(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2019-522012
(P2019-522012A)
(43)公表日　令和1年8月8日(2019.8.8)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C07C 17/10	(2006.01)	C07C	17/10		4H006
C07C 19/01	(2006.01)	C07C	19/01		4H039
C07C 17/23	(2006.01)	C07C	17/23		
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 14 頁）

(21)出願番号　特願2019-503566 (P2019-503566)
(86)(22)出願日　平成29年7月24日 (2017.7.24)
(85)翻訳文提出日　平成31年3月7日 (2019.3.7)
(86)国際出願番号　PCT/US2017/043473
(87)国際公開番号　WO2018/022491
(87)国際公開日　平成30年2月1日 (2018.2.1)
(31)優先権主張番号　62/366,680
(32)優先日　平成28年7月26日 (2016.7.26)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国 (US)

(71)出願人　518459466
オキシデンタル　ケミカル　コーポレーション
アメリカ合衆国　７５２５４　テキサス，ダラス，ノース　ダラス　パークウェイ　１４５５５
(74)代理人　110002321
特許業務法人永井国際特許事務所
(72)発明者　ドーキンス，ジョン　エル
アメリカ合衆国　６７０３７　カンザス　ダービー　オーク　フォレスト　１１４
(72)発明者　ホリス，ダレル
アメリカ合衆国　６７０３１　カンザス　コンウェイ　スプリングス　ノース　１２　ストリート　４２１

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ペンタクロロプロパンの製造及び転化方法

(57)【要約】
必要に応じ四塩化炭素の存在で１，１，１，３－テトラクロロプロパン、塩素、およびルイス酸触媒を導入して１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを製造する方法において、前記ルイス酸をスラリーとして塩素化炭化水素に導入することを特徴とする方法。

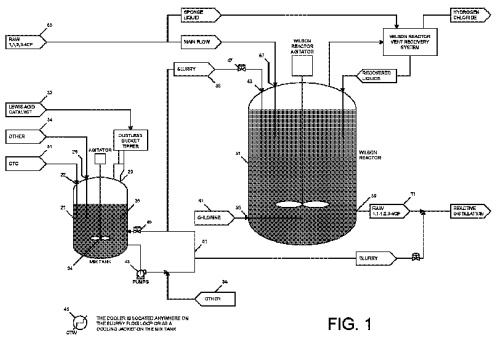


FIG. 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
必要に応じ四塩化炭素の存在で１，１，１，３－テトラクロロプロパン、塩素、およびルイス酸触媒を導入して１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを製造する方法において、前記ルイス酸をスラリーとして塩素化炭化水素に導入することを特徴とする方法。
【請求項２】
前記スラリーを前記１，１，１，３－テトラクロロプロパンと前記塩素に導入する前に前記スラリーは連続撹拌される、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
連続撹拌は連続撹拌されるスラリー槽内で起こる、上記請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項４】
前記連続撹拌は、スラリー閉流路を経て前記スラリーを連続循環させることで起こる、上記請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
前記塩素化炭化水素は四塩化炭素である、上記請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
前記ルイス酸は塩化第二鉄である、上記請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
前記１，１，１，３－テトラクロロプロパン、塩素、およびルイス酸触媒は反応器内に導入され、前記スラリー閉流路は前記反応器内の圧力よりも高い圧力で維持される、上記請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
前記スラリーは四塩化炭素中有に分散または溶解したルイス酸触媒を約１～約１５ｗｔ％含む、上記請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記スラリー中のルイス酸濃度は実質的に均一である、上記請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記スラリー閉流路内のスラリーの温度は、四塩化炭素の沸点よりも低い温度に維持される、上記請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
ルイス酸触媒の存在で反応性蒸留により１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを１，１，２，３－テトラクロロプロペンに転化する方法において、蒸留塔および再沸器内で反応または堆積物の形成を阻害する条件で運転される再沸器内で１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンおよびルイス酸触媒を含む粗生成物流を加熱することを含むことを特徴とする方法。
【請求項１２】
前記ルイス酸は塩化第二鉄である、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記再沸器は蒸留塔と流体連通している強制循環式再沸器である、請求項１１または１２に記載の方法。
【請求項１４】
前記再沸器を通る粗生成物流の速度は少なくとも１ｍ／ｓである、請求項１１～１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】
前記粗生成物流は前記再沸器の管側を通る、請求項１１～１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１６】
前記再沸器は複数の管を備え、前記管全体の熱流束は４４ｋＷ／m^2未満である、請求

