

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02813796.5

[51] Int. Cl.

C07C 17/154 (2006.01)

C07C 17/10 (2006.01)

C07C 17/158 (2006.01)

C07C 21/06 (2006.01)

C07C 17/156 (2006.01)

C07C 29/124 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1283601C

[51] Int. Cl. (续)

C07C 1/26 (2006.01)

C07C 51/54 (2006.01)

C07C 51/04 (2006.01)

C10G 50/00 (2006.01)

[22] 申请日 2002.4.11 [21] 申请号 02813796.5

[30] 优先权

[32] 2001. 5. 21 [33] US [31] 09/862,058

[86] 国际申请 PCT/US2002/011778 2002.4.11

[87] 国际公布 WO2002/094751 英 2002.11.28

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.9

[71] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 A·E·施魏策尔 M·E·琼斯

D·A·希克曼

审查员 赵凤阁

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

权利要求书 8 页 说明书 27 页

[54] 发明名称

C₁ 烃转化为卤代 C₁ 烃的氧化卤化反应及与之相关的联合方法

[57] 摘要

一种氧化卤化方法，包括使一种选自甲烷、卤代 C₁ 烃、或其混合物的反应剂烃与卤素源和优选的氧源，在稀土卤化物或稀土卤氧化物催化剂存在下，进行接触，从而形成一种卤代 C₁ 烃产物，它较所述反应剂烃具有更多数目的卤素取代基。优选地，所述产物是单卤代甲烷，更优选为氯甲烷。所述形成卤代甲烷的氧化卤化反应方法，可与下游工艺结合，以制备有价值的商用化学品，例如甲醇和/或二甲醚；轻质烯烃包括乙烯、丙烯和丁烯；较高级的烃包括汽油；卤乙烯单体、和乙酸。这些下游工艺的共产物卤化氢，可循环回到所述氧化卤化反应方法之中。

1. 一种氧化卤化反应方法，该方法包括：使选自甲烷、卤代 C_1 烃、或其混合物的反应剂烃，与卤素源和任意性的氧源，在催化剂存在下，于足以制备具有较所述反应剂烃有更多数目的卤素取代基的卤代 C_1 烃的工艺条件下进行接触，所述催化剂包括基本不含铁和铜的稀土卤化物或稀土卤氧化物，条件是当铈存在于所述催化剂中时，至少一种其它稀土元素也存在于所述催化剂之中，并且当铈存在于催化剂中，则其存在于催化剂中的量少于催化剂中存在的其它稀土金属的总量，其中所述基本不含铁和铜是使得稀土金属与铁或铜的原子比大于 1/1。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述基本不含铁和铜是使得稀土金属与铁或铜的原子比大于 15/1。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述基本不含铁和铜是使得稀土金属与铁或铜的原子比大于 50/1。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述反应剂烃选自甲烷、氯代甲烷、溴代甲烷、碘代甲烷、二氯甲烷、二溴甲烷、二碘甲烷、氯溴甲烷和其混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述卤素源选自单质卤素、卤化氢、和具有一个或多个不稳定卤素取代基的卤代烃。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其中所述卤素源是氯源或溴源，或其中所述卤素源为氯化氢。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述方法是在反应剂烃与卤素源的摩尔比大于 1/1 至小于 20/1 下进行的。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述方法进一步包括氧。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中所述卤素源是以相对于氧源为化学计量数量或大于化学计量数量提供的。

5 10. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中所述氧源选自分子氧和空
 气。

11. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中所述方法是在烃与氧的摩尔比大于 2/1 且小于 20/1 下进行的。

10

12. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述方法进一步包括稀释剂, 它选自氮、氦、氟、一氧化碳、二氧化碳及其混合物。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中所述稀释剂的用量，以反
15 应剂烃和稀释剂的总摩尔数计，大于 10mol%，小于 90 mol%。

15

14. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述稀土卤化物具有大于 3 m²/g 的 BET 表面积。

15. 根据权利要求 1 或 14 所述的方法，其中所述稀土卤化物以通式 MX_3 表示，其中 M 为至少一种稀土元素，它选自镧、铈、钕、镨、镝、钐、钇、钆、铽、铈、铉、铈、铈、铈、及其混合物；且其中 X 为氯、溴或碘。

20

25 16. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中 M 为镧或镧与其它稀土元素的混合物, X 是氯。

25

17. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述稀土卤氧化物具有大于 $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积。

30

18. 根据权利要求 1 或 17 所述的方法, 其中所述稀土卤氧化物以通式 MOX 表示, 其中 M 为至少一种稀土, 它选自镧、铈、钕、镨、

镨、钐、铈、钆、铈、铈、铈、铈、及其混合物；且其中 X 为氯、溴或碘。

19. 根据权利要求 18 所述的方法，其中 M 为镧或镧与其它稀土
5 元素的混合物，X 是氯。

20. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述催化剂是结合到载体之上或与载体一同挤出。

10 21. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述方法是在大于 200°C 和小于 600°C 的温度下进行的。

22. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述方法是在等于或大于 97 kPa 和小于 1034 kPa 的压力下进行的。

15

23. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述方法是以总进料重量时空速率大于 0.1 h^{-1} 和小于 100 h^{-1} 进行的，所述总进料包括所述反应剂烃、卤素源、任意性的氧源、和任意性的稀释剂。

20 24. 一种氧化单卤化甲烷以形成氯代甲烷或溴代甲烷的方法，所述方法包括：使甲烷与氯化氢或溴化氢和氧，在催化剂存在下，在大于 300°C 和小于 500°C 温度下，进行接触，这样形成氯代甲烷或溴代甲烷，所述催化剂包括基本不含铁和铜的稀土氯化物或稀土氯氧化物化合物，条件是当铈存在于所述催化剂之中时，则至少一种稀土元素
25 也存在于所述催化剂之中，并且当铈存在于催化剂中，则其存在于催化剂中的量少于催化剂中存在的其它稀土金属的总量，其中所述基本不含铁和铜是使得稀土金属与铁或铜的原子比大于 1/1。

25 25. 根据权利要求 24 所述的方法，其中所述基本不含铁和铜是使得稀土金属与铁或铜的原子比大于 15/1。

26. 根据权利要求 24 所述的方法，其中所述稀土为镧或镧与其它

稀土元素的混合物。

27. 根据权利要求 24 所述的方法，其中对氯代甲烷或溴代甲烷的选择性大于 60 mol%。

5

28. 一种制备甲醇的方法，该方法包括：(a)使甲烷与卤素源和任意性的氧源，在催化剂存在下，在足以制备卤代甲烷的氧化单卤化反应工艺条件下进行接触，所述包括稀土卤化物或稀土卤氧化物的催化剂基本不含铁和铜，条件是当铈存在于所述催化剂中时，则至少一种
10 其它稀土元素也存在于所述催化剂之中，并且当铈存在于催化剂中，则其存在于催化剂中的量少于催化剂中存在的其它稀土金属的总量，其中所述基本不含铁和铜是使得稀土金属与铁或铜的原子比大于 1/1；和之后(b)使经此制得的卤代甲烷与水，在水解催化剂的存在下，在足以制备甲醇和共产物卤化氢的条件下进行接触；和任意性地(c)循环所述共产物卤化氢到所述氧化卤化方法步骤(a)。
15

29. 根据权利要求 28 所述的方法，其中所述基本不含铁和铜是使得稀土金属与铁或铜的原子比大于 15/1。

20 30. 根据权利要求 28 所述的方法，其中所述卤素源为氯化氢，且在方法步骤(a)中采用氧。

31. 根据权利要求 28 所述的方法，其中所述稀土卤化物或稀土卤氧化物是稀土氯化物或稀土氯氧化物。

25

32. 根据权利要求 28 所述的方法，其中所述稀土是镧或镧与其它稀土元素的混合物。

33. 根据权利要求 28 所述方法，其中所述水解催化剂选自氧化铝，
30 ZSM 结构模式的沸石，碱金属和碱土金属的氢氧化物和醇盐，氢氧化烷基铵，胺，铂、钯、和镍的卤化物络合物，和 IIA 族元素的金属氧化物和氢氧化物，和负载在 γ -氧化铝或活性炭之上的过渡元素。

34. 根据权利要求 28 所述的方法, 其中, 在步骤(b)中, 水与卤代甲烷的摩尔比大于 1:1 小于 20:1。

5 35. 根据权利要求 28 所述的方法, 其中, 在步骤(b)中, 所述水解是在大于 85°C 但小于 600°C 的温度下进行的, 且压力大于 50 kPa 但小于 4999 kPa。

36. 一种缩合卤代甲烷以形成轻质烯烃和/或汽油的方法, 所述方法包括: (a)使甲烷与卤素源和任意性的氧源, 在催化剂存在下, 在足以制备卤代甲烷和任意性的二卤代甲烷的氧化卤化反应工艺条件下进行接触, 所述包括稀土卤化物或稀土卤氧化物的催化剂基本不含铁和铜, 条件是当所述催化剂中含有铈时, 则所述催化剂中也含有至少一种其它稀土元素, 并且当铈存在于催化剂中, 则其存在于催化剂中的量少于催化剂中存在的其它稀土金属的总量, 其中所述基本不含铁和铜是使得稀土金属与铁或铜的原子比大于 1/1; 和之后(b)使经此制得的卤代甲烷和任意性的二卤代甲烷与缩合催化剂, 在足以制备至少一种轻质烯烃、至少一种 C5+汽油、或其结合物的条件下进行接触; 和(c)任意性地循环所述共产物卤化氢到所述氧化卤化步骤(a)。

