

(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2021-520379

(P2021-520379A)

(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 23 頁)

(21) 出願番号	特願2020-554271 (P2020-554271)	(71) 出願人	515160552
(86) (22) 出願日	平成31年4月2日 (2019.4.2)		ブルー キューブ アイピー エルエルシ
(85) 翻訳文提出日	令和2年10月2日 (2020.10.2)		ー
(86) 国際出願番号	PCT/US2019/025332		アメリカ合衆国, ミズーリ 63105,
(87) 国際公開番号	W02019/195247		クレイトン, カロンデレット プラザ 1
(87) 国際公開日	令和1年10月10日 (2019.10.10)		90, スイート 1530
(31) 優先権主張番号	62/652, 033	(74) 代理人	100108855
(32) 優先日	平成30年4月3日 (2018.4.3)		弁理士 蔵田 昌俊
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100103034
			弁理士 野河 信久
		(74) 代理人	100179062
			弁理士 井上 正
		(74) 代理人	100199565
			弁理士 飯野 茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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

(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、吸収デバイスを使用しながら、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せ、及びハロゲン化メタンを少なくとも1つの塩素原子と反応させることを含む。

【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 . 反応器中で液相の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つの塩素原子を有するハロゲン化メタン；アルケン、ハロゲン化アルケン又はそれらの組合せ；リガンド；及び、少なくとも1つの金属、金属合金、金属塩又はそれらの組合せを含み、前記アルケン、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吸収され、

b . 任意に、前記反応混合物を加熱、攪拌、又は加熱及び攪拌の両者を行うこと、並びに

c . 少なくとも1つのハロゲン化アルカン及び重質副生成物を生成すること、を含み、前記アルケン、ハロゲン化アルケン又はそれらの組合せは、前記液相が吸収デバイスを通じて循環することにより前記液相に吸収され、

前記吸収デバイスは、充填カラム、トレイ式カラム又はそれらの組合せを備え、

場合によって、液体分配器が前記吸収デバイスと組合せて使用され、

前記吸収デバイスへの前記液体供給物は、新鮮液体供給物、新鮮液体供給物を含む再循環液体供給物、前記反応器からの再循環液体供給物、前記吸収体からの再循環供給物又はそれらの組合せを含む、方法。

【請求項 2】

前記吸収デバイスが、前記液相の反応混合物より上の前記反応混合物より上で、前記反応器の内側に位置する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記吸収デバイスが前記反応器の外側に位置する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

エダクタ、ノズル、機械攪拌器又はそれらの組合せにより、前記反応混合物を攪拌する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

少なくとも1つの触媒は、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 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つの触媒は、 $Fe(0)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Fe(III)$ 又はそれらの組合せを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

少なくとも1つの触媒は、 $Cu(0)$ 、 $Cu(I)$ 、 $Cu(II)$ 又はそれらの組合せを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記少なくとも1つの触媒は、リガンドをさらに含む、請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記リガンドは、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を含み、前記リガンドが、 $Fe(II)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Cu(I)$ 、 $Cu(II)$ 又はそれらの組合せに複合される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

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 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

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 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

20

30

40

50

- 【請求項 1 2】
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 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の方法。
- 【請求項 1 3】
前記塩素化アルカンは1,1,1,3-テトラクロロプロパンを含む、請求項 1 2 に記載の方法。
- 【請求項 1 4】
前記塩素化アルカンは1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンを含む、請求項 1 2 に記載の方法。
- 【請求項 1 5】 10
前記塩素化アルカンは1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンを含む、請求項 1 2 に記載の方法。
- 【請求項 1 6】
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 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の方法。
- 【請求項 1 7】
前記アルケンは、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、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法。
- 【請求項 1 8】 20
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 ~ 1 2 又は 1 4 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の方法。
- 【請求項 1 9】
前記反応混合物がジェット攪拌により攪拌される、請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の方法。
- 【請求項 2 0】
前記反応器が、少なくとも 1 つのノズル、少なくとも 1 つのエダクタノズル又はそれらの組合せを備え、ジェット攪拌と組合せて使用される、請求項 1 9 に記載の方法。
- 【請求項 2 1】
前記反応器がさらに通気管を備える、請求項 1 9 又は 2 0 に記載の方法。
- 【請求項 2 2】 30
前記反応混合物が約 8 0 ~ 約 1 4 0 の温度で維持される、請求項 1 ~ 2 1 のいずれか 1 項に記載の方法。
- 【請求項 2 3】
前記方法が、ほぼ大気圧 (約 1 4 . 7 p s i、1 0 1 . 3 k P a) ~ 約 2 0 0 p s i (1 3 7 9 k P a) の圧力で実施される、請求項 1 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載の方法。
- 【請求項 2 4】
前記方法が連続的である、請求項 1 ~ 2 3 のいずれか 1 項に記載の方法。
- 【請求項 2 5】
前記ハロゲン化アルカンの重量%が前記反応混合物の前記液相の少なくとも 5 0 重量%である、請求項 1 ~ 2 4 のいずれか 1 項に記載の方法。 40
- 【請求項 2 6】
前記反応が一連の攪拌タンク反応器で実施される、請求項 1 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載の方法。
- 【請求項 2 7】
前記反応器からの反応混合物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前記軽質構成成分及び重質構成成分を除去する、請求項 1 ~ 2 6 のいずれかに記載の方法。
- 【請求項 2 8】
前記反応器からの反応混合物の少なくとも一部分を処理し、重質構成成分、触媒、リガンド又はそれらの組合せを除去し、重質構成成分、触媒、リガンド又はそれらの組合せを 50

含む生成物流出流は、再循環して前記反応器に戻される、請求項 1 ~ 27 のいずれかに記載の方法。

【請求項 29】

前記ハロゲン化アルカンが、塩素化剤、遷移金属触媒、塩基又はそれらの組合せとさらに反応して、他の塩素化プロパン又は塩素化プロペンを製造する、請求項 13 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 30】

