



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 22 546 T2 2008.06.19

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 395 536 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 22 546.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US02/11778

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 725 666.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2002/094751

(86) PCT-Anmeldetag: 11.04.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 28.11.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 10.03.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 19.09.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 19.06.2008

(51) Int Cl.⁸: 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)

C07C 1/26 (2006.01)

C07C 51/54 (2006.01)

C07C 51/04 (2006.01)

C10G 50/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

862058 21.05.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(72) Erfinder:

SCHWEIZER, Albert E., Midland, MI 48642, US;

JONES, Mark E., Midland, MI 48642, US; HICKMAN,

Daniel A., Midland, MI 48642, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: OXIDATIVE HALOGENIERUNG VON C1 KOHLENWASSERSTOFFEN ZU HALOGENIERTEN C1 KOHLENWASSERSTOFFEN UND INTEGRIERTES VERFAHREN DIE SICH DARAUF BEZIEHEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur oxidativen Halogenierung von Methan oder halogenierten C₁-Kohlenwasserstoffen. Zum Zwecke dieser Diskussion bezieht sich der Begriff „oxidative Halogenierung“ auf ein Verfahren, bei dem Methan oder ein halogenierter C₁-Kohlenwasserstoff (der „reaktionsfähige Kohlenwasserstoff“) mit einer Halogenquelle und wahlweise einer Sauerstoffquelle in Kontakt gebracht wird, so dass ein halogenierter C₁-Kohlenwasserstoff entsteht, der eine größere Anzahl von Halogensubstituenten als der reaktionsfähige Kohlenwasserstoff besitzt. Die oxidative Chlorierung von Methan mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung von Methylchlorid ist ein Beispiel für dieses Verfahren.

[0002] Monohalogensierte Methane wie z.B. Methylchlorid finden bei der Herstellung von Siliconen und höheren halogenierten Methanen Anwendung und können auch als Zwischenprodukte bei der Herstellung zahlreicher Gebrauchschemikalien wie z.B. Methanol, Dimethylether, leichten Olefinen wie z.B. Ethylen und Propylen sowie höheren Kohlenwasserstoffen wie Benzin eingesetzt werden. Andere halogenierte C₁-Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan finden als Lösungsmittel, als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Siliconen und bei der Methylierung oder Veretherung von beispielsweise Cellulose, Alkoholen und Phenolen Anwendung.

[0003] Da bestehende Vorräte und der Zugang zu Rohöl unsicherer geworden sind, wurden alternative Kohlenwasserstoff- und Brennstoffquellen gesucht und exploriert. Man erwog zunehmend die Umwandlung von Erdgas, das hauptsächlich niedermolekulare Alkane enthält, in höhermolekulare Kohlenwasserstoffe, da Erdgas im Allgemeinen aus gut gesicherten und zuverlässigen Quellen erhältlich ist. Große, hauptsächlich aus Methan bestehende Erdgaslager finden sich an vielen Orten auf der ganzen Welt. Darüber hinaus liegen niedermolekulare Alkane im Allgemeinen in Kohlelagerstätten vor und können während des Abbaus in verschiedenen Erdölverfahren oder bei der Vergasung oder Verflüssigung synthetischer Brennstoffe wie Kohle, Teersand, Ölschiefer und Biomasse erzeugt werden. Darüber hinaus werden bei der Erdölsuche häufig große Mengen Erdgas in entlegenen Teilen der Welt entdeckt, z.B. in entlegenen Regionen von Westkanada, Australien, China und der früheren Sowjetunion, wo es keine lokalen Märkte für den Einsatz von Erdgas als Brennstoff oder chemisches Edukt gibt.

[0004] Ein Großteil des leicht zugänglichen Erdgases wird in den lokalen Märkten als Brennstoff für Haushalts-, Handels- und Industrieanwendungszwecke eingesetzt. Typischerweise werden als Brennstoff verwendete Materialien zu Preisen gehandelt, die unterhalb der Preise für chemische Edukte liegen. Der Einsatz von Erdgas als chemisches Edukt ist daher ein hochwertiger Anwendungszweck. Die Zugänglichkeit ist jedoch eines der Haupthindernisse bei der effektiven und extensiven Nutzung entlegener Gasvorkommen, sei es für Brennstoffe oder Edukte. De facto werden riesige Mengen Erdgas häufig abgefackelt, insbesondere in entlegenen Gebieten, aus denen der Transport in Form von Gas praktisch unmöglich ist.

[0005] Die Umwandlung von Erdgas in nützliche chemische Edukte, vorzugsweise flüssige Edukte, bietet eine vielversprechende Lösung für das Transportproblem niedermolekularer Kohlenwasserstoffe aus entlegenen Gegenden; Umwandlungen dieser Art stellen aber eine spezielle Herausforderung für die petrochemische und Energieindustrie dar. Im Rahmen der bei der Nutzung von Erdgas aus entlegenen Regionen vorherrschend angewandten Technologie erfolgt die Umwandlung in Synthesegas, das gemeinhin auch als „Syngas“ bezeichnet wird und eine Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid ist, wobei das Synthesegas anschließend in flüssige Produkte umgewandelt wird. Syngas kann z.B. mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Technologie in Syncrude umgewandelt und dieses wiederum mit Hilfe typischer Raffinierungsverfahren zu Transportbrennstoffen veredelt werden. Alternativ kann das Synthesegas in flüssige Oxygenate wie Methanol umgewandelt werden, die wiederum mit Hilfe bestimmter Zeolithkatalysatoren in herkömmlichere Transportbrennstoffe umgewandelt werden können.

[0006] Die Aufbereitung von Synthesegas stellt zwar eine Möglichkeit zur Umwandlung von Erdgas in eine leichter transportierbare Flüssigkeit bereit, die wiederum in nützliche chemische Produkte umgewandelt werden kann, doch der Zwischenschritt bei dieser Aufarbeitung, d.h. die Bildung des Synthesegases, ist unvorteilhaft teuer. Die Kosten fallen bei der Addition von Sauerstoff an das im Wesentlichen inerte Methanmolekül zur Bildung des Synthesegasgemisches aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid sowie bei der Entfernung des Sauerstoffs im Falle von Kohlenwasserstoffen als gewünschtem Endprodukt an. Ein weiterer Nachteil ist, dass das Synthesegas bei Verwendung zur Herstellung von Methanol oder Kohlenwasserstoffprodukten bei höherem Druck und höherer Temperatur erzeugt werden sollte, um annehmbare Synthesegasbildungsraten zu erreichen. Dementsprechend wird weiter nach alternativen Möglichkeiten zur direkten Umwandlung von Methan in wertvollere chemische Edukte gesucht.

[0007] Eine alternative Möglichkeit zur Aktivierung von Methan ist die oxidative Halogenierung zur Bildung eines Methylhalogenids oder anderer niederer halogenierter Methane, z.B. Dihalogenmethane, in einem ersten Schritt, die dann in einem zweiten Schritt in wertvolle Gebrauchschemikalien wie Methanol, Dimethylether, leichte Olefine und höhere Kohlenwasserstoffe wie Benzin umgewandelt werden können. Bei einer Halogenierung mit Chlor wird dieser Weg als „chlor-gestützter“ Weg bezeichnet und kann durch das nachfolgende zweistufige Verfahren (I) und (II) dargestellt werden:



[0008] Damit ein solches Reaktionsschema praktikabel ist, sollte das im zweiten Schritt erzeugte HCl effizient in den ersten Verfahrensschritt zurückgeführt werden.

[0009] Zahlreiche Literaturstellen beschreiben die katalysierte oxidative Halogenierung von Methan zu halogenierten Methanen, z.B. der nachfolgende repräsentative Stand der Technik: US 3,172,915, US 3,657,367, US 4,769,504 und US 4,795,843. Katalysatoren für die oxidative Halogenierung von Kohlenwasserstoffen wie Methan bestehen typischerweise aus Übergangsmetallhalogeniden der ersten Reihe, insbesondere Kupferchlorid, mit Beschleunigern wie Kalium- und Lanthanchloriden, die auf Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid aufgebracht sind. Andere übliche Katalysatoren sind z.B. Eisenverbindungen oder Ceroxid, wahlweise mit einem oder mehreren Alkali- oder Erdalkalimetallchloriden und/oder wahlweise mit einer oder mehreren Seltenerdverbindungen, die auf einem inerten Träger, typischerweise Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder Aluminiumsilicaten, aufgebracht sind.

[0010] Von Nachteil ist, dass die hierin zuvor zitierten Verfahren zur oxidativen Halogenierung eine unannehbare Menge perhalogenierter Produkte wie z.B. Tetrachlorkohlenstoff erzeugen, das weniger wertvoll ist als niedere halogenierte Produkte wie Methylchlorid und Dichlormethan. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Verfahren aus dem Stand der Technik eine unannehbare Menge tiefer Oxidationsprodukte (CO_x), insbesondere Kohlenmonoxid und Kohlendioxid erzeugen. Die Entstehung geringwertigerer perhalogenierter Produkte und unerwünschter oxiderter Produkte verbraucht unwiederbringlich die C_1 -Kohlenwasserstoff-Charge und führt zu Problemen bei der Produkttrennung und Nebenproduktentsorgung. Ein weiterer Nachteil ist, dass viele der als Katalysatoren verwendeten Übergangsmetallhalogenide einen erheblichen Dampfdruck bei Reaktionstemperaturen aufweisen, d.h. diese Katalysatoren flüchtig sind. Die Flüchtigkeit erzeugt im Allgemeinen eine Abnahme der Katalysatoraktivität und/oder eine Abscheidung korrosiver Materialien in nachgeschalteten Abschnitten der Prozessapparatur.

[0011] Die Monohalogenierung von Methan zu Methylhalogenid und Halogenwasserstoffsäure mit elementarem Halogen mit Hilfe trägergebundener Säure- oder Platinmetallkatalysatoren ist ebenfalls bekannt und z.B. in der US 4,523,040 und der US 5,354,916 offenbart. Die trägergebundenen Säurekatalysatoren sind gemäß Offenbarung z.B. auf Aluminiumoxid aufgebrachtes Eisen(III)-oxidchlorid, Tantaloxidfluorid, Niobiumoxidfluorid, Zirconiumoxidfluorid und Antimonoxidfluorid. Ein Nachteil ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit und Lebensdauer dieser Katalysatoren aus dem Stand der Technik für die praktische Anwendung zu gering sind. Ein weiterer Nachteil ist, dass die gebildete Halogenwasserstoffsäure wieder zurück in elementares Halogen und Wasser umgewandelt werden muss, was das Verfahren für die meisten Anwendungszwecke unwirtschaftlich macht.