20

37. 根据权利要求 36 所述的方法, 其中所述基本不含铁和铜是使得稀土金属与铁或铜的原子比大于 15/1。

38. 根据权利要求 36 所述的方法, 其中所述卤素源为氯化氢, 且在步骤(a)中采用了氧。

25

39. 根据权利要求 36 所述的方法, 其中氧是以基本纯氧或空气提供的。

40. 根据权利要求 36 所述的方法, 其中所述稀土卤化物或稀土卤氧化物是稀土氯化物或稀土氯氧化物。

30

41. 根据权利要求 36 所述的方法，其中所述稀土为镧或镧与其它稀土元素的混合物。

42. 根据权利要求 36 所述的方法，其中所述缩合催化剂选自 DCM-2 和 ZSM 结构模式的硅铝酸盐、铝磷酸盐、硼硅酸盐、硅酸盐和硅铝磷酸盐。

43. 根据权利要求 36 所述的方法，其中所述方法温度大于 250°C 但小于 600°C，且所述方法压力大于 689 Pa 绝对压力但小于 2068 kPa 绝对压力。

44. 一种制备卤代乙烯单体的方法，所述方法包括：(a)使甲烷与第一卤素源和任意性的第一氧源，在第一氧化卤化反应催化剂存在下，在足以制备卤代甲烷和任意性的二卤代甲烷的工艺条件下进行接触，所述催化剂包括稀土卤化物或稀土卤氧化物，且基本不含铁和铜，条件是当所述催化剂包括铈时，则所述催化剂还含有至少一种其它稀土元素，并且当铈存在于催化剂中，则其存在于催化剂中的量少于催化剂中存在的其它稀土金属的总量，其中所述基本不含铁和铜是使得稀土金属与铁或铜的原子比大于 1/1；和(b)使经此制得的卤代甲烷和任意性的二卤代甲烷与缩合催化剂，在足以制备乙烯和共产物卤化氢的缩合条件下进行接触；和(c)使乙烯与第二卤素源和任意性的第二氧源，在第二氧化卤化催化剂存在下，在足以制备卤代乙烯单体的氧化卤化工艺条件下和任意性的热裂化条件下进行接触；和任意性地(d)循环所述共产物卤化氢到方法步骤(a)和/或(c)。

45. 根据权利要求 44 所述的方法，其中所述基本不含铁和铜是使得稀土金属与铁或铜的原子比大于 15/1。

46. 根据权利要求 44 所述的方法，其中所述第一和第二卤素源都是氯化氢，且在反应步骤(a)和(c)中采用氧。

47. 根据权利要求 44 所述的方法，其中所述第一和第二氧源是以

基本纯氧、或空气、或富氧空气提供的。

48. 根据权利要求 44 所述的方法，其中在步骤(a)中所述稀土卤化物或稀土卤氧化物是稀土氯化物或稀土氯氧化物。

5

49. 根据权利要求 44 所述的方法，其中所述稀土是镧或镧与其它稀土元素的混合物。

50. 根据权利要求 44 所述的方法，其中所述缩合催化剂选自 DCM-2 和 ZSM 结构模式的硅铝酸盐、铝磷酸盐、硼硅酸盐、硅酸盐和硅铝磷酸盐。

10

51. 根据权利要求 44 所述的方法，其中所述缩合方法反应温度大于 250°C 但小于 600°C，且其中所述缩合方法压力大于 689 Pa 绝对压力但小于 2068 kPa 绝对压力。

15

52. 根据权利要求 44 所述的方法，其中在步骤(c)中所述第二氧化卤化反应催化剂包括基本不含铁和铜的稀土卤化物或稀土卤氧化物，条件是当所述催化剂含有铈时，则所述催化剂还含有至少一种其它稀土元素。

20

53. 根据权利要求 44 所述的方法，其中来自步骤(b)的乙烯和甲烷是共进料到步骤(a)的氧化卤化反应器之中，以制得卤代甲烷和卤代乙烯的混合物，从而将步骤(a)和(c)结合在一个反应器之中。

25

54. 根据权利要求 53 所述的方法，其中所述卤代甲烷和卤代乙烯的混合物进行分离；卤代乙烯作为产物收集；而所述卤代甲烷循环回到步骤(b)以制备乙烯。

55. 根据权利要求 1 所述的方法，该方法包括：(a)使甲烷与卤素源和任意性的氧源，在氧化卤化反应催化剂存在下，在足以制备卤代甲烷的氧化卤化反应工艺条件下进行接触；(b)使经此制得的卤代甲烷

30

与一种羰基源，在一种羰基化反应催化剂存在下，在足以制备乙酰卤的羰基化工艺条件下进行接触；和之后(c)对由此制得的乙酰卤进行水解，制得乙酸。

C₁ 烃转化为卤代 C₁ 烃的氧化卤化反应及与之相关的联合方法

在第一个方面，本发明是关于一种用于甲烷或卤代 C₁ 烃的氧化卤化反应的方法。为了便于讨论起见，术语“氧化卤化”是表示这样一种方法，其中，甲烷或卤代 C₁ 烃（所述“反应剂烃”），与卤素源和任意性的氧源进行接触，以形成一种较所述反应剂烃具有更多数目卤素取代基的卤代 C₁ 烃。甲烷与氯化氢在氧存在下形成氯甲烷的氧化氯化反应，是这种方法的代表性实例。

单卤代甲烷如氯甲烷，可用于制备硅氧烷和较高级的卤代甲烷，也可用作制备各种商用化学品如甲醇、二甲醚、轻质烯烃包括乙烯和丙烯、和较高级烃如汽油的中间体。其它的卤代 C₁ 烃如二氯甲烷，例如可以用作溶剂、用作生产硅氧烷的中间体和用于如纤维素、醇和酚的甲基化反应或醚化反应。

在第二个方面，本发明是关于一种制备甲醇和/或二甲醚的方法，它是通过甲烷的氧化卤化反应以形成卤代甲烷和之后使卤代甲烷水解以形成甲醇和/或二甲醚的。甲醇和二甲醚两者都可用作汽油的成分。甲醇其自身可用作发动机燃料、作为能源、和作为各种各样有用合成反应的原材料。

在第三个方面，本发明是关于一种制备轻质烯烃如乙烯、丙烯和丁烯、和/或较重烃如 C₅+汽油的方法，它是通过将甲烷氧化卤化反应以形成卤代甲烷和后续的卤代甲烷缩合作用以形成轻质烯烃和/或汽油的。轻质烯烃如乙烯、丙烯和丁烯，可用于制备聚（烯烃）如聚（乙烯）、聚（丙烯）和聚（丁二烯）反应中的单体，也可用作许多有价值化学品如苯乙烯、氯乙烯单体、枯烯和丁二烯的原料。汽油的用途是众所周知的。

在第四个方面，本发明是关于一种使用甲烷作为原料制备卤代乙烯单体的方法。卤乙烯单体可用于制备聚（卤乙烯）聚合物之中，特别是聚（氯乙烯）。

在第五个方面，本发明是关于一种使用甲烷作为原料制备乙酸的方法。乙酸广泛应用于生产乙酸乙烯酯和纤维素乙酸酯中，以及用于生产重要溶剂如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁基酯和乙酸甲酯之中。

5

由于现有原油的供给和取得正变得更加不确定，所以，人们正在寻求和探索烃和燃料的替代来源。将天然气（主要含有低分子量烷烃）转化为较高分子量烃，正在受到日益提高的关注，这是由于天然气通常可从稳定有保证且可以依赖的来源获得。在遍布世界的许多地方，
10 都已经发现有很大的天然气（主要由甲烷组成）矿床。而且，低分子量烷烃通常存在于煤炭矿床中，可在采矿作用过程中、各种石油加工工艺和在合成燃料原料如煤、沥青砂、油页岩、和生物的汽化或液化工艺中形成。而且，在对于石油的研究中，经常会在世界的偏远地区发现有大量的天然气，如加拿大西部、澳大利亚、中国和前苏联的偏
15 远地区，在这些地区没有利用天然气作为燃料或作为化学原料的本地市场。

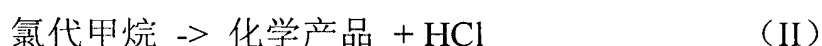
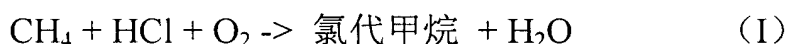
易于获得的天然气大多数都是用于本地市场中的住宅、商用和工业应用中的燃料。经常地，用作燃料的材料是以低于化学原料的价格进行贸易的。天然气用作化学原料，因此是一种高价值的应用。但是，
20 对于偏远气体的有效利用和广泛利用来说，不论是用作燃料还是用作原料，可获得性是一个主要障碍。事实上，巨大数量的天然气经常会燃烧，特别是对于偏远地区，从该地区以气态形式进行运输实际上是不可能的。

天然气转化为有用的化学原料，优选液体原料，为解决从偏远地区运输低分子量烃的问题，提供了一种有前途的办法；但是，这类转化对于石油化工和能量工业提出了一个具体的挑战。目前采用的利用
25 偏远天然气的主要技术，包括将其转化为合成气体，也常称作“合成气”，它是一种由氢和一氧化碳组成的混合物，以及随后将所述合成气转化为液体产品。合成气可转化为合成石油，如采用 Fischer-Tropsch
30 技术，合成石油可接着通过使用常规的精制方法提升为运输燃料。一

种替代方案是，合成气可转化为液体含氧化物，如甲醇，它又可经由某些沸石催化剂而转化为更通用的运输燃料。

尽管合成气加工提供了一种转化天然气为一种更易于运输的液体（它又可接着转化为有用的化学产品）的方法，但是，所述中间步骤涉及到这样的工艺，即合成气的形成，在经济成本上是不利的。所述经济成本发生在添加氧到所述基本惰性的甲烷分子中以形成氢和一氧化碳的合成气混合物，还发生在当烃为想要的最终产物时除去氧。还有一个不利之处在于，如果合成气用来制备甲醇或烃产品，则所述合成气需要处于高压和高温下才能获得可接受的合成气形成速率。因此，人们正在继续研究直接转化甲烷为更有价值化学原料的替代方法。

一种活化甲烷的可能替代路线，包括在第一步骤对其进行氧化卤化以形成卤代甲烷化物或其它低级卤化甲烷，例如二卤代甲烷，它们可接着在第二步骤中被转化为有价值的商用化学产品如甲醇、二甲醚、轻质烯烃、和较高级的烃，包括汽油。当采用氯卤化反应时，这种路线可以称作“氯辅助”路线，它可由下述两步方法（I）和（II）来表示：



