(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101014556 B
(45)授权公告日 2012.09.26

(21)申请号 200580029181.X
(22)申请日 2005.02.02
(30)优先权数据
10/894,165 2004.07.19 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2007.02.28
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2005/002829 2005.02.02
(87)PCT申请的公布数据
WO2006/019399 EN 2006.02.23
(73)专利权人 GRT 公司
地址 美国加利福尼亚州
(72)发明人 P·格罗索 J·H·舍曼
E·W·麦克法兰
(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 龙传红
(51)Int.Cl.
C07C 1/26(2006.01)
(56)对比文件
US 6525230 B2,2003.02.25, 权利要求 1-3.
审查员 李哲

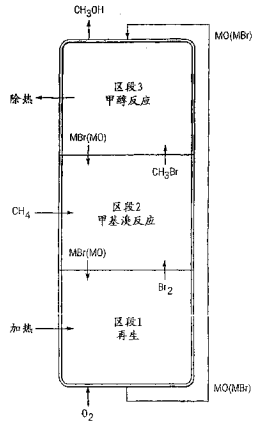
权利要求书 4 页 说明书 8 页 附图 17 页

(54)发明名称

区段反应器

(57)摘要

在将烷烃转化成其相应醇、醚、烯烃和其它烃的方法中，容器包括确定第一区段、第二区段和第三区段的中空未分隔的内部。在本发明的第一实施方案中，氧与金属卤化物在第一区段内反应，提供气态卤化物；卤化物与烷烃在第二区段内反应，形成烷基卤；和烷基卤与金属氧化物在第三区段内反应，形成与初始烷烃相应的烃。来自第三区段的金属卤化物输送通过该容器到第一区段和来自第一区段的金属氧化物循环到第三区段中。本发明的第二实施方案与第一实施方案区别在于，金属氧化物从第一区段输送通过该容器到第三区段，和金属卤化物从第三区段循环到第一区段。在本发明的第三实施方案中，逆转通过该容器的气流，使金属氧化物转化为金属卤化物，和金属卤化物转化为金属氧化物。



CN 101014556 B

1. 一种将烷烃转化成相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物的方法，该方法包括下述步骤：

a. 提供具有第一和第二端的基本无孔的室，所述室包括位于其第一端的第一反应物接收区段、位于其第二端的第二反应物接收区段、位于第一反应物接收区段和第二反应物接收区段之间的中心设置的反应区段、位于第一反应物接收区段和反应区段之间的第一催化剂接收区段和位于反应区段和第二反应物接收区段之间的第二催化剂接收区段；

b. 提供一定量金属卤化物；

c. 在所述室的第一反应物接收区段内设置所述一定量金属卤化物；

d. 提供一定量金属氧化物；

e. 在所述室的第二反应物接收区段内设置所述一定量金属氧化物；

f. 提供第一和第二量的预定催化剂，其中该催化剂包括选择的沸石或金属卤化物 / 氧化物；

g. 在第一催化剂接收区段内设置第一量的催化剂；

h. 在第二催化剂接收区段内设置第二量的催化剂；

i. 提供氧化气体，该氧化气体选自氧和空气；

j. 使氧化气体与金属卤化物反应，从而产生气态卤素和金属氧化物；

k. 提供一定量烷烃；

1. 将烷烃引导到所述室的反应区段内；

m. 使烷烃与步骤 j. 中产生的气态卤素在反应区段内反应，从而产生烷基卤；

n. 将烷基卤引导到第二催化剂接收区段内具有催化剂的接合处，从而促进烷基卤分子的偶联；

o. 使步骤 m. 中产生的烷基卤与金属氧化物反应，从而产生相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物和金属卤化物；和

p. 从所述室中回收步骤 o. 中产生的相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物。

2. 权利要求 1 的方法，其中步骤 b. 的金属卤化物的卤素选自溴、氯和碘。

3. 权利要求 1 的方法，其中步骤 k. 的烷烃选自甲烷、乙烷、丙烷和丁烷。

4. 权利要求 1 的方法，其中通过提供至少两种烷烃的混合物进行提供烷烃的步骤。

5. 权利要求 1 的方法，还包括后续步骤：使步骤 o. 中产生的金属卤化物与氧化气体反应，从而产生气态卤素和金属氧化物，并使步骤 j. 中产生的金属氧化物与烷基卤反应，从而产生相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物和金属卤化物。

6. 一种将烷烃转化成相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物的方法，该方法包括下述步骤：

a. 提供具有基本无孔的第一和第二端以及有孔的中心部分的室，所述室包括位于其第一端的第一反应物接收区段、位于其第二端的第二反应物接收区段和位于其有孔中心部分内的中心设置的反应区段；

b. 提供一定量金属卤化物；

c. 在所述室的第一反应物接收区段内设置所述一定量金属卤化物；

d. 提供一定量金属氧化物；

e. 在所述室的第二反应物接收区段内设置所述一定量金属氧化物；

f. 在第一反应物接收区段和反应区段之间提供第一催化剂接收区段；

g. 在反应区段和第二反应物接收区段之间提供第二催化剂接收区段；

h. 提供第一和第二量的预定催化剂，其中该催化剂包括选择的沸石或金属卤化物 / 氧化物，该催化剂促进在反应区段内产生的烷基卤分子的偶联；

i. 在第一催化剂接收区段内设置第一量的催化剂；

j. 在第二催化剂接收区段内设置第二量的催化剂；

k. 提供氧化气体，该氧化气体选自氧和空气；

l. 使氧化气体与金属卤化物反应，从而产生气态卤素和金属氧化物；

m. 提供一定量烷烃；

n. 通过所述室中心部分的孔将烷烃引导到反应区段内；

o. 使烷烃与步骤 l. 中产生的气态卤素在反应区段内反应，从而产生烷基卤；

p. 使步骤 o. 中产生的烷基卤与金属氧化物反应，从而产生相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物和金属卤化物；和

q. 从所述室中回收步骤 p. 中产生的相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物。

7. 权利要求 6 的方法，其中步骤 b. 的金属卤化物的卤素选自溴和氯。

8. 权利要求 6 的方法，其中步骤 m. 的烷烃选自甲烷、乙烷、丙烷和丁烷。

9. 权利要求 6 的方法，其中通过提供至少两种烷烃的混合物进行提供烷烃的步骤。

10. 权利要求 6 的方法，还包括后续步骤：使步骤 p. 中产生的金属卤化物与氧化气体反应，从而产生气态卤素和金属氧化物，并使步骤 l. 中产生的金属氧化物与烷基卤反应，从而产生相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物和金属卤化物。

11. 权利要求 6 的方法，其包括附加步骤：提供在其内部包封所述室的外壳，并在该外壳内提供一定量烷烃，从而来自外壳的烷烃经所述室的孔流入到反应区段内。

12. 一种将烷烃转化成相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物的方法，该方法包括下述步骤：

a. 提供具有第一和第二端的外壳；

b. 在所述外壳内提供挡板，所述挡板将所述外壳分隔成第一和第二区段；

c. 提供传热流体；

d. 用所述传热流体基本填充所述外壳；

e. 在所述外壳的一端提供反应歧管；

f. 在所述外壳的第二端提供氧化气体接收歧管；

g. 在所述外壳的第二端提供产物接收歧管；

h. 提供至少一个第一无孔管；

i. 使所述第一无孔管连续地从氧化气体接收歧管经所述外壳的第一区段延伸到反应歧管处；

j. 提供至少一个第二无孔管；

k. 使所述第二无孔管连续地从反应歧管经所述外壳的第二区段延伸到产物接收歧管处；

l. 提供一定量金属卤化物；

m. 在所述第一无孔管内设置所述一定量金属卤化物；

n. 提供一定量金属氧化物；

o. 在所述第二无孔管内设置所述一定量金属氧化物；

p. 提供氧化气体，该氧化气体选自氧和空气；

q. 将氧化气体引导到氧化气体接收歧管内和从氧化气体接收歧管引导到第一无孔管内；

r. 使氧化气体与金属卤化物在第一无孔管内反应，从而产生气态卤素和金属氧化物；

s. 提供一定量烷烃；

t. 将烷烃引导到反应歧管内；

u. 使烷烃与步骤 r. 中产生的气态卤素在反应歧管内反应，从而产生烷基卤；

v. 将步骤 u. 中产生的烷基卤引导到第二无孔管内；

w. 使步骤 u. 中产生的烷基卤与金属氧化物在第二无孔管内反应，从而产生相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物和金属卤化物；

x. 将步骤 w. 中产生的相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物引导到产物接收歧管内；和

y. 从产物接收歧管内回收步骤 w. 中产生的相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物。

13. 权利要求 12 的方法，其中步骤 1. 的金属卤化物的卤素选自溴和氯。

14. 权利要求 12 的方法，其中步骤 s. 的烷烃选自甲烷、乙烷、丙烷和丁烷。

15. 权利要求 12 的方法，其中通过提供至少两种烷烃的混合物进行提供烷烃的步骤。

16. 权利要求 12 的方法，还包括后续步骤：使步骤 w. 中产生的金属卤化物与氧化气体反应，从而产生气态卤素和金属氧化物，并使步骤 r. 中产生的金属氧化物与烷基卤反应，从而产生相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物和金属卤化物。

17. 一种将烷烃转化成相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物的方法，该方法包括下述步骤：

a. 提供第一个基本无孔的反应物接收室；

b. 提供第二个基本无孔的反应物接收室；

c. 提供基本无孔的反应室；

d. 在反应室内提供活塞，所述活塞将反应室分成第一和第二区段且可在反应室内移动，以使第一和第二反应区段相对于彼此膨胀和收缩；

e. 提供一定量金属卤化物；

f. 在第一反应物接收室内设置所述一定量金属卤化物；

g. 提供一定量金属氧化物；

h. 在第二反应物接收室内设置所述一定量金属氧化物；

i. 提供氧化气体，该氧化气体选自氧和空气；

j. 使氧化气体与金属卤化物反应，从而产生气态卤素和金属氧化物；

k. 提供一定量烷烃；

l. 将烷烃引导到反应室的第一反应区段内；

m. 使烷烃与步骤 j. 中产生的气态卤素在第一反应区段内反应，从而产生烷基卤；

n. 在第一反应区段内产生烷基卤引起活塞在反应室内移动，从而导致第一反应区段膨

胀和第二反应区段收缩；

o. 因活塞在反应室内移动导致的第二反应区段收缩引起前面产生的烷基卤从第二反应区段流入第二反应物接收室；

p. 使前面产生的烷基卤与金属氧化物在第二反应物接收室内反应，从而产生相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物和金属卤化物；和

q. 从第二反应物接收室内回收相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物。

18. 权利要求 17 的方法，其中步骤 e. 的金属卤化物的卤素选自溴、氯和碘。

19. 权利要求 17 的方法，其中步骤 k. 的烷烃选自甲烷、乙烷、丙烷和丁烷。

20. 权利要求 17 的方法，其中通过提供至少两种烷烃的混合物进行提供烷烃的步骤。

21. 权利要求 17 的方法，还包括后续步骤：使步骤 p. 中产生的金属卤化物与氧化气体反应，从而产生气态卤素和金属氧化物，并使步骤 j. 中产生的金属氧化物与烷基卤反应，从而产生相应的醇、醚、烯烃或包括更高碳原子数的产物和金属卤化物。

区段反应器

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 根据37C.F.R.§1.63，本申请是2003年2月19日提交的目前待审的申请No.10/369148的部分继续申请，而10/369148是2002年4月2日提交的申请No.10/114579、现为美国专利No.6525230的继续申请，而10/114579是2001年9月11日提交的申请No.09/951570、现为美国专利No.6462243的部分继续申请，其中09/951570要求基于2001年4月18日提交的临时申请No.60/284642的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及区段反应器，更具体地涉及用于将烷烃转化成醇、醚、烯烃和其它烃的方法中的区段反应器。

背景技术

[0004] 美国专利No.6462243公开了使用溴将烷烃转化成其相应的醇和醚的方法。该专利包括本发明的四个实施方案，在其中公开了包括溴与烷烃在其中反应形成烷基溴和溴化氢的反应器，和在该反应器内形成的烷基溴与金属氧化物在其中反应形成相应醇或醚的转化器，以及许多其它单独组件。

发明内容

[0005] 本发明包括区段反应器，其中在单一的容器中进行在共同待审的专利申请中公开的数个反应。按照这一方式，将烷烃转化成其相应的醇、醚、烯烃和其它烃的总体复杂程度明显下降。另外，可利用在容器内的特定区段中发生的反应生成的热量促进在其它区段内发生的反应。

