(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7520850号
(P7520850)

(45)発行日　令和6年7月23日(2024.7.23)

(24)登録日　令和6年7月12日(2024.7.12)

(51)国際特許分類

C07C 17/10 (2006.01)		C07C	17/10
C07C 19/041 (2006.01)		C07C	19/041
C07C 17/275 (2006.01)		C07C	17/275
C07C 19/01 (2006.01)		C07C	19/01
C07C 21/04 (2006.01)		C07C	21/04

FI

請求項の数　12　（全25頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-539987(P2021-539987)
(86)(22)出願日　令和2年1月10日(2020.1.10)
(65)公表番号　特表2022-516994(P2022-516994A)
(43)公表日　令和4年3月3日(2022.3.3)
(86)国際出願番号　PCT/US2020/013071
(87)国際公開番号　WO2020/146722
(87)国際公開日　令和2年7月16日(2020.7.16)
審査請求日　令和4年12月13日(2022.12.13)
(31)優先権主張番号　62/790,934
(32)優先日　平成31年1月10日(2019.1.10)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　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
弁理士法人永井国際特許事務所
(72)発明者　ゼラー， ロバート エル ザ サード
アメリカ合衆国 ７７５８６ テキサス シーブルック シー チャンネル ドライブ ２９２６
(72)発明者　ホリス，ダレル ジー
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
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　部分的に塩素化されたクロロメタンから四塩化炭素への光塩素化

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ｉ）クロロホルムと、初期四塩化炭素と、塩化メチルおよび塩化メチレンのうち少なくとも１種とを、９９．０から１００重量％含むクロロメタン流を用意するステップと、

（ｉｉ）前記クロロメタン流を塩素および追加の四塩化炭素と合わせて、前記塩化メチルおよび塩化メチレンのうち少なくとも１種ならびに前記クロロホルムに対して少なくとも化学量論レベルの塩素を含み、前記クロロホルムと、前記塩化メチルおよび塩化メチレンのうちの少なくとも１種との濃度が、５０，０００重量ｐｐｍ未満である反応混合物を形成するステップと、

（ｉｉｉ）前記反応混合物に電磁放射線を導入し、前記反応混合物を、前記塩化メチルおよび塩化メチレンのうち少なくとも１種ならびに前記クロロホルムと前記塩素とを反応させるのに適した条件に供して、前記反応混合物から生成物である四塩化炭素を形成するステップと、

（ｉｖ）ステップ（ｉｉｉ）の後に、四塩化炭素以外の塩素化炭化水素を２，５００ｐｐｍ（重量百万分率）未満含む生成物流を収集するステップと

を含む、四塩化炭素を生成する方法。

【請求項２】

（ｉ）クロロホルムと、初期四塩化炭素と、塩化メチルおよび塩化メチレンのうち少なくとも１種とを、９９．０から１００重量％含むクロロメタン流を用意するステップと、

（ｉｉ）前記クロロメタン流を塩素および追加の四塩化炭素と合わせて、前記塩化メチル

および塩化メチレンのうち少なくとも１種ならびに前記クロロホルムに対して少なくとも化学量論レベルの塩素を含み、前記クロロホルムと、前記塩化メチルおよび塩化メチレンのうちの少なくとも１種との濃度が、５０，０００重量ｐｐｍ未満である反応混合物を形成するステップと、

（ｉｉｉ）前記反応混合物に電磁放射線を導入し、前記反応混合物を、前記塩化メチルおよび塩化メチレンのうち少なくとも１種ならびに前記クロロホルムと前記塩素とを反応させるのに適した条件に供して、前記反応混合物から生成物である四塩化炭素を形成するステップと、

（ｉｖ）ステップ（ｉｉｉ）の後に、四塩化炭素以外の塩素化炭化水素を２，５００ｐｐｍ（重量百万分率）未満含む生成物流を収集するステップと

（ｖ）前記生成物流をオレフィン、触媒、およびキレート剤と合わせて、前記生成物流中の前記四塩化炭素を前記オレフィンと反応させるステップ

を含む方法。

【請求項３】

前記オレフィンが、エチレンまたは塩化ビニルを含み、前記触媒が鉄を含み、前記キレート剤がトリブチルホスフェートを含む、請求項２に記載の方法。

【請求項４】

前記クロロメタン流が前記塩化メチレンを含み、前記方法が、

（ｉ－ａ）適切な反応条件下でメタノールを塩化水素と合わせて、初期塩化メチルを形成するステップと、

（ｉ－ｂ）適切な反応条件下で前記初期塩化メチルを塩素と合わせて、前記塩化メチレン、前記クロロホルム、および前記初期四塩化炭素を形成するステップと

をさらに含む、請求項１に記載の方法。

【請求項５】

前記クロロメタン流が、前記塩化メチルおよび前記塩化メチレンの両方を含み、前記方法が、

（ｉ－ａ）適切な反応条件下でメタンを塩素と合わせて、前記塩化メチル、前記塩化メチレン、前記クロロホルム、および前記初期四塩化炭素を形成するステップ

をさらに含む、請求項１に記載の方法。

【請求項６】

前記電磁放射線が、３０ｎｍの帯域に及ぶ波長を有し、発光ダイオードにより供給され、前記方法が、

（ｉ－ｃ）ステップ（ｉｉ）の前に前記塩素から鉄を濾過するステップ

をさらに含む、請求項１に記載の方法。

【請求項７】

前記ステップ（ｉ）が第１の槽から供給され、前記ステップ（ｉｉ）および（ｉｉｉ）が第２の槽内で引き起こされ、前記ステップ（ｖ）が第３の槽内で引き起こされ、前記第１の槽、前記第２の槽、および前記第３の槽が、固定されたパイプラインにより連結されている、請求項２に記載の方法。

【請求項８】

前記クロロメタン流を塩素と合わせる前記ステップが、前記塩化メチルおよび塩化メチレンのうち少なくとも１種と前記クロロホルムとの合計に対して少なくとも５％から４０％未満のモル過剰率で、前記塩素を供給することを含み、前記生成物流が、ヘキサクロロエタンを１０００ｐｐｍ未満含み、前記ステップ（ｉｉｉ）が、前記クロロホルムの９９．００％超を消費する、請求項１に記載の方法。

【請求項９】

前記クロロメタン流が、前記塩化メチルおよび前記塩化メチレンの両方をさらに含み、前記クロロメタン流の９９．５から１００重量％が前記塩化メチル、前記塩化メチレン、前記クロロホルム、および前記初期四塩化炭素である、請求項１に記載の方法。

【請求項１０】

前記生成物流が塩素および塩酸を含み、前記方法が、
（ｖｉ）追加の量のクロロメタン流で、前記塩素および塩酸を前記生成物流からスクラビングするステップ
をさらに含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１１】
前記クロロメタン流を塩素と合わせる前記ステップが、前記反応混合物中の、前記塩化メチルおよび塩化メチレンのうちの少なくとも１種と前記クロロホルムとの合計に対して１０％のモル過剰率から３０％のモル過剰率で、塩素を反応器に導入することを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１２】
前記クロロメタン流が塩化メチレンを４０重量％から８０重量％含む、請求項１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本出願は、参照により本明細書に組み込まれる、２０１９年１月１０日に出願された米国仮出願第６２／７９０，９３４号の利益を主張するものである。
【０００２】
本発明の実施形態は、部分的に塩素化されたクロロメタンから四塩化炭素への光塩素化を含む、塩素化プロセスを対象とする。
【背景技術】
【０００３】
四塩化炭素は、多くの重要な市販の化学薬品を合成するための価値ある供給原料である。特に、四塩化炭素は多くの場合、ハイドロフルオロオレフィン（ＨＦＯ）を生成するのに使用される塩素化プロパンの生成のための基本的な供給原料として機能する。
【０００４】
当初はクロロホルムを塩素と反応させることによって形成されたが、ほとんどの商業的プロセスは、メタンを塩素化することによって四塩化炭素を合成している。塩化メチル、塩化メチレン、およびクロロホルムなどの部分的に塩素化されたメタンを塩素化して四塩化炭素にするための工業的方法も提示されてきた。例えば、米国特許第９，１６９，１７７号は、部分的に塩素化されたメタンから四塩化炭素を生成するためのプロセスを開示する。四塩化炭素に対するさらに大きな反応選択性を実現するために、この特許は変換率を９０％未満で維持することを提示し、それによって、クロロホルムおよび四塩化炭素を含む生成物流が、塩化メチルまたは塩化メチレンの生成がほとんどない状態で生成される。完全には塩素化されていない（例えば、クロロホルム）生成物流中のそれらの塩素化メタンは、さらなる塩素化のために元の反応器にリサイクルされる。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
四塩化炭素に対する需要が増大しつつあることに鑑み、四塩化炭素の効率的な合成のための工業的プロセスが求められている。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明の１つまたは複数の実施形態は、クロロホルムと、初期四塩化炭素と、塩化メチルおよび塩化メチレンのうち少なくとも１種とを含む、クロロメタン流を用意するステップであって、クロロメタン流が、約９９．０から約１００重量％の、クロロホルム、初期四塩化炭素、ならびに塩化メチルおよび塩化メチレンのうち少なくとも１種を含むステップと；クロロメタン流を、塩素および追加の四塩化炭素と合わせて反応混合物を形成するステップであって、反応混合物が、クロロホルム、ならびに塩化メチルおよび塩化メチレンのうち少なくとも１種、に対して少なくとも化学量論レベルの塩素を含むステップと；

反応混合物に電磁放射線を導入し、反応混合物を、塩素をクロロホルム、ならびに塩化メチルおよび塩化メチレンのうち少なくとも１種と反応させるのに適した条件に供し、それによって生成物である四塩化炭素を形成するステップと；導入するステップの後に生成物流を収集するステップであって、生成物流が２，５００ｐｐｍ（重量百万分率）未満の、四塩化炭素以外の塩素化炭化水素を含むステップと、を含む、四塩化炭素を生成する方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【０００７】

【図１】本発明の１つまたは複数の実施形態によるプロセスを表すフローチャートである。

【０００８】

【図２】本発明の１つまたは複数の実施形態によるプロセスを表すフローチャートである。

【０００９】

【図３】本発明の実施形態によるプロセスを実行するためのシステムの概略図である。

【００１０】

【図４】本発明の１つまたは複数の実施形態によるプロセスの、フローチャート図である。

【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は、部分的に塩素化されたクロロメタンの光塩素化による四塩化炭素を生成するためのプロセスの発見に基づく。本発明の実施形態によれば、反応は、比較的高いレベルの塩素および比較的低いレベルの部分的に塩素化されたクロロメタンを含む四塩化炭素媒体中で行われる。本発明の方法を実施することによって、四塩化炭素に対する実質的な選択性を持って工業的に有用な変換レベルを実現できることが、予期せず見出された。有利には、２つのトリクロロメチルラジカルの二量体化から得られるヘキサクロロエタンの形成を、商業的に許容可能なレベルより下に維持できることが、発見された。その結果、本発明の実施形態により生成された四塩化炭素生成物は、望ましくない重い塩素化有機物を除去するのにコストがかかる精製を必要とすることなく、カラッシュ反応などの後続の合成プロセスで粗製生成物流として直接用いることができる。