20

对于这个将要实际进行的反应方案，在第二步骤中形成的 HCl 应当有效地循环回到所述方法的第一步骤之中。

许多参考资料描述了甲烷催化氧化卤化为卤化甲烷的方法，举例来说，如在下述文献中所述：US3172915、US3657367、US4769504 和 US4795843。用于烃如甲烷的氧化卤化反应的催化剂，通常由负载在二氧化硅或氧化铝之上的第一列过渡金属卤化物特别是氯化铜和助催化剂如钾和镧的氯化物组成。其它常用的催化剂包括：铁化合物或二氧化铈，以及任意性的一种或多种碱金属或碱土金属氯化物，和/或任意性的一种或多种稀土化合物，负载在一种惰性载体之上，通常是氧化铝、二氧化硅或一种硅铝酸盐。

30

不利的是，上述所引用的氧化卤化方法会产生令人不可接受数量

的全卤化产物如四氯化碳，它较之低级卤化产物如氯代甲烷和二氯甲烷是低价值的。另一个缺点是，现有技术方法会产物令人不可接受数量的深度氧化产物（ CO_x ），具体地说为一氧化碳和二氧化碳。较低价值全卤化产物和不想要的氧化产物的产生，不可挽回地浪费所述 C_1 烃原料，并引起产物分离和副产物处理的问题。还有一个不利之处在于，用作催化剂的许多所述过渡金属，在反应温度时具有显著的蒸气压；也就是说，这些催化剂是挥发性的。所述挥发性通常会引起催化剂活性降低和/或在所述方法设备的下游部分中腐蚀材料的沉积。

将甲烷用单质卤素在负载酸或铂金属催化剂上单卤化为卤代甲烷和氢卤酸，也是公知的，举例来说，公开在 US4523040 和 US5354916 之中。已经公开的所述负载酸催化剂包括负载在氧化铝之上的氯氧化铁、氟氧化钽、氟氧化铌、氟氧化锆、和氟氧化锑。不利的是，这些现有技术催化剂具有的反应速度和寿命对于实际应用来说是太低了。另一个缺点是，所形成的氢卤酸必须转化恢复为单质卤素和水，这使得所述方法对于许多应用来说变得不经济实用。

与本发明第二个方面有关，将甲烷氧卤化为氯代甲烷和之后水解氯代甲烷为甲醇和二甲醚的方法，也是公知的，举例来说，它们已经被 US1086381、US4523040、和 US5243098 所公开。常规的卤化铜和卤化铂催化剂公开用于所述氧卤化步骤；锌和镁的氧化物公开用于催化所述水解步骤。

与本发明第三个方面有关，本领域技术人员知道，目前获得乙烯的方法包括蒸汽裂化乙烷方法。蒸汽裂化器不利之处体现在经济成本、复杂和能量消耗车间（它必须安置在炼油厂的场所）方面。更为不利的是，蒸汽裂化会产生裂化产物和氢的复杂混合物，它们必须经历大量的费用大的分离和纯化步骤，才能得到纯的乙烯。相反，从甲烷经由中间体卤代甲烷合成乙烯，将采用更简单的工程设备和低复杂程度和低成本的分离。在一个相关方面，较高级的烃如柴油和汽油，可经由 Fischer-Tropsch 合成（它需要一个合成气工厂和所述 Fischer-Tropsch 产物混合物的复杂分离操作）而制得。而且，所述从甲烷经由中间体氯代甲烷制备汽油的路线，将省略对于合成气工厂的需要，从而将大大地简化了分离劳动强度。多个专利已经公开了将卤代甲烷缩合为轻

质烯烃和/或较高级的烃的方法，举例来说，包括 US3894107、US5087786 和 US5397560。

除了上述之外，US4737594 公开了一种用于制备氯乙烯的方法，包括缩合氯代甲烷（它是从甲烷制得），之后对缩合产物进行氧氯化作用，接着进行脱氯化氢作用制得氯乙烯。所述缩合步骤被教导是在一种双官能催化剂存在下进行的，优选地所述催化剂为元素周期表中 IV、V、VI 和 VII 族的过渡金属的氧化物、卤氧化物、或硫化物。所述氧氯化作用被教导是在一种常规氯化铜催化剂存在下进行的；但所述脱氯化氢作用是纯热的。

10 现有技术也公开了经由乙醛的氧化作用、经由烷烃/烯烃氧化反应、经由甲醇的羰基化作用、和经由合成气转化反应而制备乙酸的方法，举例来说，它们已经被 K. Weissermel and H.-J. Arpe 在 Industrial Organic Chemistry, 2nd ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Germany, 1993, pp. 168-175 所讨论。但是，对于从甲烷开始制备乙酸，所述文献没有讨论，
15 但也没有采用甲醇中间体。

采用卤素辅助的 C₁ 化学（基于甲烷作为原料），用于制备上述确定的商用化学品，将极大地依赖于对于卤代甲烷和任意性的二氯甲烷具有可接受选择性的卤化甲烷反应。由于甲烷被单质卤素的直接卤化反应对于卤代甲烷是基本非选择性的，还由于甲烷的催化氧化卤化反应要么对于卤代甲烷是非选择性的，要么是不实用的，目前制备氯代甲烷的方法，举例来说，依赖于甲醇与盐酸的反应。因此，如果基于甲烷的氧化卤化反应转化为卤代甲烷和其它低级卤代甲烷的 C₁ 化学领
20 先得到发展，则现有技术方法中的多种改进也将是需要的。具体地说，对于单卤代的 C₁ 烃的选择性需要提高。同样地，对于全卤代 C₁ 产物和氧化产物的选择性需要降低。对于催化剂活性和催化剂寿命也需要提高。随着这些改进，C₁ 烃特别是甲烷转化为卤代 C₁ 烃特别是卤代甲烷的转化反应，将会变得更具有吸引力。同样地，下游应用，特别是单
25 卤代卤代甲烷转化为甲醇、二甲醚、卤代乙烯单体、乙酸、轻质烯烃、和较高级的烃包括汽油的下游应用，也将变得更具有吸引力，从而提
30 高了以甲烷为基础的 C₁ 化学的总体价值。

在一个方面，本发明提供了一种用于制备卤代 C_1 烃的新颖的氧化卤化反应方法。本发明所述新方法包括：使甲烷、一种卤代 C_1 烃、或其混合物（前述化合物在后文中多处称作“反应剂烃”），与一种卤素源和任意性的一种氧源，在催化剂存在下，于足以制备具有较所述反应剂烃有更多数目的卤素取代基的卤代 C_1 产物的反应条件下进行接
5 触。用于本发明所述方法中的催化剂包括一种基本不含铜和铁的稀土卤化物或稀土卤氧化物，条件是当铈存在于所述催化剂中时，至少一种其它稀土元素也存在于所述催化剂之中。

本发明所述新的氧化卤化反应方法，可以有利地在卤素源和任选
10 一种氧源存在下，把甲烷或卤代 C_1 烃如氯代甲烷，转化为具有较所述反应剂烃即甲烷或反应剂卤代 C_1 烃有提高数目卤素取代基的卤代 C_1 烃产物，视情况而定。在这种方法中，优选是使用氧源。在另一种种优选实施方式中，本发明所述方法可以在氯化氢和氧存在下，有利地用来氧化氯化甲烷以形成氯代甲烷。氯代甲烷可有利地用于制备甲醇、
15 二甲醚、轻质烯烃如乙烯、丙烯和丁烯、和较高级的烃包括汽油。与现有技术方法相比，本发明所述方法可有利地以高选择性制备所述卤代 C_1 烃，而且基本没有全卤代 C_1 卤化碳如四氯化碳，并且具有低含量的不想要的氧化产物如一氧化碳和二氧化碳（如果存在的话）。对全卤代 C_1 卤化碳和不想要氧化副产物的低选择性，对应的是反应剂烃的更有效使用、想要的卤代 C_1 烃产物的更高生产率、和更少的分离和废物
20 处理问题。

除了上述优点之外，用于本发明所述方法中的催化剂不需要常规载体或支持体如氧化铝或二氧化硅。替代地，用于本发明中的催化剂有利地包括一种稀土卤化物或稀土卤氧化物，它独特地起着催化剂载体和作
25 为催化活性的稀土成分源的作用。与现有技术许多多相催化剂不同，本发明所述稀土卤化物催化剂可以容易地溶解于水中。因此，如果方法设备如过滤器、阀、循环管、和反应器的小的或复杂部件，被所述稀土卤化物催化剂颗粒阻塞，简单的水洗方法，就可有利地溶解所述阻塞颗粒，从而恢复所述设备至正常运转状态。另一个优点是，用于本发明所
30 述方法中的所述稀土卤化物和稀土卤氧化物催化剂，具有可接受的反应速率和长的寿命。在测试的运行时间内，基本没有观察到这些催化剂发

生失活。

前述的所有这些性能，使得本发明方法对于将甲烷和卤代 C_1 烃转化为更高级卤代 C_1 烃（它们可应用于众多的商业上重要合成之中），具有独特的吸引力。一个最优选的优点是，本发明所述方法可用来选
5 择性地将甲烷单卤化为卤代甲烷，包括氯代甲烷和溴代甲烷，它们可在下游方法中有利地转化为有价值的商用化学品如甲醇、二甲醚、轻质烯烃、汽油、卤代乙烯单体、和乙酸。

在第二个方面，本发明提供了一种新颖的制备甲醇、二甲醚、或其结合物的方法。在此方面的所述方法包括：(a)使甲烷与卤素源和任意性的氧源，在包括稀土卤化物或稀土卤氧化物的催化剂存在下，在
10 足以制备卤代甲烷的单卤化反应条件下进行接触，所述稀土卤化物或稀土卤氧化物催化剂基本不含铜和铁，条件是当铈存在于所述催化剂中时，则至少一种其它稀土元素也存在于所述催化剂之中；和之后(b)使经此制得的所述卤代甲烷与水，在足以制备甲醇、二甲醚、或其结
15 合物和共产物卤化氢的水解条件下进行接触；和任意性地(c)循环所述共产物卤化氢到所述步骤(a)的氧化卤化反应方法之中。