項１１～１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１７】
（ｉ）ルイス酸触媒のスラリーを塩素化炭化水素内に供給すること、
（ｉｉ）反応器と流体連通するスラリー閉流路を経て前記スラリーを連続循環させること、および
（ｉｉｉ）前記反応器に１，１，１，３－テトラクロロプロパン、塩素、および前記スラリーを導入することを含む、１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを製造する方法。
【請求項１８】
（ｉ）１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンとルイス酸触媒の混合物を供給すること、
（ｉｉ）強制再循環式再沸器内で前記混合物を加熱すること、および
（ｉｉｉ）加熱した混合物を前記強制再循環式再沸器から塔に導入して、これによりルイス酸触媒の存在で１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを加熱して生成された１，１，２，３－テトラクロロプロペンを蒸気化することを含む、１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを１，１，２，３－テトラクロロプロパンに転化する方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本願は、２０１６年７月２６日に提出された米国仮特許出願第第６２／３６６，６８０号の利益を主張するものであり、その内容を参照により本明細書に組み込む。
【０００２】
本発明の実施形態は、塩素化炭化水素、特に１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンおよび１，１，２，３－テトラクロロプロペンを製造する方法を提供する。
【背景技術】
【０００３】
ヒドロフルオロオレフィン類（ＨＦＯ）は「第四世代」の冷却剤として提案されている。また、これらの化合物は、発泡剤、殺生物剤、および単量体原料としても提案されている。最も工業的に有用な合成技術は、ＨＦＯを製造するのに塩素化炭化水素原料を必要とする。特に、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）は、１，１，２，３－テトラクロロプロペン（ＨＣＣ－１２３０ｘａ）原料を用いて製造することができる。
【０００４】
米国公開第２００９／０２１６０５５Ａ１には、１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパン（ＨＣＣ－２４０ｄｂ）を脱ヒドロ塩素化することで１，１，２，３－テトラクロロプロペンを製造する方法が教示されている。この特許公開公報には、１，１，１，３－テトラクロロプロパン（ＨＣＣ－２４０ｆａ）、塩素、およびルイス酸触媒の反応混合物を加熱することで単一の反応容器内で１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを製造することができることが教示されている。ルイス酸触媒は１，１，１，３－テトラクロロプロパンを脱ヒドロ塩素化して、１，１，３－トリクロロプロペンを生成し、次いで、１，１，３－トリクロロプロペンを触媒の存在で塩素と反応させて１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを製造する。一般にこの触媒（例えば、塩化第二鉄）を連続して、あるいは定期的に反応器に添加して３０～１０００ｐｐｍに維持する。生成物を連続して、あるいは定期的に反応性蒸留系に供給し、そこで１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを脱ヒドロ塩素化して、塩化第二鉄などのルイス酸触媒の存在で１，１，２，３－テトラクロロプロペンとする。用いられる蒸留系は、反応領域、分離領域、および濃縮領域を含む。反応領域の液体を加熱・撹拌する。内部熱交換器または外部熱交換器により容器のジャケットを介して熱を供給し、ポンプ循環または撹拌により撹拌を行うことができる。
【０００５】

１，１，２，３－テトラクロロプロペンは特定のＨＦＯの合成に重要な原料であるので、１，１，２，３－テトラクロロプロペンの製造方法の効率の向上が望まれている。

【発明の概要】

【０００６】

本発明の１つ以上の実施形態は、必要に応じ四塩化炭素の存在で１，１，１，３－テトラクロロプロパン、塩素、およびルイス酸触媒を導入して１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを製造する方法において、前記ルイス酸をスラリーとして塩素化炭化水素に導入することを特徴とする方法を提供する。

