (Cr_2O_3 、细孔容积0.15mL/g) 流通氯二氟甲烷 (R22) 6小时而将其氟化。

[0324] 氟化二氧化硅氧化铝催化剂 (1): 利用氟化氢氟化后的二氧化硅氧化铝, 细孔容积0.55mL/g, 通过在大气压下以100 ~ 400°C对于二氧化硅氧化铝 (细孔容积0.70mL/g) 流通氟化氢6小时而将其氟化。

[0325] 氟化二氧化硅氧化铝催化剂 (2): 利用氯二氟甲烷 (R22) 氟化后的二氧化硅氧化铝, 细孔容积0.69mL/g, 通过在大气压下以100 ~ 500°C对于二氧化硅氧化铝 (细孔容积0.70mL/g) 流通氯二氟甲烷 (R22) 6小时而将其氟化。

[0326] 另外,作为氟化氧化铝催化剂,均通过在大气压下以100~400℃对于规定的氧化铝流通氟化氢6小时而将其氟化。氟化氧化铝催化剂的详细情况示于表4。

[0327] [表4]

	氟化氧化铝催化剂				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
氟化前物性					
比表面积(m ² /g)	165	300	166	150	270
细孔容积(mL/g)	0.91	0.61	0.37	0.51	0.38
氟化后物性					
比表面积(m ² /g)	97.4	141	84.4	122	93.8
细孔容积(mL/g)	1.33	0.43	0.22	0.39	0.23
氟化后组成					
F(原子%)	16.9	18.1	16.9	18.3	48.7

[0329] 实施例2—1:R22氟化氧化铬催化剂、细孔容积0.13mL/g

[0330] 将作为催化剂的氟化氧化铬催化剂(2)(利用氯二氟甲烷(R22)氟化后的氧化铬)填充在金属制管状反应器中。将该反应管加热至200℃,以W/F达到8g·sec./cc的方式向反应管供给六氟丁二烯(CF₂CF=CF₂),由此,以气相连续流通式进行反应。经过规定时间后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析。其结果是,催化剂的劣化速度为-0.12%/小时。其中,催化剂的劣化速度意指横轴表示反应时间、竖轴表示转化率时的斜率。将结果示于表5。

[0331] [表5]

[0332]

氟化氧化铬催化剂 氟化前		劣化速度 -0.12% 氟化后		细孔容积 0.13mL/g									
W/F (g · sec./cc)	细孔容积 0.15mL/g	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
(反应时间)		1	6	24	29	32	48	51	60				
转化率 (摩尔%)		100	100	100	99.9	99.8	98.1	97.2	96.4				
选择性 (摩尔%)													
$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$		99.0	99.4	99.4	99.6	99.6	99.6	99.6	99.7				
$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$		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				
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$		0.176	0.198	0.166	0.106	0.110	0.0910	0.0923	0.0902				
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND				
其它		0.727	0.392	0.295	0.228	0.182	0.213	0.155	0.202				
合计		100	100	100	100	100	100	100	100				

[0333] 实施例2—2: R22氟化二氧化硅氧化铝催化剂、细孔容积0.69mL/g

[0334] 作为催化剂不使用氟化氧化铬催化剂(2),而是使用氟化二氧化硅氧化铝催化剂(2)(利用氯二氟甲烷(R22)氟化后的二氧化硅氧化铝),除此以外,与实施例2—1同样进行反应。经过规定时间后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析。其结果是,催化剂的劣化速度为-0.0014%/小时。其中,催化剂的劣化速度意指横轴表示反应时间、竖轴表示转化率时的斜率。将结果示于表6。

[0335] [表6]

[0336]

氟化二氧化硅氧化铝催化剂		劣化速度 -0.0014%													
氟化前		氟化后													
细孔容积	0.70mL/g	细孔容积0.69mL/g													
W/F (g · sec./cc)		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
反应时间 (小时)		3	19	27	34	51	58	75	78	81	8	8	8	8	8
转化率 (摩尔%)		100	100	100	100	100	99.9	99.9	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.7
选择率 (摩尔%)															
CF ₃ C≡CCF ₃		99.5	99.8	99.7	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.6
CF ₂ =CFCF ₂ CF ₃		0.00162	0.00306	0.00402	0.00509	0.00704	0.00529	0.00658	0.00595	0.00653	0.00658	0.00529	0.00595	0.00653	0.00911
c-C ₄ F ₆		0.0570	0.0793	0.0966	0.106	0.121	0.117	0.129	0.127	0.128	0.129	0.117	0.127	0.128	0.144
CF ₃ CF=CHCF ₃		0.104	0.00811	0.135	0.0986	0.0872	0.0891	0.0840	0.0816	0.0875	0.0840	0.0891	0.0816	0.0875	0.290
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
其它		0.386	0.154	0.0346	0.0317	0.000	0.0307	0.000276	0.00203	0.00561	0.000276	0.0307	0.00203	0.00561	0.00430
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0337] 实施例2-3:氟化氧化铝催化剂、细孔容积1.33mL/g