[0006] 公开了本发明的各种实施方案。根据第一实施方案，区段反应器包括逆流系统，其中气体沿第一方向流动和金属化合物沿相对方向流动。本发明的第二实施方案包括顺流布局，其中气体和金属化合物沿相同方向行进。本发明的第一和第二实施方案是连续系统，这与本发明第三实施方案相对（其为连续操作的固定床系统）。根据第三实施方案，金属化合物保持固定在容器内，同时气体首先沿一个方向和随后沿相对方向引导通过容器。

[0007] 在下述详细说明中，结合甲烷转化成甲醇描述了本发明。但本领域的技术人员应当理解，本发明同样可用于乙烷和更高级烷烃转化成它们的相应的醇、醚、烯烃和其它烃。

[0008] 以下详细说明还结合特定卤化物即溴的应用描述了本发明。但本领域的技术人员应当理解，本发明同样可用于使用其它卤化物，其中尤其包括氯和碘，将烷烃转化成它们的相应的醇、醚和其它烃。

附图说明

[0009] 结合附图，参考下述详细说明，可更全面理解本发明，其中：

[0010] 图1是包括本发明第一实施方案的逆流区段反应器的示意图；

[0011] 图 1A 是图 1 的逆流区段反应器的变体的示意图；

[0012] 图 2 是包括本发明第二实施方案的并流区段反应器的示意图；

[0013] 图 2A 是图 2 的并流区段反应器的变体的示意图；

[0014] 图 3 是包括本发明第三实施方案的固定床区段反应器的示意图；

[0015] 图 3A 是图 3 的固定床区段反应器的变体的示意图；

[0016] 图 14 是包括本发明第四实施方案的区段反应器的示意图；

[0017] 图 4A 是用于实施图 3 所示本发明实施方案的装置的剖视图；

[0018] 图 4B 是图 4A 的装置的早期操作阶段的描述；

[0019] 图 4C 是图 4A 的装置的后期操作阶段的描述；

[0020] 图 4D 是图 4A 的装置的更后期操作阶段的描述；

[0021] 图 5 是在烷烃的混合物转化成化学相关产品中使用图 4A 的装置的示意图；

[0022] 图 6A 是用于实施图 3 所示本发明实施方案的变体的装置的剖视示意图；

[0023] 图 6B 是使用图 6A 的装置的示意图；

[0024] 图 7 是用于实施图 3 所示本发明实施方案的变体的装置的示意图；

[0025] 图 8 是沿图 7 的线 8-8 沿箭头方向的剖视图；

[0026] 图 9 是图 7 的装置的组件部分的示意图；

[0027] 图 10 是用于实施图 3 所示本发明实施方案的变体的装置的示意图；

[0028] 图 11 是用于实施本发明的第五实施方案的装置的示意图；

[0029] 图 12A 是在图 11 的装置的操作中第一步骤的描述；

[0030] 图 12B 是在图 11 的装置的操作中随后步骤的描述；

[0031] 图 13A 是在包括图 11 所示装置的变体的装置操作中第一步骤的示意图；

[0032] 图 13B 是在图 13A 的装置的操作中随后步骤的描述；

[0033] 图 15A 是在包括图 11 所示装置的变体的装置操作中第一步骤的示意图；和

[0034] 图 15B 是在图 15A 的装置的操作中随后步骤的描述。

具体实施方式

[0035] 本发明包括区段反应器，其中在单一容器内的独立区段内发生三个连续的化学反应。在区段 1 中，氧与金属溴化物反应，形成溴气和相应的金属氧化物。来自区段 1 的溴气流到区段 2，在此发生第二个化学反应。在区段 2 中，在容器的中间点处引入甲烷气体。甲烷与来自区段 1 的溴反应，形成甲基溴和溴化氢。后一气体流入区段 3，在此第三个化学反应引起甲基溴和溴化氢与金属氧化物反应，形成甲醇和金属溴化物。甲醇通过冷凝转化成液相并从反应器容器中以液体形式回收。过量的气体，主要是甲烷，与所回收的甲醇分离，并与新鲜的甲烷一起返回到区段反应器中。来自区段 1 的金属氧化物输送到区段 3，在此它从区段 3 经区段 2 行进到区段 1，从而完成循环。

[0036] 在区段 1 内的反应吸热，因此提供供应热量的设备。区段 2 和区段 3 涉及放热反应，因此提供除去热量的设备。

[0037] 区段的隔开不一定是明显的，这是因为在各区段之间不存在物理屏障。因此，可发生反应的某些重叠。但重要的元素是所有的氧在区段 1 内转化成金属氧化物，以便很少或者没有氧保留在区段 2 内与甲烷反应。在区段 2 中，可能形成除了甲基溴以外的其它溴化

物，即更高级溴化物质，并在区段 3 中导致甲醇以外的其它物质，例如各种醚。在不同分离 / 纯化步骤中分离任何副产物与甲醇。在区段 2 中任何未反应的甲烷将流经区段 3，并在区段 2 中循环。其它未反应的溴化物质返回到区段 2 中，以供或者反应或者通过满足化学平衡抑制进一步形成更高级的溴化物质。

[0038] 区段反应器在基本大气压下和在最高达约 750 ℉的温度下操作。与常规的甲醇方法相比的主要优势在于系统简单。区段反应器在单一容器内实现甲醇合成，而常规的方法要求多个容器，首先产生合成气，接着进行催化反应。此外，区段反应器在略高于大气压的压力下操作，而常规的方法要求最高 200 大气压的压力。

[0039] 本领域技术人员会理解，本发明的区段反应器可利用乙烷和更高级烷烃产生相应的醇、醚、烯烃和其它烃。

[0040] 与使用相同溴化学的多步方法相比，区段反应器还有优点。一个优点是一步替代数步。另外，溴气保持在一个容器内且不需要冷凝和再蒸发。

[0041] 图 1 给出了使用本发明的区段反应器的逆流系统。在这一实施方案中，气体向上流过向下移动的固体床。氧在容器底部引入并与金属溴化物反应，形成溴气和相应的金属氧化物。这一步骤使得可再生在区段 3 中消耗的金属氧化物。来自区段 1 的溴行进到其中引入甲烷的区段 2。甲烷与溴反应，形成甲基溴和溴化氢。后两种气体向上行进到区段 3，在区段 3 中，在此新鲜的金属氧化物与这些气体反应，形成甲醇和金属溴化物。来自区段 1 的再生金属氧化物返回到区段 3 中，从而完成循环。

[0042] 在区段 1 内的反应可能要求热量。如果这样的话，提供合适的供热装置。在区段 2 中，反应是放热的。来自反应器的区段 2 的热量可升高所形成的气体的温度。区段 3 涉及可能要求除去热量的反应，因此提供合适的除热装置。

[0043] 图 1 的区段反应器包括一体化的容器。参考图 1A，图 1 的区段反应器也可包括具有彼此通过合适的紧固件固定的多个组件的容器。这便于拆卸容器中的组件以供清洗和 / 或修理。

[0044] 图 2 给出了使用区段反应器概念的并流系统。在这一系统中，气体和固体沿相同的方向一起行进。另外，固体悬浮在气流中，其方式使气体输送固体。这一实施方案结合反应步骤与固体的物理移动。化学反应步骤与针对图 1 所述的一样。

[0045] 图 2 的区段反应器包括一体化的容器。参考图 2A，图 2 的区段反应器也可包括具有彼此通过合适的紧固件固定的多个组件的容器。这便于拆卸容器中的组件以供清洗和 / 或修理。

[0046] 图 3 给出了含本发明的第三实施方案的固定床系统。而图 1 和 2 描述了连续系统，图 3 描述了连续系统。在图 3 的系统中，金属溴化物 / 氧化物固体保持固定在容器内，同时气体流经该容器。通过逆转经该系统的气流，原位进行再生步骤。图 3 描述了所涉及的步骤和进行所述步骤的顺序。这一操作模式本身的区别在于避免图 1 和 2 的实施方案的固体移动。另外，通过仔细设定每一步骤的持续时间，可至少部分允许在区段 2 和 3 内生成的热量升高床的温度。从而，当逆转流向且区段 3 变为区段 1 时，可利用固体内储存的热量提供区段 1 中所需的反应热。按照这一方式，总体效果是热量从放热区段直接转移到其中在不通过中间步骤例如蒸汽生成的情况下需要热量的区段中。但由于在区段 2 和 3 中生成的热量可能大于区段 1 中可能需要的热量，因此，仍然可能需要从该系统中除去一些热量。

[0047] 图 3 的区段反应器包括一体化的容器。参考图 3A，图 3 的区段反应器也可包括具有彼此通过合适的紧固件固定的多个组件的容器。这便于拆卸容器中的组件以供清洗和 / 或修理。

[0048] 参考图 14，本发明的区段反应器也可包括单独的容器。利用单独的容器确定区段反应器便于使用泵来控制在每一单独的容器内发生反应时的压力。利用单独的容器还便于使用阀门防止从特定的容器中流出，直到完成其内的反应，之后促进操作产物转移到下一区段中。

[0049] 通过常规的手段实现在此处公开的区段反应器的操作过程中形成的化学物质的物理分离，并回收有价值的产物和副产物，和其它有用的物质返回到合适的区段中以供转化或者满足化学平衡。

[0050] 参考图 4A，其中示意性给出了装置 20。装置 20 包括由合适的金属、合适的聚合物材料或者二者形成的无孔圆筒 22。圆筒 22 具有封闭端 24 和 26。通路 28 延伸经过圆筒 22 的端部 24，通路 30 延伸经过圆筒 22 的端部 26，和通路 32 在端部 24 和 26 之间延伸到圆筒 22 的中心部分。

[0051] 装置 20 还包括最初用金属卤化物填充的第一区段 34。远离区段 34 位于圆筒 22 的相对端的第二区段 36 最初用金属氧化物填充。在第一区段 34 和第二区段 36 之间中心设置的第三或者中心区段 38 最初是空的。

[0052] 参考图 4B，给出了装置 20 的操作的第一阶段。氧或空气经开口 28 引入第一区段 34 内。氧或者空气中的氧与金属卤化物反应，产生金属氧化物和卤化物。卤化物从第一区段 34 流入到中心区段 38。

[0053] 在将氧或者空气通过开口 28 引入到第一区段 34 内的同时，将选择的烷烃经开口 32 引导到中心区段 38 内。在中心区段 38 内，卤化物与烷烃反应，产生烷基卤和卤化氢。烷基卤和卤化氢从中心区段 38 流到第二区段 36 中。

[0054] 在第二区段 36 中，烷基卤和卤化氢与金属氧化物反应，产生的产物通过通路 30 回收。在第二区段 36 内的反应也产生金属卤化物。

[0055] 参考图 4C，前述反应在第一区段 34、中心区段 38 和第二区段 36 内继续进行，直到最初在第一区段 34 内的基本所有的金属卤化物均转化成金属氧化物。同时，最初在第二区段 36 内的基本所有的金属氧化物均转化成金属卤化物。在这一点处，终止反应，并抽空中心区段 38。

[0056] 在图 4D 中给出了在装置 20 的操作中的下一阶段。现逆转以上结合图 4B 所述的反应，并使氧或空气经开口 30 进入到第二区段 36 中。氧或空气中的氧与金属卤化物在第二区段 36 中反应，产生卤化物和金属氧化物。来自第二区段 36 内的反应的卤化物流到中心区段 38 中，在此它与通过开口 32 接收的烷烃反应，产生烷基卤和卤化氢。来自中心区段内的反应的烷基卤和卤化氢流到第一区段 34 中，在此它们与包含在其内的金属氧化物反应，产生产物和金属卤化物。反应继续，直到在第二区段内的基本所有的金属卤化物均转化成金属氧化物，和在第一区段 34 内的基本所有的金属氧化物均转化成金属卤化物，此刻使装置 20 返回到图 4A 的结构。在这一点处，抽空中心区段 38，并重复以上所述的操作循环。

[0057] 参考图 5，其中给出了用于实施在图 3 中所示并结合图 3 在以上所述的本发明的第三实施方案的装置 40。装置 40 的许多组成部件在结构和功能上与在图 4A-4B（包括它们）

中所示和以上结合 4A-4B 所述的装置 20 中的组成部件相同。在图 5 中，用与装置 20 的前述说明中所使用的相同的参考标记表示这些相同的组成部件。

[0058] 装置 40 包括第一和第二圆筒 42 和 44。圆筒 42 和 44 各自在结构和功能上与在图 4A-4D（包括它们）中所示和以上结合 4A-4D 所述的圆筒 22 相同。圆筒 42 通过其开口 32 接收烷烃，包括甲烷、乙烷、丙烷等的混合物。在圆筒 42 内发生的数个反应产生产物和甲烷，其中它们最初通过开口 30 回收。