プロセス概要

【００１２】

本発明の１つまたは複数の実施形態の概要は、塩素化方法１１を示す図１を参照しながら記述することができる。四塩化炭素供給流１２’および塩素ガス供給流１４’は、四塩化炭素１２および塩素ガス１４を導入ステップ１３に供給し、そこで四塩化炭素１２および塩素ガス１４が合わされ、それによって四塩化炭素１２および塩素ガス１４の、初期混合物１５とも呼んでもよい混合物１５が形成される。次いで四塩化炭素および塩素ガスの初期混合物１５を、フリーラジカルステップ１７において電磁放射線源１８からの電磁放射線１８’に供する。フリーラジカル形成ステップ１７は、塩素ガス、四塩化炭素、および塩素フリーラジカルの、フリーラジカル混合物１９とも呼んでもよい混合物１９を形成する。塩素フリーラジカルは、塩化物ラジカルと呼んでもよい。

【００１３】

有機化合物含有供給流２０’またはクロロホルム供給流２０’と呼んでもよいクロロメタン流２０’は、クロロホルム２０などのクロロメタン２０をフリーラジカル混合物１９に導入して、反応混合物２２を形成する。当技術分野で一般に公知のように、クロロメタンという用語は、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素を包含する。塩化メチル、塩化メチレン、およびクロロホルムはさらに、部分的に塩素化されたクロロメタンまたは部分的に塩素化されたメタンと定義されてもよい。クロロホルムが、目標とするクロロメタンの１つである限り、本発明の態様はクロロホルムに関して記述されてもよく、当業者なら、その他のクロロメタンが本発明のそれらの態様に適用可能となり得ることが理解されよう。

【００１４】

クロロメタン２０内のクロロホルムなどの部分的に塩素化されたクロロメタンを、所望の生成物である四塩化炭素に変換しかつ反応副生成物である塩酸２４を生成する、反応ステップ２１が行われる。四塩化炭素、塩素、および塩酸は、反応ステップ２１からの中間生成物流２８’または粗製生成物流２８’であることが明らかにされ得る生成混合物２８中に含有される。次いで粗製生成物流２８’は、ガス流２４’を介して塩素および塩酸２４の少なくとも一部を除去することにより、精製流２６’を介して四塩化炭素２６を濃縮する、不活性ガスを利用し得る例えばガスストリッピングを含み得る、ストリッピングステップ２５などの１つまたは複数の追加の処理ステップ２５に供されてもよい。１つまたは複数の実施形態では、クロロメタン流２０’の少なくとも一部は、粗製生成物流２８’から塩素および／または塩酸２４を除去するのに、スクラビング媒体（洗浄媒体）としてストリッピングステップ２５で利用されてもよい。

【００１５】

１つまたは複数の実施形態では、精製された四塩化炭素２６の少なくとも一部は、リサイクル流２９’を介して元の反応ステップ２１にリサイクルされてもよい。精製された四塩化炭素２６の少なくとも一部は、その他の場合には、精製された生成物流３０’を介して生成物３０として回収され得る。上述のように、精製流２６’は、有利には、しばしば塩素化有機物の製造における副生成物である重い塩素化有機化合物などの有機物種を除去するのに、通常なら必要となり得る蒸留プロセスを必要とすることなく、後続の化学合成において反応物流として直接使用されてもよい。しかしそれにも関わらず、特定の用途のために生成物流をさらに精製することが望ましいと考えられる。したがって、本発明のある特定の実施形態は、流れ２６’をさらに精製する蒸留プロセスを含んでいてもよい。１つまたは複数の実施形態では、精製および／または蒸留プロセスは、流れ２６’から四塩化炭素以外の成分を除去する。１つまたは複数の実施形態では、流れ２６’をさらに精製する精製および／または蒸留プロセスは、流れ２６’から、部分的に塩素化されたクロロメタンのある量を除去することを含む。回収された、部分的に塩素化されたクロロメタンは、クロロメタン流２０’の部分などの、プロセスに戻るリサイクル流として利用されてもよい。１つまたは複数の実施形態では、流れ２６’をさらに精製する精製および／または蒸留プロセスが、ある量の塩素を流れ２６’から除去することを含む。回収された塩素は、塩素ガス供給流１４’などの、プロセスに戻るリサイクル流として利用されてもよい。

【００１６】

代替のプロセススキームは、塩素化方法３１を示す図２を参照しながら、記述することができる。供給流１２’からの四塩化炭素１２は、放射線源１８からの電磁放射線１８’と合わされて、導入ステップ３３内で被照射媒体３２をもたらす。供給流２０’からのクロロホルム２０などのクロロメタン２０は、供給流１４’からの塩素１４と合わされて、組合せステップ３５内で反応混合物３４を形成する。四塩化炭素は、クロロホルム２０などのクロロメタン２０および塩素１４と、このステップ内で任意選択で合わされてもよい。

【００１７】

電磁放射線に連続的に供されてもよい被照射媒体３２、および反応混合物３４は、ステップ３７に導入されて反応混合物２２を形成することにより、反応ステップ２１を引き起こし、そこでクロロホルム、塩化メチル、および塩化メチレン２０を四塩化炭素に変換し（即ち、クロロホルムが塩素化される）、塩酸を反応副生成物として生成する。四塩化炭素および塩酸は、反応ステップ２１からの中間生成物流２８’または粗製生成物流２８’であると特定され得る生成混合物２８中に含有される。次いで粗製生成物流２８’は、ガス流２４’を介して塩素および塩酸２４の少なくとも一部を除去することにより、精製された流れ２６’を介して四塩化炭素２６を濃縮する、例えばガスストリッピングを含み得るストリッピングステップ２５などの、１つまたは複数の追加の処理ステップ２５に供されてもよい。

【００１８】

１つまたは複数の実施形態では、四塩化炭素２６の少なくとも一部は、元の初期ステップ３３および／またはステップ３５にリサイクル流２９’を介してリサイクルされてもよい

。精製された四塩化炭素２６の少なくとも一部は、その他の場合には精製された生成物流３０’を介して生成物３０として回収されてもよい。図１を参照しながら既に示したように、蒸留などの追加の精製が回避され得る。さらに、その他の実施形態では、蒸留を含むさらなる精製が望まれる可能性がある。

光塩素化を行うためのシステム

【００１９】

本発明の方法を行うためのシステムは、塩素化方法を行うためのシステム５１を示す図３を参照しながら、記述することができる。システム５１は、入口５７、ベント６１、ランプ６３、撹拌要素６５、および生成物出口６７を含む、反応槽５３を含む。

【００２０】

例示的な実施形態によれば、クロロホルム供給流５４’と呼んでもよいクロロメタン供給流５４’を介する、クロロホルム５４などのクロロメタン５４は、反応予備混合物が形成されるよう、例えばリサイクル流７５’を介して四塩化炭素と合わされる。次いで塩素５２は、供給流５２’を介して（例えば、インラインスパージャーを介して）、クロロホルムおよび四塩化炭素などのクロロメタンを含有する反応予備混合物と合わされて、流れ７７’内に反応混合物を形成する。本明細書の他の箇所で述べるように、鉄およびその他の不純物は、フィルターなどの不純物除去装置または技法により塩素５２から除去されてもよい。図３に示されるように、クロロホルムおよび四塩化炭素は、塩素の導入前に、インライン混合器５５などの混合デバイス内で、混合することができまたはそうでない場合には撹拌することができる。図示されていないその他の実施形態では、流れ７７’に含有される塩素、クロロホルム、および四塩化炭素を含む混合物も同様に、反応器５３への導入前に、インライン混合器などにおいて撹拌することができる。これらの実施形態では、塩素およびクロロメタンは、暗所混合と呼んでもよい光のない状態で、混合されてもよい。次いで供給流７７’は、入口５７を介して反応器５３に導入される。

【００２１】

上記にて説明されるように、ランプ６３からの電磁放射線は塩素化反応を引き起こし、それによってクロロホルムが四塩化炭素に変換される。得られた四塩化炭素生成物は、粗製生成物流６６’とも呼び得る生成物流６６’として、出口６７を介して反応器５３から除去される。生成物流６６’は、クロロホルム、塩素、および塩化水素、ならびにその他の副生成物の１種または複数を、比較的低レベルで含んでいてもよい。塩化水素および塩素などの気状副生成物は、ベント６１を介して反応器５３から除去して、流れ７９’を形成することができる。この流れは、塩素および塩酸を廃棄するためにまたはさらに分離して単離するために中和されてもよく、次いでこれをその他の合成化学プロセスで使用してもよく、および／または元のこのプロセス５１にリサイクルしてもよい。

【００２２】

粗製生成物流６６’は、流れ７９’と合わせることができるガス流６９’を介して塩素および塩化水素などの軽量構成成分を除去することにより粗製生成物流６６’を濃縮することができる、脱気タンクを含み得るタンク６９を経由することができる。例えばポンプ７１を通して、濃縮四塩化炭素を含む粗製生成物流６６’を、再循環ループ７１’に通し、四塩化炭素供給流７５’を介して反応器５３に戻すことができる。あるいは、濃縮粗製生成物流をシステムの外に通して、貯蔵することができ、および四塩化炭素生成物流７３’を介したさらなる使用を行うことができる。

【００２３】

１つまたは複数の実施形態では、四塩化炭素生成物流７３’は、例えばポリッシングＵＶ反応器などから供給される、追加の電磁放射線（本明細書では、ランプ６３に対して記述される）に供することができ、それによって、生成物流中の任意の残留クロロホルムおよび／またはその他の残留有機物が光塩素化される。１つまたは複数の実施形態では、追加の塩素を、この下流のポリッシング反応器で処理された生成物流に添加することができる。ある特定の実施形態では、ポリッシング反応器は、管状反応器であってもよい。その他の実施形態では、ポリッシング反応器は、ＣＳＴＲまたは十分混合された反応器であって

もよい。１つまたは複数の実施形態では、残留クロロホルムは代わりに、収集されかつ元のプロセス５１にリサイクルされてもよい。

【００２４】

本発明の特定の実施形態によれば、再循環ループ７１’は、粗製生成物流６６’をその他のプロセスに直接経由させることができる限り（即ち、流れ６６’を７３’に直接経由させることができる）、任意選択であることが理解されるべきである。しかしこれらの実施形態では、四塩化炭素の代わりの供給源を、反応媒体に使用しなければならない。

【００２５】

したがって、本発明のプロセス（およびシステム）は、反応物が反応器に連続供給されかつ生成物が反応器から連続的に除去される連続プロセスとして、操作できることを、理解すべきである。さらに、四塩化炭素に関するプロセス要件は、システムから誘導される生成物流から満たすことができる（例えば、四塩化炭素生成物流６６’は、入力流７５’を介して元の反応器５３にリサイクルすることができる）。１つまたは複数の実施形態では、四塩化炭素の外部供給源（例えば、四塩化炭素１２）が必要とされるシステムの初期起動後、本発明のプロセスは、システムからリサイクルされる（例えば、ループ７１’を経てリサイクルされる）四塩化炭素から、システムの操作に関する四塩化炭素要件の９０％超、その他の実施形態では９５％超、およびその他の実施形態では９９％超を、受けることができる。