[0338] 作为催化剂不使用氟化氧化铬催化剂(2),而是使用氟化氧化铝催化剂(1),除此以外,与实施例2-1同样进行反应。经过规定时间后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析。其结果是,催化剂的劣化速度为-0.025%/小时。其中,催化剂的劣化速度意指横轴表示反应时间、竖轴表示转化率时的斜率。将结果示于表7。

[0339] [表7]

[0340] 氟化氧化铝催化剂 劣化速度-0.025%

[0341] 氟化前 氟化后

[0342] 细孔容积0.91mL/g 细孔容积1.33mL/g

[0343]

W/F (g · sec./cc)	4	4	4	4	4
反应时间 (小时)	2.4	5.7	21	30	50
转化率 (摩尔%)	100	100	99.9	99.4	97.7
选择率 (摩尔%)					
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 以外)	ND	ND	ND	ND	ND
其它	0.703	0.0755	0.0697	0.0465	0.063
合计	100	100	100	100	100

[0344] 实施例2-4:氟化氧化铝催化剂、细孔容积0.43mL/g

[0345] 作为催化剂不使用氟化氧化铬催化剂(2),而是使用氟化氧化铝催化剂(2),除此以外,与实施例2-1同样进行反应。经过规定时间后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析。其结果是,催化剂的劣化速度为-0.026%/小时。其中,催化剂的劣化速度意指横轴表示反应时间、竖轴表示转化率时的斜率。将结果示于表8。

[0346] [表8]

[0347] 氟化氧化铝催化剂 劣化速度0.026%

[0348] 氟化前 氟化后

[0349] 细孔容积0.61mL/g 细孔容积0.43mL/g

[0350]

W/F (g · sec./cc)	4	4	4	4	4
反应时间 (小时)	1.5	5.0	20	27	45
转化率 (摩尔%)	99.8	99.8	99.6	99.3	97.2
选择率 (摩尔%)					
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 以外)	ND	ND	ND	ND	ND
其它	0.0823	0.0335	0.0400	0.0468	0.255
合计	100	100	100	100	100

[0351] 比较例2-1:氟化氧化铝催化剂、细孔容积0.22mL/g

[0352] 作为催化剂不使用氟化氧化铬催化剂(2),而是使用氟化氧化铝催化剂(3),除此以外,与实施例2-1同样进行反应。经过规定时间后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析。其结果是,催化剂的劣化速度为-0.65%/小时。其中,催化剂的劣化速度意指横轴表示反应时间、竖轴表示转化率时的斜率。将结果示于表9。

[0353] [表9]

[0354] 氟化氧化铝催化剂 劣化速度-0.65%

[0355] 氟化前 氟化后

[0356] 细孔容积0.37mL/g 细孔容积0.22mL/g

[0357]

W/F (g · sec./cc)	4	4	4
反应 (小时)	2.4	5.8	10
转化率 (摩尔%)	99.5	97.2	94.3
选择率 (摩尔%)			
CF ₃ C≡CCF ₃	99.5	99.3	99.6
CF ₂ =CF CF ₂ CF ₃	ND	ND	ND
c-C ₄ F ₆	0.214	0.230	0.0247
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.160	0.410	0.116
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)	ND	ND	ND
其它	0.104	0.0496	0.263
合计	100	100	100

[0358] 实施例2-5:氟化氧化铝催化剂、细孔容积0.39mL/g

[0359] 作为催化剂不使用氟化氧化铬催化剂(2),而是使用氟化氧化铝催化剂(4),除此以外,与实施例2-1同样进行反应。经过规定时间后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析。其结果是,催化剂的劣化速度为-0.29%/小时。其中,催化剂的劣化速度意指横轴表示反应时间、竖轴表示转化率时的斜率。将结果示于表10。

