

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2021-520375

(P2021-520375A)

(43) 公表日 令和3年8月19日(2021.8.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 17/275 (2006.01)	C07C 17/275	4H006
C07C 19/01 (2006.01)	C07C 19/01	4H039
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2020-554260 (P2020-554260)	(71) 出願人	515160552 ブルー キューブ アイピー エルエルシ ー
(86) (22) 出願日	平成31年4月2日 (2019.4.2)		
(85) 翻訳文提出日	令和2年10月2日 (2020.10.2)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2019/025341		アメリカ合衆国, ミズーリ 63105, クレイトン, カロンデレット プラザ 1 90, スイート 1530
(87) 国際公開番号	W02019/195254	(74) 代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊
(87) 国際公開日	令和1年10月10日 (2019.10.10)	(74) 代理人	100103034 弁理士 野河 信久
(31) 優先権主張番号	62/652,072	(74) 代理人	100179062 弁理士 井上 正
(32) 優先日	平成30年4月3日 (2018.4.3)	(74) 代理人	100199565 弁理士 飯野 茂
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸収体－反応器の組合せを使用してハロゲン化アルカンを生成するための方法

(57) 【要約】

本発明は、ハロゲン化アルカンを調製するための改善されたプロセスを提供する。プロセスは、少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せを、少なくとも1つの塩素原子を有するハロゲン化メタンと接触させて、液相を形成することを含む。次いで、この液相は、少なくとも1つの塩素原子を有するハロゲン化メタンと少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せとの反応を開始する、少なくとも1つの触媒種と接触させられる。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ハロゲン化アルカンを製造する方法であって、前記方法は、

a) 吸収体中で、少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン又はそれらの組合せを、少なくとも1つの塩素原子を有するハロゲン化メタン、及び任意に液体再循環流と接触させて、液相を形成すること、

b) 前記吸収体からの前記液相の少なくとも一部分を反応槽に移して、反応混合物を形成すること、ここで、前記反応混合物は、少なくとも1つの金属固体触媒；少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン又はそれらの組合せ；少なくとも1つのリガンド、任意の再循環流又はそれらの組合せ；少なくとも1つの塩素原子を有するハロゲン化メタン

10

を含み、並びに、
c) 前記ハロゲン化アルカン、軽質副生成物及び重質副生成物を含む生成物混合物を形成すること、を含む、方法。

【請求項 2】

前記少なくとも1つの金属固体触媒が、固体パッキング、粉末又はそれらの組合せの少なくとも1つの固定床の形態である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記固体パッキングの固定床パッキングが、構造化パッキング、非構造化パッキング又はそれらの組合せである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記反応槽からの生成物流出流の少なくとも一部分が前記吸収体に再循環され、前記生成物流出流は、前記ハロゲン化アルカン、軽質副生成物及び重質副生成物を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記反応器流出流の少なくとも一部分が再循環して前記反応器に戻され、前記反応器流出流は、少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン又はそれらの組合せ；少なくとも1つのリガンド、任意の再循環流又はそれらの組合せ；少なくとも1つの塩素原子を有するハロゲン化メタン；前記ハロゲン化アルカン、軽質副生成物及び重質副生成物を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン又はそれらの組合せ；少なくとも1つのリガンド、及び少なくとも1つの塩素原子を有するハロゲン化メタンを含む新鮮材料供給物の一部分が、前記吸収体、反応槽又はそれらの組合せに添加される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記吸収体又は前記反応器を再循環している前記材料が再循環生成物流出質量流を有し、前記反応器に添加される前記新鮮材料供給物が新鮮材料供給質量流を有し、前記新鮮材料供給質量流に対する前記再循環生成物流出質量流の質量比が、前記方法の変換を維持し、及び/又は前記方法の反応速度を維持するように調整される、請求項 4 又は 5 に記載の方法。

40

【請求項 8】

少なくとも1つの生成物流出流、前記反応混合物流出流の一部分又はそれらの組合せが、前記吸収体又は前記反応槽に送られ、前記少なくとも1つの生成物流出流、前記反応混合物流出流の一部分又はそれらの組合せの温度が、熱交換器で維持される、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記ハロゲン化アルカンが塩素化アルカンである、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記塩素化アルカンが1,1,1,3-テトラクロロプロパン(250FB)である、請求項 9

50

に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記塩素化アルカンが1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン(240FA)である、請求項9に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記塩素化アルカンが1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンである、請求項9に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記少なくとも1つの塩素原子を有するハロゲン化メタンは四塩化炭素を含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記アルケンがエチレンを含む、請求項1～13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記ハロゲン化アルケンは、塩化ビニル、塩化ビニリデン又はそれらの組合せを含む、請求項1～14のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記少なくとも1つの金属固体触媒は、金属、金属粉末、金属の合金又はそれらの組合せを含む、請求項1～15のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記金属は、アルミニウム、ビスマス、クロム、コバルト、銅、ガリウム、金、インジウム、鉄、鉛、マグネシウム、マンガン、水銀、ニッケル、白金、パラジウム、ロジウム、サマリウム、スカンジウム、銀、チタン、スズ、亜鉛、ジルコニウム及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項16に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記金属は、金属鉄、金属銅、鉄含有化合物、銅含有化合物、鉄含有合金、銅含有合金又はそれらの組合せを含む、請求項16又は17に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記金属は、金属鉄、鉄含有化合物、鉄含有合金又はそれらの2つ以上の組合せを含む、請求項1～18のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記少なくとも1つの金属固体触媒が前記少なくとも1つのリガンドと複合して活性触媒種を形成する、請求項1～19のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記活性触媒種は、Fe(0)、Fe(II)、Fe(III)又はそれらの組合せを含む、請求項1～20のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記活性触媒種は、Cu(0)、Cu(I)、Cu(II)又はそれらの組合せを含む、請求項1～21のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記少なくとも1つの固体触媒種の気孔率が、0.95未満である、請求項16～22のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記少なくとも1つの固体触媒種の気孔率が約0.3～約0.8である、請求項23に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記少なくとも1つのリガンドは、少なくとも1つのトリアルキルホスフェート、少なくとも1つのトリアルキルホスファイト、アルキルニトリル又はそれらの組合せを含む、請求項1～24のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記トリアルキルホスフェートは、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェー

10

20

30

40

50

ト、トリイソプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート又はそれらの組合せを含む、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

前記トリアルキルホスファイトは、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリプロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリ-tert-ブチルホスファイト又はそれらの組合せを含む、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 28】

前記アルキルニトリルは、プロパンニトリル、ブタンニトリル、ペンタンニトリル、ヘキサンニトリル又はそれらの組合せを含む、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 29】

前記反応混物流出流の少なくとも一部分を処理し、前記ハロゲン化アルカンから、軽質副生成物、重質副生成物又はそれらの組合せを除去する、請求項 1 ~ 28 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 30】

前記軽質副生成物の少なくとも一部分が、前記吸収体に再循環される、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

前記重質副生成物の少なくとも一部分が、前記反応槽に再循環される、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 32】

前記吸収体及び前記反応槽内の温度が、同じであっても異なってもよい、請求項 1 ~ 31 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 33】

前記吸収体及び前記反応槽内の温度が 80 ~ 約 130 である、請求項 1 ~ 32 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 34】

前記吸収体及び前記反応槽内の圧力が、同じであっても異なってもよい、請求項 1 ~ 33 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 35】

前記吸収体及び前記反応槽内の圧力が周囲圧力 (約 14.7 p s i) ~ 約 200 p s i である、請求項 1 ~ 34 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 36】

前記吸収体、前記反応槽又はそれらの組合せを撹拌する、請求項 1 ~ 35 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 37】

前記吸収体が、前記反応物の吸収及び混合を促進する噴霧塔又はパッキングを備える、請求項 1 ~ 35 に記載の方法。

【請求項 38】

前記吸収体及び前記反応槽を独立して撹拌する方法は、機械的撹拌、ジェット混合又はそれらの組合せを含む、請求項 36 に記載の方法。

【請求項 39】

前記吸収体のジェット混合は、少なくとも 1 つのノズル、少なくとも 1 つのエダクトノズル又はそれらの組合せを含む、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

前記吸収体が通気管をさらに備える、請求項 1 ~ 39 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 41】

前記吸収体が、ラッシングリング、ランダムパッキングのためのポールリング又はそれらの組合せをさらに備える、請求項 1 ~ 40 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 42】

前記反応槽からの前記反応混物流出物の一部分が、前記吸収体の入口、前記反応槽の

10

20

30

40

50

入口、又は前記吸収体と反応槽の両者の入口に再循環される、請求項 1 ~ 4 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 3】

前記ハロゲン化アルカンの重量 % が前記反応器の前記液相の少なくとも 5 0 重量 % である、請求項 1 ~ 4 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 4】

前記少なくとも 1 つの塩素原子を有するハロゲン化メタンの前記ハロゲン化アルカンへの変換率が、少なくとも 5 0 % である、請求項 1 ~ 4 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 5】

1,1,1,3-テトラクロロプロパンを製造する請求項 1 ~ 4 4 のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記方法は、

- a) 吸収体中で四塩化炭素をエチレンと接触させて、液相を形成すること、
- b) 前記液相の少なくとも一部分を、前記第 1 の反応槽から、四塩化炭素とエチレンの反応を開始することが可能な少なくとも 1 つの金属固体触媒を含む第 2 の反応槽に移すこと、並びに、
- c) 1,1,1,3-テトラクロロプロパン、軽質副生成物及び重質副生成物を含む生成物混合物を形成すること、を含む、方法。