【００２６】

本発明から逸脱することなく、システム５１に様々な修正を行うことができることも、理解すべきである。例えば、塩素５２およびクロロホルム５４は、反応槽５３への導入前に、塩素５２およびクロロホルム５４を予備混合する必要なく、それぞれの供給流を介して反応器５３に直接注入できる。特定の実施形態では、クロロホルム供給流５４’は、反応器内の液体レベルよりも下で導入することができる（例えば、浸漬管を介して）。これらのまたはその他の実施形態では、塩素供給流５２’は同様に、例えばスパージャーを介して、液体レベルよりも下で導入することができる。１つまたは複数の実施形態では、個別の全く異なる供給流を、最初に四塩化炭素と合わせ、次いで反応器５３内に直接導入することができる。また、反応器５３は、図３に概略的に示されるように、反応器の底部から上部に材料の流れをもたらすよう構成することができ、または材料の流れは、入力物が反応器の上部で受け取られかつ生成物が反応器の底部から除去されるように、逆にすることができる。

【００２７】

１つまたは複数の実施形態では、入口５７は、スパージャーまたは浸漬管などの分散デバイスを含んでいてもよく、槽５３は、多数の入口（図示せず）を含んでいてもよい。

【００２８】

１つまたは複数の実施形態では、槽５３は、図３に示されるように単一ランプを含んでいてもよく、または多数のランプを含んでいてもよい。１つまたは複数の実施形態では、ランプ６３は、紫外線ランプ、レーザー、および発光ダイオード（ＬＥＤ）を含んでいてもよい。１つまたは複数の実施形態では、ランプは、Ｈａｎｏｖｉａランプなどの水銀蒸気アークランプを含む。１つまたは複数の実施形態では、ランプ（複数可）（例えば、ランプ６３）は、反応器内、または槽５３内に含有される反応媒体中に、少なくとも部分的に浸漬されてもよく、または反応媒体中に完全に浸漬されてもよい。その他の実施形態では、図示しないが、ランプは、反応器の内部の外にあってもよく、しかしそれにも関わらず反応器媒体中に所望の電磁放射線が放出されるように、据えられてもよい。

【００２９】

一部の実施形態では、ランプ６３またはランプ６３を収容するアセンブリは、反応物流の１つに導入された鉄不純物から誘導される鉄化合物によって引き起こされると考えられる、鱗屑形成を低減させるため、物理的なワイパーシステムおよび／または化学的拭取りシステムを備えてもよい。これらの不純物は、ランプ６３上に、特にプロセスに曝されるその外面に、鱗屑形成をもたらし得る。１つまたは複数の実施形態では、再循環ループは

、反応器の出口にある可能性のある鱗屑または鉄化合物などの不純物を収集するための、フィルターおよび／または別の不純物除去技法を含んでいてもよい。

【００３０】

また、反応槽５３は、加熱／冷却ジャケットなどの温度規制システムを備えていてもよい。１つまたは複数の実施形態では、撹拌要素６５は、図３に示されるような単一の機械式撹拌器を含んでいてもよく、または多数の撹拌デバイスを用いてもよい。上部および底部に取り付けられた混合器を含む様々な混合構成を、使用することができる。１つまたは複数の実施形態では、１つまたは複数の機械式撹拌器は、混合動力によって特徴付けることができる。１つまたは複数の実施形態では、１つまたは複数の機械式撹拌器の混合動力は、立方メートル当たり０．０２キロワットから立方メートル当たり２．０キロワットであってもよく、その他の実施形態では、立方メートル当たり０．０４キロワットから立方メートル当たり１．０キロワットであってもよく、その他の実施形態では、立方メートル当たり０．１キロワットから立方メートル当たり０．４キロワットであってもよい。

【００３１】

１つまたは複数の実施形態では、反応混合物（例えば、混合物２２または反応器５３の内容物）は、機械式撹拌器の使用がなくてもよい。これらまたはその他の実施形態では、いくらかの最少量の撹拌であるが所望の反応を実現するのに適切な量の撹拌が、１つもしくは複数の供給流および／または１つもしくは複数の再循環流の導入および／またはＨＣｌなどの気状生成物の形をとる生成物形成に単に基づいて、引き起こされてもよい。

【００３２】

１つまたは複数の実施形態では、反応器５８は、本明細書に記述される所望の光塩素化反応を引き起こす認識できるほどのレベルの電磁放射線に供されない、反応器内の領域である暗所を含むように構成される。暗所は、有利には、塩素がラジカル化される前および／または適切な電磁放射線の存在下で塩素ラジカルがクロロホルムと反応する前に、入力された流れ７７’が希釈されかつ反応器５３内に含有されるさらに大きい体積の四塩化炭素と十分混合される時間および空間を提供し得る。当業者に理解されるように、暗所は、いくつかのメカニズムを用いることによって創出することができる。例えば、物理的障害物を反応器内に配置し、それによってランプ６３から放出される電磁放射線から領域を遮蔽することができる。あるいは、または物理的障害物と組み合わせて、ランプ６３と暗所の所望の場所との間に適切な距離を提供することによって暗所を形成することができる。１つまたは複数の実施形態では、入口５７は、望ましくは暗所の内部または暗所に隣接して位置付けられてもよい。

【００３３】

始動時に、反応器５３には最初に四塩化炭素が充填されて、反応が内部で生じる初期媒体を形成することを、理解すべきである。１つまたは複数の実施形態では、反応の任意の時点で塩素よりも過剰なクロロホルムを有することが回避されるように、反応器には反応の開始時にクロロホルムがなくまたは実質的にない。反応が進行中になると、反応器５３内の塩素とクロロホルムなどのクロロメタン、したがって同様に四塩化炭素との、本明細書で以下に記述するような適切なバランスを、反応器５３内への塩素、クロロホルム、および任意選択で四塩化炭素の入力量を規制することによって維持することができる。

【００３４】

このシステムについて、本発明の特定の実施形態を参照しながら記述してきたが、当業者なら、本明細書に記述されるその他のプロセスに順応するよう、過度の計算または実験なしにシステムに適応することができる。

塩素供給流の処理

【００３５】

１つまたは複数の実施形態では、塩素ガス供給流は、塩素ガス供給流を導入する前に（例えば、組合せステップ３５）、精製技法に供されてもよい。これらの技法の１つまたは複数は、塩素精製ユニットで行ってもよい。１つまたは複数の実施形態では、塩素ガス供給流を導入する前に、塩素ガス供給流に窒素またはその他の不活性媒体、例えばアルゴン

を散布することを、含んでいてもよい。これらまたはその他の実施形態では、流れの中の酸素およびその他の成分の溶解度を低減させるため、塩素ガス供給流または従来の液化塩素流を、冷却しおよび／またはベントしてもよい。それによってこれらの溶解度低減成分は、塩素ガス供給流または従来の液化塩素流からベントされてもよい。１つまたは複数の実施形態では、塩素ガス供給流は蒸留されてもよい。この蒸留は、より軽い成分（例えば、酸素）および／またはより重い成分（例えば、鉄、臭素、および塩化ブロミル）を除去することを含む。

【００３６】

１つまたは複数の実施形態では、塩素ガス供給流に関する精製技法は、塩素ガス供給流を導入する前に、塩素ガス供給流から濾過などによって、鉄を除去することを含む。鉄を除去することなどの、塩素ガス供給流に関するその他の例示的な精製技法は、封鎖、陽イオン交換、および酸化を含む。

酸素除去ステップ

【００３７】

プロセスの構成要素（例えば、反応器および付随する配管）は、操作プロセスから酸素を低減させまたは排除するために、窒素掃引を含んでいてもよい始動操作の一部として酸素でパージされてもよい。酸素パージの１つまたは複数の特定の態様は、一般に当業者に公知であってもよい。

四塩化炭素供給流の特徴

【００３８】

１つまたは複数の実施形態では、四塩化炭素供給流（例えば、１２’、７５’）は実質的に四塩化炭素であり、四塩化炭素以外の認識できる量の構成成分を含まない供給流を指す。１つまたは複数の実施形態では、四塩化炭素供給流（例えば、１２’、７５’）は、本質的に四塩化炭素からなり、通常なら本発明の実施形態の基本的なおよび新規の特徴に実質的に影響を及ぼすと考えられるその他の構成成分を、含まない組成物を指す。１つまたは複数の実施形態では、四塩化炭素供給流（例えば、１２’、７５’）は、四塩化炭素からなる。１つまたは複数の実施形態では、四塩化炭素は、工業品グレードの四塩化炭素である。１つまたは複数の実施形態では、四塩化炭素供給流１２’、７５’は、約９９．９から約１００重量％の四塩化炭素を含む。１つまたは複数の実施形態では、四塩化炭素供給流（例えば、１２’、７５’）は、７０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では６０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５５００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では２５００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では１０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では７５０ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５００ｐｐｍ未満、およびその他の実施形態では１００ｐｐｍ未満の、四塩化炭素以外の塩素化有機構成成分を含む。

塩素供給流の特徴

【００３９】

１つまたは複数の実施形態では、塩素供給流（例えば、１４’、５２’）は、実質的に塩素ガスであり、塩素ガス以外の認識できる量の構成成分を含まない供給流を指す。１つまたは複数の実施形態では、塩素ガス供給流（例えば、１４’、５２’）は、塩素ガスから本質的になり、通常なら本発明の実施形態の基本的なおよび新規の特徴に実質的に影響を及ぼすその他の構成成分を、含まない組成物を指す。１つまたは複数の実施形態では、塩素ガス供給流（例えば、１４’、５２’）は塩素ガスからなる。１つまたは複数の実施形態では、塩素供給流（例えば、１４’、５２’）は、約９９．５から約１００体積％の塩素を含む。１つまたは複数の実施形態では、塩素供給流（例えば、１４’、５４’）は、５０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では１０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では７５０ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では２５０ｐｐｍ未満、その他の実施形態では１００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５０ｐｐｍ未満、およびその他の実施形態では２５ｐｐｍ未満の、塩素以外の構成成分を含む。

【００４０】

１つまたは複数の実施形態では、塩素ガス供給流（例えば、１４’、５２’）は実質的に酸素を含まず、認識できる量の酸素を含まない供給流を指す。１つまたは複数の実施形態では、塩素供給流（例えば、１４’、５２’）は、２５００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では１０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では７５０ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では２５０ｐｐｍ未満、その他の実施形態では１００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５０ｐｐｍ未満、その他の実施形態では３０ｐｐｍ未満、その他の実施形態では２０ｐｐｍ未満、およびその他の実施形態では１５ｐｐｍ未満の酸素を含む。一般に、塩素ガス供給流中のより低い量の酸素は、より高い塩素化反応速度を可能にする。

【００４１】

１つまたは複数の実施形態では、塩素ガス供給流（例えば、１４’、５２’）は、実質的に鉄を含まず、認識できる量の鉄を含まない供給流を指す。１つまたは複数の実施形態では、塩素供給流（例えば、１４’、５２’）は、３ｐｐｍ未満、その他の実施形態では２ｐｐｍ未満、その他の実施形態では１．５ｐｐｍ未満、その他の実施形態では１ｐｐｍ未満、およびその他の実施形態では、０．５ｐｐｍ未満の鉄を含む。