【０００７】

本発明の他の実施形態は、ルイス酸触媒の存在で反応性蒸留により１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを１，１，２，３－テトラクロロプロペンに転化する方法において、蒸留塔および再沸器内で反応または堆積物の形成を阻害する条件で運転される再沸器内で１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンおよびルイス酸触媒を含む粗生成物流を加熱することを含むことを特徴とする方法を提供する。

【０００８】

本発明のさらに他の実施形態は、（ｉ）ルイス酸触媒のスラリーを塩素化炭化水素内に供給すること、（ｉｉ）反応器と流体連通するスラリー閉流路を経て前記スラリーを連続循環させること、および（ｉｉｉ）前記反応器に１，１，１，３－テトラクロロプロパン、塩素、および前記スラリーを導入することを含む、１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを製造する方法を提供する。

【０００９】

本発明のさらに他の実施形態は、（ｉ）１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンとルイス酸触媒の混合物を供給すること、（ｉｉ）強制再循環式再沸器内で前記混合物を加熱すること、および（ｉｉｉ）加熱した混合物を前記強制再循環式再沸器から塔に導入して、これによりルイス酸触媒の存在で１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを加熱して生成された１，１，２，３－テトラクロロプロペンを蒸気化することを含む、１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを１，１，２，３－テトラクロロプロパンに転化する方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを調製する系の概略図であり、この方法はルイス酸を反応器に送り込むスラリー閉流路を備える。

【図２】ルイス酸の存在で１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを脱ヒドロ塩素化する系の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

本発明の実施形態は、少なくとも部分的に１，１，１，３－テトラクロロプロパンを塩素化して１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを合成する方法の発見に基づいている。ここで、塩化第二鉄など、１種以上のルイス酸触媒をスラリー系から反応容器に送り込んで、この触媒を塩素化炭化水素（例えば、四塩化炭素）中でスラリーとする。触媒スラリーを個別に調製することで、効率を得ることができ、ルイス酸触媒に関連する問題（例えば、取扱いに関する問題やその水を吸収する傾向）を回避することができると考えられている。また、この方法は、触媒を反応器に導入する際により限定した制御が可能になるという利点がある。

【００１２】

他の実施形態によれば、強制循環式再沸器内の粗生成物を加熱する蒸留技術により１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパン粗生成物を反応性蒸留で脱ヒドロ塩素化して１，１，２，３－テトラクロロプロペンとする。再沸器内の流速および熱流束を維持して蒸留系内の汚れを防ぐ。実際、蒸留系内の局所的に熱い箇所により系の表面に触媒の残部が焼き付くことが分かっている。従って、従来では、１，１，１，２，３－ペンタクロロプロ

パン粗生成物を反応性蒸留により直接処理して１，１，２，３－テトラクロロプロペンを生成することができることが教示されているが、本明細書で特定の蒸留系により処理効率が上がることが期待されている。また、しきい値のルイス酸触媒（例えば、塩化第二鉄）の存在で反応性蒸留は起こるが、ルイス酸触媒を塩素化反応器に送り込む同じまたは同様のスラリー系を用いることでさらなる効率向上が期待されている。

【００１３】

＜１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンの合成＞

本発明の実施形態によれば、１，１，１，３－テトラクロロプロパン、塩素、ルイス酸触媒、および場合によっては四塩化炭素を導入して１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンを調製する。これに関連して、米国公開第２００９／０２１６０５５Ａ１を参照により本明細書に組み込む。当業者には自明であるように、１，１，１，３－テトラクロロプロパンは反応条件で液体であり、従って塩素とルイス酸触媒を１，１，１，３－テトラクロロプロパン液体に添加する。１，１，１，３－テトラクロロプロパン液体は四塩化炭素との混合物内に含まれていてもよい。１つ以上の実施形態では、塩素を気体として添加し、例えば、この液体に浸した管を経て、あるいは液体中の１種以上の気体分散体により１，１，１，３－テトラクロロプロパン液体に添加することができる。当業者には自明であるように、数種のルイス酸触媒が塩素化触媒として用いられており、本発明の実施形態の実施は特定のルイス酸触媒に限定されない。塩化第二鉄は一般的な塩素化触媒および／または脱ヒドロ塩素化触媒であり、従って、塩化第二鉄を参照して本発明の特定の実施形態を記載するが、本明細書の教示が他の塩素化触媒にも容易に拡張することができることは当業者には自明である。