[0012] Der Einsatz halogen-gestützter C_1 -Chemie, basierend auf Methan als Rohmaterial, zur Herstellung der zuvor genannten Gebrauchschemikalien hängt stark von der Halogenierung eines Methans mit annehmbarer Selektivität für Methylhalogenide und wahlweise Dichlormethan ab. Da die direkte Halogenierung von Methan mit elementarem Halogen im Wesentlichen für Methylhalogenide nicht selektiv ist und die katalytische oxidative Halogenierung von Methan entweder für Methylhalogenide nicht selektiv oder nicht praktikabel ist, hängt das derzeitige Verfahren zur Herstellung von Methylchlorid z.B. von der Reaktion von Methanol mit Salzsäure ab. Dementsprechend sind verschiedene Verbesserungen bei den Verfahren aus dem Stand der Technik erforderlich, wenn die C_1 -Chemie auf der Basis der oxidativen Halogenierung von Methan zu Methylhalogeniden und anderen niederen halogenierten Methanen weiterentwickelt werden soll. Insbesondere ist eine Zunahme der Selektivität für monohalogenierten C_1 -Kohlenwasserstoff notwendig. Ebenso ist eine Reduktion der Selektivität für perhalogenierte C_1 -Produkte und sauerstoffhaltige Produkte erforderlich. Eine Zunahme der Katalysatoraktivität und -lebensdauer ist ebenfalls notwendig. Mit diesen Verbesserungen ist die Umwandlung von C_1 -Kohlenwasserstoffen, insbesondere Methan, in halogenierte C_1 -Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methylhalogenid, attraktiver. Auch nachgeschaltete Anwendungen, insbesondere die Umwandlung von monohalogen-

nierten Methylhalogeniden zu Methanol, Dimethylether, Vinylhalogenidmonomer, Essigsäure, leichten Olefinen und höheren Kohlenwasserstoffen wie z.B. Benzin, sind damit attraktiver, so dass der Gesamtwert der methan-basierten C₁-Chemie zunimmt.

[0013] Die vorliegende Erfindung stellt ein neues Verfahren zur oxidativen Halogenierung für die Herstellung halogenierter C₁-Kohlenwasserstoffe bereit. Das erfindungsgemäße neue Verfahren umfasst die Kontaktierung von Methan, einem halogenierten C₁-Kohlenwasserstoff oder einem Gemisch davon – wobei die zuvor genannte(n) Verbindung(en) nachfolgend verschiedentlich als der „reaktionsfähige Kohlenwasserstoff“ bezeichnet wird/werden – mit einer Halogenquelle und wahlweise einer Sauerstoffquelle in Gegenwart eines Katalysators unter Verfahrensbedingungen, die für die Herstellung eines halogenierten C₁-Kohlenwasserstoffproduktes, das eine größere Anzahl von Halogensubstituenten als der reaktionsfähige Kohlenwasserstoff besitzt, ausreichen. Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator umfasst ein Seltenerdhalogenid oder Seltenerdoxidhalogenid, das im Wesentlichen frei von Kupfer und Eisen ist, so dass das Atomverhältnis von Seltenerdelement zu Eisen oder Kupfer größer als 1/1 ist, mit der Maßgabe, dass dann, wenn Cer in dem Katalysator vorliegt, mindestens ein weiteres Seltenerdelement in dem Katalysator vorliegt.

[0014] Das erfindungsgemäße neue Verfahren zur oxidativen Halogenierung wandelt Methan oder einen halogenierten C₁-Kohlenwasserstoff wie Methylchlorid in Gegenwart einer Halogenquelle und wahlweise einer Sauerstoffquelle vorteilhafterweise in ein halogeniertes C₁-Kohlenwasserstoffprodukt um, das eine größere Anzahl von Halogensubstituenten als der reaktionsfähige Kohlenwasserstoff, d.h. Methan oder der reaktionsfähige halogenierte C₁-Kohlenwasserstoff besitzt. In diesem Verfahren ist der Einsatz einer Sauerstoffquelle bevorzugt. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhafterweise zur oxidativen Chlorierung von Methan in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Sauerstoff unter Bildung von Methylchlorid eingesetzt werden. Methylchlorid wird vorteilhafterweise bei der Herstellung von Methanol, Dimethylether, leichten Olefinen wie z.B. Ethylen, Propylen und Butenen sowie höheren Kohlenwasserstoffen wie Benzinen eingesetzt. Im Vergleich zu den Verfahren aus dem Stand der Technik erzeugt das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhafterweise hochselektiv den halogenierten C₁-Kohlenwasserstoff, wobei im Wesentlichen kein perhalogenierter C₁-Halogenkohlenwasserstoff wie Tetrachlorkohlenstoff und nur geringe bis gar keine Mengen unerwünschter Oxygenate wie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid entstehen. Die geringere Selektivität für perhalogenierte C₁-Halogenkohlenwasserstoffe und unerwünschte sauerstoffhaltige Nebenprodukte korreliert mit einer effizienteren Verwendung des reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffs, einer höheren Produktivität des gewünschten halogenierten C₁-Kohlenwasserstoffproduktes und weniger Problemen bei der Trennung und Abfallsorgung.

[0015] Neben den zuvor genannten Vorteilen erfordert der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Katalysator keinen herkömmlichen Träger wie Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid. Stattdessen umfasst der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator vorteilhafterweise ein Seltenerdhalogenid oder Seltenerdoxidhalogenid, das in einzigartiger Weise sowohl als Katalysatorträger als auch als Quelle einer weiteren, katalytisch aktiven Seltenerdkomponente fungiert. Anders als viele heterogene Katalysatoren aus dem Stand der Technik ist der erfindungsgemäße Seltenerdhalogenid-Katalysator vorteilhafterweise in Wasser löslich. Dementsprechend kann, sollte die Prozessapparatur, z.B. Filter, Ventile, Umlaufrohre und kleine oder komplizierte Teile von Reaktoren, mit Teilchen des Seltenerdhalogenid-Katalysators verstopfen, einfaches Waschen mit Wasser die verstopften Teilchen vorteilhafterweise lösen und die Apparatur wieder funktionstüchtig machen. Ein weiterer Vorteil ist, dass die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Seltenerdhalogenid- und Seltenerdoxidhalogenid-Katalysatoren eine annehmbare Reaktionsgeschwindigkeit und eine erwiesenermaßen lange Lebensdauer aufweisen. Über die getesteten Laufzeiten hinweg wurde im Wesentlichen keine Deaktivierung dieser Katalysatoren beobachtet.

[0016] Alle zuvor genannten Eigenschaften machen das erfindungsgemäße Verfahren für die Umwandlung von Methan und halogenierten C₁-Kohlenwasserstoffen in höher halogenierte C₁-Kohlenwasserstoffe, die bei einer Vielzahl kommerziell bedeutender Synthesen Anwendung finden, einzigartig attraktiv. Der bevorzugteste Vorteil ist, dass das erfindungsgemäße Verfahren zur selektiven Monohalogenierung von Methan zu Methylhalogeniden, z.B. Methylchlorid und Methylbromid, eingesetzt werden kann, die vorteilhafterweise in nachgeschalteten Verfahren in wertvolle Gebrauchschemikalien wie Methylalkohol, Dimethylether, leichte Olefine, Benzine, Vinylhalogenidmonomer und Essigsäure umgewandelt werden.

[0017] Bei dem erfindungsgemäßen neuen Verfahren zur oxidativen Halogenierung wird selektiv ein halogeniertes C₁-Kohlenwasserstoffprodukt, vorzugsweise ein monohalogeniertes C₁-Kohlenwasserstoffprodukt erzeugt, wobei im Wesentlichen kein perhalogeniertes C₁-Chlorkohlenwasserstoffprodukt und vorteilhafterweise nur geringe Mengen an Nebenprodukten wie CO_x-Oxygenaten (CO und CO₂) entstehen. Das erfindungsgemäß-

ße neue Verfahren umfasst das Kontaktieren eines aus Methan, einem halogenierten C₁-Kohlenwasserstoff oder einem Gemisch davon ausgewählten reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffs mit einer Halogenquelle und wahlweise einer Sauerstoffquelle in Gegenwart eines Katalysators unter Verfahrensbedingungen, die für die Herstellung eines halogenierten C₁-Kohlenwasserstoffs, der eine größere Anzahl von Halogensubstituenten als der reaktionsfähige Kohlenwasserstoff besitzt, ausreichen. Die Verwendung einer Sauerstoffquelle ist bevorzugt. Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur oxidativen Halogenierung eingesetzte einzigartige Katalysator umfasst eine Seltenerdhalogenid- oder Seltenerdoxidhalogenid-Verbindung, die im Wesentlichen frei von Kupfer und Eisen ist, mit der weiteren Maßgabe, dass dann, wenn Cer in dem Katalysator vorliegt, mindestens ein weiteres Seltenerdelement in dem Katalysator vorliegt.

[0018] In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Halogenquelle z.B. als elementares Halogen oder Halogenwasserstoff vorliegen. Ist die Quelle elementares Halogen, fungiert das Halogen selbst in einer Doppelrolle als Halogenion und als Oxidationsmittel für das Verfahren zur oxidativen Halogenierung. In diesem Fall ist das Reaktionsprodukt eine Halogenwasserstoffsäure. Vorteilhafterweise kann die Halogenwasserstoffsäure zurückgeführt und mit einer Sauerstoffquelle in der Charge für den Fortgang des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden. Dementsprechend muss das elementare Halogen nicht aus dem Halogenwasserstoffsäure-Produkt rückgewonnen werden.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform stellt das erfindungsgemäße Verfahren die oxidative Halogenierung von Methan zu einem Methylhalogenid und wahlweise einem Dihalogenmethan bereit. In dieser bevorzugten Ausführungsform umfasst das Verfahren das Kontaktieren von Methan mit einer Halogenquelle und wahlweise einer Sauerstoffquelle in Gegenwart des zuvor genannten Seltenerdhalogenid- oder Seltenerdoxidhalogenid-Katalysators unter Verfahrensbedingungen, die für die Herstellung eines Methylhalogenids und wahlweise eines Dihalogenmethans ausreichen, wobei der Seltenerdhalogenid- oder Seltenerdoxidhalogenid-Katalysator im Wesentlichen frei von Kupfer und Eisen ist, mit der weiteren Maßgabe, dass dann, wenn Cer in dem Katalysator vorliegt, mindestens ein weiteres Seltenerdelement in dem Katalysator vorliegt.

[0020] In einer mehr bevorzugten Ausführungsform stellt das erfindungsgemäße Verfahren die hochselektive oxidative Monochlorierung von Methan zu Methylchlorid bereit. In dieser mehr bevorzugten Ausführungsform umfasst das Verfahren das Kontaktieren von Methan mit einer Chlorquelle, am meisten bevorzugt Chlorwasserstoff, und einer Sauerstoffquelle in Gegenwart eines Katalysators aus Lanthanchlorid oder Lanthanoxidchlorid unter Verfahrensbedingungen, die für die Herstellung von Methylchlorid ausreichen, wobei der Lanthanchlorid- oder Lanthanoxidchlorid-Katalysator im Wesentlichen frei ist von Kupfer und Eisen.