クロロメタン流の特徴

【００４２】

１つまたは複数の実施形態では、クロロメタン流２０’、５４’は実質的に、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素の１種または複数を含み、これは塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素以外の構成成分の認識できる量を含まない供給流を指す。１つまたは複数の実施形態では、この流れは、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素の１種または複数から本質的になり、通常なら本発明の実施形態の基本的な新規の特徴に実質的に影響を及ぼすと考えられるその他の構成成分を、含まない組成物を指す。１つまたは複数の実施形態では、この流れは、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素の１種または複数からなる。１つまたは複数の実施形態では、この流れは、約９５．０から約１００重量％の塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素を含む。１つまたは複数の実施形態では、この流れは、約９９．０から約１００重量％の塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素を含む。１つまたは複数の実施形態では、この流れは、約９９．５から約１００重量％の塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素を含む。１つまたは複数の実施形態では、クロロメタン流２０’、５４’は、７，０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では６，０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５，５００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５，０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では２，５００ｐｐｍ未満、およびその他の実施形態では、１，０００ｐｐｍ未満の、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素以外の塩素化有機成分（例えば、二塩化エチレン、パークロロエチレン）を含む。

【００４３】

１つまたは複数の実施形態では、クロロメタン流２０’、５４’は実質的には、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素の１種または複数を含み、これは塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素以外の構成成分の認識できる量を含まない、供給流を指す。１つまたは複数の実施形態では、この流れは、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素の１種または複数から本質的になり、通常なら本発明の実施形態の基本的で新規な特徴に実質的に影響を及ぼすその他の構成成分を、含まない組成物を指す。１つまたは複数の実施形態では、この流れは、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素の１種または複数からなる。１つまたは複数の実施形態では、この流れは、約９５．０から約１００重量％の塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素を含む。１つまたは複数の実施形態では、この流れは、約９９．０から約１００重量％の塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素を含む。１つまたは複数の実施形態では、この流れは、約９９．５から約１００重量％の塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素を含む。１つまたは複数の実施形態では、クロロメタン流２０’および５４’は、７，０００ｐｐｍ未満

、その他の実施形態では６，０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５，５００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５，０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では２，５００ｐｐｍ未満、およびその他の実施形態では１，０００ｐｐｍ未満の、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素以外の塩素化有機成分（例えば、二塩化エチレン、パークロロエチレン）を含む。

【００４４】

１つまたは複数の実施形態では、クロロメタン流２０’、５４’は、約４０重量％から約８０重量％の塩化メチレン、約１０重量％から約４５重量％のクロロホルム、および約５重量％から約２０重量％の四塩化炭素を含む。１つまたは複数の実施形態では、クロロメタン流２０’および５４’は、約５０重量％から約７０重量％の塩化メチレン、約２０重量％から約４０重量％のクロロホルム、および約５重量％から約１５重量％の四塩化炭素を含む。１つまたは複数の実施形態では、クロロメタン流２０’、５４’は、約５５重量％から約６５重量％の塩化メチレン、約２５重量％から約３５重量％のクロロホルム、および約７重量％から約１３重量％の四塩化炭素を含む。１つまたは複数の実施形態では、クロロメタン流２０’、５４’は、約６０重量％の塩化メチレン、約３０重量％のクロロホルム、および約１０重量％の四塩化炭素を含む。

【００４５】

１つまたは複数の実施形態では、クロロホルム供給流２０’、５４’と呼んでもよいクロロメタン流２０’、５４’は、実質的にクロロホルムであり、クロロホルム以外の構成成分の認識できる量を含まない供給流を指す。１つまたは複数の実施形態では、クロロホルム供給流２０’５４’は、本質的にクロロホルムからなり、通常なら本発明の実施形態の基本的で新規な特徴に実質的に影響を及ぼすと考えられるその他の構成成分を含まない組成物を指す。１つまたは複数の実施形態では、クロロホルム供給流２０’６２は、クロロホルムからなる。１つまたは複数の実施形態では、クロロホルムは、工業品グレードのクロロホルムである。他の実施形態では、フルオロカーボングレードのクロロホルムが用いられる。さらに他の実施形態では、クロロホルムは、クロロメタンの生成などのその他の合成プロセスからの供給流を含んでいてもよい。１つまたは複数の実施形態では、クロロホルム供給流２０’、５４’は、約９９．８から約１００重量％のクロロホルムを含む。１つまたは複数の実施形態では、クロロホルム供給流２０’、６２は、５０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では２５００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では２０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では１０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では７５０ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５００ｐｐｍ未満の、クロロホルム以外の構成成分を含む。

【００４６】

１つまたは複数の実施形態では、クロロメタン流２０’、５４’は、メタンを含まなくてもよく、または実質的に含まなくてもよい。１つまたは複数の実施形態では、クロロメタン流２０’、５４’は、１，０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５００ｐｐｍ未満、およびその他の実施形態では１００ｐｐｍ未満のメタンを含んでいてもよい。クロロメタン供給流２０’、５４’がメタンを含まない、または実質的に含まない実施形態は、より低い圧力の利用を可能にしてもよく、したがって、より少ない資本およびエネルギーコストで済む可能性がある。１つまたは複数の実施形態では、プロセスへの全ての供給流は、メタンを含まなくてもよく、または実質的に含まなくてもよい。

【００４７】

１つまたは複数の実施形態では、クロロメタン流２０’、５４’は、塩化メチルを含まなくてもよく、または実質的に含まなくてもよい。１つまたは複数の実施形態では、クロロメタン流２０’、５４’は、１，０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では１００ｐｐｍ未満の塩化メチルを含んでいてもよい。１つまたは複数の実施形態では、プロセスへの全ての供給流は、塩化メチルを含まなくてもよく、または実質的に含まなくてもよい。

【００４８】

クロロメタン流２０’、５４’中に存在する任意の四塩化炭素は、個別の四塩化炭素供給

流が供給され得る限り、初期四塩化炭素と呼んでもよい。
反応混合物の特徴
【００４９】
１つまたは複数の実施形態では、四塩化炭素、塩素、塩化水素、およびクロロホルム（一般に、クロロメタン）を含む反応混合物（例えば、反応混合物２２または反応器５３の内容物）、ならびに重い塩素化有機物などの残留副生成物は、液相中に四塩化炭素を維持することになる温度および圧力で維持される。当業者なら、本発明のプロセスは液相中で望ましく実行されるので、より高い動作圧力によってより高い動作温度が可能になることが、理解されよう。
【００５０】
１つまたは複数の実施形態では、反応混合物（例えば、混合物２２または反応器５３の内容物）は、反応または塩素化ステップ（例えば、反応ステップ２１）の間および任意選択で前に、塩素を部分的に塩素化されたクロロメタンと反応させるのに適した条件に供される。
【００５１】
１つまたは複数の実施形態では、反応混合物（例えば、混合物２２または反応器５３の内容物）は、反応または塩素化ステップ（例えば、反応ステップ２１）の間および任意選択で前に、１０℃よりも高い、その他の実施形態では１５℃よりも高い、およびその他の実施形態では２０℃よりも高い温度で維持される。これらのまたはその他の実施形態では、反応混合物は、反応ステップの前または間の両方で、７０℃未満の、その他の実施形態では６０℃未満の、およびその他の実施形態では５０℃未満の温度で維持される。１つまたは複数の実施形態では、反応混合物は、反応ステップの前または間の両方で、約１０から約７０℃の、その他の実施形態では約１５から約６０℃の、またはその他の実施形態では約２０から約５０℃の温度で維持される。１つまたは複数の実施形態では、反応混合物（例えば、混合物２２または反応器５３の内容物）は、比較的高いレベルの塩素、ならびにクロロホルムを、四塩化炭素媒体中に維持するのに十分な温度および圧力で維持される。
【００５２】
１つまたは複数の実施形態では、反応混合物（例えば、混合物２２または反応器５３の内容物）が、反応または塩素化ステップ（例えば、ステップ２１）の前または間に、０．８気圧よりも大きい、その他の実施形態では０．９気圧よりも大きい、その他の実施形態では０．９５気圧よりも大きい圧力下で維持される。これらのまたはその他の実施形態では、反応混合物は、反応ステップの前または間の両方で、１５気圧未満、その他の実施形態では１０気圧未満、およびその他の実施形態では５気圧未満の圧力下で維持される。１つまたは複数の実施形態では、反応混合物は、反応ステップの前または間の両方で、約０．８から約１５気圧、その他の実施形態では約０．９から約１０気圧、またはその他の実施形態では約０．９５から約５気圧の圧力下で維持される。
【００５３】
１つまたは複数の実施形態では、反応混合物（例えば、混合物２２または反応器５３の内容物）は、反応または塩素化ステップ（例えば、反応ステップ２１）の間および任意選択で前に、所与の圧力で反応器内の反応混合物の沸点よりも低い温度で維持される。このことは、反応器の上部にあるかなりの量のより軽い成分の沸騰を回避することを含み得る。
【００５４】
１つまたは複数の実施形態では、反応混合物（例えば、混合物２２または反応器５３の内容物）は、反応または塩素化ステップ（例えば、ステップ２１）の前または間の両方で、撹拌下で維持される。１つまたは複数の実施形態では、撹拌は、反応が内部で生ずる反応器内の（例えば、反応器５３）、乱流を実現するのに十分である。１つまたは複数の実施形態では、撹拌は、４０００よりも大きい、その他の実施形態では１０，０００よりも大きい、その他の実施形態では２０，０００よりも大きいレイノルズ数によって定量することができる乱流を、実現するのに十分である。１つまたは複数の実施形態では、撹拌は、１００，０００よりも大きい、その他の実施形態では２００，０００よりも大きい、そ

の他の実施形態では４００，０００よりも大きい、およびその他の実施形態では８００，０００よりも大きいレイノルズ数によって定量することができる乱流を、実現するのに十分である。これらのまたはその他の実施形態では、反応混合物は、反応ステップ（例えば、ステップ２１）の前または間の両方で維持され、撹拌されて、約４０００から約３０，０００の、その他の実施形態では約８，０００から約２８，０００の、またはその他の実施形態では約１０，０００から約２６，０００のレイノルズ数によって定量できる乱流をもたらす。１つまたは複数の実施形態では、本発明の光塩素化プロセスは、理想的な連続撹拌タンク反応器（ＣＳＴＲ）に近付くよう十分な撹拌による、十分混合された反応器である反応器（例えば、反応器５３）内で実行される。本明細書の他の箇所で述べるように、１つまたは複数の実施形態では、反応混合物（例えば、混合物２２または反応器５３の内容物）は、反応または塩素化ステップ（例えば、ステップ２１）中に撹拌器を用いた撹拌がない。これらまたはその他の実施形態では、いくらかの最少量であるが所望の反応を実現するのに適した量の撹拌を、１種もしくは複数の供給流および／または１種もしくは複数の再循環流の導入、および／またはＨＣｌなどの気状生成物の形をした生成物の形成に単に基づいて、行ってもよい。