【００１４】

本発明の実施形態によれば、塩化第二鉄などのルイス酸は反応条件で反応媒質に部分的に可溶であり、四塩化炭素などの塩素化炭化水素液体中に分散された（かつ部分的に溶解した）スラリーとして１，１，１，３－テトラクロロプロパン液体に導入される。１つ以上の実施形態では、連続撹拌により触媒を分散液中に維持する。連続撹拌は、例えば、１，１，１，３－テトラクロロプロパン液体を含む容器と連通している連続循環閉流路により行われてもよい。

【００１５】

図１を参照して本発明の１つ以上の実施形態による方法を記載する。図示のように、系１１は、循環閉流路４１を経て反応器５１（塩素化反応器５１と言う場合がある）と流体連通しているルイス酸混合槽２１を備える。スラリー槽２１は、導入口２２から塩素化炭化水素（例えば、四塩化炭素）３１を、導入口２３からルイス酸触媒３３を受け入れる。また、スラリー槽２１は、場合によっては導入口２６から他の材料３４（例えば、追加の溶媒、触媒、触媒配位子、または方法の下流で捕捉される再循環流）を受け入れてもよい。１つ以上の実施形態では、四塩化炭素３１を導入口２２からスラリー槽２１に連続供給してもよく、他の実施形態では一定期間ごとに注入してもよい。同様に、ルイス酸触媒３３をスラリー槽２１に定期的に添加してもよく、他の実施形態では連続供給装置を用いてルイス酸触媒３３をスラリー槽２１に連続充填してもよい。例えば、無塵バケツ型供給器を用いてルイス酸触媒３３をスラリー槽２１に充填してもよい。

【００１６】

１つ以上の混合要素２４によりスラリー槽２１内の混合物を撹拌して四塩化炭素３１とルイス酸触媒３３のスラリー３５を形成する。混合要素は撹拌装置または邪魔板を含んでいてもよい。混合要素２４は、塩素化炭化水素液体（例えば、四塩化炭素）中にルイス酸触媒が実質的に分散するように運転されてもよい。特に複数の実施形態では、撹拌は、塩素化炭化水素内のルイス酸濃度が実質的に均一になるのに十分なものである。

【００１７】

反応器５１の上流にある１つ以上のポンプ４３によりスラリー３５を循環閉流路４１経由で連続して循環させる。また、利点としてこれらのポンプは、閉流路４１内の圧力を維持してもよい。また、閉流路４１がスラリー３５を反応器５１に送り込む下流（すなわち

閉流路４１内の弁４７の下流）にある背圧弁４９の補助により適切な圧力を閉流路４１内で維持してもよい。閉流路４１を通って移動するスラリー３５は、加熱要素または冷却要素４５により加熱あるいは冷却されてもよい。また、場合によっては他の材料３４（例えば、上記のもの）を閉流路４１に注入してもよい。１つ以上の実施形態では、１つ以上のインラインミキサー（図示せず）によりスラリー３５中の各種構成成分の混合が高められてもよい。また、循環閉流路４１は弁４７を備える。弁４７が開位置にあるとき、スラリー３５を反応器５１に供給することができる。弁４７が閉位置にあるとき、スラリー３５は閉流路４１を経て混合槽２１に循環する。弁４７は、信号流センサーまたは同様の装置により制御することができる制御弁または電磁弁を含んでいてもよい。

【００１８】

反応器５１は、閉流路４１からのスラリー３５を導入口５３から受け入れる。また、反応器５１は導入口５５から塩素６１を、導入口５７から１，１，１，３－テトラクロロプロパン６５を受け入れる。また、場合によっては、反応器５１は他の材料の供給３４（例えば、上述のもの）を受け入れてもよい。反応器流出物６３は、１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパン粗生成物流７１として取出口５９で反応器５１から出て行く。