【請求項 4 6】

1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンを製造する請求項 1 ~ 4 5 のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記方法は、

- a) 吸収体中で四塩化炭素を塩化ビニルと接触させて、液相を形成すること、
- b) 前記吸収体からの前記液相の少なくとも一部分を、塩化ビニルと四塩化炭素の反応を開始することが可能な少なくとも 1 つの金属固体触媒を含む反応槽に移すこと、並びに、
- c) 1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン、軽質副生成物及び重質副生成物を含む生成物混合物を形成すること、を含む、方法。

【請求項 4 7】

1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンを製造する請求項 1 ~ 4 6 のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記方法は、

- a) 吸収体中で四塩化炭素を塩化ビニリデンと接触させて、液相を形成すること、
- b) 前記吸収体からの前記液相の少なくとも一部分を、塩化ビニリデンと四塩化炭素の反応を開始することが可能な少なくとも 1 つの金属固体触媒を含む反応槽に移すこと、並びに、
- c) 1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパン、軽質物質及び重質物質を含む生成物混合物を形成すること、を含む、方法。

【請求項 4 8】

前記ハロゲン化アルカンがフッ素化生成物に変換される、請求項 1 ~ 4 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 9】

前記吸収体が充填カラムである、請求項 1 ~ 4 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5 0】

前記充填カラムは、構造化パッキング若しくは非構造化パッキングの固定床又はそれらの混合物を含む、請求項 4 9 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本開示は、概して、ハロゲン化アルカンを調製するためのプロセスに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ハロゲン化アルカンは、農産物、医薬、洗浄溶媒、発泡剤、溶媒、ゴム、シリコーン、

10

20

30

40

50

及び冷却剤を含む多くの製品にとって有用な中間体である。ハロゲン化アルカンを調製するプロセスは、時間がかかり、中程度に効率的であり、再現性を欠く場合がある。

【0003】

ハロゲン化アルカンを調製するための広く知られている1つの方法は、テロメリゼーションプロセスによるものである。このプロセスは、触媒の存在下で少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンとアルケン又はハロゲン化アルケンとを接触させることを含む。これらのテロメリゼーションプロセスは有用であるが、これらのプロセスは、可変の収率、低い再現性、大量の廃棄物、及び高い単位製造コストを有する。

【0004】

非常に求められているハロゲン化アルカンの1つのサブセットは、クロロプロパン、特に、冷却剤及び農産物を含む多くの製品にとって有用な中間体である1,1,1,3-テトラクロロプロパン、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン、及び1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンである。それらの調製のための一般的なプロセスは、テロメリゼーションプロセスにおいてアルケン又はハロゲン化アルケン、四塩化炭素、トリアルキルホスフェート、及び鉄触媒を反応させることからなる。米国特許第4,650,914号明細書は、鉄の非粉碎形態及び機械的攪拌を使用してプロセスがバッチモードで実施されるようなプロセスを教示している。全ての材料がオートクレーブに導入され、そこでエチレンは、オートクレーブを加圧するために添加される。米国特許出願公開第2004/0225166号は、連続プロセスにおいて単一の反応器を使用する同様のプロセスを教示している。エチレンは、四塩化炭素、トリブチルホスフェート、及び鉄粉末を含む反応器に供給される。反応器は、40~200 psiに加圧されて、エチレンの濃度を維持する。米国特許第8,907,147明細書において、エチレンが連続的に添加される米国特許出願公開第2004/0225166号にあると同様のプロセスが記載されている。これらの参考文献の各々において、エチレンは、ガスとして反応器に添加され、テロメリゼーションプロセスが進行することを可能にするために反応の液相に吸収される必要がある。エチレンは、四塩化炭素中で部分的にのみ溶解性であるため、アルケン又はハロゲン化アルケンが過剰に使用されて、液相中のエチレン濃度を維持する。同様に、これらのプロセスで固体として利用される鉄(Fe(0))は、酸化及び/又は還元を受けて、テロメリゼーションプロセスを開始するために必要な活性で可溶性の触媒種を形成する必要がある。これらのプロセスは、反応の液相へのエチレンの物質移動、及び固相から液相への鉄の物質移動に依存する。同じプロセスで競合する物質移動プロセスが生じると、当業者は、プロセスの反応速度を最適化するか、又はその反応速度を改善することが困難と感ずるであろう。したがって、物質移動の最適化により、プロセスの反応速度が最適化され、プロセスの全体的なコストを低減することができる。

【0005】

したがって、従来のプロセスは、中程度に効率的であるにもかかわらず、再現性を欠いており、高価な製造装置を利用し、大きい廃棄物要因を有し、かつより高い単位製造コストで塩素化プロパンを提供する場合がある。

【0006】

ハロゲン化アルカン及び塩素化プロパンを調製することができるプロセスを開発することが望ましく、このプロセスは、高い物質移動、反応速度の上昇、高い再現性、廃棄物の量の削減、及び製造コストの削減を示すであろう。

【発明の概要】

【0007】

本明細書において、少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せと、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンとの間の反応を介して、ハロゲン化アルカンを調製及び単離するためのプロセスが提供される。プロセスは、a)少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、任意に再循環流、少なくとも1つのリガンド、又はそれらの組合せを、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンと接触させることを含む、吸収体中で液相を調製することと、b)吸収体からの液相の少なくとも

10

20

30

40

50

一部分を、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンと少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの反応を開始することが可能な種を含む反応槽に移すことと、c)ハロゲン化アルカンを形成することを含む。

【0008】

別の実施形態では、プロセスは、a)吸収体中で、少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せを、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタン、及び任意に液体再循環流と接触させて、液相を形成することと、b)吸収体からの液相の少なくとも一部分を反応槽に移して、反応混合物を形成することと、反応混合物が少なくとも1つの固体金属触媒；少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せ；少なくとも1つのリガンド、任意の再循環流、又はそれらの組合せ；少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンを含む、形成することと、c)ハロゲン化アルカン、軽質副生成物、及び重質副生成物を含む生成物混合物を形成することと、を含む。

10

【0009】

少なくとも1つの固体金属触媒（金属固体触媒又は反応を開始することが可能な種とも称される）は、粉末、又は構造化パッキング若しくは非構造化パッキングの固定床、あるいはそれらの混合物の形態である。これは、本明細書に開示される全ての態様及び実施形態に適用される。

【0010】

金属固体触媒は、反応槽中に存在し、吸収体中には存在しない。ガス/液体物質移動の最適化が吸収体中で行われ得る一方で、固体/液体物質移動は、反応槽中で行われ得る。したがって、吸収体及び反応槽中の各最適化により、プロセスのガス/液体物質移動が最適化され得、反応速度が独立して最適化され得る。これは、本明細書に開示される全ての態様及び実施形態に適用される。

20

【0011】

本明細書において、別の態様では、1,1,1,3-テトラクロロプロパン（250FB）の調製のためのプロセスが開示されている。プロセスは、a)エチレン、四塩化炭素、及び少なくとも1つのリガンドを接触させることを含む、吸収体中で液相を調製することと、b)吸収体からの液相の少なくとも一部分を、エチレンと四塩化炭素との間の反応を開始することが可能な種を含む反応槽に移すことと、c)1,1,1,3-テトラクロロプロパン（250FB）を形成することと、を含む。

30

【0012】

本明細書において、さらなる態様では、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン（240FA）の調製のためのプロセスが開示されている。プロセスは、a)塩化ビニル、四塩化炭素、及び少なくとも1つのリガンドを接触させることを含む、吸収体中で液相を調製することと、b)吸収体からの液相の少なくとも一部分を、塩化ビニルと四塩化炭素との間の反応を開始することが可能な種を含む反応槽に移すことと、c)1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン（240FA）を形成することと、を含む。

【0013】

本明細書において、さらに別の態様では、1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパン（111333）の調製のためのプロセスが開示されている。プロセスは、a)塩化ビニリデン、四塩化炭素、及び少なくとも1つのリガンドを接触させることを含む、吸収体中で液相を調製することと、b)吸収体からの液相の少なくとも一部分を、塩化ビニリデンと四塩化炭素との間の反応を開始することが可能な種を含む反応槽に移すことと、c)1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンを形成することと、を含む。

40

【0014】

これらのプロセスは、全収率、純度、サイクル時間、選択性、廃棄物の削減、単位製造コストの低下、及びスループットを改善することが示されている。それらはまた、他の従来のプロセスと比較して全体的なコストを削減する。さらなる態様において、分離された反応物及び重質副生成物は、さらなる効率及びコスト削減を提供するために、再循環して

50

プロセスに（好ましくは、吸収体、反応槽、又はその両方の入口に）戻される。

【0015】

本発明の他の特徴及び反復は、以下でより詳細に記載される。

【発明を実施するための形態】

【0016】

ハロゲン化アルカンの調製のためのプロセスが、本明細書に開示されている。一般に、プロセスは、以下に詳述される条件下でのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せと、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンとの間の反応を含む。

【0017】

全ての実施形態において、液相は、吸収体中で少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せ、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタン、及び少なくとも1つのリガンドを接触させることによって調製される。吸収体中の液相は、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタン中に、高レベルの少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せを含有する。吸収体からの液相の少なくとも一部分は、以下に記載の条件下での少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンと少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せとの反応を開始することが可能な種を含む反応槽に移される。このようにして、ハロゲン化アルカンを生成する。少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンと少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの反応を開始することが可能な種は、構造化若しくは非構造化パッキングの固定床又は粉末の形態の少なくとも金属固体触媒を含む。