【００５５】

上記にて示唆されるように、その供給速度がそれにより反応器内のクロロメタンの濃度を規制する反応混合物（例えば、混合物２２または反応器５３の内容物）へのクロロメタン（例えば、クロロホルム）の導入は、ＵＶ光の存在下での、部分的に塩素化されたクロロメタンと四塩化炭素との実質的に瞬時の反応をもたらす量および手法で行われる。反応ステップ（例えば、ステップ２１）の直前または間に反応器内の四塩化炭素に混和する、部分的に塩素化されたクロロメタンの希釈および分散は、本発明の有利な結果を得るための臨界パラメーターとなり得ることを、予期せず発見した。

【００５６】

１つまたは複数の実施形態では、反応器（例えば、反応器５３）へのクロロメタンの供給速度は、反応器内の四塩化炭素と比較することによって定量することができる。１つまたは複数の実施形態では、クロロメタンの供給速度は、反応器内の四塩化炭素１０００ポンド当たり毎時１０ポンド超、その他の実施形態では１５ポンド超、その他の実施形態では２５ポンド超、その他の実施形態では３５ポンド超、その他の実施形態では４５ポンド超、その他の実施形態では５５ポンド超、その他の実施形態では６５ポンド超、その他の実施形態では７５ポンド超、その他の実施形態では８５ポンド超、その他の実施形態では９５ポンド超、その他の実施形態では１１０ポンド超、およびその他の実施形態では１２０ポンド超である。これらのまたはその他の実施形態では、クロロメタンの供給速度は、反応器内の四塩化炭素１０００ポンド当たり毎時１０００ポンド未満、その他の実施形態では８００ポンド未満、その他の実施形態では６５０ポンド未満、その他の実施形態では５００ポンド未満、その他の実施形態では２５０ポンド未満、その他の実施形態では２００ポンド未満、その他の実施形態では１５０ポンド未満、その他の実施形態では１２５ポンド未満、その他の実施形態では１００ポンド未満、その他の実施形態では８０ポンド未満、その他の実施形態では６０ポンド未満、その他の実施形態では４０ポンド未満、その他の実施形態では３０ポンド未満、およびその他の実施形態では２５ポンド未満である。１つまたは複数の実施形態では、クロロメタンの供給速度は、反応器内の四塩化炭素１０００ポンド当たり毎時約１０から約１０００ポンド、その他の実施形態では約２５から約６５０ポンド、およびその他の実施形態では約５５から約２００ポンドである。

【００５７】

１つまたは複数の実施形態では、クロロメタン供給流の希釈は、反応混合物（例えば、混合物２２または反応器５３の内容物）中の部分的に塩素化されたクロロメタンの量に基づいて定量することもできる。例えば、反応混合物中の部分的に塩素化されたクロロメタンの濃度は、四塩化炭素、塩素、塩化水素、および部分的に塩素化されたクロロメタンを含む反応混合物の重量に対する、部分的に塩素化されたクロロメタンの重量に基づいて、定量することができる。当業者なら、これらの量（即ち、反応混合物中の、部分的に塩素

化されたクロロメタン）は、反応器流出物（すなわち、出口）中の、部分的に塩素化されたクロロメタンの量を測定することによって決定できることが理解され、この量は、十分撹拌された反応器内部では、反応ゾーンでの部分的に塩素化されたクロロメタンの量と同等であり、この反応ゾーンは、クロロメタンの塩素化が生じる反応媒体中（即ち、反応器内）の場所（即ち、反応混合物が適切な波長の電磁放射線に供される）を指すことが理解されよう。１つまたは複数の実施形態では、反応混合物中の部分的に塩素化されたクロロメタンの濃度は、反応混合物の全重量に対して、部分的に塩素化されたクロロメタンが５重量％（５０，０００ｐｐｍ）未満、その他の実施形態では４重量％未満、その他の実施形態では３重量％未満、その他の実施形態では２重量％未満、およびその他の実施形態では１重量％未満である。１つまたは複数の実施形態では、反応混合物中の部分的に塩素化されたクロロメタンの濃度は、反応混合物の全重量に対してクロロメタンが５，０００ｐｐｍ（重量で）未満、その他の実施形態では４，０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では３，０００ｐｐｍ未満、およびその他の実施形態では２，０００ｐｐｍ未満である。１つまたは複数の実施形態では、反応混合物中の部分的に塩素化されたクロロメタンの濃度は、反応混合物の全重量に対して部分的に塩素化されたクロロメタンが１，０００ｐｐｍ（重量で）未満、その他の実施形態では７５０ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５００ｐｐｍ未満、およびその他の実施形態では２００ｐｐｍ未満である。１つまたは複数の実施形態では、反応混合物中の部分的に塩素化されたクロロメタンの濃度は、反応混合物の全重量に対して、部分的に塩素化されたクロロメタンが約１から約５，０００ｐｐｍ、その他の実施形態では約５０から約３，０００ｐｐｍ、およびその他の実施形態では約１００から約２，０００ｐｐｍである。１つまたは複数の実施形態では、反応混合物中の部分的に塩素化されたクロロメタンの濃度は、反応混合物の全重量に対して、部分的に塩素化されたクロロメタンが約１から約５０，０００ｐｐｍ、その他の実施形態では約５０から約３０，０００ｐｐｍ、およびその他の実施形態では約１００から約２０，０００ｐｐｍである。１つまたは複数の実施形態では、反応混合物中の部分的に塩素化されたクロロメタンの濃度は、反応混合物の全重量に対してクロロメタンが約１から約１，０００ｐｐｍ、その他の実施形態では約５０から約７５０ｐｐｍ、およびその他の実施形態では約１００から約５００ｐｐｍである。

【００５８】

上記にて示唆されるように、反応ステップ（例えば、反応ステップ２１）中に存在する、または別の言い方をすれば反応混合物中の、塩素の量は、本発明を実施するのに重要なパラメーターと考えられる。１つまたは複数の実施形態では、反応混合物への（例えば、槽５３への）塩素の導入は、部分的に塩素化されたクロロメタンに対して少なくとも化学量論量のまたは化学量論的に過剰な塩素との反応をもたらす量でまたは手法で行われる。１つまたは複数の実施形態では、反応媒体（即ち、四塩化炭素）中の塩素の濃度は、反応が行われる温度および圧力での四塩化炭素の塩素に関する飽和レベルにある。１つまたは複数の実施形態では、反応器（例えば、反応器５３）での塩素の量は、反応器のヘッドスペース内に認識可能なレベルの塩素を維持するのに十分である。部分的に塩素化されたクロロメタンに対して過剰な塩素が反応器に供給される限り、反応器内の塩素の濃度は、反応器内の温度および圧力に対して飽和レベルに達するまで時間と共に累積され続けるが、再循環ループを経た四塩化炭素の再循環は、反応器内の塩素の量を調節する働きをし得る。

【００５９】

例えば、クロロメタン流が実質的にクロロホルムである場合、反応混合物に導入される塩素の量は、塩素と、反応器に供給されるクロロホルムとのモル比に基づいて定量することができる。１つまたは複数の実施形態では、塩素と、例えば反応器５３に供給されるクロロホルムとのモル比は、１．００：１．００よりも大きく、その他の実施形態では１．０２：１．００よりも大きく、およびその他の実施形態では１．０４：１．００よりも大きい。１つまたは複数の実施形態では、塩素とクロロホルムとのモル比は、約１．００：１．００から約１．１０：１．００、その他の実施形態では約１．０１：１．００から約１．０８：１．００、その他の実施形態では約１．０２：１．００から約１．０６：１．

００、その他の実施形態では約１．００：１．００から約１．５０：１．００、その他の実施形態では約１．０２：１．００から約１．４０：１．００、およびその他の実施形態では約１．０６：１．００から約１．３０：１．００である。

【００６０】

当業者なら、上記比はクロロホルムに基づき、必要とされる化学量論量はそれに基づく（即ち、１個の塩素原子またはラジカルは、１個のクロロホルム分子と反応する）ことを理解すべきである。その他の部分的に塩素化されたメタンが反応混合物中にある限り、それらの部分的に塩素化されたメタンから四塩化炭素への変換に必要な塩素の量は、同様の過剰な塩素を維持するように調節されるべきである。

【００６１】

１つまたは複数の実施形態では、反応混合物に導入される塩素の量は、反応器に供給される全ての部分的に塩素化されたメタンに対する塩素のモル過剰％に基づいて定量することができる。別の言い方をすれば、過剰な塩素は、部分的に塩素化されたメタンから四塩化炭素を実現するために、任意の所与の部分的に塩素化されたメタンの化学量論要件に対して計算される。１つまたは複数の実施形態では、反応器に供給される全ての部分的に塩素化されたメタンに関し、塩素の量は、少なくとも２％、その他の実施形態では少なくとも５％、その他の実施形態では少なくとも１０％、その他の実施形態では少なくとも１５％、およびその他の実施形態では少なくとも２０％、モル過剰であってもよい。これらのまたはその他の実施形態では、反応器に供給される全ての部分的に塩素化されたメタンに関し、塩素の量は、５０％未満、その他の実施形態では４０％未満、その他の実施形態では３０％未満、およびその他の実施形態では２５％未満、モル過剰であってもよい。これらの端点、および本明細書で提供される任意のその他の端点は、任意の適切な範囲を形成するのに利用されてもよい。

【００６２】

必要とされるまたは供給される塩素の量が、圧力依存的となり得ることは、当業者に理解されるべきである。即ち、比較的低い圧力では、塩素のより低い溶解度に起因して、比較的高い量の塩素が必要とされまたは供給され得る。同様に、比較的高い圧力では、塩素のより高い溶解度に起因して、比較的低い量の塩素が必要とされまたは供給され得る。

【００６３】

当業者なら、必要とされまたは供給される塩素の量は、本明細書に開示される量よりもさらに高くてもよいが、これは一般に、過剰な塩素をリサイクルするための形態大型設備など、追加の運転および／または製造コストが必要になることを理解すべきである。一部の実施形態では、このさらになお過剰な塩素および付随する追加の運転および／または製造コストが望ましいと考えられる。

【００６４】

これらまたはその他の実施形態では、本発明のプロセスで用いられる塩素の量は、反応混合物中の塩素の濃度に基づいて定量することができる。当業者なら、これらの量（即ち、反応混合物中の塩素）は、十分撹拌された反応器において、クロロホルムの塩素化が生じる反応媒体中（即ち、反応器内）のその場所を指す反応ゾーンで、塩素の量に等しい反応流出液（即ち、出口）中の塩素の量を測定することによって、決定することができることが理解されよう。１つまたは複数の実施形態では、流出液中の塩素の濃度は、反応混合物の全重量に対して０．０１重量％超、その他の実施形態では０．１重量％超、その他の実施形態では０．３重量％超、その他の実施形態では０．６重量％超、その他の実施形態では１．２重量％超、その他の実施形態では１．５重量％超、その他の実施形態では１．８重量％超、およびその他の実施形態では２．０重量％超である。これらのまたはその他の実施形態では、反応器流出液中の塩素の濃度は、所与の温度および圧力で飽和レベルにあり、反応混合物の全重量に対して、その他の実施形態では５重量％未満、その他の実施形態では４．６重量％未満、およびその他の実施形態では４．２重量％未満である。１つまたは複数の実施形態では、反応器流出液中の塩素の濃度は、反応混合物の全重量に対して約０．０１重量％から飽和まで、その他の実施形態では約０．１から約５重量％、その