[0059] 通过常规技术例如蒸馏分离由在圆筒 42 内发生的反应得到的甲烷与由圆筒 42 内的反应得到的产物。然后将甲烷经开口 32 引导到圆筒 44 内。在圆筒 44 内，利用以上结合装置 20 所述的相同的反应，将甲烷转化成产物。由在圆筒 44 内发生的反应得到的产物最初通过其开口 30 回收。

[0060] 正如参考装置 20 的操作的前述说明所理解的，继续装置 40 的操作，直到最初在圆筒 42 和 44 的第一区段 34 内的基本所有的金属卤化物均转化成金属氧化物，和直到最初在圆筒 42 和 44 的第二区段 36 内的基本所有的金属氧化物均转化成金属卤化物。在这一点处，逆转经圆筒 42 和 44 的流向。也就是说，通过通路 30 将氧引导到圆筒 42 和 44 内，通过通路 28 从圆筒 42 中回收产物和甲烷，和通过通路 28 从圆筒 44 中回收产物。

[0061] 参考图 6A，其中给出了用于实施在图 3 所示和以上结合图 3 所述的本发明第三实施方案的变体的装置 50，装置 50 的许多组成部件在结构和功能上基本与在图 4A-4D（包括它们）中所示和以上结合 4A-4D 所述的装置 20 的组成部件相同。采用以上在装置 20 的说明中使用的相同的参考标记表示在图 6A 和 6B 中这些基本相同的组成部件，但通过用“撇号”（′）来区分它们。

[0062] 装置 50 与图 4A-4D（包括它们）的装置 20 的区别在于，装置 50 的圆筒 22′ 在其内包括附加区段 52 和 54。区段 52 和 54 各自接收催化剂，所述催化剂的功能是促进由在中心区段 38′ 内发生的反应产生的烷基卤分子的偶联，从而产生比没有催化剂时包括更高碳原子数的产物。优选地，包含在区段 52 和 54 内的催化剂是选择的沸石。但在区段 52 和 54 内接收的催化剂也可包括金属卤化物 / 氧化物。若在区段 52 和 54 内使用金属卤化物 / 氧化物，则与在区段 34 和 36 中所使用的金属卤化物 / 氧化物相比，它优选包括不同的金属卤化物 / 氧化物。装置 50 的操作与以上所述的装置 20 的操作一样地进行，只是在区段 52 和 54 内存在催化剂促进在区段 38 内产生的烷基卤分子偶联为产物。

[0063] 现参考图 7、8 和 9，其中给出了用于实施在图 3 中所示和以上结合图 3 所述的本发明的第三实施方案的装置 60。装置 60 的结构和操作在许多方面类似于在图 6A 和 6B 中所示和以上结合图 6A 和 6B 所述的装置 50 的结构和操作。

[0064] 装置 60 包括其中安装多个圆筒 64 的桶 62。圆筒 64 无孔，只是每一圆筒 64 具有有孔的中心部分 66。在桶 62 内，通过入口 68 接收烷烃，并从桶 62 通过其含孔的部分 66 流入到圆筒 64 内。在桶 62 内的烷烃的压力保持足够高，以便烷烃流入到圆筒 64 内，同时防止反应产物从中流出。

[0065] 图 9 中进一步给出了装置 60 的圆筒 64。如上所述，除了其有孔部分 66 以外，每一圆筒 64 是无孔的。圆筒 64 具有位于其相对端的端壁 68 和 70。每一端壁 68 和 70 配有氧或空气接收通路 72 和产物排放通路 74。

[0066] 每一圆筒 64 包括最初包含金属卤化物的第一区段 76 和最初包含金属氧化物的第

二区段 78。第三或中心区段 80 通过包括孔的圆筒 64 的有孔部分 66 接收卤化物。区段 82 分别位于区段 76 和 78 之间，且区段 80 包含催化剂。

[0067] 包含在区段 82 内的催化剂优选包括选择的沸石。该催化剂也可包括金属卤化物 / 氧化物。若使用，与含金属卤化物 / 氧化物的区段 76 和 78 相比，区段 82 的金属卤化物 / 氧化物优选是不同的金属卤化物 / 氧化物。

[0068] 装置 60 的操作基本与图 6A 和 6B 所示和以上结合图 6A 和 6B 所述的装置 50 的操作相同。氧或空气最初通过通路 72 引导到圆筒 64 内。氧或者来自空气中的氧与金属卤化物在区段 76 内反应，产生卤化物和金属氧化物。卤化物流到中心区段 80 内，在此它与其中的烷烃反应，产生烷基卤和卤化氢。烷基卤和卤化氢流经区段 82 内的催化剂，所述催化剂促进含烷基卤的分子偶联成具有更大碳原子数的分子。卤化氢和现在偶联的烷基卤接下来流到区段 78 内，在此卤化氢和偶联的烷基卤与其中的金属氧化物反应，产生产物和水。通过出口 74，从圆筒 64 中回收产物和水。

[0069] 继续前述工艺，直到在区段 76 内基本所有的金属卤化物均转化成金属氧化物，和在区段 78 内基本所有的金属氧化物均转化成金属卤化物。在这一点处，逆转通过圆筒 64 的流向，并且通过圆筒 64 的端部 70 的开口 72 接收氧或空气，和通过在圆筒 64 的端部 68 形成的开口 74 回收产物和水。

[0070] 参考图 10，其中给出了用于实施图 3 所示和以上结合图 3 所述的本发明的第三实施方案的装置 90。装置 90 包括在其内包含传热流体 94 的桶 92。桶 92 还包括位于其一端的溴化歧管 96，和位于其相对端的一对氧接收 / 产物排放歧管 98 和 100。

[0071] 在桶 92 内中心设置挡板 102。多个管状通路 104 位于挡板 102 的一侧上，并在氧接收 / 产物排放歧管 98 和溴化歧管 96 之间延伸。多个管状通路 106 在歧管 96 和歧管 100 之间延伸。

[0072] 最初用金属卤化物填充管道 104。通过通路 108 在歧管 98 内接收氧或空气。氧或来自空气中的氧与金属卤化物在管道 104 内反应，产生卤化物和金属氧化物。卤化物从管道 104 流到歧管 96 内，在此它与通过通路 110 在歧管 96 内接收的烷烃反应。

[0073] 卤化物与烷烃在歧管 96 内的反应产生烷基卤和卤化氢。最初用金属氧化物填充管道 106。由歧管 96 内的反应得到的烷基卤和卤化氢流经管道 106，从而将包含在其内的金属氧化物转化成金属卤化物，并产生产物。在歧管 100 内接收产物，并通过通路 112 从中回收。

[0074] 如上所述，氧或者来自空气中的氧和金属卤化物之间的反应可能是吸热的。相反，烷基卤和卤化氢与金属氧化物的反应可能是放热的。同样可能的是，在一定情况下，金属卤化物的氧化是放热反应，和 / 或卤化物 / 金属氧化物的反应是吸热反应。在桶 92 内的传热流体 94 绕挡板 102 流动，正如箭头 114 所示，从而在放热反应和吸热反应之间传热，且按照这一方式，各自实现热力学平衡。

[0075] 在管道 104 内氧或者来自空气中的氧与金属卤化物的反应继续，直到基本所有的金属卤化物均转化成金属氧化物。类似地，在管道 106 内，烷基卤和卤化氢与金属氧化物的反应继续，直到基本所有的金属氧化物均转化成金属卤化物。在这一点处，逆转经装置 90 的流向，并通过通路 112 接收氧或空气，和通过通路 108 回收产物。

[0076] 参考图 11、12A 和 12B，其中给出了用于实施图 3 所示和以上结合图 3 所述的第三

实施方案的装置 120。装置 120 包括溴化室 122，该室通过活塞 128 分成第一和第二部分 124 和 126。阀门 130 选择控制通过通路 132 接收进入室的部分 124 内的氧或空气的流量，或者引导产物从装置 120 经通路 134 向外流动。经通路 132 和阀门 130 进入装置 120 的氧或空气经通路 136 流入到最初含有金属卤化物的室 138 内。在室 138 内，氧或者来自空气中的氧与金属卤化物反应，产生卤化物和金属氧化物。卤化物从室 138 经通路 140 流到室 122 的部分 124 内。

[0077] 在室 122 的部分 124 内经通路 142、阀门 144 和通路 146 接收烷烃。在部分 124 内，烷烃与通过在室 138 内的反应产生的卤化物反应，结果产生烷基卤和卤化氢。当反应继续时，烷基卤和卤化氢强制活塞 128 向右移动（图 11）。继续这一工艺，直到在室 138 内所有的金属卤化物均转化成金属氧化物，并强制活塞 128 到达室 122 的最右手端（图 11）。

[0078] 在刚才所述的工序开始时，用烷基卤和卤化氢填充室 122 的部分 126。本领域技术人员会理解，在部分 126 内存在烷基卤和卤化氢源于氧或空气经通路 148、阀门 150 和通路 152 流到最初用金属卤化物填充的室 154 内。氧或者来自空气中的氧与金属卤化物反应产生卤化物和金属氧化物。卤化物经通路 156 流到室 122 的部分 126 内，在此卤化物与经通路 142、阀门 158 和通路 160 接收的烷烃反应。在室 122 的部分 126 内，卤化物与烷烃反应，产生烷基卤和卤化氢。在室 122 的部分 126 内继续产生烷基卤和卤化氢，直到室 154 中的基本全部内容物均由金属卤化物转化成金属氧化物。

[0079] 具体参考图 12A，活塞 128 向右移动强制烷基卤和卤化氢从室 122 的部分 126 向外经通路 156 进入室 154 内。在这一点处，用金属氧化物填充室 154。来自室 122 的部分 126 的烷基卤和卤化氢与室 154 内的金属氧化物反应，产生产物和水。产物和水流经通路 152、阀门 150 和通路 162 并被回收。

[0080] 当活塞 128 到达室 122 的右手端时，基本所有的烷基卤和卤化氢被强制流出室 122 的部分 126，并在室 154 内通过与金属氧化物反应转化成产物。在这一点处，室 154 内基本所有的金属氧化物均转化回金属卤化物。阀门 150 的位置反转，从而允许氧或空气经通路 148、阀门 150 和通路 152 进入室 154 内。与此同时，阀门 130 的位置也反转，从而促进由在室 122 的部分 124 内的烷基卤和卤化氢与在室 138 内的金属氧化物反应得到的产物回收。因此，该方法是连续的，且活塞 128 在室 122 内来回移动，强制前面产生的烷基卤和卤化氢向外经过相关室 138 或 154 内包含的金属氧化物，以产生产物。

[0081] 参考图 13A 和 13B，其中给出了装置 170。装置 170 的所有组成部件与在图 11、12A 和 12B 中所示和以上结合图 11、12A 和 12B 所述的装置 120 的组件相同。采用与以上装置 120 的说明中所使用的相同的参考标记，在图 13A 和 13B 中指示这些双套组成部件。

[0082] 装置 170 使用双套室 138 和 154 以及控制材料出入室 138 和 154 流量的双套组件。与装置 120 相比，使用双套室 138 和 154 和其上的辅助双套组件零件可用于增加装置 170 的生产率，和 / 或用于平衡在室 138 和 154 内发生的反应的动力学。

[0083] 参考图 15A 和 15B，其中给出了装置 172。装置 172 的所有组成部件均与图 11、12A 和 12B 中所示和以上结合图 11、12A 和 12B 所述的装置 120 的组件相同。采用与以上装置 120 的说明中所使用的相同的参考标记，在图 15A 和 15B 中指示这些双套组成部件。

[0084] 装置 172 使用双套室 122 以及控制材料出入室 122 的流量的双套组件。与装置 120 相比，使用双套室 122 和其上的辅助双套组成部件可用于增加装置 170 的生产率，和 /

或用于平衡在室 122 内发生的反应的动力学。

[0085] 尽管在附图中给出和在前述详细说明中描述了本发明的优选实施方案，但要理解，本发明不限于所公开的实施方案，而是在不偏离本发明实质的情况下，可进行部件和元件的多种重排、改进和替换。