【００１９】

１つ以上の実施形態では、スラリー３５の反応器５１への流れは、少なくとも部分的には弁４７により調節されているが、１，１，１，３－テトラクロロプロパン６５と塩素６１の反応器５１への供給速度に比例していてもよい。

【００２０】

１つ以上の実施形態では、閉流路４１は、反応器５１内の圧力よりも高い圧力で維持されている。特に複数の実施形態では、閉流路４１の圧力は、起こりうる重力の助けを考慮にいれつつ、（弁４７が開いているとき）反応器５１への流れを形成するのに十分なものである。当業者には自明であるように、弁４７が背圧弁４９による反応器５１への流れをもたらしながら、閉流路４１内で十分な圧力を維持してもよい。弁４９は、信号流センサーまたは同様の装置により制御することができる制御弁または電磁弁を含んでいてもよい。１つ以上の実施形態では、温度制御（例えば、要素４５）により冷却して、スラリー３５の温度を塩素化炭化水素の沸点（例えば、四塩化炭素の場合７７℃未満）に維持してもよい。特定の実施形態では、閉流路の温度を約０～約８０℃、他の実施形態では約５～約６０℃、他の実施形態では約１０～約４０℃に維持する。

【００２１】

１つ以上の実施形態では、スラリー３５中のルイス酸（例えば、塩化第二鉄）３３の濃度は、液体の重量中の固体（分散されているものと可溶性のもの両方）の百分率として表されてもよい。１つ以上の実施形態では、スラリー３５中の塩化第二鉄の固体の百分率は約１～約１５ｗｔ％、他の実施形態では約２～約１０ｗｔ％、他の実施形態では約３～約７ｗｔ％であってもよい。

【００２２】

＜１，１，２，３－テトラクロロプロペンの合成＞

本発明の実施形態によれば、反応性蒸留により１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパン粗生成物流を直接処理して１，１，２，３－テトラクロロプロペンを生成してもよい。この手順は一般に、当該分野で知られており、従ってこの点に関して米国公開第２００９／０２１６０５５Ａ１を参照により本明細書に組み込む。上に示唆したように、本発明の実施形態によれば、強制循環式再沸器内で粗生成物流を加熱することで反応性蒸留が起こる。

【００２３】

図２を参照して１つ以上の実施形態の反応性蒸留法を記載する。図２は、蒸留塔１０３と再沸器１２３を備える反応性蒸留系１０１を示している。一般に当該分野で知られているように、塔１０３は底部領域１０３Ａを含む。ここで、液体の形態（一般に約３～５％の固体を含む）で塔底液１０６が集まってきて、液面１０６Ａを形成している。また、塔１０３は、充填領域１０３Ｂを含む、充填領域には充填材料１０４（例えば、格子状材料

）および／または棚１０４が引出棚１０８と共に配置されている。塔１０３はその上端部に塔頂空間１０３Ｃを含み、そこを通って蒸気は塔１０３から出て行く。

【００２４】

１つ以上の実施形態では、再沸器１２３（強制再循環式沸騰器１２３とも言うことがある）は単一経路または多経路の再沸器を含んでいてもよい。本明細書の以下で記載する特定の実施形態では、加熱流体または媒体は再沸器１２３の胴体側を通る。本発明の実施は用いられる加熱流体の種類によって限定されず、例えば、水蒸気を含んでいてもよい。