他の実施形態では約０．３から約５重量％、その他の実施形態では約１．８から約４．６重量％、およびその他の実施形態では約２．０重量％から約４．２重量％である。塩素とクロロホルムとの上記供給されたモル比、および反応混合物中の上記供給されたクロロホルムの濃度も、それぞれのモル重量および対応する変換を使用することによってその他の適切な濃度の塩素を形成するのに利用され得ることを理解すべきである。

【００６５】

１つまたは複数の実施形態では、反応混合物は、０．５ｐｐｍ未満、その他の実施形態では０．３ｐｐｍ未満、その他の実施形態では０．２ｐｐｍ未満、その他の実施形態では０．１５ｐｐｍ未満、およびその他の実施形態では０．１ｐｐｍ未満の鉄を含む。一般に、より低い量の鉄、特に反応混合物中０．３ｐｐｍよりも低い実施形態は、かなりの鱗屑がランプ上に形成されるのを十分に防止し得ると考えられる。

【００６６】

１つまたは複数の実施形態では、反応器（例えば、反応器５３）は、反応混合物に対して腐食性のある材料の使用を回避する。１つまたは複数の実施形態では、反応器は、鉄をベースにした材料の使用を回避する。１つまたは複数の実施形態では、反応器は、ステンレス鋼の材料の使用を回避する。１つまたは複数の実施形態では、反応器および／またはそのある特定の構成要素（例えば、撹拌要素６５）は、Ｍｏｎｅｌ（商標）４００およびＭｏｎｅｌ（商標）Ｋ５００などのニッケル－銅をベースにした合金から作製される。反応器および／または反応器の構成要素に適したその他の材料には、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエテン、ガラス、およびタンタルが含まれる。

電磁放射線の特徴

【００６７】

１つまたは複数の実施形態では、本発明を実施するのに用いられる電磁放射線（例えば、ランプ６３から発生する）は、約２００から約５００ｎｍ、その他の実施形態では約２００から約４００ｎｍ、その他の実施形態では約２８０から約３８０ｎｍ、その他の実施形態では約３００から約３５０ｎｍ、その他の実施形態では約３３０から約５３０ｎｍ、およびその他の実施形態では約３６０から約５００ｎｍの波長を含むことによって特徴付けられる。これらおよびその他の実施形態では、電磁放射線は、相対強度に基づく波長分布によって特徴付けられ、電磁放射線の約５０から約６０％は約２８０から約４３５ｎｍの波長を有し、これらまたはその他の実施形態では、電磁放射線の約４０から約５０％が約３００から約３８０ｎｍの波長を有し、これらまたはその他の実施形態では、電磁放射線の約２０から約３０％が約３３０から約３７０ｎｍの波長を有する。１つまたは複数の実施形態では、電磁放射線は、紫外線を含む。

【００６８】

１つまたは複数の実施形態では、本発明を実施するのに用いられる電磁放射線（例えば、ランプ６３から発生する）は、約４７０から約５３０ｎｍの波長、その他の実施形態では約４８０から約５１０ｎｍ、その他の実施形態では約４９０から約５００ｎｍ、およびその他の実施形態では４９５ｎｍまたはその近似値の波長を含むことによって特徴付けられる。１つまたは複数の実施形態では、電磁放射線は、相対強度に基づく波長分布によって特徴付けられ、電磁放射線の少なくとも５０％、その他の実施形態では少なくとも８０％が、４９５ｎｍまたはその近似値の波長を有する。

【００６９】

１つまたは複数の実施形態では、本発明を実施するのに用いられる電磁放射線（例えば、ランプ６３から発生）は、約３５０から約４２０ｎｍの波長、その他の実施形態では約３７０から約４００ｎｍ、その他の実施形態では約３８０から約３９０ｎｍ、およびその他の実施形態では３８５ｎｍまたはその近似値の波長を含むことによって特徴付けられる。１つまたは複数の実施形態では、電磁放射線は、相対強度に基づく波長分布によって特徴付けられ、電磁放射線の少なくとも５０％、およびその他の実施形態では少なくとも８０％が、３８５ｎｍまたはその近似値の波長を有する。

【００７０】

１つまたは複数の実施形態では、本発明を実施するのに用いられる電磁放射線（例えば、ランプ６３から発生）は、約３３０から約４００ｎｍ、その他の実施形態では約３５０から約３８０ｎｍ、その他の実施形態では約３６０から約３７０ｎｍ、およびその他の実施形態では３６５ｎｍまたはその近似値の波長を含むことによって特徴付けられる。１つまたは複数の実施形態では、電磁放射線は、相対強度に基づく波長分布によって特徴付けられ、電磁放射線の少なくとも５０％、およびその他の実施形態では少なくとも８０％が、３６５ｎｍまたはその近似値の波長を有する。

【００７１】

１つまたは複数の実施形態では、本発明を実施するのに用いられる電磁放射線（例えば、ランプ６３から発生する）は、オゾンの形成を回避する波長分布を含むとして特徴付けられる。当業者に理解されるように、これは、一部の実施形態では、２４０ｎｍまたはその近似値である、酸素を活性化するのに必要とされる理論的な波長によって、定義され得る。１つまたは複数の実施形態では、電磁放射線は、２３０ｎｍよりも短い波長、その他の実施形態では２４０ｎｍよりも短い波長、その他の実施形態では２５０ｎｍよりも短い波長、その他の実施形態では２６０ｎｍよりも短い波長を含まない。

【００７２】

１つまたは複数の実施形態では、オゾンの形成を回避する波長分布の電磁放射線を用いることは、空気などの有利な酸素添加物含有媒体の、ランプ用の冷却媒体としての使用を可能にする。その他の実施形態では、窒素および水などの酸素添加物を含まない媒体が、ランプ用の冷却媒体として使用される。

【００７３】

１つまたは複数の実施形態では、本発明の実施の際に用いられる電磁放射線（例えば、ランプ６３から発生する）は、約３０ｎｍ、その他の実施形態では約２０ｎｍ、その他の実施形態では約１５ｎｍ、およびその他の実施形態では約１０ｎｍの帯域にわたる波長によって特徴付けられる。

【００７４】

１つまたは複数の実施形態では、電磁放射線は、４０から約２０，０００Ｗ、その他の実施形態では約７５から約１８，０００Ｗ、その他の実施形態では約１００から約１０，０００Ｗで動作する、１つまたは複数の光生成ランプから供給される。１つまたは複数の実施形態では、電磁放射線は、１つまたは複数の水銀灯から供給される。１つまたは複数の実施形態では、電磁放射線は、１つまたは複数の発光ダイオードから供給される。

生成物流の特徴

【００７５】

上記にて論じたように、四塩化炭素粗製生成物流（例えば、流れ２８’および６６’）は、所望の四塩化炭素生成物、塩素、および塩化水素、ならびに重い塩素化有機物などの残留副生成物を含む。１つまたは複数の実施形態では、これらの生成物流（例えば、２８’、６６’）は実質的に、四塩化炭素、クロロホルム、塩化水素、および任意選択で塩素であり、四塩化炭素、クロロホルム、塩化水素、および任意選択で塩素以外の、認識できる量の構成成分を含まない生成物流を指す。１つまたは複数の実施形態では、生成物流（例えば、２８’、６６’）は、四塩化炭素、任意選択でクロロホルム、任意選択で塩化水素、および任意選択で塩素から本質的になり、通常なら本発明の実施形態の基本的なおよび新規の特徴に実質的に影響を及ぼすと考えられるその他の構成成分を含まない組成物を指す。１つまたは複数の実施形態では、生成物流（例えば、２８’、６６’）は、四塩化炭素、任意選択でクロロホルム、任意選択で塩化水素、および任意選択で塩素からなる。

【００７６】

１つまたは複数の実施形態では、生成物流（例えば、２８’、６６’）は、２５００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では１０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では２５０ｐｐｍ未満、およびその他の実施形態では１００ｐｐｍ未満（重量百万分率）の、四塩化炭素以外の塩素化炭化水素（例えば、ヘキサクロロエタン）を含む。

【００７７】
１つまたは複数の実施形態では、生成物流（例えば、２８’、６６’）は、２５００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では１０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では７５０ｐｐｍ未満、およびその他の実施形態では５００ｐｐｍ未満（重量百万分率）の、四塩化炭素、塩化水素、および塩素以外の構成成分を含む。
【００７８】
１つまたは複数の実施形態において、生成物流（例えば、２８’、６６’）は、有利には、高い反応収率を示す低レベルのクロロホルムによって特徴付けられる。１つまたは複数の実施形態では、クロロホルムに対する反応収率は、９０．００％よりも高く、その他の実施形態では９２．００％よりも高く、その他の実施形態では９５．００％よりも高く、その他の実施形態では９７．００％よりも高く、その他の実施形態では９８．００％よりも高く、その他の実施形態では９９．００％よりも高く、その他の実施形態では９９．５０％よりも高く、およびその他の実施形態では９９．９９％よりも高い。特定の実施形態では、クロロホルムに対する収率が１００％である。その結果、生成物流２８’、６６’は、６０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５５００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では４５００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では４０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では３０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では２０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では１０００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では２５０ｐｐｍ未満、その他の実施形態では１００ｐｐｍ未満、その他の実施形態では５０ｐｐｍ未満、およびその他の実施形態では１０ｐｐｍ未満（重量百万分率）のクロロホルムを含んでいてもよい。
反応メカニズム
【００７９】
本明細書で提示されるように、このプロセスの手法および順序は、塩素を含まないラジカルの形成ならびにこれらのラジカルとクロロホルムとの反応を、任意の副反応（例えば、クロロホルムの二量体化）の前に促し、それによって反応の選択性が増すと考えられる。いかなる特定の理論にも拘泥するものではないが、下記の反応が、本発明の１つまたは複数のステップ中に生じると考えられる：

$Cl_2 + hν \rightarrow 2Cl^*$ （１）開始

$CHCl_3 + Cl^* \rightarrow CCl_3^* + HCl$ （２）伝播

$CCl_3^* + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + Cl^*$ （３）伝播

$CCl_3^* + CCl_3^* \rightarrow C_2Cl_6$ （４）終了

$CCl_3^* + Cl^* \rightarrow CCl_4$ （５）終了

$Cl^* + Cl^* \rightarrow Cl_2$ （６）終了。

【００８０】
反応１～３は、クロロホルムおよび塩素ガスを四塩化炭素およびＨＣｌ副生成物に変換する所望の経路である。反応５は、所望の生成物をもたらすが、フリーラジカル連鎖反応の終了という代償をもたらす。反応４は、連鎖を終了させ、２個のトリクロロメチルラジカルの二量体化によるヘキサクロロエタンの形成を含み；この反応は、本発明により実質的に回避される。反応６は、連鎖反応を終了するが、ＵＶ光などの開始剤の存在下でフリーラジカルを再び発生させることができる塩素を生成する。
産業上の利用可能性
【００８１】
１つまたは複数の実施形態では、光塩素化ステップまたはプロセスからの粗製生成物流（例えば、流れ２８’または６６’、７３’）が、塩素化有機化合物の合成に使用され得る。上述のように、本発明の１つまたは複数の実施形態のプロセスは、ヘキサクロロエタンなどのより重い塩素化有機副生成物を除去するのに、蒸留ステップなどの分離ステップを必要とすることなく、これらの下流合成プロセスで直接使用することができる生成物流を有利に提供する。
【００８２】