在本发明此第二方面，甲烷经由中间体卤代甲烷可有利地转化为甲醇。本发明所述方法可有利地制备甲醇而不需要使用合成气。因此，合成气反应器（它涉及费用成本高的蒸汽转化或部分氧化单元）对于
20 本发明所述方法是不需要的。替代地，应用于本发明所述方法中的工程技术设备是常规的且是费用成本有效的。因此，本发明所述方法可容易地适用于世界范围内的甲烷资源目前处于困境的偏远地区。由于甲醇比甲烷气更容易地和安全地进行运输，所以，采用本发明所述简便方法将甲烷转化为甲醇的方法，将会解放难以得到的甲烷资源。

25 在第三个方面，本发明提供了新颖的制备轻质烯烃和/或汽油的方法。在此方面中，所述方法包括：(a)使甲烷与卤素源和任意性的氧源，在包括稀土卤化物或稀土卤氧化物的催化剂存在下，在足以制备卤代甲烷和任意性的二卤代甲烷的氧化卤化反应条件下进行接触，所述稀土卤化物或稀土卤氧化物催化剂基本不含铜和铁，条件是当铈存在于
30 所述催化剂中时，则至少一种其它稀土元素也存在于所述催化剂之中；和之后(b)使经此制得的所述卤代甲烷和任意性的二卤代甲烷与一种缩

合催化剂，在足以制备至少一种轻质烯烃、一种较高级的烃、或其结
合物、和共产物卤化氢的缩合条件下进行接触；和任意性地(c)循环所
述共产物卤化氢到所述步骤(a)的氧化卤化反应方法之中。对于本发明
第三个方面来说，“轻质烯烃”应当视为乙烯、丙烯、丁烯、或其混合
5 物，而“较高级的烃”应当视为 C5+烃。

在本发明此第三个方面，甲烷是经由中间体卤代甲烷被活化而形成
轻质烯烃如乙烯、丙烯、和/或丁烯、和/或较高级的烃如 C5+汽油。
在轻质烯烃的制备方法中，本发明所述的新颖方法省略了对于费用成
本高、能量消耗大且复杂的蒸汽裂化器技术的需要。替代地，高价值
10 的商品烯烃采用基本上简单的工程技术设备就可制得，同时可有利地
利用目前不可利用或浪废的甲烷资源。同样，前述新颖方法通过中间
体卤代甲烷将甲烷转变成 C5+汽油。因此，采用这种简便的本发明，
复杂的烃转化方法（它们与石油炼油厂和 Fischer-Tropsch 设备相连）
就可省略。

15 优选本发明所用的缩合催化剂选自 DCM-2 和 ZSM 结构模式的硅
铝酸盐、铝磷酸盐、硼硅酸盐、硅酸盐和硅铝磷酸盐。

在第四个方面，本发明提供了一种新颖的制备卤代乙烯单体的方
法。在此方面中，所述方法包括：(a)使甲烷与第一卤素源和任意性的
第一氧源，在第一氧化卤化反应催化剂存在下，在足以制备卤代甲烷
20 和任意性的二卤代甲烷的氧化卤化反应条件下进行接触，所述催化剂
包括稀土卤化物或稀土卤氧化物，且基本不含铜和铁，条件是当铈存
在于所述催化剂中时，则至少一种其它稀土元素也存在于所述催化剂
之中；和之后(b)使经此制得的所述卤代甲烷和任意性的二卤代甲烷与
一种缩合催化剂，在足以制备乙烯和共产物卤化氢的缩合条件下进行
25 接触；(c)使所述乙烯与第二卤素源和任意性的第二氧源，在第二氧
化卤化催化剂存在下，在足以制备卤代乙烯单体的氧化卤化反应条件
下进行接触；和任意性地(d)循环来自步骤(b)的所述共产物卤化氢到所述
步骤(a)和/或(c)之中，在步骤(c)中的乙烯转化为卤代乙烯单体的步骤，
可通过常规的现有技术催化剂来实现，例如，负载的铜催化剂，可以
30 制得 1,2-二卤代乙烷，它接着可在一个分立的热裂化器中受热裂化为卤
代乙烯单体。一种可选方案是，在步骤(c)中的乙烯转化为卤代乙烯单

体的反应，可通过采用前述催化剂来实现，该催化剂含有一种稀土卤化物或稀土卤氧化物，且基本不含铁和铜，条件是当铈存在于所述催

化剂中时，则至少一种其它稀土元素也存在于所述催化剂之中。当采用所述稀土催化剂时，则不需要采用分立的热裂化反应器，就可直接制得卤代乙烯。卤代乙烯也可通过混合在步骤(b)中制得的所述乙烯与甲烷输送到步骤(a)中而得到源自步骤(a)的含有卤代甲烷和卤代乙烯的
5 反应器流出物而制备得到。在这种设计方案中，所述第一和第二卤素源、所述第一和第二氧源、和所述第一和第二氧化卤化反应催化剂，在每种情形中是相同的，这是由于步骤(a)和(c)是在同一反应器中结合的。因此，在所述卤代甲烷转化为乙烯之前的卤代甲烷和卤代乙烯的分离，提供了从甲烷制备卤代乙烯的两反应器系统。优选在该制备卤
10 代乙烯单体的方法中，缩合方法反应温度大于 250°C 但小于 600°C，且缩合方法压力大于 689Pa(0.1 psi)绝对压力但小于 2068 kPa(300 psi)绝对压力。还优选在该方法中，所述卤代甲烷和卤代乙烯的混合物进行分离；卤代乙烯作为产物收集；而所述卤代甲烷循环回到步骤(b)以制备乙烯。

15 在此第四个方面，本发明涉及一种新颖的联合方法，它可用来活化甲烷以形成卤代甲烷，接着将卤代甲烷缩合为乙烯和共产物卤化氢、和之后在转化乙烯为卤代乙烯单体的氧化卤化反应方法中直接利用含乙烯和卤化氢的蒸汽。在如前所述实施这种方法的优选方法中，所述制备卤代甲烷步骤和所述制备卤代乙烯单体步骤，是结合在一个反应
20 器之中。因此，所述方法可以有利地在一个两反应器系统中将甲烷转化为卤代乙烯单体。

在第五个方面，本发明提供了一种新颖的制备乙酸的联合方法。在此方面，所述方法包括：(a)使甲烷与卤素源和任意性的氧源，在氧化卤化反应催化剂存在下，在足以制备卤代甲烷的氧化卤化反应条件
25 下进行接触；和(b)使经此制得的所述卤代甲烷与一种羰基化试剂，在一种羰基化反应催化剂存在下，在足以制备乙酰卤的羰基化条件下进行接触；和之后(c)在水解条件下对所述乙酰卤进行水解，制得乙酸。在本发明的优选实施方式中，所述氧化卤化反应催化剂包括稀土卤化物或稀土卤氧化物，它是基本不含铜和铁的，条件是当铈存在于所述
30 催化剂中时，则至少一种其它稀土元素也存在于所述催化剂之中。

在本发明的此第五个方面，为制备乙酸提供了一种新颖的合成方法。这种独特的合成的特征在于其使用甲烷作为原料，使用卤代甲烷

作为制备乙酸的中间体，和在所述方法不存在甲醇作为中间体。

在本发明的新颖的氧化卤化反应方法中，卤代 C_1 烃产物优选为一种单卤代 C_1 烃产物，可在基本没有全卤代 C_1 氯碳产物形成下选择性地制得，并具有有利的低含量的副产物，如 CO_x 氧化产物（CO 和 CO_2 ）。

本发明所述新颖方法包括：使选自甲烷、卤代 C_1 烃、或其混合物的反应剂烃，与卤素源和任意性的氧源，在催化剂存在下，在足以制备较所述反应剂烃具有更多数目卤素取代基的卤代 C_1 烃的工艺条件下进行接触。使用氧源是优选的。用于本发明所述氧化卤化反应方法中的独特催化剂，包括基本不含铜和铁的稀土卤化物或稀土卤氧化物化合物，
5 进一步条件是当铈存在于所述催化剂中时，则至少一种其它稀土元素也存在于所述催化剂之中。

在本发明所述方法中，所述卤素源，举例来说，可以单质卤素或卤化氢形式提供。如果所述源是单质卤素，则所述卤素自身起着双重作用，为所述氧化卤化反应方法提供卤素离子和氧化剂。在这种情形中，所述反应产物将包括氢卤酸。有利地，所述氢卤酸可进行循环并被使用，与原料中的氧源一起完成本发明所述方法。因此，不再需要从所述产物氢卤酸中再生单质卤素。

在优选实施方式中，本发明所述方法提供了氧化卤化甲烷以制备卤代甲烷和任意性的二卤代甲烷的方法。在这种优选实施方式中，所述方法包括：使甲烷与卤素源和任意性的氧源，在前述稀土卤化物或稀土卤氧化物催化剂存在下，在足以制备卤代甲烷和任意性的二卤代甲烷的反应条件下进行接触，所述稀土卤化物或稀土卤氧化物催化剂基本不含铜和铁，进一步条件是当铈存在于所述催化剂中时，至少一种其它稀土元素也存在于所述催化剂之中。
20

在一种更为优选的实施方式中，本发明所述方法提供了甲烷的氧化单氯化以高选择性地形成氯代甲烷的方法。在这种更优选的实施方式中，所述方法包括：使甲烷与氯源最优选为氯化氢、和任意性的氧源，在包括氯化镧或氯氧化镧的催化剂存在下，在足以制备氯代甲烷的反应条件下进行接触，所述氯化镧或氯氧化镧催化剂基本不含铜和铁。
25

在本发明一种更优选实施方式中，所述稀土卤化物或稀土卤氧化物催化剂是“多孔性的”，对于本发明来说，它表示所述催化剂具有至少 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 的表面积，它是采用测量表面积的 BET (Brunauer-Emmett-Teller)方法测得的，由 S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller 在 Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)中所
30