[0021] In einer noch mehr bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Seltenerdhalogenid- oder Seltenerdoxidhalogenid-Katalysator „porös“, was für die erfindungsgemäßen Zwecke bedeutet, dass der Katalysator, gemessen mit Hilfe des BET-Oberflächenmessverfahrens (BET = Brunauer-Emmet-Teller) (beschrieben von S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller, Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)), eine Oberfläche von mindestens 3 m²/g besitzt. In einer anderen, noch mehr bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Seltenerdhalogenid Lanthanchlorid und das Seltenerdoxidhalogenid Lanthanoxidchlorid.

[0022] Das zuvor beschriebene neue Verfahren zur oxidativen Halogenierung kann vorteilhafterweise in nachgeschaltete Verfahren zur Umwandlung von Methylhalogeniden in hochwertvolle Gebrauchschemikalien wie Methylalkohol, Dimethylether, leichte Olefine wie Ethylen, Propylen und Butene, höhere Kohlenwasserstoffe wie C₅₊-Benzine sowie Vinylhalogenidmonomer und Essigsäure integriert sein.

[0023] Der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur oxidativen Halogenierung eingesetzte reaktionsfähige Kohlenwasserstoff umfasst Methan oder einen halogenierten C₁-Kohlenwasserstoff, der gemäß dem hierin beschriebenen Verfahren Halogensubstituenten aufnehmen kann. Der Halogensubstituent des halogenierten C₁-Kohlenwasserstoffs ist vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Chlor, Brom und Iod, mehr bevorzugt Chlor und Brom ausgewählt. Auf dem halogenierten C₁-Kohlenwasserstoff können ein, zwei oder drei Halogensubstituenten vorliegen; für die Zwecke des reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffs ist der C₁-Reaktant jedoch keine perhalogenierte Verbindung wie Tetrachlorkohlenstoff. In dem reaktionsfähigen C₁-Kohlenwasserstoff können geeigneterweise verschiedene Halogensubstituenten vorliegen, z.B. Bromdichlormethan und Di-bromdichlormethan.

[0024] Geeignete Beispiele für halogenierte C₁-Kohlenwasserstoffe sind ohne Beschränkung Methylchlorid, Methylbromid, Methyliodid, Dichlormethan, Dibrommethan, Diiodmethan, Chloroform, Tribrommethan, Bromdichlormethan, Iod dichlormethan, Chlordibrommethan, Iod dibrommethan und dergleichen. Methan ist jedoch

der bevorzugteste reaktionsfähige Kohlenwasserstoff. Der reaktionsfähige C₁-Kohlenwasserstoff kann dem Verfahren zur oxidativen Halogenierung als Strom aus der reinen Charge oder verdünnt mit einem inerten Verdünnungsmittel wie nachfolgend beschrieben oder als Gemisch aus Methan und halogeniertem C₁-Kohlenwasserstoff, wahlweise in Kombination mit einem inerten Verdünnungsmittel, zugeführt werden.

[0025] Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Halogenquelle kann jede anorganische oder organische halogenhaltige Verbindung (oder ein Gemisch solcher Verbindungen) sein, die ihr(e) Halogenatom(e) auf den reaktionsfähigen Kohlenwasserstoff übertragen kann. Geeignete nicht-beschränkende Beispiele für die Halogenquelle sind Chlor, Brom, Iod, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff und halogenierte Kohlenwasserstoffe mit einem oder mehreren labilen Halogensubstituenten (d.h. übertragbaren Halogensubstituenten), wobei letztere vorzugsweise Perhalogenkohlenwasserstoffe oder stark halogenierte Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehr Halogenatomen sind. Nicht-beschränkende Beispiele für Perhalogenkohlenwasserstoffe mit labilen Halogensubstituenten sind Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff und dergleichen. Nicht-beschränkende Beispiele für stark halogenierte Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehr Halogensubstituenten – wobei mindestens einer der Substituenten labil ist – sind Chloroform und Tribrommethan. Die Halogenquelle ist vorzugsweise eine Chlor- oder Bromquelle, mehr bevorzugt Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff, am meisten bevorzugt Chlorwasserstoff.

[0026] Die Halogenquelle kann dem Verfahren in jeder Menge zugeführt werden, die das gewünschte halogenierte C₁-Kohlenwasserstoffprodukt effektiv erzeugt. Typischerweise variiert die Menge der Halogenquelle je nach der speziellen Verfahrensstöchiometrie, der Konstruktion des Reaktors und den Sicherheitserwägungen. Es kann z.B. eine stöchiometrische Menge der Halogenquelle, basierend auf dem reaktionsfähigen Kohlenwasserstoff oder Sauerstoff, falls dieser vorliegt, eingesetzt werden. Alternativ kann die Halogenquelle bei Bedarf in einer Menge verwendet werden, die größer oder kleiner ist als die stöchiometrische Menge. In einer Ausführungsform, die die Erfindung veranschaulicht, kann Methan oxidativ mit Chlor zu Methylchlorid und Chlorwasserstoff chloriert werden; die stöchiometrische Reaktion ist nachfolgend in Gleichung III dargestellt:



[0027] Das zuvor genannte Verfahren, das keinen Sauerstoff verwendet, wird typischerweise „brennstoffreich“ durchgeführt, das heißt mit einem Überschuss an reaktionsfähigem Kohlenwasserstoff; die Verfahrensbedingungen sind jedoch nicht auf brennstoffreiche Betriebsarten beschränkt. Andere Betriebsbedingungen außerhalb der brennstoffreichen Grenzen können ebenfalls geeignet sein. Typischerweise ist das Molverhältnis von reaktionsfähigem Kohlenwasserstoff zu Halogenquelle (ausgedrückt als molekulares Halogen, z.B. Cl₂) größer als 1/1, vorzugsweise größer als 2/1 und mehr bevorzugt größer als 4/1. Im Allgemeinen ist das Molverhältnis von reaktionsfähigem Kohlenwasserstoff zu Halogenquelle kleiner als 20/1, vorzugsweise kleiner als 15/1 und mehr bevorzugt kleiner als 10/1.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform, die die Erfindung veranschaulicht, kann Methan in Gegenwart von Sauerstoff oxidativ mit Chlorwasserstoff zu Methylchlorid und Wasser chloriert werden; die stöchiometrische Reaktion ist nachfolgend in Gleichung IV dargestellt:



[0029] Diese Art Reaktion, die Sauerstoff verwendet, wird aufgrund von Sicherheitserwägungen für gewöhnlich „brennstoffreich“ durchgeführt. In dieser Ausführungsform bedeutet der Begriff „brennstoffreich“, dass Sauerstoff das begrenzende Reagenz ist und ein molarer Überschuss an reaktionsfähigem C₁-Kohlenwasserstoff relativ zu Sauerstoff verwendet wird. Typischerweise wird das Molverhältnis von Kohlenwasserstoff zu Sauerstoff z.B. für den Betrieb außerhalb der brennstoffreichen Entflammbarkeitsgrenze des Gemisches gewählt, auch wenn dies nicht absolut notwendig ist. Darüber hinaus wird zur Maximierung der Ausbeute des halogenierten Kohlenwasserstoffproduktes typischerweise ein stöchiometrisches (z.B. 1HCl:0,5O₂) oder überstöchiometrisches Molverhältnis von Halogenwasserstoff zu Sauerstoff eingesetzt.

[0030] Eine Sauerstoffquelle ist für das erfindungsgemäße Verfahren nicht erforderlich; es wird jedoch vorzugsweise eine Sauerstoffquelle eingesetzt, insbesondere wenn die Halogenquelle Wasserstoffatome enthält. Die Sauerstoffquelle kann jedes sauerstoffhaltige Gas oder Gasgemisch sein, z.B. im Wesentlichen reiner molekularer Sauerstoff, Luft, sauerstoffangereicherte Luft oder ein Gemisch aus Sauerstoff und einem Verdünnungsgas, das das Verfahren zur oxidativen Halogenierung nicht stört, z.B. Stickstoff, Argon, Helium, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Mischungen davon. Wie zuvor erwähnt, ist die Charge in dem Reaktor für die oxidative Halogenierung bei Verwendung von Sauerstoff im Allgemeinen brennstoffreich. Typischerweise

ist das Molverhältnis von reaktionsfähigem Kohlenwasserstoff zu Sauerstoff größer als 2/1, vorzugsweise größer als 4/1 und mehr bevorzugt größer als 5/1. Typischerweise ist das Molverhältnis von reaktionsfähigem Kohlenwasserstoff zu Sauerstoff kleiner als 20/1, vorzugsweise kleiner als 15/1 und mehr bevorzugt kleiner als 10/1.

[0031] Basierend auf der obigen Beschreibung weiß der Fachmann, wie sich die Molmengen für den reaktionsfähigen Kohlenwasserstoff, die Halogenquelle und die für eine Kombination von Reaktanten geeignete Sauerstoffquelle, die von den zuvor genannten abweichen können, bestimmen lassen.

[0032] Wahlweise kann die Charge aus dem reaktionsfähigen Kohlenwasserstoff, der Halogenquelle und vorzugsweise der Sauerstoffquelle nach Bedarf mit einem Verdünnungsmittel oder einem Trägergas, das jedes im Wesentlichen nicht-reaktionsfähige Gas sein kann, das heißt ein Gas, das das Verfahren zur oxidativen Halogenierung nicht erheblich stört, verdünnt werden. Das Verdünnungsmittel kann dabei helfen, Produkte und Wärme aus dem Reaktor zu entfernen und die Anzahl unerwünschter Nebenreaktionen zu reduzieren. Nicht-beschränkende Beispiele für geeignete Verdünnungsmittel sind Stickstoff, Argon, Helium, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Mischungen davon. In einer alternativen Ausführungsform kann Methan als Verdünnungsmittel eingesetzt werden, auch wenn Methan in diesem Verfahren reaktionsfähig ist. Die Menge des eingesetzten Verdünnungsmittels ist typischerweise größer als 10 Molprozent und vorzugweise größer als 20 Molprozent, basierend auf den Gesamt mol der Charge für den Reaktor, das heißt den Gesamt mol von reaktionsfähigem Kohlenwasserstoff, Halogenquelle, Sauerstoffquelle und Verdünnungsmittel. Die Menge des eingesetzten Verdünnungsmittels ist typischerweise kleiner als 90 Molprozent und vorzugweise kleiner als 70 Molprozent, basierend auf den Gesamt mol der Charge für den Reaktor.