本明細書の他の箇所で論じられるように、１つまたは複数の実施形態では、粗製生成物流として本発明の実施形態により生成された四塩化炭素は、オレフィンと直接合わせることができ、適切な触媒の存在下で反応させて、塩素化プロパンおよび／または塩素化プロペンを形成することができる。これに関し、米国特許第６，１８７，９７８号および第６，３１３，３６０号；ならびに米国公開第２０１９／０２８４１１８号；第２０１２／０３１００２０号；第２００９／０２１６０５５号；および第２００４／０２２５１６６号が、参照により本明細書に組み込まれる。この反応を、カラッシュ反応と呼んでもよい。１つまたは複数の実施形態では、粗製四塩化炭素生成物流は、塩化水素および／または塩素を除去するための精製プロセスに供されてもよい。１つまたは複数の実施形態では、粗製四塩化炭素生成物流は、オレフィンと合わせる前に、塩素化有機物からの分離または精製を必要としない。

【００８３】

粗製四塩化炭素生成物流をオレフィンと合わせることを含む、実施形態のさらなる記述として、これらの反応で使用される例示的なオレフィンは、エチレンおよび塩化ビニルを含む。当業者なら、その他のオレフィンを同様に使用できることが理解されよう。四塩化炭素とオレフィンとの間の反応は、様々な触媒種を使用することによって触媒することができ、その多くは、反応媒体中で不溶性のまたは部分的にのみ可溶性の化学種でありまたはそのような化学種から誘導される。一般的な触媒または触媒前駆体は、鉄である。当業者なら、本発明の実施形態は、同様に、その他の不溶性または部分的に可溶性の触媒または触媒前駆体まで拡張できることも理解されよう。さらに、当業者なら、これらの不溶性または部分的に可溶性の触媒を、触媒を補完すると考えられる共触媒、リガンド、またはキレート剤と呼んでもよい追加の成分と併せて使用してもよいことを、理解する。例えば、トリブチルホスフェートは、鉄触媒と併せて使用されてきた。当業者なら、本発明をその他の共触媒、リガンド、またはキレート剤の使用まで拡げることができることが理解されよう。

【００８４】

光塩素化ステップまたはプロセスからの粗製生成物流が塩素化有機化合物の合成で使用され得る実施形態に加え、１つまたは複数の実施形態では、光塩素化ステップまたはプロセスは、粗製生成物流をクロロメタンステップまたはプロセスから有利に受容してもよい。１つまたは複数の実施形態では、クロロメタン反応物流（即ち、２０’、５４’）は、生成物流が任意選択で分離（例えば、蒸留）を受けて、より重い化合物からクロロメタンを分離しかつクロロメタンを塩化水素などのより軽い無機物から分離した後に、クロロメタン生成プロセスからの組成生成物流を含む。有利には、クロロメタン生成プロセスからのこの粗製生成物流は、様々なクロロメタン構成成分（即ち、塩化メチレンから分離する必要のないクロロホルム）の分離を必要とすることなく、光塩素化ステップまたはプロセスに直接供給されてもよい。

【００８５】

光塩素化ステップまたはプロセスが粗製生成物流をクロロメタンステップまたはプロセスから受容する、および／または光塩素化ステップまたはプロセスからの粗製生成物流が後続の塩素化有機化合物の合成で使用され得る実施形態は、統合プロセスと呼んでもよい。図４を特に参照すると、本発明の態様は、塩素化有機物合成ステップ１１６と呼んでもよい塩素化有機物合成プロセス１１６と統合された、光塩素化ステップ１１４と呼んでもよい光塩素化プロセス１１４と統合された、クロロメタンステップ１１２と呼んでもよいクロロメタンプロセス１１２を含む、統合プロセス１１０を含む。

【００８６】

１つまたは複数の実施形態では、クロロメタンプロセス１１２は、塩素含有供給流および有機化合物含有供給流が反応器に供給されるタイプを含んでいてもよい。クロロメタンプロセス１１２からの生成物流１１２’（例えば、クロロメタン流２０’、５４’）は、光塩素化プロセス１１４に供給されてもよい。光塩素化プロセス１１４は、本明細書の他の箇所に記述されるようなプロセスまたはシステムを含むことができる。即ち、クロロメタン

プロセス１１２からの流れ１１２’は、本明細書に記述される光塩素化プロセスまたはシステム用のクロロメタン流２０’、５４’としてまたはその一部として提供されてもよい。

【００８７】

１つまたは複数の実施形態では、プロセス１１２は、有機化合物含有供給流がメタノールのみまたは実質的にメタノールのみを含むタイプのものであってもよい。これらの実施形態は一般に、クロロメタンプロセス１１２において２段階反応を利用する。第１のステップでは、メタノールが、塩化水素とのハロゲン化水素反応などにおいて適切な反応条件下で反応して、塩化メチルを形成する。次いで第２のステップは、塩化メチルを塩素と、熱塩素化などによる適切な反応条件下で反応させて、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素を形成することを含む。

【００８８】

その他の実施形態では、プロセス１１２は、有機化合物含有供給流がメタンのみをまたは実質的にメタンのみを含むタイプのものであってもよい。これらの実施形態は一般に、クロロメタンプロセス１１２において１段階反応を利用し、適切な反応条件下でメタンを塩素と反応させて、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素を形成する。

【００８９】

１つまたは複数の実施形態では、流れ１１２’は、光塩素化プロセス１１４を形成するよう供給される前に、分離（例えば、蒸留）を受けた生成物流を含んでいてもよい。この分離ステップは、四塩化炭素とより軽い成分（例えば、部分的に塩素化されたクロロメタン）とを、四塩化炭素よりも重い成分から分離することを含んでいてもよい。さらに、この分離ステップは、塩化水素を四塩化炭素および部分的に塩素化されたクロロメタンから分離して、光塩素化プロセス１１４に供給され得るクロロメタン流をもたらすことを含んでいてもよい。塩化水素流はさらに、分離プロセスで利用されてもよい。

【００９０】

光塩素化プロセス１１４からの生成物流１１４’は、上記にてさらに記述されるように、後続の合成プロセス１１６に供給されてもよい。１つまたは複数の実施形態では、流れ１１４’は、オレフィン添加プロセスに直接供給されてもよい。例えば、粗製流１１４’中の四塩化炭素は、塩素化プロパンを製造するためにエチレンまたは塩化ビニルなどのオレフィンと合わされてもよい。後続の合成プロセス１１６は、カラッシュ反応などの様々な合成技法を使用して塩素化アルカンまたはアルケンを形成するのに適した触媒に関わるものなど、任意の適切なプロセスを含んでいてもよい。オレフィン含有流（図示せず）は、後続の合成プロセス１１６に供給されてもよい。

【００９１】

１つまたは複数の実施形態では、流れ１１４’は、後続の合成プロセス１１６に供給される前に、塩素が除去されてもよい。有利には、１つまたは複数の実施形態では、流れ１１４’は、後続の合成プロセス１１６に流れ１１４’を導入する前に四塩化炭素を実質的に含む、例えば有機化合物を、流れ１１４’から除去するのに、その他の分離（例えば、蒸留）を受ける必要がない。上記にて示唆されるように、流れ１１４’は有利には、認識できる量未満の未反応の部分的に塩素化されたクロロメタンおよび／またはより重い有機化合物を含む。

【００９２】

１つまたは複数の実施形態では、クロロメタンプロセス１１２、光塩素化プロセス１１４、および後続の合成プロセス１１６は、同じ化学施設に位置付けられてもよい。１つまたは複数の実施形態では、クロロメタンプロセス１１２、光塩素化プロセス１１４、および後続の合成プロセス１１６は、連続的に操作され得る。１つまたは複数の実施形態では、クロロメタンプロセス１１２、光塩素化プロセス１１４、および後続の合成プロセス１１６は、互いに２０マイル以内、その他の実施形態では１０マイル以内、その他の実施形態では５マイル以内、その他の実施形態では１マイル以内、およびその他の実施形態では０．５マイル以内にあってもよい。１つまたは複数の実施形態では、クロロメタンプロセ

ス１１２、光塩素化プロセス１１４、および後続の合成プロセス１１６は、固定されたパイプラインによって連結されている。これを第１の槽で引き起こされるクロロメタンプロセス１１２、第２の槽で引き起こされる光塩素化プロセス１１４、および第３の槽で引き起こされる後続の合成プロセス１１６と呼んでもよく、第１の槽、第２の槽および第３の槽は、固定されたパイプラインにより連結されている。

特定の実施形態

【００９３】

下記の実施形態は、本開示に従い提供される。

【００９４】

パラグラフＡ：クロロホルムと、初期四塩化炭素と、塩化メチルおよび塩化メチレンのうちの少なくとも１種とを含む、クロロメタン流を用意することと；クロロメタン流を、塩素および追加の四塩化炭素と合わせて反応混合物を形成することであって、この反応混合物が、クロロホルムならびに塩化メチルおよび塩化メチレンのうち少なくとも１種に対して少なくとも化学量論レベルの塩素を含むものであることと；この反応混合物に電磁放射線を導入し、反応混合物を、塩素をクロロホルムならびに塩化メチルおよび塩化メチレンのうち少なくとも１種と反応させるのに適した条件に供し、それによって生成物である四塩化炭素を形成すること；および導入するステップの後に生成物流を収集することとを含む、方法。

【００９５】

パラグラフＢ：クロロメタン流が、約９９．０から約１００重量％の、クロロホルム、初期四塩化炭素、ならびに塩化メチルおよび塩化メチレンのうち少なくとも１種を含む、パラグラフＡの方法。

【００９６】

パラグラフＣ：生成物流が、２，５００ｐｐｍ（重量百万分率）未満の、四塩化炭素以外の塩素化炭化水素を含む、パラグラフＡまたはパラグラフＢのいずれかの方法。

【００９７】

パラグラフＤ：反応混合物中の、クロロホルムと塩化メチルおよび塩化メチレンのうちの少なくとも１種との濃度が、反応混合物の重量に対して５０，０００重量ｐｐｍ未満である、パラグラフＡからパラグラフＣまでのいずれかの方法。

【００９８】

パラグラフＥ：生成物流を、オレフィン、触媒、およびキレート剤と合わせ、それによって生成物流中の四塩化炭素をオレフィンと反応させるステップをさらに含む、パラグラフＡからパラグラフＤまでのいずれかの方法。

【００９９】

パラグラフＦ：オレフィンが、エチレンまたは塩化ビニルを含み、触媒が鉄を含み、キレート剤がトリブチルホスフェートを含む、パラグラフＡからパラグラフＥまでのいずれかの方法。

【０１００】

パラグラフＧ：クロロメタン流が塩化メチレンを含む、パラグラフＡからパラグラフＦまでのいずれかの方法。

【０１０１】

パラグラフＨ：適切な反応条件下でメタノールを塩化水素と合わせ、それによって初期塩化メチルを形成するステップをさらに含む、パラグラフＡからパラグラフＧまでのいずれかの方法。