述。在另一种更优选的本发明实施方式中，所述稀土卤化物为氯化镧，所述稀土卤氧化物为氯氧化镧。

如上所述的新颖氧化卤化反应方法，可有利地与下游方法联合在一起，用以将卤代甲烷转化为高价值商用化学品，包括甲醇、二甲醚、
5 轻质烯烃如乙烯、丙烯和丁烯、和较高级的烃包括 C5+汽油，以及卤代乙烯单体和乙酸。

因此，在第二个方面，本发明提供了一种新颖的制备甲醇、二甲醚、或其结合物的方法。在此方面的所述方法包括：(a)使甲烷与卤素源和任意性的氧源，在包括稀土卤化物或稀土卤氧化物的催化剂存在下，在足以制备卤代甲烷的单卤化反应条件下进行接触，所述稀土卤
10 化物或稀土卤氧化物催化剂基本不含铜和铁，条件是当铈存在于所述催化剂中时，则至少一种其它稀土元素也存在于所述催化剂之中；和之后(b)使经此制得的所述卤代甲烷与水，在足以制备甲醇、二甲醚、或其结合物和共产物卤化氢的水解条件下进行接触；和任意性地(c)循环所述共产物卤化氢到所述步骤(a)的氧化卤化反应方法之中。
15

在第三个方面，本发明提供了一种新颖的制备轻质烯烃和/或汽油的方法，所述方法包括：(a)使甲烷与卤素源和任意性的氧源，在包括稀土卤化物或稀土卤氧化物化合物的催化剂存在下，在足以制备卤代甲烷和任意性的二卤代甲烷的氧化卤化反应工艺条件下进行接触，所
20 述稀土卤化物或稀土卤氧化物催化剂基本不含铜和铁，条件是当铈存在于所述催化剂中时，则至少一种其它稀土元素也存在于所述催化剂之中；和之后(b)使经此制得的所述卤代甲烷和任意性的二卤代甲烷与缩合催化剂，在足以制备至少一种轻质烯烃、一种较高级的烃、或其结合物、和共产物卤化氢的缩合条件下进行接触；和任意性地(c)循环
25 所述共产物卤化氢到步骤(a)的氧化卤化反应方法之中。对于本发明第三个方面来说，“轻质烯烃”应当视为乙烯、丙烯、丁烯、或其混合物，而“较高级的烃”应当视为 C5+烃。

在第四个方面，本发明提供了一种新颖的制备卤代乙烯单体的方法，所述方法包括：(a)使甲烷与第一卤素源和任意性的第一氧源，在第一氧化卤化反应催化剂存在下，在足以制备卤代甲烷和任意性的二
30 卤代甲烷的氧化卤化反应条件下进行接触，所述催化剂包括稀土卤化

物或稀土卤氧化物，且基本不含铜和铁，条件是当铈存在于所述催化剂中时，则至少一种其它稀土元素也存在于所述催化剂之中；和(b)使经此制得的卤代甲烷和任意性的二卤代甲烷与缩合催化剂，在足以制备乙烯和共产物卤化氢的缩合条件下进行接触；和(c)使所述乙烯与第二卤素源和任意性的第二氧源，在第二氧化卤化催化剂存在下，在足以制备卤代乙烯单体的氧化卤化反应条件下和任意性的热裂化条件下进行接触；和任意性地(d)循环来自步骤(b)的所述共产物卤化氢到所述步骤(a)和(c)之中。

有利地，在上述步骤(c)中的乙烯转化为卤代乙烯单体的步骤，可通过常规的现有技术催化剂如卤化铜来实现，或者使用如前所述稀土卤化物或稀土卤氧化物化合物来实现。卤代乙烯也可通过混合在步骤(b)中制得的乙烯与甲烷输送到步骤(a)中而得到来自步骤(a)的含有卤代甲烷和卤代乙烯的反应器流出物而制备得到。

在第五个方面，本发明提供了一种新颖的制备乙酸的联合方法。在此方面，所述方法包括：(a)使甲烷与卤素源和任意性的氧源，在氧化卤化反应催化剂存在下，在足以制备卤代甲烷的氧化卤化反应条件下进行接触；和(b)使经此制得的所述卤代甲烷与一种羰基化试剂，在羰基化反应催化剂存在下，在足以制备乙酰卤的羰基化条件下进行接触；和之后(c)在水解条件下对所述乙酰卤进行水解，制得乙酸。在本发明的优选实施方式中，所述氧化卤化反应催化剂包括稀土卤化物或稀土卤氧化物，它是基本不含铜和铁的，条件是当铈存在于所述催化剂中时，则至少一种其它稀土元素也存在于所述催化剂之中。

上述确定的每个下游应用，将在所述新颖的氧化卤化反应方法的总体描述之后得到详细的描述。

用于本发明所述氧化卤化反应方法中的所述反应剂烃，包括甲烷或任何能够按照本文所述方法获得卤素取代基的卤代 C_1 烃。所述卤代 C_1 烃的卤素取代基，优选选自氯、溴、和碘，更优选为氯和溴。一个、两个或三个卤素取代基可以存在于所述卤代 C_1 烃上；但对于反应剂烃来说， C_1 反应剂不是全卤代化合物，如四氯化碳。不同的卤素取代基可以合适地存在于所述 C_1 烃反应剂，如溴代二氯甲烷和二溴二氯甲烷。

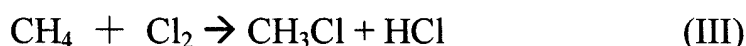
卤代 C_1 烃的合适实例包括（但不限于此）氯代甲烷、溴代甲烷、

碘代甲烷、二氯甲烷、二溴甲烷、二碘甲烷、氯仿、三溴甲烷、溴代二氯甲烷、碘代二氯甲烷、氯代二溴甲烷、碘代二溴甲烷，氯溴甲烷和其混合物，等等。但是，甲烷是最优选的反应剂烃。所述 C₁ 反应剂
5 烃可以纯原料物流、或如后文所述采用惰性稀释剂进行稀释、或以甲烷和卤代 C₁ 烃及任意性地还结合有一种惰性稀释剂的混合物的形式，提供到所述氧化卤化反应方法之中。

用于本发明所述方法中的卤素源，可为任意无机或有机含卤素化合物（或这些化合物的混合物），它们能够转移其卤素原子到所述反应剂烃之上。所述卤素源的合适的非限定性实例包括氯、溴、碘、氯化
10 氢、溴化氢、碘化氢、和具有一个或多个不稳定的卤素取代基（即可转移的卤素取代基）的卤代烃，后者优选为全卤化碳或具有两个或多个卤素原子的高度卤代烃。具有不稳定卤素取代基的全卤化碳的非限定性实例包括四氯化碳、四溴化碳等。具有两个或多个卤素取代基的高度卤代烃的非限定性实例（其至少一个取代基是不稳定的）包括氯
15 仿和三溴甲烷。优选地，所述卤素源是一种氯源或一种溴源，更优选为氯化氢或溴化氢，最优选为氯化氢。

所述卤素源可以任意的能够有效制备想要的卤代 C₁ 烃产物的数量提供给所述方法。典型地，卤素源的数量将根据具体的方法化学计量学、反应器设计、和安全因素而变化。举例来说，可以采用相当于所
20 述反应剂烃的化学计量数量，或者相当于氧的化学计量数量（如果氧存在的话）的卤素源。一种替代方案是，所述卤素源，如果需要的话，可以大于或小于化学计量数量进行使用。在用来说明本发明的一种实施方式中，甲烷可被氯氧氯化，形成氯代甲烷和氯化氢，其化学计量反应如方程式 III 所示：

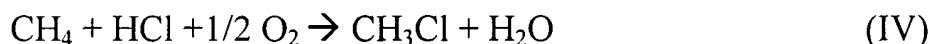
25



前述没有采用氧的反应，它通常是以“富燃料”方式进行的，也就是说，采用过量的烃反应剂；但是所述反应条件不限于富燃料操作
30 方式。所述富燃料限制之外的其它操作条件也是合适的。典型地，反应剂烃与卤素源（以分子卤素表示，例如 Cl₂）的摩尔比是大于 1/1，

优选是大于 2/1，更优选是大于 4/1。一般地，反应剂烃与卤素源的摩尔比小于 20/1，优选小于 15/1，更优选小于 10/1。

在说明本发明的一种优选实施方式中，甲烷可在氧存在下被氯化氢氯化，制得氯代甲烷和水，其化学计量反应如此后的方程式 (IV) 所示：



采用了氧的这种反应类型，考虑到安全性，通常是“富燃料”方式进行的。对于这种实施方式来说，所述术语“富燃料”表示氧是限制试剂，而 C_1 反应剂烃相对于氧是摩尔过量的。通常地，例如，烃与氧的摩尔比是选择在所述混合物的富燃料可燃极限之外进行操作，尽管这不是绝对需要的。另外，卤化氢与氧的化学计量摩尔比（例如，1 $\text{HCl} : 0.5 \text{O}_2$ ）或比化学计量的更大的摩尔比是经常采用的，以使卤代烃产物的收率最大化。

氧源对于本发明的方法不是必要的；但是，使用氧源是优选的，特别是当卤素源含有氢原子的时候。氧源可为任意含氧气体或这类气体的混合物，如基本纯的分子氧、空气、富氧空气、或氧与不会干扰所述氧化卤化反应方法的稀释气如氮、氩、氦、一氧化碳、二氧化碳、甲烷及其混合物的混合物。如上所述，当采用氧时，输入到所述氧化卤化反应器中的原料通常是富燃料的。通常地，反应剂烃与氧的摩尔比大于 2/1，优选大于 4/1，更优选大于 5/1。通常地，反应剂烃与氧的摩尔比小于 20/1，优选小于 15/1，更优选小于 10/1。

基于上述说明，本领域技术人员将会知道如何确定适合不同于本文所例举的反应剂结合的反应剂烃、卤素源、和氧源的摩尔数量。

任意性地，如果需要的话，包括反应剂烃、卤素源、和优选的氧源的原料，可用一种稀释剂或载气进行稀释，它们可以是任意基本不反应的气体，即一种基本不会干扰所述氧化卤化反应的气体。所述稀释剂可有助于从反应器中移走反应产物和热量，有助于降低不想要副反应的数目。合适稀释剂的非限定性例子包括氮、氩、氦、一氧化碳、二氧化碳、及其混合物。在一种可选实施方式中，甲烷可以用作稀释