[0033] Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur oxidativen Halogenierung eingesetzte Katalysator umfasst in einer Ausgestaltung eine Seltenerdhalogenid-Verbindung. Die Seltenerden sind eine Gruppe von 17 Elementen bestehend aus Scandium (Atomzahl 21), Yttrium (Atomzahl 39) und den Lanthaniden (Atomzahl 57–71) (James B. Hedrick, U.S. Geological Survey – Minerals Information – 1997, „Rare-Earth Metals“). Der Begriff bedeutet hierin vorzugsweise ein aus Lanthan, Cer, Neodymium, Praseodymium, Dysprosium, Samarium, Yttrium, Gadolinium, Erbium, Ytterbium, Holmium, Terbium, Europium, Thulium, Lutetium und Mischungen davon ausgewähltes Element. Bevorzugte Seltenerdelemente zur Verwendung in dem zuvor genannten Verfahren zur oxidativen Halogenierung sind solche, die typischerweise als einwertige Metalle gelten. Die katalytische Leistung von Seltenerdhalogeniden mit mehrwertigen Metallen scheint weniger wünschenswert als die von Seltenerdhalogeniden mit einwertigen Metallen zu sein. Das Seltenerdelement für die vorliegende Erfindung ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthan, Neodymium, Praseodymium, Dysprosium, Yttrium und Mischungen davon. Am meisten bevorzugt ist das in dem Katalysator eingesetzte Seltenerdelement Lanthan oder ein Gemisch aus Lanthan und anderen Seltenerdelementen.

[0034] Vorzugsweise wird das Seltenerdhalogenid durch die Formel MX_3 dargestellt, worin M mindestens ein Seltenerdelement ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthan, Cer, Neodymium, Praseodymium, Dysprosium, Samarium, Yttrium, Gadolinium, Erbium, Ytterbium, Holmium, Terbium, Europium, Thulium, Lutetium und Mischungen davon ist und X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Chlor, Brom, Iod und Mischungen davon. Mehr bevorzugt ist X Chlorid; das mehr bevorzugte Seltenerdhalogenid ist durch die Formel MCl_3 dargestellt, worin M der obigen Definition entspricht. Am meisten bevorzugt ist X Chlorid und M Lanthan oder ein Gemisch aus Lanthan und anderen Seltenerdelementen.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Seltenerdhalogenid porös, was bedeutet, dass das Seltenerdhalogenid typischerweise eine BET-Oberfläche von mehr als $3 \text{ m}^2/\text{g}$ und vorzugsweise mehr als $5 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzt. Mehr bevorzugt ist die BET-Oberfläche größer als $10 \text{ m}^2/\text{g}$, noch mehr bevorzugt größer als $15 \text{ m}^2/\text{g}$, noch mehr bevorzugt größer als $20 \text{ m}^2/\text{g}$ und am meisten bevorzugt größer als $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Im Allgemeinen ist die BET-Oberfläche des Seltenerdhalogenids kleiner als $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Für diese Messungen wurden eine Stickstoff-adsorptionsisotherme bei 77K gemessen und die Oberfläche mit Hilfe des BET-Verfahrens, auf das zuvor Bezug genommen wurde, aus den Isothermendaten berechnet.

[0036] In einer anderen Ausgestaltung umfasst der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator ein Seltenerdoxidhalogenid, wobei die Seltenerden das siebzehnte der zuvor genannten Elemente ist. Vorzugsweise wird das Seltenerdoxidhalogenid durch die Formel MOX dargestellt, worin M mindestens ein Seltenerdelement ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthan, Cer, Neodymium, Praseodymium, Dysprosium, Samarium, Yttrium, Gadolinium, Erbium, Ytterbium, Holmium, Terbium, Europium, Thulium, Lutetium und Mischungen davon ist und X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Chlor, Brom, Iod und Mischungen davon. Mehr bevorzugt ist das Seltenerdhalogenid ein durch die Formel $MOCl$ dargestelltes Seltenerdoxidhalogenid, worin

M der obigen Definition entspricht. Am meisten bevorzugt ist M Lanthan oder Lanthan mit einer Mischung anderer Seltenerdelemente.

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Seltenerdoxidhalogenid ebenfalls porös, was für das Oxidhalogenid im Allgemeinen eine BET-Oberfläche von mehr als 12 m²/g impliziert. Vorzugsweise besitzt das Seltenerdoxidhalogenid eine BET-Oberfläche von mehr als 15 m²/g, mehr bevorzugt mehr als 20 m²/g und am meisten bevorzugt mehr als 30 m²/g. Im Allgemeinen ist die BET-Oberfläche des Seltenerdoxidhalogenids kleiner als 200 m²/g. Darüber hinaus ist zu beachten, dass die MOCl-Phasen charakteristische Pulver-Röntgenbeugungsmuster besitzen, die sich von denen der MCl₃-Phasen unterscheiden.

[0038] Im Allgemeinen ist die Gegenwart von Metallen, die oxidiert/reduziert werden können (Redoxmetalle), in dem Katalysator unerwünscht. Redoxmetalle sind typischerweise Übergangsmetalle, die mehr als einen stabilen Oxidationszustand aufweisen, z.B. Eisen, Kupfer und Mangan. Der erfindungsgemäße Seltenerdhalogenid- oder Seltenerdoxidhalogenid-Katalysator muss insbesondere im Wesentlichen frei von Kupfer und Eisen sein. Der Begriff „im Wesentlichen frei“ bedeutet, dass das Atomverhältnis von Seltenerdelement zu Redoxmetall, vorzugsweise Eisen oder Kupfer, größer als 1/1 ist, vorzugsweise größer als 10/1, mehr bevorzugt größer als 15/1 und am meisten bevorzugt größer als 50/1. Darüber hinaus ist Cer, ein Lanthanid-Seltenerdelement, bekanntermaßen ein Oxidations-Reduktions-Katalysator, der den 3⁺- und 4⁺-Oxidationszustand eingehen kann. Aus diesem Grund umfasst der erfindungsgemäße Katalysator dann, wenn das Seltenerdmetall Cer ist, weiterhin mindestens ein anderes Seltenerdmetall als Cer. Vorzugsweise liegt das Cer dann, wenn eines der Seltenerdmetalle Cer ist, in einem Molverhältnis vor, das kleiner ist als die Gesamtmenge der anderen Seltenerdmetalle in dem Katalysator. Mehr bevorzugt liegt jedoch im Wesentlichen kein Cer in dem Katalysator vor. Mit „im Wesentlichen kein Cer“ ist gemeint, dass das Cer in einer Menge von weniger als 10 Atomprozent, vorzugsweise weniger als 5 Atomprozent und mehr bevorzugt weniger als 1 Atomprozent der gesamten Seltenerdkomponenten vorliegt.

[0039] In einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der zuvor beschriebene Seltenerdhalogenid- oder Seltenerdoxidhalogenid-Katalysator an einen Katalysatorträger wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, poröses Aluminiumsilicat (Zeolith), Siliciumdioxid-Magnesiumoxid, Bauxit, Magnesiumoxid, Siliciumcarbid, Titanoxid, Zirconiumoxid, Zirconiumsilicat oder eine Kombination davon gebunden, damit extrudiert oder darauf abgeschieden sein. In dieser Ausführungsform wird der herkömmliche Träger in einer Menge von mehr als 1 Gewichtsprozent, aber weniger als 90 Gewichtsprozent, vorzugsweise weniger als 70 Gewichtsprozent, mehr bevorzugt weniger als 50 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht des Katalysators und des Katalysatorträgers, verwendet.

[0040] Der Katalysator kann vorteilhafterweise auch andere Elemente einschließen. Bevorzugte Zusatzelemente sind z.B. Alkali und Erdalkali, Bor, Phosphor, Schwefel, Germanium, Titan, Zirconium, Hafnium und Kombinationen davon. Diese Elemente können vorliegen, um die katalytische Leistung der Zusammensetzung zu verändern oder die mechanischen Eigenschaften (z.B. die Abriebfestigkeit) des Materials zu verbessern. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Zusatzelement Calcium. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist das Zusatzelement nicht Aluminium oder Silicium. Die Gesamtkonzentration der Zusatzelemente in dem Katalysator ist typischerweise größer als 0,01 Gewichtsprozent und typischerweise kleiner als 20 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht des Katalysators.

[0041] Die Seltenerdhalogenid- und Seltenerdoxidhalogenid-Verbindungen sind im Handel erhältlich oder können nach im Stand der Technik veröffentlichen Verfahren hergestellt werden. Ein Verfahren, das derzeit für die Herstellung des porösen Seltenerdoxidhalogenids (MOX) als bevorzugt gilt, umfasst die folgenden Schritte: (a) Herstellen einer Lösung aus einem Halogenidsalz des/der Seltenerdelemente(s) in einem Lösungsmittel aus Wasser, einem Alkohol oder Mischungen davon, (b) Zugeben einer Base, um die Bildung eines Niederschlags zu bewirken, und (c) Sammeln und Calcinieren des Niederschlags zur Bildung des MOX. Vorzugsweise ist das Halogenidsalz ein Seltenerdchloridsalz, z.B. ein im Handel erhältliches Seltenerdchlorid. Typischerweise ist die Base eine stickstoffhaltige Base, die aus Ammoniumhydroxid, Alkylaminen, Arylaminen, Arylalkylaminen, Alkylammoniumhydroxiden, Arylammoniumhydroxiden, Arylalkylammoniumhydroxiden und Mischungen davon ausgewählt ist. Die stickstoffhaltige Base kann auch als Mischung aus einer stickstoffhaltigen Base und anderen, nicht stickstoffhaltigen Basen vorliegen. Die stickstoffhaltige Base ist vorzugsweise Ammoniumhydroxid oder Tetra(alkyl)ammoniumhydroxid, mehr bevorzugt Tetra(C₁₋₂₀-alkyl)ammoniumhydroxid. Poröse Seltenerdoxidchloride können auch durch angemessene Verwendung von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, insbesondere mit Pufferung durch eine stickstoffhaltige Base, erzeugt werden, auch wenn Vorsicht geboten ist, um zu vermeiden, dass im Wesentlichen das Seltenerdhydroxid oder -oxid gebildet wird. Das Lösungsmittel in Schritt (a) ist vorzugsweise Wasser. Im Allgemeinen erfolgt die Ausfällung bei einer Temperatur von mehr als

0°C. Im Allgemeinen erfolgt die Ausfällung bei einer Temperatur von weniger als 200°C, vorzugsweise weniger als 100°C. Die Ausfällung erfolgt im Allgemeinen bei Umgebungsatmosphärendruck, auch wenn ggf. höhere Drücke angewandt werden können, um die flüssige Phase bei der eingesetzten Ausfälltemperatur beizubehalten. Die Calcinierung erfolgt typischerweise bei einer Temperatur von mehr als 200°C, vorzugsweise mehr als 300°C und weniger als 800°C, vorzugsweise weniger als 600°C. Die Erzeugung einer Mischung aus Carbonsäure- und Seltenerdchloridsalzen kann bei geeigneter Zersetzung ebenfalls Seltenerdchloride liefern.