【０１０２】

パラグラフＩ：適切な反応条件下で初期塩化メチルを塩素と合わせ、それによって塩化メチレン、クロロホルム、および初期四塩化炭素を形成するステップをさらに含む、パラグラフＡからパラグラフＨまでのいずれかの方法。

【０１０３】

パラグラフＪ：クロロメタン流が、塩化メチルおよび塩化メチレンの両方を含む、パラ

グラフＡからパラグラフＩまでのいずれかの方法。
【０１０４】
パラグラフＫ：適切な反応条件下でメタンを塩素と合わせ、それによって塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、および初期四塩化炭素を形成するステップをさらに含む、パラグラフＡからパラグラフＪまでのいずれかの方法。
【０１０５】
パラグラフＬ：電磁放射線が、約３０ｎｍの帯域に及ぶ波長を有する、パラグラフＡからパラグラフＫまでのいずれかの方法。
【０１０６】
パラグラフＭ：電磁放射線が発光ダイオードにより供給される、パラグラフＡからパラグラフＬまでのいずれかの方法。
【０１０７】
パラグラフＮ：塩素から鉄を濾過するステップをさらに含む、パラグラフＡからパラグラフＭのいずれかの方法。
【０１０８】
パラグラフＯ：クロロメタン流が第１の槽から供給され、クロロメタン流を塩素と合わせるステップと、電磁放射線を導入するステップとが、第２の槽内で引き起こされ、生成物流をオレフィンと合わせるステップが第３の槽内で引き起こされる、パラグラフＡからパラグラフＮまでのいずれかの方法。
【０１０９】
パラグラフＰ：第１の槽、第２の槽、および第３の槽が、固定されたパイプラインにより連結されている、パラグラフＡからパラグラフＯまでのいずれかの方法。
【０１１０】
パラグラフＱ：クロロメタン流を塩素と合わせるステップが、クロロホルムと、塩化メチルおよび塩化メチレンのうちの少なくとも１種との合計に対して少なくとも５％から４０％未満のモル過剰率で塩素を供給することを含む、パラグラフＡからパラグラフＰまでのいずれかの方法。
【０１１１】
パラグラフＲ：生成物流が、１０００ｐｐｍ未満のヘキサクロロエタンを含む、パラグラフＡからパラグラフＱのいずれかの方法。
【０１１２】
パラグラフＳ：クロロメタン流を塩素と合わせるステップが、クロロホルムの９９．０％超を消費する、パラグラフＡからパラグラフＲまでのいずれかの方法。
【０１１３】
パラグラフＴ：生成物流をオレフィンと合わせるステップの前に、有機化合物を生成物流から除去するステップを含まない、パラグラフＡからパラグラフＳまでのいずれかの方法。
【０１１４】
パラグラフＵ：クロロメタン流が、約９９．５から約１００重量％の塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、および初期四塩化炭素を含む、パラグラフＡからパラグラフＴまでのいずれかの方法。
【０１１５】
パラグラフＶ：クロロメタン流を塩素と合わせるステップの前に、クロロメタンを分離するステップを含まない、パラグラフＡからパラグラフＵまでのいずれかの方法。
【０１１６】
パラグラフＷ：生成物流が塩素および塩酸を含み、方法が、追加の量のクロロメタン流で、塩素および塩酸を生成物流からスクラビングする（洗浄する）ステップをさらに含む、パラグラフＡからパラグラフＶまでのいずれかの方法。
【０１１７】
パラグラフＸ：クロロメタン流を塩素と合わせるステップが、反応混合物中のクロロホ

ルムと、塩化メチルおよび塩化メチレンのうちの少なくとも１種との合計に対して１０％のモル過剰率から３０％のモル過剰率で、塩素を反応器に導入することを含む、パラグラフＡからパラグラフＷのいずれかの方法。

【０１１８】

パラグラフＹ：方法が、反応混合物を機械式撹拌器で撹拌するステップを含まない、パラグラフＡからパラグラフＸまでのいずれかの方法。

【０１１９】

パラグラフＺ：塩素供給流が、１０００ｐｐｍ未満の、塩素以外の構成成分を含む、パラグラフＡからパラグラフＹまでのいずれかの方法。

【０１２０】

パラグラフＡＡ：反応器および／またはそのある特定の構成要素（例えば、撹拌要素）が、ニッケル－銅をベースにする合金から作製され、および／または鉄をベースにする材料およびステンレス鋼材料の使用を回避する、パラグラフＡからパラグラフＺまでのいずれかの方法。

【０１２１】

パラグラフＡＢ：反応器および／またはそのある特定の構成要素（例えば、撹拌要素）が、鉄をベースにする材料の使用を回避する、パラグラフＡからパラグラフＡＡまでのいずれかの方法。

【０１２２】

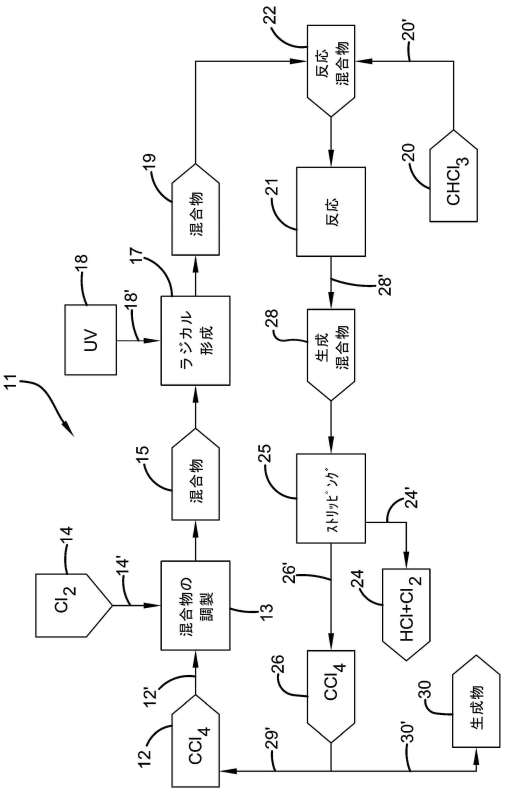
パラグラフＡＣ：反応器および／またはそのある特定の構成要素（例えば、撹拌要素）が、ステンレス鋼材料の使用を回避する、パラグラフＡからパラグラフＡＢのいずれかの方法。

【０１２３】

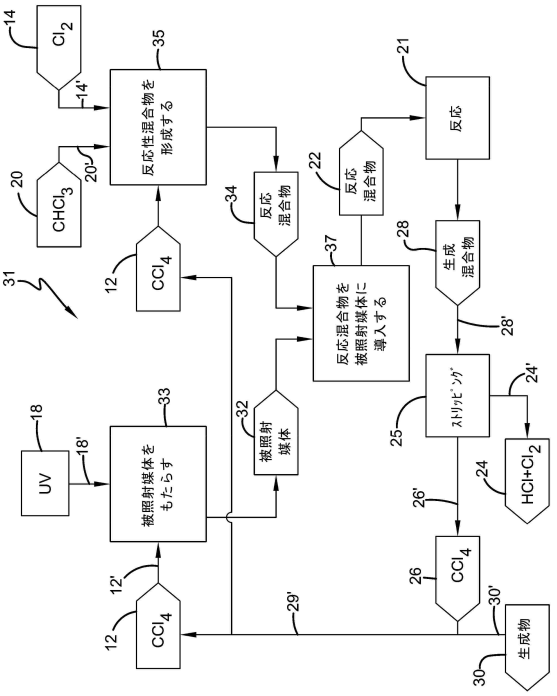
本発明の範囲および精神から逸脱しない様々な修正例および変更例が、当業者に明らかにされよう。本発明は、本明細書に記述される例示的な実施形態に正当に限定されるものではない。

【図面】

【図１】



【図２】



【図３】

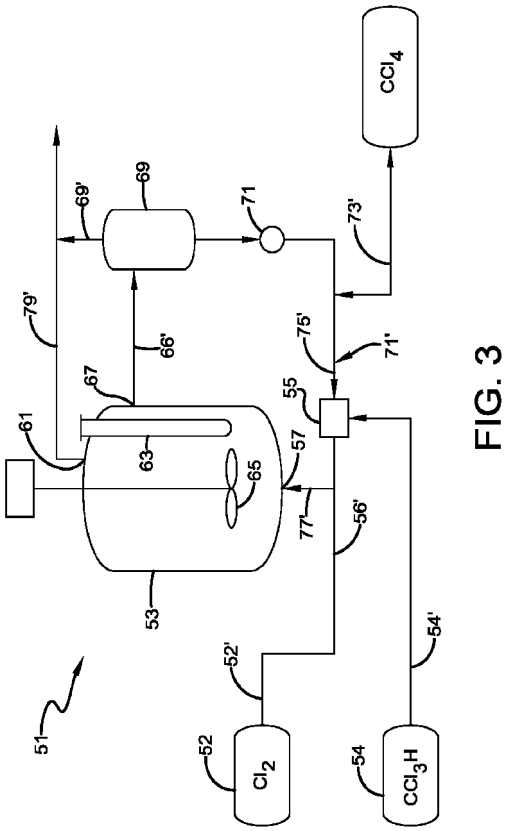


FIG. 3

【図４】

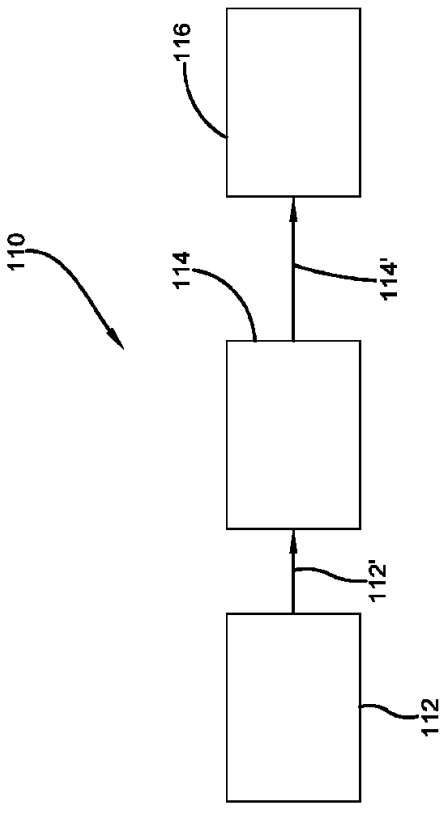


FIG. 4

フロントページの続き

(51)国際特許分類
Ｃ０７Ｂ　61/00　(2006.01)

ＦＩ
Ｃ０７Ｂ　61/00　３００

ストリート　４２１
(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　クラウスマイヤー，ロドニー　エル
アメリカ合衆国　６７２１１　カンザス　ウィチタ　サウス　ハイドローリック　１３１５
(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
審査官　阿久津　江梨子

(56)参考文献
国際公開第２０１８／００９４５９（WO，Ａ１）
特開２００６－２８０９２（ＪＰ，Ａ）
特表２００４－５３０７１２（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５４４１８１（ＪＰ，Ａ）
特表２０１８－５３１９０６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　１７／１０
Ｃ０７Ｃ　１９／０４１
Ｃ０７Ｃ　１７／２７５
Ｃ０７Ｃ　１９／０１
Ｃ０７Ｃ　２１／０４
Ｃ０７Ｂ　６１／００