【００２５】

蒸溜塔１０３と再沸器１２３は再沸器の閉流路１１１を経て流体連通している。１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパン粗生成物７１は塔１０３、より具体的には液面１０６Ａあるいはその付近で底部１０３Ａに入る。ここで、粗生成物７１は塔底液１０６に含まれるようになる。例えば、（上述した）スラリー３５を経て追加のルイス酸触媒を粗生成物７１に導入してもよい。塔底液１０６は取出口１０５を経て閉流路１１１に入る。閉流路１１１を流れる塔底液１０６の速度は、例えば、ポンプ１１５により調節されている。１つ以上の実施形態では、閉流路１１１を流れる塔底液１０６の速度は、再沸器１２３内で管壁の温度を下げるのに十分な速度に維持され、これにより再沸器１２３内での反応および／または堆積物の形成を阻害している。塔底液１０６は導入口１２５で再沸器１２３に入り、再沸器１２３の管側を循環する。１つ以上の実施形態では、再沸器１２３を通る塔底液１０６の速度は少なくとも１ｍ／ｓ、他の実施形態では少なくとも３ｍ／ｓ、他の実施形態では少なくとも５ｍ／ｓである。これらまたは他の実施形態では、再沸器１２３を通る塔底液１０６の速度は、約１～約２０ｍ／ｓ、他の実施形態では約２～約１２ｍ／ｓ、他の実施形態では約３～約９ｍ／ｓである。

【００２６】

上に示唆したように、塔底液１０６は再沸器１２３の管側を通り、そこで導入口１２６から塔底液１０６の胴体側に導入される加熱流体１２７（例えば、水蒸気）から伝わる熱に曝される。１つ以上の実施形態では、再沸器１２３内の管全体の熱流束は４４ｋＷ／m^2未満であり、他の実施形態では３３ｋＷ／m^2未満であり、他の実施形態では２２ｋＷ／m^2未満である。これらまたは他の実施形態では、再沸器１２３内の管全体の熱流束は、約５～約４４ｋＷ／m^2、他の実施形態では約７～約３３ｋＷ／m^2、他の実施形態では約１０～約２２ｋＷ／m^2である。

【００２７】

１，１，１，２，３－ペンタクロロプロペンとルイス酸触媒（例えば、塩化第二鉄）を含む塔底液１０６を加熱すると１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパンの脱ヒドロ塩素化が起こり、１，１，２，３－テトラクロロプロペンが生成される。

【００２８】

塔底液１０６は加熱された液体として取出口１２９で再沸器から出て行き、充填領域１０３Ｂの下に配置されている導入口１０７で塔１０３に注入される。特に複数の実施形態では、塔底液１０６は液面１０６Ａまたはその付近で塔に入る。塔１０３に入る際に生じる圧力差により少なくとも特定の目的の構成成分（例えば、１，１，２，３－テトラクロロプロペン）がブクブク（すなわち沸騰）し、少なくともその一部が充填空間１０３Ｂを通って塔頂空間１０３Ｃに移動し、最終的に蒸気取出口１０９から出て行く程度まで取出口１２９から再沸器１２３を出る塔底液１０６を加熱する。また、１つ以上の実施形態では、再沸器１２３を蒸留塔１０３の底部に対して低い位置に配置し、これにより十分な静水圧を発生させて、再沸器１２３内の塔底液の未熟な沸騰を防いでもよい。従って、閉流路１１１を通る流速、再沸器１２３内の熱還流、および閉流路１１１内で維持される圧力の組み合わせは、反応および／または管壁あるいは蒸留塔１０３内での堆積物の形成を防ぐように作用する。

【００２９】

１つ以上の実施形態では、（塔底液１０６の加熱からの）蒸気は部分的に充填空間１０３Ｂで濃縮されてもよく、少なくともその一部は引出棚１０８を通って塔１０３から取り

出されてもよい。１，１，２，３－テトラクロロプロペンが多いこの濃縮物を、いくつかの有益な使用のために過程に再循環させてもよい。例えば、引出流１１７Ｂ（シール端面フラッシュ液１１７Ｂと言う場合がある）を１つ以上のポンプ（例えば、ポンプ１１７Ａ）に向けて定期的にシールに注水してもよい。これにより、回転シール端面で一定の圧力を維持し、長期間シールが適切に作用するという利点がある。また、引出流１１７Ｃ（装置フラッシュ液１１７Ｃとも言う場合がある）を１つ以上の装置（例えば、底部領域１０３Ａ内の水位計など）に向けて計器に定期的に注水し、これにより装置に固体が堆積するのを阻害してもよい。また、これらまたは他の実施形態では、引出棚１０８からの濃縮物を槽１１７で採取してもよい。これにより、例えば、次の反応器の起動時に用いることができるような体積の蓄積が得られるという利点がある。