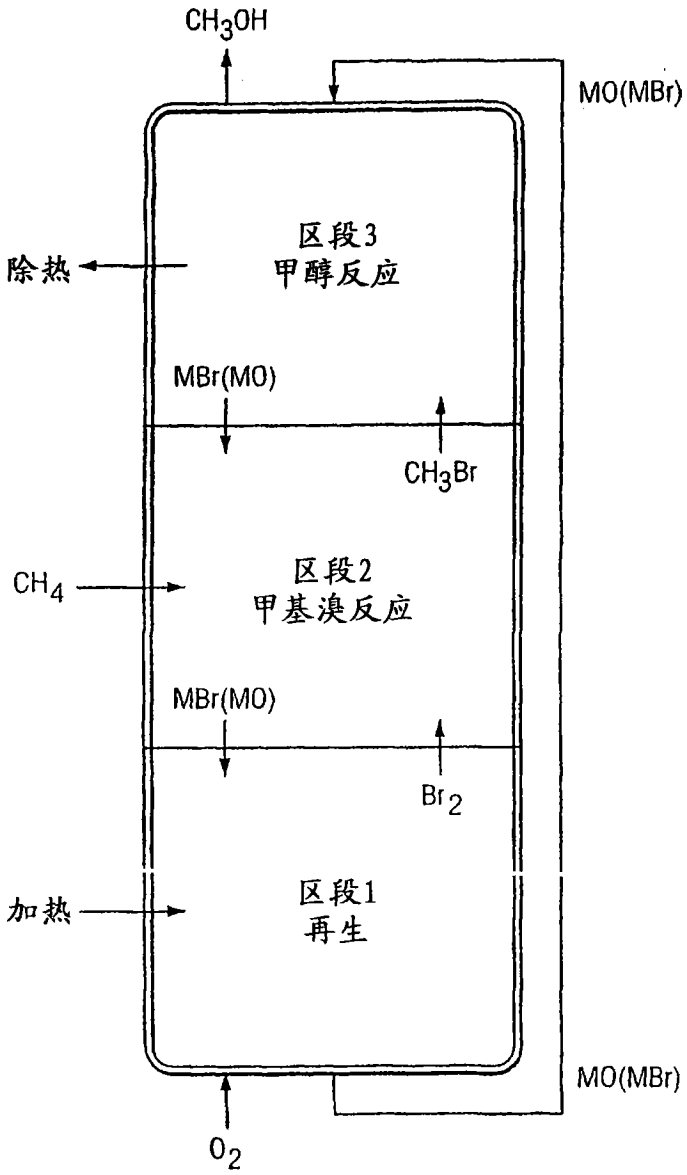

CH_3OH
MO(MBr)
区段3
甲醇反应
除热
MBr(MO)
CH_3Br
CH_4
区段2
甲基溴反应
MBr(MO)
Br_2
加热
区段1
再生
MO(MBr)
O_2

图 1

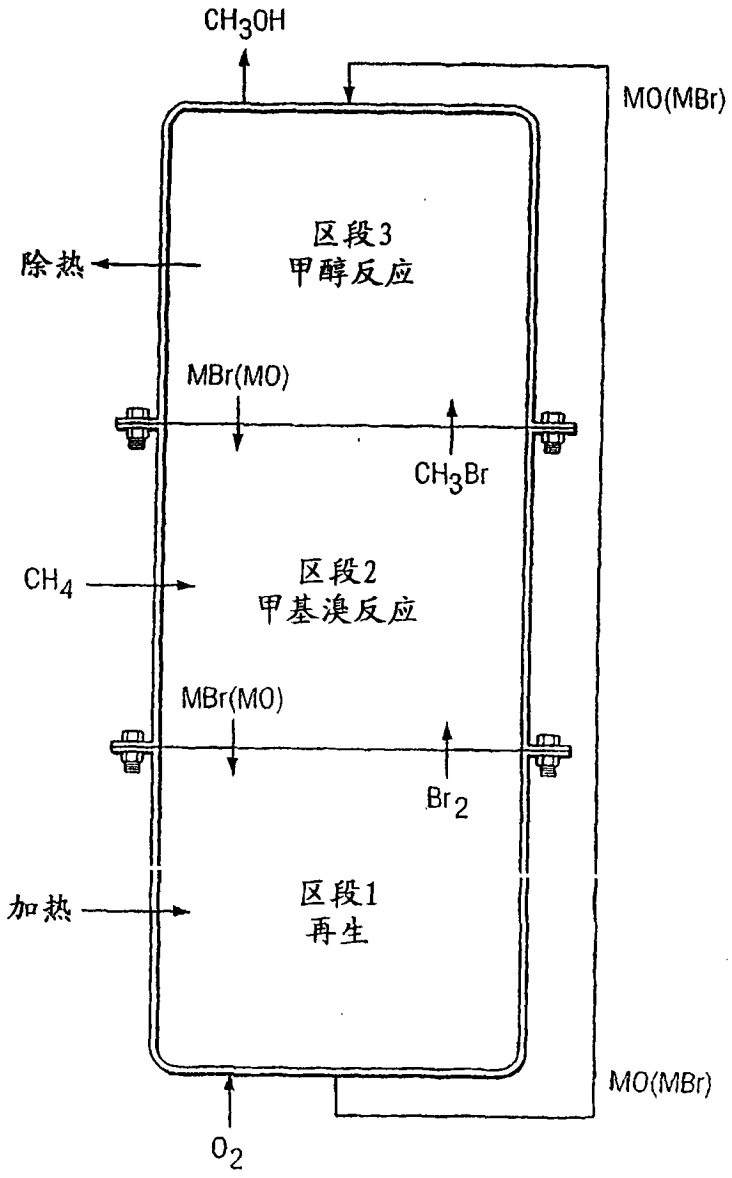

CH3OH
MO(MBr)
区段3
甲醇反应
除热
MBr(MO)
CH3Br
CH4
区段2
甲基溴反应
MBr(MO)
Br2
加热
区段1
再生
MO(MBr)
O2

图 1A

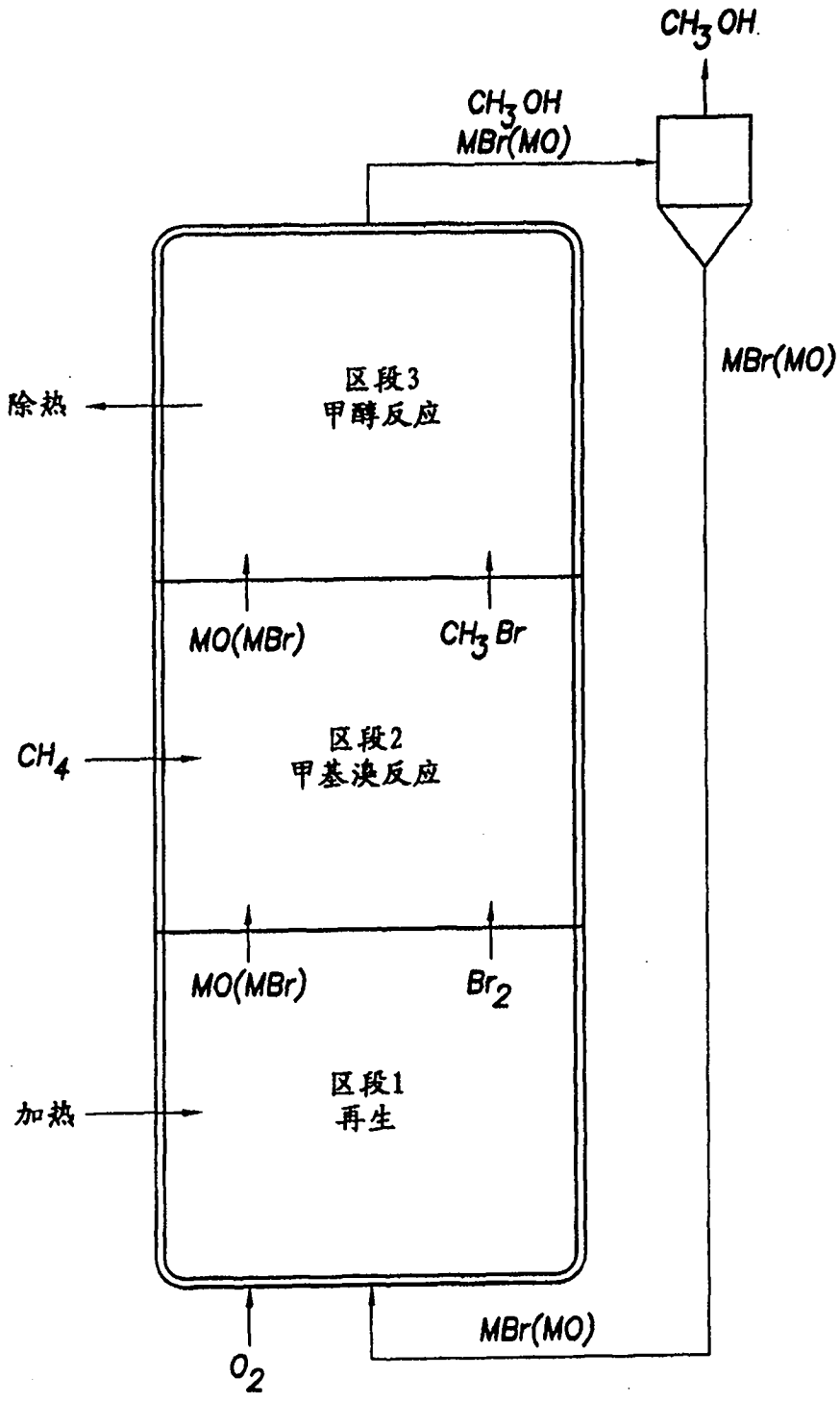

CH_3OH
CH_3OH
MBr(MO)
MBr(MO)
除热
区段3
甲醇反应
MO(MBr)
CH_3Br
CH_4
区段2
甲基溴反应
MO(MBr)
Br_2
加热
区段1
再生
O_2
MBr(MO)

图 2

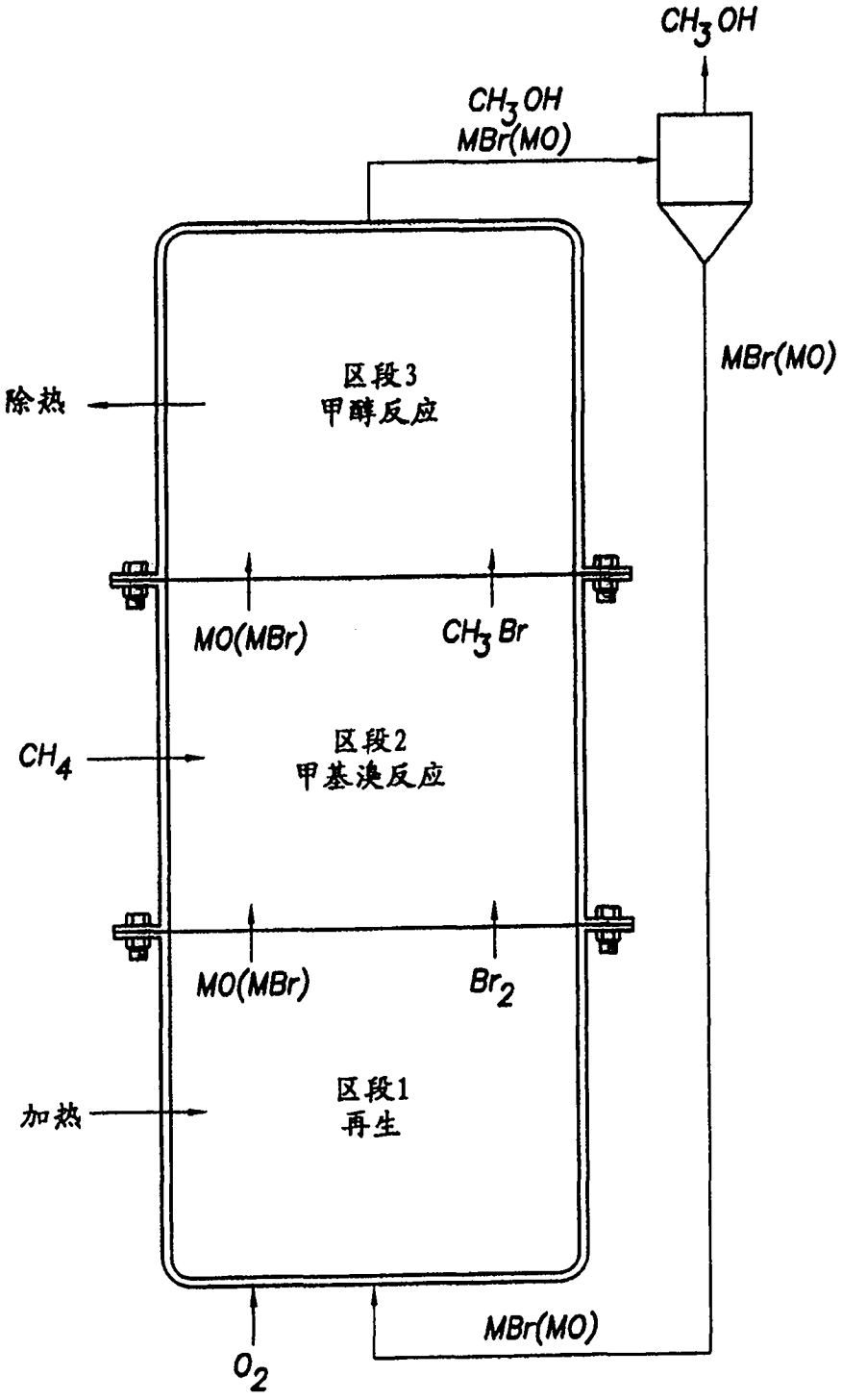

CH_3OH
CH_3OH
MBr(MO)
MBr(MO)
除热
区段3
甲醇反应
MO(MBr)
CH_3Br
CH_4
区段2
甲基溴反应
MO(MBr)
Br_2
加热
区段1
再生
O_2
MBr(MO)