10

20

【0018】

(I) ハロゲン化アルカンの生成のためのプロセス

本開示の一態様は、ハロゲン化アルカンの調製のためのプロセスを包含する。これらのプロセスは、少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せ、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタン、及び少なくとも1つのリガンドを接触させることによって、吸収体中で液相を形成することを含む。吸収体からの液相の少なくとも一部分は、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンと少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せとの反応を開始することが可能な種を含む反応槽に移される。ハロゲン化アルカンが形成される。少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せ、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタン、及び少なくとも1つのリガンドを含む吸収体中の液相を調製することによって、高濃度の少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せが調製され、プロセスの物質移動及び反応速度が高められる。したがって、結果として、プロセスの出力及び反応速度は、高い速度で維持される。

30

【0019】

(a) 吸収体中の液相

プロセスは、吸収体中で液相を調製することによって開始される。最初に、少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せが、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンと接触する。吸収体は、固体又は金属である任意の触媒種を含有せず、ここで金属は、ゼロ価金属を意味することが理解される。

40

【0020】

(i) アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せ

多種多様なアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せが、プロセスで使用され得る。当業者によって理解されるように、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せは、液体又はガスとして吸収体中に導入され得、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せは、液相に少なくとも部分的に可溶性であり得る。様々な実施形態において、少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せは、吸収体中のポートを通して液相の表面よりも上又は液相の表面よりも下に導入され得る。アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せは、少なくとも1つの塩素原子を含む

50

ハロゲン化メタン中で高濃度のアルケン、ハロゲン化アルケン、若しくはそれらの組合せを調製するために、及び/又は吸収体中の圧力を維持するために、吸収体中に導入される。

【0021】

一般に、少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せは、2~5つの炭素原子を含む。アルケンの非限定的な例は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、3-ペンテン、2-メチル-2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、及び3-メチル-1-ブテンであり得る。ハロゲン化アルケンの非限定的な例は、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化アリル、フッ化アリル、1-クロロ-2-ブテン、1-フルオロ-2-ブテン、3-クロロ-1-ブテン、3-フルオロ-1-ブテン、3-クロロ-1-ペンテン、3-フルオロ-1-ペンテン、及びそれらの組合せであり得る。一実施形態において、アルケンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、又はそれらの組合せを含む。1つの好ましい実施形態において、アルケンは、エチレンを含む。別の実施形態では、ハロゲン化アルケンは、塩化ビニル、塩化ビニリデン、トリクロロエチレン、ペルククロロエチレン、1,2,3-トリクロロプロペン、1,1,3-トリクロロプロペン、3,3,3-トリクロロプロペン、又はそれらの組合せである。一実施形態において、ハロゲン化アルケンは、1,1,3-トリクロロプロペン、3,3,3-トリクロロプロペン、又はそれらの組合せを含む。別の実施形態において、ハロゲン化アルケンは、塩化ビニル又は塩化ビニリデンを含む。異なる実施形態において、ハロゲン化アルケンは、塩化ビニルを含む。

10

【0022】

(i i) 少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタン

少なくとも1つの塩素原子を含む多種多様なハロゲン化メタンが、このプロセスで使用され得る。少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンの非限定的な例としては、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、テトラクロリド、四塩化炭素、クロロフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、ジフルオロクロロメタン、トリフルオロクロロメタン、プロモクロロメタン、ジプロモクロロクロロメタン、トリプロモクロロメタン、クロロヨードメタン、クロロジヨードメタン、クロロトリヨードメタン、プロモクロロフルオロメタン、プロモクロロジフルオロメタン、クロロジプロモフルオロメタン、プロモクロロフルオロヨードメタン、プロモクロロジヨードメタン、及びそれらの組合せが挙げられる。1つの好ましい実施形態において、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンは、四塩化炭素である。

20

30

【0023】

一般に、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンは、新鮮材料供給物中で過剰に使用されるが、準化学量論的な量は許容される。一般に、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せに対する少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンのモル比は、0.1:1~約100:1の範囲であり得る。様々な実施形態において、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せに対する少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンのモル比は、0.1:1~約100:1、0.5:1~約75:1、1:1~約10:1、又は1.2:1~約5:1の範囲であり得る。様々な実施形態において、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せに対する少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンのモル比は、1.2:1~約2:1の範囲であり得る。少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタン、及び少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せは、本質的に乾燥しており、すなわち、これは、1000ppm未満の含水量を有する。より低い水濃度が好ましいが、必須ではない。

40

【0024】

(i i i) 少なくとも1つのリガンド

様々な実施形態において、少なくとも1つのリガンドがプロセスで使用される。理論に束縛されることを望まないが、リガンドは遷移金属と複合して、反応媒体に可溶性であるリガンド遷移金属複合体を形成すると考えられる。

【0025】

50

一実施形態において、少なくとも1つのリガンドは、少なくとも1つのトリアルキルホスフェート、少なくとも1つのトリアルキルホスファイト、アルキルニトリル、又はそれらの組合せを含む。一実施形態において、リガンドは、リン含有化合物である。リン含有化合物の例としては、トリアルキルホスフェート、トリアルキルホスファイト、又はそれらの組合せが挙げられ得る。トリアルキルホスフェートの好適な非限定的な例としては、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリイソプロピルホスフェート、及びトリブチルホスフェートが挙げられる。トリアルキルホスファイトの例としては、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリプロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリブチルホスファイト、及びトリ-tert-ブチルホスファイトが挙げられる。別の実施形態において、リガンドは、アルキルニトリルである。アルキルニトリルの非限定的な例としては、プロパンニトリル、ブタンニトリル、ペンタンニトリル、ヘキサンニトリル、又はそれらの組合せが挙げられる。1つの好ましい実施形態において、リガンドは、トリアルキルホスフェートである。より好ましくは、リガンドは、トリブチルホスフェートである。

10

20

30

40

50

【0026】

(iv) 反応条件

少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの一部は、ガスとして液相からヘッドスペースに放出されてもよい。したがって、ガスは、反応器中に存在することができる。吸収体の内容物を攪拌する、及び/又は液相へのガス吸収の増加をもたらすための多くの方法がある。攪拌は、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタン中に、高濃度の少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せを提供する。様々な実施形態において、これらの方法は、吸収体中の反応混合物の液相を単純に混合する。他の実施形態において、方法は、反応混合物の液相を混合するだけでなく、反応混合物の液相へのガス吸収の増加をもたらす。さらに別の実施形態において、方法は、吸収体の反応混合物の液相への気相の吸収の増加をもたらす。吸収体の液相内容物を十分に攪拌する非限定的な方法は、ジェット攪拌、インペラ、吸収体中のバッフル、又はそれらの組合せであり得る。吸収体の内容物を混合し、反応混合物の液相へのガス吸収の増加をもたらす方法の非限定的な例としては、少なくとも1つのエダクタを使用するジェット攪拌、少なくとも1つのノズル及び少なくとも1つのエダクタを含むジェット攪拌、ジェット攪拌が気相を通して液相中に向けられた少なくとも1つのノズルを含むジェット攪拌、液相への十分なガス吸収を作り出す特別に設計されたインペラ、特別に設計されたバッフルを備える吸収体、及びそれらの組合せが挙げられる。吸収体の液相中への気相の吸収の増加をもたらす方法の非限定的な例は、噴霧ノズルであり、液相は噴霧ノズルを通して気相に送り込まれ、液体噴霧中へのガスの吸収をもたらす。吸収体は、反応物の吸収及び混合を容易にするための噴霧塔又はパッキングを備える。吸収体は、構造化パッキング若しくは非構造化パッキングの固定床、又はそれらの混合物を含んでもよい。吸収体の正確な形状及びサイズは可変であり、例えば、生成される材料の量、反応システム中の圧力、及び試薬の性質に依存する。吸収体の目的は、反応物の接触を増加させ、反応物の混合を容易にすることである。これらの方法は、プロセスの反応速度を維持するために使用され得る。

【0027】

少なくとも1つのノズルを利用するジェット混合は、吸収体から反応混合物の液相の一部を引き出し、少なくとも1つのノズルを通して液相を吸収体に送り返す。これにより、液相中に乱流が生じ、混合が増加される。少なくとも1つのノズルは、液相の表面よりも下に、液相の表面に位置付けられ得るか、又は気相を通して液相中に向けられ得る。

【0028】

少なくとも1つのエダクタを利用するジェット混合は、リアクタから反応混合物の液相の一部を引き出し、少なくとも1つのエダクタノズルを通して液相を反応器に送り返す。エダクタノズルは、エダクタ内で吸引を提供し、これは、反応混合物の気相からガスを引き出し、ガスを循環液相と混合し、得られた液体とガスの混合物を吸収体の液相に戻し

、ここで液体は、循環液相と比較してガスの吸収が増加している。エダクタノズルからの流れが反応混合物の液相に向けられると、液相中のガスのガス吸収が増加し、反応混合物の乱流が増加する。

【0029】

ジェット混合はまた、少なくとも1つのノズルと少なくとも1つのエダクタとを利用し得る。この構成では、上記のように、反応混合物中の乱流の増加だけでなく、液相中へのガスのガス吸収の増加も実現され得る。

【0030】

噴霧ノズルの使用もまた利用されてもよい。噴霧ノズルを使用して、液相は、噴霧ノズルを通して送られ、反応混合物からの液相の液滴を生成する。これらの液滴は、気相中に放出されてもよく、それらは、気相の少なくとも一部を吸収する。次いで、液滴は、反応混合物の液相中に再び取り込まれ、それにより反応混合物の液相に溶解されたガスの量を増加させる。