【００３０】

当業者には自明であるように、所望の１，１，２，３－テトラクロロプロペンは蒸気流１３２として蒸留塔１０３の取出口１０９を通って蒸留塔１０３から出て行く。次いで、蒸気流１３２は濃縮器１３６を通ってもよく、これにより所望の塩素化炭化水素１３８（すなわち１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパン、濃縮物流１３８とも言う場合がある）の濃縮が起こる。軽質材料（および非濃縮性材料）は軽質最終流１４０として出て行く。濃縮物流１３８の一部は、供給器（図示せず）を経て流１３９、塔頂空間１０３Ｃを通って塔１０３に戻されて、充填材料を再還流してもよい。濃縮物１３８の残部を所望の生成物として採取する。所望の精製の程度にもよるが、下流の処理で濃縮物１３８のさらなる蒸留および精製を行ってもよい。

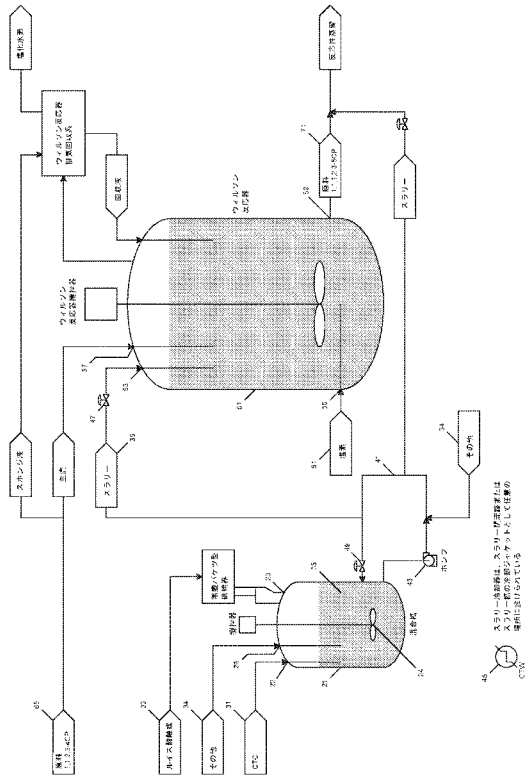
【００３１】

また、図１および図２の両方に示すように、循環閉流路４１からのルイス酸を含むスラリー３５を、弁４８を経た１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパン粗生成物流７１と混合して、十分なルイス酸を供給し、脱ヒドロ塩素化反応を触媒してもよい。図２に具体的に示すように、スラリー３５を、粗生成物流７１が塔１０３に入る前に１，１，１，２，３－ペンタクロロプロパン粗生成物流７１と混合してもよい。他の実施形態（図示せず）では、スラリー３５を塔１０３または閉流路１１１に直接導入してもよい。

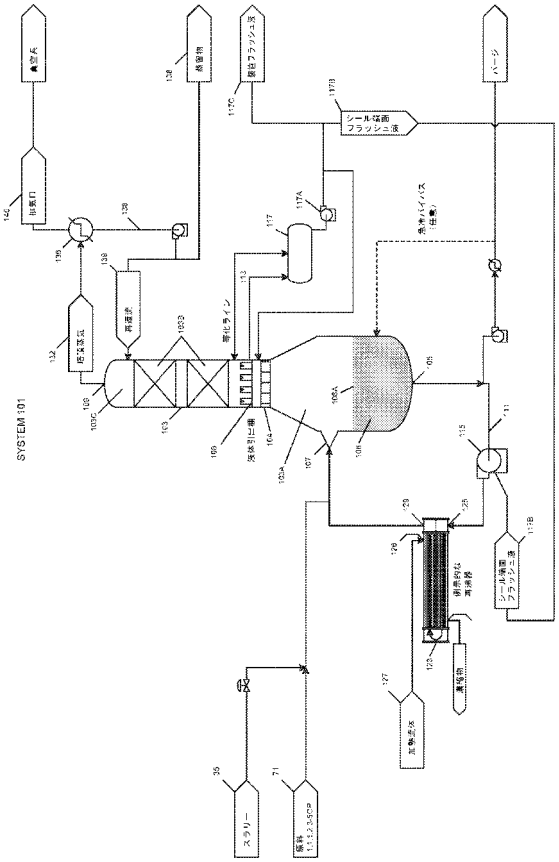
【００３２】

本発明の範囲および精神を逸脱しない範囲での各種の修正および変更は、当業者には自明である。本発明は、本明細書に記載した例示としての実施形態に限定されるものでは全くない。

【図１】



【図２】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2017/043473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C17/10 C07C17/25 C07C19/01 C07C21/04
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	US 2009/216055 A1 (WILSON RICHARD L [US] ET AL) 27 August 2009 (2009-08-27) cited in the application examples 5,6	1-10,17
X	WO 2014/134377 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]) 4 September 2014 (2014-09-04) example 1	1-10,17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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
20 September 2017	20/11/2017

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	de Nooy, Arjan

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2017/043473

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-10, 17

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2017/043473

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-10, 17

Processes for producing 1,1,1,2,3-pentachloropropane according to claims 1 and 17.

---

2. claims: 11-16, 18

Processes for converting 1,1,1,2,3-pentachloropropane to 1,1,2,3-tetrachloropropene according to claims 11 and 18.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2017/043473

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009216055 A1	27-08-2009	CA 2708643 A1	09-07-2009
		CA 2964090 A1	09-07-2009
		CN 101903312 A	01-12-2010
		CN 104130100 A	05-11-2014
		CY 1115240 T1	04-01-2017
		CY 1117077 T1	05-04-2017
		DK 2231565 T3	26-05-2014
		DK 2687504 T3	14-12-2015
		EP 2231565 A1	29-09-2010
		EP 2687504 A2	22-01-2014
		EP 3000802 A1	30-03-2016
		ES 2468555 T3	16-06-2014
		ES 2557571 T3	27-01-2016
		HK 1151276 A1	12-06-2015
		HK 1201820 A1	11-09-2015
		HK 1216637 A1	25-11-2016
		HR P20140465 T1	18-07-2014
		HR P20151335 T1	12-02-2016
		HU E028244 T2	28-12-2016
		JP 5508281 B2	28-05-2014
		JP 5746390 B2	08-07-2015
		JP 6219876 B2	25-10-2017
		JP 2011507877 A	10-03-2011
		JP 2014141510 A	07-08-2014
		JP 2015163630 A	10-09-2015
		JP 2017141309 A	17-08-2017
		PT 2231565 E	11-06-2014
		PT 2687504 E	27-01-2016
		SI 2231565 T1	29-08-2014
		SI 2687504 T1	29-02-2016
		TW 200936538 A	01-09-2009
		TW 201533011 A	01-09-2015
		US 2009216055 A1	27-08-2009
		US 2012035402 A1	09-02-2012
		US 2013012743 A1	10-01-2013
		US 2014081056 A1	20-03-2014
		US 2015087870 A1	26-03-2015
		US 2015353451 A1	10-12-2015
		US 2017226033 A1	10-08-2017
		WO 2009085862 A1	09-07-2009
WO 2014134377 A2	04-09-2014	CA 2901895 A1	04-09-2014
		CN 105008315 A	28-10-2015
		EP 2961721 A2	06-01-2016
		JP 2016513138 A	12-05-2016
		US 2016002127 A1	07-01-2016
		WO 2014134377 A2	04-09-2014

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

(72)発明者 クレイマー, キース エス
アメリカ合衆国 ６７００２ カンザス アンドーヴァー イースト クレセント レイクス ドライブ ６０９
(72)発明者 カルダーウッド, ブライアン
アメリカ合衆国 ６７２１２ カンザス ウィチタ ウェスト パー レイン ９８０１
(72)発明者 ガーモン, マイケル エイ
アメリカ合衆国 ７７５７８ テキサス マンヴェル パロミノ トレイル ３７１９

Ｆターム(参考) 4H006 AA02 AC30 AD11 BA19 BA37 BA67 BB12 BC11 BD84 BE53
EA02
4H039 CA50 CD10 CD20