图 2A

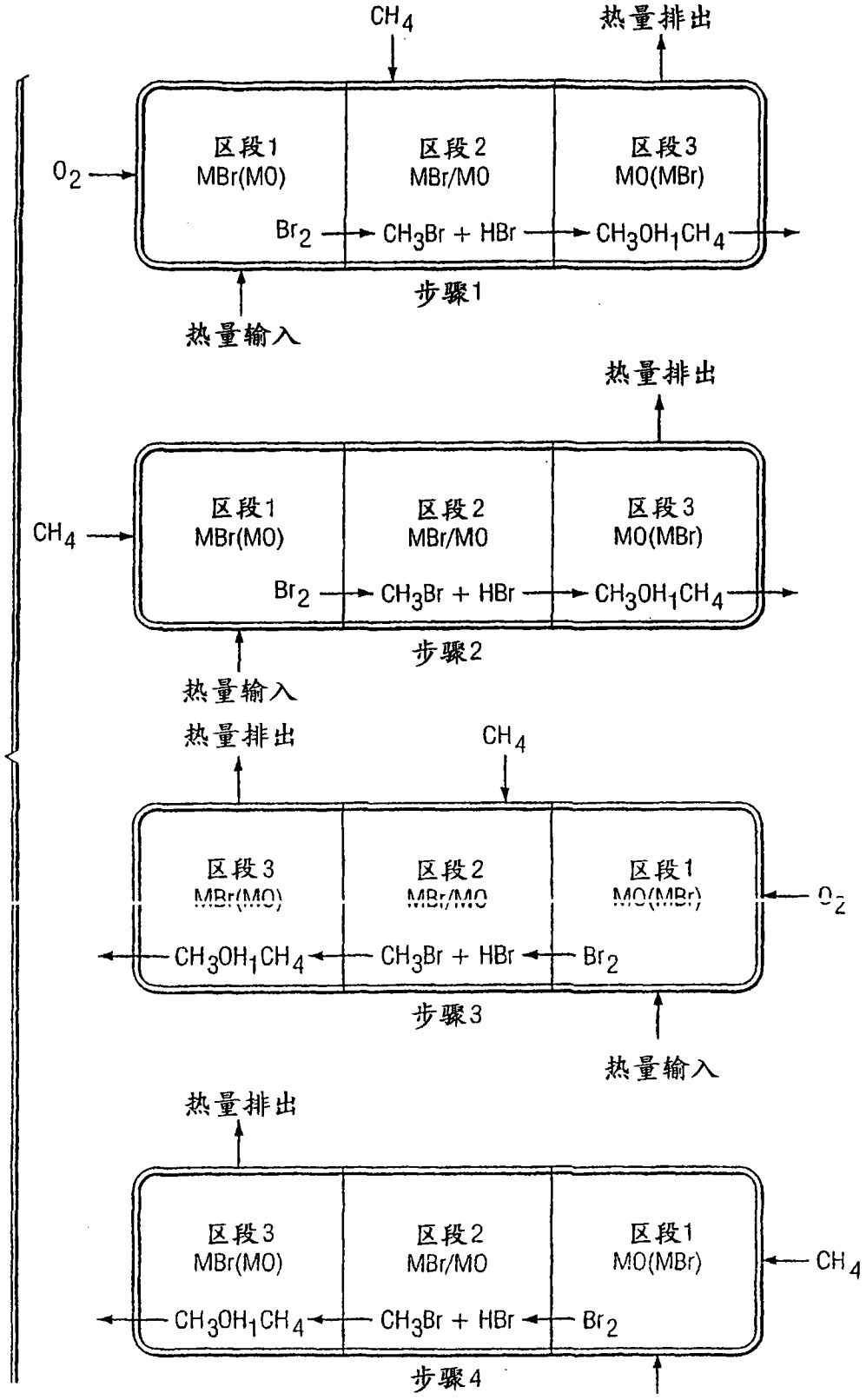

CH_4
热量排出
区段1
MBr(MO)
区段2
MBr/MO
区段3
MO(MBr)
O_2
Br_2
$CH_3Br + HBr$
$CH_3OH_1CH_4$
步骤1
热量输入
热量排出
CH_4
区段1
MBr(MO)
区段2
MBr/MO
区段3
MO(MBr)
Br_2
$CH_3Br + HBr$
$CH_3OH_1CH_4$
步骤2
热量输入
热量排出
CH_4
区段3
MBr(MO)
区段2
MBr/MO
区段1
MO(MBr)
O_2
$CH_3OH_1CH_4$
$CH_3Br + HBr$
Br_2
步骤3
热量输入
热量排出
区段3
MBr(MO)
区段2
MBr/MO
区段1
MO(MBr)
CH_4
$CH_3OH_1CH_4$
$CH_3Br + HBr$
Br_2
步骤4

图 3

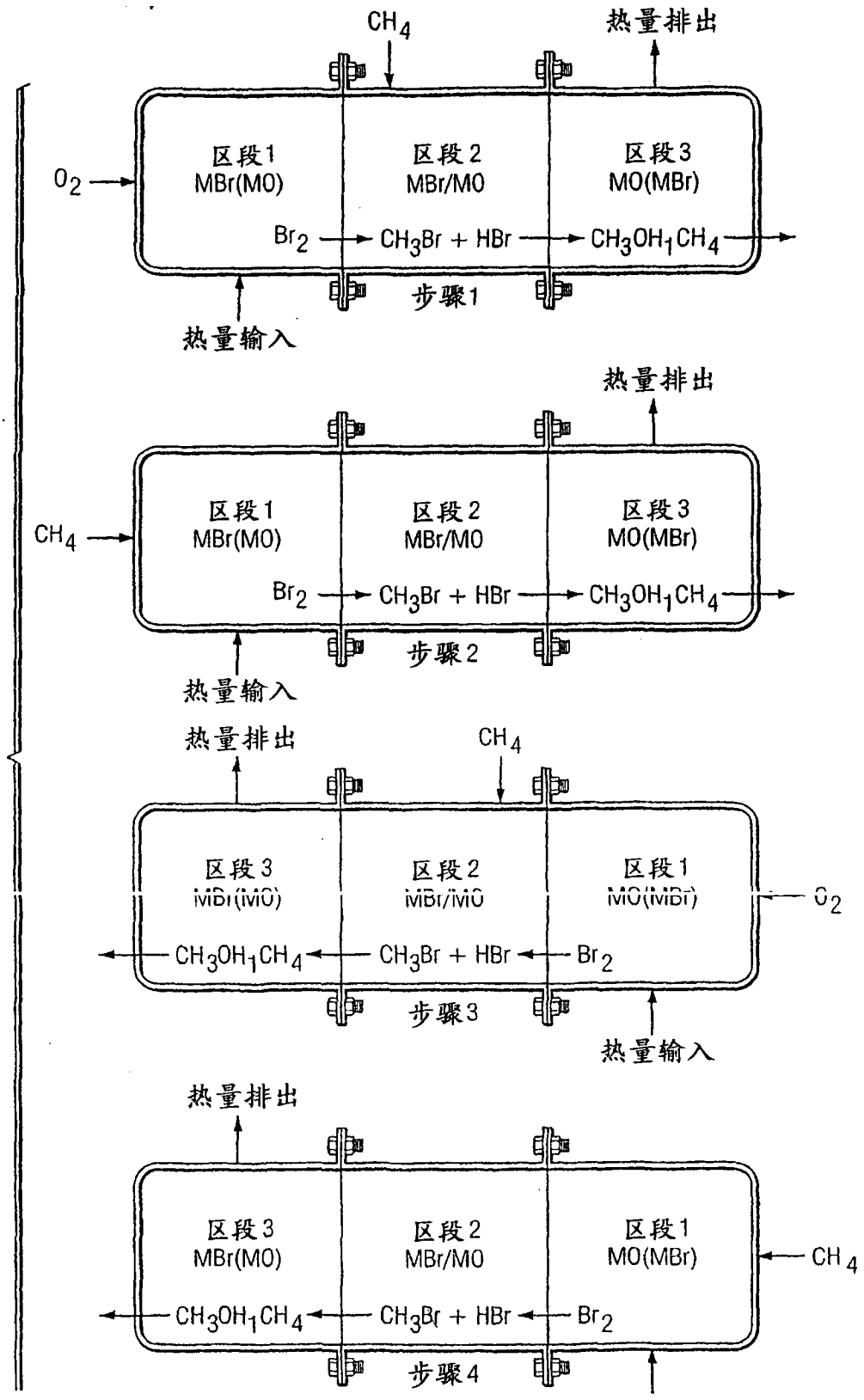

CH_4
热量排出
区段1
MBr(MO)
区段2
MBr/MO
区段3
MO(MBr)
O_2
Br_2
$CH_3Br + HBr$
$CH_3OH_1CH_4$
步骤1
热量输入
热量排出
CH_4
区段1
MBr(MO)
区段2
MBr/MO
区段3
MO(MBr)
Br_2
$CH_3Br + HBr$
$CH_3OH_1CH_4$
步骤2
热量输入
热量排出
CH_4
区段3
MBr(MO)
区段2
MBr/MO
区段1
MO(MBr)
O_2
$CH_3OH_1CH_4$
$CH_3Br + HBr$
Br_2
步骤3
热量输入
热量排出
区段3
MBr(MO)
区段2
MBr/MO
区段1
MO(MBr)
CH_4
$CH_3OH_1CH_4$
$CH_3Br + HBr$
Br_2
步骤4