[0360] [表10]

[0361] 氟化氧化铝催化剂 劣化速度-0.29%

[0362] 氟化前 氟化后

[0363] 细孔容积0.51mL/g 细孔容积0.39mL/g

[0364]

W/F (g · sec./cc)	4	4	4
反应时间 (小时)	10	28	47
转化率 (摩尔%)	100	94.3	88.2
选择率 (摩尔%)			
CF ₃ C≡CCF ₃	99.8	99.7	99.6
CF ₂ =CF CF ₂ CF ₃	0.00688	0.00612	0.00987
c-C ₄ F ₆	0.198	0.217	0.241
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.00702	0.104	0.097
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)	0.00806	ND	ND
其它	0.00123	0.000386	0.00942
合计	100	100	100

[0365] 比较例2-2:氟化氧化铝催化剂、细孔容积0.23mL/g

[0366] 作为催化剂不使用氟化氧化铬催化剂(2),而是使用氟化氧化铝催化剂(5),除此以外,与实施例2-1同样进行反应。经过规定时间后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析。其结果是,催化剂的劣化速度为-0.67%/小时。其中,催化剂的劣化速度意指横轴表示反应时间、竖轴表示转化率时的斜率。将结果示于表11。

[0367] [表11]

[0368] 氟化氧化铝催化剂 劣化速度-0.67%

[0369] 氟化前 氟化后

[0370] 细孔容积0.38mL/g 细孔容积0.23mL/g

[0371]

W/F (g · sec./cc)	4	4	4
反应时间 (小时)	1.0	15	20
转化率 (摩尔%)	99.7	93.3	83.9
选择率 (摩尔%)			
CF ₃ C≡CCF ₃	99.6	99.5	99.1
CF ₂ =CFCF ₂ CF ₃	0.00303	0.00488	0.00426
c-C ₄ F ₆	0.142	0.234	0.302
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.115	0.218	0.127
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)	ND	ND	ND
其它	0.132	0.0511	0.437
合计	100	100	100

[0372] 在上述表7~11的结果之中,将经过时间(接触时间)与转化率的关系示于图1,将氟化前的细孔容积与劣化速度的关系示于图2,将氟化后的细孔容积与劣化速度的关系示于图3。

[0373] [实施例3:条件(G)]

[0374] 在以下的实施例3中,作为催化剂,使用氧化铬催化剂(Cr₂O₃)或氧化铝催化剂(Al₂O₃)。

[0375] 另外,关于六氟丁二烯的水分量,通过添加水分或利用分子筛脱水进行调节以达到规定的水分量,水分量利用卡尔-费歇尔法测定。

[0376] 实施例3—1:氧化铬催化剂、水分量20ppm

[0377] 在金属制管状反应器中填充氮气形成氮气氛围,之后,投入作为催化剂的氧化铬催化剂。将该反应管加热至200℃,以W/F达到8g · sec./cc的方式向反应管供给六氟丁二烯(CF₂CF=CFCF₂),由此,以气相连续流通式进行反应。反应开始时的六氟丁二烯的水分量为20质量ppm,将从反应开始时至反应结束时的反应体系中的水分量调整为20ppm。经过规定时间后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析。其结果是,催化剂的劣化速度为—0.12%/小时。其中,催化剂的劣化速度意指横轴表示反应时间、竖轴表示转化率时的斜率。将结果示于表12。

[0378] [表12]

[0379]

氧化铬催化剂		劣化速度 -0.12%									
水分量 20ppm		2.21	7.21	21.8	27.0	48.4	52.5	60.1	67.0		
反应时间 (小时)		100	100	100	99.9	99.8	98.1	97.1	96.4		
转化率 (摩尔%)											
选择率 (摩尔%)											
CF ₃ C≡CCF ₃		99.0	99.3	99.4	99.6	99.6	99.6	99.6	99.7		
CF ₂ =CFCF ₂ CF ₃		0.0609	0.0507	0.0582	0.0541	0.0510	0.0504	0.0441	0.00128		
c-C ₄ F ₆		0.00394	0.000984	0.0442	0.0347	0.0336	0.0775	0.0822	0.0433		
CF ₃ CF=CHCF ₃		0.176	0.198	0.166	0.106	0.110	0.0910	0.0923	0.0902		
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
其它		0.727	0.492	0.295	0.228	0.182	0.213	0.155	0.192		
合计		100	100	100	100	100	100	100	100		

[0380] 实施例3—2:氧化铬催化剂、水分量2ppm

[0381] 不使用反应开始时的六氟丁二烯的水分量为20质量ppm的六氟丁二烯,而是使用反应开始时的六氟丁二烯的水分量为2质量ppm的六氟丁二烯,将从反应开始时至反应结束时的反应体系中的水分量调整为2ppm,除此以外,与实施例3—1同样进行反应。经过规定时间后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析。其结果是,催化剂的劣化速度为-0.12%/小时。其中,催化剂的劣化速度意指横轴表示反应时间、竖轴表示转化率时的斜率。将结果示于表13。

[0382] [表13]

[0383]

氧化铬催化剂 水分量 2ppm	劣化速度 —0.12%									
	反应时间 (小时)	1.21	6.42	24.4	29.0	31.5	48.2	51.4	60.0	
转化率 (摩尔%)		100	100	100	99.9	99.8	98.1	97.2	96.4	
选择性 (摩尔%)										
$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$		99.0	99.4	99.5	99.6	99.6	99.6	99.6	99.7	
$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$		0.0609	0.0507	0.0582	0.0541	0.0510	0.0504	0.0441	0.0013	
c-C ₄ F ₆		0.00394	0.000984	0.0442	0.0347	0.0336	0.0775	0.0822	0.0433	
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$		0.176	0.198	0.166	0.106	0.110	0.0910	0.0923	0.0902	
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
其它		0.727	0.392	0.275	0.228	0.182	0.213	0.155	0.202	
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	

[0384] 实施例3—3:氧化铝催化剂、水分量20ppm

[0385] 不使用氧化铬催化剂,而是使用氧化铝催化剂,除此以外,与实施例3—1同样进行反应。经过规定时间后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析。其结果是,催化剂的劣化速度为—0.0302%/小时。其中,催化剂的劣化速度意指横轴表示反应时间、竖轴表示转化率时的斜率。将结果示于表14。

[0386] [表14]

[0387] 氧化铝催化剂

[0388] 水分量20ppm 劣化速度—0.0302%

[0389]

反应时间 (小时)	10.2	16.3	34.1
转化率 (摩尔%)	100	99.7	99.2
选择率 (摩尔%)			
CF ₃ C≡CCF ₃	99.6	99.6	99.7
CF ₂ =CF CF ₂ CF ₃	ND	0.00101	0.00611
c-C ₄ F ₆	0.204	0.215	0.219
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.161	0.129	0.103
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)	0.0120	ND	ND
其它	0.00540	0.0163	0.000435
合计	100	100	100

[0390] 实施例3—4:氧化铝催化剂、水分量2ppm

[0391] 不使用氧化铬催化剂而是使用氧化铝催化剂,不使用反应开始时的六氟丁二烯的水分量为20质量ppm的六氟丁二烯,而是使用反应开始时的六氟丁二烯的水分量为2质量ppm的六氟丁二烯,将从反应开始时至反应结束时的反应体系中的水分量调整为2ppm,除此以外,与实施例3—1同样进行反应。经过规定时间后,利用气相色谱对从反应管流出的气体进行分析。其结果是,催化剂的劣化速度为-0.08%/小时。其中,催化剂的劣化速度意指横轴表示反应时间、竖轴表示转化率时的斜率。将结果示于表15。

[0392] [表15]

[0393] 氧化铝催化剂

[0394] 水分量2ppm 劣化速度-0.08%

[0395]

反应时间 (小时)	9.02	15.2	32.3
转化率 (摩尔%)	100	99.7	99.2
选择率 (摩尔%)			
CF ₃ C≡CCF ₃	99.6	99.6	99.7
CF ₂ =CF CF ₂ CF ₃	ND	0.00009	0.0070
c-C ₄ F ₆	0.204	0.215	0.219
CF ₃ CF=CHCF ₃	0.161	0.129	0.100
C ₄ F ₇ H (CF ₃ CF=CHCF ₃ 以外)	0.0120	ND	ND
其它	0.00540	0.0173	0.00254
合计	100	100	100

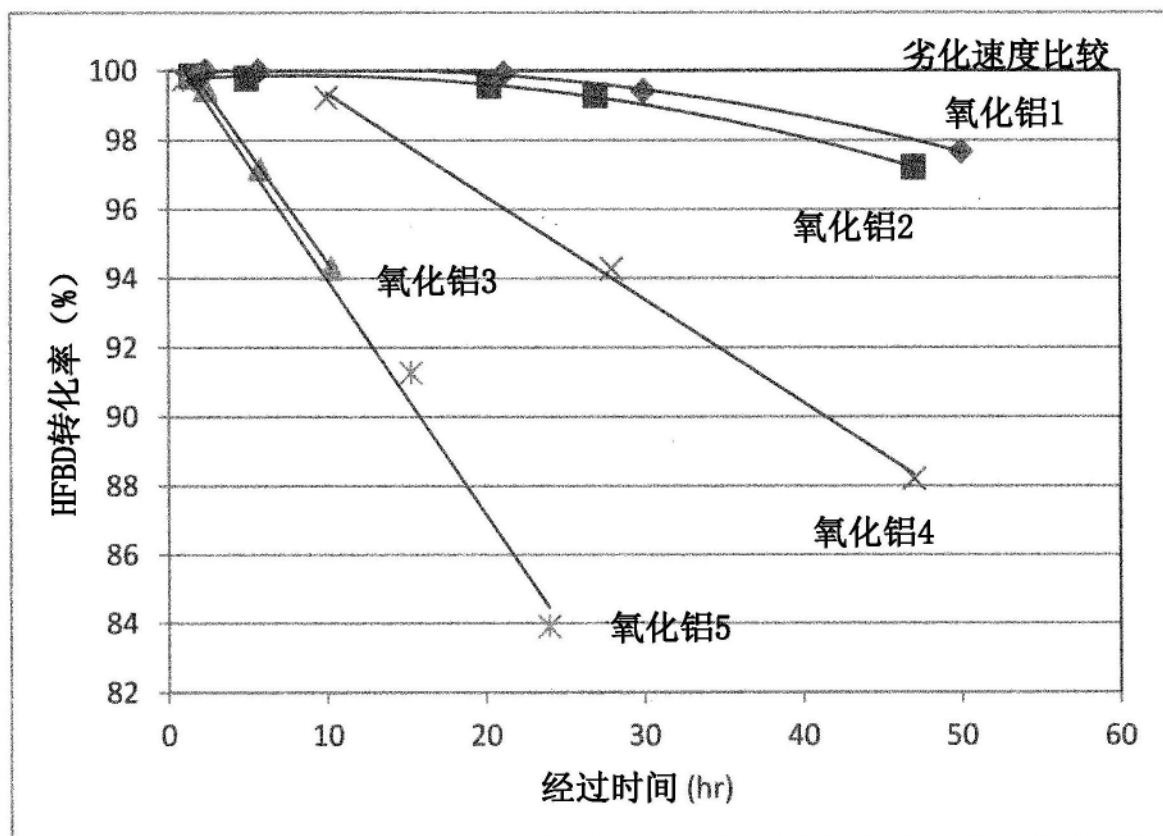


图1

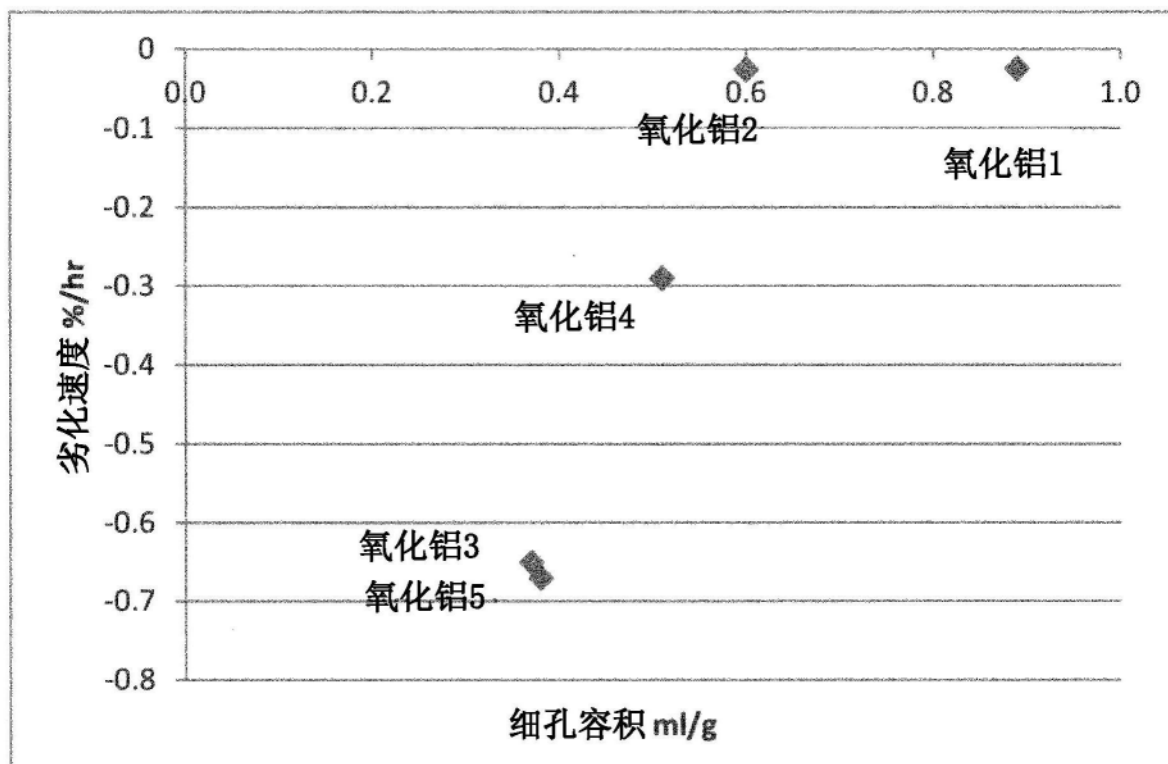