前記少なくとも 1 つの塩素原子を有する少なくとも 1 つのハロゲン化メタン、前記アルケン、ハロゲン化アルケン若しくはそれらの組合せ、前記リガンド、前記金属、金属塩若しくはそれらの組合せを含む少なくとも 1 つの触媒、又はこれらの組合せを含む新鮮材料供給物が、前記反応器に添加される、請求項 1 ~ 29 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 31】

前記反応器に再循環する材料が生成物流出流質量流を有し、前記反応器に添加される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生成物流出流質量流の質量比が、前記方法の変換及び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 30 に記載の方法。

【請求項 32】

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 ~ 31 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

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】

【0002】

ハロゲン化アルカンは、農産物、医薬品、洗浄溶媒、溶媒、ゴム、シリコン、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 つの塩素原子を有する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。

30

【0004】

極めて人気のあるハロゲン化アルカンの 1 つのサブセットは、塩素化プロパン、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及び 1,1,1,3,3-ペンタ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。米国特許第 6,313,360 号明細書及び米国特許第 8,907,147 号明細書は、粉末状の鉄及び機械攪拌を使用した連続プロセスを開示している。これらのプロセスでは、テロメリゼーション反応は、液相で生じる。アルケン又はハロゲン化アルケンは、液相、反応混合物より上のヘッドスペース、又は両方に導入され、次いでアルケン又はハロゲン化アルケンは、反応混合物の液相に吸収される必要がある。アルケン又はハロゲン化アルケンは、四塩化炭素中で部分的な溶解性を有するため、アルケン又はハロゲン化アルケンが過剰に使用されて、液相中のアルケン又はハロゲン化アルケンの濃度を維持する。プロセスの最後に、未反応のアルケン又はハロゲン化アルケンは通常、廃棄物としてパージされるか、又は大気に放出される

40

50

。

【0005】

液相中のアルケン又はハロゲン化アルケンの濃度は、液相中のアルケン又はハロゲン化アルケンの吸収に依存するため、プロセスの多くは、低下した反応速度及び低下した速度を有する。液相中のアルケン又はハロゲン化アルケンの濃度又は吸収を維持するか又は増加させ、したがって、これらのプロセスの反応速度及び速度を維持するために、様々な方法が用いられている。廃棄物としてプロセスを出るアルケン又はハロゲン化アルケンの量を制限するために、他の方法が用いられる。これらの方法のいくつかは、アルケンを反応器のヘッドスペースから底部に圧縮し再循環させることと、ガス誘導インペラなどの四塩化炭素中のアルケン又はハロゲン化アルケンの吸収を増加させるための特別な機械デバイスを利用することと、高価なアルケン又はハロゲン化アルケン再循環装置とを含む。これらの方法は、高価な機械装置の使用を必要とするが、アルケン又はハロゲン化アルケンの大部分は、依然としてパーズされて廃棄される。したがって、これらのプロセスは、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、一貫した収率を欠いており、様々なアルケン回収システムを利用し、多くのスクラバを使用し、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。

10

【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、そのプロセスは、高い再現性、一貫したより高い収率、より高いスループット、改善された再循環戦略、製造コストの削減、及び廃棄物の量の削減を示す。

20

【発明の概要】

【0007】

本明細書において、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つの塩素原子を含むハロゲン化メタンを含む液相、少なくとも1つのリガンド；及び金属、金属塩、又はそれらの組合せを含む少なくとも1つの触媒；アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せを接触させることによって、反応器中で反応混合物を形成することによって、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せが、液相に少なくとも部分的に吸収される、形成することと、b. 任意に、反応混合物を加熱、攪拌、又は加熱及び攪拌の両方を行うことと、c. ハロゲン化アルカン及び重質副生成物を生成することと、を含む。当業者であれば、反応混合物の攪拌及び反応混合物の加熱が、一方がもう一方の前に、又は同時に行われ得ることを理解し、これは、本出願全体を通して事実である。プロセスは、充填カラム、トレイカラム、又はそれらの組合せを備える吸収デバイスをさらに含む。液体分配器が任意に、吸収デバイスと組合せて使用される。吸収デバイスへの液体供給物は、新鮮液体供給物、新鮮液体供給物を含む再循環液体供給物、反応器からの再循環液体供給物、吸収体からの再循環供給物、又はそれらの組合せを含む。反応混合物の液相が、以下に詳述されるプロセス条件下で吸収デバイスを通して循環されると、吸収デバイスは、液相中のアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの濃度の増加をもたらす。

30

40

【0008】

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】

【0009】

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。

【0010】

全ての実施形態において、吸収デバイスは、充填カラム、トレイカラム、又はそれらの組合せを備える。エダクタ、ノズル、又はそれらの組合せが、吸収デバイスと組合せて使

50

用されてもよい。反応混合物は吸収デバイスと接触し、そこでアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せが液相に少なくとも部分的に吸収される。この吸収デバイスは、液相とアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの相互作用の増加をもたらす。したがって、吸収デバイスは、反応混合物の液相中のアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの濃度の増加をもたらす。一実施形態において、吸収デバイスは、液相を有する反応混合物より上の反応器の内側に位置する。さらなる態様において、液相は、金属含有及び/又は金属触媒を含有する。代替の実施形態において、吸収デバイスは、反応器の外側に位置する。

【0011】

これらのプロセスは、他の従来の方法と比較して、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、及びスループットの改善が示されている。本発明のさらなる態様において、分離した反応物の少なくとも一部分は、再循環してプロセスに戻されて、プロセスのさらなる効率及びコスト削減をもたらす。

10

【0012】

(I) ハロゲン化アルカンを調製するためのプロセス

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。プロセスは、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、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つの触媒を含む、液相反応混合物を形成することを含む。この反応混合物が形成されると、反応混合物の攪拌及び反応混合物の過熱が、一方がもう一方の前に、又は同時に行われ得、次いで液相が吸収デバイスと接触する。吸収デバイスは、液相中のアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの濃度を上昇させ、これは、プロセスの反応速度を維持するか又は高める。プロセスからの出力は、ハロゲン化アルカン及び重質副生成物を含む。