图 3A

图14

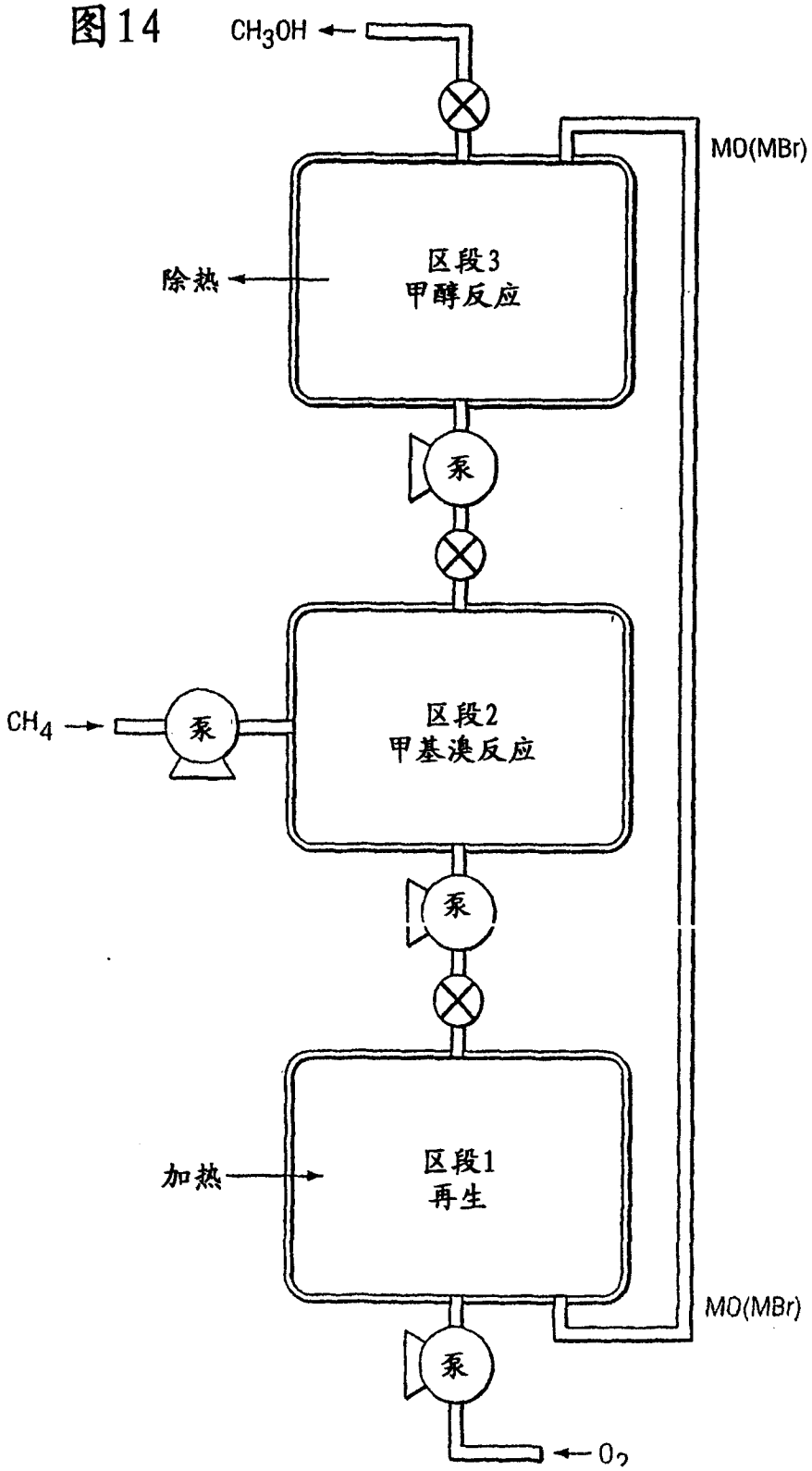


图 4A

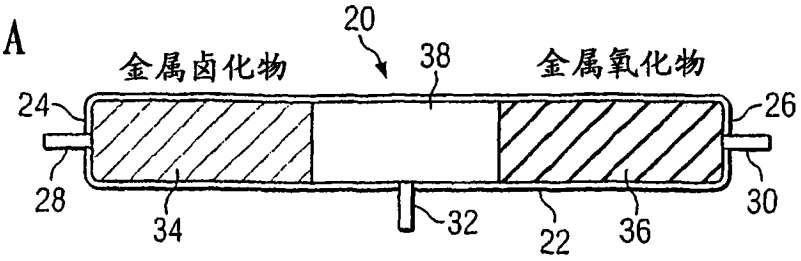


图 4B

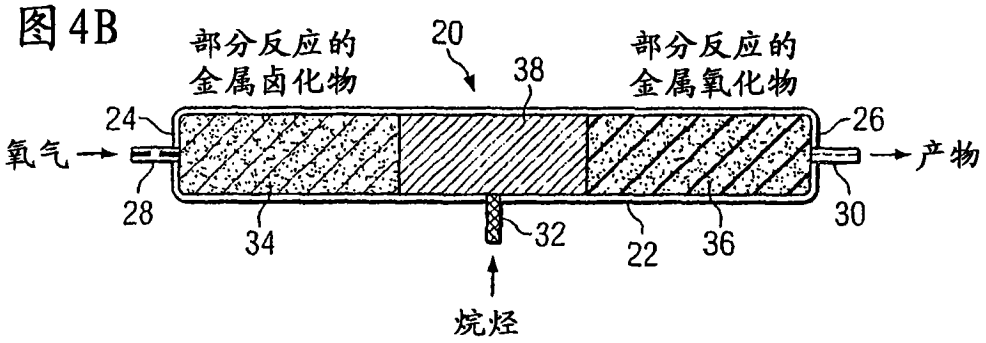


图 4C

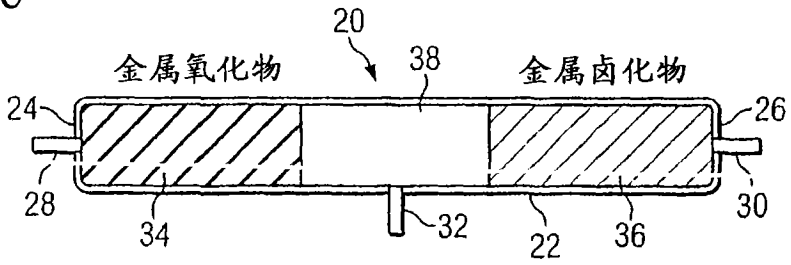


图 4D

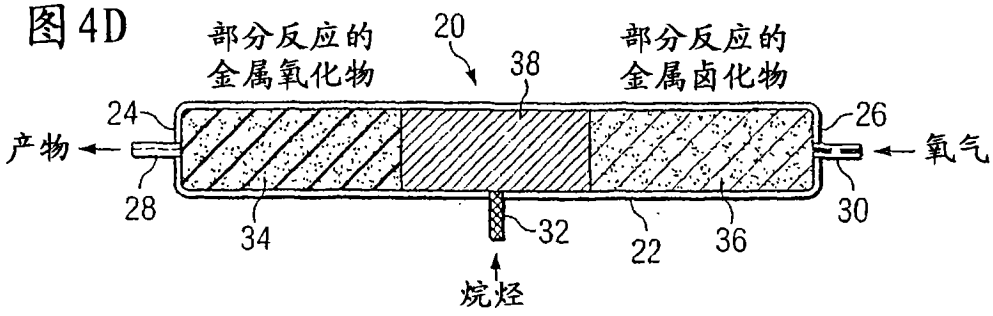
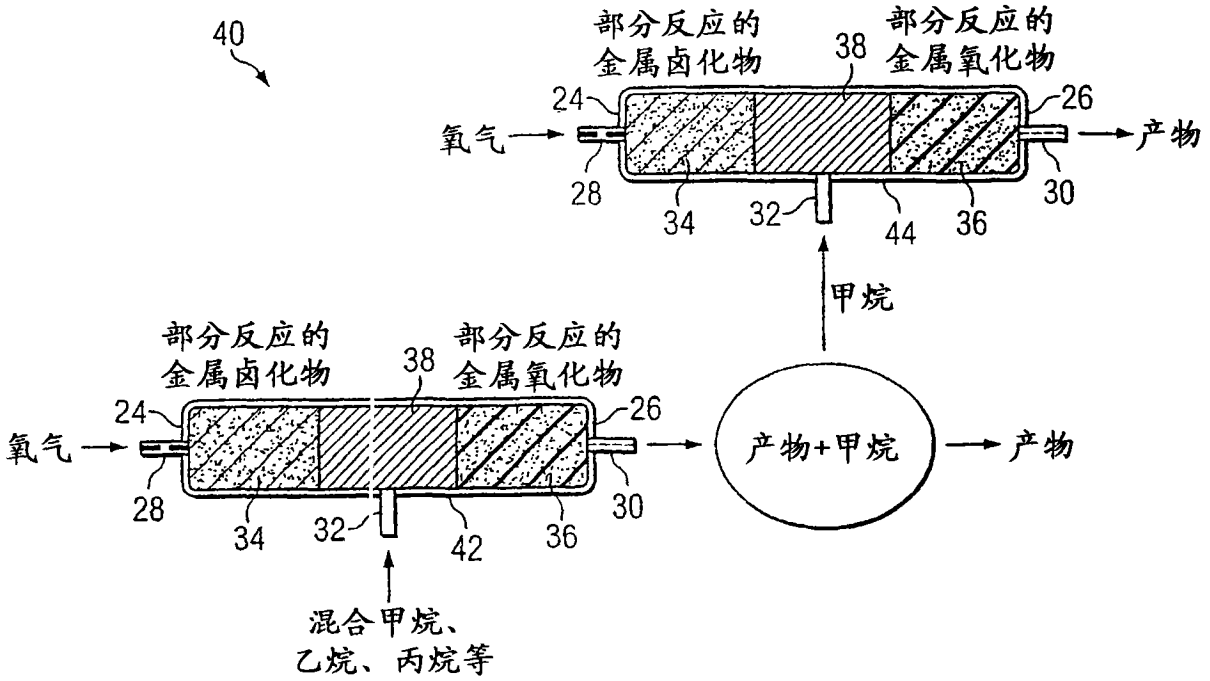


图5


40
部分反应的
金属卤化物
38
部分反应的
金属氧化物
24
26
氧气
产物
28
34
32
44
36
30
甲烷
部分反应的
金属卤化物
38
部分反应的
金属氧化物
24
26
氧气
产物+甲烷
产物
28
34
32
42
36
30
混合甲烷、
乙烷、丙烷等

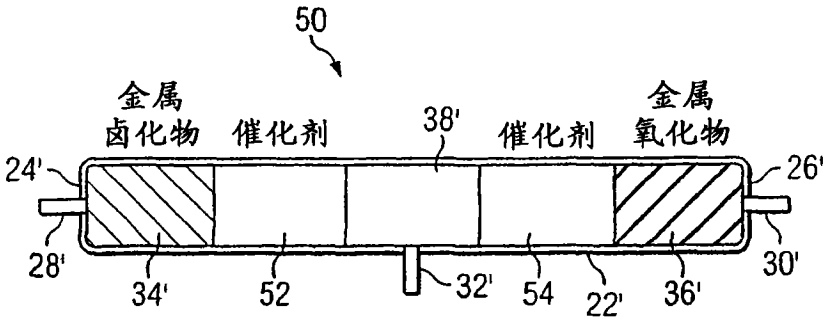
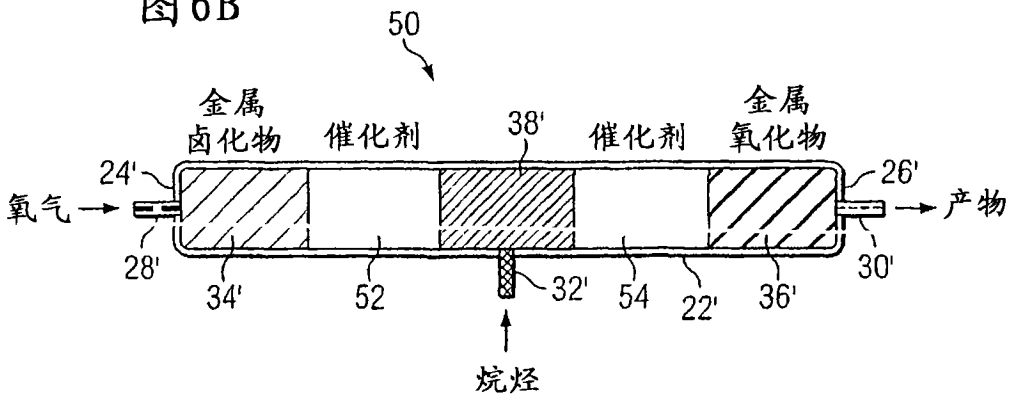

50
金属
卤化物
催化剂
38'
催化剂
金属
氧化物
24'
26'
28'
34'
52
32'
54
22'
36'
30'