剂, 尽管甲烷在这种反应方法中是具有反应活性的。所采用的稀释剂数量通常大于 10 mol%, 优选大于 20 mol%, 以输入到所述反应器中原料的总摩尔数即反应剂烃、卤素源、氧源和稀释剂的总摩尔数计。所采用的稀释剂数量通常小于 90 mol%, 优选小于 70 mol%, 以所述反应器的原料总摩尔数计。

用于本发明所述氧化卤化反应方法中的催化剂，一方面，它包括稀土卤化物化合物。所述稀土是由钪（原子序数 21）、钇（原子序数 39）和镧系（原子序数 57-71）组成的 17 种元素的组[James B. Hedrick, U. S. Geological Survey – Minerals Information – 1997, “Rare-Earth Metals”]。优选地，本文中该术语是用来表示一种选自镧、铈、钕、镨、钆、铽、钷、钐、铉、铀、钫、铯、钡及其混合物的元素。优选的用于前述氧化卤化反应方法中的稀土元素是那些通常认为是单价金属的元素。采用多价金属的稀土卤化物的催化性能，表现出不如采用单价金属的稀土卤化物的理想。本发明的所述稀土元素优选是选自镧、铈、镨、钆、铽及钷及其混合物。最优选地，用于催化剂中的所述稀土元素为镧或镧与其它稀土元素的混合物。

优选地，所述稀土卤化物以通式 MX_3 表示，其中 M 为至少一种稀土元素，它选自镧、铈、钕、镨、镝、钐、铒、钆、铽、铪、铟、铋、铊、铷、铯、钫、及其混合物；且其中每个 X 选自氯、溴和碘及其混合物。
更优选地，X 为氯，更优选的稀土卤化物以通式 MCl_3 表示，其中 M 定义如前所述。最优选地，X 为氯，且 M 为镧或镧与其它稀土元素的混合物。

在一种优选实施方式中，所述稀土卤化物是多孔性的，即意味着所述稀土卤化物通常具有大于 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积，优选大于 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更优选所述 BET 表面积是大于 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，甚至更优选是大于 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更加优选是大于约 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，最优选是大于约 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 。一般地，所述稀土卤化物的 BET 表面积是低于 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。对于上述这些测量数据来说，氮吸附等温线是在 77K 时测得的，所述表面积是利用 BET 方法（如本文前述所引用）从所述等温线数据计算得到。

30 在另一个方面，用于本发明的所述催化剂包括稀土卤氧化物，所述稀土为上述所限定的十七种元素。优选地，所述稀土卤氧化物以通

式 MOX 表示, 其中 M 为至少一种稀土, 它选自镧、铈、钕、镨、铈、钐、铈、钐、铈、钐、铈、钐、及其混合物; 且其中 X 选自氯、溴和碘。更优选地, 所述稀土卤氧化物是稀土氯氧化物, 以通式 MOCl 表示, 其中 M 定义如前所述。最优选地, X 为氯, 且 M 为镧或镧与其它稀土元素的混合物。

在一种优选实施方式中, 所述稀土卤氧化物是也多孔性的, 即暗示该卤氧化物具有大于 $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积。优选地, 所述稀土卤氧化物具有大于 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积, 更优选是大于 $20 \text{ m}^2/\text{g}$, 最优选是大于 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 。一般地, 所述稀土卤氧化物的 BET 表面积是小于 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外, 需要指出的, 所述 MOCl 相具有特征粉末 X 射线衍射 (XRD) 图案, 它明显不同于所述 MCl_3 相。

一般地, 能够进行氧化还原反应 (氧化还原) 的金属存在于所述催化剂中是不受人欢迎的。氧化还原金属通常包括具有多于一个稳定氧化态的过渡金属, 如铁、铜和锰。本发明所述稀土卤化物或卤氧化物催化剂, 特别要求是基本不含铜和铁的。术语“基本不含”表示稀土元素与氧化还原金属优选为铁或铜的原子比大于 1/1, 优选大于 10/1, 更优选大于 15/1, 最优选大于 50/1。另外, 铈 (一种镧系稀土元素) 已知是一种具有达到 3^+ 和 4^+ 氧化态能力的氧化还原催化剂。为此, 如果所述稀土金属为铈, 则本发明所述催化剂还包括至少一种铈之外的稀土金属。优选地, 如果所述稀土金属中的一种为铈, 则所述铈的摩尔比应小于所述催化剂中存在的其它稀土金属的总量。但是, 更优选地, 在所述催化剂中基本没有铈。“基本没有铈”是表示存在的任何铈数量占总稀土成分的低于 10 原子%, 优选低于 5 原子%, 更加优选低于 1 原子%。

在本发明的一种可选实施方式中, 所述稀土卤化物或稀土卤氧化物催化剂, 如前所述, 可以结合到催化剂载体上, 与催化剂载体一起挤出, 或者沉积到催化剂载体上, 如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、多孔硅铝酸盐 (沸石)、二氧化硅-氧化镁、铝土矿、氧化镁、碳化硅、二氧化钛、氧化锆、硅酸锆、或其任意结合。在此实施方式中, 传统载体的用量, 以催化剂和催化剂载体的总重量计, 大于 1 重量%, 但小于 90 重量%, 优选小于 70 重量%, 更优选小于 50 重量%。

在所述催化剂中包含其它元素，也可能是有利的。例如，优选的元素添加剂包括碱金属和碱土金属、硼、磷、硫、锆、钛、锆、钪、及其结合。这些元素可以存在用来改变所述组合物的催化性能，或者改善所述材料的机械性能（如耐磨性）。在一种优选实施方式中，所述元素添加剂为钙。在另一种优选实施方式中，所述元素添加剂不是铝或硅。元素添加剂在所述催化剂中的总含量，以所述催化剂总重量计，通常大于 0.01 重量%，通常小于 20 重量%。

所述稀土卤化物和稀土卤氧化物化合物可以商业获得或通过现有技术公开的方法制备得到。一种目前认为是优选的形成所述多孔性稀土卤氧化物（MOX）的方法包括下述步骤：(a)在包括水、醇、或其混合物的溶剂中制备一种或多种所述稀土元素的卤化物盐的溶液；(b)加入一种碱使之形成沉淀；和(c)收集并煅烧所述沉淀，从而形成 MOX。优选地，所述卤化物盐为稀土氯化物盐，例如，任意商业可得的稀土氯化物。通常地，所述碱为含氮碱，它选自氢氧化铵、烷基胺、芳胺、芳烷基胺、氢氧化烷基胺、氢氧化芳基胺、氢氧化芳烷基胺、及其混合物。所述含氮碱也可以含氮碱与其它不含氮的碱的混合物形式提供。优选地，所述含氮碱是氢氧化铵或氢氧化四烷基铵，更优选为氢氧化四（C₁₋₂₀ 烷基）铵。多孔性稀土卤氧化物也可通过合适采用碱金属或碱土金属氢氧化物，特别是含氮碱缓冲作用，而制备得到，但要注意避免基本上生成稀土氢氧化物或氧化物。在步骤(a)中的溶剂优选为水。一般地，所述沉淀是在大于 0°C 的温度时进行的。一般地，所述沉淀是在小于 200°C 温度下进行的，优选是小于 100 °C。所述沉淀通常是在环境大气压力下进行的，尽管根据需要较高压力可以使用，从而在所采用的沉淀温度保持液相。所述煅烧通常是在高于 200 °C 温度下进行的，优选是高于 300°C，但小于 800 °C，优选小于 600°C。混合羧酸和稀土氯化物盐的产品，在经合适分解时也能得到稀土卤氧化物。

一种目前认为是优选的形成所述多孔性稀土卤化物（MX₃）催化剂的方法包括下述步骤：(a)在包括水、醇、或其混合物的溶剂中制备一种或多种所述稀土元素的卤化物盐的溶液；(b)加入一种碱使之形成沉淀；和(c)收集、洗涤并煅烧所述沉淀；和(d)使所述煅烧的沉淀与卤素源接触。优选地，所述稀土卤化物为一种稀土氯化物盐，例如，任

- 意商业可得的稀土氯化物。所述溶剂和碱可为任意前述形成 MOX 时提及的那些。优选地，所述溶剂为水，所述碱为含氮碱，如前所述。所述沉淀通常是在大于 0°C 的温度时进行的，但小于 200°C，优选是小于 100 °C，且是在环境大气压力或较高压力下进行的，以保持液相。
- 5 所述煅烧通常是在高于 200 °C 温度下进行的，优选是高于 300°C，但小于 800 °C，优选小于 600°C。优选地，所述卤素源是卤化氢，如氯化氢、溴化氢、或碘化氢。更优选地，所述卤素源为氯化氢。与卤素源接触通常是在大于 100°C 和小于 500°C 的温度下进行的。与卤素源接触的典型压力范围在环境大气压至低于 150 psia (1034 kPa)之间。
- 10 如上所述，所述稀土卤氧化物 (MOX) 化合物，通过用一种卤素源处理所述卤氧化物，可以转化为所述稀土卤化物 (MX₃) 化合物。由于本发明的氧化卤化反应方法需要一种卤素源，所以，使所述稀土卤氧化物与一种卤素源如氯在所述氧化卤化反应器中进行接触以现场形成所述 MX₃ 催化剂，是可行的。
- 15 本发明所述氧化卤化反应的方法，可在任意适合于气相方法的传统设计的反应器中进行，包括批量式、固定床、流化床、运输床、连续的和间歇的流动反应器、和催化蒸馏反应器。所述工艺条件（例如，原料成分的摩尔比、温度、压力、气体时空速率），可以广泛地进行变动，只要能够获得想要的卤代 C₁ 烃产物，优选单卤代 C₁ 烃产物，更优
- 20 选为氯代甲烷即可。通常地，所述方法温度大于 200°C，优选大于 300°C，更优选大于 350°C。通常地，所述方法温度小于 600°C，优选小于 500°C，更优选是小于 450°C。正常地，所述方法可在大气压下进行；但在较高或较低压力下进行操作，根据需要也是可行的。优选地，所述压力等于或大于 14 psia (97 kPa)，但小于 150 psia (1034 kPa)。
- 25 通常地，所述原料（反应剂烃、卤素源、任意性的氧源、和任意性的稀释剂）的总重量时空速率 (WHSV) 大于 0.1 克总进料每克催化剂每小时 (h⁻¹)，优选大于 0.5 h⁻¹。通常地，所述原料的总气体时空速率小于 100 h⁻¹，优选小于 20 h⁻¹。
- 30 如果所述氧化卤化反应方法是按照如上所述进行的，则就会形成一种具有较所述反应剂烃有较多数目卤素取代基的卤代 C₁ 烃产物。按照本发明所述氧化卤化反应方法有利地制得的卤代 C₁ 烃产物包括（但

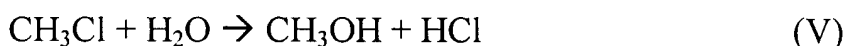
不限于这些) 氯代甲烷、二氯甲烷、溴代甲烷、二溴甲烷、碘代甲烷、氯仿、和三溴甲烷。优选地, 所述卤代 C_1 烃产物是一种单卤代 C_1 烃、二卤代 C_1 烃、或其结合物。更优选地, 所述卤代 C_1 烃产物是一种单卤代 C_1 烃。更加优选地, 所述卤代 C_1 烃产物是氯代甲烷或溴代甲烷; 最
5 优选为氯代甲烷。

为了便于本文的说明, “转化率” 应该定义为在本发明所述氧化卤化反应方法中已经转化(即已经反应)为产物的反应剂化合物的 mol%。可能涉及到“反应剂烃转化率”、或“卤素源转化率”、或“氧转化率”。转化率根据研究中的具体反应剂、具体催化剂、和具体反应工艺条件
10 而变化。通常地, 对于本发明所述方法来说, 甲烷或其它反应剂烃的转化率大于 3 mol%, 优选大于 10 mol%。通常地, 对于本发明所述方法来说, 卤素源转化率大于 12 mol%, 优选大于 20 mol%。通常地, 所述氧转化率大于 10 mol%, 优选大于 20 mol%。

对本发明来说, “选择性” 应该定义为转化为一种具体产物如卤代
15 C_1 烃产物或或氧化副产物如 CO 或 CO_2 的已经转化的甲烷或其它反应剂 C_1 烃的 mol%。在本发明所述氧化卤化反应方法中, 单卤代 C_1 烃产物最优选为氯代甲烷或溴代甲烷的选择性, 通常大于 60 mol%, 优选大于 70 mol%, 更优选大于 80mol%。二卤代 C_1 烃产物优选为二氯甲烷或二溴甲烷的选择性, 通常小于 20 mol%, 优选小于 15 mol%。有利
20 地, 本发明所述氧化卤化反应方法, 基本没有全卤代产物, 如四氯化碳和四溴化碳, 它们具有较低的商业价值。至于“基本没有全卤代产物”, 它是表示在所述方法中和在与所想要的卤代 C_1 烃产物结合中, 制得的全卤代物种不多于 5%, 但是优选不多于 2%, 最优选地, 制得的全卤代物种应不多于 1%。另一个优点是, 在本发明的优选实施方式
25 中, 只得到低水平的氧化副产物如 CO_x 氧化产物 (CO 和 CO_2)。通常地, 对于一氧化碳和二氧化碳的总选择性是小于 20mol%, 优选小于 15 mol%, 更优选小于 10mol%。

所述单卤代和二卤代烃产物, 优选单卤代产物, 更优选为氯代甲烷或溴代甲烷, 它们可在本发明的氧化卤化反应方法中制得, 可以用作下游工艺(它们可制得高价值商用化学品如甲醇、二甲醚、轻质烯
30 烃包括乙烯、丙烯和丁烯、较高级的烃包括 C_5+ 汽油、卤代乙烯单体、

和乙酸)的原料。卤代甲烷形成甲醇的水解作用, 先前已经在现有技术中被公开, 其代表性参考条件包括 US1086381、US4990696、US4523040、US5969195, 并被 G. Olah 在 Journal of the American Chemical Society, 1985, 107, 7097-7105 和 I. Fells 在 Fuel Society Journal ,
5 10, 1959, 26-35 之中所公开。至于氯代甲烷水解为甲醇的实例, 所述方法可由下述化学计量反应 (V) 表示:



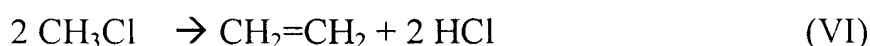
10 所有催化剂都可用于卤代甲烷的水解反应, 只要所述水解能够制得甲醇即可。许多催化剂对这类水解具有活性, 举例来说, 包括氧化铝; 各种 ZSM 结构模式的沸石如 ZSM-5, 优选具有 1-12 的约束指数; 碱金属和碱土金属的氢氧化物和醇盐如氢氧化钠、氢氧化钾、和乙醇钠; 氢氧化烷基铵和各种胺, 例如氢氧化三甲基胺和哌啶; 过渡金属
15 卤化物络合物, 优选为铂、钯、和镍及其混合物的卤化物络合物, 更优选为其氯化物的络合物, 任意性地包括 H^+ 、IA 族、或 IIA 族元素的阳离子, 如 K^+ 或 Na^+ ; 和金属氧化物/氢氧化物催化剂, 包括 IIA 族元素 (例如 Mg, Ba) 的金属氧化物/氢氧化物; 以及整个过渡元素系列 (例如, V, Cr, Zr, Ti, Fe, 或 Zn), 负载在 γ -氧化铝或活性炭之上。

20 水解方法条件将根据所采用的具体催化剂和卤代烷而变化。由于热动力学偏向于形成卤代甲烷的逆反应 (即方程式 V 的逆反应), 所以, 相对于卤代甲烷过量的水, 常常用来促使平衡向甲醇方向移动。优选地, 水与卤代甲烷的摩尔比为大于 1:1, 更优选大于 5:1。优选地, 所述水/卤代甲烷的摩尔比小于 20:1, 更优选是小于 10:1。一般地, 所述
25 水解是在大于 85°C , 优选大于 115°C 的温度下进行的。一般地, 所述水解是在小于 600°C , 优选小于 400°C 的温度下进行的。所述方法压力也可在低于一大气压至超大气压下变化; 但是, 通常是在大于 7 psia (50 kPa), 优选是大于 14 psia (97 kPa), 至小于 725 psia (4999 kPa) 和优选小于 73 psia (500 kPa) 的压力下进行的。所述卤代甲烷原料的重量时空速率 (WHSV) 可在通常大于 0.1 克原料每克催化剂每小时 (h^{-1})
30 至小于 1000 h^{-1} 的数值之间广泛地变化。优选地, 所述卤代甲烷原料的

重量时空速率是在大于 1 h^{-1} 至小于 10 h^{-1} 之间变化。

卤代甲烷的转化率，即反应的卤代甲烷与原料中卤代甲烷的摩尔百分比，将随着具体催化剂和工艺条件而变化。一般地，甲醇和二甲醚是主要产物，其比例随着催化剂和工艺条件而变化。所述水解方法和产物分布的进一步详细描述，可在上述引用的相关资料中找倒。卤化氢（它是所述水解反应方法的共产物），可以方便地循环回到所述氧化卤化反应器之中，在该处它可作为卤素源被消耗。

在本发明的另一个方面，由上述甲烷的氧化卤化方法制得的卤代甲烷，可以进行缩合形成轻质烯烃如乙烯、丙烯、丁烯和较高级的烃包括 C5+汽油。作为氯代甲烷转化为乙烯的实例，所述化学计量反应可由下述方程式(VI)表示：



由上述可以看出，卤化氢如氯化氢，是作为这种缩合反应的共产物而制得的。而且，所述卤化氢可以方便地循环回到所述氧化卤化反应器之中，并作为卤素源被消耗。

任何能够实现所述缩合反应方法的催化剂，都可采用。例如，US5397560 公开了用于将卤代甲烷转化为轻质烯烃主要是乙烯和丙烯的具有 DCM-2 结构模式的硅铝酸盐的用途。已知的用来将甲醇缩合为轻质烯烃和汽油的催化剂，也可类似地用于本文所述的将卤代甲烷转化为轻质烯烃和汽油的缩合反应。这类催化剂的非限定性实例包括：ZSM 结构模式的沸石如 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-34, ZSM-35 和 ZSM-38，优选地，其中前述的 ZSM 沸石具有 1-12 的约束指数；以及各种不同的铝磷酸盐（aluminophosphate）（ALPO's）和硅铝磷酸盐（silicoaluminophosphates）（SAPO's）。公开了前述催化剂中一种或多种的参考资料包括 US3894107, US4480145, US4471150, US4769504, US5912393。

一般地，所述缩合反应方法包括使卤代甲烷与所述催化剂在足以制备至少一种轻质烯烃如乙烯、丙烯、丁烯、或至少一种 C5+烃、或其任意混合物的缩合反应条件下进行接触。所述反应方法温度通常是

大于 250°C, 优选大于 350°C 的温度下进行的。所述方法温度通常是小于 600°C, 优选小于 450°C。所述方法压力也可在低于一大气压至超大气压下变化;但是,通常是采用的压力大于 0.1 psi 绝对压力 (689 Pa) 但小于 300 psi (2068 kPa)绝对压力。所述卤代甲烷原料的重量时空速率 (WHSV) 可在通常大于 0.1 h⁻¹ (克原料每克催化剂每小时) 至小于 1000 h⁻¹ 的数值之间广泛地变化。优选地, 所述卤代甲烷原料的重量时空速率是在大于 1 h⁻¹ 至小于 10 h⁻¹ 之间变化。前述缩合反应方法的产物分布, 将会随着具体原料、催化剂和工艺条件而变化。一种包括轻质烯烃主要为乙烯、丙烯、和丁烯的产物物流, 通常是采用所述 DCM-2 催化剂制得的。一种主要含有较重烃如 C5+汽油的产物物流, 通常是采用沸石 ZSM 催化剂制得的。而且, 作为所述方法的共产物的卤化氢, 可以方便地循环回到所述氧化卤化反应器之中并作为卤素源被消耗。

在本发明的另一种应用中, 由卤代甲烷缩合反应制得的乙烯, 可直接输入到卤代乙烯单体工艺中, 在该处所述乙烯与一种卤素源优选为卤化氢和任意性的一种氧源, 在氧化卤化催化剂存在下进行接触。优选是采用氧源。对于制备卤代乙烯单体来说, 卤素源和氧源, 可为本文此前在与甲烷的氧化卤化反应相关部分中描述的任何卤素源和氧源。对于制备卤代乙烯单体来说, 所述氧化卤化反应催化剂可为任意的已知用于此目的的常规催化剂, 包括负载的铜催化剂如采用碱金属或碱土金属卤化物促进的负载氯化铜, 这些对于本领域技术人员来说是已知的。当采用这些常规催化剂时, 则可获得二卤代乙烷, 它随后可受热裂化为卤代乙烯单体。在一种优选实施方式中, 所述氧化卤化反应催化剂为本文此前在与所述甲烷的氧化卤化反应相关部分中描述的稀土卤化物或稀土卤氧化物催化剂。如果采用所述稀土卤化物或卤氧化物, 则可直接获得卤代乙烯, 而不再需要分立的热裂化反应器。卤代乙烯也可通过将乙烯与所述甲烷进料混合到所述甲烷氧化卤化反应器之中, 以得到一种含有卤代甲烷和卤代乙烯的流出物而制得。在将所述卤代甲烷转化为乙烯之前, 对卤代甲烷和卤代乙烯进行分离, 可以有利地提供一种从甲烷制备卤代乙烯的两反应器系统。

通常地, 在卤代乙烯的制备中, 乙烯与氧的摩尔比大于 2/1, 优选大于 4/1, 但一般小于 20/1, 优选小于 15/1。一般地, 乙烯的氧化卤

化反应是在大于 150°C 的温度下进行的, 优选是大于 200°C, 更优选是大于 250°C。通常地, 乙烯的氧化卤化反应是在小于 500°C, 优选小于 425°C, 更优选小于 350°C 的温度下进行的。正常地, 所述方法可在大气压或较高压力下进行。通常地, 所述压力将等于或大于 14 psia (101 kPa), 但小于 150 psia (1034 kPa)。通常地, 所述反应剂原料(乙烯、卤素源、氧源、和任意性的稀释剂)的总气体时空速率(GHSV)将在 10 ml 总原料每毫升催化剂每小时(h^{-1}), 优选大于 100h^{-1} 至小于 50000h^{-1} 优选小于 10000h^{-1} 的数值之间变化。适合于含乙烯物流转化为卤代乙烯单体的氧化卤化反应的催化剂和反应条件的详细内容, 可在国际专利申请序号 PCT/US00/27272 (2000 年 10 月 3 日申请) 中找到。

在本发明的另一个方面, 在所述甲烷的氧化卤化反应中制得的卤代甲烷, 可在一种羰基化催化剂存在下被一种羰基化试剂羰基化形成乙酰卤, 它之后可水解形成乙酸。在所述羰基化步骤中, 可以采用任何羰基化反应条件, 只要所述羰基化反应可以制得所想要的乙酰卤产物。所述羰基化试剂自身可为任何能够转移羰基(CO)到所述卤代甲烷之上的化合物。优选地, 所述羰基化试剂为一氧化碳或含不稳定一氧化碳的有机金属络合物如过渡金属盐和络合物, 包括 VIII 族盐和络合物如钯、铁、和钴的盐和络合物, 还包括所述过渡金属的羰基络合物。羰基化试剂与卤代甲烷的摩尔比通常至少为 1:1, 优选大于 1:1, 更优选羰基化试剂与卤代甲烷的摩尔比大于 2:1。更优选地, 羰基化试剂与卤代甲烷的摩尔比小于 20:1, 更优选小于 10:1。一般地, 所述羰基化步骤是在大于 50°C 的温度和小于 350°C 的温度下进行的。所述反应压力可在大气压至较高压力范围内, 通常是在大于 7 psia (50 kPa) 至小于 725 psia (4999 kPa) 的压力之间。所述羰基化原料包括卤代甲烷和羰基化试剂的总重量时空速率(WHSV), 可在通常大于 0.1 克原料每克催化剂每小时(h^{-1}) 至小于 1000h^{-1} 的数值之间广泛地变化。

所述羰基化反应方法的产物为乙酰卤, 优选为乙酰氯。随后的乙酰卤转化为乙酸的水解反应, 可通过使乙酰卤与水在足以形成乙酸的反应条件下进行接触而简便地实现。本领域的技术人员将会明白乙酰卤水解的具体细节, 因为此步骤是酰基卤的直接水解, 这是公知技术,

例如公开在许多有机化学教科书之中。

下述实例是提供用来进一步例证说明本发明所述方法；但是这些实例绝不能理解为是以任何方式对本发明的限制。按照此处的说明，本领域技术人员将能够确认落在所述权利要求范围内的本发明的可选实施方式。

实例 1

按照下述方法制备包括一种多孔性氯氧化镧的催化剂组合物。在一个圆底烧瓶中，将氯化镧 ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 15 g) 溶解在去离子水 (100 ml) 中。在搅拌作用下，向所述氯化镧溶液中加入氢氧化铵 (6 M, 20 ml)。所述混合物离心，滗析过量液体得到凝胶。在一个单独容器中，将乳酸钙 (0.247 g, 0.0008 摩尔) 溶解在去离子水中，形成一种饱和溶液。所述乳酸钙溶液在搅拌作用下添加到所述含镧凝胶中。所述凝胶在 120°C 干燥过夜。回收得到干燥固体，它在敞口容器中在空气下于 550°C 煅烧 4 小时，得到一种多孔性氯氧化镧催化剂 (6.84 g)。该固体的 X 射线衍射表明存在有准结晶形态氯氧化镧。

将上述制得的催化剂粉碎为 20 x 40 US 筛目 (0.85 x 0.43 mm)，并按照下述方法在甲烷的氧化氯化反应中进行评价。在一个管式镍合金反应器，其长度/直径之比为 28.6/1 {6 英寸 (15.24 cm) x 0.210 英寸 (0.533 cm)} 中，装填入催化剂 (2.02 g)。按如表 1 所示比例，向所述反应器输入由甲烷、氯化氢、和氧组成的混合物。操作温度为 400°C，操作压力为大气压。排出气体用气相色谱进行分析。结果如表 1 所示。

表 1 甲烷在镧催化剂上氧氯化为氯代甲烷

摩尔比 $\text{CH}_4:\text{HCl}:\text{O}_2$	WHSV h^{-1}	Conv. CH_4 (mol%)	Conv. HCl (mol%)	Conv. O_2 (mol%)	Sel. CH_3Cl (mol%)	Sel CH_2Cl_2 (mol%)	Sel CO (mol%)	Sel CO_2 (mol%)
2:1:0.86	8.41	5.0	12.2	14.7	72.8	12.1	13.5	1.6
2:1:0.86	4.17	13.3	29.2	30.0	62.6	18.0	16.1	2.2
2:1:0.43	4.30	12.4	-	42.3	71.0	16.3	10.8	1.3
2:1:0.43	8.43	6.1	-	23.3	83.5	10.2	6.4	0.0

1. 工艺条件：400°C，大气压

由表 1 中的结果可以看出按照本文上述制得的氯氧化镧催化剂，

可有利地用于甲烷的氧化氯化反应之中。发现氯代甲烷是主要产物。二氯甲烷是作为第二产物形成的。氧化 C₁ 产物特别是一氧化碳和二氯化碳的产生，有利地是低的。

5 实例 2

本实例例证性说明使用甲烷和乙烯作为烃原料的氧化氯化反应。所述催化剂是按照如下方法制备得到的。一种氯化镧的水溶液，是通过在 6.6 份去离子水中溶解一份商购得的水合氯化镧（Alfa Aesar）制得的。在搅拌作用下，快速添加 1.34 份 6 M 氢氧化铵水溶液，形成凝
10 胶。所述混合物进行离心，将溶液与所述凝胶中滗析并抛弃。收集到的凝胶在 120°C 干燥过夜，接着在空气中于 550°C 煅烧 4 小时，得到一种所述催化剂例子。其 XRD 图案与 LaOCl 的图案相匹配。

所述催化剂装填到一个长度/直径比为 20/1 的镍反应器。调节所述反应器到 452°C 和接近环境压力的操作条件。一种含甲烷/乙烯/氯化氢
15 /氩/氧的原料，其摩尔比为 2.68:0.30:1.99:0.16:1:00，以 7.6 秒的时空，与所述催化剂进行接触。所述反应剂的转化率如下所述：乙烯，46.4%；甲烷，17.4%；氯化氢，36.4%；氧，44.2%（以摩尔%计）。甲烷和乙烯都消耗了。摩尔碳选择性如下：氯乙烯，24.7%；1,2-二氯乙烷，6.1%；二氯乙烯，5.8%；氯代甲烷，38.3%；二氯甲烷，12.5%；一氧化碳，
20 11.3%；二氧化碳，1.2%。该实例例证性说明了在一个反应器中将甲烷和乙烯的结合原料转化为氯代甲烷和氯乙烯的可行性。所述氯代甲烷产物随后可缩合为另外的乙烯，它可循环回到用于转化另外氯乙烯的氧化卤化反应器之中。通过在一个缩合反应器中定量转化所述氯化甲烷，这些结果可以计算出预想的甲烷转化为氯乙烯反应方法的假定产
25 物分布。这类计算得到的基于甲烷的摩尔选择性如下：氯乙烯单体，50.3%；1,2-二氯乙烷，12.5%；1,2-二氯乙烯，11.8%；一氧化碳，22.9%；和二氧化碳 2.5%。