20

【0013】

(a) 反応混合物

プロセスは、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、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つの触媒を含む、反応混合物を調製することによって開始される。

【0014】

(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反応に導入され得、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、吸収材料に対する親和性を有し得る。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は、反応器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。以下に詳述されるプロセスの条件下で、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であり得、次いで、液体からガスへの相転移を受け得る。当業者によって理解されるように、反応器中の圧力は、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せを添加することによって維持されてもよい。

30

40

【0015】

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は、2~5個の炭素原子を含む。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。さらにより好ましくは、アルケンは、エチレンを含む。別の実施形態において、ハ

50

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である。異なる実施形態において、ハロゲン化アルケンは、塩化ビニルである。

【0016】

(ii) 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。一実施形態において、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。

10

20

【0017】

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、過剰に使用されてもよい。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と、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せとのモル比は、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、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、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せとのモル比は、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、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、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せとのモル比は、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、1000 ppm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。

【0018】

(iii) リガンド

様々な実施形態において、リガンドがプロセスで使用されてもよい。当業者によって理解されるように、リガンドは、触媒と複合体を形成してもよく、得られる複合体は、反応培地に可溶性である。

30

【0019】

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及びトリアルキルホスファイ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、トリエチルホスファイト、トリブチルホスフェート、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、トリエチルホスファイト、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得る。1つの好ましい実施形態において、リン含有化合物は、トリブチルホスフェートなどのトリアルキルホスフェートである。

40

【0020】

(iv) 触媒

多種多様な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、触媒は、遷移金属触媒である。本明細書で使用される場合、「遷移金属触媒」という用語は、ゼロ酸化状態での遷移金属、すなわち、元素金属、遷移金属含有合金、遷移金属塩、又はそれらの組合せを指す。本明細書に記載のプロセスで有用な遷移金属は、全ての遷移金属を含む。一実施形態において、少なくとも1つの触媒は、鉄金属、銅金属、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。一実施形態において、

50

鉄及び銅金属が好ましい。許容される遷移金属含有合金としては、ギルディングメタル、青銅、マグネシウム青銅、スズ青銅、アルミニウム青銅、リン青銅、赤真鍮、真鍮、鋳鉄、銑鉄、鋼、工具鋼、及びウツ鋼が含まれる。

【0021】

遷移金属又は遷移金属含有合金は、ホイル、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、又は粉末の形態であってもよく、粉末は好ましくないが、それらは許容される。様々な実施形態において、遷移金属触媒は、支持体の表面上で固定化され得る。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。支持される触媒の特定の例としては、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。一実施形態において、遷移金属触媒は、元素鉄、元素銅、銅合金、鉄合金、又はそれらの組合せであり得る。

10

【0022】

一般に、金属の表面積は、 $1 \text{ cm}^2 / (\text{kg} / \text{時間}) \sim 10,000 \text{ cm}^2 / (\text{kg} / \text{時間})$ の範囲であり得る。様々な実施形態において、金属の表面積は、 $1 \text{ cm}^2 / (\text{kg} / \text{時間}) \sim 10,000 \text{ cm}^2 / (\text{kg} / \text{時間})$ 、 $100 \text{ cm}^2 / (\text{kg} / \text{時間}) \sim 7,500 \text{ cm}^2 / (\text{kg} / \text{時間})$ 、 $1,000 \text{ cm}^2 / (\text{kg} / \text{時間}) \sim 5,000 \text{ cm}^2 / (\text{kg} / \text{時間})$ 、又は $2,000 \text{ cm}^2 / (\text{kg} / \text{時間}) \sim 4,000 \text{ cm}^2 / (\text{kg} / \text{時間})$ の範囲であり得る。1つの好ましい実施形態において、金属の表面積は、 $100 \sim 2500 \text{ cm}^2 / (\text{kg} / \text{時間})$ である。別の好ましい実施形態において、金属の表面積は、又は $1750 \sim 2250 \text{ cm}^2 / (\text{kg} / \text{時間})$ である。さらに別の実施形態において、金属の表面積は、 $75 \sim 425 \text{ cm}^2 / (\text{kg} / \text{時間})$ 又は $100 \sim 350 \text{ cm}^2 / (\text{kg} / \text{時間})$ である。

20

【0023】

一実施形態において、少なくとも1つの触媒は、遷移金属塩を含んでもよい。好適な遷移金属塩の非限定的な例としては、アセタート、アセチアセトナート (acetylacetonate)、アルコキシド、ブチレート、カルボニル、二酸化物、ハロゲン化物、ヘキサノエート、水素化物、メシレート、オクタノエート、ニトレート、ニトロシルハロゲン化物、ニトロシルニトレート、スルフェート、スルフィド、スルホネート、ホスフェート、及びそれらの組合せが挙げられ得る。好適な遷移金属塩の例としては、塩化銅 (I)、塩化銅 (II)、臭化銅 (I)、ヨウ化銅 (I)、塩化鉄 (II)、塩化鉄 (III)、臭化鉄 (II)、ヨウ化鉄 (II)、臭化鉄 (III)、酸化銅 (II)、及び酸化鉄 (III) が挙げられる。一実施形態において、遷移金属塩は、塩化銅 (I)、塩化銅 (II)、塩化鉄 (II)、塩化鉄 (III)、又はそれらの組合せであり得る。