图 6A

图6B



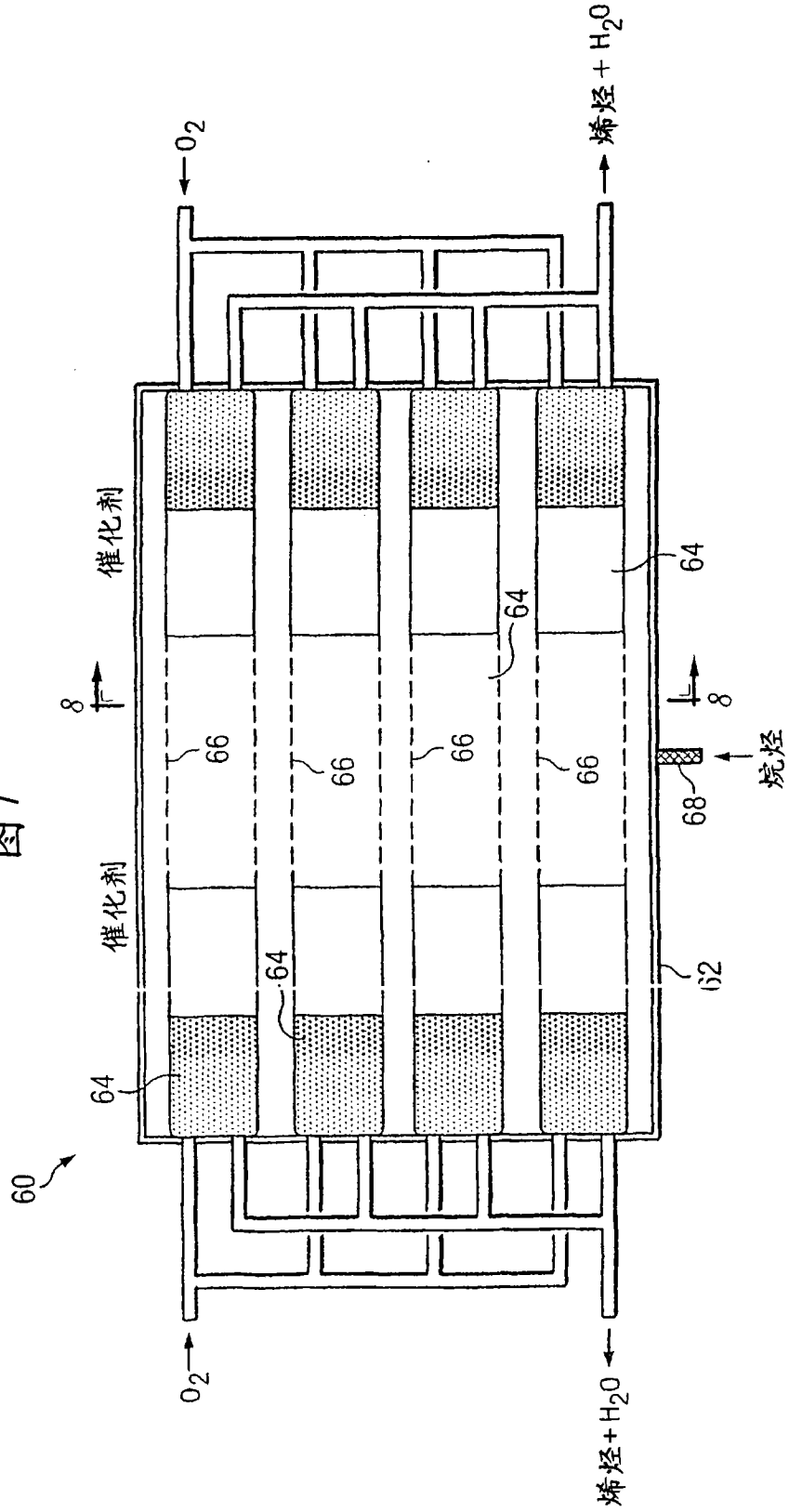


图 7

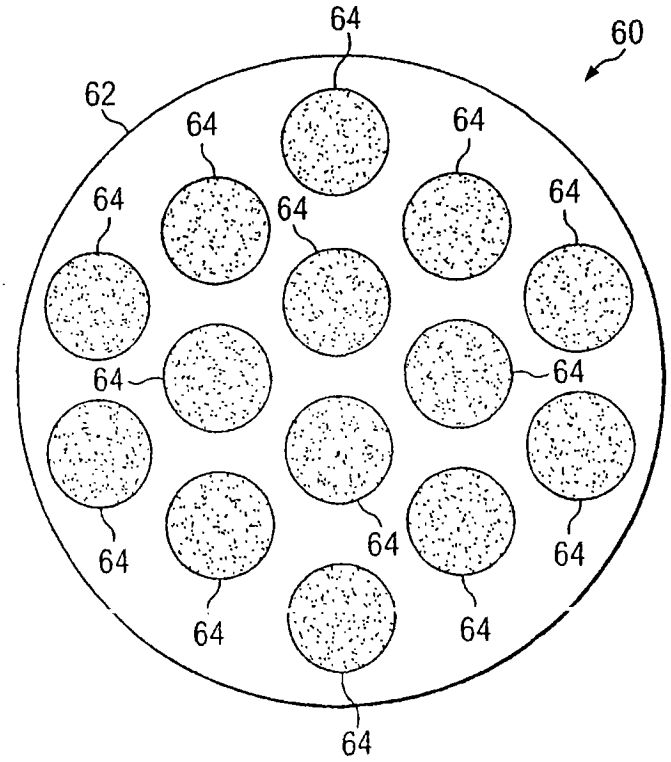


图 8

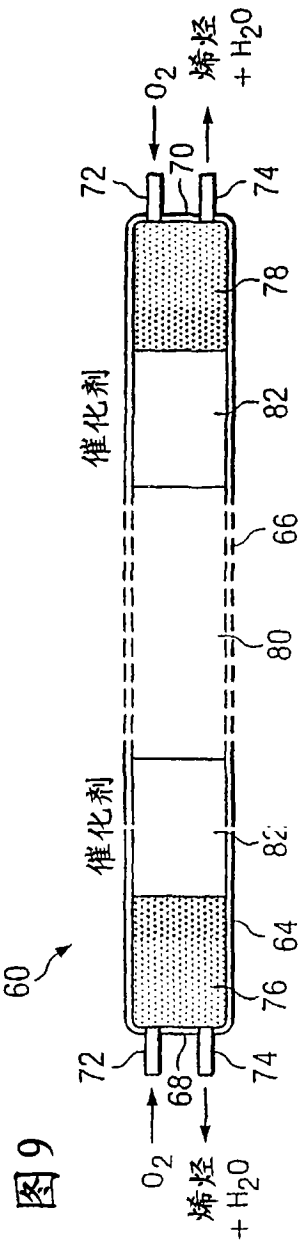

60
72
70
74
O_2
烯烃 + H_2O
催化剂
78
82
66
80
64
76
68

图 9

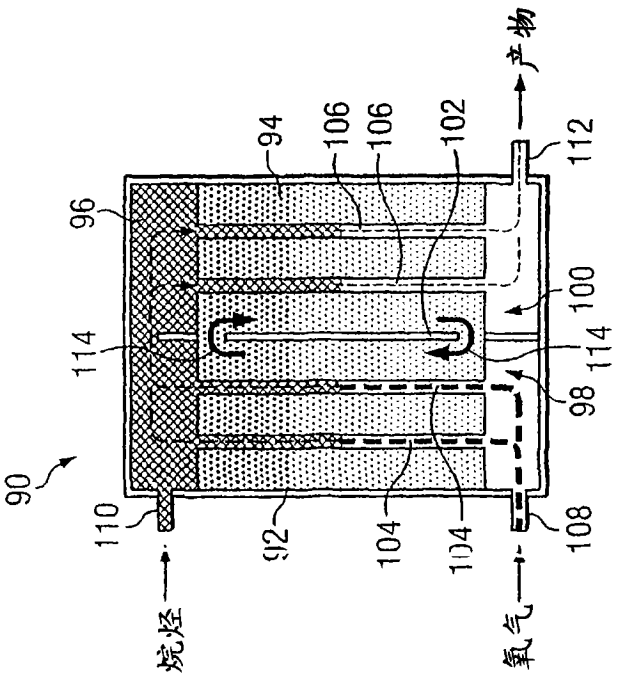
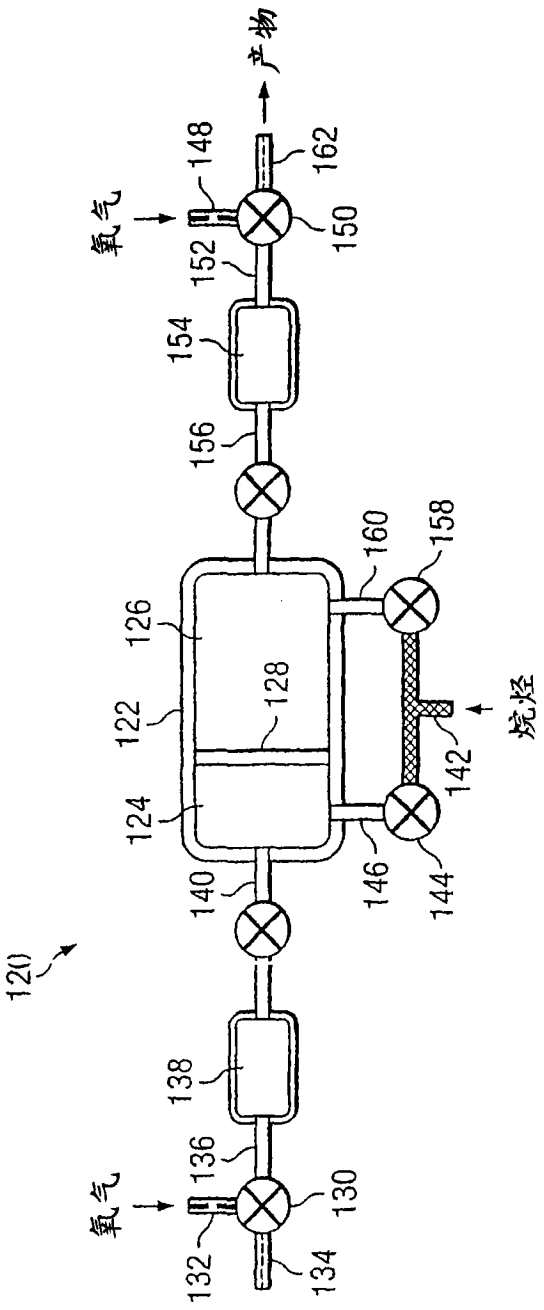

90
96
94
106
102
112
产物
114
100
98
110
92
104
108
烷烃
氧气

图 10

图11


产物
氧气
氧气
烷烃
120
122
124
126
128
130
132
134
136
138
140
142
144
146
148
150
152
154
156
158
160
162

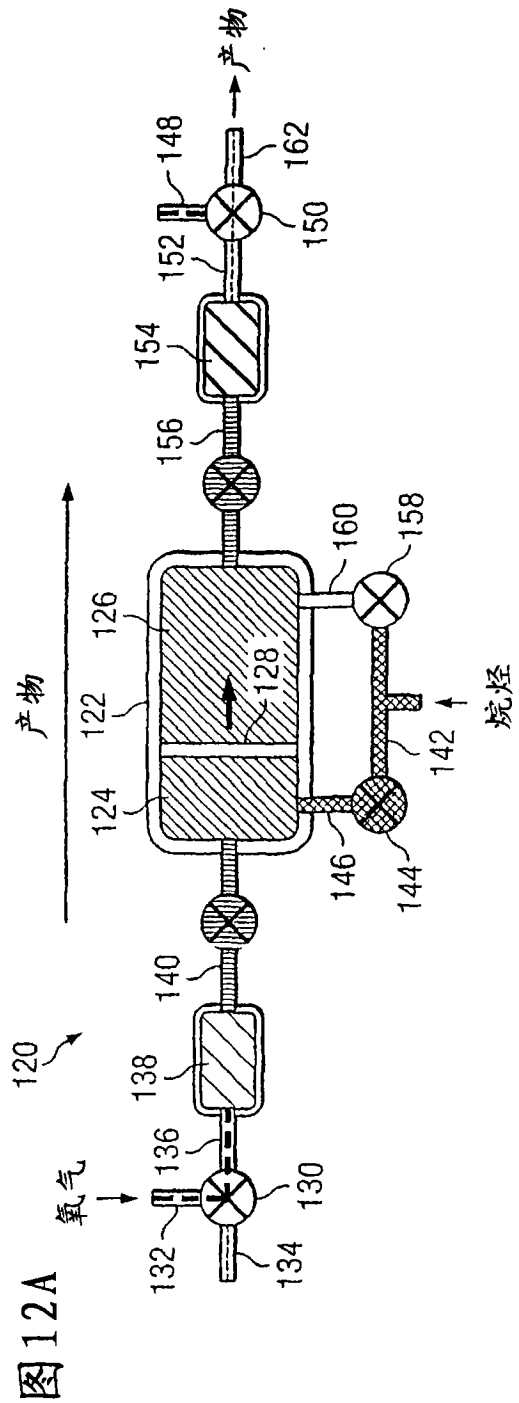

120
氧气
产物
烷烃
122
124
126
128
130
132
134
136
138
140
142
144
146
148
150
152
154
156
158
160
162

图12A

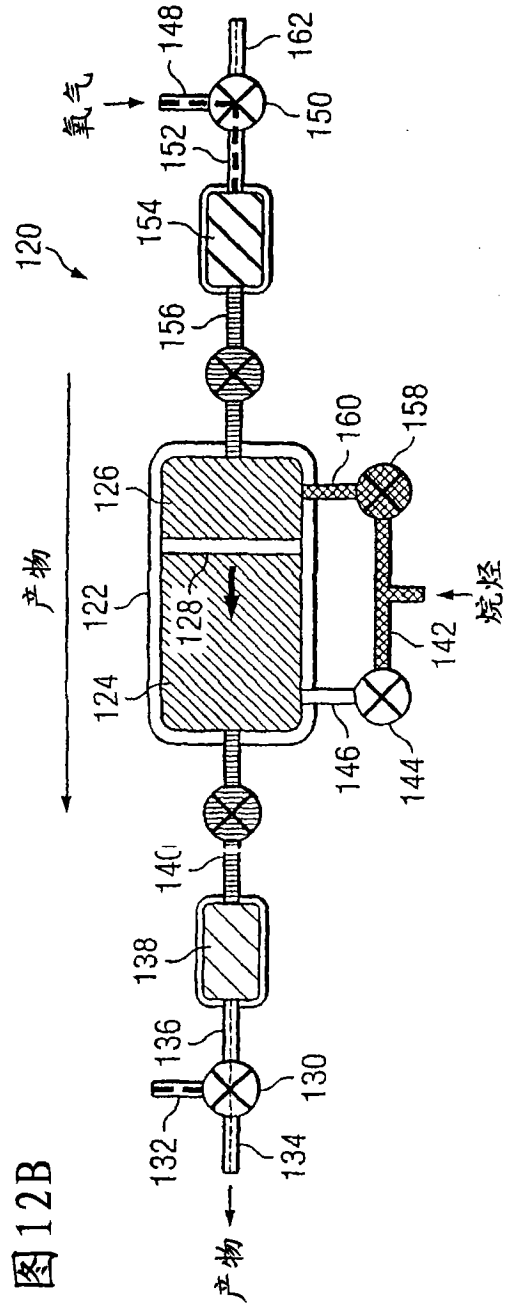

120
氧气
产物
烷烃
122
124
126
128
130
132
134
136
138
140
142
144
146
148
150
152
154
156
158
160
162

图12B

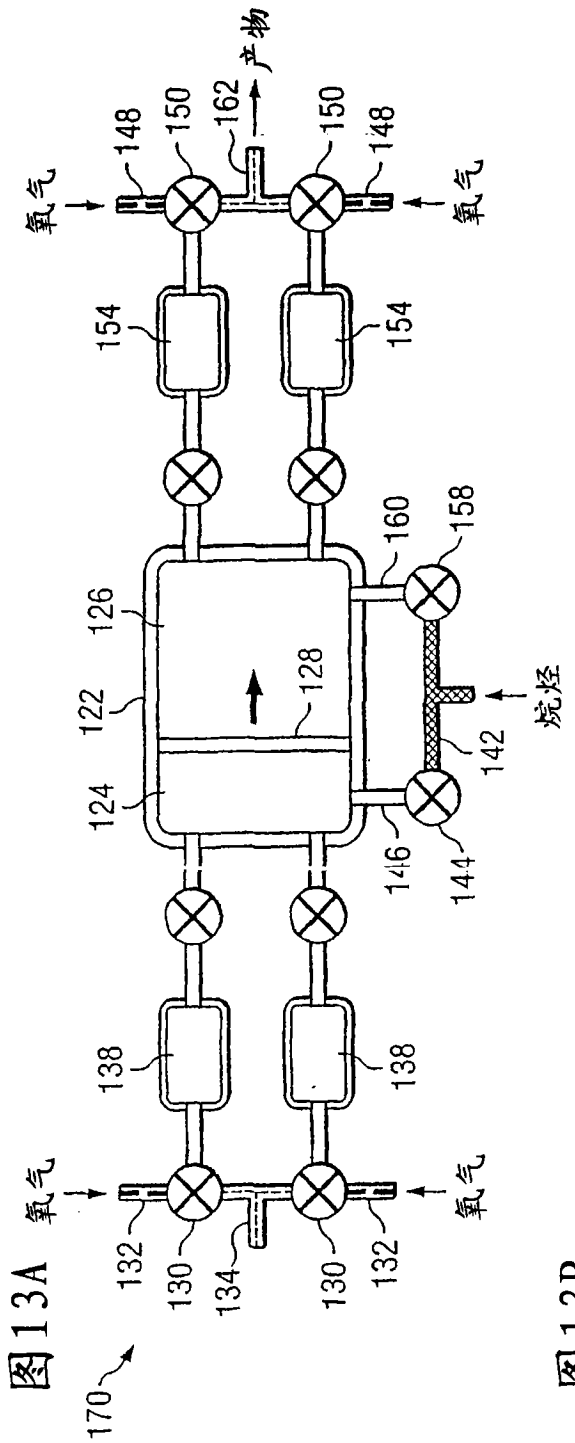

氧气
148
150
162
产物
150
148
氧气
154
154
126
122
128
160
158
124
146
144
142
烷烃
138
138
氧气
132
130
134
130
132
氧气
170

图13A

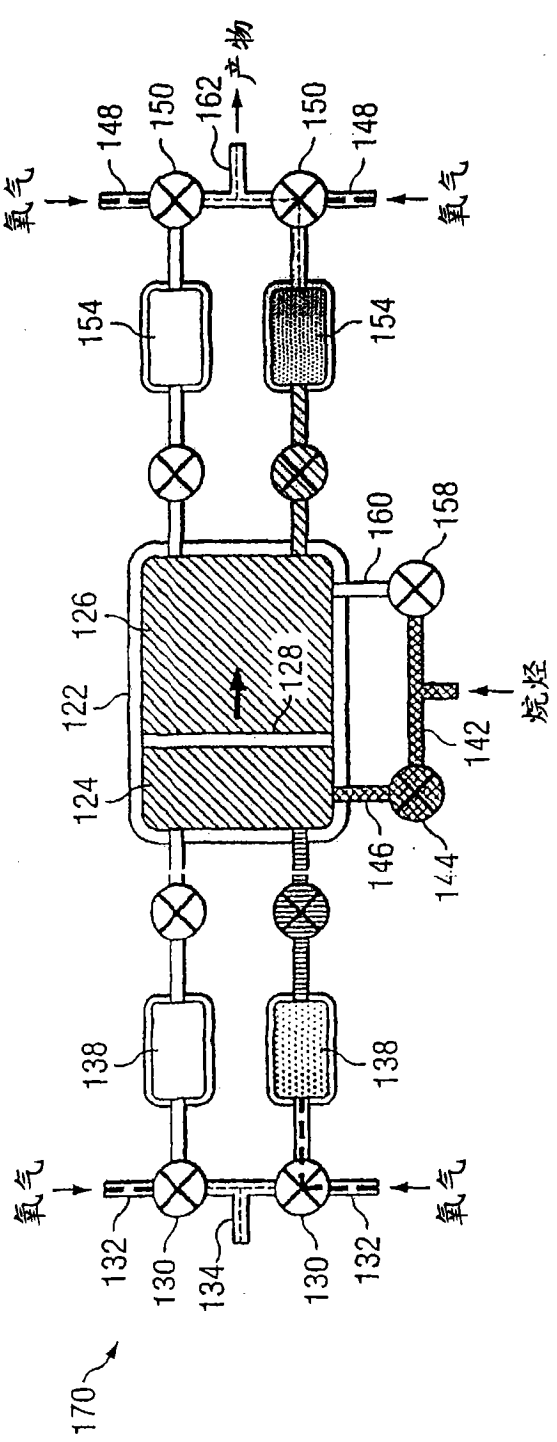

氧气
148
150
162
产物
150
148
氧气
154
154
126
122
128
160
158
124
146
144
142
烷烃
138
138
氧气
132
130
134
130
132
氧气
170

图13B

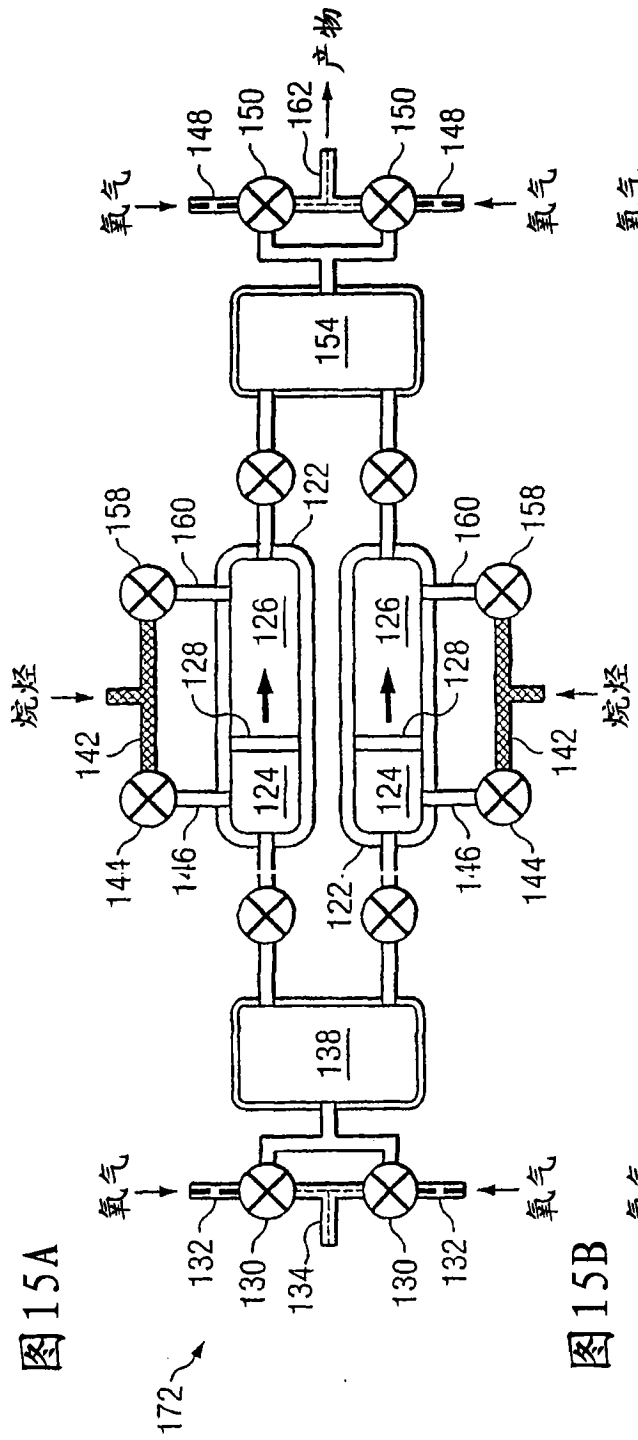

氧气
烷烃
产物
氧气
烷烃
氧气
172
132
130
134
130
132
138
122
124
126
128
144
146
158
160
142
154
148
150
162

图15A

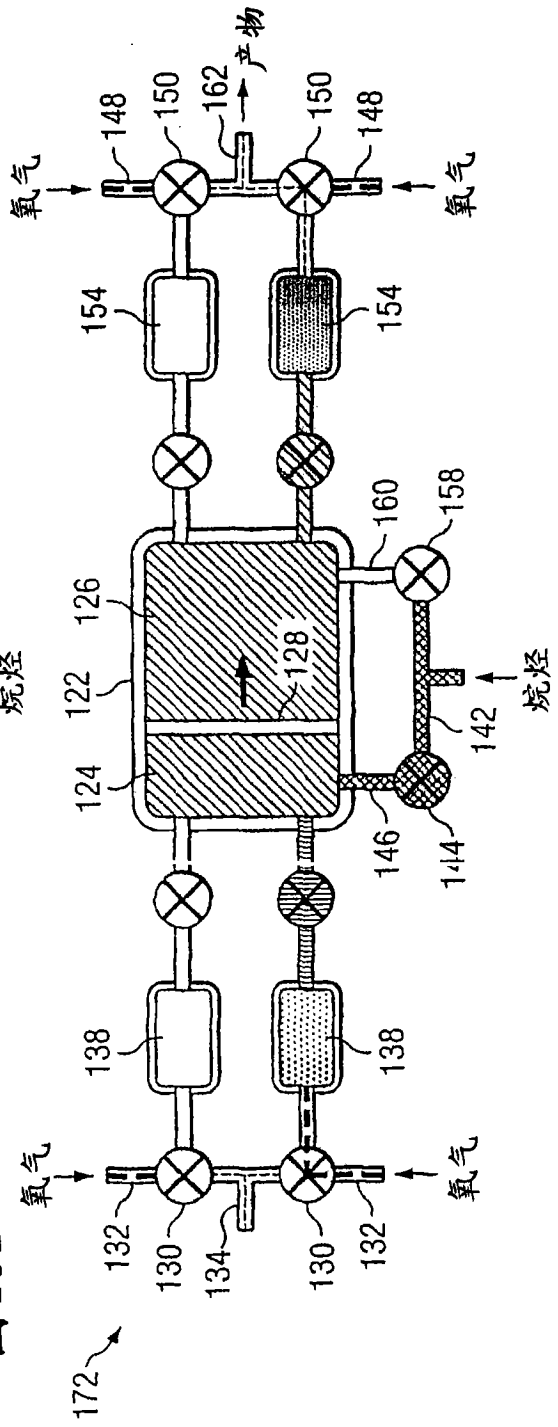

氧气
烷烃
产物
氧气
烷烃
氧气
172
132
130
134
130
132
138
122
124
126
128
144
146
158
160
142
154
148
150
162

图15B