[0042] Ein Verfahren, das derzeit für die Erzeugung des porösen Seltenerdhalogenid-Katalysators (MX_3) als bevorzugt gilt, umfasst die folgenden Schritte: (a) Herstellen einer Lösung aus einem Halogenidsalz des/der Seltenerdelemente(s) in einem Lösungsmittel aus Wasser, einem Alkohol oder Mischungen davon, (b) Zugeben einer Base, um die Bildung eines Niederschlags zu bewirken, (c) Sammeln, Waschen und Calcinieren des Niederschlags und (d) Kontaktieren des calcinierten Niederschlags mit einer Halogenquelle. Das Seltenerdhalogenid ist vorzugsweise ein Seltenerdchloridsalz, z.B. ein im Handel erhältliches Seltenerdchlorid. Das Lösungsmittel und die Base können die zuvor im Zusammenhang mit der MOX-Bildung erwähnten sein. Das Lösungsmittel ist vorzugsweise Wasser und die Base ist eine stickstoffhaltige Base wie zuvor beschrieben. Die Ausfällung erfolgt im Allgemeinen bei einer Temperatur von mehr als 0°C und weniger als 200°C, vorzugsweise weniger als 100°C bei Umgebungsatmosphärendruck oder einem höheren Druck, um die flüssige Phase beizubehalten. Die Calcinierung erfolgt typischerweise bei einer Temperatur von mehr als 200°C, vorzugsweise mehr als 300°C, aber weniger als 800°C, vorzugsweise weniger als 600°C. Die Halogenquelle ist vorzugsweise ein Halogenwasserstoff wie Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Iodwasserstoff. Mehr bevorzugt ist die Halogenquelle Chlorwasserstoff. Das Kontaktieren mit der Halogenquelle erfolgt typischerweise bei einer Temperatur von mehr als 100°C und weniger als 500°C. Typische Drücke für das Kontaktieren mit der Halogenquelle reichen von Umgebungsatmosphärendruck bis zu Drücken von weniger als 1034 kPa (150 psia).

[0043] Wie zuvor erwähnt, kann die Seltenerdhalogenid-Verbindung (MOX) durch Behandlung des Oxidhalogenids mit einer Halogenquelle in die Seltenerdhalogenid-Verbindung (MX_3) umgewandelt werden. Da das erfindungsgemäße Verfahren zur oxidativen Halogenierung eine Halogenquelle erfordert, kann das Seltenerdhalogenid in dem Reaktor zur oxidativen Halogenierung zur Bildung des MX_3 -Katalysators in situ mit einer Halogenquelle wie Chlor kontaktiert werden.

[0044] Das erfindungsgemäße Verfahren zur oxidativen Halogenierung kann in einem Reaktor jeder herkömmlichen, für Gasphasenverfahren geeigneten Konstruktion – z.B. Chargen-, Festbett-, Wirbelschicht-, Transportbett-, kontinuierlichen und intermittierenden Durchfluss- sowie katalytischen Destillationsreaktoren – durchgeführt werden. Die Verfahrensbedingungen (z.B. Molverhältnis der Chargenkomponenten, Temperatur, Druck, gasstündliche Raumgeschwindigkeit) können erheblich variiert werden, vorausgesetzt man erhält das gewünschte halogenierte C_1 -Kohlenwasserstoffprodukt, vorzugsweise ein monohalogeniertes C_1 -Kohlenwasserstoffprodukt, mehr bevorzugt Methylchlorid. Typischerweise beträgt die Verfahrenstemperatur mehr als 200°C, vorzugsweise mehr als 300°C und mehr bevorzugt mehr als 350°C. Typischerweise beträgt die Verfahrenstemperatur weniger als 600°C, vorzugsweise weniger als 500°C und mehr bevorzugt weniger als 450°C. Üblicherweise kann das Verfahren bei Atmosphärendruck durchgeführt werden, doch der Betrieb ist bei Bedarf auch bei höheren oder niedrigeren Drücken möglich. Vorzugsweise ist der Druck gleich oder größer als 97 kPa (14 psia), aber kleiner als 1034 kPa (150 psia). Typischerweise beträgt die gesamte gewichtstündliche Raumgeschwindigkeit (WHSV) der Charge (reaktionsfähiger Kohlenwasserstoff, Halogenquelle, wahlweise einsetzbare Sauerstoffquelle und wahlweise einsetzbares Verdünnungsmittel) mehr als 0,1 Gramm Gesamtcharge pro Gramm Katalysator pro Stunde (h^{-1}), vorzugsweise mehr als 0,5 h^{-1} . Typischerweise beträgt die gesamte gasstündliche Raumgeschwindigkeit der Charge weniger als 100 h^{-1} , vorzugsweise weniger als 20 h^{-1} .

[0045] Wird das Verfahren zur oxidativen Halogenierung wie zuvor beschrieben durchgeführt, entsteht ein halogeniertes C_1 -Kohlenwasserstoffprodukt, das eine größere Anzahl von Halogensubstituenten als der reaktionsfähige Kohlenwasserstoff besitzt. Vorteilhafterweise durch das erfindungsgemäße Verfahren zur oxidativen Halogenierung halogenierte C_1 -Kohlenwasserstoffprodukte sind z.B. ohne Beschränkung Methylchlorid, Dichlormethan, Methylbromid, Dibrommethan, Methyliodid, Chloroform und Tribrommethan. Vorzugsweise ist das halogenierte C_1 -Kohlenwasserstoffprodukt ein monohalogenierter C_1 -Kohlenwasserstoff, ein dihalogenierter C_1 -Kohlenwasserstoff oder eine Kombination davon. Mehr bevorzugt ist das halogenierte C_1 -Kohlenwasserstoffprodukt ein monohalogenierter C_1 -Kohlenwasserstoff. Mehr bevorzugt ist das halogenierte C_1 -Kohlenwasserstoffprodukt Methylchlorid oder Methylbromid und am meisten bevorzugt Methylchlorid.

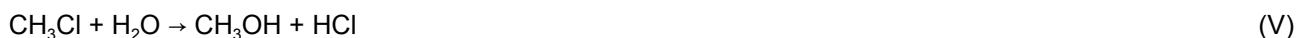
[0046] Zum Zwecke der Beschreibung ist „Umwandlung“ hierin als Molprozentsatz der reaktionsfähigen Verbindung, der in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur oxidativen Halogenierung in (ein) Produkt(e) umgewandelt, das heißt umgesetzt wird, definiert. Es kann auf die „Umwandlung des reaktionsfähigen Kohlenstoffs“,

die „Umwandlung der Halogenquelle“ oder die „Sauerstoffumwandlung“ verwiesen werden. Die Umwandlungen variieren je nach dem in Erwägung gezogenen speziellen Reaktanten, dem speziellen Katalysator und den speziellen Verfahrensbedingungen. Typischerweise ist die Umwandlung von Methan oder einem anderen reaktionsfähigen Kohlenwasserstoff in dem erfindungsgemäßen Verfahren größer als 3 Molprozent und vorzugsweise größer als 10 Molprozent.

[0047] Typischerweise ist die Umwandlung der Halogenquelle in dem erfindungsgemäßen Verfahren größer als 12 Molprozent und vorzugsweise größer als 20 Molprozent. Typischerweise ist die Sauerstoffumwandlung größer als 10 Molprozent und vorzugsweise größer als 20 Molprozent.

[0048] Für die erfindungsgemäßen Zwecke ist „Selektivität“ als Molprozentsatz des umgewandelten Methans oder eines anderen reaktionsfähigen C₁-Kohlenwasserstoffes, der in ein spezifisches Produkt wie z.B. ein halogeniertes C₁-Kohlenwasserstoffprodukt oder ein sauerstoffhaltiges Nebenprodukt wie CO oder CO₂ umgewandelt wird, definiert. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur oxidativen Halogenierung ist die Selektivität für ein monohalogeniertes C₁-Kohlenwasserstoffprodukt, am meisten bevorzugt Methylchlorid oder Methylbromid, typischerweise größer als 60 Molprozent, vorzugsweise größer als 70 Molprozent und mehr bevorzugt größer als 80 Molprozent. Die Selektivität für ein dihalogeniertes C₁-Kohlenwasserstoffprodukt, vorzugsweise Dichlormethan oder Dibrommethan, beträgt typischerweise weniger als 20 Molprozent und vorzugsweise weniger als 15 Molprozent. Vorteilhafterweise erzeugt das erfindungsgemäße Verfahren zur oxidativen Halogenierung im Wesentlichen kein perhalogeniertes Produkt wie Tetrachlorkohlenstoff und Tetrabromkohlenstoff, die einen geringeren Handelswert haben. Mit „im Wesentlichen kein perhalogeniertes Produkt“ ist gemeint, dass in dem Verfahren und in Kombination mit dem gewünschten halogenierten C₁-Kohlenwasserstoffprodukt nicht mehr als 5 Prozent, vorzugsweise nicht mehr als 2 Prozent und am meisten bevorzugt nicht mehr als 1 Prozent der perhalogenierten Spezies erzeugt werden sollten. Ein weiterer Vorteil ist, dass in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung geringe Mengen sauerstoffhaltiger Nebenprodukte wie CO_x-Oxygenate (CO und CO₂) entstehen. Typischerweise beträgt die Gesamtselektivität für Kohlenmonoxid und Kohlendioxid weniger als 20 Molprozent, vorzugsweise weniger als 15 Molprozent und mehr bevorzugt weniger als 10 Molprozent.

[0049] Die mono- und dihalogenierten Kohlenwasserstoffprodukte, vorzugsweise monohalogenierte Produkte, mehr bevorzugt Methylchlorid oder Methylbromid, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur oxidativen Halogenierung erzeugt werden, können als Charge in nachgeschalteten Verfahren eingesetzt werden, die hochwertige Gebrauchschemikalien wie Methylalkohol, Dimethylether, leichte Olefine wie Ethylen, Propylen und Butene, höhere Kohlenwasserstoffe wie C₅₊-Benzine, Vinylhalogenidmonomer und Essigsäure erzeugen. Die Hydrolyse von Methylhalogeniden zu Methylalkohol wurde bereits im Stand der Technik beschrieben; repräsentative Belegstellen finden sich z.B. in der US 1,086,381, der US 4,990,696, der US 4,523,040 und der US 5,969,195 und wurden von G. Olah in Journal of the American Chemical Society, 1985, 107, 7097–7105 und I. Fells in Fuel Society Journal, 10, 1959, 26–35 offenbart. Bei der Hydrolyse von Methylchlorid zu Methylalkohol beispielsweise kann das Verfahren durch die nachfolgende stöchiometrische Reaktion (V) dargestellt werden:



[0050] Für die Hydrolyse der Methylhalogenide kann jeder Katalysator eingesetzt werden, vorausgesetzt die Hydrolyse erzeugt Methylalkohol. Viele Katalysatoren weisen eine Aktivität bei dieser Hydrolyse auf, z.B. Aluminiumoxid, verschiedene Zeolithe des ZSM-Strukturcodes, z.B. vorzugsweise ZSM-5 mit einem Constraint-Index von 1 bis 12, Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -alkoxide wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Natriummethoxid, Alkylammoniumhydroxide und verschiedene Amine, z.B. Trimethylaminhydroxid und Piperidin, Übergangsmetallhalogenid-Komplexe, vorzugsweise Halogenidkomplexe von Platin, Palladium und Nickel sowie deren Mischungen, mehr bevorzugt deren Chloridkomplexe, wahlweise mit einem Kation von H⁺, Elemente der Gruppe IA oder IIA wie z.B. K⁺ oder Na⁺ und Metalloxid/-hydroxid-Katalysatoren wie die Metalloxide/-hydroxide der Elemente der Gruppe IIA (z.B. Mg, Ba) sowie die gesamte Reihe der auf γ-Aluminiumoxid oder Aktivkohle aufgebrachten Übergangselemente (z.B. V, Cr, Zr, Ti, Fe oder Zn).