30

【0024】

一実施形態において、遷移金属触媒は、 $\text{Fe}(0)$ 、 $\text{Fe}(II)$ 、及び $\text{Fe}(III)$ などの様々な酸化状態にある鉄を含む鉄触媒である。一態様において、鉄触媒は、元素鉄又は鉄合金として単独で $\text{Fe}(0)$ であってもよい。さらなる態様において、鉄触媒は、 $\text{Fe}(0)$ と $\text{Fe}(II)$ 塩の混合物を含んでもよい。別の態様において、鉄触媒は、 $\text{Fe}(0)$ と $\text{Fe}(III)$ 塩の混合物を含んでもよい。さらに別の態様において、鉄触媒は、 $\text{Fe}(II)$ 塩と $\text{Fe}(III)$ 塩の混合物を含んでもよい。さらに別の態様において、鉄触媒は、 $\text{Fe}(0)$ 、 $\text{Fe}(II)$ 塩、及び $\text{Fe}(III)$ 塩の混合物を含んでもよい。さらに別の実施形態において、電気化学セルが利用されて、反応における $\text{Fe}(II)$ 及び $\text{Fe}(III)$ の比を調整してもよい。リガンドが存在する場合、これは、反応物中に存在する鉄金属及び / 又は鉄塩の少なくとも一部と複合し得る。

40

【0025】

一実施形態において、遷移金属触媒は、 $\text{Cu}(0)$ 、 $\text{Cu}(I)$ 、及び $\text{Cu}(II)$ などの様々な酸化状態にある銅を含む銅触媒である。一態様において、銅触媒は、元素銅又は銅合金として単独で $\text{Cu}(0)$ であってもよい。さらなる態様において、銅触媒は、 $\text{Cu}(0)$ と $\text{Cu}(I)$ 塩の混合物を含んでもよい。別の態様において、銅触媒は、 $\text{Cu}($

50

0)とCu(II)塩の混合物を含んでもよい。さらに別の態様において、銅触媒は、Cu(I)塩とCu(II)塩の混合物を含んでもよい。さらに別の態様において、銅触媒は、Cu(0)、Cu(I)塩、及びCu(II)塩の混合物を含んでもよい。さらに別の実施形態において、電気化学セルが利用されて、反応におけるCu(I)及びCu(II)の比を調整し得る。リガンドが存在する場合、これは、反応物中に存在する銅金属及び/又は銅塩の少なくとも一部と複合し得る。

【0026】

一実施形態において、リガンドは、トリアルキルホスフェート、トリアルキルホスファイト、又はそれらの組合せを含み、リガンドは、Fe(II)、Fe(III)、Cu(I)、Cu(II)、又はそれらの組合せに複合される。1つの好ましい実施形態において、リガンドは、トリブチルホスフェート(TBP)などのトリアルキルホスフェートである。

10

【0027】

当業者によって理解されるように、遷移金属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。これらの活性化触媒種の酸化状態は異なり得、例えば、(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(I)の酸化状態にあってもよい。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)の酸化状態にあってもよい。さらなる態様において、活性鉄触媒は、Fe(I)とFe(II)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。さらなる別の態様において、活性鉄触媒は、Fe(II)及びFe(III)の酸化状態にあってもよい。別の態様において、活性鉄触媒は、Fe(I)、Fe(II)及びFe(III)の酸化状態にあってもよい。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。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。

20

【0028】

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に対する少なくとも1つの溶解触媒のモル比は、約0:1~約0.1:1の範囲であり得る。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少なくとも1つの溶解触媒のモル比は、0:1~約0.1:1、0.0001:1~約0.05:1、又は好ましくは0.0025:1~約0.01:1の範囲であり得る。

30

【0029】

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、約1:1.5~約1:3の範囲であり得る。

【0030】

一般に、金属塩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、金属塩対リン含有化合物のモル比は、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、金属塩対リン含有化合物のモル比は、約1:1.5~約1:3の範囲であり得る。

40

【0031】

別の実施形態において、連続反応器中の少なくとも1つの触媒は、触媒の源として金属の固定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つの固定床金属触媒源は、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つの固定床金属触媒源は、構造化又は非構造化パッキングの一部

50

であってもよく、少なくとも1つの固定床金属触媒源は、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、金属触媒源は含有され、容易に交換され得る。

【0032】

(v) 触媒（複数可）のプロセスへの導入

一般に、少なくとも1つの触媒は、様々な方法でプロセスに導入され得る。一態様において、金属、金属合金、金属塩（複数可）、又はそれらの組合せを含む少なくとも1つの触媒は、プロセスに直接導入され得る。別の態様において、少なくとも1つの触媒を含む触媒溶液は、少なくとも1つの塩素原子を含むハロゲン化メタンとリガンドの混合物に、金属、金属合金、金属塩（複数可）、又はそれらの組合せの少なくとも一部分を溶解し、次いでこの溶液を反応器に添加することによって調製され得る。さらに別の実施形態において、触媒溶液は、金属、金属合金、金属塩（複数可）、又はそれらの組合せ、リガンド、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混合することによって、反応器内で生成され得る。当業者によって理解されるように、少なくとも1つの触媒又は少なくとも1つの触媒の溶液を反応器に導入するための他の方法が想定され得る。アルケンは、触媒が添加される前に反応器中であってもよく、アルケンは、触媒の後又は同時に反応器に添加されてもよい。

10

【0033】

(b) 吸収デバイス

全ての実施形態において、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せは、吸収デバイスを通して液相及びアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せを循環させることによって、液相に吸収される。吸収デバイスは、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せと反応混合物又は新鮮液体供給物の液相との間の相互作用の増加をもたらす。全ての実施形態において、吸収デバイスは、充填カラム、トレイカラム、又はそれらの組合せを備える。液体分配器が任意に、吸収デバイスと組合せて使用される。

20

【0034】

液体分配器は、液体（複数可）が吸収デバイスに入る前に分配するために使用されるデバイスであり、これにより、充填材料が均一に湿潤する。典型的には、液体分配器から出る液体は、液体分配器に入る液体よりも低い速度を有する。液体分配器は、当該技術分野において既知であり、ノズル、例えば、ピグテイルノズル、噴霧器、穿孔パイプ、及び液体の流れを拡散する任意の他のデバイスを含む。液体分配器は、液体の流れをシャワー、噴霧、又はミストに変換する。1つの好ましい実施形態において、液体分配器は、吸収デバイスより上に位置する。液体分配器から出るシャワー、噴霧、又はミストは、吸収デバイスの頂部をコーティングし、吸収デバイス内のパッキングを均一に湿潤させる。