10

【0031】

他の実施形態において、通気管が、プロセスで利用されてもよい。通気管は、吸収体内の反応混合物の内部再循環を提供する。循環は、少なくとも1つの液体ジェットからのエネルギー、少なくとも1つのガスエダクタノズルからのエネルギー、反応器内の気泡の上昇からのエネルギー、又はそれらの組合せによって誘発され得る。

【0032】

当業者によって理解されるように、上記の方法のうちの1つ以上がプロセスで利用され得る。

20

【0033】

一般に、ハロゲン化アルカンを調製するためのプロセスは、内部又は外部熱交換器を使用して約80 ~ 約130 の温度を維持するために行われる。様々な実施形態において、反応の温度は、約80 ~ 約130 、85 ~ 約125 、90 ~ 約120 、又は約95 ~ 約110 に維持され得る。

【0034】

一般に、プロセスは、ほぼ大気圧(約14.7 ps i) ~ 約400 ps iの圧力で実施されてもよく、これにより、ガス及び液体の量が好適な量であり、そのため反応が進行し、プロセスの反応速度を維持し得る。様々な実施形態において、プロセスの圧力は、ほぼ大気圧 ~ 約400 ps i、約20 ps i ~ 約380 ps i、約40 ps i ~ 約300 ps i、約80 ps i ~ 約200 ps i、又は100 ps i ~ 約120 ps iであり得る。

30

【0035】

(b) ハロゲン化アルカンの調製

プロセスの次のステップは、吸収体からの液相の一部を反応槽に移すことを含む。反応槽は、以下に詳述される条件下で、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンと少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せとの反応を開始することが可能な種を含み、吸収体からの液相と接触し、これによりハロゲン化アルカンを形成する。少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンと少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの反応を開始することが可能な種は、構造化若しくは非構造化パッキングの固定床又は粉末の形態の少なくとも金属固体触媒を含む。様々な実施形態において、プロセスは、バッチ又は連続モードで実施され得る。

40

【0036】

(i) 少なくとも1つの金属固体触媒

触媒種の源としての多種多様な少なくとも1つの金属固体触媒が、プロセスで使用され得る。いくつかの実施形態において、少なくとも1つの金属固体触媒の触媒種は、遷移金属を含んでもよい。本明細書で使用される場合、「遷移金属」という用語は、遷移金属元素、遷移金属含有合金、遷移金属含有化合物、又はそれらの組合せを指す。少なくとも触媒種における遷移金属の非限定的な例は、アルミニウム、ビスマス、クロム、コバルト、銅、ガリウム、金、インジウム、鉄、鉛、マグネシウム、マンガン、水銀、ニッケル、白

50

金、パラジウム、ロジウム、サマリウム、スカンジウム、銀、チタン、スズ、亜鉛、ジルコニウム、及びそれらの組合せからなる群から選択され得る。好ましい実施形態において、触媒種は、鉄、銅、及びそれらの組合せからなる群から選択される固体遷移金属を含んでもよい。

【0037】

プロセスで有用な金属含有合金の非限定的な例は、アルミニウム合金、ビスマス合金、クロム合金、コバルト合金、銅合金、ガリウム合金、金合金、インジウム合金、鉄合金、鉛合金、マグネシウム合金、マンガン合金、水銀合金、ニッケル合金、プラチナ合金、パラジウム合金、ロジウム合金、サマリウム合金、スカンジウム合金、銀合金、チタン合金、スズ合金、亜鉛合金、ジルコニウム合金、及びそれらの組合せであり得る。これらの合金の非限定的な一般的な名称は、Al-Li、アルニコ、パーマブライト、デュラルミニウム、ヒドミニウム、ハイドロアリウム (hydroalium)、マグナリウム、Y合金、ニクロム、ステライト、アルティメット、ビタリウム、黄銅の様々な合金、黄銅の様々な合金、青銅、コンスタンタン、コリント青銅、クニフェ、白銅、シンバル金属、エレクトラム、ハプティゾン (haptizon)、マンガニン、ニッケルシルバー、ノルディックゴールド、トゥンバガ、クラウンゴールド、カラーゴールド、エレクトラム、ローダイト、ローズゴールド、トゥンバガ、ホワイトゴールド、鑄鉄、銑鉄、ダマスカス鋼、錬鉄、無煙炭鉄、ウーツ鋼、炭素鋼、るつぼ鋼、浸炭鋼、アルニコ、アルメル、ブライトレイ、クロメル、白銅、フェロニッケル、ジャーマンシルバー、インコネル、モネル合金、ニクロム、ニッケル炭素、ニクロシル、ニチノール、パーマロイ、スーパーマロイ、6aI-4v、ベータC、ゴムメタル、チタンゴールド、バビット、ブリタニウム、ピューター、はんだ、ターン、ホワイトメタル、スターリングシルバー、ザマック、ジルカロイ、又はそれらの組合せであり得る。一実施形態において、少なくとも1つの金属固体触媒は、金属、金属粉末、金属の合金、又はそれらの組合せを含む。好ましい実施形態において、触媒種の源としての少なくとも1つの金属固体触媒は、鉄金属、銅金属、鉄含有化合物、銅含有化合物、鉄合金、銅合金、又はそれらの組合せであり得、様々な形態であり得る。一実施形態において、金属は、鉄金属、鉄含有化合物、鉄含有合金、又はそれらの2つ以上の組合せを含む。別の実施形態において、金属は、銅金属、鉄含有化合物、鉄含有合金、又はそれらの2つ以上の組合せを含む。

10

20

30

【0038】

一般に、触媒種の源としての少なくとも1つの金属固体触媒は、様々な形態又は構成であってもよい。少なくとも1つの金属固体触媒の形態又は構成の非限定的な例は、パッキング、非構造化パッキング、ホイール、シート、スクリーン、ウール、ワイヤ、ボール、プレート、パイプ、ロッド、バー、又は粉末であり得る。他の実施形態では、鉄又は銅は、支持体の表面上に集められ得る。好適な支持体の非限定的な例は、アルミナ、シリカ、シリカゲル、珪藻土、炭素、及び粘土であり得る。さらなる例としては、アルミナ上の銅、シリカ上の銅、炭素上の鉄、珪藻土上の鉄、及び粘土上の鉄が挙げられる。

【0039】

当業者によって理解されるように、触媒はプロセスに入ると、酸化及び/又は還元を受けて、様々な酸化状態の活性化触媒種を生成し得る。これらの活性鉄触媒種の酸化状態は異なり得、例えば、(0)、(I)、(II)、及び(III)であってもよい。一態様において、活性鉄触媒は、Fe(0)又はFe(I)の酸化状態であってもよい。別の態様において、活性鉄触媒はFe(II)であってもよい。さらなる別の態様において、活性鉄触媒はFe(III)の酸化状態であってもよい。さらなる別の態様において、活性鉄触媒は、Fe(I)とFe(II)との混合物を含んでもよい。さらなる別の態様において、活性鉄触媒は、Fe(I)及びFe(III)の酸化状態の混合物を含んでもよい。さらに別の態様において、活性鉄触媒は、Fe(II)及びFe(III)の酸化状態であってもよい。一態様において、活性鉄触媒は、Fe(I)、Fe(II)、及びFe(III)の酸化状態であってもよい。別の態様において、活性鉄触媒は、Fe(I)、Fe(II)及びFe(III)の酸化状態であってもよい。さらなる別の実施形態において

40

50

、電気化学セルを利用して、プロセスにおけるFe(I)、Fe(II)及びFe(III)の比を調整してもよい。これらの活性銅触媒種の酸化状態は異なり得、例えば、(I)及び(II)であってもよい。一態様において、活性銅触媒は、Cu(I)の酸化状態にあってもよい。別の態様において、活性銅触媒は、Cu(II)であってもよい。一実施形態において、活性銅触媒は、Cu(0)、Cu(I)、及びCu(II)の混合物を含んでもよい。さらなる態様において、活性銅触媒は、Cu(I)とCu(II)の混合物を含んでもよい。さらなる別の態様において、電気化学セルが利用されて、プロセスにおけるCu(I)及びCu(II)の比を調整し得る。

【0040】

さらに別の実施形態において、連続反応器中の触媒種の源としての少なくとも1つの金属固体は、少なくとも1つの固定触媒床の一部であってもよい。さらに別の実施形態において、連続反応器中の少なくとも1つの金属固体は、少なくとも1つのカートリッジの一部であってもよい。さらに別の実施形態において、少なくとも1つの金属固体は、構造化又は非構造化パッキングの一部であってもよく、少なくとも1つの触媒は、パッキング又は非構造化パッキングの一部である。固定触媒床、カートリッジ、構造化パッキング、又は非構造化パッキングを使用して、触媒種は含有され、消費されたときに容易に交換され得る。構造化パッキング及び非構造化パッキングの非限定的な例は、ランダムパッキングのための任意の金属形態、又はそれらの組合せであり得る。一実施形態において、パッキングは、ラッシング(Raschig、登録商標)リング、ボールリング、サドル、シリンダ、球体、メッシュ、Koch Sulzer(登録商標)パッキング、バー、釘、ランダム形状、又はそれらの組合せを含む。

10

20

【0041】

一般に、少なくとも1つの金属固体の気孔率は、0.95未満である。様々な実施形態において、少なくとも1つの触媒種の気孔率は、0.95未満、0.8未満、0.5未満、0.3未満、又は0.1未満である。さらに、多孔率は、0.1~約0.95、0.3~約0.8、又は0.4~約0.6の範囲であり得る。

【0042】

少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンに対する触媒の表面積の比は、少なくとも $0.1 \text{ cm}^2 / (\text{g} / \text{時間})$ である。様々な実施形態において、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンに対する触媒の表面積の比は、少なくとも $0.1 \text{ cm}^2 / (\text{g} / \text{時間})$ 、少なくとも $0.5 \text{ cm}^2 / (\text{g} / \text{時間})$ 、少なくとも $1.0 \text{ cm}^2 / (\text{g} / \text{時間})$ 、少なくとも $1.5 \text{ cm}^2 / (\text{g} / \text{時間})$ 、又は少なくとも $2.0 \text{ cm}^2 / (\text{g} / \text{時間})$ である。

30

【0043】

一般に、溶解元素金属対リガンドのモル比は、1:1~約1:1000の範囲であり得る。様々な実施形態において、溶解元素金属対リガンドのモル比は、1:1~約1:1000、1:1~約1:500、1:1~約1:100、又は1:1~約1:10の範囲であり得る。1つの好ましい実施形態において、溶解元素金属対リガンドのモル比は、1:1.5~約1:3の範囲であり得る。

【0044】

(ii) 少なくとも1つの塩素原子を含む任意のハロゲン化メタン。
様々な実施形態において、触媒種は、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンをさらに含んでもよい。他の実施形態において、触媒種は、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンを欠いてもよい。

40

【0045】

(iii) 吸収体からの液相の反応槽への移動。
吸収体からの液相の少なくとも一部分が反応槽に移される。一態様において、プロセスを開始するとき、反応槽は、触媒種の源としての少なくとも1つの金属固体触媒と、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンとを含む。別の態様において、第2の反応槽は、少なくとも1つの金属固体触媒のみを含む。好ましい実施形態において、プロセス

50

を開始するとき、反応槽は、少なくとも1つの金属固体触媒と、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンとを含む。

【0046】

(iv) 反応条件

当業者によって理解されるように、吸収体からの液相及び反応槽からの液相を含む反応槽の内容物を攪拌し、かつ少なくとも1つの金属固体触媒との混合を提供するための多くの方法が存在する。これらの方法は、液相と少なくとも1つの金属固体触媒との間の相互作用の増加をもたらす。反応器の液相内容物を十分に攪拌する非限定的な方法は、ジェット攪拌、インペラ、反応器中のパッフル、又はそれらの組合せであり得る。

【0047】

混合の重要性は、液相と少なくとも1つの金属固体触媒との間の接触を最大化することによって、固体-液体物質移動を最大化することである。したがって、混合のタイプは、少なくとも1つの金属固体触媒の形態に依存する。例えば、少なくとも1つの金属固体触媒が粉末形態である場合、パッフルを有するか又は有しないインペラは、少なくとも1つの金属触媒の懸濁、混合、及び流動化を補助して、接触面積を最大化し、粉末との新鮮液体接触を提供する。

【0048】

別の実施形態において、少なくとも1つの固体金属触媒が固定床の形態である場合、液相は、固定床の一端から固定床に直接供給され、もう一端から出る。固定床は、円筒形又は管状容器内に含まれてもよい。一般に、円筒形又は管状容器のL/D(長さ/直径)は、1超であり得る。様々な実施形態において、円筒形又は管状容器のL/D(長さ/直径)は、1超、2超、4超、6超、又は8超であり得る。固定床における流体の滞留時間及び速度は、固定床反応器流出物の一部分を入口に再循環して戻すことによって変化し得る。固定床反応器温度はまた、反応器再循環流を熱交換することによって吸収体温度から独立して変化し得る。固定床温度はまた、マルチチューブ交換器の使用などの内部熱交換器を含むことによって制御されてもよい。

【0049】

当業者によって理解されるように、方法のうちの少なくとも1つ又はこれらの組合せが、プロセスで利用されてもよい。

【0050】

一般に、ハロゲン化アルカンを調製するためのプロセスは、内部又は外部熱交換器を使用して約80 ~ 約130 の温度を維持するために行われる。様々な実施形態において、反応の温度は、約80 ~ 約130、85 ~ 約125、90 ~ 約120、又は約95 ~ 約110 に維持され得る。一実施形態において、吸収体及び反応槽内の温度は、同じである。別の実施形態において、吸収体及び反応槽内の温度は異なる。

【0051】

一般に、プロセスは、ほぼ大気圧(約14.7 psi) ~ 約200 psiの圧力で実施されてもよく、これにより、ガス及び液体の量が好適な量であり、そのため反応が進行し、プロセスの反応速度を維持し得る。様々な実施形態において、プロセスの圧力は、ほぼ大気圧(約14.7 psi) ~ 約200 psi、約20 psi ~ 約180 psi、約40 psi ~ 約160 psi、約80 psi ~ 約140 psi、又は100 psi ~ 約120 psiであり得る。一実施形態において、吸収体及び反応槽内の圧力は同じである。別の実施形態において、吸収体及び反応槽内の圧力は異なる。

【0052】

一般に、クロマトグラフィ(例えば、GC - ガスクロマトグラフィ)などの当業者に既知の任意の方法によって判定されるように、反応が完了するまでの十分な期間にわたって反応を進行させる。反応の持続時間は、約5分 ~ 約16時間の範囲であり得る。いくつかの実施形態において、反応の持続時間は、約5分 ~ 約16時間、約1時間 ~ 約12時間、約2時間 ~ 約10時間、約4時間 ~ 約8時間、又は約5時間 ~ 約7時間の範囲であり得る。

。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

(c) プロセスからの出力

上記で概説されるプロセスは、ハロゲン化アルカン（複数可）、軽質副生成物、及び重質副生成物を生成する。一般に、プロセスは、反応器の液相中で少なくとも50重量パーセント（wt%）のハロゲン化アルカンを生成する。様々な実施形態において、ハロゲン化アルカンは、反応器の液相中で少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、少なくとも95重量%、又は少なくとも99重量%で生成される。

【 0 0 5 4 】

一般に、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンは、少なくとも50%でハロゲン化アルカンに変換される。様々な実施形態において、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンのハロゲン化アルカンへの変換率は、少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも90%、又は少なくとも95%である。

10

【 0 0 5 5 】

一般に、プロセスは、ハロゲン化アルカン、軽質副生成物、及び重質副生成物を生成する。これらの重質副生成物は、生成物分布全体で5重量%未満で生成される。様々な実施形態において、これらの重質副生成物は、4重量%未満、3重量%未満、2重量%未満、又は1重量%未満であり得る。

20

【 0 0 5 6 】

一般に、ハロゲン化アルカンは、3～4つの炭素及び2～8つの塩素原子を含む塩素化アルカンである。このプロセスによって調製され得る塩素化プロパンの非限定的な例は、1,1,1,3-テトラクロロプロパン（250FB）、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン（240FA）、1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパン（111333）、又はそれらの組合せであり得る。

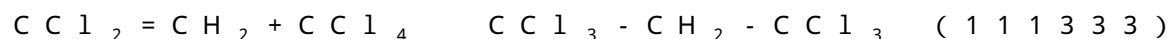
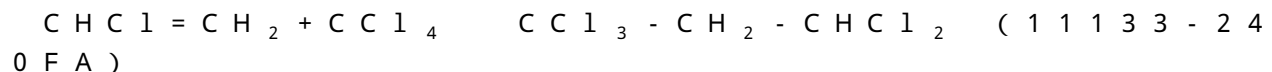
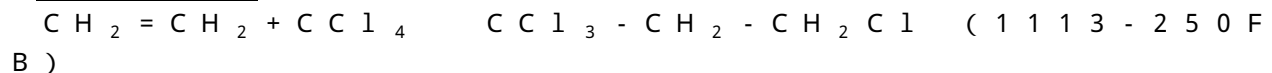
【 0 0 5 7 】

好ましい実施形態において、ハロゲン化アルカンは塩素化アルカンであり、塩素化アルカンは、1,1,1,3-テトラクロロプロパン（250FB）、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン（240FA）、又は1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパン（111333）である。

30

【 0 0 5 8 】

例示的な実施形態において、以下の塩素化プロパン及び塩素化ブタンは、以下のスキームに示されるように、本明細書に開示されるプロセスによって調製されてもよい。

塩素化プロパン

【 0 0 5 9 】

(I I) ハロゲン化アルカン及び再循環流の分離

40

プロセスの次のステップは、少なくとも1つの分離器及び代替的に第2の分離器を通して、ハロゲン化アルカン、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタン、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せ、少なくとも1つのリガンド、少なくとも1つの金属触媒種、重質副生成物、及び軽質副生成物を含む反応混合物流出流から、精製されたハロゲン化アルカンを生産して、所望の収率及び/又は純度でハロゲン化アルカンを単離することを含む。様々な実施形態において、第1の分離器及び第2の分離器のうちの少なくとも1つは、蒸留カラム又は多段蒸留カラムであってもよい。さらに、第1の分離器及び第2の分離器のうちの少なくとも1つは、再沸器、底部段（bottom stage）、又はそれらの組合せをさらに含んでもよい。様々な蒸留カラムがこのキャパシティ内で使用されてもよい。一実施形態において、中間段からの出口流を提供する側部抜出カラム若しく

50

は蒸留カラム、又は分割壁カラム（分割壁カラム（DWC）は、3つ以上の構成成分の混合物を高純度生成物、すなわち、生成物流出流へと分離することが可能な、単一シェル型の完全に熱的に結合した蒸留カラムである）が、分離器として使用され得る。生成物流出流は、反応混合物流出流を処理し、少なくとも一部の望ましくない構成成分を除去することによって生成されるため、反応混合物流出流よりも純粋である。プロセスによって生成された様々な生成物流出流の一部分又は反応混合物流出物の一部分は、任意に再循環して反応器に戻されて、反応速度の上昇、効率の上昇、プロセスの全体的なコストの削減、望ましいハロゲン化アルカンの選択性の上昇、及び望ましいハロゲン化アルカンの収率の上昇をもたらす。一実施形態において、少なくとも1つの生成物流出流、反応混合物流出流の一部分、又はそれらの組合せは、吸収体又は反応槽に送られ、少なくとも1つの生成物流出流、反応混合物流出流の一部分、又はそれらの組合せの温度は、熱交換器で維持される。一実施形態において、反応混合物流出流の少なくとも一部分が処理されて、軽質副生成物、重質副生成物、又はそれらの組合せをハロゲン化アルカンから除去する。必要に応じて、軽質副生成物の少なくとも一部分が吸収体に再循環されるか、重質副生成物の少なくとも一部分が反応槽に再循環されるか、又は軽質副生成物及び重質副生成物の両方の少なくとも一部分の両方が再循環される。

10

20

30

40

50

【0060】

精製されたハロゲン化アルカンを反応器からの反応混合物流出物から分離すると、少なくとも2つ、典型的には3つの生成物流出流が生成される。様々な実施形態において、精製された塩素化アルカンを分離すると、利用される分離デバイス、4つ、5つ、又はそれを超える生成物流出流が生成され得る。一例として、反応混合物流出流からの塩素化アルカンの3つの生成物流出流への分離が以下に記載される。

【0061】

1つの分離器を利用するプロセスは、反応槽からの反応混合物流出物の一部分を分離器に移すことによって開始される。この操作では、反応混合物流出流の少なくとも一部分は、3つの異なる生成物流出流である生成物流出流（a）、（b）、及び（c）に分離される。生成物流出流（a）は、オーバーヘッド流として、軽質副生成物、塩化水素、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せ、及び少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンを含み、生成物流出流（b）は、ハロゲン化アルカンを含み、生成物流出流（c）は、底部流として、重質副生成物、少なくとも1つのリガンド、及び少なくとも1つの触媒種を含む。

【0062】

別の実施形態において、生成物流出流（a）は、第2の分離器に移されて、2つの異なる生成物流出流（d）及び（e）を生成し得る。塩化水素は価値のある商用材料であるため、塩化水素を含む生成物流出流（d）は、捕捉され得るか、又は別のプロセスに再循環され得る。軽質副生成物、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せ、及び少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンを含む生成物流出流（e）の一部分は、吸収体に再循環され得るか、又は別のプロセスで使用され得る。

【0063】

さらに別の実施形態において、ハロゲン化アルカンを含む生成物流出流（b）は、追加の分離デバイスに移されて、ハロゲン化アルカンの所望の純度を達成し得る。

【0064】

さらに別の実施形態において、重質副生成物、少なくとも1つのリガンド、及び少なくとも1つの活性触媒種を含む生成物流出流（c）の少なくとも一部分は、反応槽に再循環され得るか、又は別のプロセスで使用され得る。

【0065】

様々な実施形態において、生成物流出流（c）及び/又は（e）の少なくとも一部分は、再循環して反応槽に戻され得るか、又は再循環して反応槽に戻される前に新鮮供給物と混合され得る。これらの流れはまた、他の生成物を生成するために別のプロセスに供給されてもよい。これらのステップは、プロセスの効率を改善し、コストを削減し、汚染物質

を低減し、スループットを高めるために、任意の順序で実施されてもよい。

【0066】

別の実施形態において、生成物流出流(c)及び/又は(e)の少なくとも一部分は、バッチモード又は連続モードで再循環して吸収体に戻される前に、新鮮材料供給物と混合されてもよく、新鮮材料供給物は、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタン、アルケン、ハロゲン化アルケン、若しくはそれらの組合せ、少なくとも1つのリガンド、又はそれらの組合せを含む。新鮮材料供給物は、吸収体、反応槽、又はそれらの組合せに添加され得る。様々な実施形態において、再循環生成物流出流及び新鮮材料供給流は、プロセスに入る前に、吸収体に別々導入され得るか、又は一緒に混合され得る。これらの新鮮材料供給物を吸収体に導入するか、又は再循環生成物流出流を新鮮供給物と混合すると、プロセスの効率が向上し、全体的なコストが削減され、反応速度が維持され、スループットが高められ、プロセスによって生成される副生成物が低減される。任意に、新鮮材料供給物の一部分は、吸収体を迂回して反応槽に直接添加されてもよい。加えて、この新鮮材料供給物は、反応器に添加される前に、吸収体からの液相又は生成物流出流と予め混合されてもよい。また、新鮮材料供給物は、反応器に直接添加されてもよい。反応器に添加される再循環生成物流出流又は新鮮材料供給物の量は、同じであっても、異なってもよい。反応器に添加される再循環生成物流出流又は新鮮材料供給流の量を測定するための1つの方法は、これらの流れの各々の質量流量を特定することである。反応器及び/又は吸収体に再循環される生成物流出流は、再循環生成物流出流質量流量を有し、一方で、反応器に添加される新鮮材料供給流は、新鮮材料供給物質量流量を有する。質量流量は、当技術分野において既知の方法を使用して測定され得る。

10

20

【0067】

一般に、新鮮材料供給物質量流量に再循環される生成物流出流質量流の質量比は、プロセスの変換を維持し、かつ/又はプロセスの反応速度を維持するように調整される。

【0068】

さらに別の実施形態において、活性触媒種は、抽出によって生成物流から分離されてもよい。この抽出は、水又は別の極性溶媒を使用して、非活性化触媒を除去し得る。抽出は、反応槽又は他の下流プロセスに導入して戻され得る活性触媒種を分離してもよい。上記で定義された抽出プロセスを使用すると、全体的なコストに関してプロセスにさらなる効率がもたらされ得る。

30

【0069】

プロセスで生成されるハロゲン化アルカンを含む生成物流出流(b)は、少なくとも約20%の収率を有し得る。様々な実施形態において、プロセスで生成されるハロゲン化アルカンを含む生成物流出流(b)は、少なくとも約20%、少なくとも約50%、少なくとも約70%、少なくとも約75%、少なくとも約80%、少なくとも約85%、少なくとも約90%、少なくとも約95%、又は少なくとも約99%の収率を有し得る。

【0070】

プロセスからの生成物流出流(b)に含有されるハロゲン化アルカンは、少なくとも約50%、少なくとも約60%、少なくとも約65%、少なくとも約70%、少なくとも約75%、少なくとも約80%、少なくとも約85%、少なくとも約90%、少なくとも約95%、少なくとも約99%、少なくとも約99.5%、又は少なくとも約99.9%の重量パーセントを有し得る。

40

【0071】

(III) 好ましい実施形態：1,1,1,3-テトラクロロプロパン

(a) 1,1,1,3-テトラクロロプロパンの調製のためのプロセス

本開示の一態様は、1,1,1,3-テトラクロロプロパンの調製のためのプロセスを包含する。プロセスは、エチレン、四塩化炭素、及び任意の触媒種を含有しない少なくとも1つのリガンドを接触させることを含む、吸収体中で液相を調製することによって開始される。吸収体からの液相は、上記の反応条件下での四塩化炭素、少なくとも1つのリガンド、及び任意に四塩化炭素とのエチレンの反応を開始することが可能な種を含む反応槽に移され

50

る。少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンと少なくとも1つのアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの反応を開始することが可能な種は、構造化若しくは非構造化パッキングの固定床又は粉末の形態の少なくとも金属固体触媒を含む。反応槽で利用される少なくとも1つの金属固体触媒は、(I)(b)(i)の項に記載されている。吸収体中の任意のリガンドは、(I)(a)(iii)の項に記載されている。

【0072】

(b) 反応条件

吸収体中の液相の調製のための反応条件は、先で(I)(a)(iv)の項に記載されている。反応槽中の液相の調製のための反応条件は、(I)(b)(iv)に記載されている。

10

【0073】

(c) プロセスからの出力

好ましい実施形態において、プロセスは、1,1,1,3-テトラクロロプロパンを生成する。一般に、プロセスは、反応器の液相中で少なくとも50重量パーセント(wt%)の1,1,1,3-テトラクロロプロパンを生成する。様々な実施形態において、1,1,1,3-テトラクロロプロパンは、反応器の液相中で少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、少なくとも95重量%、又は少なくとも99重量%で生成される。

【0074】

一般に、四塩化炭素は、少なくとも50%の変換で1,1,1,3-テトラクロロプロパンに変換される。様々な実施形態において、四塩化炭素の1,1,1,3-テトラクロロプロパンへの変換率は、少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも90%、又は少なくとも95%である。

20

【0075】

一般に、プロセスは、1,1,1,3-テトラクロロプロパン、軽質副生成物、及び重質副生成物を生成する。これらの重質副生成物は、生成物分布全体で5重量%未満で生成される。様々な実施形態において、これらの重質副生成物は、4重量%未満、3重量%未満、2重量%未満、又は1重量%未満であり得る。

【0076】

(d) 1,1,1,3-テトラクロロプロパンの分離

1,1,1,3-テトラクロロプロパン及び再循環流の分離は、先で(II)の項に記載されている。

30

【0077】

プロセスで生成される1,1,1,3-テトラクロロプロパンを含む生成物流出流(b)は、少なくとも約20%の収率を有し得る。様々な実施形態において、プロセスで生成される1,1,1,3-テトラクロロプロパンを含む生成物流出流(b)は、少なくとも約30%、少なくとも約50%、少なくとも約70%、少なくとも約75%、少なくとも約80%、少なくとも約85%、少なくとも約90%、少なくとも約95%、又は少なくとも約99%の収率を有し得る。

【0078】

プロセスからの生成物流出流(b)に含有される1,1,1,3-テトラクロロプロパンは、少なくとも約50%、少なくとも約60%、少なくとも約65%、少なくとも約70%、少なくとも約75%、少なくとも約80%、少なくとも約85%、少なくとも約90%、少なくとも約95%、少なくとも約99%、少なくとも約99.5%、又は少なくとも約99.9%の重量パーセントを有し得る。

40

【0079】

(IV) 好ましい実施形態：1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン

(a) 1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンの調製のためのプロセス

本開示の一態様は、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンの調製のためのプロセスを包含する。プロセスは、塩化ビニル、四塩化炭素、及び任意の触媒種を含有しない少なくとも1

50

つのリガンドを接触させることを含む、吸収体中で液相を調製することによって開始される。吸収体からの液相は、上記の反応条件下での四塩化炭素、少なくとも1つのリガンド、及び任意に四塩化炭素との塩化ビニルの反応を開始することが可能な構造化若しくは非構造化パッキングの固定床又は粉末の形態の少なくとも1つの金属固体触媒を含む反応槽に移される。明確にするために、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンと塩化ビニルの反応を開始することが可能な種は、反応槽中に存在し、吸収体中には存在しない。反応槽で利用される少なくとも1つの金属固体触媒は、(I)(b)(i)の項に記載されている。吸収体中の任意のリガンドは、(I)(a)(iii)の項に記載されている。

【0080】

(b) 反応条件

吸収体中の液相の調製のための反応条件は、先で(I)(a)(iv)の項に記載されている。反応槽中の液相の調製のための反応条件は、(I)(b)(iv)に記載されている。

【0081】

(c) プロセスからの出力

好ましい実施形態において、プロセスは、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンを生成する。一般に、プロセスは、反応器の液相中で少なくとも50重量パーセント(wt%)の1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンを生成する。様々な実施形態において、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンは、反応器の液相中で少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、少なくとも95重量%、又は少なくとも99重量%で生成される。

【0082】

一般に、四塩化炭素は、少なくとも50%の変換で1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンに変換される。様々な実施形態において、四塩化炭素の1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンへの変換率は、少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも90%、又は少なくとも95%である。

【0083】

一般に、プロセスは、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン、軽質副生成物、及び重質副生成物を生成する。これらの重質副生成物は、生成物分布全体で5重量%未満で生成される。様々な実施形態において、これらの重質副生成物は、4重量%未満、3重量%未満、2重量%未満、又は1重量%未満であり得る。

【0084】

(d) 1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンの分離

1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン及び再循環流の分離は、先で(II)の項に記載されている。

【0085】

プロセスで生成される1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンを含む生成物流出流(b)は、少なくとも約20%の収率を有し得る。様々な実施形態において、プロセスで生成される1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンを含む生成物流出流(b)は、少なくとも約30%、少なくとも約50%、少なくとも約70%、少なくとも約75%、少なくとも約80%、少なくとも約85%、少なくとも約90%、少なくとも約95%、又は少なくとも約99%の収率を有し得る。

【0086】

プロセスからの生成物流出流(b)に含有される1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンは、少なくとも約50%、少なくとも約60%、少なくとも約65%、少なくとも約70%、少なくとも約75%、少なくとも約80%、少なくとも約85%、少なくとも約90%、少なくとも約95%、少なくとも約99%、少なくとも約99.5%、又は少なくとも約99.9%の重量パーセントを有し得る。

【0087】

10

20

30

40

50

(V) 好ましい実施形態：1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパン

(a) 1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンの調製のためのプロセス

本開示の一態様は、1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンの調製のためのプロセスを包含する。プロセスは、触媒種を含有しない四塩化炭素と接触する塩化ビニリデンを含む、吸収体中の液相を調製することによって開始される。吸収体からの液相は、上記の反応条件下での四塩化炭素、少なくとも1つのリガンド、及び任意に四塩化炭素との塩化ビニリデンの反応を開始することが可能な構造化若しくは非構造化パッキングの固定床又は粉末の形態の少なくとも1つの金属固体触媒を含む反応槽に移される。明確にするために、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンと塩化ビニリデンの反応を開始することが可能な種は、反応槽中に存在し、吸収体中には存在しない。第2の反応槽で利用される少なくとも1つの金属固体触媒は、(I)(b)(i)の項に記載されている。吸収体中の任意のリガンドは、(I)(a)(iii)の項に記載されている。

10

【0088】

(b) 反応条件

吸収体中の液相の調製のための反応条件は、先で(I)(a)(iv)の項に記載されている。反応槽中の液相の調製のための反応条件は、(I)(b)(iv)に記載されている。

【0089】

(c) プロセスからの出力

好ましい実施形態において、プロセスは、1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンを生成する。一般に、プロセスは、反応器の液相中で少なくとも50重量パーセント(wt%)の1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンを生成する。様々な実施形態において、1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンは、反応器の液相中で少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、少なくとも95重量%、又は少なくとも99重量%で生成される。

20

【0090】

一般に、四塩化炭素は、少なくとも50%の変換で1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンに変換される。様々な実施形態において、四塩化炭素の1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンへの変換率は、少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも90%、又は少なくとも95%である。

30

【0091】

一般に、プロセスは、1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパン、軽質副生成物、及び重質副生成物を生成する。これらの重質副生成物は、生成物分布全体で5重量%未満で生成される。様々な実施形態において、これらの重質副生成物は、4重量%未満、3重量%未満、2重量%未満、又は1重量%未満であり得る。

(d) 1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンの分離

【0092】

1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパン及び再循環流の分離は、先で(II)の項に記載されている。

【0093】

プロセスで生成される1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンを含む生成物流出流(b)は、少なくとも約20%の収率を有し得る。様々な実施形態において、プロセスで生成される1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンを含む生成物流出流(b)は、少なくとも約30%、少なくとも約50%、少なくとも約70%、少なくとも約75%、少なくとも約80%、少なくとも約85%、少なくとも約90%、少なくとも約95%、又は少なくとも約99%の収率を有し得る。

40

【0094】

プロセスからの生成物流出流(b)に含有される1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンは、少なくとも約50%、少なくとも約60%、少なくとも約65%、少なくとも約70%、少なくとも約75%、少なくとも約80%、少なくとも約85%、少なくとも約90%

50

、少なくとも約 95%、少なくとも約 99%、少なくとも約 99.5%、又は少なくとも約 99.9%の重量パーセントを有し得る。

【0095】

(VI) ハロゲン化アルカンのさらなる反応

本明細書において、一態様では、ハロゲン化アルカン、例えば、1,1,1,3-テトラクロロプロパン、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン、又は1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンを、1つ以上のハイドロフルオロオレフィンに変換するためのプロセスが開示されている。これらのプロセスは、1回の反応又は2回以上の反応においてフッ素化触媒の存在下でハロゲン化アルカンとフッ素化剤とを接触させることを含む。これらのプロセスは、気相又は液相のいずれかにおいて実施することができ、50 ~ 400 の範囲の温度の気相が好ましい。

10

【0096】

一般に、多種多様なフッ素化剤を使用することができる。フッ素化剤の非限定的な例としては、HF、F₂、ClF、AlF₃、KF、NaF、SbF₃、SbF₅、SF₄、又はそれらの組合せが挙げられる。当業者であれば、適切なフッ素化剤及び触媒を容易に決定することができる。これらのプロセスを利用して生成され得るハイドロフルオロオレフィンの例としては、2,3,3,3-テトラフルオロプロパ-1-エン(HFO-1234yf)、1,3,3,3-テトラフルオロプロパ-1-エン(HFO-1234ze)、3,3,3-トリフルオロプロパ-1-エン(HFO-1243zf)、e-1-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HCFO-1224yd)、及び1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパ-1-エン(HFCO-1233zd)が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0097】

定義

本明細書に記載の実施形態の要素を紹介するとき、冠詞の「a」、「an」、「the」、及び「said」は、1つ以上の要素があることを意味することを意図している。「備える(comprising)」、「含む(including)」、及び「有する(having)」という用語は、包括的であり、列挙された要素以外のさらなる要素があり得ることを意味することを意図している。

【0098】

「Tet」という用語は、四塩化炭素を指す。

30

【0099】

「TBP」という用語は、トリブチルホスフェートを指す。

【0100】

本発明を詳細に説明してきたが、添付の特許請求の範囲に定義された本発明の範囲から逸脱することなく修正及び変形が可能であることは明らかであろう。

【実施例】

【0101】

以下の実施例は、本発明の様々な実施形態を例示する。

【0102】

実施例1：1,1,1,3-テトラクロロプロパン(250FB)の調製

40

7.6Lの反応器をMonel(表1中のR-1)で構築した。底部に、約76%の気孔率及び約4.21/cmの総表面積を有する炭素鋼パッキングを追加した。頂部に、約3リットルの0.25インチMonel Pro-Pakパッキングを追加した。0.65重量%のTBPを含有するCCl₄を、6時間の全滞留時間を得る供給速度で反応器に供給した。エチレンを添加して、9 bargの圧力を維持した。温度を100 で制御した。CCl₄の新鮮供給物の320倍量の液体を反応器の頂部から底部に循環させ、液体の水位が鉄パッキングの床より少し上となるように、液体をある速度で引き出した。表1のラン1に示されるように、CCl₄の変換は83.8%で、250FBへの選択性は94%であった。

【0103】

実施例2~7：1,1,1,3-テトラクロロプロパン(250FB)の調製

50

ラン 2 ~ 7 では、炭素鋼パッキングを R - 1 から取り除き、そのパッキングの 78 % を別個の 3 L 円筒形チャンバ (R - 2) 内に配置した。この設定において、R - 1 及び R - 2 内の流速は、独立して制御することができた。エチレンの吸収を R - 1 で行い、活性複合体の生成を R - 2 で行った。全滞留時間を維持するように、R - 1 における液体の水位を 20 % に低下させた。同様の条件であるが、表面積が 22 % 少ない場合、変換 (ラン 2) は、ベースケース (ラン 1) と同様であった。ラン 3 は、R - 2 中のより低い循環速度が、ラン 2 と比較して変換を著しく低下させたことを示す。対照的に、R - 1 中の循環速度の低下 (ラン 4) は、ラン 2 と比較して、変換にほとんど影響を与えなかった。注：ラン 2 と比較して、ラン 4 の変換は、循環速度の上昇によりわずかに増加した。

【 0 1 0 4 】

ラン 5 ~ 7 では、ベースケースよりも約 4 倍小さい表面積を使用した。ラン 5 の変換は、同じ流速を有したがより大きい Fe (0) 表面積を有したラン 2 と比較して低かった。R - 2 中の流速の低下 (ラン 6) は同様に、変換の低下を示した。R - 1 における液体の水位を 50 % に増加させることによって液体滞留時間を増加させることは、Fe (0) パッキング外のバルク液体において何らかの反応が起こることを確認した (ラン 7) 。

【 表 1 】

表 1

0. 65% TBP、9 barg、100°C、滞在時間 6時間						
ラン	Fe含有量	R-1水位	循環比R-1	循環比R-2	変換	選択性
	%	%			%	%
1	100	50	320	320	83. 8	94. 4
2	78	20	326	296	83. 0	93. 0
3	78	20	311	63	69. 0	94. 0
4	78	20	65	315	85. 0	93. 0
5	25	20	320	304	73. 5	93. 4
6	25	20	315	52	55. 5	94. 4
7	25	50	315	315	77. 3	93. 3

【 0 1 0 5 】

実施例 8 : 1 / 2 インチノズルの使用

0 . 6 5 重量 % の T B P を含有する四塩化炭素を、3 . 1 k g / 時間の速度で吸収体 / 反応器システムに供給した。8 9 0 k g / 時間の液体循環流量を、吸収体底部から熱交換器及び反応器を通して、次いで 1 / 2 インチノズルを通して吸収体の頂部へと送り戻した。吸収体は、直径 4 インチ及び高さ 3 6 インチであり、約 5 0 % の液体水位で維持した。液体の水位より上の吸収体の頂部には、いかなるパッキングもなかった。吸収体の気相はエチレンを含み、これを吸収体に連続的に供給して、圧力を 9 . 0 barg で維持した。循環液体の温度を 9 0 で維持した。反応器は、直径 4 インチ及び高さ 3 6 インチであり、1 / 4 インチ炭素鋼リングを備えた。吸収体内の水位を制御するために、液体を系から連続的に引き出した。引き出した液体中の四塩化炭素の変換は 7 8 % で、所望の 2 5 0 f b 生成物への選択性は 9 5 . 8 % であった。吸収体中のジェット混合は、追加の機械的攪拌なしでエチレンの物質移動を達成するのに十分であった。

【 0 1 0 6 】

実施例 9 : エダクタノズルの使用

0 . 6 5 重量 % の T B P を含有する四塩化炭素を、3 . 0 k g / 時間の速度で吸収体 / 反応器システムに供給した。8 6 0 k g / 時間の液体循環流量を、吸収体底部から熱交換器及び反応器を通して、次いで 3 m m の開口を備えた Schutte & Koerting Model 264 エダ

10

20

30

40

50

クタを通して吸収体の頂部へと送り戻した。エダクタの吸引により、吸収体の蒸気空間からエチレンを引き出し、それを循環液体と混合した。組み合わせた液体及びガスは、1/2インチテイルパイプを通して流れた後に、吸収体に含まれる液体に入った。吸収体は、直径4インチ及び高さ36インチであり、約50%の液体水位で維持した。液体の水位より上の吸収体の頂部には、いかなるパッキングもなかった。吸収体の気相はエチレンを含み、これを吸収体に連続的に供給して、圧力を9.0 bargで維持した。循環液体の温度を100で維持した。反応器は、直径4インチ及び高さ36インチであり、1/4インチ炭素鋼リングを充填した。吸収体内の水位を制御するために液体を系から連続的に引き出した。引き出した液体中の四塩化炭素の変換は80%で、所望の250fb生成物への選択性は96%であった。エダクタ/吸収体の組合せにおけるジェット混合は、追加の機械的攪拌なしでエチレンの物質移動を達成するのに十分であった。

10

【0107】

実施例10：構造化パッキングを使用しない1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン(250fa)の調製。

2.5重量%のTBP及びFeCl₃を約0.5のFeCl₃:TBPモル比で含む四塩化炭素を、3.1kg/時間の速度で吸収体/反応器システムに供給した。790kg/時間の液体循環流量を、吸収体底部から熱交換器及び反応器を通して、次いで1/2インチノズルを通して吸収体の頂部へと送り戻した。吸収体は、直径4インチ及び高さ36インチであり、液体水位を約50%に維持した。液体の水位より上の吸収体の頂部を、1/4インチのPro-Pak Monelパッキングで充填した。吸収体の気相は塩化ビニルを含み、これを吸収体に連続的に供給して、圧力を1.5 bargで維持した。循環液体の温度を100で維持した。反応器は、直径4インチ及び高さ36インチであり、1/4インチ炭素鋼リングを充填した。吸収体内の水位を制御するために液体を系から連続的に引き出した。引き出した液体中の四塩化炭素の変換は70%で、所望の240fa生成物への選択性は95.6%であった。吸収体中の充填部分は、追加の機械的攪拌なしで塩化ビニルの物質移動を達成するのに十分であった。

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2019/025341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C17/275 C07C17/278 C07C19/01 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/058569 A1 (SPOLEK [CZ]) 21 April 2016 (2016-04-21) page 9, lines 21-25 page 88, lines 4-22 figure 1: absorption column 11 and reactor 3 claim 13 example 2 page 15, lines 23-25 page 10, line 11 - page 12, line 16 page 12, lines 18-33 page 1, lines 18-32 -----	1-50
X	JP 2014 097978 A (TOKUYAMA CORP) 29 May 2014 (2014-05-29) paragraphs [0002], [0003], [0008], [0013], [0016] - [0019], [0026] figures 1-3 ----- -/--	1-50
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
7 June 2019		14/06/2019
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Fitz, Wolfgang

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2019/025341

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W0 2017/120264 A1 (BLUE CUBE IP LLC [US]) 13 July 2017 (2017-07-13) page 2, lines 3-4 paragraph [0004] paragraphs [0059] - [0065] claims 1,9-44 paragraphs [0035] - [0037] paragraphs [0109], [0111] paragraph [0050] -----	1-40, 42-50

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2019/025341

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016058569 A1	21-04-2016	CN 107001190 A	01-08-2017
		EP 3207007 A1	23-08-2017
		JP 2017532380 A	02-11-2017
		TW 201619101 A	01-06-2016
		US 2016107956 A1	21-04-2016
		US 2018118641 A1	03-05-2018
		WO 2016058569 A1	21-04-2016
JP 2014097978 A	29-05-2014	JP 6158032 B2	05-07-2017
		JP 2014097978 A	29-05-2014
WO 2017120264 A1	13-07-2017	CA 3008291 A1	13-07-2017
		CN 108368012 A	03-08-2018
		EP 3400206 A1	14-11-2018
		JP 2019501914 A	24-01-2019
		US 2019023631 A1	24-01-2019
		WO 2017120264 A1	13-07-2017

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(74)代理人 100219542

弁理士 大宅 郁治

(74)代理人 100153051

弁理士 河野 直樹

(74)代理人 100162570

弁理士 金子 早苗

(72)発明者 メイヤー、ジョン・ディー .

アメリカ合衆国、ミズーリ州 63105、クレイトン、カロンデレット・プラザ 190、スイート 1530、ブルー キューブ アイピー エルエルシー気付

(72)発明者 ティアトウィッドジョジョ、マックス

アメリカ合衆国、ミズーリ州 63105、クレイトン、カロンデレット・プラザ 190、スイート 1530、ブルー キューブ アイピー エルエルシー気付

(72)発明者 セル、マーク

アメリカ合衆国、ミズーリ州 63105、クレイトン、カロンデレット・プラザ 190、スイート 1530、ブルー キューブ アイピー エルエルシー気付

(72)発明者 ルーベ、トーマス

アメリカ合衆国、ミズーリ州 63105、クレイトン、カロンデレット・プラザ 190、スイート 1530、ブルー キューブ アイピー エルエルシー気付

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC21 BA19 BA53 BA74 BC10 BC11 BD31 BD33 BD52

4H039 CF10