[0051] Die Hydrolyseverfahrensbedingungen können je nach dem speziellen Katalysator und dem eingesetzten Alkylhalogenid variieren. Da die Thermodynamik die Umkehrreaktion zu Methylhalogenid (das heißt Gleichung V in Umkehrung) begünstigt, wird typischerweise ein Überschuss an Wasser relativ zu dem Methylhalogenid eingesetzt, um das Gleichgewicht in Richtung Methylalkohol zu lenken. Vorzugsweise ist das Molverhältnis von Wasser zu Methylhalogenid größer als 1:1, mehr bevorzugt größer als 5:1. Vorzugsweise ist das Molverhältnis von Wasser zu Methylhalogenid kleiner als 20:1, mehr bevorzugt kleiner als 10:1. Im Allgemei-

nen erfolgt die Hydrolyse bei einer Temperatur von mehr als 85°C, vorzugsweise mehr als 115°C. Im Allgemeinen erfolgt die Hydrolyse bei einer Temperatur von weniger als 600°C, vorzugsweise weniger als 400°C. Der Verfahrensdruck kann ebenfalls von sub- bis superatmosphärisch variieren, reicht jedoch im Allgemeinen von mehr als 50 kPa (7 psia) und vorzugsweise mehr als 97 kPa (14 psia) bis weniger als 4999 kPa (725 psia) und vorzugsweise weniger als 500 kPa (73 psia). Die gewichtsstündliche Raumgeschwindigkeit (WHSV) der Methylhalogenid-Charge kann von einem Wert, der typischerweise größer als 0,1 Gramm Charge pro Gramm Katalysator pro Stunde (h^{-1}) ist, bis zu einem Wert kleiner 1000 h^{-1} stark variieren. Vorzugsweise reicht die gewichtsstündliche Raumgeschwindigkeit der Methylhalogenid-Charge von mehr als 1 h^{-1} bis weniger als 10 h^{-1} .

[0052] Die Umwandlung des Methylhalogenids, das heißt der Molprozentsatz des umgesetzten Methylhalogenids relativ zu dem Methylhalogenid in der Charge, variiert je nach dem speziellen Katalysator und den Verfahrensbedingungen. Im Allgemeinen sind Methylalkohol und Dimethylether in variierenden Verhältnissen je nach Katalysator und Verfahrensbedingungen die vorherrschenden Produkte. Weitere Einzelheiten des Hydrolyseverfahrens und der Produktverteilung finden sich in den zuvor zitierten relevanten Literaturstellen. Halogenwasserstoff, ein Nebenprodukt des Hydrolyseverfahrens, kann zweckmäßigerverweise in den Reaktor zur oxidativen Halogenierung zurückgeführt und dort als Halogenquelle verbraucht werden.

[0053] In einer anderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann das durch die zuvor genannte oxidative Halogierung von Methan hergestellte Methylhalogenid zu leichten Olefinen wie Ethylen, Propylen, Butenen und höheren Kohlenwasserstoffen wie C5+-Benzinen kondensiert werden. Bei der Umwandlung von Methylchlorid in Ethylen kann die stöchiometrische Reaktion durch die nachfolgende Gleichung (VI) dargestellt werden:



[0054] Wie hieraus ersichtlich, entsteht der Halogenwasserstoff wie z.B. Chlorwasserstoff als Nebenprodukt dieses Kondensationsverfahrens. Auch hier kann der Halogenwasserstoff zweckmäßigerverweise in den Reaktor zur oxidativen Halogenierung zurückgeführt und dort als Halogenquelle verbraucht werden.

[0055] Es kann jeder Katalysator, der das Kondensationsverfahren bewirken kann, eingesetzt werden. Die US 5,397,560 z.B. offenbart die Verwendung von Aluminiumsilicaten mit einem DCM-2-Strukturcode für die Umwandlung von Methylhalogeniden in leichte Olefine, hauptsächlich Ethylen und Propylen. Analog können auch für die Kondensation von Methylalkohol zu leichten Olefinen und Benzinen bekannte Katalysatoren für die zuvor beschriebene Kondensation von Methylhalogeniden in leichte Olefine und Benzine eingesetzt werden. Nicht-beschränkende Beispiele für solche Katalysatoren sind Zeolithe des ZSM-Strukturcodes, z.B. vorzugsweise ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-34, ZSM-35 und ZSM-38, wobei der zuvor erwähnte ZSM-Zeolith einen Constraint-Index von 1 bis 12 aufweist, sowie verschiedene Aluminiumphosphate (ALPOs) und Silicoaluminophosphate (SAPOs). Literaturstellen, die einen oder mehrere der zuvor genannten Katalysatoren offenbaren, sind z.B. die US 3,894,107, die US 4,480,145, die US 4,471,150, die US 4,769,504 und die US 5,912,293.

[0056] Im Allgemeinen erfolgt bei dem Kondensationsverfahren eine Kontaktierung des Methylhalogenids mit dem Katalysator unter Kondensationsverfahrensbedingungen, die für die Herstellung mindestens eines leichten Olefins wie z.B. Ethylen, Propylen, Butenen oder mindestens eines C5+-Kohlenwasserstoffs oder einer Mischung davon ausreichen. Die Verfahrenstemperatur beträgt typischerweise mehr als 250°C und vorzugsweise mehr als 350°C. Die Verfahrenstemperatur beträgt typischerweise weniger als 600°C und vorzugsweise weniger als 450°C. Der Verfahrensdruck kann von sub- bis superatmosphärisch variieren, ist aber im Allgemeinen größer als 689 Pa (0,1 psia) und kleiner als 2068 kPa (300 psia). Die gewichtsstündliche Raumgeschwindigkeit (WHSV) der Methylhalogenid-Charge kann von einem Wert, der typischerweise größer als 0,1 Gramm Charge pro Gramm Katalysator pro Stunde (h^{-1}) ist, bis zu einem Wert von weniger als 1000 h^{-1} stark variieren. Vorzugsweise reicht die gewichtsstündliche Raumgeschwindigkeit der Methylhalogenid-Charge von mehr als 1 h^{-1} bis weniger als 10 h^{-1} . Die Produktverteilung des zuvor genannten Kondensationsverfahrens variiert je nach der speziellen Charge, dem Katalysator und den Verfahrensbedingungen. Bei dem DCM-2-Katalysator erhält man im Allgemeinen einen Produktstrom aus leichten Olefinen, hauptsächlich Ethylen, Propylen und Butenen. Bei Zeolith-ZSM-Katalysatoren erhält man im Allgemeinen einen Produktstrom aus hauptsächlich schwereren Kohlenwasserstoffen wie C5+-Benzinen. Auch hier kann der als Nebenprodukt des Verfahrens gewonnene Halogenwasserstoff zweckmäßigerverweise in den Reaktor zur oxidativen Halogenierung zurückgeführt und dort als Halogenquelle verbraucht werden.

[0057] In einer anderen Anwendung der vorliegenden Erfindung kann das durch die Kondensation des Me-

thylhalogenids gewonnene Ethylen direkt in ein Vinylhalogenidmonomer-Verfahren eingespeist werden, in dem das Ethylen mit einer Halogenquelle, vorzugsweise dem Halogenwasserstoff, und wahlweise einer Sauerstoffquelle in Gegenwart eines Katalysators für die oxidative Halogenierung in Kontakt gebracht wird. Vorzugsweise wird eine Sauerstoffquelle verwendet. Zum Zwecke der Herstellung des Vinylhalogenidmonomers können die Halogenquelle und die Sauerstoffquelle alle zuvor im Zusammenhang mit der oxidativen Halogenierung von Methan beschriebenen Halogen- und Sauerstoffquellen sein. Zum Zwecke der Herstellung des Vinylhalogenidmonomers kann der Katalysator für die oxidative Halogenierung jeder herkömmliche, für einen solchen Zweck bekannte Katalysator sein, z.B. dem Fachmann bekannte trägergebundene Kupferkatalysatoren wie z.B. mit Alkali- oder Erdalkalihalogeniden beschleunigtes trägergebundenes Kupferchlorid. Bei Verwendung dieser herkömmlichen Katalysatoren erhält man Dihalogenethan, das anschließend durch thermischen Kracken zu Vinylhalogenidmonomer wird. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysator für die oxidative Halogenierung der zuvor im Zusammenhang mit der oxidativen Halogenierung von Methan beschriebene Seltenerdhalogenid- oder Seltenerdoxidhalogenid-Katalysator. Bei Verwendung des Seltenerdhalogenids oder Seltenerdoxidhalogenids erhält man Vinylhalogenid direkt, ohne dass ein separater Reaktor für das thermische Kracken notwendig ist. Vinylhalogenid kann auch durch Mischen von Ethylen und der Methan-Charge für den Reaktor zur oxidativen Halogenierung hergestellt werden, so dass eine Emission aus Methylhalogenid und Vinylhalogenid entsteht. Die Trennung von Methylhalogenid und Vinylhalogenid vor der Umwandlung des Methylhalogenids in Ethylen stellt vorteilhafterweise ein Zweireaktorsystem für die Herstellung von Vinylhalogenid aus Methan bereit.