30

【0035】

プロセスが開始されると、反応混合物からの液相が充填カラム、トレイカラム、又はそれらの組合せを通して送り込まれ、循環され、カラムは、ガス-液相相互作用の増加をもたらす。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混合物の液相への本質的に完全な吸収を達成する。一般的なトレイタイプには、ふるいトレイ、バブルキャップトレイ、バルブトレイが含まれる。プロセスが続くと、少なくとも1つの塩素原子を含む少なくとも1つのハロゲン化メタン、アルケン、ハロゲン化アルケン、若しくはそれらの組合せ、リガンド、及び金属、金属合金、金属塩（複数可）、若しくはそれらの組合せを含む少なくとも1つの触媒、又は上記のありとあらゆる組合せを含む1つ以上の新鮮材料供給物が、反応器に導入される/プロセスに導入される。反応混合物及び新鮮材料供給物からの液相の結果として生じる組合せは、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの、反応混合物及び新鮮液体供給物を含む全液相への吸収の増加を可能にする。充填カラム又はトレイカラムのパッキングは、構造化又は非構造化パッキングの形態であってもよい。構造化パッキングの非限定的な例は、Flexipac（登録商標）、Flexipac HC（登録商標）、Intalox（登録商標）サドル、ポールリング、ラシヒリング、パールサドル、スプラインリング、Sulzer（登録商標）、ワイヤガーゼ構造化パッキング、又はそれ

40

50

らの組合せであり得る。これらの構造化パッキングは、様々なサイズ、構成、及び波形サイズであってもよい。波形サイズの非限定的な例は、押出、穿孔及びワッフル加工、穿孔及び溝加工、穿孔される、平滑である、並びにそれらの組合せであってもよい。非構造化パッキングの非限定的な例は、Flexiring（登録商標）、Hy-Pak（登録商標）、IMTP（登録商標）、Intalox（登録商標）、Ultra（登録商標）、又はそれらの組合せであり得る。これらの非構造化パッキングは、様々なサイズ及び構成であってもよい。

【0036】

様々な実施形態において、エダクタが吸収デバイスと組合せて使用されてもよい。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の本質的に完全な吸収が存在するにもかかわらず、吸収デバイスのパッキングにおいて、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの一部が、反応混合物の液相から脱着し、反応混合物の液相より上のヘッドスペースに蓄積する。液相中のアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの濃度を上昇させるために、エダクタが用いられてもよい。エダクタは、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、反応混合物の液相より上のヘッドスペースからアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの一部を引き出し、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せを循環液相と混合し、得られた液体とアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの混合物を反応器の液相に戻し、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。

10

20

【0037】

他の実施形態において、ノズルが吸収デバイスと組合せて使用されてもよい。当業者によって理解されるように、液相の一部が反応器からの反応混合物から引き出され、ノズルを通して送り込まれ、液相の液滴を気相中に作り出し、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの吸収が増加する。得られた液体及びガスの混合物は、反応器の液相に戻り、ここで液体は、循環液相と比較してアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの吸収が増加している。

【0038】

様々な実施形態において、吸収デバイスは、反応器の内側、反応器の外側、又はそれらの組合せであり得る。吸収デバイスは、反応器の一部、カラムの一部、又は別個のデバイスであり得る。

30

【0039】

一般に、吸収デバイスが反応器内に位置する場合、吸収デバイスは、反応混合物の液相より上に位置する。操作中、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せは、吸収デバイスに流れ込む。反応器からの液相は、吸収デバイスの頂部に送り込まれ、吸収デバイスを通して下方に流れる。液相は吸収デバイスに接触し、ここでアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せは、反応混合物からの液相との相互作用が高まっている。液相は反応器の液相に戻り、ここで液体は、循環液相と比較してアルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せの濃度が高まっている。

【0040】

別の実施形態において、吸収デバイスは、反応器とは別のチャンバ内に位置する。この構成において、反応混合物の液相は、吸収デバイスに接触し、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混合物の液相中への吸収量の増加をもたらす。

40

【0041】

別の実施形態において、吸収デバイスは、少なくとも1つの触媒を含む固定床、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に接続されてもよい。この構成において、反応混合物の液相は、吸収デバイスに接触し、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混合物の液相中への量の増加をもたらす。次いで、反応混合物のこの液相は、固定床、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中の少なくとも1つの触媒に接触し、したがって以下に記載されるような反応条件下で、ハロゲ

50

ン化アルカン及び重質副生成物を生成する。代替の構成では、反応混合物の液相は、固定床、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中の少なくとも1つの触媒に接触し、溶液中の少なくとも1つの触媒の好適な濃度を提供する。次いで、この液相は吸収デバイスに接触し、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せを上昇した濃度で液相に提供する。この構成からの出力は、以下に記載の反応条件下でハロゲン化アルカン及び重質副生成物を生成する。

【0042】

(c) 反応条件

当業者によって理解されるように、上記のプロセスは、バッチモード又は連続モードで実行されてもよく、連続モードが好ましい。

10

【0043】

連続モードでは、攪拌タンク反応器が使用されてもよく、又は理想的なプラグ流反応器の性能にアプローチするための一連の攪拌タンク反応器が利用されて、プロセスの全体的な効率を改善してもよい。別の実施形態において、当業者によって理解されるように、ガス-液体系の混合を改善するために、連続モードにおけるプロセスが様々な方法で攪拌され得る。

【0044】

反応器内の内容物の混合は、反応器内に乱流をもたらし、吸収デバイスを通して流れるために必要である。吸収デバイスを通るこの流れは、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せと反応混合物の液相との相互作用をもたらし、それによりプロセスの反応速度を維持する。

20

【0045】

当業者によって理解されるように、プロセスを十分に攪拌し、吸収デバイスを通る十分な流れを提供するための方法が多数存在する。様々な実施形態において、反応器中の反応混合物の液相は、少なくとも1つのノズルを使用したジェット混合を利用して攪拌され得る。他の実施形態において、少なくとも1つのエダクタを利用したジェット混合が利用され得る。さらに他の実施形態において、少なくとも1つのノズル及び少なくとも1つのエダクタを利用したジェット混合が利用されてもよい。さらに別の実施形態において、機械的攪拌が使用されてもよい。さらに別の実施形態において、上記の攪拌方法の全ての組合せが使用されてもよい。

30

【0046】

当業者によって理解されるように、少なくとも1つのノズルを利用したジェット混合は、反応器から反応混合物の液相の一部分を引き出し、少なくとも1つのノズルを通して液相を反応器に送り返し、それにより液相中の乱流及び増加した吸収デバイスを通る流量をもたらす。少なくとも1つのノズルは、液相の表面よりも下に位置付けられ、それにより液相中に乱流を作り出し、混合の増加をもたらし得る。少なくとも1つのノズルは、液相の表面に位置付けられるか、又は気相を通して液相中に向けられ、それにより反応混合物の乱流の増加をもたし得るが、気相を通った液相中への吸収の増加ももたらす。

【0047】

当業者によって理解されるように、少なくとも1つのエダクタを利用したジェット混合は、反応器から反応混合物の液相の一部分を引き出し、少なくとも1つのガス排気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反応器の液相に戻し、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、液相中へのガスの吸収の増加、反応混合物の乱流の増加、及び吸収デバイスを通る流量の増加がもたらされる。

40

【0048】

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て得る。この構成では、上記のように、反応混合物中の乱流の増加及び吸収デバイスを通る

50

流量の増加だけでなく、液相中へのガス吸収の増加も実現される。

【0049】

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、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つのガス排気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。

【0050】

当業者によって理解されるように、上記の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。好ましい実施形態において、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、少なくとも1つのエダクタノズルを使用したジェット混合が利用される。

10

【0051】

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140 の温度を維持するために行われる。当業者によって理解されるように、反応物及び生成物の一部分を沸騰又は蒸発させることによって、反応器の温度が部分的に維持される。様々な実施形態において、反応の温度は、約80 ~ 約140、85 ~ 約130、90 ~ 約120、又は約95 ~ 約115 に維持され得る。

【0052】

一般に、プロセスは、ほぼ大気圧(約14.7 psig、101.3 kPa) ~ 約200 psi (1379 kPa) 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。

20

【0053】

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。

30

【0054】

(d) ハロゲン化アルカンを調製する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、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、反応混合物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産する。様々な実施形態において、ハロゲン化アルカンは、反応混合物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。

40

【0055】

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、これらの重質不純物は、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。

【0056】

好ましい実施形態において、ハロゲン化アルカンは、クロロアルカンである。一実施形態において、クロロアルカンは、1,1,1,3-テトラクロロプロパンである。別の実施形態において、クロロアルカンは、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンである。さらに別の実施形態において、クロロアルカンは、形成された1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンである。

【0057】

50

一実施形態において、ハロゲン化アルカンは、塩素化剤、遷移金属触媒、塩基、又はこれらの組合せとさらに反応して、他の塩素化プロパン又は塩素化プロペンを調製する。

【0058】

(II) ハロゲン化アルカン及び再循環流の分離

プロセスの次のステップは、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、又はこれらの組合せ、リガンド、少なくとも1つの触媒、重質副生成物、及び軽質副生成物を含む反応混合物の内容物から、精製されたハロゲン化アルカンを分離して、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)、又はこ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ー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。反応混合物から分離すると、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、若しくはこれらの組合せ、リガンド、重質副生成物、軽質副生成物、又はこれらの組合せを含む様々な生成物流出流が生成される。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は、再循環液体供給物を介して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。

10

20

【0059】

当業者によって理解されるように、精製されたハロゲン化アルカンを反応器の反応混合物から分離すると、少なくとも2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に応じて、3つ、4つ、又はそれ以上の生成物流出流が生成され得る。一例として、2つの生成物流出流を使用した反応器の内容物からのハロゲン化アルカンの分離が以下に示される。

【0060】

1つの分離器を利用したプロセスは、反応混合物の一部分又は反応混合物を分離器に移すことによって開始される。この操作では、反応混合物の一部分は、2つの異なる生成物流出流である生成物流出流(a)及び(b)に分離され得る。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、及びアルケン、ハロゲン化アルケン、又はこれらの組合せを含む生成物流出流(a)は、重質副生成物、リガンド、及び少なくとも1つの触媒を含む生成物流出流(b)から分離される。

30

【0061】

一実施形態において、固相/液相分離デバイスが利用されてもよい。プロセスの加熱中に、固体が形成される。この固体/液体分離デバイスの利用は、固体を除去し、反応器の汚染(fouling)を防止する。

40

【0062】

別の実施形態において、生成物流出流(a)の一部分は、第2の分離器に移されて、2つの追加の生成物流出流(c)及び(d)を生成し得る。生成物流出流(c)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、又はこれらの組合せを含み、一方で、生成物流出流(d)は、ハロゲン化アルカンを含む。生成物流出流(d)はさらに、追加の分離器に移されて、ハロゲン化アルカンの所望の収率及び/又は純度を達成し得る。

【0063】

別の実施形態において、第1及び第2の分離デバイスは、単一の分離デバイスに含まれてもよい。この構成において、反応混合物の一部分又は反応混合物は分離器に入る。この

50

操作では、反応混合物の一部は、3つの異なる生成物流出流である生成物流出流(e)、(f)、及び(g)に分離され得る。ハロゲン化アルカンを含む生成物流出流(f)は、側流として除去されてもよく、少なくとも1つの塩素原子を有する未変換のハロゲン化メタン、アルケン、ハロゲン化アルケン、又はそれらの組合せ、及び軽質副生成物を含む生成物流出流(e)は、オーバーヘッド流として除去されてもよく、リガンド及び重質副生成物を含む生成物流出流(g)は、底部流として除去されてもよい。この構成は、他の構成よりもさらなる効率をもたらす。各生成物流出流(b)、(c)、(e)、及び/又は(g)は、全体的又は部分的に、反応器に戻される(すなわち、再循環される)か、精製されるか、又はパーズされてもよい。さらに別の実施形態において、第1のカラムは、生成物の精製を改善するために分割壁カラムを使用してもよい。したがって、反応器からの反応混合物の少なくとも一部分は処理されて、軽質構成成分及び重質構成成分をハロゲン化アルカンから除去する。軽質構成成分及び/又は重質構成成分は任意に、反応器に再循環される。又は、反応器からの反応混合物の少なくとも一部分は処理されて、重質構成成分、触媒、リガンド、又はそれらの組合せを除去し、重質構成成分、触媒、リガンド、又はそれらの組合せを含む生成物流出流は、反応器に再循環される。

10

20

30

40

50

【0064】

様々な実施形態において、生成物流出流(b)及び/又は(g)の少なくとも一部分は、再循環して反応器に戻されてもよい。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。さらに別の実施形態において、生成物流出流(b)及び/又は(g)は、重質副生成物の一部分が反応器に戻され、一方で、重質副生成物の残りの部分が反応器からパーズされ得るように分離され得る。これらの様々な生成物流出流はまた、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の順序で実施されてもよい。

【0065】

別の実施形態において、生成物流出流(b)、(c)、(e)、及び/又は(g)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液体供給物を介して反応器に再循環して戻される前に、少なくとも1つの塩素原子を含む少なくとも1つのハロゲン化メタン、アルケン、ハロゲン化アルケン、若しくはそれらの組合せ、リガンド、金属、金属塩(複数可)、若しくはそれらの組合せを含む少なくとも1つの触媒、又は上記のありとあらゆる組合せを含む新鮮材料供給物と混合されてもよい。明確にするために、再循環液体供給物は、金属触媒を含有してもよい。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物は、プロセスに入る前に、反応器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反応器に導入するか、又は再循環生成物流出流を新鮮材料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。反応器への再循環生成物流出流又は反応器に添加される新鮮材料供給物の量は、同じであっても、異なってもよい。再循環生成物流出流及び/又は反応器に添加される新鮮材料供給物の量を測定するための1つの方法は、これらの材料の各々の質量流量を特定することである。反応器への再循環生成物流出流は、生成物流出流質量流量を有し、反応器に添加される新鮮材料供給物は、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。

【0066】

一般に、新鮮材料供給物質量流に再循環される生成物流出流質量流の質量は、プロセスの変換及びプロセスの反応速度を維持するように調整される。

【0067】

さらに別の実施形態において、少なくとも1つの触媒は、抽出によって反応混合物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、使用済み又は非活性化触媒を除去し得る。別の実施形態において、抽出は、反応器又は他の下流プロセスに導入して戻され得る活性遷移金属リガンド複合体を分離してもよい。上記で定義された抽出プ

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。

【0068】

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 (a)、(d)、又は (f) は典型的には、少なくとも約 20 % の収率を有する。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 (a) 又は (d) 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。

【0069】

プロセスからの生成物流出流 (a)、(d)、又は (f) 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。

【0070】

(I I I) 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、上記の反応条件下でエチレン、四塩化炭素、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を含むリン含有化合物、及び少なくとも 1 つの触媒を接触させることによって開始される。一実施形態において、リン含有化合物は、トリブチルホスフェートなどのトリアルキルホスフェートである。

【0071】

(b) 吸収デバイス

吸収デバイスは、先で (I) (b) の項に記載されている。

【0072】

(c) 反応条件

反応混合物の攪拌は、先で (I) (c) の項に記載されている。

【0073】

(d) 1,1,1,3-テトラクロロプロパンを調製する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、並びに所望の生成物 1 1 1 3 の沸点よりも高い沸点を有する重質副生成物、及び所望の生成物 1 1 1 3 の沸点よりも低い沸点を有する軽質副生成物などの他の不純物を生成する。当業者によって理解されるように、プロセスは、副生成物の形成を最小限に抑え、1,1,1,3-テトラクロロプロパンの形成を最大限にするために実施される。重質副生成物の非限定的な例としては、1,1,1,5-テトラクロロペンタン及びペンタクロロプロパン異性体が挙げられ得る。

【0074】

一般に、プロセスは、少なくとも 50 重量 % の収率で 1,1,1,3-テトラクロロプロパンを生成し、生成物分布全体において 5 重量 % 未満の重質副生成物不純物を生成する。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。他の実施形態において、重質副生成物は、反応器の液相中で 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。

【0075】

(e) 1,1,1,3-テトラクロロプロパン及び再循環流の分離

1,1,1,3-テトラクロロプロパン及び再循環生成物流出流の分離は、先で (I) (e) の項に記載されている。

【0076】

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(a)、(d)、又は(f)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(a)、(d)、及び/又は(f)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。

【0077】

プロセスからの生成物流出流(a)、(d)、及び/又は(f)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。

10

【0078】

(IV) 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

(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、上記の反応条件下で塩化ビニル、四塩化炭素、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を含むリン含有化合物、及び少なくとも1つの触媒を接触させることによって開始される。一実施形態において、リン含有化合物は、トリブチルホスフェートなどのトリアルキルホスフェートである。

20

【0079】

(b) 吸収デバイス

吸収デバイスは、先で(I)(b)の項に記載されている。

【0080】

(c) 反応条件

反応混合物の攪拌は、先で(I)(c)の項に記載されている。

【0081】

(d) 1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンを調製する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、並びに所望の生成物1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンの沸点よりも高い沸点を有する重質副生成物、及び所望の生成物1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンの沸点よりも低い沸点を有する軽質副生成物などの他の不純物を生成する。当業者によって理解されるように、プロセスは、副生成物の形成を最小限に抑え、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンの形成を最大限にするために実施される。重質副生成物の非限定的な例としては、ヘキサクロロプロパン異性体が挙げられる。

30

【0082】

一般に、プロセスは、少なくとも50重量%の1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンを生成し、生成物分布全体において5重量%未満の重質副生成物不純物を生成する。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。他の実施形態において、重質副生成物は、反応器の液相中で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。

40

【0083】

(e) 1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン及び再循環流の分離

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(I)(e)の項に記載されている。

【0084】

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(a)、(d)、及び/又は(f)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

50

いて、プロセスで生成される1,1,1,3,3,3-ペンタクロロプロパンを含む生成物流出流 (a)、(d)、及び / 又は (f) 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。プロセスからの生成物流出流 (a)、(d)、及び / 又は (f) に含有される1,1,1,3,3,3-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。

【 0085】

(V) 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

(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、上記の反応条件下で塩化ビニリデン、四塩化炭素、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を含むリン含有化合物、及び少なくとも1つの触媒を接触させることによって開始される。一実施形態において、リン含有化合物は、トリブチルホスフェートなどのトリアルキルホスフェートである。

【 0086】

(b) 吸収デバイス

吸収デバイスは、先で (I) (b) の項に記載されている。

【 0087】

(c) 反応条件

反応混合物の撹拌は、先で (I) (c) の項に記載されている。

【 0088】

(d) 1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンを調製する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-ペンタクロロプロパン、並びに所望の生成物1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンの沸点よりも高い沸点を有する重質副生成物、及び所望の生成物1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンの沸点よりも低い沸点を有する軽質副生成物などの他の不純物を生成する。当業者によって理解されるように、プロセスは、副生成物の形成を最小限に抑え、1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンの形成を最大限にするために実施される。

【 0089】

一般に、プロセスは、少なくとも50重量%の1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンを生成し、生成物分布全体において5重量%未満の重質副生成物不純物を生成する。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。他の実施形態において、重質副生成物は、反応器の液相中で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。

【 0090】

(e) 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

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 (I) (e) の項に記載されている。

【 0091】

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 (a)、(d)、及び / 又は (f) 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 (a)、(d)、及び / 又は (f) 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。

10

20

30

40

50

プロセスからの生成物流出流 (a)、(d)、及び / 又は (f) 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%、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。

【0092】

(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、追加の脱ハロゲン化水素 / ハロゲン化反応においてハロゲン化アルカンを接触させること、又は1回の反応若しくは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ケンとフッ素化剤とを接触させることを含む。これらの方法は、気相又は液相のいずれかにおいて実施可能であり、50 ~ 400 の範囲の温度の気相が好ましい。

10

【0093】

一般に、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。これらの方法を利用して生成され得るヒ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 (H F O - 1 2 3 4 y f)、1,3,3,3-テトラフルオロプロパ-1-エン (H F O - 1 2 3 4 z e)、3,3,3-トリフルオロプロパ-1-エン (H F O - 1 2 4 3 z f)、及び1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパ-1-エン (H F C O - 1 2 3 3 z d) が挙げられるが、これらに限定されることはない。

20

【0094】

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。

30

【0095】

「250FB」又は「1113」という用語は、1,1,1,3-テトラクロロプロパンを指す。

【0096】

「240FA」又は「11133」という用語は、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンを指す。

【0097】

「111333」という用語は、1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンを指す。

【0098】

「Tet」という用語は、四塩化炭素を指す。

40

【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】

50

実施例 1：非構造化パッキングを使用した1,1,1,3-テトラクロロプロパン(250fb)の調製。

7 Lの反応器をMonelで構築した。底部に、総表面積4000 cm² (kg/時間)のFe(0)を添加した。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。1.5重量%のTBP及び0.25重量%のFeCl₃を含有するCCl₄を反応器に供給して、約4~11時間の滞留時間を得て、100 psigで圧力を維持するのに十分なエチレンを供給した。温度を110 で制御した。新鮮供給物の200倍量の液体を、反応器の底部から頂部に循環させ、液体の水位が鉄管セクション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。CCl₄の変換は60~94%で変化し、250fbへの選択性は91~96%であった。

10

【0103】

実施例 2：構造化パッキングを使用しない1,1,1,3-テトラクロロプロパン(250fb)の調製。

パッキングを反応器の上部空間から取り除き、3.5mmの開口を有する市販の1/2エダクタ"Schutte and Koerting 1/2"に置き換えたことを除いて、実施例1を繰り返した。変換と選択性は、パッキングを用いたものと同様であることが分かった、しかし、同じ反応器性能/収率を得るには、エダクタノズル中の1.2~4.5パールの圧力降下を克服するために、かなりのポンピングエネルギーが必要であった。これは、パッキングの使用が運転コストの低下をもたらすことを示す。

20

【0104】

実施例 3：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、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、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んでおり、塩化ビニル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。

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2019/025332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C17/275 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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 8 907 147 B2 (HONEYWELL INT INC [US]) 9 December 2014 (2014-12-09) cited in the application See the examples; claim 1 -----	1-32
A	US 6 313 360 B1 (WILSON RICHARD [US] ET AL) 6 November 2001 (2001-11-06) cited in the application See the examples; claim 1 -----	1-32
<input 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
6 June 2019		24/06/2019
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
		Menchaca, Roberto

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2019/025332

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 8907147	B2	09-12-2014	CN 105026346 A	04-11-2015
			EP 2951139 A1	09-12-2015
			JP 2016509001 A	24-03-2016
			US 2014221705 A1	07-08-2014
			WO 2014121173 A1	07-08-2014

US 6313360	B1	06-11-2001	AT 293586 T	15-05-2005
			DE 60019649 T2	19-01-2006
			EP 1328496 A1	23-07-2003
			ES 2237488 T3	01-08-2005
			JP 2004524272 A	12-08-2004
			MX PA03002713 A	25-07-2005
			US 6313360 B1	06-11-2001
			WO 0228806 A1	11-04-2002

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

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC21 BA19 BA37 BC10 BC11 BD31 BD33 BD52
4H039 CF10