图2

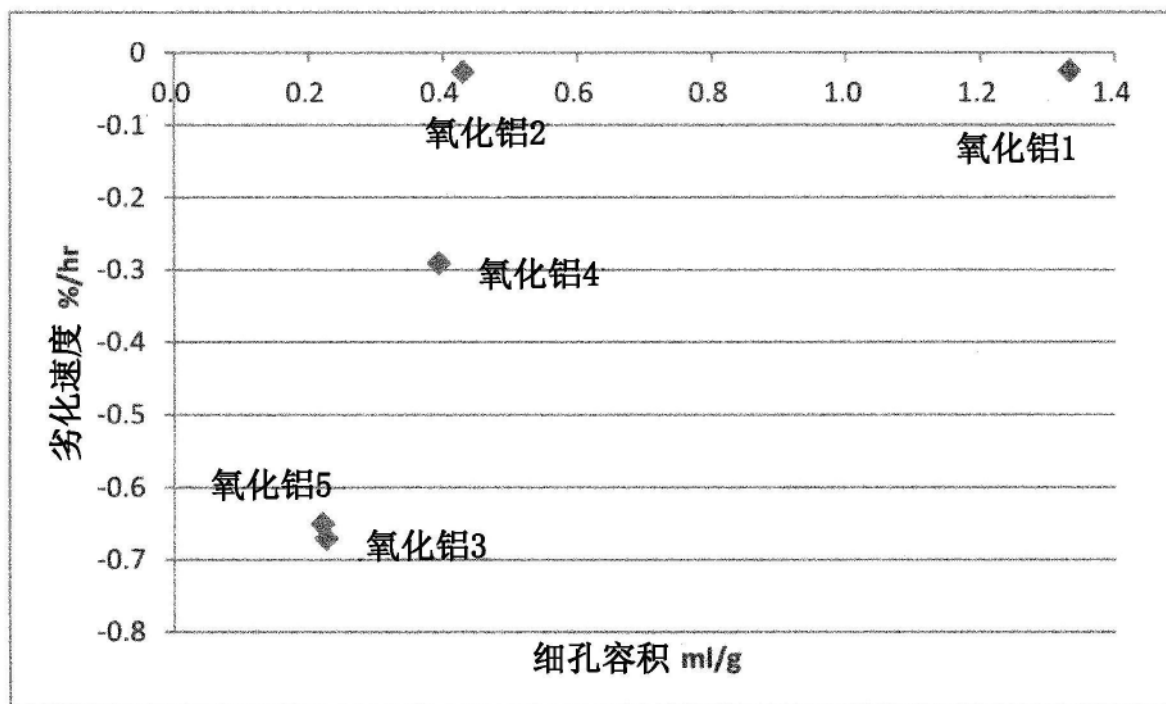


图3