[0058] Typischerweise ist das Molverhältnis von Ethylen zu Sauerstoff bei der Herstellung von Vinylhalogenid größer als 2/1 und vorzugsweise größer als 4/1 sowie im Allgemeinen kleiner als 20/1 und vorzugsweise kleiner als 15/1. Im Allgemeinen erfolgt die oxidative Halogenierung von Ethylen bei einer Temperatur von mehr als 150°C, vorzugsweise mehr als 200°C und mehr bevorzugt mehr als 250°C. Typischerweise erfolgt die oxidative Halogenierung von Ethylen bei einer Temperatur von weniger als 500°C, vorzugsweise weniger als 425°C und mehr bevorzugt weniger als 350°C. Üblicherweise wird das Verfahren bei Atmosphärendruck oder einem höheren Druck durchgeführt. Typischerweise ist der Druck gleich oder größer als 101 kPa (14 psia), aber kleiner als 1034 kPa (150 psia). Typischerweise variiert die gesamte gasstündliche Raumgeschwindigkeit (GHSV) der reaktionsfähigen Charge (Ethylen, Halogenquelle, Sauerstoffquelle und wahlweise einsetzbares Verdünnungsmittel) von mehr als 10 ml Gesamtcharge pro ml Katalysator pro Stunde (h^{-1}), vorzugsweise mehr als 100 h^{-1} , bis weniger als 50.000 h^{-1} und vorzugsweise weniger als 10.000 h^{-1} . Weitere Einzelheiten zu dem Katalysator und den Verfahrensbedingungen, die sich für die oxidative Halogenierung ethylenhaltiger Ströme zu Vinylhalogenidmonomer eignen, sind in der internationalen Patentanmeldung, Seriennummer PCT/US00/27272, eingereicht am 3. Oktober 2000, zu finden.

[0059] In einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann das durch die oxidative Halogenierung von Methan gewonnene Methylhalogenid mit einem Carbonylierungsmittel in Gegenwart eines Carbonylierungskatalysators zu Acetylhalogenid carbonyliert und anschließend zu Essigsäure hydrolysiert werden. In dem Carbonylierungsschritt können alle Carbonylierungsverfahrensbedingungen zur Anwendung kommen, vorausgesetzt die Carbonylierung liefert das gewünschte Acetylhalogenid-Produkt. Das Carbonylierungsmittel selbst kann jede Verbindung sein, die Carbonyl (CO) auf das Methylhalogenid übertragen kann. Vorzugsweise ist das Carbonylierungsmittel Kohlenmonoxid oder ein metallorganischer Komplex mit labilem Kohlenmonoxid, z.B. Übergangsmetallsalze und -komplexe wie Salze und Komplexe der Gruppe VIII, z.B. die Salze und Komplexe von Palladium, Eisen und Kobalt, sowie die Carbonylkomplexe der Übergangsmetalle. Das Molverhältnis des Carbonylierungsmittels zu dem Methylhalogenid beträgt typischerweise mindestens 1:1 und ist vorzugsweise größer als 1:1. Mehr bevorzugt ist das Molverhältnis des Carbonylierungsmittels zu dem Methylhalogenid größer als 2:1. Vorzugsweise ist das Molverhältnis des Carbonylierungsmittels zu dem Methylhalogenid kleiner als 20:1, mehr bevorzugt kleiner als 10:1. Im Allgemeinen erfolgt der Carbonylierungsschritt bei einer Temperatur von mehr als 50°C und weniger als 350°C. Der Druck kann typischerweise von Atmosphärendruck bis zu höheren Drücken reichen und ist im Allgemeinen größer als 50 kPa (7 psia) und kleiner als 4999 kPa (725 psia). Die gesamte gewichtstündliche Raumgeschwindigkeit (WHSV) der Carbonylierungscharge aus Methylhalogenid und Carbonylierungsmittel kann von einem Wert, der typischerweise größer als 0,1 Gramm Charge pro Gramm Katalysator pro Stunde (h^{-1}) ist, bis zu einem Wert kleiner 1000 h^{-1} stark variieren.

[0060] Das Produkt des Carbonylierungsverfahrens ist Acetylhalogenid, vorzugsweise Acetylchlorid. Die anschließende Hydrolyse des Acetylhalogenids zu Essigsäure erfolgt einfach durch Kontaktieren des Acetylhalogenids mit Wasser unter Verfahrensbedingungen, die für die Bildung von Essigsäure ausreichen. Der Fachmann kennt die Einzelheiten der Hydrolyse von Acetylhalogenid, da dieser Schritt eine einfache Hydrolyse eines Acylhalogenids ist, die bekannt und z.B. in zahlreichen Lehrbüchern der organischen Chemie beschrieben ist.

[0061] Die nachfolgenden Beispiele sollen das erfundungsgemäße Verfahren weiter veranschaulichen, die Erfundung aber in keiner Weise einschränken. Angesichts der Offenbarung erkennt der Fachmann alternative Ausführungsformen der Erfindung, die in den Umfang der Ansprüche fallen.

Beispiel 1

[0062] Eine Katalysatorzusammensetzung aus einem porösen Lanthanoxidchlorid wurde wie folgt hergestellt. Lanthanchlorid ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 15 g) wurde in entionisiertem Wasser (100 ml) in einem Rundkolben gelöst. Unter Röhren wurde der Lanthanchloridlösung Ammoniumhydroxid (6 M, 20 ml) zugesetzt. Das Gemisch wurde zentrifugiert und die überschüssige Flüssigkeit dekantiert, so dass ein Gel entstand. In einem separaten Behälter wurde Calciumlactat (0,247 g, 0,0008 Mol) gelöst, so dass eine gesättigte Lösung in entionisiertem Wasser entstand. Die Calciumlactatlösung wurde unter Röhren dem lanthanhaltigen Gel zugesetzt. Das Gel wurde bei 120°C über Nacht getrocknet. Es wurde ein trockener Feststoff rückgewonnen, der unter Luft in einem offenen Behälter bei 550°C 4 Stunden lang calciniert wurde, so dass ein poröser Lanthanoxidchlorid-Katalysator (6,84 g) entstand. Röntgenbeugung (XRD) des Feststoffes zeigte die Gegenwart einer quasi kristallinen Form des Lanthanoxidchlorids.

[0063] Der zuvor hergestellte Katalysator wurde auf $0,85 \times 0,43$ mm (20 × 40 US-Mesh) zerkleinert und in der oxidativen Chlorierung von Methan wie folgt evaluiert. Ein rohrförmiger Nickellegierungsreaktor mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 28,6/1 (15,24 cm (6 Inch) × 0,533 cm (0,210 Inch)) wurde mit dem Katalysator (2,02 g) gefüllt. In den Reaktor wurde ein Gemisch aus Methan, Chlorwasserstoff und Sauerstoff in den in Tabelle 1 dargestellten Verhältnissen eingespeist. Die Betriebstemperatur betrug 400°C, der Betriebsdruck war Atmosphärendruck. Die Abzugsgase wurden mittels Gaschromatographie analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Oxychlorierung von Methan zu Methylchlorid über Lanthankatalysator

Molverhältnis $\text{CH}_4:\text{HCl}: \text{O}_2$	WHSV h^{-1}	CH_4 -Umwandlung (Mol-%)	HCl -Umwandlung (Mol-%)	O_2 -Umwandlung (Mol-%)	CH_3Cl -Selektivität (Mol-%)	CH_2Cl_2 -Selektivität (Mol-%)	CO-Selektivität (Mol-%)	CO_2 -Selektivität (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. Verfahrensbedingungen: 400°C, Atmosphärendruck

[0064] Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, dass ein wie zuvor beschrieben hergestellter Lanthanoxidchlorid-Katalysator vorteilhafterweise bei der oxidativen Chlorierung von Methan eingesetzt werden kann. Methylchlorid hat sich als das vorherrschende Produkt erwiesen. Dichlormethan entstand als sekundäres Produkt. Die Erzeugung von sauerstoffhaltigen C₁-Produkten, insbesondere Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, war vorteilhaft gering.

Beispiel 2

[0065] Dieses Beispiel veranschaulicht eine oxidative Chlorierung unter Verwendung von Methan und Ethylen als Kohlenwasserstoffchargen. Der Katalysator wurde nach dem folgenden Verfahren hergestellt. Durch Lösen von einem Teil eines im Handel erhältlichen hydratisierten Lanthanchlorids (Alfa Aesar) in 6,6 Teilen entionisiertem Wasser wurde eine Lösung von Lanthanchlorid in Wasser hergestellt. Durch rasche Zugabe von 1,34 Teilen 6 M Ammoniumhydroxid in Wasser unter Röhren entstand ein Gel. Das Gemisch wurde zentrifugiert und die Lösung von dem Gel abdekantiert und entsorgt. Das gesammelte Gel wurde bei 120°C über Nacht getrocknet und anschließend bei 550°C 4 Stunden lang in Luft calciniert, so dass ein Beispiel des Katalysators entstand. Das Röntgenbeugungsmuster entsprach dem von LaOCl.

[0066] Der Katalysator wurde in einen Nickelreaktor mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 20/1 gefüllt. Der Reaktor wurde auf Betriebsbedingungen (452°C und beinahe Umgebungsdruck) gebracht. Eine Charge aus Methan, Ethylen, Chlorwasserstoff, Argon und Sauerstoff in einem Molverhältnis von

2,68:0,30:1,99:0,16:1,00 wurde mit dem Katalysator in einer Raumzeit von 7,6 Sekunden in Kontakt gebracht. Die Umwandlung der Reaktanten war wie folgt: Ethylen 46,4 Prozent, Methan 17,4 Prozent, Chlorwasserstoff 36,4 Prozent, Sauerstoff 44,2 Prozent (berechnet als Molprozent). Es wurden Methan und Ethylen verbraucht. Die molare Kohlenstoffselektivität war wie folgt: Vinylchlorid 24,7 Prozent, 1,2-Dichlorethan 6,1 Prozent, Dichlorethylene 5,8 Prozent, Methylchlorid 38,3 Prozent, Methylendichlorid 12,5 Prozent, Kohlenmonoxid 11,3 Prozent und Kohlendioxid 1,2 Prozent. Das Beispiel veranschaulicht die Durchführbarkeit der Umwandlung einer kombinierten Charge aus Methan und Ethylen in Methylchlorid und Vinylchlorid in einem Reaktor. Das Methylchlorid-Produkt kann danach zu weiterem Ethylen kondensiert werden, das zur Umwandlung in weiteres Vinylchlorid in den Reaktor zur oxidativen Halogenierung zurückgeführt werden kann. Bei der quantitativen Umwandlung der chlorierten Methane in Ethylen in einem Kondensationsreaktor erlauben diese Ergebnisse die Berechnung einer angenommenen Produktverteilung für ein bestimmtes Verfahren zur Umwandlung von Methan in Vinylchlorid. Eine solche Berechnung liefert folgende molare Methan-Selektivität: Vinylchloridmonomer 50,3 Prozent, 1,2-Dichlorethan 12,5 Prozent, 1,2-Dichlorethylene 11,8 Prozent, Kohlenmonoxid 22,9 Prozent und Kohlendioxid 2,5 Prozent.

Patentansprüche

1. Verfahren zur oxidativen Halogenierung, bei dem (a) ein aus Methan, einem halogenierten C₁-Kohlenwasserstoff oder einer Mischung davon ausgewählter reaktionsfähiger Kohlenwasserstoff mit einer Halogenquelle und, optional, einer Sauerstoffquelle in Gegenwart eines Katalysators unter Verfahrensbedingungen in Kontakt gebracht wird, die ausreichen, um einen halogenierten C₁-Kohlenwasserstoff herzustellen, der eine größere Zahl von Halogenen substituenten hat als der reaktionsfähige Kohlenwasserstoff, wobei der Katalysator ein Seltenerdhalogenid oder Seltenerdoxidhalogenid umfasst, das im Wesentlichen frei ist von Eisen und Kupfer, so dass das Atomverhältnis von Seltenerdelement zu Eisen oder Kupfer größer ist als 1/1, mit der Maßgabe, dass wenn Cerium in dem Katalysator vorhanden ist, mindestens ein weiteres Seltenerdelement ebenfalls in dem Katalysator vorhanden ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der reaktionsfähige Kohlenwasserstoff ausgewählt ist aus der aus Methan, Chlormethan, Brommethan, Iodmethan, Dichlormethan, Dibrommethan, Diiodmethan, Chlorbrommethan und Mischungen davon bestehenden Gruppe.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Halogenquelle ausgewählt ist aus der aus elementaren Halogenen, Halogenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen mit einem oder mehreren labilen Halogenen substituenten bestehenden Gruppe.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Halogenquelle eine Chlorquelle oder eine Bromquelle ist, oder wobei die Halogenquelle Chlorwasserstoff ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Verfahren bei einem Molverhältnis von reaktionsfähigem Kohlenwasserstoff zu Halogenquelle von größer als 1/1 bis kleiner als 20/1 durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Verfahren ferner eine Sauerstoffquelle umfasst, die ausgewählt ist aus molekularem Sauerstoff oder Luft.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Halogenquelle im Wesentlichen in einer stöchiometrischen oder überstöchiometrischen Menge in Bezug auf die Sauerstoffquelle bereitgestellt wird; und wobei das Molverhältnis von Kohlenwasserstoff zu Sauerstoff größer ist als 2/1 und kleiner als 20/1.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Verfahren ferner ein Verdünnungsmittel umfasst, das ausgewählt ist aus der aus Stickstoff, Helium, Argon, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Mischungen davon bestehenden Gruppe; und wobei das Verdünnungsmittel in einer Menge verwendet wird, die größer ist als 10 Mol-% und kleiner als 90 Mol-%, bezogen auf die Gesamt mol an reaktionsfähigem Kohlenwasserstoff und Verdünnungsmittel.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Seltenerdhalogenid eine BET-Oberfläche größer als 3 m²/g hat, oder wobei das Seltenerdoxidhalogenid eine BET-Oberfläche größer als 12 m²/g hat.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Seltenerdhalogenid repräsentiert wird durch die Formel MX₃; oder wobei das Seltenerdoxidhalogenid repräsentiert wird durch die Formel MOX, worin M mindestens ein Seltenerdelement ist, das ausgewählt ist aus der aus Lanthan, Cerium, Neodymium, Praseo-

dymium, Dysprosium, Samarium, Yttrium, Gadolinium, Erbium, Ytterbium, Holmium, Terbium, Europium, Thulium, Lutetium und Mischungen davon bestehenden Gruppe; und worin X Chlorid, Bromid oder Iodid ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei M Lanthan oder Lanthan in einer Mischung von anderen Seltenerdelementen ist und X Chlorid ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Katalysator an einen Träger gebunden oder mit einem Träger extrudiert ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Verfahren bei einer Temperatur größer als 200°C und kleiner als 600°C und bei einem Druck gleich oder größer als 97 kPa (14 psia) und kleiner als 1.034 kPa (150 psia) durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Verfahren mit einer gewichtsstündlichen Raumgeschwindigkeit der gesamten Charge, die den reaktionsfähigen Kohlenwasserstoff, die Halogenquelle, die optionale Sauerstoffquelle und ein optionales Verdünnungsmittel umfasst, von größer als 0,1 h⁻¹ und kleiner als 100 h⁻¹ durchgeführt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Methan oxidativ zu Methylchlorid oder Methylbromid monohalogenierte wird, wobei bei dem Verfahren Methan mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur größer als 300°C und kleiner als 500°C so in Kontakt gebracht wird, dass Methylchlorid oder Methylbromid gebildet wird, wobei der Katalysator eine Seltenerdchlorid- oder Seltenerdoxidchloridverbindung umfasst, die im Wesentlichen frei ist von Eisen und Kupfer, so dass das Atomverhältnis von Seltenerdelement zu Eisen oder Kupfer größer ist als 1/1, mit der Maßgabe, dass wenn Cerium in dem Katalysator vorhanden ist, mindestens ein weiteres Seltenerdelement ebenfalls in dem Katalysator vorhanden ist.

16. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der reaktionsfähige Kohlenwasserstoff Methan ist, Methylhalogenid hergestellt wird und das Verfahren ferner die folgenden Schritte umfasst: (b) das so hergestellte Methylhalogenid wird in Gegenwart eines Hydrolysekatalysators unter Bedingungen, die ausreichen, um Methylalkohol und als Nebenprodukt Halogenwasserstoff herzustellen, mit Wasser in Kontakt gebracht; und optional wird (c) das Nebenprodukt Halogenwasserstoff zu dem Verfahrensschritt der oxidativen Halogenierung zurückgeführt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Halogenquelle Chlorwasserstoff ist und bei dem Verfahrensschritt (a) Sauerstoff eingesetzt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, wobei der Hydrolysekatalysator ausgewählt ist aus der aus Aluminiumoxid, Zeolithen des Strukturcodes ZSM, Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden und -alkoxiden, Alkylammoniumhydroxiden, Aminen, Halogenidkomplexen von Platin, Palladium und Nickel und Metalloxiden und -hydroxiden der Gruppe IIA und den auf γ-Aluminiumoxid oder Aktivkohle aufgebrachten Übergangselementen bestehenden Gruppe.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, wobei in Schritt (b) das Molverhältnis von Wasser zu Methylhalogenid größer ist als 1:1 und kleiner als 20:1, und die Hydrolyse bei einer Temperatur größer als 85°C und kleiner als 600°C und bei einem Druck größer als 50 kPa (7 psia) und kleiner als 4.999 kPa (725 psia) durchgeführt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der reaktionsfähige Kohlenwasserstoff Methan ist, Methylhalogenid und, optional, Dihalogenmethan hergestellt wird und das Verfahren ferner die folgenden Schritte umfasst: (b) Kondensieren des Methylhalogenids zu leichten Olefinen und/oder Benzinen, indem das Methylhalogenid und, optional, das so hergestellte Dihalogenmethan unter Bedingungen, die ausreichen, um mindestens ein leichtes Olefin, mindestens ein C₅₊-Benzin oder eine Kombination davon und Halogenwasserstoff als Nebenprodukt herzustellen, mit einem Kondensationskatalysator in Kontakt gebracht wird; und (c) optional Rückführen des Nebenprodukts Halogenwasserstoff zu dem Schritt der oxidativen Halogenierung.

21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei die Halogenquelle Chlorwasserstoff ist und in Verfahrensschritt (a) Sauerstoff eingesetzt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, wobei der Kondensationskatalysator ausgewählt ist aus der aus Aluminiumsilicaten der Strukturcodes DCM-2 und ZSM, Aluminiumphosphaten, Borsilicaten, Silicaten und Si-

licoaluminumphosphaten bestehenden Gruppe.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, wobei in Schritt (b) die Verfahrenstemperatur größer ist als 250°C und kleiner als 600°C, und wobei der Verfahrensdruck größer ist als 689 Pa (0,1 psi absolut) und kleiner als 2.068 kPa (300 psi absolut).

24. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der reaktionsfähige Kohlenwasserstoff Methan ist, Methylhalogenid und, optional, Dihalogenmethan hergestellt wird und das Verfahren ferner die folgenden Schritte umfasst: (b) das so hergestellte Methylhalogenid und, optional, Dihalogenmethan werden unter Kondensationsbedingungen, die ausreichen, um Ethylen und Halogenwasserstoff als Nebenprodukt herzustellen, mit einem Kondensationskatalysator in Kontakt gebracht; und (c) Ethylen wird mit einer zweiten Halogenquelle und, optional, einer zweiten Sauerstoffquelle in Gegenwart eines zweiten Katalysators für eine oxidative Halogenierung unter Verfahrensbedingungen für eine oxidative Halogenierung und optional unter Bedingungen zum thermischen Kracken in Kontakt gebracht, die ausreichen, um Vinylhalogenidmonomer herzustellen, und optional wird (d) das Nebenprodukt Halogenwasserstoff zu dem Schritt der oxidativen Halogenierung und/oder Schritt (c) zurückgeführt.

25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei die erste und die zweite Halogenquelle beide Chlorwasserstoff sind und bei den Verfahrensschritten (a) und (c) Sauerstoff eingesetzt wird.

26. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25, wobei der Kondensationskatalysator ausgewählt ist aus der aus Aluminiumsilicaten der Strukturcodes DCM-2 und ZSM, Aluminiumphosphaten, Borsilicaten, Silicaten und Silicoaluminumphosphaten bestehenden Gruppe.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26, wobei die Temperatur des Kondensationsverfahrens größer ist als 250°C und kleiner als 600°C, und wobei der Druck des Kondensationsverfahrens größer ist als 689 Pa (0,1 psi absolut) und kleiner als 2.068 kPa (300 psi absolut).

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 27, wobei in Schritt (c) der zweite Katalysator für eine oxidative Halogenierung ein Seltenerdhalogenid oder Seltenerdoxidhalogenid umfasst, das im Wesentlichen frei ist von Eisen und Kupfer, mit der Maßgabe, dass wenn der Katalysator Cerium enthält, der Katalysator außerdem mindestens ein weiteres Seltenerdelement enthält.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 28, wobei Ethylen aus Schritt (b) und Methan gleichzeitig dem Reaktor für die oxidative Halogenierung von Schritt (a) zugeführt werden, um eine Mischung von Methylhalogenid und Vinylhalogenid herzustellen, wodurch die Schritte (a) und (c) in einem Reaktor kombiniert werden.

30. Verfahren nach Anspruch 29, wobei die Mischung von Methylhalogenid und Vinylhalogenid getrennt wird; Vinylhalogenid als Produkt gesammelt wird; und das Methylhalogenid zu Schritt (b) zurückgeführt wird, um Ethylen herzustellen.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 16, 20 oder 24, wobei in Schritt (a) das Seltenerdhalogenid oder Seltenerdoxidhalogenid ein Seltenerdchlorid oder Seltenerdoxidchlorid ist.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 16, 20 oder 24, wobei das Seltenerdelement Lanthan oder Lanthan in einer Mischung mit anderen Seltenerdelementen ist.

33. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Katalysator, der ein Seltenerdhalogenid oder Seltenerdoxidhalogenid umfasst, das im Wesentlichen frei ist von Eisen und Kupfer, dergestalt ist, dass das Atomverhältnis von Seltenerdelement zu Eisen oder Kupfer größer ist als 10/1, vorzugsweise größer als 15/1 und mehr bevorzugt größer als 50/1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen