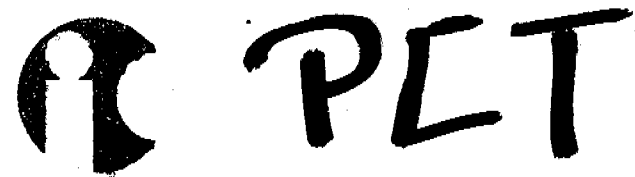
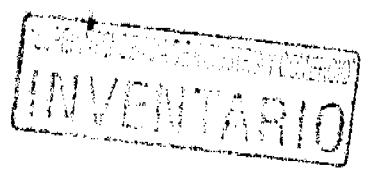


12



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones



11-2888
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002888-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:11:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 263

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO _____
PROCESOS PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A
HIBROCARBUROS LIQUIDOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE _____
MARATHON GTF TECHNOLOGY, LTD.

DOMICILIO _____
HOUSTON, TEXAS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO _____
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C., _____

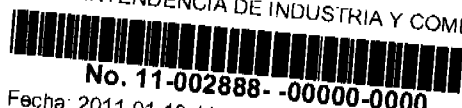
13-01-2011



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002888- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:11:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 263**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL****SOLICITUD DE:**

1

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I.☐ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**Nombre: **MARATHON GTF
TECHNOLOGY, LTD.**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes del Estado de Delaware, Estados
Unidos de América.Dirección: 5555 San Felipe,
Houston,
Texas 77056-2799,
Estados Unidos de AméricaDomicilio: Houston,
Texas 77056-2799,
Estados Unidos de América**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**Nombre: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 35.456.344T. P. 23.555

4

**INVENTOR (ES)
(72)**1 **John J. WAYCUILIS**
14902 Quail Farms Road,
Cypress,
Texas 77429,
Estados Unidos de América3. **Raphael THOMAS**
1751 Babcock Road, Apt. 818,
San Antonio,
Texas 78229,
Estados Unidos de América2. **William J. TURNER**
1223 Goldendale Drive,
Seabrook,
Texas 77586,
Estados Unidos de América

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/US2009/047149Fecha: 12 de junio de 2009Publicación Internacional No. WO 2009/152403 A1Fecha: 17 de diciembre de 2009

6

Título (54)**PROCESOS PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A HIDROCARBUROS
LÍQUIDOS**

7

Clasificación Internacional (51) C07C 002/002

8

PrioridadSI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US
US

(32) Fecha

13 de junio de 2008
3 de junio de 2009

(31) Número de Solicitud

12/138,877
12/477,319

9

Comprobante de pago No.: 11- 254**Fecha: 3 de enero de 2011****Comprobante de pago No.: 11- 255****Fecha: 3 de enero de 2011****Comprobante de pago No.: 11- 379****Fecha: 3 de enero de 2011****Comprobante de pago No.: 11- 405****Fecha: 3 de enero de 2011****Comprobante de pago No.: 11- 414****Fecha: 3 de enero de 2011****Comprobante de pago No.: 11- 444****Fecha: 3 de enero de 2011**

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 571.000.oo.
- ☒ Comprobante de pago por 72 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$1'944.000.oo.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

19/22

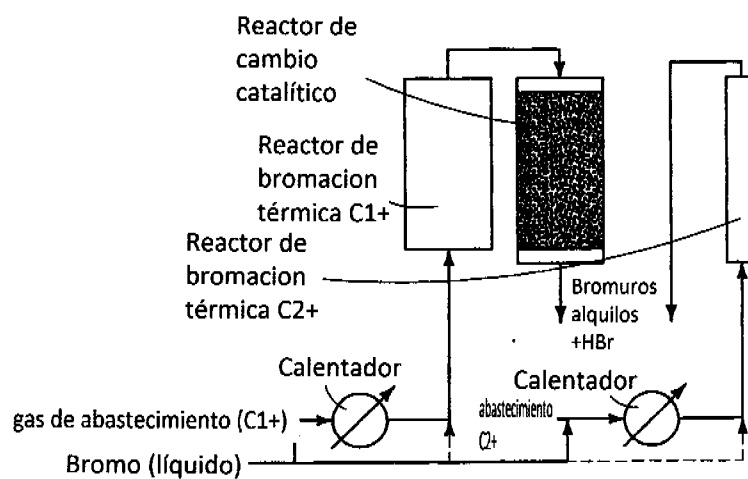


FIG. 16

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

FIRMA:

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

ASA

4

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2009/152403 A1

Descripción:

Páginas 73 en el idioma original

Páginas 90 en español

Reivindicaciones: Número (s) 82

Figuras: Número (s) 21

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA
FASE INTERNACIONAL**



2417 5

The State of Texas
Secretary of State

Not for use within the United States of America

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
- This public document
2. has been signed by HOLLY KEISER
3. acting in the capacity of Notary Public, State of Texas
4. and bears the seal/stamp of HOLLY KEISER, Notary Public, State of Texas, Commission Expires: 04-17-11

CERTIFIED

5. at Austin, Texas
6. on March 6, 2009
7. by the Secretary of State of Texas
8. Certificate No. N-687186
9. Seal
10. Signature:



Hope Andrade
Secretary of State



REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

MARATHON GTF TECHNOLOGY, LTD

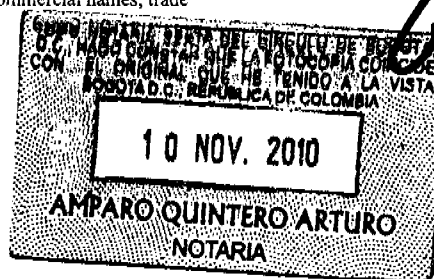
domiciliado (s) en/of

5555 San Felipe, Houston, Texas 77056-2799 U.S.A.

por el presente nombramos a. LUZ CLEMENCIA DE PAEZ tpa. 23555, DANIEL PEÑA, tpa. 65620 y GERMAN MARIN, tpa. 64239, domiciliados en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso- administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555, DANIEL PEÑA, tpa. 65620 and GERMAN MARIN, tpa. 64239, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time. In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade

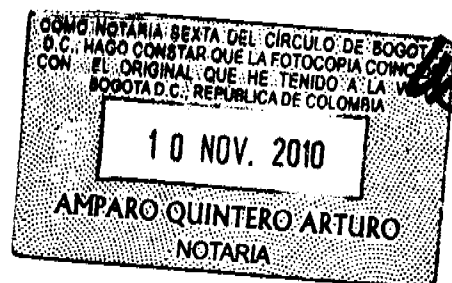


comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

blems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.



Dado y firmado hoy/Given and signed this 18
en/in February, 2009
Houston, Texas U.S.A.
por/by
Raymond T. Brickey, President
Firma/Signature R.T. Brickey



CERTIFICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD)

A los _____ días del mes de _____
de 200 _____ compareció(eron) ante mí,

Quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documento en
representación de la Sociedad/compañía denominada _____

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:*

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que es una Sociedad/Compañía

legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes del
Estado de _____

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es _____

2.3. Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente
poder están comprendidos dentro del objeto social de la
mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) _____

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad _____

Estado _____

Hoy _____ de 200 _____

NOTARIAL CERTIFICATION (CORPORATION)

On this 18 day of February
200 9 appeared before me
Raymond T. Brickey

President

who(m) I know personally and who(m) signed this document as
representative(s) of the Corporation/Company named
MARATHON GTF TECHNOLOGY, LTD.

I certify:

1. That I have seen the following documents:*

Certificate of Incorporation dated November 26, 2007
By-Laws of Marathon GTF Technology, Ltd.
dated November 30, 2007

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That **MARATHON GTF TECHNOLOGY, LTD.** is a
Corporation/Company legally

constituted and in existence in accordance with the laws of the
State of Delaware, U.S.A.

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is
5555 San Felipe, Houston, Texas 77056-2799 U.S.A.

2.3. That the purpose or purposes for which the present Power of
Attorney is granted are comprised within the corporation purposes set
forth in the charter of the mentioned Corporation/Company.

2.4. That Mr.(Messrs.) Raymond T. Brickey

President

is(are) authorized to grant the present Power of Attorney

City Houston

State Texas

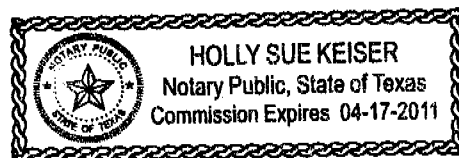
This 18 day of February 200 9

--- NOTARIO PÚBLICO O FUNCIONARIO AUTORIZADO --- NOTARY PUBLIC OR ATTESTING OFFICIAL ---

NOTARY SIGNATURE: Holly Keiser

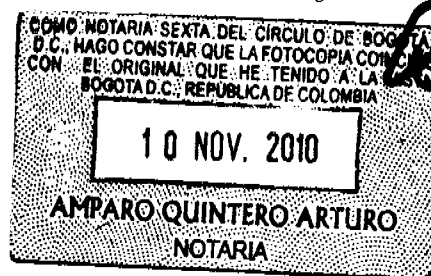
NAME OF NOTARY: HOLLY KEISER

NOTARY SEAL



* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

* Documents must be identified with date and origin



TRADUCCIÓN OFICIAL 232/2009 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS
Y EN ESPAÑOL POR EL CUAL **MARATHON GTF TECHNOLOGY, LTD**,
EMPRESA DOMICILIADA EN 5555 SAN FELIPE, HOUSTON, TEXAS 77056-
2799, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, OTORGA REPRESENTACIÓN Y
PODER A LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, TPA 23555, DANIEL PEÑA, TPA
65620 Y A GERMÁN MARÍN, TPA 64239. DADO Y FIRMADO HOY 18 DE
FEBRERO DE 2009 EN HOUSTON, TEXAS POR RAYMOND T. BRICKEY,
PRESIDENTE. FIRMA ILEGIBLE

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD)

A 18 de febrero de 2009, compareció ante mí RAYMOND T.
BRICKEY, presidente, a quien conozco personalmente y quien
firmó el documento en su calidad de representante de la
compañía llamada MARATHON GTF TECHNOLOGY, LTD.

Certifico

1. Que he visto los siguientes documentos:

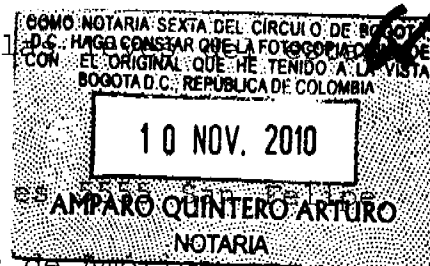
Certificado de constitución de fecha 26 de noviembre de 2007.
Estatutos de Marathon GTF Technology, Ltd, de fecha 30 de
noviembre de 2007.

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. MARATHON GTF TECHNOLOGY LTD es una compañía legalmente
constituida y existente de acuerdo con 1 de Delaware, Estados Unidos de América

2.2 Que el domicilio de dicha compañía es 5555 San Felipe
Houston, Texas 77056-2799, Estados Unidos de América

2.3 Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el
presente poder están comprendidos dentro del objeto social de
la mencionada compañía



Eduardo Calado
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

2.4. Que Raymond T. Brickey, presidente, está autorizado para otorgar el presente poder

Ciudad Houston, estado de Texas, hoy 18 de febrero de 2009.

Firma del notario: HOLLY KEISER

SELLO: HOLLY SUE KEISER, notario público, estado de Texas. Mi cargo vence el 17 de abril de 2011.

ESTADO DE TEXAS

SECRETARIA DE ESTADO

APOSTILLE

(CONVENCIÓN DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961)

1. PAIS: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

ESTE DOCUMENTO PÚBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR HOLLY KEISER

3. QUIEN ACTUA EN CALIDAD DE NOTARIO PUBLICO, ESTADO DE TEXAS

4. LLEVA EL SELLO/ESTAMPILLA DE HOLLY KEISER, NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE TEXAS. MI CARGO VENCE EL 17 DE ABRIL DE 2011

CERTIFICADO

5. EN AUSTIN, TEXAS

6. EL 6 DE MARZO DE 2009

7. POR EL SECRETARIO DE ESTADO DEL ESTADO DE TEXAS

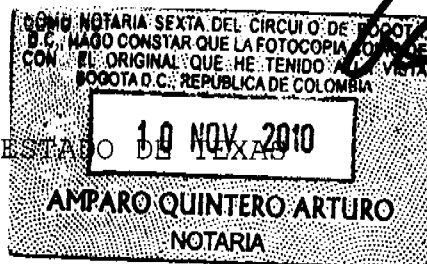
8. CERTIFICADO NO. N-687186

9. SELLO/ESTAMPILLA: EL ESTADO DE TEXAS

10. FIRMA: HOPE ANDRADE, SECRETARIO DE ESTADO

ECN\ECN\ID-156923\WPCL002G

Bogotá, 28 de agosto de 2009.



Eduardo Calado N.
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

200306 COLO PO5) #1

#1



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by DENISE E VORIS

3. acting in the capacity of Notary Public, State of Colorado

4. bears the seal/stamp of DENISE E VORIS, Notary Public, State of Colorado

CERTIFIED

5. at Denver, Colorado

6. this 17th Day of December, 2010.

7. By BERNIE BUESCHER, Secretary of State of the State of Colorado

8. Certificate Number 217423

9. (OFFICIAL SEAL)

10. Signature:

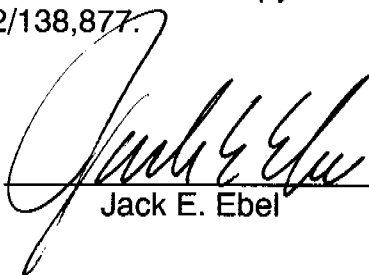
Bernie Buescher

12

Docket No.: 200306 COLO P05 (1)

AFFIDAVIT

I hereby certify that the attached assignment is a true copy of the original assignment for U. S. Patent Application Serial No. 12/138,877.



Jack E. Ebel

STATE OF COLORADO)
) ss.
COUNTY OF JEFFERSON)

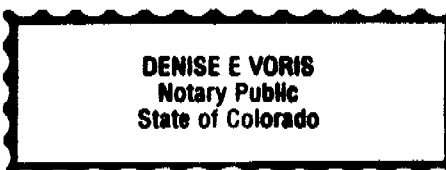
Subscribed and sworn to before me this 15th day of December, 2010 by the above-named Jack E. Ebel to me personally known.

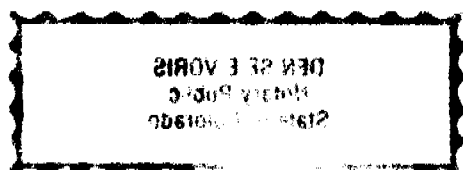


Denise E. Voris
Notary Public

My commission expires:

October 24, 2013





21 NOV 3 32 WED
FBI - NEW YORK
21 NOV 1967

13

Assignment

Whereas, we:

- (#1) John J. Waycullis of 14902 Quail Farms Road, Cypress, Texas 77429 U.S.A.; and
(#2) William J. Turner of 1223 Goldendale Drive, Seabrook, Texas 77586, U.S.A.,

respectively, have invented certain improvements in:

PROCESSES FOR CONVERTING GASEOUS ALKANES TO LIQUID HYDROCARBONS

(Attorney Docket No. 200306 USA P04) for which a United States patent application was filed on June 13, 2008, and assigned an Application Number of 12/138,877.

Whereas, Marathon GTF Technology, Ltd., a corporation of Delaware, having a place of business at 5555 San Felipe, Houston, Texas 77056-2799, desires to acquire the entire right, title, and interest in the said application and invention, and to any United States and foreign patents to be obtained therefor.

Now therefore, for Ten United States Dollars (\$10) and other valuable considerations, receipt whereof is hereby acknowledged, we, (#1) John J. Waycullis, and (#2) William J. Turner, hereby sell, assign, and transfer to the aforesaid Marathon GTF Technology, Ltd., its successors and assigns, the entire right, title, and interest in the inventions contained in said application in the United States and foreign countries, and we request the Commissioner of Patents to issue any Letters Patent granted upon the inventions set forth in said applications to the said corporation, its successors and assigns; and we hereby agree that said corporation may apply for foreign Letters Patent on said invention and we will execute all papers necessary in connection with the United States and foreign applications when called upon to do so by the said corporation.

Signed and sealed at (#1) Houston, Texas on Sept. 10, 2008;

(#1) John J. Waycullis
John J. Waycullis

State of Texas)
County of Harris)

On this 10th day of September 2008, before me personally came John J. Waycullis to me personally known, and known to me to be the person described in and who executed the foregoing assignment, and he acknowledged to me that he executed the same as his free act and deed.



My commission expires 12-14-2010

Teresa Ranae Dykema
Notary Public

14

Signed and sealed at (#2) HOUSTON TEXAS, on 13 OCT 2008;

(#2) William J. Turner
William J. Turner

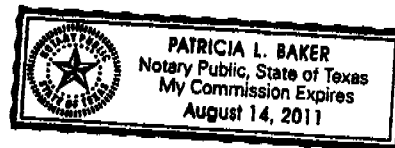
State of Texas)
County of Harris)

On this 13th day of OCTOBER 2008, before me personally came William J. Turner to me personally known, and known to me to be the person described in and who executed the foregoing assignment, and he acknowledged to me that he executed the same as his free act and deed.

(SEAL)

Patricia L. Baker
Notary Public

My commission expires August 14, 2011



APOSTILLA

(Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961)

- 1, País: Estados Unidos de América
- 2, Este documento público ha sido firmado por DENISE E VORIS
- 3, Actuando en capacidad de Notario Público del Estado de Colorado
- 4, Lleva el sello/estampilla de DENISE E VORIS, Notario Público del Estado de Colorado
- 5, En Denver, Colorado Certificado
- 6, este 17 de diciembre de 2010
- 7, por: BERNIE BUESCHER, Secretario de Estado del Estado de Colorado
- 8, Certificado Número 217423 10, Firma
- 9, Sello oficial (Firma Ilegible)

COYA FIRMA A AÑADE EN EL
DOCUMENTO OCEMPEMA
LAS FUNDACIONES INDICADAS
042632
Luis Velepuz

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.
2010 ENE 18 A 8:54

MINISTERIO DE JUSTICIA
1991
Official Interpreter & Translator
Antony Law
Bernardo Lopez

18

Asunto No. 200306 COLO P05 (1)

DECLARACION JURAMENTADA

Yo por la presente certifico que la asignación adjunta es una copia verdadera de la asignación original de Aplicación de Patente de los Estado Unidos Serial No.

12/138,877.

(Firma Ilegible)

Jack E. Ebel

ESTADO DE COLORADO

ss

CONDADO DE JEFFERSON

Firmado y jurado ante mi este día 15 de diciembre de 2010 por el arriba firmante JACK E. EBEL, a quien conozco personalmente.

(Firma Ilegible)

Denise E. Voris

Notario Público

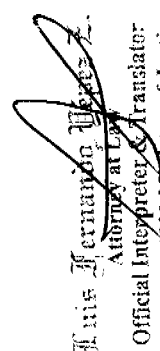
Mi comisión expira el

24 de octubre de 2013

Sello de DENISE E VORIS

Notario Público

Estado de Colorado


Denise E. Voris
Notary at Law
Official Interpreter & Translator
Resolution 1079 Ministry of Justice
1991

7A

Asunto Jurídico No. 200306 USA P04

CESION

Visto que, nosotros

(#1) John J. Waycuilis de 14902 Quail Farms Road, Cypress Texas 77429 U S A;

(#2) William J. Turner de 1223 Goldenlane Drive, Seabrook, Texas 77586 U.S.A; y

Respectivamente, han inventado ciertas mejoras en:

PROCESOS PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A HIDROCARBUROS
LIQUIDOS

(Asunto Jurídico No. 200306 USA P04) por el cual una aplicación de patente de los
Estado Unidos fue llenada el 3 de Junio de 2009, y asignada al Número de Aplicación
12/138,877.

Visto que, Marathon GTF Technology , Ltd, una corporación de Delaware, que tiene
domicilio en 5555 San Felipe, Houston, Texas 77056-2799, desea adquirir todos los
derechos, título e intereses en la mencionada aplicación e invención y para cualquier
patente de los Estados Unidos o extranjera que sea obtenida por consiguiente.

Asi, por diez dólares de los Estados Unidos de América (U\$ 10) y otras
consideraciones de valor recibo de lo cual se reconoce en el presente, nosotros (# 1)
John J. Waycuilis, y (# 2) William J. Turner, a través de la presente venden, asignan y
transfieren a **Marathon GTF Technology, Ltd**, sus sucesores y representantes, el
derecho total, título e interés en las invenciones contenidas en dicha solicitud en los
Estados Unidos y países del extranjero, y nosotros solicitamos al Comisionado de
Patentes expedir cualquier documento de patente garantizada sobre las invenciones
expuestas en dichas aplicaciones a dicha corporación, sus sucesores y representantes;
y nosotros a través de la presente estamos de acuerdo que dicha corporación puede
aplicar para documentos de patentes extranjeras sobre dicha invención y nosotros
ejecutaremos los papeles necesarios en conexión con los Estados Unidos y solicitudes
extranjeras cuando esto sea solicitado por dicha corporación.

Firmado y sellado en (#1) Houston, Texas el 10 de septiembre de 2008

(#1) (Firma ilegible)

John J. Waycuilis

Atty. Fernando Gómez
Attorney at Law
Official Interpreter & Translator
Registration 1076 Ministry of Justice
1993

Estado de Texas

Condado de Harris

En este 10 de septiembre de 2008, ante mi, personalmente vino John J. Waycuilis por mi conocido como la persona descrita y quien ejecutó la anterior asignación, y el reconoció que ejecutó este acto de forma libre y voluntaria.

(Sello) Teresa Ranae Dykema

(Firma Ilegible)

Notario Público

Notario Público

Estado de Texas

Mi comisión expira el 12 de diciembre de 2010

Mi comisión expira el 12 de diciembre de 2010

Firmado y sellado en (#2) Houston, Texas el 13 de octubre de 2008

(#2) (Firma ilegible)

William J. Turner

Estado de Texas

Condado de Harris

En este 13 de octubre de 2008, ante mi, personalmente vino William J. Turner por mi conocido como la persona descrita y quien ejecutó la anterior asignación, y el reconoció que ejecutó este acto de forma libre y voluntaria.

(Sello) Patricia L. Backer

(Firma Ilegible)

Notario Público

Notario Público

Estado de Texas

Mi comisión expira el 14 de Agosto de 2011

Mi comisión expira el 14 de Agosto de 2011

Patricia L. Backer
Attorney at Law
Official Interpreter & Translator
Resolution 1029 Ministry of Justice
1991



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by DENISE E VORIS
3. acting in the capacity of Notary Public, State of Colorado
4. bears the seal/stamp of DENISE E VORIS, Notary Public, State of Colorado

CERTIFIED

5. at Denver, Colorado
6. this 17th Day of December, 2010.
7. By BERNIE BUESCHER, Secretary of State of the State of Colorado
8. Certificate Number 217424
9. (OFFICIAL SEAL)
10. Signature:

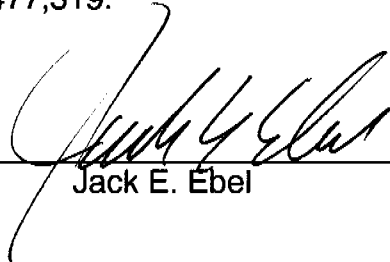
Bernie Buescher

29

Docket No.: 200306 COLO P05 (2)

AFFIDAVIT

I hereby certify that the attached assignment is a true copy of the original assignment for U. S. Patent Application Serial No. 12/477,319.



Jack E. Ebel

STATE OF COLORADO)
) ss.
COUNTY OF JEFFERSON)

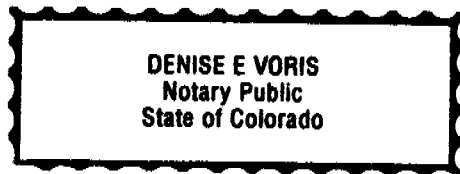
Subscribed and sworn to before me this 15th day of December, 2010 by the above-named Jack E. Ebel to me personally known.

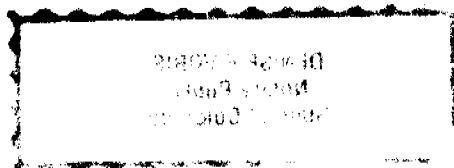


Denise E. Voris
Notary Public

My commission expires:

October 24, 2013





Assignment

Whereas, we:

- (#1) **John J. Waycuilis** of 14902 Quail Farms Road, Cypress, Texas 77429 U.S.A.;
- (#2) **William J. Turner** of 1223 Goldendale Drive, Seabrook, Texas 77586, U.S.A.; and
- (#3) **Raphael Thomas** of 1751 Babcock Road, Apt. 818, San Antonio, Texas 78229, U.S.A.

respectively, have invented certain improvements in:

PROCESSES FOR CONVERTING GASEOUS ALKANES TO LIQUID HYDROCARBONS

(Attorney Docket No. 200306 USA P05) for which a United States patent application was filed on June 3, 2009, and assigned an Application Number of 12/477,319.

Whereas, **Marathon GTF Technology, Ltd.**, a corporation of Delaware, having a place of business at 5555 San Felipe, Houston, Texas 77056-2799, desires to acquire the entire right, title, and interest in the said application and invention, and to any United States and foreign patents to be obtained therefor.

Now therefore, for Ten United States Dollars (\$10) and other valuable considerations, receipt whereof is hereby acknowledged, we, (#1) John J. Waycuilis, (#2) William J. Turner, and (#3) Raphael Thomas, hereby sell, assign, and transfer to the aforesaid **Marathon GTF Technology, Ltd.**, its successors and assigns, the entire right, title, and interest in the inventions contained in said application in the United States and foreign countries, and we request the Commissioner of Patents to issue any Letters Patent granted upon the inventions set forth in said applications to the said corporation, its successors and assigns; and we hereby agree that said corporation may apply for foreign Letters Patent on said invention and we will execute all papers necessary in connection with the United States and foreign applications when called upon to do so by the said corporation.

Signed and sealed at (#1) Houston, Texas, on June 5, 2009;

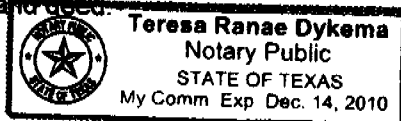
(#1) John J. Waycuilis
John J. Waycuilis

State of Texas)

County of Harris)

On this 5th day of June, 2009, before me personally came **John J. Waycuilis** to me personally known, and known to me to be the person described in and who executed the foregoing assignment, and he acknowledged to me that he executed the same as his free act and deed.

(SEAL)



Teresa Ranae Dykema
Notary Public

My commission expires 12-14-2010

22

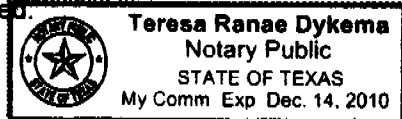
Signed and sealed at (#2) HOUSTON, TEXAS, on 5 JUNE, 2009;

(#2) William J. Turner
William J. Turner

State of Texas)
County of Harris)

On this 5th day of June, 2009, before me personally came **William J. Turner** to me personally known, and known to me to be the person described in and who executed the foregoing assignment, and he acknowledged to me that he executed the same as his free act and deed.

(SEAL)



Teresa Ranae Dykema
Notary Public

My commission expires 12-14-2010

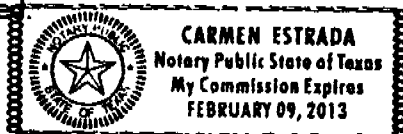
Signed and sealed at (#3) San Antonio, on June, 4th, 2009;

(#3) Raphael Thomas
Raphael Thomas

State of Texas)
County of Bexar)

On this 4th day of June, 2009, before me personally came **Raphael Thomas** to me personally known, and known to me to be the person described in and who executed the foregoing assignment, and he acknowledged to me that he executed the same as his free act and deed.

(SEAL)



Carmen Estrada
Notary Public

My commission expires 2-9-2013

23

APOSTILLA

(Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961)

- 1, País: Estados Unidos de América
- 2, Este documento público ha sido firmado por DENISE E VORIS
- 3, Actuando en capacidad de Notario Público del Estado de Colorado
- 4, Lleva el sello/estampilla de DENISE E VORIS, Notario Público del Estado de Colorado
- 5, En Denver, Colorado Certificado
- 6, este 17 de diciembre de 2010
- 7, por: BERNIE BUESCHER, Secretario de Estado del Estado de Colorado
- 8, Certificado Número 217424 10, Firma
- 9, Sello oficial (Firma ilegible)

COPIA FIRMADA POR DENISE E VORIS
CUYA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS
2010 ENE 17

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.
2010 ENE 17 A 8:53

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

Ante J. Fernando López Z.
Attorney at Law
Official Interpreter & Translator
Resolution 1029 MININTER of Justice
1991

Asunto No. 200306 COLO P05 (2)

DECLARACION JURAMENTADA

Yo por la presente certifico que la asignación adjunta es una copia verdadera de la asignación original de Aplicación de Patente de los Estado Unidos Serial No.

12/477,319.

(Firma Ilegible)

Jack E. Ebel

ESTADO DE COLORADO

ss

CONDADO DE JEFFERSON

Firmado y jurado ante mi este día 15 de diciembre de 2010 por el arriba firmante JACK E. EBEL, a quien conozco personalmente.

(Firma Ilegible)

Denise E. Voris

Notario Público

Mi comisión expira el

24 de octubre de 2013

Sello de DENISE E VORIS

Notario Público

Estado de Colorado

Luis Hernandez Lopez
Attorney at Law
Official Interpreter & Translator
Resolution 1979 Ministry of Justice
1991

Asunto Jurídico No. 200306 USA P05

CESION

Visto que, nosotros

(#1) John J. Waycuilis de 14902 Quail Farms Road, Cypress Texas 77429 U.S.A;

(#2) William J. Turner de 1223 Goldenlane Drive, Seabrook, Texas 77586 U.S.A; y

(#3) Raphael Thomas de 1751 Babcock Road A818 San Antonio Texas 78229 U.S.A

Respectivamente, han inventado ciertas mejoras en:

PROCESOS PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A HIDROCARBUROS
LIQUIDOS

(Asunto Jurídico No. 200306 USA P05) por el cual una aplicación de patente de los
Estado Unidos fue llenada el 3 de Junio de 2009, y asignada al Número de Aplicación
12/477,319.

Visto que, Marathon GTF Technology , Ltd, una corporación de Delaware, que tiene
domicilio en 5555 San Felipe, Houston, Texas 77056-2799, desea adquirir todos los
derechos, título e intereses en la mencionada aplicación e invención y para cualquier
patente de los Estados Unidos o extranjera que sea obtenida por consiguiente.

Asi, por diez dólares de los estados Unidos de América (US\$ 10) y otras consideraciones
de valor recibo de lo cual se reconoce en el presente, nosotros (# 1) John J. Waycuilis,
(#2) William J. Turner y (#3) Raphael Thomas, a través de la presente venden, asignan
y transfieren a **Marathon GTF Technology, Ltd**, sus sucesores y representantes, el
derecho total, título e interés en las invenciones contenidas en dicha solicitud en los
Estados Unidos y países del extranjero, y nosotros solicitamos al Comisionado de
Patentes expedir cualquier documento de patente garantizada sobre las invenciones
expuestas en dichas aplicaciones a dicha corporación, sus sucesores y representantes;
y nosotros a través de la presente estamos de acuerdo que dicha corporación puede
aplicar para documentos de patentes extranjeras sobre dicha invención y nosotros
ejecutaremos los papeles necesarios en conexión con los Estados Unidos y solicitudes
extranjeras cuando esto sea solicitado por dicha corporación.

Firmado y sellado en (#1) Houston, Texas el 5 de junio de 2009

(#1) (Firma ilegible)

Luis J. Arraiza
Attorney at Law
Official Interpreter/Translator
Residence: 4094 Ministry of Justice
1927

26

John J. Waycuilis

Estado de Texas

Condado de Harris

En este 5 de Junio de 2009, ante mi, personalmente vino John J. Waycuilis por mi conocido como la persona descrita y quien ejecutó la anterior asignación, y el reconoció que ejecutó este acto de forma libre y voluntaria.

(Sello) Teresa Ranae Dykema

(Firma Ilegible)

Notario Público

Notario Público

Estado de Texas

Mi comisión expira el 12 de diciembre de 2010

Mi comisión expira el 12 de diciembre de 2010

Firmado y sellado en (#2) Houston, Texas el 5 de junio de 2009

(#2) (Firma ilegible)

William J. Turner

Estado de Texas

Condado de Harris

En este 5 de Junio de 2009, ante mi, personalmente vino William J. Turner por mi conocido como la persona descrita y quien ejecutó la anterior asignación, y el reconoció que ejecutó este acto de forma libre y voluntaria.

(Sello) Teresa Ranae Dykema

(Firma Ilegible)

Notario Público

Notario Público

Estado de Texas

Mi comisión expira el 12 de diciembre de 2010

Mi comisión expira el 12 de diciembre de 2010

Firmado y sellado en (#3) San Antonio, Texas el 5 de junio de 2009

(#3) (Firma ilegible)

Raphael Thomas

Estado de Texas

Condado de Bexar

Notario Público
Raphael Thomas
Notary Public
Official Interpreter & Translator
Resolution 1029 Ministry of Justice
1994

En este 4 de Junio de 2009, ante mi, personalmente vino Raphael Thomas por mi conocido como la persona descrita y quien ejecutó la anterior asignación, y el reconoció que ejecutó este acto de forma libre y voluntaria.

(Sello) Carme Estrada

(Firma Carmen Estrada)

Notario Público

Notario Público

Estado de Texas

Mi comisión expira el 9 de febrero de 2013

Mi comisión expira el 9 de febrero de 2013

il. ms. *Alexander Hernandez*
Notary Public
Official Interpreter & Translator
Resolution 1029 Ministry of Justice
1991

- (51) International Patent Classification:
C07C 2/02 (2006.01)
(21) International Application Number:
PCT/US2009/047149
(22) International Filing Date:
12 June 2009 (12.06.2009)
(25) Filing Language:
English
(26) Publication Language:
English
(30) Priority Data:
12/138,877 13 June 2008 (13.06.2008) US
12/477,319 3 June 2009 (03.06.2009) US
(71) Applicant (for all designated States except US):
MARATHON GTF TECHNOLOGY, LTD. [US/US];
5555 San Felipe, Houston, TX 77056-2799 (US).
(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): **WAYCULIS,**
John, J. [US/US]; 14902 Quail Farms Road, Cypress, TX
77429 (US). **TURNER, William, J.** [US/US]; 1223
Goldendale Drive, Seabrook, TX 77586 (US).
THOMAS, Raphael [IN/US]; 1751 Babcock Road, Apt.
818, San Antonio, TX 78229 (US).
(74) Agent: **EBEL, Jack, E.**; Law Office Of Jack E. Ebel, 165
South Union Boulevard, Suite 902, Lakewood, CO 80228
(US).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
Published:
— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: PROCESSES FOR CONVERTING GASEOUS ALKANES TO LIQUID HYDROCARBONS

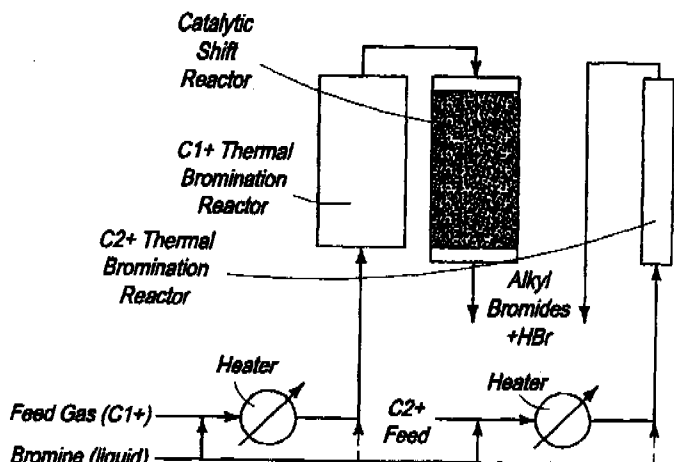


FIG. 16

(57) Abstract: A process for converting gaseous alkanes to olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof wherein a gaseous feed containing alkanes is thermally reacted with a dry bromine vapor to form alkyl bromides and hydrogen bromide. Poly-brominated alkanes present in the alkyl bromides are further reacted with methane over a suitable catalyst at a temperature sufficient to form olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof and hydrogen bromide. Various methods are disclosed to remove the hydrogen bromide from the higher molecular weight hydrocarbons, to generate bromine from the hydrogen bromide for use in the process, and to selectively form mono-brominated alkanes in the bromination step.

PROCESSES FOR CONVERTING GASEOUS ALKANES TO LIQUID HYDROCARBONS

5 REFERENCE TO RELATED PATENT APPLICATION:

This application is a continuation-in-part of copending U.S. patent application serial no. 12/138,877 filed on June 13, 2008 and entitled "Processes for Converting Gaseous Alkanes to Liquid Hydrocarbons", which is a continuation-in-part of copending U.S. patent application serial no. 12/112,926
10 filed April 30, 2008 and entitled "Process for Converting Gaseous Alkanes to Olefins" which is a continuation of U.S. patent application serial no. 11/254,438 filed on October 19, 2005 and entitled "Process for Converting Gaseous Alkanes to Olefins and Liquid Hydrocarbons," which is a continuation-in-part of U.S. Patent No. 7,348,464 issued on March 25, 2008 and entitled "Process for
15 Converting Gaseous Alkanes to Liquid Hydrocarbons," which is a continuation-in-part of U.S. Patent No. 7,244,867 issued on July 17, 2007 and entitled "Process for Converting Gaseous Alkanes to Liquid Hydrocarbons."

This application is related to the following copending patent applications: U.S. patent application serial no. 11/778,479 filed on July 16, 2007 and entitled
20 "Process for Converting Gaseous Alkanes to Liquid Hydrocarbons"; U.S. patent application serial no. 11/957,261 filed on December 14, 2007 and entitled "Process for Converting Gaseous Alkanes to Liquid Hydrocarbons"; U.S. patent application serial no. 12/123,924 filed on May 20, 2008 and entitled "Process for Converting Gaseous Alkanes to Liquid Hydrocarbons" and U.S. patent
25 application serial no. 12/139,135 filed on June 13, 2008 and entitled "Hydrogenation of Multi-Brominated Alkanes."

BACKGROUND OF THE INVENTION

30 The present invention relates to processes for converting lower molecular weight alkanes to olefins, higher molecular weight hydrocarbons, or mixtures thereof that may be useful as fuels or monomers and intermediates in the production of fuels or chemicals, such as lubricants and fuel additives, and more particularly, in one or more embodiments, to processes wherein a gas that
35 comprises lower molecular weight alkanes is reacted with bromine to form alkyl

bromides and hydrobromic acid in a manner to effectively reduce formation of multi-brominated species to a level that can be tolerated in subsequent process steps.

5 Natural gas which is primarily composed of methane and other light alkanes has been discovered in large quantities throughout the world. Many of the locales in which natural gas has been discovered are far from populated regions which have significant gas pipeline infrastructure or market demand for natural gas. Due to the low density of natural gas, transportation thereof in gaseous form, for example, by pipeline or as compressed gas in vessels, is
10 expensive. Accordingly, practical and economic limits exist to the distance over which natural gas may be transported in its gaseous form. Cryogenic liquefaction of natural gas (often referred to as "LNG") is often used to more economically transport natural gas over large distances. However, this LNG process is expensive and there are limited regasification facilities in only a few countries that
15 are equipped to import LNG.

Another use of methane is as feed to processes for the production of methanol. Methanol can be made commercially via conversion of methane to synthesis gas (CO and H₂) (often referred to as "syn-gas") at high temperatures (e.g., approximately 1000°C.) followed by synthesis at high pressures
20 (approximately 100 atmospheres). There are several types of technologies for the production of synthesis gas from methane. Among these are steam-methane reforming (SMR), partial oxidation (POX), autothermal reforming (ATR), gas-heated reforming (GHR), and various combinations thereof. There are advantages and disadvantages associated with each. For instance, SMR and
25 GHR usually operate at high pressures and temperatures, generally in excess of 600°C., and are endothermic reactions thus requiring expensive furnaces or reactors containing special heat and corrosion-resistant alloy heat-transfer tubes filled with expensive reforming catalyst and high-temperature heat supplied from a source external to the reactor, such as from the combustion of natural gas, as
30 is often utilized in SMR. POX and ATR processes usually operate at high pressures and even higher temperatures, generally in excess of 1000°C. and utilize exothermic reactions in which a significant fraction of the hydrocarbon feed is converted to CO₂ and a large amount of high-temperature waste-heat must be

30

rejected or recovered, thus complex and costly refractory-lined reactors and high-pressure waste-heat boilers to quench and cool the synthesis gas effluent are required. Also, significant capital cost and large amounts of power are required for compression of oxygen or air to these high-pressure processes. Thus, due to
5 the high temperatures and pressures involved, synthesis gas technology is generally viewed as expensive, resulting in a high cost methanol product. This cost can limit higher-value uses of the methanol, such as for chemical feedstocks and solvents. Furthermore, it is generally thought that production of synthesis gas can be thermodynamically and chemically inefficient, in that it can produce
10 large excesses of waste heat and unwanted carbon dioxide, which lowers the carbon conversion efficiency of the process. Fischer-Tropsch Gas-to-Liquids (GTL) technology can also be used to convert synthesis gas to heavier liquid hydrocarbons, however investment cost for this process at this point in time are higher than other types of processes. In each case, the production of synthesis
15 gas represents a large fraction of the capital costs for these methane conversion processes and limits the maximum carbon efficiencies that these processes can attain.

Numerous alternatives to the conventional production of synthesis gas as a route to methanol or higher molecular weight hydrocarbons have been
20 proposed. However, to date, none of these alternatives has attained commercial status for various reasons. Some of the previous alternative prior-art methods are directed to reacting a lower alkane, such as methane, with a metal halide to form an alkyl halide and hydrogen halide, which can be reacted with magnesium oxide to form corresponding alkanols. Halogenation of methane using chlorine
25 as the halogen usually results in poor selectivity to the monomethyl halide (CH_3Cl), but rather produces unwanted by-products such as CH_2Cl_2 and CHCl_3 . These are thought to be difficult to convert or require severe limitation of conversion per pass, and hence very high recycle rates.

Other existing processes propose the catalytic chlorination or bromination
30 of methane as an alternative to generation of synthesis gas (CO and H_2). To improve the selectivity of a methane halogenation step in an overall process for the production of methanol, one process teaches the use of bromine, generated by thermal decomposition of a metal bromide, to brominate alkanes in the

31

presence of excess alkanes, which results in improved selectivity to mono-halogenated intermediates such as methyl bromide. To avoid the drawbacks of utilizing fluidized beds of moving solids, the process utilizes a circulating liquid mixture of metal chloride hydrates and metal bromides. Other processes are also

5 capable of attaining higher selectivity to mono-halogenated intermediates by the use of bromination. The resulting alkyl bromides intermediates such as methyl bromide, are further converted to the corresponding alcohols and ethers, by reaction with metal oxides in circulating beds of moving solids. Another embodiment of such processes avoids the drawbacks of moving beds by utilizing

10 a zoned reactor vessel containing a fixed bed of metal bromide/oxide solids that is operated cyclically in four steps. While certain ethers, such as dimethylether (DME) are a promising potential diesel engine fuel substitute, as of yet, there currently exists no substantial market for DME, and hence an expensive additional catalytic process conversion step would be required to convert DME

15 into a currently marketable product. Other processes have been proposed which circumvent the need for production of synthesis gas, such as U.S. Patent Nos. 4,467,130 to Olah in which methane is catalytically condensed into gasoline-range hydrocarbons via catalytic condensation using superacid catalysts. However, none of these earlier alternative approaches have resulted in

20 commercial processes.

In some instances, substituted alkanes, in particular methanol, can be converted to olefins and gasoline boiling-range hydrocarbons over various forms of crystalline alumino-silicates also known as zeolites. In the Methanol to Gasoline (MTG) process, a shape selective zeolite catalyst, ZSM-5, is used to

25 convert methanol to gasoline. Coal or methane gas can thus be converted to methanol using conventional technology and subsequently converted to gasoline. However due to the high cost of methanol production, and at current or projected prices for gasoline, the MTG process is not considered economically viable. Thus, a need exists for an economic process for the conversion of methane and

30 other alkanes found in various gas feeds to olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof which have an increased value and are more economically transported thereby significantly aiding development of remote natural gas reserves. A further need exists for an efficient manner of brominating

32

alkanes present in various gas feeds, such as natural gas, to mono-brominated alkanes while minimizing the amount of undesirable multi-halogenated alkanes formed.

SUMMARY OF THE INVENTION

5

To achieve the foregoing and other objects, and in accordance with the purposes of the present invention, as embodied and broadly described herein, one characterization of the present invention is a process comprising contacting bromine with gaseous alkanes containing methane at a first temperature
10 sufficient to form bromination products comprising alkyl bromides and reacting the alkyl bromides with a portion of the methane in the presence of a catalyst and at a second temperature sufficient to convert at least a portion of poly-brominated alkanes present in the alkyl bromides to mono-brominated alkanes.

15

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The accompanying drawings, which are incorporated in and form a part of the specification, illustrate the embodiments of the present invention and, together with the description, serve to explain the principles of the invention.

20

In the drawings:

FIG. 1 is a simplified block flow diagram of the processes of the present invention;

FIG. 2 is a schematic view of one embodiment of the processes of the present invention;

25

FIG. 3 is a schematic view of another embodiment of processes of the present invention;

FIG. 4A is schematic view of another embodiment of the processes of the present invention;

FIG. 4B is a schematic view of the embodiment of the processes of the
30 present invention illustrated in FIG. 4A depicting an alternative processing scheme which may be employed when oxygen is used in lieu of air in the oxidation stage;

33

FIG. 5A is a schematic view of the embodiment of the processes of the present invention illustrated in FIG. 4A with the flow through the metal oxide beds being reversed;

5 FIG. 5B is a schematic view of the embodiment of the processes of the present invention illustrated in FIG. 5A depicting an alternative processing scheme which may be employed when oxygen is used in lieu of air in the oxidation stage;

FIG. 6A is a schematic view of another embodiment of the processes of the present invention;

10 FIG. 6B is a schematic view of the embodiment of the processes of the present invention illustrated in FIG. 6A depicting an alternative processing scheme which may be employed when oxygen is used in lieu of air in the oxidation stage;

15 FIG. 7 is a schematic view of another embodiment of the processes of the present invention;

FIG. 8 is a schematic view of the embodiment of the processes of the present invention illustrated in FIG. 7 with the flow through the metal oxide beds being reversed;

20 FIG. 9 is a schematic view of another embodiment of the processes of the present invention;

FIG. 10 is a simplified block flow diagram of the processes of the present invention configured in accordance with one embodiment of the present invention to reduce formation of multi-brominated alkanes;

25 FIG. 11 is a simplified block flow diagram of the processes of the present invention configured in accordance with another embodiment of the present invention to reduce formation of multi-brominated alkanes;

30 FIG. 12 is a schematic view of the embodiment of the processes of the present invention illustrated in FIGS. 7 and 8 and further configured in accordance with the block flow diagram of FIG. 10 to incorporate a shift reactor in a series configuration;

FIG. 13 is a schematic view of the embodiment of the processes of the present invention illustrated in FIGS. 7 and 8 and further configured in

accordance with the block flow diagram of FIG. 10 to incorporate a shift reactor in a parallel configuration;

FIG. 14 is a graph of monobromination selectivity for varying methane to bromine molar ratios used in the bromination stage of the present invention;

5 FIG. 15 is a graph of monobromination selectivity versus average residence time for varying methane to bromine molar ratios employed in the bromination stage of the present invention;

10 FIG. 16 is a schematic view of the processes of the present invention configured in accordance with an embodiment of the present invention to incorporate a catalytic shift reactor in a series configuration to reduce formation of multi-brominated alkanes;

15 FIG. 17 is a schematic view of the processes of the present invention configured in accordance with another embodiment of the present invention to incorporate a catalytic shift reactor in a series configuration to reduce formation of multi-brominated alkanes;

FIG. 18 is a schematic view of the processes of the present invention configured in accordance with a further embodiment of the present invention to incorporate a catalytic shift reactor in a parallel configuration to reduce formation of multi-brominated alkanes;

20 FIG. 19 is a schematic view of the processes of the present invention configured in accordance with a still further embodiment of the present invention to incorporate a catalytic shift reactor in a parallel configuration to reduce formation of multi-brominated alkanes;

25 FIG. 20 is a graph of carbon efficiency and monobromination selectivity for varying methane vs. time in the bromination stage of an embodiment of the processes of the present invention; and

FIG. 21 is a graph of carbon efficiencies and monobromination selectivity for varying temperatures used in the bromination stage of an embodiment of the processes of the present invention.

30

35

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The term "high molecular weight hydrocarbons" as used herein refers to hydrocarbons comprising C_3 chains and longer hydrocarbon chains. In some
5 embodiments, the higher molecular weight hydrocarbons may be used directly as
a product (e.g., LPG, motor fuel, etc.). In other instances, the higher molecular
weight hydrocarbon stream may be used as an intermediate product or as a
feedstock for further processing. In other instances, the higher molecular weight
10 hydrocarbons may be further processed, for example, to produce gasoline grade
fuels, diesel grade fuels, and fuel additives. In some embodiments, the higher
molecular weight hydrocarbons obtained by the processes of the present
invention can be used directly as a motor gasoline fuel having a substantial
aromatic content, as a fuel blending stock, or as feedstock for further processing
such as an aromatic feed to a process producing aromatic polymers such as
15 polystyrene or related polymers an olefin feed to a process for producing
polyolefins. The term "olefins" as used herein refers to hydrocarbons that contain
two to six carbon atoms and at least one carbon-carbon double bond. The
olefins may be further processed if desired. For instance, in some instances, the
olefins produced by the processes of the present invention may be further
20 reacted in a polymerization reaction (for example, a reaction using a metallocene
catalyst) to produce poly(olefins), which may be useful in many end products
such as plastics or synthetic lubricants.

The end use of the high molecular weight hydrocarbons, the olefins or
mixtures thereof may depend on the particular catalyst employed in the
25 oligomerization portion of the methods discussed below, as well as the operating
parameters employed in the process. Other uses will be evident to those skilled
in the art with the benefit of this disclosure.

In some embodiments, the present invention comprises reacting a feed
gas stream with bromine from a suitable bromine source to produce alkyl
30 bromides. As used herein, the term "alkyl bromides" refers to mono-, di-, and tri-
brominated alkanes, and combinations of these. Poly-brominated alkanes
include di-brominated alkanes, tri-brominated alkanes and mixtures thereof.

These alkyl bromides may then be reacted over suitable catalysts so as to form olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof.

Lower molecular weight alkanes may be used as a feedstock for the methods described herein. A suitable source of lower molecular weight alkanes may be natural gas. As utilized throughout this description, the term "lower molecular weight alkanes" refers to methane, ethane, propane, butane, pentane or mixtures of two or more of these individual alkanes. The lower molecular weight alkanes may be from any suitable source, for example, any source of gas that provides lower molecular weight alkanes, whether naturally occurring or synthetically produced. Examples of sources of lower molecular weight alkanes for use in the processes of the present invention include, but are not limited to, natural gas, coal-bed methane, regasified liquefied natural gas, gas derived from gas hydrates and/or clathrates, gas derived from anaerobic decomposition of organic matter or biomass, gas derived in the processing of tar sands, and synthetically produced natural gas or alkanes. Combinations of these may be suitable as well in some embodiments. In some embodiments, it may be desirable to treat the feed gas to remove undesirable compounds, such as sulfur compounds and carbon dioxide. In any event, it is important to note that small amounts of carbon dioxide, e.g., less than about 2 mol%, can be tolerated in the feed gas to the processes of the present invention.

Suitable sources of bromine that may be used in various embodiments of the present invention include, but are not limited to, elemental bromine, bromine salts, aqueous hydrobromic acid, metal bromide salts, and the like. Combinations may be suitable, but as recognized by those skilled in the art, using multiple sources may present additional complications. Certain embodiments of the methods of the invention are described below. Although major aspects of what is to be believed to be the primary chemical reactions involved in the methods are discussed in detail as it is believed that they occur, it should be understood that side reactions may take place. One should not assume that the failure to discuss any particular side reaction herein means that that reaction does not occur. Conversely, those that are discussed should not be considered exhaustive or limiting. Additionally, although figures are provided that schematically show certain aspects of the methods of the present invention,

37

these figures should not be viewed as limiting on any particular method of the invention.

A block flow diagram generally depicting the processes of the present invention is illustrated in FIG. 1 and depicts some aspects of certain
5 embodiments of the processes of the present invention. In accordance with the general depiction of the processes of the present invention as illustrated in FIG. 1, a gas stream containing lower molecular weight alkanes, comprised of a mixture of a feed gas plus a recycled gas stream, and a dry bromine vapor are reacted in an alkyl bromination stage to produce alkyl bromides and hydrogen
10 bromide. The resultant alkyl bromides are reacted over a suitable catalyst in the presence of hydrogen bromide in an alkyl bromide conversion stage to form olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof. The particular olefins and higher molecular weight hydrocarbons produced will be dependent upon the catalyst employed in the alkyl bromide conversion stage, the
15 composition of the alkyl bromides introduced into this stage and the exact operating parameters employed in this stage. The mixture of hydrogen bromide and olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof are contacted with an aqueous solution in a hydrogen bromide (HBr) removal stage to remove hydrogen bromide from the olefins and higher molecular weight
20 hydrocarbons. The resultant aqueous solution having hydrobromic acid dissolved therein is also contacted with a feed gas in this HBr removal stage to remove any residual hydrocarbons from the aqueous solution.

The feed gas, residual hydrocarbons and olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof are conveyed to a dehydration and product
25 recovery unit wherein water is removed from the remaining constituents. The feed gas and primarily methane and ethane hydrocarbons are then separated from the olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof and conveyed to the alkane bromination stage of the present invention. The remaining olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof are
30 removed from the dehydration and product recovery stage for use as a fuel, a fuel blend or for further petrochemical or fuel processing.

As further generally illustrated in FIG. 1, the aqueous solution containing hydrobromic acid is conveyed to a bromide oxidation stage. The aqueous

38

solution that is used to contact the olefins higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof may be water, water containing dissolved hydrogen bromide, or may contain a partially oxidized metal bromide salt. In the case of the aqueous solution containing dissolved hydrogen bromide, this solution may be vaporized and then be passed through a bed of a partially oxidized metal bromide salt in the bromide oxidation stage of the process. In the case of the aqueous solution containing partially-oxidized metal bromide salt, hydrogen bromide that is dissolved in the aqueous solution is neutralized by the partially oxidized metal bromide salt to yield a metal bromide salt and water. The resultant metal bromide salt is then contacted with oxygen or air in the bromide oxidation stage of the present invention to yield elemental bromine which may be recycled to the alkane bromination stage as a dry bromine vapor and a partially oxidized metal bromide salt which may be used to neutralize and remove hydrogen bromide from the aqueous solution used to contact the olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof produced by the process. Effluent water may also be removed from this stage.

Referring to FIG. 2, a gas stream comprising lower molecular weight alkanes (which, in some embodiments, may include a mixture of a feed gas plus a recycled gas stream) at a pressure in the range of about 1 bar to about 75 bar, may be transported or conveyed via line, pipe or conduit 62, mixed with dry bromine liquid transported via line 25 and pump 24, and passed to heat exchanger 26 wherein the liquid bromine is vaporized. The mixture of lower molecular weight alkanes and dry bromine vapor can then be fed to reactor 30. Preferably, the molar ratio of lower molecular weight alkanes to dry bromine vapor in the mixture introduced into reactor 30 is in excess of about 2.5:1, and more preferably in excess of about 4:1, and most preferably in excess of about 7:1. Reactor 30 may have an inlet pre-heater zone 28 that can heat the mixture to a reaction initiation temperature in the range of about 250°C. to about 400°C.

In first reactor 30, the lower molecular weight alkanes may be reacted exothermically with dry bromine vapor at a temperature in the range of about 250°C. to about 600°C., and at a pressure in the range of about 1 bar to about 80 bar, and more preferably about 1 bar to 30 bar, to produce gaseous alkyl bromides and hydrobromic acid vapors. As will be evident to a skilled artisan

39

with the benefit of this disclosure, the bromination reaction in first reactor 30 may be an exothermic reaction or a catalytic reaction. Non-limiting examples of suitable catalysts that may be used in first reactor 30 include platinum, palladium, or supported non-stoichiometric metal oxy-halides, such as FeO_xBr_y or FeO_xCl_y ,
5 or supported metal oxy-halides, such as TaOF_3 , NbOF_3 , ZrOF_2 , SbOF_3 as described in Olah, et al, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 7097-7105. It is believed that the upper limit of the operating temperature range may be greater than the upper limit of the reaction initiation temperature range to which the feed mixture is heated due to the exothermic nature of the bromination reaction. In the case of
10 methane, it is believed that the formation of methyl bromide occurs in accordance with the following general overall reaction:



Due to the free-radical mechanism of the gas-phase bromination reaction, di-bromomethane and some tri-bromomethane and other alkyl bromides are also
15 formed. However, this reaction in accordance with the processes of the present invention often occurs with a relatively high degree of selectivity to methyl bromide due to the alkane to bromine ratio employed in first reactor 30. For example, in the case of the bromination of methane, a methane to bromine ratio of about 6:1 is believed to increase the selectivity to mono-halogenated methyl
20 bromide to average approximately 88%, depending on reaction conditions, such as residence time, temperature, and turbulent mixing. At these conditions, some dibromomethane and only extremely small amounts of tribromomethane approaching the detectable limits also may be formed in the bromination reaction. If a lower methane to bromine ratio of approximately 2.6 to 1 is utilized, selectivity
25 to the mono-halogenated methyl bromide may fall to the range of approximately 65 to 75% depending on other reaction conditions. At a methane to bromine ratio significantly less than about 2.5 to 1, unacceptable low selectivities to methyl bromide occurs, and, moreover, significant formation of undesirable di-bromomethane, tri-bromomethane, and carbon soot is observed. The residence
30 time of the reactants in first reactor 30 necessary to achieve such selectivity to mono-halogenated methyl bromide is relatively short and may be as little as 1-5 seconds under adiabatic reaction conditions. Higher alkanes, such as ethane, propane and butane, also may be brominated, resulting in mono and multiple

90

brominated species such as ethyl bromides, propyl bromides and butyl bromides. Further, in some embodiments, the dry bromine vapor that is feed into first reactor 30 may be substantially water-free. Applicant has discovered that, at least in some instances, this may be preferred because it appears that
5 elimination of substantially all water vapor from the bromination step in first reactor 30 substantially eliminates the formation of unwanted carbon dioxide. This may increase the selectivity of alkane bromination to alkyl bromides, thus possibly eliminating the large amount of waste heat generated in the formation of carbon dioxide from alkanes.

10 An effluent that comprises alkyl bromides and hydrogen bromide may be withdrawn from the first reactor via line 31. This effluent may be partially cooled in heat exchanger 32 before flowing to a second reactor 34. The temperature to which the effluent is partially cooled in heat exchanger 34 is in the range of about 150°C. to about 390°C. when it is desired to convert the alkyl bromides to higher
15 molecular weight hydrocarbons in second reactor 34, or to range of about 150°C. to about 450°C. when it is desired to convert the alkyl bromides to olefins a second reactor 34. Second reactor 34 is thought to oligomerize the alkyl units so as to form products that comprise olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof. In second reactor 34, the alkyl bromides are reacted
20 exothermically at a temperature range of from about 150°C. to about 450°C., and a pressure in the range of about 1 to 80 bar, over a suitable catalyst to produce desired products (e.g., olefins and higher molecular weight hydrocarbons).

The catalyst used in reactor 34 may be any of a variety of suitable materials for catalyzing the conversion of the brominated alkanes to product
25 hydrocarbons. In certain embodiments, second reactor 34 may comprise a fixed bed 33 of the catalyst. A fluidized-bed of synthesis catalyst may also be used in certain circumstances, particularly in larger applications and may have certain advantages, such as constant removal of coke and a steady selectivity to product composition. Examples of suitable catalysts include a fairly wide range of
30 materials that have the common functionality of being acidic ion-exchangers and which also contain a synthetic crystalline alumino-silicate oxide framework. In certain embodiments, a portion of the aluminum in the crystalline alumino-silicate oxide framework may be substituted with magnesium, boron, gallium and/or

titanium. In certain embodiments, a portion of the silicon in the crystalline alumino-silicate oxide framework may be optionally substituted with phosphorus. The crystalline alumino-silicate catalyst generally may have a significant anionic charge within the crystalline alumino-silicate oxide framework structure which may be balanced, for example, by cations of elements selected from the group H, Li, Na, K or Cs or the group Mg, Ca, Sr or Ba or the group La or Ce. Although zeolitic catalysts may be commonly obtained in a sodium form, a protonic or hydrogen form (via ion-exchange with ammonium hydroxide, and subsequent calcining) is preferred, or a mixed protonic/sodium form may also be used. The zeolite may also be modified by ion exchange with other alkali metal cations, such as Li, K, or Cs, with alkali-earth metal cations, such as Mg, Ca, Sr, or Ba, or with transition metal cations, such as Fe, Ni, Cu, Mn, V, W or with rare-earth metal cations La or Ce. Such subsequent ion-exchange, may replace the charge-balancing counter-ions, but furthermore may also partially replace ions in the oxide framework resulting in a modification of the crystalline make-up and structure of the oxide framework. The crystalline alumino-silicate or substituted crystalline alumino-silicate may include a microporous or mesoporous crystalline aluminosilicate, but, in certain embodiments, may include a synthetic microporous crystalline zeolite, and, for example, being of the MFI structure such as ZSM-5. Moreover, the crystalline alumino-silicate or substituted crystalline alumino-silicate, in certain embodiments, may be subsequently impregnated with an aqueous solution of a Mg, Ca, Sr, Ba, La or Ce salt. In certain embodiments, the salts may be a halide salt, such as a bromide salt, such as $MgBr_2$, $CeBr_3$ or other solid compound having Lewis acid functionality which has been found to reduce the deactivation rate of the base crystalline alumino-silicate or substituted alumino-silicate catalyst. Optionally, the crystalline alumino-silicate or substituted crystalline alumino-silicate may also contain between about 0.1 to about 1 weight % Pt, about 0.1 to 5 weight % Pd, or about 0.1 to about 5 weight % Ni in the metallic state. Although, such materials are primarily initially crystalline, it should be noted that some crystalline catalysts may undergo some loss of crystallinity either due to initial ion-exchange or impregnation or due to operation at the reaction conditions or during regeneration and hence may also contain significant

c/2

amorphous character, yet still retain significant, and in some cases improved activity.

The particular catalyst used in second reactor 34 will depend, for example, upon the particular product hydrocarbons that are desired. For example, when
5 product hydrocarbons having primarily C₃, C₄ and C₅₊ gasoline-range aromatic compounds and heavier hydrocarbon fractions are desired, a ZSM-5 zeolite catalyst may be used. When it is desired to produce product hydrocarbons comprising a mixture of olefins and C₅₊ products, an X-type or Y-type zeolite catalyst or SAPO zeolite catalyst may be used. Examples of suitable zeolites
10 include an X-type, such as 10-X, or Y-type zeolite, although other zeolites with differing pore sizes and acidities, may be used in embodiments of the present invention.

In addition to the catalyst, the temperature at which the second reactor 34 is operated is an important parameter in determining the selectivity and
15 conversion of the reaction to the particular product desired. For example, when a X type or Y type zeolite catalyst is used and it is desired to produce olefins, it may be advisable to operate second reactor 34 at a temperature within the range of about 250°C. to 500°C. Alternatively, in an embodiment involving a ZSM-5 zeolite catalyst operating in a slightly lower temperature range of about 250°C. to
20 450°C., cyclization reactions in the second reactor occur such that the C₇₊ fractions contain primarily substituted aromatics and also light alkanes primarily in the C₃ to C₅₊ range. Surprisingly, very little ethane or C₂,-C₃ olefin components are found in the products.

In the example of a gas mixture containing methyl bromide reacting over a
25 ZSM-5 catalyst at a GHSV in the range of about 100 to 2000 hr⁻¹, at increasing temperatures approaching 400°C., methyl bromide conversion increases towards the range of about 90% to 98% or greater, however selectivity towards C₅₊ hydrocarbons decreases and selectivity towards lighter products of the process, particularly increases. At temperatures exceeding 550°C., it is believed that a
30 high conversion of methyl bromide to methane and carbonaceous, coke may occur. In the preferred operating temperature range of between about 350°C. and 450°C., as a byproduct of the reaction, a lesser amount of coke may build up on the catalyst over time during operation. Coke build-up may be problematic as

43

it can lead to a decline in catalyst activity over a range of hours, up to hundreds of hours, depending on the reaction conditions and the composition of the feed gas. It is believed that higher reaction temperatures above about 400°C., associated with the formation of methane favor the thermal cracking of alkyl bromides and formation of carbon or coke, and hence, an increase in the rate of deactivation of the catalyst. Conversely, temperatures at the lower end of the range, particularly below about 350°C. may also contribute to deactivation due to a reduced rate of desorption of heavier products from the catalyst. Hence, operating temperatures within the range of about 350°C. to about 450°C., but preferably in the range of about 375°C. to about 425°C. in the second reactor 34 balance increased selectivity of the desired C₅₊ hydrocarbons and lower rates of deactivation due to lesser carbonaceous coke formation or heavy product accumulation on the catalyst, against higher conversion per pass, which minimizes the quantity of catalyst, recycle rates and equipment size required.

In some embodiments, the catalyst may be periodically regenerated in situ. One suitable method of regenerating the catalyst is to isolate reactor 34 from the normal process flow, purge it with an inert gas via line 70 at a pressure in a range from about 1 to about 5 bar at an elevated temperature in the range of about 400°C. to about 650°C. This should remove unreacted alkyl bromides and heavier hydrocarbon products adsorbed on the catalyst insofar as is practical. Optionally, the catalyst then may be subsequently oxidized by addition of air or inert gas-diluted oxygen to reactor 34 via line 70 at a pressure in the range of about 1 bar to about 5 bar at an elevated temperature in the range of about 400°C. to about 650°C. Carbon dioxide and residual air or inert gas may be vented from reactor 34 via line 75 during the regeneration period. In most cases it is preferable to route the regeneration off-gas from reactor 34 via line 75 to the oxidation portion of the process (not illustrated) such that trace amounts of bromine, resulting from oxidation of HBr or alkyl bromides adsorbed on the catalyst, may be recovered and reused within the process.

The effluent from reactor 34, which comprises hydrogen bromide and olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof, may be withdrawn from the second reactor 34 via line 35. It can be cooled if desired to a temperature in the range of 0°C. to about 100°C. (for example, in exchanger 36).

c94

It may be combined with vapor effluent in line 12 from hydrocarbon stripper 47, which contains feed gas and residual hydrocarbons stripped-out by contact with the feed gas in hydrocarbon stripper 47. The combined vapor mixture can then be passed to a scrubber 38, wherein it may be contacted with a concentrated aqueous partially-oxidized metal bromide salt solution containing metal hydroxide, metal oxide, metal oxy-bromide species or mixtures of these substances, which may be transported to scrubber 38 via line 41 by any suitable means (such as pump 42). The preferred bromide salt is Fe(III), Cu(II) or Zn(II) salt, or mixtures thereof, as these are less expensive and readily oxidize at lower temperatures in the range of about 120°C. to about 180°C., beneficially allowing the use of glass-lined or fluoropolymer-lined equipment. As recognized by those skilled in the art however, Co(II), Ni(II), Mn(II), V(II), Cr(II) or other transition-metals that are capable of forming oxidizable bromide salts also may be suitable in the processes of the present invention. Alternatively, alkaline-earth metals which also form oxidizable bromide salts, such as Ca (II) or Mg(II), may be suitable as well. Optionally, any liquid hydrocarbons condensed in scrubber 38 may be skimmed and withdrawn in line 37, and then added to liquid hydrocarbons exiting the product recovery unit 52 in line 54. Hydrogen bromide should be dissolved in the aqueous solution, and then neutralized by the metal hydroxide, metal oxide, metal oxy-bromide, or mixtures of these species to yield metal bromide salt in solution and water. This can be removed from the scrubber 38 via line 44.

Any suitable method of dehydration and liquids recovery used to process natural gas or refinery gas streams to recover products such as olefins and higher molecular weight hydrocarbons, for example, solid-bed desiccant adsorption followed by refrigerated condensation, cryogenic expansion, or circulating absorption oil or other solvent, as, may be employed in the processes of the present invention. In some embodiments, the residual vapor stream comprising olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof that is removed as effluent from the scrubber 38 may be forwarded via line 39 to dehydrator 50 to remove substantially all water via line 53 from the vapor stream. The water can be removed from dehydrator 50 via line 53. The dried vapor stream comprising the olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures

215

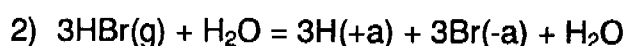
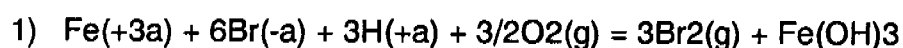
thereof can be further passed to product recovery unit 52 (for example, via line 51) to recover olefins, the C₅₊ gasoline-range hydrocarbon fraction or mixtures thereof as a liquid product in line 54. The residual vapor effluent from product recovery unit 52 can be split into a purge stream 57, which may be utilized as fuel for the process, and a recycled residual vapor, which can be compressed via compressor 58. The recycled residual vapor discharged from compressor 58 can be split into at least two fractions. If desired, a first fraction (that may be equal to at least 2.5 times the feed gas molar volume) can be transported via line 62 to be combined with dry liquid bromine conveyed by pump 24, heated in exchanger 26 to vaporize the bromine, and fed into first reactor 30. A second fraction can be drawn off of line 62 via line 63 (which can be regulated by control valve 60), at a rate sufficient to dilute the alkyl bromide concentration to reactor 34 and absorb the heat of reaction such that reactor 34 is maintained at the selected operating temperature, preferably in the range of about 350°C. to about 450°C. In most instances, this temperature range appears to maximize conversion versus selectivity and to minimize the rate of catalyst deactivation due to the deposition of carbon. Thus, the dilution provided by the recycled vapor effluent permits selectivity of bromination in the first reactor 30 to be controlled in addition to moderating the temperature in second reactor 34.

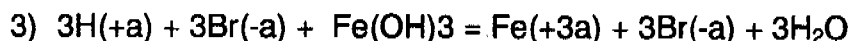
Optionally, the water containing metal bromide salt in solution which is removed from scrubber 38 via line 44 can be passed to hydrocarbon stripper 47 wherein residual dissolved hydrocarbons can be stripped from the aqueous phase, *e.g.*, by contact with incoming feed gas transported via line 11. After the stripping process, the stripped aqueous solution can be transported from hydrocarbon stripper 47 via line 65 to a heat exchanger (*e.g.*, heat exchanger 46) to be cooled to a temperature in the range of about 0°C. to about 70°C. Cooling the stripped aqueous solution may be desirable because it may suppress the hydrogen bromide vapor pressure of the aqueous solution minimizing or substantially eliminating the loss thereof to the oxidation vent stream 67. The cooled stripped aqueous solution can be then passed to absorber 48 in which residual bromine can be recovered from vent stream in line 67. This recovered bromine can be recycled and used again in the process.

46

The aqueous solution effluent from scrubber 48 can be transported via line 49 to a heat exchanger 40 to be vaporized and/or preheated to a temperature in the range of about 100°C. to about 600°C., and most preferably in the range of about 120°C. to about 180°C. and passed to third reactor 16. Oxygen or air can be delivered via line 10 by blower or compressor 13 at a pressure in the range of about ambient to about 5 bar to bottom-heated bromine stripper 14 to strip residual bromine from water. Water is removed from stripper 14 in line 64 and is combined with water stream 53 from dehydrator 50 to form water effluent stream in line 56 which is removed from the process. The oxygen or air leaving bromine stripper 14 is fed via line 15 to reactor 16 which operates at a pressure in the range of about ambient to about 5 bar and at a temperature in the range of about 100°C. to about 600°C., but most preferably in the range of about 120°C. to about 180°C. so as to oxidize an aqueous metal bromide salt solution to yield elemental bromine and metal hydroxide, metal oxide, metal oxy-bromide, or mixtures of these species. As stated above, although any oxidizable bromide salt may be used, either alone or in combination with other bromide salts, the preferred metal of the bromide salt is Fe(III), Cu(II), or Zn(II), or mixtures thereof, as these are less expensive and readily oxidize at lower temperatures in the range of about 120°C. to about 180°C., allowing the use of glass-lined or fluoropolymer-lined equipment. Alternatively, alkaline-earth metals which also form oxidizable bromide salts, such as Ca (II) or Mg(II) could be used.

Hydrogen bromide reacts with the metal hydroxide, metal oxide, metal oxy-bromide, or mixtures of these species so formed to once again yield the metal bromide salt and water. Heat exchanger 18 in reactor 16 supplies heat to preheat the solution during start-up and may supply heat, to supplement the heat of reaction to vaporize water and strip bromine from the reactor 16. Thus, the overall reactions result in the net oxidation of hydrogen bromide produced in first reactor 30 and second reactor 34 to elemental bromine and water in the liquid phase catalyzed by the metal bromide/metal oxide or metal hydroxide operating in a catalytic cycle. In the case of the metal bromide being Fe(III)Br₃, the reactions are believed to be:





The elemental bromine and water and any residual oxygen or nitrogen (if air is utilized as the oxidant) leaving as vapor from the outlet of third reactor 16 via line 19, are cooled in condenser 20 at a temperature in the range of about 0°C. to about 70°C. and a pressure in the range of about ambient to 5 bar to condense the bromine and water and passed to three-phase separator 22. In three-phase separator 22, since liquid water has a limited solubility for bromine, on the order of about 3% by weight, any additional bromine which is condensed forms a separate, denser liquid bromine phase. The liquid bromine phase, however, has a notably lower solubility for water, on the order of less than 0.1%. Thus a substantially dry bromine vapor may be easily obtained by condensing liquid bromine and water, decanting water by simple physical separation and subsequently re-vaporizing liquid bromine.

Liquid bromine is pumped in line 25 from three-phase separator 22 via pump 24 to a pressure sufficient to mix with vapor stream 62. Thus bromine is recovered and recycled within the process. The residual oxygen or nitrogen and any residual bromine vapor which is not condensed exits three-phase separator 22 and is passed via line 23 to bromine scrubber 48, wherein residual bromine is recovered by solution into and by reaction with reduced metal bromides in the aqueous metal bromide solution stream 65. Water is removed from separator 22 via line 27 and introduced into stripper 14.

In another embodiment of the invention, referring to FIG. 3, a gas stream containing lower molecular weight alkanes, comprised of mixture of a feed gas plus a recycled gas stream at a pressure in the range of about 1 bar to about 30 bar, is transported or conveyed via line, pipe or conduit 162, mixed with dry bromine liquid transported via pump 124 and passed to heat exchanger 126 wherein the liquid bromine is vaporized. The mixture of lower molecular weight alkanes and dry bromine vapor can be fed to reactor 130. Preferably, the molar ratio of lower molecular weight alkanes to dry bromine vapor in the mixture introduced into reactor 130 is in excess of about 2.5:1, more preferably in excess of about 4:1, and most preferably in excess of about 7:1. Optionally, reactor 130 has an inlet pre-heater zone 128, which can heat the mixture to a reaction initiation temperature in the range of about 250°C. to about 400°C.

In first reactor 130, the lower molecular weight alkanes are reacted exothermically with dry bromine vapor at a relatively low temperature in the range of about 250°C. to about 600°C., and at a pressure in the range of about 1 bar to about 30 bar to produce gaseous alkyl bromides and hydrobromic acid vapors.

- 5 As will be evident to a skilled artisan with the benefit of this disclosure, the bromination reaction in first reactor 30 may be an homogeneous gas-phase reaction or a heterogeneous catalytic reaction. Non-limiting examples of suitable catalysts that may be used in first reactor 30 include platinum, palladium, or supported non-stoichiometric metal oxy-halides, such as FeO_xBr_y or FeO_xCl_y or
- 10 supported metal oxy-halides, such as TaOF_3 , NbOF_3 , ZrOF_2 , SbOF_3 as described in Olah, et al, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 7097-7105. The upper limit of the operating temperature range is greater than the upper limit of the reaction initiation temperature range to which the feed mixture is heated due to the exothermic nature of the bromination reaction. In the case of methane, the
- 15 formation of methyl bromide is believed to occur in accordance with the following general reaction:



- Due to the free-radical mechanism of the gas-phase bromination reaction, di-bromomethane and some tri-bromomethane and other alkyl bromides are also
- 20 formed. However, this reaction in accordance with the processes of the present invention often occurs with a relatively high degree of selectivity to methyl bromide due to the alkane to bromine ratio employed in first reactor 130. For example, in the case of the bromination of methane, a methane to bromine ratio of about 6:1 is believed to increase the selectivity to mono-halogenated methyl
- 25 bromide to average approximately 88%, depending on reaction conditions, such as residence time, temperature, and turbulent mixing. At these conditions, some dibromomethane and only extremely small amounts of tribromomethane approaching the detectable limits also may be formed in the bromination reaction. If a lower methane to bromine ratio of approximately 2.6 to 1 is utilized, selectivity
- 30 to the mono-halogenated methyl bromide may fall to the range of approximately 65 to 75% depending on other reaction conditions. At a methane to bromine ratio significantly less than about 2.5 to 1, unacceptable low selectivities to methyl bromide occurs, and, moreover, significant formation of undesirable di-

bromomethane, tri-bromomethane, and carbonaceous soot may be observed. The residence time of the reactants in first reactor 130 necessary to achieve such selectivity to mono-halogenated methyl bromide is relatively short and may be as little as 1-5 seconds under adiabatic reaction conditions. Higher alkanes, such as ethane, propane and butane, also may be brominated, resulting in mono and multiple brominated species such as ethyl bromides, propyl bromides and butyl bromides. Further, in some embodiments, the dry bromine vapor that is feed into first reactor 130 may be substantially water-free. Applicant has discovered that, at least in some instances, this may be preferred because it appears that elimination of substantially all water vapor from the bromination step in first reactor 130 substantially eliminates the formation of unwanted carbon dioxide. This may increase the selectivity of alkane bromination to alkyl bromides, thus possibly eliminating the large amount of waste heat generated in the formation of carbon dioxide from alkanes.

The effluent that contains alkyl bromides and hydrobromic acid can be withdrawn from the first reactor 130 via line 131. In some embodiments, this effluent can be partially cooled to a temperature in the range of about 150°C. to 500°C. in heat exchanger 132 before flowing to a second reactor 134. The temperature to which the effluent is partially cooled in heat exchanger 132 is in the range of about 150°C. to about 400°C. when it is desired to convert the alkyl bromides to higher molecular weight hydrocarbons in second reactor 134, or to range of about 150°C. to about 450°C. when it is desired to convert the alkyl bromides to olefins a second reactor 134. Second reactor 134 is thought to dehydrohalogenate and oligomerize the resultant alkyl moieties so as to form products that comprise olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof. The catalyst used in second reactor 134 and the temperature at which the reactor 134 is operated can be selected to achieve the desired hydrocarbon product as described above with respect to reactor 34. In certain embodiments, second reactor 134 may comprise a fixed bed 133 of the catalyst. A fluidized-bed of synthesis catalyst may also be used in certain circumstances, particularly in larger applications and may have certain advantages, such as constant removal of coke and a steady selectivity to product composition.

50

The catalyst may be periodically regenerated in situ, by isolating reactor 134 from the normal process flow, purging with an inert gas via line 170 at a pressure in the range of about 1 bar to about 5 bar and an elevated temperature in the range of 400°C. to 650°C. to remove unreacted material adsorbed on the catalyst insofar as is practical, and then subsequently oxidizing the deposited carbon to CO₂ by addition of air or inert gas-diluted oxygen via line 170 to reactor 134 at a pressure in the range of about 1 bar to about 5 bar and an elevated temperature in the range of 400°C. to 650°C. Carbon dioxide and residual air or inert gas are vented from reactor 134 via line 175 during the regeneration period.

10 In most cases, it is preferable to route the regeneration off-gas from reactor 134 via line 175 to the oxidation portion of the process (not illustrated) such that trace amounts of bromine, resulting from oxidation of HBr or alkyl bromides adsorbed on the catalyst, may be recovered and reused within the process.

The effluent which comprises hydrogen bromide, and higher molecular weight hydrocarbons, olefins or mixtures thereof is withdrawn from the second reactor 134 via line 135, cooled to a temperature in the range of about 0°C. to about 100°C. in exchanger 136, and combined with vapor effluent in line 112 from hydrocarbon stripper 147. The mixture is then passed to a scrubber 138 and contacted with a stripped, re-circulated water that is transported to scrubber 138 in line 164 by any suitable means, such as pump 143, and is cooled to a temperature in the range of about 0°C. to about 50°C. in heat exchanger 155. Any liquid hydrocarbon product condensed in scrubber 138 may be skimmed and withdrawn as stream 137 and added to liquid hydrocarbon product 154. Hydrogen bromide is dissolved in scrubber 138 in the aqueous solution which is removed from the scrubber 138 via line 144, and passed to hydrocarbon stripper 147 wherein residual hydrocarbons dissolved in the aqueous solution are stripped-out by contact with feed gas 111. The stripped aqueous phase effluent from hydrocarbon stripper 147 is cooled to a temperature in the range of about 0°C. to about 50°C. in heat exchanger 146 and then passed via line 165 to absorber 148 in which residual bromine is recovered from vent stream 167.

The residual vapor phase comprising olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof is removed as effluent from the scrubber 138 and forwarded via line 139 to dehydrator 150 to remove substantially all water

51

from the gas stream to prevent formation of liquid water, freezing, or formation of hydrates in product recovery unit 152. Water may be removed from dehydrator 150 via line 153. The dried gas stream containing the olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof is further passed via line 151 to product recovery unit 152 to recover olefins, the higher molecular weight hydrocarbon fraction or mixtures thereof as a liquid product in line 154. Any conventional method of dehydration and liquids recovery such as solid-bed desiccant adsorption followed by, for example, refrigerated condensation, cryogenic expansion, or circulating absorption oil, or other solvents as used to process natural gas or refinery gas streams and recover olefinic hydrocarbons, as known to a skilled artisan, may be employed in the implementation of this invention. The residual vapor effluent from product recovery unit 152 is then split into a purge stream 157 that may be utilized as fuel for the process and a recycled residual vapor which is compressed via compressor 158. The recycled residual vapor discharged from compressor 158 is split into two fractions. A first fraction that is equal to at least 2.5 times the feed gas volume is transported via line 162, combined with the liquid bromine conveyed in line 125 and passed to heat exchanger 126 wherein the liquid bromine is vaporized and fed into first reactor 130. The second fraction which is drawn off line 162 via line 163 and is regulated by control valve 160, at a rate sufficient to dilute the alkyl bromide concentration to reactor 134 and absorb the heat of reaction such that reactor 134 is maintained at the selected operating temperature, preferably in the range of about 350°C. to about 450°C. in order to maximize conversion vs. selectivity and to minimize the rate of catalyst deactivation due to the deposition of carbon. Thus, the dilution provided by the recycled vapor effluent permits selectivity of bromination in the first reactor 130 to be controlled in addition to moderating the temperature in second reactor 134.

Oxygen, oxygen enriched air, or air 110 may be added to bromine stripper 114 by any suitable device or method (for example, via compressor 113) at a pressure in the range of about ambient to about 5 bar. This may be desirable where it is advantageous to strip residual bromine from water. The stripped water may exit stripper 114 via line 164, and can be divided into at least two portions. The first portion of the stripped water can be recycled via line 164,

cooled in heat exchanger 155 to a temperature in the range of about 20°C. to about 50°C., and maintained at a pressure sufficient to enter scrubber 138 by any suitable means, such as pump 143. The portion of water that is recycled is selected such that the hydrobromic acid solution effluent removed from scrubber 138 via line 144 has a concentration in the range from about 10% to about 50% by weight hydrobromic acid, but more preferably in the range of about 30% to about 48% by weight to minimize the amount of water which must be vaporized in exchanger 141 and preheater 119 and to minimize the vapor pressure of HBr over the resulting acid. A second portion of water from stripper 114 is removed from line 164 and the process via line 156.

The dissolved hydrogen bromide that is contained in the aqueous solution effluent from scrubber 148 can be mixed with the oxygen, oxygen enriched air, or air leaving bromine stripper 114 in line 115. This mixture can be vaporized and preheated to a temperature in the range of about 120°C. to about 600°C. and most preferably in the range of about 150°C. to about 250°C, for example, by heat exchanger 141 and preheater 119. Once vaporized and preheated, the mixture may be added to third reactor 117 that contains a metal bromide salt or metal oxide. Any suitable bromide salt or combination of bromide salts may be used. The preferred metal of the bromide salt or metal oxide is Fe(III), Cu(II) or Zn(II) or mixtures thereof. The metal bromide salt in the oxidation reactor 117 may be utilized as a concentrated aqueous solution or preferably, the concentrated aqueous salt solution may be imbibed into a porous, low to medium surface area, acid resistant inert support such as a silica gel. More preferably, the oxide form of the metal in a range of 10 to 20% by weight is deposited on an inert support such as alumina with a specific surface area in the range of 5 to 200 m²/g. The oxidation reactor 117 operates at a pressure in the range of about ambient to about 5 bar and at a temperature in the range of about 100°C. to 600°C., but most preferably in the range of about 130°C. to 350°C.; therein, the metal bromide is oxidized by oxygen, yielding elemental bromine and metal hydroxide, metal oxide or metal oxy-bromide species or, metal oxides in the case of the supported metal bromide salt or metal oxide operated at higher temperatures and lower pressures at which water may primarily exist as a vapor. In either case, the hydrogen bromide reacts with the metal hydroxide, metal oxy-

53

bromide or metal oxide species and is neutralized, restoring the metal bromide salt and yielding water. Thus, the overall reaction results in the net oxidation of hydrogen bromide produced in first reactor 130 and second reactor 134 to elemental bromine and steam, catalyzed by the metal bromide/metal hydroxide or metal oxide operating in a catalytic cycle. In the case of the metal bromide being Fe(III)Br₃ in an aqueous solution and operated in a pressure and temperature range in which water may exist as a liquid the reactions are believed to be:

- 1) $\text{Fe}(+3a) + 6\text{Br}(-a) + 3\text{H}(+a) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{Br}_2(\text{g}) + \text{Fe}(\text{OH})_3$
- 2) $3\text{HBr}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}(+a) + 3\text{Br}(-a) + \text{H}_2\text{O}$
- 10 3) $3\text{H}(+a) + 3\text{Br}(-a) + \text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}(+3a) + 3\text{Br}(-a) + 3\text{H}_2\text{O}$

In the case of the metal bromide being Cu(II)Br₂ supported on an inert support and operated at higher temperature and lower pressure conditions at which water primarily exists as a vapor, the reactions are believed to be:

- 1) $2\text{Cu}(\text{II})\text{Br}_2 = 2\text{Cu}(\text{I})\text{Br} + \text{Br}_2(\text{g})$
- 15 2) $2\text{Cu}(\text{I})\text{Br} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{Cu}(\text{II})\text{O}$
- 3) $2\text{HBr}(\text{g}) + \text{Cu}(\text{II})\text{O} = \text{Cu}(\text{II})\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

The elemental bromine and water and any residual oxygen or nitrogen (if air or oxygen enriched air is utilized as the oxidant) leaving as vapor from the outlet of third reactor 117, are transported via line 127 and cooled in the second side of exchanger 141 and condenser 120 to a temperature in the range of about 0°C. to about 70°C. wherein the bromine and water are condensed and passed to three-phase separator 122. In three-phase separator 122, since liquid water has a limited solubility for bromine, on the order of about 3% by weight, any additional bromine which is condensed forms a separate, denser liquid bromine phase. The liquid bromine phase, however, has a notably lower solubility for water, on the order of less than 0.1%. Thus, a substantially dry bromine vapor may be easily obtained by condensing liquid bromine and water, decanting water by simple physical separation and subsequently re-vaporizing liquid bromine. It is important to operate at conditions that result in the near complete reaction of HBr so as to avoid significant residual HBr in the condensed liquid bromine and water, as HBr increases the miscibility of bromine in the aqueous phase, and at sufficiently high concentrations, results in a single ternary liquid phase.

54

Optionally, liquid bromine can be pumped from three-phase separator 122 via pump 124 to a pressure sufficient to mix with vapor stream 162. Thus, in these embodiments, the bromine can be recovered and recycled within the process, which can be beneficial. The residual air, oxygen enriched air or oxygen and any bromine vapor which is not condensed may exit three-phase separator 122 to bromine scrubber 148, wherein residual bromine can be recovered by dissolution into the hydrobromic acid solution stream conveyed to scrubber 148 via line 165. Water can be removed from the three-phase separator 122 via line 129 and passed to stripper 114.

Thus, in certain embodiments of the processes of the present invention, the metal bromide/metal hydroxide, metal oxy-bromide or metal oxide operates in a catalytic cycle allowing bromine to be recycled for reuse within the process. The metal bromide is readily oxidized by oxygen, oxygen enriched air or air either in the aqueous phase or the vapor phase at temperatures in the range of about 100°C. to about 600°C. and most preferably in the range of about 120°C. to about 350°C. to yield elemental bromine vapor and metal hydroxide, metal oxy-bromide or metal oxide. Operation at temperatures below about 180°C. is advantageous, thereby allowing the use of low-cost corrosion-resistant fluoropolymer-lined equipment. Hydrogen bromide is neutralized by reaction with the metal hydroxide or metal oxide yielding steam and the metal bromide.

The elemental bromine vapor and steam are condensed and easily separated in the liquid phase by simple physical separation, yielding substantially dry bromine. The absence of significant water allows selective bromination of alkanes, without production of CO₂ and the subsequent efficient and selective reactions of alkyl bromides to primarily higher molecular weight hydrocarbons which contain substantial branched alkanes, substituted aromatics, or mixtures thereof. Byproduct hydrogen bromide vapor from the bromination reaction and subsequent reaction in reactor 134 are readily dissolved into an aqueous phase and neutralized by the metal hydroxide or metal oxide species resulting from oxidation of the metal bromide.

In accordance with another embodiment of the processes of the present invention illustrated in FIG. 4A, the alkyl bromination and alkyl bromide conversion stages are operated in a substantially similar manner to those

SS

corresponding stages described with respect to FIGS. 2 and 3 above. More particularly, a gas stream containing lower molecular weight alkanes comprised of mixture of a feed gas and a recycled gas stream at a pressure in the range of about 1 bar to about 30 bar, is transported or conveyed via line, pipe or conduits 5 262 and 211, respectively, and mixed with dry bromine liquid in line 225. The resultant mixture is transported via pump 224 and passed to heat exchanger 226 wherein the liquid bromine is vaporized. The mixture of lower molecular weight alkanes and dry bromine vapor is fed to reactor 230. Preferably, the molar ratio of lower molecular weight alkanes to dry bromine vapor in the mixture introduced 10 into reactor 230 is in excess of about 2.5:1, more preferably in excess of about 4:1, and most preferably in excess of about 7:1. Reactor 230 has an inlet pre-heater zone 228 which heats the mixture to a reaction initiation temperature in the range of 250°C. to 400°C.

In first reactor 230, the lower molecular weight alkanes are reacted 15 exothermically with dry bromine vapor at a relatively low temperature in the range of about 250° C. to about 600° C., and at a pressure in the range of about 1 bar to about 30 bar to produce gaseous alkyl bromides and hydrobromic acid vapors. As will be evident to a skilled artisan with the benefit of this disclosure, the bromination reaction in first reactor 30 may be an exothermic reaction or a 20 catalytic reaction. Nonlimiting examples of suitable catalysts that may be used in first reactor 30 include platinum, palladium, or supported non-stoichiometric metal oxy-halides, such as FeO_xBr_y or FeO_xCl_y or supported metal oxy-halides, such as TaOF_3 , NbOF_3 , ZrOF_2 , SbOF_3 as described in Olah, et al, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 7097-7105. The upper limit of the operating temperature range is 25 greater than the upper limit of the reaction initiation temperature range to which the feed mixture is heated due to the exothermic nature of the bromination reaction. In the case of methane, the formation of methyl bromide occurs in accordance with the following general reaction:



30 Due to the free-radical mechanism of the gas-phase bromination reaction, di-bromomethane and some tri-bromomethane and other alkyl bromides are also formed. However, this reaction in accordance with the processes of the present invention often occurs with a relatively high degree of selectivity to methyl

56

bromide due to the alkane to bromine ratio employed in first reactor 230. For example, in the case of the bromination of methane, a methane to bromine ratio of about 6:1 is believed to increase the selectivity to mono-halogenated methyl bromide to average approximately 80%, depending on reaction conditions, such as residence time, temperature, and turbulent mixing. At these conditions, some dibromomethane and only extremely small amounts of tribromomethane approaching the detectable limits also may be formed in the bromination reaction. If a lower methane to bromine ratio of approximately 2.6 to 1 is utilized, selectivity to the mono-halogenated methyl bromide may fall to the range of approximately 65 to 75% depending on other reaction conditions. At a methane to bromine ratio significantly less than about 2.5 to 1, unacceptable low selectivities to methyl bromide occurs, and, moreover, significant formation of undesirable dibromomethane, tri-bromomethane, and carbon soot may be observed. The residence time of the reactants in first reactor 230 necessary to achieve such selectivity to mono-halogenated methyl bromide is relatively short and may be as little as 1-5 seconds under adiabatic reaction conditions. Higher alkanes, such as ethane, propane and butane, also may be brominated, resulting in mono and multiple brominated species such as ethyl bromides, propyl bromides and butyl bromides. Further, in some embodiments, the dry bromine vapor that is feed into first reactor 230 may be substantially water-free. Applicant has discovered that, at least in some instances, this may be preferred because it appears that elimination of substantially all water vapor from the bromination step in first reactor 230 substantially eliminates the formation of unwanted carbon dioxide. This may increase the selectivity of alkane bromination to alkyl bromides, thus possibly eliminating the large amount of waste heat generated in the formation of carbon dioxide from alkanes.

The effluent that contains alkyl bromides and hydrogen bromide is withdrawn from the first reactor 230 via line 231. In some embodiments, the effluent may be partially cooled in heat exchanger 232 before flowing to a second reactor 234. The temperature to which the effluent is partially cooled in heat exchanger 232 is in the range of about 150°C. to about 390°C. when it is desired to convert the alkyl bromides to higher molecular weight hydrocarbons in second reactor 234, or to range of about 150°C. to about 450°C. when it is desired to

57

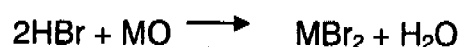
convert the alkyl bromides to olefins a second reactor 234. Second reactor 234 is thought to dehydrohalogenate and oligomerize the resultant alkyl moieties so as to form products that comprise olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof. The catalyst used in second reactor 234 and the
5 temperature at which the reactor 234 is operated can be selected to achieve the desired hydrocarbon product as described above with respect to reactor 34. In certain embodiments, second reactor 234 may comprise a fixed bed 233 of the catalyst. A fluidized-bed of synthesis catalyst may also be used in certain circumstances, particularly in larger applications and may have certain
10 advantages, such as constant removal of coke and a steady selectivity to product composition.

The catalyst may be periodically regenerated in situ, by isolating reactor 234 from the normal process flow, purging with an inert gas via line 270 at a pressure in the range of about 1 bar to about 5 bar and an elevated temperature
15 in the range of about 400°C. to about 650°C. to remove unreacted material adsorbed on the catalyst insofar as is practical, and then subsequently oxidizing the deposited carbon to CO₂ by addition of air or inert gas-diluted oxygen via line 270 to reactor 234 at a pressure in the range of about 1 bar to about 5 bar and an elevated temperature in the range of about 400°C. to about 650°C. Carbon
20 dioxide and residual air or inert gas are vented from reactor 234 via line 275 during the regeneration period. In most cases it is preferable to route the regeneration off-gas from reactor 234 via line 275 to the oxidation portion of the process (not illustrated) such that trace amounts of bromine, resulting from oxidation of HBr or alkyl bromides adsorbed on the catalyst, may be recovered
25 and reused within the process.

The effluent which comprises hydrogen bromide and higher molecular weight hydrocarbons, olefins, or mixtures thereof is withdrawn from the second reactor 234 via line 235 and cooled to a temperature in the range of about 100°C. to about 600°C. in exchanger 236. As illustrated in FIG. 4A, the cooled effluent is
30 transported via lines 235 and 241 with valve 238 in the opened position and valves 239 and 243 in the closed position and introduced into a vessel or reactor 240 containing a bed 298 of a solid phase metal oxide. The metal of the metal oxide is selected from magnesium (Mg), calcium (Ca), vanadium (V), chromium

58

(Cr), manganese (Mn), iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Sn), or tin (Sn). The metal is selected for the impact of its physical and thermodynamic properties relative to the desired temperature of operation, and also for potential environmental and health impacts and cost. Preferably, magnesium, nickel, copper, iron, or mixtures thereof are employed as the metal(s), with magnesium, nickel or mixtures thereof being the most preferred. These metals have the property of not only forming oxides but bromide salts as well, with the reactions being reversible in a temperature range of less than about 500°C. The solid metal oxide is preferably immobilized on a suitable attrition-resistant support, for example a synthetic amorphous silica, such as Davicat Grade 57, manufactured by Davison Catalysts of Columbia, Maryland. Or more preferably, on a silica or alumina support with a specific surface area in the range of about 5 to 400 m²/g. In reactor 240, hydrobromic acid is reacted with the metal oxide at temperatures below about 600°C. and preferably between about 100°C to about 550°C. in accordance with the following general reaction wherein M represents the metal:

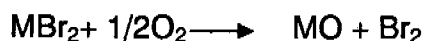


The steam resulting from this reaction is transported together with the high molecular hydrocarbons in line 244, 218 and 216 via opened valve 219 to heat exchanger 220 wherein the mixture is cooled to a temperature in the range of about 0°C. to about 70°C. This cooled mixture is forwarded to dehydrator 250 to remove substantially all water from the gas stream. The water is then removed from the dehydrator 250 via line 253. The dried gas stream containing olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof is further passed via line 251 to product recovery unit 252 to recover olefins, the C₅₊ fraction or mixtures thereof as a liquid product in line 254. Any conventional method of dehydration and liquids recovery such as solid-bed desiccant adsorption followed by, for example, refrigerated condensation, cryogenic expansion, or circulating absorption oil or other solvent, as used to process natural gas or refinery gas streams and recover olefinic hydrocarbons, as known to a skilled artisan, may be employed in the implementation of this invention. The residual vapor effluent from product recovery unit 252 is then split into a purge stream 257 that may be utilized as fuel for the process and a recycled residual vapor which is

59

compressed via compressor 258. The recycled residual vapor discharged from compressor 258 is split into two fractions. A first fraction that is equal to at least 1.5 times the feed gas volume is transported via line 262, combined with the liquid bromine and feed gas conveyed in line 225 and passed to heat exchanger 226 wherein the liquid bromine is vaporized and fed into first reactor 230 in a manner as described above. The second fraction which is drawn off line 262 via line 263 and is regulated by control valve 260, at a rate sufficient to dilute the alkyl bromide concentration to reactor 234 and absorb the heat of reaction such that reactor 234 is maintained at the selected operating temperature, preferably in the range of about 300°C. to about 450°C. in order to maximize conversion vs. selectivity and to minimize the rate of catalyst deactivation due to the deposition of carbon. Thus, the dilution provided by the recycled vapor effluent permits selectivity of bromination in the first reactor 230 to be controlled in addition to moderating the temperature in second reactor 234.

Oxygen, oxygen enriched air or air 210 is delivered via blower or compressor 213 at a pressure in the range of about ambient to about 10 bar to bromine via line 214, line 215 and valve 249 through heat exchanger 215, wherein oxygen, oxygen enriched air or air is preheated to a temperature in the range of about 30°C. to about 600°C., more preferably 100°C. to about 500°C., to a second vessel or reactor 246 containing a bed 299 of a solid phase metal bromide. Oxygen reacts with the metal bromide in accordance with the following general reaction wherein M represents the metal:



In this manner, a dry, substantially HBr free bromine vapor is produced thereby eliminating the need for subsequent separation of water or hydrogen bromide from the liquid bromine. Reactor 246 is operated below 600°C., and more preferably between about 300°C. to about 500°C. The resultant bromine vapor is transported from reactor 246 via line 247, valve 248 and line 242 to heat exchanger or condenser 221 where the bromine is condensed into a liquid. The liquid bromine is transported via line 242 to separator 222 wherein liquid bromine is removed via line 225 and transported via line 225 to heat exchanger 226 and first reactor 230 by any suitable means, such as by pump 224. The residual air or unreacted oxygen is transported from separator 222 via line 227 to a bromine

60

scrubbing unit 223, such as venturi scrubbing system containing a suitable solvent, or suitable solid adsorbent medium, as selected by a skilled artisan, wherein the remaining bromine is captured. The captured bromine is desorbed from the scrubbing solvent or adsorbent by heating or other suitable means and the thus recovered bromine transported via line 212 to line 225. The scrubbed air or oxygen is vented via line 229. In this manner, nitrogen and any other substantially non-reactive components are removed from the system of the present invention and thereby not permitted to enter the hydrocarbon-containing portion of the process; also loss of bromine to the surrounding environment is avoided.

One advantage of removing the HBr by chemical reaction in accordance with this embodiment, rather than by simple physical solubility, is the substantially complete scavenging of the HBr to low levels at higher process temperatures. Another distinct advantage is the elimination of water from the bromine removed thereby eliminating the need for separation of bromine and water phases and for stripping of residual bromine from the water phase.

Reactors 240 and 246 may be operated in a cyclic fashion. As illustrated in FIG. 4A, valves 238 and 219 are operated in the open mode to permit hydrobromic acid to be removed from the effluent that is withdrawn from the second reactor 240, while valves 248 and 249 are operated in the open mode to permit air, oxygen enriched air or oxygen to flow through reactor 246 to oxidize the solid metal bromide contained therein. Once significant conversion of the metal oxide and metal bromide in reactors 240 and 246, respectively, has occurred, these valves are closed. At this point, bed 299 in reactor 246 is a bed of substantially solid metal oxide, while bed 298 in reactor 240 is substantially solid metal bromide.

As will be evident to the skilled artisan, in between the steps of cycling flows between reactors 240 and 246, it is preferred to first purge residual hydrocarbons that remain in reactor 240 and also purge residual bromine that remains in reactor 246 with a source of inert gas to inhibit the loss of hydrocarbons and bromine to the subsequent step in the cycle. By purging between bed in between steps of the cycle the possible loss and/or bromination of higher molecular-weight product hydrocarbons is inhibited.

As illustrated in FIG. 5A, valves 245 and 243 are then subsequently opened to permit oxygen, oxygen enriched air or air to flow through reactor 240 to oxidize the solid metal bromide contained therein, while valves 239 and 217 are opened to permit effluent which comprises higher molecular weight hydrocarbons and hydrogen bromide that is withdrawn from the second reactor 234 to be introduced into reactor 246 via line 237. The reactors are operated in this manner until significant conversion of the metal oxide and metal bromide in reactors 246 and 240, respectively, has occurred and then the reactors are cycled back to the flow schematic illustrated in FIG. 4A by opening and closing valves as previously discussed.

As will also be further evident to the skilled artisan, the amount of active metal oxide/metal bromide such as MgO/MgBr_2 deposited on the solid inert support (which may be expressed as weight percent loading of the metal, as atomic metal, on the inert solid support) will have an effect on the temperature changes that will occur across reactors 240 and 246, because of the ratio of the heat of reaction to the heat capacity of the solid inert support occurring in solid beds 298 and 299. Increasing the metal loading relative to the amount of inert support is desirable as it decreases the sizes of the vessels required for a specified HBr-removal capacity, however the heat rise which occurs will be also be greater due to the relatively larger ratio of the heats of reaction to the heat capacity of the inert support. The resultant temperature rise may be excessive and could result in oxidation of thermal cracking of the higher molecular-weight hydrocarbon products or volatility of the metal bromide. Thus the acceptable temperature rise may alternatively limit the cycle time or effectively limit the useful HBr removal capacity of the solid beds 298 and 299. The use of effluent gas recycle through an external heat exchanger by means of a blower or compressor (not shown) may be considered by the skilled artisan as a means to limit the temperature rise across reactors 240 and 246 and also to effect cooling of the solid beds 298 and 299 in between cycling of reactors 240 and 246. Although two reactors 240 and 246 are shown to illustrate the concept of the invention, it should be apparent to the skilled artisan that more than two reactors, i.e. three (or more) could be utilized in the implementation of the invention in certain embodiments, as a practical means to allow continuous process operation and

62

also allow purging and cool-down between switching of reactors from HBr-removal to Br₂-generating steps.

When oxygen is utilized as the oxidizing gas transported in via line 210 to the reactor being used to oxidize the solid metal bromide contained therein, the embodiment of the processes of the present invention illustrated in FIGS. 4A and 5A may be modified such that the bromine vapor produced from either reactor 246 (FIG. 4B) or 240 (FIG. 5B) is transported via lines 242 and 225 directly to first reactor 230. Since oxygen is reactive, and reactors 246 and 240 can be operated with a controlled, limited feed of oxygen to avoid the substantial presence of oxygen in the effluent Br₂ vapor, hence the need to condense the bromine vapor to a liquid to separate it from unreactive components, such as nitrogen, is obviated. Compressor 213 is not illustrated in FIGS. 4B and 5B as substantially all commercial sources of oxygen, such as a commercial air separation unit (ASU), will provide oxygen to line 210 at the required pressure. If not, a compressor 213 could be utilized to achieve such pressure as will be evident to a skilled artisan.

In the embodiment of the present invention illustrated in FIG. 6A, the beds of solid metal oxide particles and solid metal bromide particles contained in reactors 240 and 246, respectively, are fluidized and are connected in the manner described below to provide for continuous operation of the beds without the need to provide for equipment, such as valves, to change flow direction to and from each reactor. In accordance with this embodiment, the effluent which comprises higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid is withdrawn from the second reactor 234 via line 235, cooled to a temperature in the range of about 100°C. to about 500°C. in exchanger 236, and introduced into the bottom of reactor 240 which contains a bed 298 of solid metal oxide particles. The flow of this introduced fluid induces the particles in bed 298 to move upwardly within reactor 240 as the hydrogen bromide is reacted with the metal oxide in the manner as described above with respect to FIG. 4A. At or near the top of the bed 298, the particles which contain substantially solid metal bromide on the attrition-resistant support due to the substantially complete reaction of the hydrogen bromide with the solid metal oxide in reactor 240 are withdrawn via a weir or cyclone or other conventional means of solid/gas separation, flow by

gravity down line 259 and are introduced at or near the bottom of the bed 299 of solid metal bromide particles in reactor 246. In the embodiment illustrated in FIG. 6A, oxygen, oxygen enriched air or air 210 is delivered via blower or compressor 213 at a pressure in the range of about ambient to about 10 bar, transported via line 214 through heat exchanger 215, wherein the oxygen, oxygen enriched air or air is preheated to a temperature in the range of about 30°C. to about 600°C., more preferably 100°C. to about 500°C., and introduced into second vessel or reactor 246 below bed 299 of a solid phase metal bromide. Oxygen reacts with the metal bromide in the manner described above with respect to FIG. 4A to produce a dry, substantially HBr free bromine vapor. The flow of this introduced gas induces the particles in bed 299 to flow upwardly within reactor 246 as oxygen is reacted with the metal bromide. At or near the top of the bed 298, the particles which contain a substantial amount of solid metal oxide on the attrition-resistant support due to the substantially complete reaction of the oxygen with the solid metal bromide in reactor 246 are withdrawn via a weir or cyclone or other conventional means of solid/gas separation, flow by gravity down line 264 and are introduced at or near the bottom of the bed 298 of solid metal oxide particles in reactor 240. In this manner, reactors 240 and 246 may be operated continuously without changing the parameters of operation.

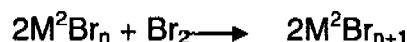
As known to the skilled artisan, it may be advantageous to utilize heat exchangers positioned within the moving beds of solids 298 and 299 to remove heat in the case of exothermic reactions or to add heat in the case of endothermic reactions depending on the choice of metal oxide or metal bromide selected. In the case of using the preferred MgO/MgBr₂, both reactions are exothermic.

In the embodiment illustrated in FIG. 6B, oxygen is utilized as the oxidizing gas and is transported in via line 210 to reactor 246. Accordingly, the embodiment of the processes of the present invention illustrated in FIG. 6A is modified such that the bromine vapor produced from reactor 246 is transported via lines 242 and 225 directly to first reactor 230. Since oxygen is reactive, and reactor 246 can be operated with a controlled, limited feed of oxygen to avoid the presence of substantial oxygen in the effluent bromine vapor, hence the need to condense the bromine vapor to a liquid to separate it from unreactive

components, such as nitrogen, is obviated. Compressor 213 is not illustrated in FIG. 6B as substantially all commercial sources of oxygen, such as a commercial air separator unit, will provide oxygen to line 210 at the required pressure. If not, a compressor 213 could be utilized to achieve such pressure as will be evident to
5 a skilled artisan.

In accordance with another embodiment of the processes of the present invention that is illustrated in FIG. 7, the alkyl bromination and alkyl bromide conversion stages are operated in a substantially similar manner to those corresponding stages described in detail with respect to FIG. 4A except as
10 discussed below. In this embodiment, however it is important to operate reactor 246 with a controlled limited amount of oxidizing gas so as to prevent the presence of substantial unreacted oxygen in the effluent from reactor 246. Residual nitrogen and bromine vapor emanating from reactor 246 is transported via line 247, valve 248 and line 242 and valve 300 to heat exchanger or
15 condenser 221 wherein the bromine-containing gas is cooled to a temperature in the range of about 30°C. to about 300°C. The bromine-containing vapor is then transported via line 242 to vessel or reactor 320 containing a bed 322 of a solid phase metal bromide in a reduced valence state. The metal of the metal bromide in a reduced valence state is selected from copper (Cu), iron (Fe), or
20 molybdenum (Mo). The metal is selected for the impact of its physical and thermodynamic properties relative to the desired temperature of operation, and also for potential environmental and health impacts and cost. Preferably, copper or iron are employed as the metal, with iron being the most preferred. The solid metal bromide is preferably immobilized on a suitable attrition-resistant support,
25 for example a synthetic amorphous silica, such as Davicat Grade 57, manufactured by Davison Catalysts of Columbia, Maryland. More preferably the metal is deposited in oxide form in a range of about 10 to 20 wt% on an alumina support with a specific surface area in the range of about 5 to 400 m²/g. In reactor 320, bromine vapor is reacted with the solid phase metal bromide,
30 preferably retained on a suitable attrition-resistant support at temperatures below about 300°C. and preferably between about 30°C. to about 200°C depending on the metal bromide selected, in accordance with the following general reaction wherein M² represents the metal:

65

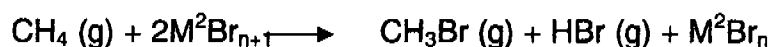


In this manner, bromine is stored as a second metal bromide, i.e. $2M^2Br_{n+1}$, in reactor 320 while the resultant vapor containing residual air or oxygen is vented from reactor 320 via line 324, valve 326 and line 318.

- 5 The gas stream containing lower molecular weight alkanes, comprised of mixture of a feed gas (line 211) and a recycled gas stream, is transported or conveyed via line 262, heat exchanger 352, wherein the gas stream is preheated to a temperature in the range of about 150°C. to about 600°C., valve 304 and line 302 to a second vessel or reactor 310 containing a bed 312 of a solid phase
- 10 metal bromide in an oxidized valence state. The metal of the metal bromide in an oxidized valence state is selected from copper (Cu), iron (Fe), or molybdenum (Mo). The metal is selected for the impact of its physical and thermodynamic properties relative to the desired temperature of operation, and also for potential environmental and health impacts and cost. Preferably, copper or iron are
- 15 employed as the metal, with iron being the most preferred. The solid metal bromide in an oxidized state is preferably immobilized on a suitable attrition-resistant support, for example a synthetic amorphous silica such as Davicat Grade 57, manufactured by Davison Catalysts of Columbia, Maryland. More preferably the metal is deposited in an oxide state in a range of 10 to 20wt%
- 20 supported on an alumina support with a specific surface area in the range of about 5 to 200 m²/g. The temperature of the gas stream is from about 150°C. to about 600°C., and preferably from about 150°C. to about 300°C. In second reactor 310, the temperature of the gas stream thermally decomposes the solid phase metal bromide in an oxidized valence state to yield elemental bromine
- 25 vapor and a solid metal bromide in a reduced state in accordance with the following general reaction wherein M^2 represents the metal:



- In addition, at temperatures of about 200°C and higher the lower molecular weight alkanes contained in the gas stream may react over the heated bed of the
- 30 solid metal bromide in an oxidized state to produce gaseous alkyl bromides, hydrobromic acid vapors and a solid metal bromide in a reduced state in accordance with the following general reaction wherein M^2 represents the metal:



66

By controlling the temperature of the gas stream and therefore the temperature of the bed 312 of the solid phase metal bromide in an oxidized valence state, the degree to which bromine is liberated and the lower molecular weight alkanes are brominated in second vessel or reactor 310 may be controlled. While the exact
5 mechanism by which the lower molecular weight alkanes react over the heated bed of the solid metal bromide in an oxidized state to produce gaseous alkyl bromides is not completely understood, it is applicants' belief that bromination may occur on the solid surface of the support for the metal bromide thereby allowing the reaction to proceed at lower temperatures, for example about 200°C.
10 to about 300°C. thereby inhibiting free-radical gas phase bromination and minimizing the production of multi-brominated alkanes.

The resultant bromine vapor, alkyl bromide and hydrobromic acid are transported with the gas stream containing lower molecular weight alkanes via lines 314, 315, valve 317, line 330, heat exchanger 226 prior to being introduced
15 into alkyl bromination reactor 230. If significant amounts of the lower molecular weight gaseous alkanes are brominated in second vessel or reactor 310, heat exchanger 226 and bromination reactor 230 may be eliminated from the process schematic and the gas stream may be transported directly to second reactor 234 via exchanger 232. This may be accomplished by passing the gas stream
20 through heat exchanger 226 and reactor 230 without heating the gas stream or both of these components may be eliminated or bypassed as will be evident to a skilled artisan.

Reactors 310 and 320 may be operated in a cyclic fashion. As illustrated in FIG. 7, valve 304 is operated in the open mode to permit the gas stream
25 containing lower molecular weight alkanes to be transported to the second reactor 310, while valve 317 is operated in the open mode to permit this gas stream with bromine vapor, alkyl bromide and hydrobromic acid that is generated in reactor 310 to be transported to alkyl bromination reactor 230 or to reactor 234 via heat exchanger 232 if significant amounts of lower molecular weight gaseous
30 alkanes are brominated in second reactor 310 in a manner as noted above. Likewise, valve 306 is operated in the open mode to permit bromine vapor from reactor 246 to be transported to reactor 320 via line 307, while valve 326 is operated in the open mode to permit residual air or oxygen to be vented from

GA

reactor 320 via line 307. Once significant conversion of the reduced metal bromide and oxidized metal bromide in reactors 320 and 310, respectively, to the corresponding oxidized and reduced states has occurred, these valves are closed as illustrated in FIG. 8. At this point, bed 322 in reactor 320 is a bed of substantially metal bromide in an oxidized state, while bed 312 in reactor 310 is substantially metal bromide in a reduced state. As illustrated in FIG. 8, valves 308 and 332 are opened and then valves 304, 317, 306 and 326 are closed, to permit the gas stream containing lower molecular weight alkanes to be transported or conveyed via lines 262, heat exchanger 352, wherein gas stream is heated to a range of about 150°C. to about 600°C. or preferably in the range of about 150°C. to about 300°C., when using the preferred iron bromide or copper bromide, through valve 308 and line 309 to reactor 320 to thermally decompose the solid phase metal bromide in an oxidized valence state to yield elemental bromine vapor and a solid metal bromide in a reduced state. When operated above about 250°C., the resultant bromine vapor may also react with the lower molecular weight alkanes contained in the gas stream over the heated bed of the solid metal bromide in an oxidized state to produce gaseous alkyl bromides and hydrogen bromide. The resultant bromine vapor, and any alkyl bromide and hydrogen bromide produced by reaction with the lower molecular-weight alkanes are transported with the gas stream containing lower molecular weight alkanes via lines 324 and 330 and heat exchanger 226 prior to being introduced into alkyl bromination reactor 230 (or to reactor 234 via heat exchanger 232 if significant amounts of lower molecular weight gaseous alkanes are brominated in second reactor 310 in a manner as noted above). As may be evident to the skilled artisan, lower molecular-weight hydrocarbons, bromine, and any alkyl bromides and hydrogen bromide which remain in reactor, are preferably purged out with a flow of inert gas (not shown) to inhibit the loss of hydrocarbons and bromine before cycling of the beds. Next, valve 300 is opened to permit bromine vapor emanating from reactor 246 to be transported via line 242 through exchanger 221 into reactor 310 wherein the solid phase metal bromide in a reduced valence state reacts with bromine to effectively store bromine as a metal bromide. In addition, valve 316 is also opened to permit the resulting gas, which is substantially devoid of bromine to be vented via lines 314 and 318. The reactors

68

are operated in this manner until significant conversion of the beds of reduced metal bromide and oxidized metal bromide in reactors 310 and 320, respectively, to the corresponding oxidized and reduced states has occurred and then the reactors are cycled back to the flow schematic illustrated in FIG. 7 by opening and closing valves as previously discussed.

As will also be evident to the skilled artisan, the amount of active metal bromide such as $\text{FeBr}_2/\text{FeBr}_3$ deposited on the solid inert support (which may be expressed as weight percent loading of the metal, as atomic metal, on the inert solid support) will have an effect on the temperature changes that will occur across reactors 312 and 320, because of the ratio of the heats of reaction to the heat capacity of the solid inert support occurring in solid beds 312 and 322. Increasing the metal loading relative to the amount of inert support is desirable as it decreases the sizes of the vessels required for a specified bromine storage capacity, however the heat rise which occurs will be also be greater due to the relatively larger ratio of the heats of reaction to the heat capacity of the inert support. The resultant temperature rise may be excessive and could limit the equilibrium bromine-storage capacity of the reduced metal bromide due to the temperature dependence of this equilibrium. Thus the acceptable temperature rise may alternatively limit the cycle time or effectively limit the useful bromine storage capacity of the solid beds 312 and 322. The use of effluent gas recycle through an external heat exchanger by means of a blower or compressor (not shown) may be considered by the skilled artisan as a means to limit the temperature rise across reactors 310 and 320 during the bromine-storage step and also to effect cooling and heating of the solid beds 312 and 322 between the cycling steps of reactors 310 and 320. Although two reactors 310 and 320 are shown to illustrate the concept of the invention, it should be apparent to the skilled artisan that more than two reactors, i.e. three (or more) could be utilized in the implementation of the invention in certain embodiments, as a practical means to allow continuous process operation and also allow purging, cool-down and heat-up between the bromine storage and bromine generating steps.

In the embodiment of the present invention illustrated in FIG. 9, the beds 312 and 322 contained in reactors 310 and 320, respectively, are fluidized and are connected in the manner described below to provide for continuous operation

89

of the beds without the need to provide for equipment, such as valves, to change flow direction to and from each reactor. In accordance with this embodiment, the bromine-containing gas withdrawn from the reactor 246 via line 242 is cooled to a temperature in the range of about 30°C. to about 300°C. depending on the metal bromide selected in exchangers 370 and 372, and introduced into the bottom of reactor 320 which contains a moving solid bed 322 in a fluidized state. The flow of this introduced fluid induces the particles in bed 322 to flow upwardly within reactor 320 as the bromine vapor is reacted with the reduced metal bromide entering the bottom of bed 322 in the manner as described above with respect to FIG. 7. At or near the top of the bed 322, the particles, which contain a substantial amount of oxidized metal bromide on the attrition-resistant support due to the substantially complete reaction of the bromine vapor with the reduced metal bromide in reactor 320, are withdrawn via a weir, cyclone or other conventional means of solid/gas separation, flow by gravity down line 359 and are introduced at or near the bottom of the bed 312 in reactor 310.

As known to the skilled artisan, it may be advantageous to utilize a heat exchanger positioned within the moving bed of solids 322 to remove heat generated by the exothermic reaction occurring in reactor 320 in order to increase the extent of the temperature-dependent equilibrium reaction and thereby increase the bromine-storage capacity for a given mass flow of solids. The resulting gas which is substantially devoid of bromine is vented via line 350. In the embodiment illustrated in FIG. 9, the gas stream containing lower molecular weight alkanes, comprised of mixture of a feed gas (line 211) and a recycled gas stream, is transported or conveyed via line 262 and heat exchanger 352 wherein the gas stream is heated to a range of about 150°C. to about 600°C., or preferably in the range of about 150°C. to about 300°C., when using the preferred iron bromide or copper bromide, and introduced into reactor 310. The heated gas stream thermally decomposes the solid phase metal bromide in an oxidized valence state present entering at or near the bottom of bed 312 to yield elemental bromine vapor and a solid metal bromide in a reduced state and may also react the lower molecular weight alkanes contained in the gas stream over the heated bed of the solid metal bromide in an oxidized state to produce gaseous alkyl bromides, and hydrogen bromide. The flow of this introduced gas

f2

induces the particles in bed 312 to flow upwardly within reactor 310 as the oxidized metal bromide is thermally decomposed. At or near the top of the bed 312, the particles which contain a substantial amount of reduced solid metal bromide on the attrition-resistant support due to the thermal decomposition in reactor 310 are withdrawn via a weir or cyclone or other conventional means of gas/solid separation and flow by gravity down line 364 and introduced at or near the bottom of the bed 322 of particles in reactor 310. As will be evident to a skilled artisan, it may be advantageous to utilize a heat exchanger positioned within the moving bed of solids 312 to supply heat to the endothermic reaction occurring in reactor 310, in order to increase the extent of the temperature-dependent equilibrium reaction and thereby increase the bromine-generating capacity for a given mass flow of solids.

The resulting bromine vapor, alkyl bromide and hydrobromic acid is transported with the gas stream containing lower molecular weight alkanes via line 354 and heat exchanger 355 and introduced into alkyl bromination reactor 230 or to reactor 234 via heat exchanger 232 if significant amounts of lower molecular weight gaseous alkanes are brominated in second reactor 310 in a manner as noted above. In this manner, reactors 310 and 320 may be operated continuously without changing the parameters of operation.

A block flow diagram generally depicting the processes of the present invention is illustrated in FIG. 10 and depicts some aspects of certain embodiments of the processes of the present invention. In accordance with the general depiction of the processes of the present invention as illustrated in FIG. 10, the feed gas stream containing lower molecular weight alkanes may be pretreated to remove C_{2+} components, and especially the C_{3+} components prior to being combined with bromine vapor and conveyed to a bromination reactor. The concentration of C_2 components in the feed gas stream introduced into the bromination reactor may be from about 0.1 mol% to about 10.0 mol%, more preferably from about 0.5 mol% to about 5.0 mol%, and most preferably from about 1 mol% to about 5 mol%. While some C_{3+} hydrocarbons may be tolerated in the bromination reactor, higher concentrations thereof may result in the rapid formation of carbon-containing coke-like solids which cause fouling and plugging in the bromination reactor as well as downstream components. The

71

concentration of C₃+ components in the feed gas stream introduced into the bromination reactor may be about 0.01 to 0.2 mol%, and preferably between about 0.01 to 0.1 mol% and most preferably between about 0.01 to 0.05 mol%. As illustrated in FIG. 10, the feed gas may be combined with the effluent from the synthesis reactor and pretreated to selectively remove C₂+, and particularly C₃+ components contained in the feed gas and also from the higher molecular-weight products of the process. More specifically, the feed gas, residual hydrocarbons and olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof may be conveyed to a dehydration and product recovery unit wherein water is removed from the remaining constituents. The olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof as well as C₂+ components may be then separated from the gas. The residual gas from the product recovery unit which is primarily methane with acceptable concentrations of C₂+ lower molecular alkane components as noted above may then be combined with bromine and conveyed to the alkane bromination stage of the processes of the present invention. The remaining C₂+ components and olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof may be conveyed to a product stabilizer column in which the C₂+ components are removed from the liquid hydrocarbon product. The C₂+ components may be used in conjunction with a shift reactor in a manner as hereinafter described, while the liquid hydrocarbon product may be removed from the product stabilizer column for use or further petrochemical or fuel processing.

In accordance with the processes of the present invention as previously noted, the feed gas containing predominantly methane and acceptable amounts of C₂+ lower molecular weight alkane components may be reacted exothermically in the bromination reactor with dry bromine vapor at a relatively low temperature in the range of about 250°C. to about 600°C., and at a pressure in the range of about 1 bar to about 30 bar to produce gaseous alkyl bromides and hydrogen bromide. The upper limit of the operating temperature range is greater than the upper limit of the reaction initiation temperature range to which the feed mixture is heated due to the exothermic nature of the bromination reaction. In the case of methane, the formation of methyl bromide is believed to occur in accordance with the following general reaction:



Due to the free-radical mechanism of the gas-phase bromination reaction, di-bromomethane and some tri-bromomethane and other alkyl bromides may be also formed. Bromination often occurs in the bromination reactor with a relatively high degree of selectivity to methyl bromide due to the alkane to bromine ratio employed. For example, in the case of the bromination of methane, a methane to bromine ratio of about 6:1 is believed to increase the selectivity to mono-halogenated methyl bromide to average approximately 88%, depending on reaction conditions, such as residence time, temperature, and turbulent mixing. At these conditions, some di-bromomethane and only extremely small amounts of tri-bromomethane approaching the detectable limits may also be formed in the bromination reaction. If a lower methane to bromine ratio of approximately 2.6 to 1 is utilized, selectivity to the mono-halogenated methyl bromide may fall to the range of approximately 65 to 75% depending on other reaction conditions. At a methane to bromine ratio significantly less than about 2.5 to 1, unacceptable low selectivities to methyl bromide occurs, and, moreover, significant formation of undesirable di-bromomethane, tri-bromomethane, and carbon soot may be observed. The relatively high methane to bromine ratio employed in the bromination reactor also ensures that bromine is substantially consumed in the bromination reactor thereby effectively inhibiting subsequent formation of free-radical bromination in subsequent stages of the processes of the present invention due to the presence of elemental bromine. The residence time of the reactants in the bromination reactor necessary to achieve such selectivity to mono-halogenated methyl bromide is relatively short and may be as little as 1-5 seconds under adiabatic reaction conditions. Higher alkanes, such as ethane, propane and butane, also may be brominated, resulting in mono and multiple brominated species such as ethyl bromides, propyl bromides and butyl bromides. Further, in some embodiments, the dry bromine vapor that is feed into the bromination reactor may be substantially water-free. Applicant has discovered that, at least in some instances, this may be preferred because it appears that elimination of substantially all water vapor from the bromination step substantially eliminates the formation of unwanted carbon dioxide. This may increase the selectivity of alkane bromination to alkyl bromides, thus possibly eliminating the

72

large amount of waste heat generated in the formation of carbon dioxide from alkanes.

The C₂₊ lower molecular weight alkane components removed from the liquid hydrocarbon product in the product stabilizer column may be combined with the effluent withdrawn from the bromination reactor that comprises alkyl bromides and hydrogen bromide and introduced into a shift reactor. [The small amount of unreacted bromine which is not reacted in the bromination reactor and which may be present in the effluent from the bromination reactor is readily consumed by thermal bromination reaction with C₂₊ hydrocarbons prior to or upon introduction into the shift reactor.] In the shift reactor, a significant portion of the di- and tri-brominated alkanes that may be present in the alkyl bromides contained in the effluent from the bromination reactor may be selectively converted upon reaction with C₂₊ components to mono-brominated alkanes. As an example, where C₃ and di-bromomethane are the reactants, it is believed that the conversion occurs in accordance with the following general reaction:



Although this reaction may proceed thermally without a catalyst, it has been determined that such thermal reaction requires unacceptably long residence time within the shift reactor and does not achieve satisfactory conversion rates to mono-brominated alkanes. Accordingly, it is preferred that the shift reactor contain a bed of suitable catalyst selected from Group VIII metals, Group VIB metals, Group IB metals, aluminum, zinc, vanadium, magnesium, calcium, titanium, yttrium, lanthanum or cerium and mixtures thereof. Group VIII metals include iron, cobalt, nickel, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, iridium, osmium or mixtures of two or more thereof. Group VIB metals include tungsten, molybdenum or chromium. Group IB metals include copper or silver. Preferably, the Group VIII metal used in this embodiment of the present invention is a noble metal selected from platinum, palladium, rhodium, ruthenium, iridium, osmium, or mixtures of two or more thereof, and more preferably the Group VIII metal is platinum. Most preferably, the Group VIII metal is iron employed as a metal bromide, metal oxide or non-stoichiometric metal oxy-bromide. Preferably the Group VIB metals are molybdenum or tungsten. Preferably the Group IB metal is copper employed as a metal bromide, metal

74

oxide or metal oxy-bromide. Non-limiting examples of suitable metal catalysts listed above which may form more than one thermally reversible bromide salt as used in the processes of the present invention are iron, molybdenum, tungsten, copper, vanadium, chromium or mixtures of two or more thereof. Non-limiting
5 examples of suitable catalysts listed above which may form single bromide salts as used in the processes of the present invention are cobalt, nickel, silver, zinc, magnesium, calcium, titanium, aluminum, lanthanum, cerium or mixtures of two or more thereof. These metals which form more than one thermally reversible bromide salt or a single bromide salt may be initially employed in the processes
10 of the present invention as a bromide salt or an oxide since they would be exist and function as bromides in the shift reactor due to conversion to bromide salts via a reaction with hydrobromic acid under the conditions employed in the shift reactor. Suitable supports are selected to have relatively low acidity to inhibit thermal decomposition and cracking of poly-brominated alkanes and have
15 relatively low surface area to inhibit adsorption of the poly-brominated alkanes onto the support. Non-limiting examples of suitable supports for use with the catalyst in the shift reactor are silica, titania, zirconia or low surface area alumina, preferably having a specific surface area less than about 50 m²/g.

The catalyst is loaded and dispersed upon a suitable support to yield high
20 activity in a cost effective manner as will be evident to a skilled artisan. For example, it is preferred to use a loading of from about 0.1 wt % to about 1 wt% and more preferably from about .3 wt % to about .5 wt % when platinum is employed as the catalyst in the shift reactor bed, while a loading of from about 1 wt% to about 10 wt% and more preferably 3 wt% to about 10 wt% is employed
25 when palladium is employed as the catalyst. In the case of the preferred non-noble metals such as iron, molybdenum or mixtures thereof with higher loadings in the range of about 10% to about 20% or greater (as metal oxide) are cost-effective. When using a catalyst in the shift reactor, it is preferred to operate the reactor at from about 200°C. to about 500°C., more preferably from about 400°C.
30 to about 500°C. The residence time of the reactants in the shift reactor necessary to achieve the desired selectivity to mono-brominated alkanes is relatively short and may be as little as 2 to 8 seconds.

75

The effluent from shift reactor 410 which contains a significantly increased ratio of mono-brominated alkanes to poly-brominated alkanes, i.e. di- or tri-brominated alkanes, may be transported to a synthesis reactor and reacted over a suitable catalyst (as described above in conjunction with reactor 34) in the presence of hydrogen bromide to form olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof. The particular olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures thereof produced is dependent upon the catalyst employed in the synthesis, the composition of the alkyl bromides introduced into this reactor and the exact operating parameters employed in this reactor.

Hydrogen bromide may be removed from olefins, higher molecular weight hydrocarbons or mixtures in a hydrogen bromide (HBr) removal stage and may be conveyed to a bromine recovery stage wherein hydrogen bromide may be neutralized by a partially oxidized metal bromide salt to yield a metal bromide salt. The resultant metal bromide salt may be contacted with oxygen or air in the bromine recovery stage of the present invention to yield elemental bromine which may be recycled to the alkane bromination stage as a dry bromine vapor and a partially oxidized metal bromide salt which may be used to neutralize and remove additional hydrogen bromide removed from the olefins and higher molecular weight hydrocarbons produced by the process.

A block flow diagram generally depicting the processes of the present invention is illustrated in FIG. 11 and depicts some aspects of certain embodiments of the processes of the present invention. In accordance with the general depiction of the processes of the present invention as illustrated in FIG. 11, a shift reactor is employed and the processes operated similar to the manner as described in conjunction with FIG. 10 except that the effluent from poly-brominated alkanes may be condensed from this stream by ambient cooling. The C₂₊ lower molecular weight hydrocarbon component may be mixed with the separated multi-brominated alkanes which may be then vaporized and transported to the shift reactor to convert the poly-brominated alkanes in a manner as described above. Since only the multi-brominated alkane portion of the stream being transported to synthesis reactor is required to be treated in shift reactor, the embodiment of Fig. 11 advantageously requires a smaller shift

76

reactor to attain the same conversion of multi-brominated alkanes to mono-brominated alkanes.

In accordance with the embodiments of the processes of the present invention described above and generally illustrated in FIGS. 10 and 11, undesirable multibrominated alkanes, for example di- and tri-brominated alkanes, typically formed during the conventional bromination of lower molecular weight alkanes may be effectively reduced to non deleterious levels. Concentrations of the C₂₊ lower molecular weight hydrocarbons in the feed gas to the bromination reactor may be reduced, if necessary, to provide for relatively high concentrations of methane, e.g. 90 mol% or greater, in the feed gas being brominated. In addition, the methane to bromine ratio in the bromination reactor is selected to be at least about 2.5:1 so as to further ensure monobromination selectively. What small amount of multi-brominated alkanes may be formed after bromination in accordance with the processes of the present invention may be readily converted over a suitable catalyst in the shift reactor to mono-brominated alkanes. The very short residence times in both the bromination and shift reactors in the processes of the present invention permit use of reduced reactor vessel sizes to obtain significant conversion of multi-brominated alkanes, for example about 80% to about 100% conversion, most preferably greater than about 90% conversion. Furthermore, Applicants have discovered that relatively high concentrations of byproduct hydrogen bromide in the vapor phase (formed as a result of the bromination reaction), i.e. concentrations higher than about 30 mol%, may have a significant inhibitory effect on the dehydrohalogenation/oligimerization reaction conversion rate, believed due to an equilibrium adsorption of the hydrogen bromide on the acid sites on certain synthesis catalysts. At very high concentrations of hydrogen bromide, i.e. of about 50 mol%, the activity of the dehydrohalogenation/oligimerization catalyst is believed to be significantly inhibited and may result in reduced conversion. Thus, in addition to operating the bromination reaction at an alkane to bromine molar ratio in excess of about 2.5 for the purposes of minimizing the formation of deleterious amounts of multi-brominated alkanes, the higher molar ratio and presence of excess alkanes reduces the hydrogen bromide concentration in the bromination reactor effluent to less than about 30 mol%.

77

To illustrate a specific embodiment of the processes of the present invention that is generally illustrated in FIG. 10, an embodiment of the process of the present invention is illustrated in FIG. 12 and is similar in operation to the embodiment described in Figs. 7 and 8 above but includes, among other additional equipment, a shift reactor 410, the operation and function of which are described below. In general, this embodiment pertains to effectively reducing the concentration of multi-brominated alkanes, for example di-, and tri-brominated alkanes, present in the alkyl bromides introduced into the second reactor.

In accordance with this embodiment, a gas stream containing lower molecular weight alkanes may be transported or conveyed via line, pipe or conduit 211, mixed with steam and high molecular hydrocarbons in line 216 and conveyed to dehydrator 250 to remove substantially all water from the gas stream. The water may be then removed from the dehydrator 250 via line 253. The dried gas stream containing the higher molecular weight hydrocarbons may be transported via line 251 to product recovery unit 252 to recover C_3 and C_4 as desired, but primarily the C_{5+} fraction in line 254. Any conventional method of dehydration and liquids recovery such as solid-bed desiccant adsorption followed by, for example, refrigerated condensation, cryogenic expansion, or circulating absorption oil, as used to process natural gas or refinery gas streams, as known to a skilled artisan, may be employed in the implementation of this invention. In accordance with this embodiment of the present invention, the stream in line 254 may be conveyed to a stabilizer column in which is operated at conditions sufficient to remove at least a portion of the $C_2 - C_5$ hydrocarbons in a gaseous phase from the remaining higher molecular weight hydrocarbons which are transported from the stabilizer 450 via line 452 to stabilizer reboiler 456 which produces vapor to strip residual $C_2 - C_5$ hydrocarbons from the higher molecular weight hydrocarbons leaving the bottom of the stabilizer column 450. The higher molecular weight hydrocarbons may be removed from the process 454 as a fuel product, a blend or for further processing. The $C_2 - C_5$ hydrocarbons may be removed from stabilizer column 450 a gaseous phase in line 460 and pressurized in a compressor 462 for further use in the process as hereinafter described. While $C_2 - C_5$ hydrocarbons may be removed from stabilizer column 450 and introduced with the feed into the shift reactor 410, it is preferred that the stabilizer

78

column is operated at conditions to maximize the C_3 content of this hydrocarbon stream. Further, it is preferable to recover C_5 as a product rather than recycle it for further use in the process.

The vapor effluent from product recovery unit 252 that contains lower molecular weight alkanes may be split into a purge stream 257 that may be
5 utilized as fuel for the process and a feed gas which is compressed via compressor 258. The gas discharged from compressor 258 may be split into two fractions. A first fraction is transported via line 262 to heat exchanger 352, wherein the gas stream may be preheated to a temperature in the range of about
10 150°C . to about 600°C . The heated gas stream may be then passed through valve 304 and line 302 to a second vessel or reactor 310 containing a bed 312 of a solid phase metal bromide in an oxidized valence state wherein the temperature of the gas stream thermally decomposes the solid phase metal bromide in an oxidized valence state to yield elemental bromine vapor and a solid
15 metal bromide in a reduced state. In addition, the lower molecular weight alkanes contained in the gas stream may react over the heated bed 312 of the solid metal bromide in an oxidized state to produce gaseous alkyl bromides, hydrogen bromide and a solid metal bromide in a reduced state. By controlling the temperature of the gas stream and therefore the temperature of the bed 312
20 of the solid phase metal bromide in an oxidized valence state, the degree to which bromine is liberated and to which the lower molecular weight alkanes are brominated in second vessel or reactor 310 may be controlled. The resultant bromine vapor, alkyl bromide and hydrogen bromide may be transported with the gas stream containing lower molecular weight alkanes via lines 314, valve 317,
25 line 330, heat exchanger 226 and line 225 prior to being introduced into alkyl bromination reactor 230 for further bromination of lower molecular weight alkanes contained in the gas stream. If significant amounts of the lower molecular weight gaseous alkanes are brominated in second vessel or reactor 310, the heat exchanger 226 and bromination reactor 230 may be eliminated from the process.
30 Some C_2 for example about 0.1 to about 10 mol%, may be tolerated in the bromination reaction, however only small amounts of C_3 are tolerable, for example concentrations in excess of about 0.2 mol% in reactor 230 result in rapid formation of carbon-containing, coke-like solids which cause fouling and plugging

۲۹

۲۹

۲۹



۲۹

70

conversions, thus it is preferred that shift reactor 410 contain a bed 412 of suitable catalyst selected as set forth above with respect to FIG. 10. When using a catalyst in shift reactor 410, it is preferred to operate the reactor at from about 250°C. to about 570°C., more preferably from about 300°C. to about 400°C.

5 Heat exchanger 404 may be operated accordingly to heat the input to shift reactor 410 to the desired point within this range. The effluent from shift reactor 410 which contains a significantly increased ratio of mono-brominated alkanes to di- or tri-brominated alkanes may be withdrawn via line 231 and is partially cooled to a temperature in the range of about 150°C. to 450°C. in heat exchanger 232

10 before flowing to a second reactor 234. In second reactor 234, the alkyl bromides may be reacted exothermically at a temperature range of from about 250°C. to about 500°C., and a pressure in the range of about 1 bar to 30 bar, over a fixed bed 233 of suitable catalyst a mixture of higher molecular weight hydrocarbons and additional hydrogen bromide. In this embodiment of the

15 present invention, reactors 240 and 246 may be operated in a cyclic fashion as discussed above with reference to Figs. 4 and 5 and reactors 310 and 320 are operated in a cyclic fashion as discussed above in reference to Figs. 7 and 8.

A high selectivity to mono-brominated alkanes in the stream introduced into second reactor 234 in accordance with the embodiment of Fig. 12 is highly

20 desirably because the presence of di-brominated alkanes and tri- brominated alkanes results in the undesirably formation of heavy hydrocarbons, such as naphthalenes other poly-aromatics and coke, which significantly accelerate deactivation of the catalyst used in third reactor 234. The increased amount of mono-brominated alkanes, and in particular propyl bromide, in the second reactor

25 will also result in a desirable increase of C₄ – C₈ hydrocarbons, including iso-octane, being formed in reactor 234.

Although the embodiment of Fig. 12 has been described as using a C₂ – C₄ stream, and preferably a C₃ rich stream, that is separated from higher molecular weight hydrocarbons in stabilizer column 450 prior to introduction with

30 the feed to shift reactor 410, this C₂ – C₄ stream, and preferably a C₃ rich stream, may be obtained from any suitable source, for example from commercially available natural gas or propane, as will be evident to a skilled artisan.

81

Another embodiment of the processes of the present invention illustrated in Fig. 13 is similar in design and operation to that illustrated in Fig. 12 and described above except that the effluent that contains alkyl bromides and hydrogen bromide withdrawn from the first reactor 230 (or the second vessel or reactor 310 depending upon the extent of bromination achieved therein) and the second fraction vapor effluent from product recovery unit 252 contained in line 402 may be conveyed to a condenser 480 wherein the di- and tri-brominated alkanes are condensed from this stream by ambient cooling and transported via line 402. The $C_2 - C_5$ hydrocarbons in line 460 may be mixed with the separated di and tri brominated alkanes in line 402 and transported to shift reactor 410 to convert the di and tri brominated alkanes in a manner as described above. The shift reactor 410 preferably contains a catalyst as described above with respect to the embodiment of Fig. 10. The effluent from the shift reactor 410 may be withdrawn via line 420 and combined with remaining stream in line 482 prior to introduction to reactor 234 as described above with respect to Fig. 10. Since only the di- and tri-brominated alkane portion of the stream being transported to reactor 234 is required to be pretreated in shift reactor 410, the embodiment of Fig. 13 advantageously requires a smaller reactor 410 to attain the same conversion of di- and tri-brominated alkanes to mono-brominated alkanes.

While the shift reactor has been described above and illustrated in Figs. 12 and 13 as being included in the embodiment of the processes of the present invention illustrated in Figs. 7 and 8, a shift reactor may also be employed in any of the processes of the present invention as will be evident to a those of ordinary skill in the art with the benefit of this disclosure. Further, the use of a shift reactor in conjunction with a bromination reactor has broad application to processes in which alkanes are brominated to form mono-brominated alkanes which are suitable intermediates in chemical processes so as to effectively inhibit any deleterious effects in subsequent use or processing due to the presence of poly-brominated alkanes.

In accordance with an embodiment of the processes of the present invention generally illustrated in FIG. 16, bromine liquid is combined with a methane (CH_4) containing feed gas. The liquid bromine may be first mixed with the gaseous feed and the mixture heated to effect vaporization of the bromine, or

A2

the gas may be first super-heated and liquid introduced into the hot gas where it is vaporized. It is preferred that the feed gas containing lower molecular weight alkanes be processed if necessary, by refrigerated condensation, cryogenic expansion, circulating solvent or other separation means normally employed in natural gas processing plants, oil refineries, etc., to reduce concentrations of the C_{2+} lower molecular weight hydrocarbons in the feed gas so as to provide for relatively high concentrations of methane, e.g. 90 mol% or greater, in the predominately methane containing feed gas being brominated. While some C_2 hydrocarbons may be tolerated in the bromination reactor for example in concentrations in the range of about 0.1 mol% to about 10 mol%, concentrations of C_{3+} hydrocarbons in excess of about 0.2% may result in the rapid formation of carbon-containing coke-like solids which cause fouling and plugging in the bromination reactor as well as downstream components. In some embodiments, it may be desirable to treat the feed gas to remove undesirable compounds, such as sulfur compounds and carbon dioxide. In any event, it is important to note that small amounts of carbon dioxide, e.g., less than about 2 mol%, can be tolerated in the feed gas to the processes of the present invention.

The ratio of methane to bromine that may be utilized in the feed to the thermal bromination reactor is a function of the C_{2+} content of the feed as well as the temperature. Lower C_{2+} content in the feed and operation at lower temperatures may allow operation at lower methane to bromine ratios. Further, if the constraint of complete reaction of all the bromine occurring in the thermal bromination step is not required, as is the case when the catalytic shift reactor of the present invention is operated downstream of thermal bromination, this may facilitate operation at lower temperatures and hence operation at methane to bromine substantially below the minimum ratio of 2.5 to 1 stated for previously discussed embodiments.

Hence with the addition of the catalytic shift reactor and with appropriate control of the C_{2+} content of the feed gas, the molar ratio of methane to bromine in the feed to the thermal bromination reaction is less than about 7 to 1 but greater than about 1.25 to 1, and preferably less than about 4 to 1 but greater than about 1.5 to 1, and more preferably less than about 3 to 1 but greater than about 1.67 to 1. The feed gas and liquid bromine mixture may be conveyed to a

83

heat exchanger wherein the mixture is heated to a temperature between about 300°C. to about 550°C., but more preferably in the range of about 450°C. to about 500°C., and wherein the liquid bromine is vaporized.

Further, in some embodiments, the dry bromine vapor in the mixture fed
5 into the thermal bromination reactor may be substantially water-free. Applicant has discovered that, at least in some instances, this may be preferred because it appears that elimination of substantially all water vapor from the bromination step substantially eliminates the formation of unwanted carbon dioxide. This may increase the selectivity of alkane bromination to alkyl bromides, thus possibly
10 eliminating the large amount of waste heat generated in the formation of carbon dioxide from alkanes.

The heated feed gas, containing predominantly methane and acceptable amounts of C₂₊ lower molecular weight alkane components, and bromine vapor mixture may be first transported to a C₁₊ thermal bromination reactor wherein
15 lower molecular weight alkanes, predominantly methane and lower molecular weight alkanes, present in the feed gas are thermally brominated. If necessary, the thermal bromination reactor may contain an inlet pre-heater zone (similar to zones 28, 128 and 228 described above) to ensure that the mixture remains heated to a reaction initiation temperature in the range of about 300°C. to about
20 500°C. In the case of methane, the formation of methyl bromide is believed to occur in accordance with the following general reaction:



The resultant mixture of alkyl bromides, hydrogen bromide, unreacted bromine and feed gas containing unreacted alkanes, predominately methane, may be
25 removed from thermal bromination reactor and transported to a catalytic shift reactor. The temperature of this feed to the catalytic shift reactor may in the range of about 350°C. to about 570°C., more preferably 500°C. to about 570°C., and most preferably 530°C. to about 570°C. As the thermal bromination reaction is exothermic, the feed gas and bromine introduced to the thermal bromination
30 reactor may be heated to a temperature within the about 300°C. to about 500°C. range to ensure that the effluent from the thermal bromination reactor is within the desired range for introduction into the catalytic shift reactor given the reactor operating conditions of the thermal bromination reactor as will be evident to a

84

skilled artisan. Alternatively, the effluent mixture from the thermal bromination reactor may be heated or cooled to a temperature within the range of about 350°C. to about 570°C. prior to contact with the catalyst employed in the catalytic shift reactor by any suitable means as evident to a skilled artisan.

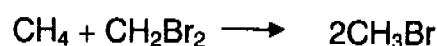
5 The catalyst useful in the catalytic shift reactor in the embodiment of the processes of the present invention illustrated generally in Fig. 16 may be a metallic element that is capable of forming both metal halides or metal oxy-halides, or mixtures thereof, and include Fe, Mo, La, Ce, W, Cr, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Mn, V, Nb, Ta, Ti, Y, Zr, Mg and Ca. Halogens that may be useful for the
10 formation of catalytically-active metal halides or metal oxy-halides are Br, Cl and F, with Br being preferred.

 While the catalyst may be initially prepared as a metal bromide dispersed on a catalyst support, it is generally more common to disperse a metal oxide by an incipient wetness technique utilizing a metal nitrate solution precursor,
15 followed by drying and calcination at high-temperature in air or other oxidizing gas mixture. Further, as many metal bromide salts are hygroscopic, handling, storage and transport may require special measures. Accordingly the catalyst used in the shift reactor may be most practically, commercially available in only the metal oxide state. Such a metal oxide catalyst may be initially employed in
20 the catalytic shift reactor of FIG. 16 as it will be converted into a metal bromide or metal oxy-bromide, or mixtures thereof over time due to the reaction thereof with hydrogen bromide, methyl bromide, di-bromomethane or other alkyl bromides. However, as activity of a metal oxide catalyst in the catalytic shift reactor is appreciably less than that of a metal bromide or metal oxy-bromide and carbon
25 losses or coking is increased until conversion is completed, it may be desirable to convert the initial metal oxide catalyst in-situ to a metal bromide or metal oxy-bromide, or mixtures thereof prior to introduction of feed into the catalytic shift reactor by any suitable means, such as by reaction with hydrogen bromide and a carrier gas, for example methane or nitrogen.

30 In the catalytic shift reactor, a significant portion of the di- and tri-brominated alkanes that may be present in the alkyl bromides contained in the effluent from the thermal bromination reactor may be selectively converted upon reaction with the unreacted alkane components, predominantly methane, present

75

in the feed, to mono-brominated alkanes. As an example, where C₁ and di-bromomethane are the reactants, it is believed that the conversion occurs in accordance with the following general reaction:



- 5 Due to the high temperatures in the both the thermal and catalytic reactors, elemental bromine is likely to be essentially completely converted. It is believed that the catalyst used in the catalytic shift reactor promotes a selective reaction of di-bromomethane with methane to yield methyl bromide via a selective catalytic reaction of bromine (supplied by dissociative adsorption of di-bromomethane on
10 the catalyst surface) with methane.

The effluent from the catalytic shift reactor which contains a significantly increased ratio of mono-brominated alkanes to di- or tri-brominated alkanes may be transported for further processing, such as to a synthesis reactor in accordance with the embodiments of the processes of the present invention
15 illustrated in FIGS 1-9 and described above in detail.

The C₂₊ components produced by the process or contained in the feed gas which are removed so that the feed to the C₁₊ thermal bromination contains an acceptable amount of C₂₊ and in particular C₃₊ may be processed in a C₂₊ thermal bromination reactor using a fraction of the liquid bromine feed. The C₂₊
20 thermal bromination reactor operates at an alkane to bromine ratio of in the range of about 4 to 1 to about 1.25 to 1, and preferably in the range of about 2 to 1 to about 1.5 to 1 and at a temperature in the range of about 250°C. to 550°C. The effluent from the C₂₊ thermal bromination contains various alkyl bromides and hydrogen bromide may be further processed, for example by being commingled
25 with the effluent from the catalytic shift reactor and transporting the mixture to a catalytic synthesis reactor, wherein the various alkyl bromides in the mixture undergo dehydrohalogenation/oligomerization reactions to produce higher molecular-weight hydrocarbon products and additional hydrogen bromide.

An embodiment of the processes of the present invention generally
30 illustrated in FIG. 17 is similar to that illustrated in FIG. 16 and described above, except that while bromine liquid is combined with a methane (CH₄) containing feed gas prior to transportation to a heat exchanger wherein the liquid bromine is vaporized (alternatively the gas may be first super-heated and liquid introduced

86

into the hot gas where it is vaporized), a separate stream of bromine liquid is also introduced directly into the bromination reactor by spray or any other suitable means, such as evaporation of liquid bromine from the surface of an inert packing material. Since thermal bromination proceeds exothermically, the heat of the bromination reaction is sufficient to vaporize the liquid bromine directly injected into the reactor thereby minimizing the heat duty and heat exchange requirements and costs associated therewith. The amount of liquid bromine injected directly into the reactor is determined by the methane to bromine ratio that is selected and the desired effluent temperature from the thermal bromination reactor. For example if the higher the overall methane to bromination ratio the larger the fraction of liquid bromine that may be injected directly into the reactor, so long as the minimum initiation temperature of the bromination is sustained and the reaction not quenched. Conversely, at a specified fixed methane to bromine ratio, as the fraction of liquid bromine that is directly injected into the reactor is increased, the lesser the temperature rise that will occur across the thermal bromination reactor, as long as the minimum reaction temperature is sustained.

An embodiment of the processes of the present invention generally illustrated in FIG. 18 is similar to that illustrated in FIG. 16 and described above, except that the heated mixture of feed gas and bromine vapor may be transported directly to a reactor containing a suitable catalyst as illustrated in Fig. 18 wherein thermal and catalytic bromination are allowed to proceed substantially in series. The reactor may be sized to have a sufficient head space above the catalyst bed to define a thermal bromination zone wherein heated mixture of feed gas, containing predominantly methane and acceptable amounts of C₂₊ lower molecular weight alkane components, and bromine vapor are thermally brominated. If necessary, the thermal bromination zone may contain an inlet pre-heater zone (similar to zones 28, 128 and 228 described above) to ensure that the mixture remains heated to a reaction initiation temperature in the range of about 300°C. to about 530°C. In the case of methane, the formation of methyl bromide is believed to occur in accordance with the following general reaction:



87

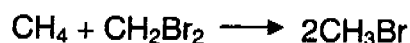
The resultant mixture of alkyl bromides, hydrogen bromide, unreacted bromine and feed gas containing unreacted alkanes, predominately methane, flow into a catalytic shift reaction zone.

5 The temperature of this feed to the catalytic shift reaction zone may in the range of about 350°C. to about 570°C., more preferably 500°C. to about 570°C., and most preferably more preferably 530°C. to about 570°C. As the thermal bromination reaction is exothermic, the feed gas and bromine introduced to the thermal bromination zone must be heated to a temperature within the about 300°C. to about 500°C. range to ensure that the effluent from the thermal
10 bromination zone is within the desired range for introduction into the catalytic shift reaction zone given the reactor operating conditions in the thermal bromination zone as will be evident to a skilled artisan. Alternatively, the effluent mixture from the thermal bromination zone may be heated or cooled prior to contact with the catalyst employed in the catalytic shift reaction zone by any suitable means as
15 evident to a skilled artisan.

The catalyst useful in the catalytic shift reaction zone in the embodiment of the processes of the present invention illustrated generally in Fig. 18 may be a metallic element that is capable of forming both metal halides or metal oxy-halides, or mixtures thereof, and include Fe, Mo, La, Ce, W, Cr, Co, Ni, Cu, Ag,
20 Zn, Mn, V, Nb, Ta, Ti, Y, Zr, Mg and Ca. Halogens that may be useful for the formation of catalytically-active metal halides or metal oxy-halides are Br, Cl and F, with Br being preferred. The catalyst may be initially prepared as a metal bromide dispersed on a catalyst support, however it is generally more common to disperse a metal oxide by an incipient wetness technique utilizing a metal nitrate
25 solution precursor, followed by drying and calcination at high-temperature in air or other oxidizing gas mixture. Further, as many metal bromide salts are hygroscopic, handling, storage and transport may require special measures. Hence the catalyst used in the shift reactor may be most practically, commercially available in only the metal oxide state. Such a metal oxide catalyst may be
30 initially employed in the catalytic shift reaction zone of the reactor illustrated in FIG. 18 as it will be converted into a metal bromide or metal oxy-bromide, or mixtures thereof over time due to the reaction thereof with hydrogen bromide, methyl bromide, present in the bromination reaction effluent. However, as activity

of a metal oxide catalyst in the catalytic shift reaction zone is appreciably less than that of a metal bromide or metal oxy-bromide and carbon losses or coking is increased until conversion is completed, it may be desirable to convert the metal oxide catalyst to a metal bromide or metal oxy-bromide, or mixtures thereof prior to introduction of feed into the catalytic shift reaction zone by any suitable means, such as by reaction with hydrobromic acid and a carrier gas, for example methane or nitrogen.

In the catalytic shift reaction zone in the reactor illustrated in FIG. 18, a significant portion of the poly-brominated alkanes, e.g. di- and tri-brominated alkanes, that may be present in the alkyl bromides contained in the effluent from the thermal bromination zone may be selectively converted upon reaction with the unreacted alkane components, predominantly methane, present in the feed to this zone, to mono-brominated alkanes. As an example, where C_1 and di-bromomethane are the reactants, it is believed that the conversion occurs in accordance with the following general reaction:



Due to the high temperatures in the both the thermal and catalytic reactors, bromine is essentially completely converted. It is believed that the catalyst used in the catalytic shift reactor promotes a selective reaction of di-bromomethane with methane to yield methyl bromide via a selective catalytic reaction of bromine (supplied by dissociative adsorption of di-bromomethane on the catalyst surface) with methane.

Although the free-radical thermal bromination reactions may occur entirely in the free gas phase in the thermal bromination zone, at least a portion of the free radical Bromination may occur and be substantially completed within the void spaces present in a shallow region of the catalytic reactor bed in the catalytic shift reaction zone, while still achieving the desired selectivity to mono-bromomethane at the outlet of the catalytic shift reaction zone.

The effluent from the catalytic shift reaction zone which contains a significantly increased ratio of mono-brominated alkanes to di- or tri-brominated alkanes may be transported for further processing, such as to a synthesis reactor in accordance with the embodiments of the processes of the present invention illustrated in FIGS 1-9 and described above in detail. As with the embodiments in

89

Figs. 16 and 17, the C_{2+} components produced by the process or contained in the feed gas which are removed so that the feed to the C_{1+} thermal bromination contains an acceptable amount of C_{2+} and in particular C_{3+} may be processed in a C_{2+} thermal bromination reactor as illustrated in Figs. 16 and 17 using a fraction of the liquid bromine feed and the effluent further processed.

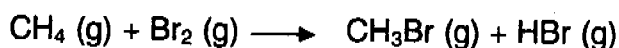
In accordance with an embodiment of the processes of the present invention generally illustrated in FIG. 19, bromine liquid is combined with a methane (CH_4) containing feed gas. The liquid bromine may be first mixed with the gaseous feed and the mixture heated to effect vaporization of the bromine, or the gas may be first super-heated and liquid introduced into the hot gas where it is vaporized. It is preferred that the feed gas containing lower molecular weight alkanes be treated, if necessary, to reduce concentrations of the C_{2+} lower molecular weight hydrocarbons in the feed gas so as to provide for relatively high concentrations of methane, e.g. 90 mol% or greater, in the predominately methane containing feed gas being brominated. While some C_{2+} hydrocarbons may be tolerated in the bromination reactor, higher concentrations thereof, and in particular, higher concentrations of C_{3+} hydrocarbons, may result in the rapid formation of carbon-containing coke-like solids which cause fouling and plugging in the bromination reactor as well as downstream components. In some embodiments, it may be desirable to treat the feed gas to remove undesirable compounds, such as sulfur compounds and carbon dioxide. In any event, it is important to note that small amounts of carbon dioxide, e.g., less than about 2 mol%, can be tolerated in the feed gas to the processes of the present invention.

The ratio of methane to bromine that may be utilized in the feed to the thermal bromination reactor, is a function of the C_{2+} content of the feed as well as the temperature. Lower C_{2+} content in the feed and operation at lower temperatures may allow operation at lower methane to bromine ratios. Further, if the constraint of complete reaction of all the bromine occurring in the thermal bromination step is not required, as is the case when the catalytic shift reactor of the present invention is operated downstream of thermal bromination, this may facilitate operation at lower temperatures and hence operation at methane to bromine substantially below the previously preferred minimum ratio of 2.5 to 1.

90

Hence with the addition of the catalytic shift reactor and with appropriate control of the C₂₊ content of the feed gas, the molar ratio of methane to bromine in the feed gas to the thermal bromination reactor is less than about 7 to 1 but greater than about 1.25 to 1, and preferably less than about 4 to 1 but greater than about 1.5 to 1, and more preferably less than about 3 to 1 but greater than about 1.67 to 1. The feed gas is passed to a heat exchanger between about 300° C to about 550°C., but more preferably in the range of about 350°C. to about 500°C. and wherein the liquid bromine is vaporized.

The heated feed gas is introduced in the reactor wherein the bromination of the lower molecular weight alkanes present in the feed gas containing predominantly methane and acceptable amounts of C₂₊ lower molecular weight alkane components may proceed thermally. If necessary, the thermal bromination reactor may contain an inlet pre-heater zone (similar to zones 28, 128 and 228 described above) to ensure that the mixture remains heated to a reaction initiation temperature in the range of about 300°C. to about 550°C. In the case of methane, the formation of methyl bromide is believed to occur in accordance with the following general reaction:



The resultant mixture of unreacted bromine, alkyl bromides, hydrogen bromide and feed gas containing unreacted alkane, predominately methane, may be subsequently cooled and transported to a fractionation column wherein poly-brominated alkanes, e.g. bi- and tri-brominated alkanes, are removed from this mixture. The fractionation column bottom liquid containing such poly-brominated alkanes are passed to the fractionator reboiler which vaporizes a fraction of the liquid stripping the residual lighter mono-bromomethane from the heavier poly-brominated alkanes in the liquid; these vapors are recycled to the fractionator. The poly-brominated alkanes are then combined with the feed gas containing predominately methane and vaporized and preheated to a temperature of about 450°C. to about 500°C. and introduced to a catalytic shift reactor wherein the poly-brominated alkanes are reacted with methane to further form predominately mono-brominated alkanes and hydrogen bromide. The alkyl bromides and hydrogen bromide may be transported from the catalytic shift reactor for further processing, such as to a synthesis reactor in accordance with the embodiments

91

of the processes of the present invention illustrated in FIGS 1-9 and described above in detail. The components in the fractionator overhead vapor which been separated from the poly-brominated alkanes in the fractionation column may be conveyed to a condenser wherein any remaining poly-brominated alkanes may be condensed and refluxed to the fractionation column. The remaining stream comprising predominately alkyl bromides and hydrogen bromide may also be transported for further processing, such as to a synthesis reactor in accordance with the embodiments of the processes of the present invention illustrated in FIGS 1-9 and described above in detail.

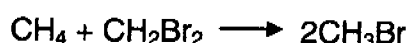
10 The C_{2+} components produced by the process or contained in the feed gas which are removed so that the feed to the C_{1+} thermal bromination contains an acceptable amount of C_{2+} and in particular C_{3+} may be processed in a C_{2+} thermal bromination reactor using a fraction of the liquid bromine feed. The C_{2+} thermal bromination reactor operates at a alkane to bromine ratio of in the range of about 4 to 1 to about 1.25 to 1, and preferably in the range of about 2 to 1 to about 1.5 to 1 and at a temperature in the range of about 250°C. to 550°C. The effluent from the C_{2+} thermal bromination contains various alkyl bromides and hydrogen bromide may be further processed, for example by being commingled with the effluent from the catalytic shift reactor and the mixture passed to a catalytic synthesis reactor, wherein the various alkyl bromides in the mixture undergo dehydrohalogenation/oligimerization reactions to produce higher molecular-weight hydrocarbon products and additional hydrogen bromide.

The catalyst useful in the catalytic shift reactor in the embodiment of the processes of the present invention illustrated generally in Fig. 19 may be a metallic element that is capable of forming both metal halides or metal oxy-halides, or mixtures thereof, and include Fe, Mo, La, Ce, W, Cr, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Mn, V, Nb, Ta, Ti, Y, Zr, Mg and Ca. Halogens that may be useful for the formation of catalytically-active metal halides or metal oxy-halides are Br, Cl and F, with Br being preferred. The catalyst may be initially prepared as a metal bromide dispersed on a catalyst support, however it is generally more common to disperse a metal oxide by an incipient wetness technique utilizing a metal nitrate solution precursor, followed by drying and calcination at high-temperature in air or other oxidizing gas mixture. Further, as many metal bromide salts are

92

hygroscopic, handling, storage and transport may require special measures. Hence the catalyst used in the shift reactor may be most practically, commercially available in only the metal oxide state. Such a metal oxide catalyst may be initially employed in the catalytic shift reactor of FIG. 16 as it will be converted
5 into a metal bromide or metal oxy-bromide, or mixtures thereof over time due to the reaction thereof with hydrogen bromide, methyl bromide, di-bromomethane or other alkyl bromides in the effluent from the thermal bromination reaction. However, as activity of a metal oxide catalyst in the catalytic shift reactor is appreciably less than that of a metal bromide or metal oxy-bromide and carbon
10 losses or coking is increased until conversion is completed, it may be desirable to convert the metal oxide catalyst to a metal bromide or metal oxy-bromide, or mixtures thereof prior to introduction of feed into the catalytic shift reactor by any suitable means, such as by reaction with hydrobromic acid and a carrier gas, for example methane or nitrogen.

15 In the catalytic shift reactor, a significant portion of the di and tri brominated alkanes that may be present in the alkyl bromides contained in the effluent from the thermal bromination reactor may be selectively converted upon reaction with the unreacted alkane components, predominantly methane, present in the feed, to mono-brominated alkanes. As an example, where C₁ and di-
20 bromomethane are the reactants, it is believed that the conversion occurs in accordance with the following general reaction:



Due to the high temperatures in the both the thermal and catalytic reactors, bromine is essentially completely converted. It is believed that the catalyst used
25 in the catalytic shift reactor promotes a selective reaction of di-bromomethane with methane to yield methyl bromide via a selective catalytic reaction of bromine (supplied by dissociative adsorption of di-bromomethane on the catalyst surface) with methane.

The catalytic bromination process schematics, including the bromination
30 reactor(s), illustrated in FIGS. 16-19 and described above can be utilized in lieu of the bromination process schematics, including reactors 30, 130 and 230, in any of the embodiments of the process of the present invention illustrated in FIGS. 2-13 and described above. Bromination in accordance with any of the

P3

catalytic bromination embodiments of the processes of the present invention as illustrated generally in FIGS. 16-19 is believed to result in increased carbon efficiencies at much lower methane to bromine ratios over those achieved by other bromination schematics. This may result in higher product yields, longer cycle lengths, reduction in vessel volumes and gas-recycle, product recovery, and utility requirements, thereby dramatically improving the overall economics of the process.

While the embodiments of the processes of the present invention illustrated in FIGS. 16, 17 and 19 and described above disclose different manners of vaporizing liquid bromine to obtain a mixture of bromine vapor and an appropriate feed gas for introduction into a bromination reactor, it will be evident to a skilled artisan that the bromination reactors described in these embodiments can be operated simply by feeding a mixture of appropriate feed gas and bromine vapor in instances where bromine is available either commercially or as a process stream in a vapor form. Further, while the embodiment of the processes of the present invention illustrated in FIG. 18 and described above disclose heating a mixture of appropriate feed gas and bromine vapor prior to introduction into a bromination reactor, it will be evident to a skilled artisan that bromine liquid can be vaporized in accordance with the embodiments of FIGS. 16, 17 or 19 prior to introduction into the bromination reactor described in this embodiment where bromine is available either commercially or as a process stream in a liquid form.

Although the means for heating the feed gas, bromine mixture to a temperature sufficient to initiate thermal bromination is illustrated in Figs. 16-19 as a simple externally-heated heat exchanger, other methods of heating this mixture will be evident to a skilled artisan. For example, heating by cross-exchange with other hot process streams, injection of hot inert materials, electromagnetic radiation, ionizing radiation, electrical discharge and pilot flames can be utilized to heat the mixture of feed gas and bromine vapor to a temperature sufficient to initiate thermal bromination. These methods may be performed prior to introduction of the mixture into a thermal bromination reactor or zone, in the thermal bromination reactor or zone, or both.

To facilitate a better understanding of the present invention, the following examples of certain aspects of some embodiments are given. The following

94

examples should not be read or construed in any manner to limit, or define, the entire scope of the invention.

EXAMPLE 1

5 A mixture of methane and vaporized bromine at various mixture ratios is flowed vertically upward through a un-packed tubular reactor which is externally heated in three zones using electrical heating elements. The top (outlet) zone is maintained at an average temperature of about 494°C., the middle zone is maintained at an average temperature of about 450°C. and the inlet (preheat) zone is operated at various temperatures over the range of about 150°C. to about 10 300°C. Reaction residence times ranged from about 2.0 to 4.5 seconds. As depicted in FIG. 14, increasing the molar ratio of methane to bromine introduced into the bromination reactor above 2.5 results in a significant increase in monobromination selectivity of approximately 70%. At molar ratios of methane to 15 bromine of about 5, monobromination selectivity averages about 80%, while at molar ratios of methane to bromine of about 10, monobromination selectivity exceeds 80%. As further depicted in FIG. 15, this increased monobromination selectivity at methane to bromine ratios above 2.5 is achieved at short residence times of about 3.25 seconds for a ratio of 4.8 and about 2 seconds for a ratio of 20 about 5.2. At an example set of data points taken at a low methane to bromine ratio of about 2.1 which is below the preferred minimum ratio of about 2.5, CH₃Br concentration in the reactor effluent averages about 16.8 mol%, CH₂Br₂ concentration averages about 6.8 mol% and the HBr concentration is undesirably high, averaging about 33.7 mol%. At a methane to bromine ratio of about 2.6, 25 just above the minimum preferred ratio of about 2.5, CH₃Br concentration in the reactor effluent averages about 15.4 mol%, CH₂Br₂ concentration averages about 5 mol% and the HBr concentration averages about 26.4 mol%. At a more-preferred methane to bromine ratio of about 4.8, CH₃Br concentration in the reactor effluent averages about 10.7 mol%, CH₂Br₂ concentration averages 30 about 3.1 mol% and the HBr concentration averages about 16.8 mol%.

95

EXAMPLE 2

An externally heated open-tube (nominal 3/8-inch diameter) laboratory-scale thermal bromination reactor (R-1a) is operated upstream in series with a nominal 1-inch diameter catalytic shift reactor (R-1b) operating at about 490°C. and a GHSV of about 650° hr⁻¹, according to the invention. Flows of methane, bromine and nitrogen are controlled to target feed CH₄:Br₂ ratios of either 3:1 or 2:1 to the first open-tube thermal bromination reactor. For each of the two targeted CH₄:Br₂ feed ratio mixtures the first open tubular thermal bromination reactor is heated (with a three-zone temperature profile from the bottom inlet to the top outlet at 425°C., 450°C. and 470°C.) to initiate the thermal gas-phase free-radical bromination reaction in the open tube thermal reactor. The compositions of samples of the inlet and outlet gases to the Catalytic Shift Reactor are shown in the table below for the two different target methane-bromine mixtures. When the thermal bromination is initiated upstream of the catalytic shift reactor, the feed to the catalytic shift reactor has a relatively low selectivity to mono-bromomethane (MeBr or CH₃Br) and a relatively high selectivity to di-bromomethane (DBM or CH₂Br₂), nevertheless the CH₂Br₂ formed in the thermal bromination reaction reacts with excess un-reacted alkane (methane) over the catalyst in the catalytic shift reactor to convert the CH₂Br₂ to CH₂Br resulting in a high final outlet selectivity to the mono-bromomethane (See results in Table 1 and 2).

96

Table 1

3 to 1 Methane:Bromine Ratio			
	Target Open-tube Feed	Sample Inlet Shift Reactor	Sample Outlet Shift Reactor
Open-tube Reactor at 425/450/475°C (thermal bromination reaction initiated)			
CH ₄ , mol%	52.5	42.7	39.9
Br ₂ , mol%	17.5	0.0	0.0
CH ₃ Br, mol%	0.0	8.2	14.0
CH ₂ Br ₂ , mol%	0.0	6.3	1.0
Mono-bromomethane			
Selectivity, %		56.6	93.3

Table 2

2 to 1 Methane:Bromine Ratio			
	Target Open-tube Feed	Sample Inlet Shift Reactor	Sample Outlet Shift Reactor
Open-tube Reactor at 425/450/470°C (thermal bromination reaction initiated)			
CH ₄ , mol%	46.7	33.0	27.9
Br ₂ , mol%	23.3	0.0	0.0
CH ₃ Br, mol%	0.0	8.4	17.2
CH ₂ Br ₂ , mol%	0.0	8.4	1.8
Mono-bromomethane			
Selectivity, %		50.0	90.5

97

EXAMPLE 3

An externally heated laboratory-scale catalytic shift reactor (nominal 1-inch diameter) is operated at about 490°C. and a GHSV of about 650 hr⁻¹, according to the invention. Flows of methane, bromine and nitrogen are controlled to target feed CH₄:Br₂ ratios of 3:1 and are preheated to about 175°C. in the first open tube thermal bromination reactor (R-1a) and fed to the catalytic shift reactor (R-1b).

The catalyst was initially composed of a mixture of iron oxide and molybdenum oxide dispersed on a silica support, prepared using a wet precursor impregnation/post calcination method. Prior to each test the catalyst is maintained at a temperature of about 490°C. and calcinated/regenerated with a mixture of oxygen and nitrogen for several hours to insure that the catalyst was in an initial oxide form, then purged with N₂, prior to the introduction of the methane-bromine reactants. As illustrated in FIG. 20, the amount of CH₃Br (MeBr) increases with time for approximately the first 30 hours and the amount of CH₂Br₂ (DBM) increases at a slower rate over about 60 hours. Similarly, the carbon efficiency (defined as a percentage of the amount of (CH₃Br + CH₂Br₂) observed in the reactor compared against the amount of CH₄ which is reacted) increases for about the first 40 hours and is maintained at nearly 100% thereafter past 100 hrs. This indicates that the catalyst, which is initially in the oxide state, is less active and that some of the CH₃Br and CH₂Br₂ is initially lost to the formation of coke or carbonaceous deposits on the catalyst. Over the course of the run it can be seen that the catalyst becomes more active and the rate of coking declines, and it can be inferred that a least a portion of the metal oxide(s) present on the catalyst are converted to metal bromides or oxy-bromides by reaction of the metal oxide(s) with the hydrogen bromide (HBr) by-product of the free-radical bromination reaction and also possibly from some of the alkyl bromides (CH₃Br and/or CH₂Br₂). Furthermore, when a control experiment is run (not illustrated in FIG. 20) in which the catalyst, initially in an oxide state from calcination in an oxygen-nitrogen mixture, is preconditioned by passing a mixture of HBr and N₂ over the catalyst for an extended period of time, prior to the introduction of the methane and bromine reactants, initial observed carbon

98

efficiencies of near 100% are observed and the high efficiencies are sustained throughout the test run.

Thus, the desired functioning of the catalyst in its most active, stable state involves the presence of metal bromides and/or metal oxy-bromides. This can be obtained by initial deposition of suitable metal bromides on an inert support. Preferably, these stable active species can be obtained in-situ under reaction conditions starting with the catalyst containing a suitable metal or mixture of metals initially in oxide states, but more preferably can be obtained by in situ, pre-conversion/pre-activation of the initial metal oxides(s) to metal bromide or metal oxy-bromide states using hydrogen bromide.

EXAMPLE 4

An externally heated laboratory-scale catalytic shift reactor (nominal 1-inch diameter) is operated at various temperatures at a GHSV of about 650 hr^{-1} , according to the invention. Flows of methane, bromine and nitrogen are controlled to target feed $\text{CH}_4:\text{Br}_2$ ratios of 3:1 and preheated to about 175°C . in the first open tube thermal bromination reactor (R-1a) and fed to the catalytic shift reactor (R-1b) which is initially operated at 490°C . and allowed to stabilize over a period of about 125 hours. As can be seen from the plot, the carbon efficiency is near 100% and the CH_3Br (MeBr) selectivity at the 490°C . initial operating temperature is approximately 80%. At about 140 hrs the catalytic shift reactor (R-1b) temperature is increased to 510°C ., which increases the CH_3Br selectivity to about 85%, and near 100% carbon efficiency is maintained. At about 155 hours the catalytic shift reactor (R-1b) temperature is increased to 520°C ., which increases the CH_3Br selectivity to about 88%, and near 100% carbon efficiency is maintained. At about 188 hours the catalytic shift reactor (R-1b) temperature is increased to 530°C ., which increases the CH_3Br selectivity to about 90%, and near 100% carbon efficiency is maintained. Subsequently, after about 200 hours, the catalytic shift reactor (R-1b) temperature is increased by approximate 10°C . increments, which gradually increases the CH_3Br selectivity to a maximum of about 93% at about 570°C ., and near 100% carbon efficiency is maintained. After about 220 hours, the catalytic shift reactor (R-1b) temperature is increased to 580°C ., which does not cause a further increase in CH_3Br selectivity, however

99

a significant drop in carbon efficiency is noted, indicating that the optimum temperature for efficient reaction over the preferred catalyst is less than about 580°C.

5 The processes of the present invention are less expensive than conventional processes since the processes of the present invention operate at low pressures in the range of about 1 bar to about 30 bar and at relatively low temperatures in the range of about 20°C. to about 600°C. for the gas phase, and preferably about 20°C. to about 180°C. for the liquid phase. These operating conditions permit the use of less expensive equipment of relatively simple design
10 that are constructed from readily available metal alloys, glass-lined, refractory/ceramic-lined equipment for the higher-temperature gas phase reactors and associated equipment and polymer-lined or glass-lined vessels, piping and pumps for the liquid phase-containing equipment. The processes of the present invention are also more efficient because less energy is required for operation
15 and the production of excessive carbon dioxide as an unwanted byproduct is minimized. The reactors and process equipment utilized in the processes of the present invention may be of any suitable design as will be evident to a skilled artisan.

The processes of the present invention are capable of directly producing
20 higher molecular weight hydrocarbons containing various molecular-weight components in the liquefied petroleum gas (LPG), olefin and motor gasoline fuels range that have substantial aromatic content thereby significantly increasing the octane value of the gasoline-range fuel components. These higher molecular weight hydrocarbons may be used directly as a product, as an intermediate
25 product and/or as a feedstock for further processing depending upon the particular catalyst employed in and the operating parameters of the process. For example, the higher molecular weight hydrocarbons obtained by the processes of the present invention may be used directly as a motor gasoline fuel having a substantial aromatic content, as a fuel blending stock or as feedstock for further
30 processing.

Where olefins are produced by the processes of the present invention, such olefins may be used as feed to a process for producing polyolefins.

900

While the foregoing preferred embodiments of the invention have been described and shown, it is understood that the alternatives and modifications, such as those suggested and others, may be made thereto and fall within the scope of the invention.

101

CLAIMS

I claim:

1. A process comprising:
contacting bromine with gaseous alkanes at a methane to bromine molar ratio of at least about 2.5:1 to form bromination products comprising alkyl bromides; and
reacting said alkyl bromides with C₂₊ hydrocarbons in the presence of a catalyst to convert at least a portion of dibrominated alkanes and tribrominated alkanes present in said alkyl bromides to monobrominated alkanes.
2. The process of claim 1 wherein said methane to bromine molar ratio is at least about 4:1.
3. The process of claim 2 wherein said methane to bromine molar ratio is at least about 6:1.
4. The process of claim 1 wherein said C₂₊ hydrocarbons are ethane, propane, butane, pentane or mixtures thereof.
5. The process of claim 1 wherein said catalyst is selected from the group consisting of Group VIII metals, Group VIB metals, Group IB metals, aluminum, zinc, vanadium, magnesium, calcium, titanium, and mixtures thereof.
6. The process of claim 5 wherein the catalyst is a Group VIII metal selected from the group consisting of iron, cobalt, nickel, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, iridium, osmium and mixtures thereof.
7. The process of claim 6 wherein said Group VIII metal is platinum.
8. The process of claim 5 wherein said catalyst is a metal which forms more than one thermally reversible bromide salt and is selected from the group consisting of iron, molybdenum, tungsten, copper, vanadium, chromium and mixtures thereof.
9. The process of claim 5 wherein said catalyst is a metal which forms single bromide salts and is selected from the group consisting of cobalt, nickel, silver, zinc, magnesium, calcium, titanium, aluminum and mixtures thereof.
10. The process of claim 5 wherein said catalyst is dispersed on a support.
11. The process of claim 10 wherein said support is silica.

102

12. The process of claim 1 wherein said gaseous alkanes contain at least 90 mol% methane.
13. The process of claim 1 wherein said C₂₊ hydrocarbons are removed from said gaseous alkanes prior to said step of contacting.
14. A process comprising;
removing C₂₊ alkanes from lower molecular weight alkanes to obtain a feed gas comprising at least about 90 mol% methane;
reacting said feed gas with bromine at a methane to bromine molar ratio of at least about 2.5:1 to form bromination products comprising alkyl bromides;
and
reacting said alkyl bromides with C₂₊ hydrocarbons in the presence of a catalyst to convert at least a portion of dibrominated alkanes and tribrominated alkanes present in said alkyl bromides to monobrominated alkanes
15. The process of claim 14 wherein said C₂₊ hydrocarbons that are reacted with said alkyl bromides are at least a portion of the C₂₊ alkanes removed from said lower molecular weight alkanes.
16. The process of claim 15 wherein said methane to bromine molar ratio is at least about 4:1.
17. The process of claim 16 wherein said methane to bromine molar ratio is at least about 6:1.
18. The process of claim 14 wherein said C₂₊ hydrocarbons are ethane, propane, butane, pentane or mixtures thereof.
19. The process of claim 14 wherein said catalyst is selected from the group consisting of Group VIII metals, Group VIB metals, Group IB metals, aluminum, zinc, vanadium, magnesium, calcium, titanium, and mixtures thereof.
20. The process of claim 19 wherein the catalyst is a Group VIII metal selected from the group consisting of iron, cobalt, nickel, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, iridium, osmium and mixtures thereof.
21. The process of claim 20 wherein said Group VIII metal is platinum.
22. The process of claim 19 wherein said catalyst is a metal which forms more than one thermally reversible bromide salt and is selected from the group consisting of iron, molybdenum, tungsten, copper, vanadium, chromium and mixtures thereof.

103

23. The process of claim 19 wherein said catalyst is a metal which forms single bromide salts and is selected from the group consisting of cobalt, nickel, silver, zinc, magnesium, calcium, titanium, aluminum and mixtures thereof.
24. The process of claim 19 wherein said catalyst is dispersed on a support.
25. The process of claim 24 wherein said support is silica.
26. A process comprising:
reacting bromine with gaseous alkanes in a first reactor and at a residence time of less than about 5 seconds to form bromination products comprising alkyl bromides; and
reacting said alkyl bromides with C_{2+} hydrocarbons in a second reactor and in the presence of a catalyst to convert at least a portion of dibrominated alkanes and tribrominated alkanes present in said alkyl bromides to monobrominated alkanes.
27. The process of claim 26 wherein said gaseous alkanes comprise at least 90 mol% methane.
28. The process of claim 27 wherein said bromine and said gaseous alkanes are reacted in said first reactor at a methane to bromine molar ratio of at least about 2.5:1.
29. The process of claim 28 wherein said residence time in said second reactor is less than about 5 seconds.
30. The process of claim 28 wherein said methane to bromine molar ratio is at least about 4:1.
31. The process of claim 28 wherein said methane to bromine molar ratio is at least about 6:1.
32. The process of claim 26 wherein said C_{2+} hydrocarbons are ethane, propane, butane, pentane or mixtures thereof.
33. The process of claim 26 wherein said catalyst is selected from the group consisting of Group VIII metals, Group VIB metals, Group IB metals, aluminum, zinc, vanadium, magnesium, calcium, titanium, and mixtures thereof.
34. The process of claim 33 wherein the catalyst is a Group VIII metal selected from the group consisting of iron, cobalt, nickel, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, iridium, osmium and mixtures thereof.
35. The process of claim 34 wherein said Group VIII metal is platinum.

104

36. The process of claim 33 wherein said catalyst is a metal which forms more than one thermally reversible bromide salt and is selected from the group consisting of iron, molybdenum, tungsten, copper, vanadium, chromium and mixtures thereof.

37. The process of claim 33 wherein said catalyst is a metal which forms single bromide salts and is selected from the group consisting of cobalt, nickel, silver, zinc, magnesium, calcium, titanium, aluminum and mixtures thereof.

38. The process of claim 33 wherein said catalyst is dispersed on a support.

39. A process comprising:

removing lower molecular weight alkanes comprising at least 90 mol% methane from a hydrocarbon product;

contacting said lower molecular weight alkanes with bromine at a methane to bromine molar ratio of at least about 2.5:1 to form bromination products comprising alkyl bromides;

reacting said alkyl bromides with C_{2+} hydrocarbons in the presence of a first catalyst to convert at least a portion of dibrominated alkanes and tribrominated alkanes present in said alkyl bromides to monobrominated alkanes; and

reacting said alkyl bromides after reaction with said C_{2+} hydrocarbons in the presence of a second catalyst to form said hydrocarbon product.

40. The process of claim 39 further comprising;

removing said C_{2+} hydrocarbons from said hydrocarbon product after said lower molecular alkanes are removed from said hydrocarbon product.

41. The process of claim 40 wherein C_{2+} hydrocarbons that are removed from said hydrocarbon product are conveyed to said step of reacting with said alkyl bromides.

42. The process of claim 39 wherein said methane to bromine molar ratio is at least about 4:1.

43. The process of claim 39 wherein said methane to bromine molar ratio is at least about 6:1.

44. The process of claim 39 wherein said C_{2+} hydrocarbons are ethane, propane, butane, pentane or mixtures thereof.

105

45. The process of claim 39 wherein said first catalyst is selected from the group consisting of Group VIII metals, Group VIB metals, Group IB metals, aluminum, zinc, vanadium, magnesium, calcium, titanium, and mixtures thereof.
46. The process of claim 45 wherein the first catalyst is a Group VIII metal selected from the group consisting of iron, cobalt, nickel, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, iridium, osmium and mixtures thereof.
47. The process of claim 46 wherein said Group VIII metal is platinum.
48. The process of claim 45 wherein said first catalyst is a metal which forms more than one thermally reversible bromide salt and is selected from the group consisting of iron, molybdenum, tungsten, copper, vanadium, chromium and mixtures thereof.
49. The process of claim 45 wherein said catalyst is a metal which forms single bromide salts and is selected from the group consisting of cobalt, nickel, silver, zinc, magnesium, calcium, titanium, aluminum and mixtures thereof.
50. The process of claim 45 wherein said first catalyst is dispersed on a support.
51. The process of claim 39 wherein said second catalyst is a crystalline alumino-silicate catalyst.
52. The process of claim 1 wherein said bromination products further comprise less than about 30 mol% of hydrobromic acid.
53. The process of claim 14 wherein said bromination products further comprise less than about 30 mol% of hydrobromic acid.
54. The process of claim 26 wherein said bromination products further comprise less than about 30 mol% of hydrobromic acid.
55. The process of claim 39 wherein said bromination products further comprise less than about 30 mol% of hydrobromic acid.
56. A process comprising:
- reacting bromine with gaseous alkanes containing methane at a first temperature sufficient to form bromination products comprising alkyl bromides; and
 - reacting said alkyl bromides with a portion of said methane in the presence of a catalyst and at a second temperature sufficient to convert at least a portion of

106

poly-brominated alkanes present in said alkyl bromides to mono-brominated alkanes.

57. The process of claim 56 wherein said methane to bromine molar ratio in the contacting step greater than about 1.25:1 but less than 7:1.

58. The process of claim 57 wherein said methane to bromine molar ratio in the contacting step greater than about 1.5:1 but less than 4:1.

59. The process of claim 58 wherein said methane to bromine molar ratio in the contacting step greater than about 1.67:1 but less than 3:1.

60. The process of claim 56 wherein said first temperature is from about 300°C. to about 600°C.

61. The process of claim 56 wherein said second temperature is from about 350°C. to about 570°C.

62. The process of claim 61 wherein said second temperature is from about 500°C. to about 570°C.

63. The process of claim 62 wherein said second temperature is from about 530°C. to about 570°C.

64. The process of claim 56 wherein said catalyst is a metal halide, a metal oxy-halide or mixtures thereof.

65. The process of claim 64 wherein said metal is selected from Fe, Mo, La, Ce, W, Cr, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Mn, V, Nb, Ta, Ti, Y, Zr, Mg, Ca or mixtures thereof.

66. The process of claim 64 wherein said halide is selected from Br, Cl and F.

67. The process of claim 56 wherein said catalyst is initially employed as a metal oxide but is converted to a metal halide or a metal oxy-halide.

68. The process of claim 56 wherein the steps of contacting and reacting are performed in separate reactors.

69. The process of claim 56 wherein the steps of contacting and reacting are performed in a reactor.

70. The process of claim 56 wherein said gaseous alkanes comprise at least 90 mol% methane.

71. The process of claim 56 wherein said gaseous alkanes contain from about 0.1 mol% to about 10 mol% C₂₊ hydrocarbons.

107

72. The process of claim 56 wherein said gaseous alkanes contain less than about 0.2 mol% C₃₊ hydrocarbons.
73. The process of claim 56 wherein said gaseous alkanes are sourced from natural gas, coal-bed methane, regasified liquefied natural gas, gas derived from gas hydrates and/or chlathrates, gas derived from anaerobic decomposition of organic matter or biomass, gas derived in the processing of tar sands, synthetically produced natural gas or alkanes, or mixtures of these sources.
74. The process of claim 56 wherein said gaseous alkanes are sourced from synthetically produced alkanes.
75. The process of claim 56 wherein said gaseous alkanes are sourced from synthetically produced natural gas.
76. The process of claim 56 wherein said gaseous alkanes are sourced from gas derived in the processing of tar sands.
77. The process of claim 56 further comprising:
reacting said alkyl bromides after the conversion of at least a portion of poly-brominated alkanes present in said alkyl bromides to mono-brominated alkanes in the presence of a second catalyst to form alkyl bromides.
78. A process comprising:
contacting bromine with gaseous alkanes containing methane;
reacting said bromine and said gaseous alkanes at a first temperature sufficient to form bromination products comprising alkyl bromides; and
reacting said alkyl bromides with a portion of said methane in the presence of a catalyst and at a second temperature sufficient to convert at least a portion of poly-brominated alkanes present in said alkyl bromides to mono-brominated alkanes.
79. The process of claim 78 wherein at least a portion of said bromine is vaporized upon contact with said gaseous alkanes.
80. The process of claim 78 wherein said bromine and said gaseous alkanes are heated to a temperature sufficient to vaporize at least a portion of said bromine prior to said step of reacting said bromine and said gaseous alkanes.
81. The process of claim 78 wherein at least a portion of said bromine is vaporized during said step of reacting said bromine and said gaseous alkanes.

108

82. A process comprising:

pretreating a feed gas to obtain gaseous alkanes comprise at least 90 mol% methane;

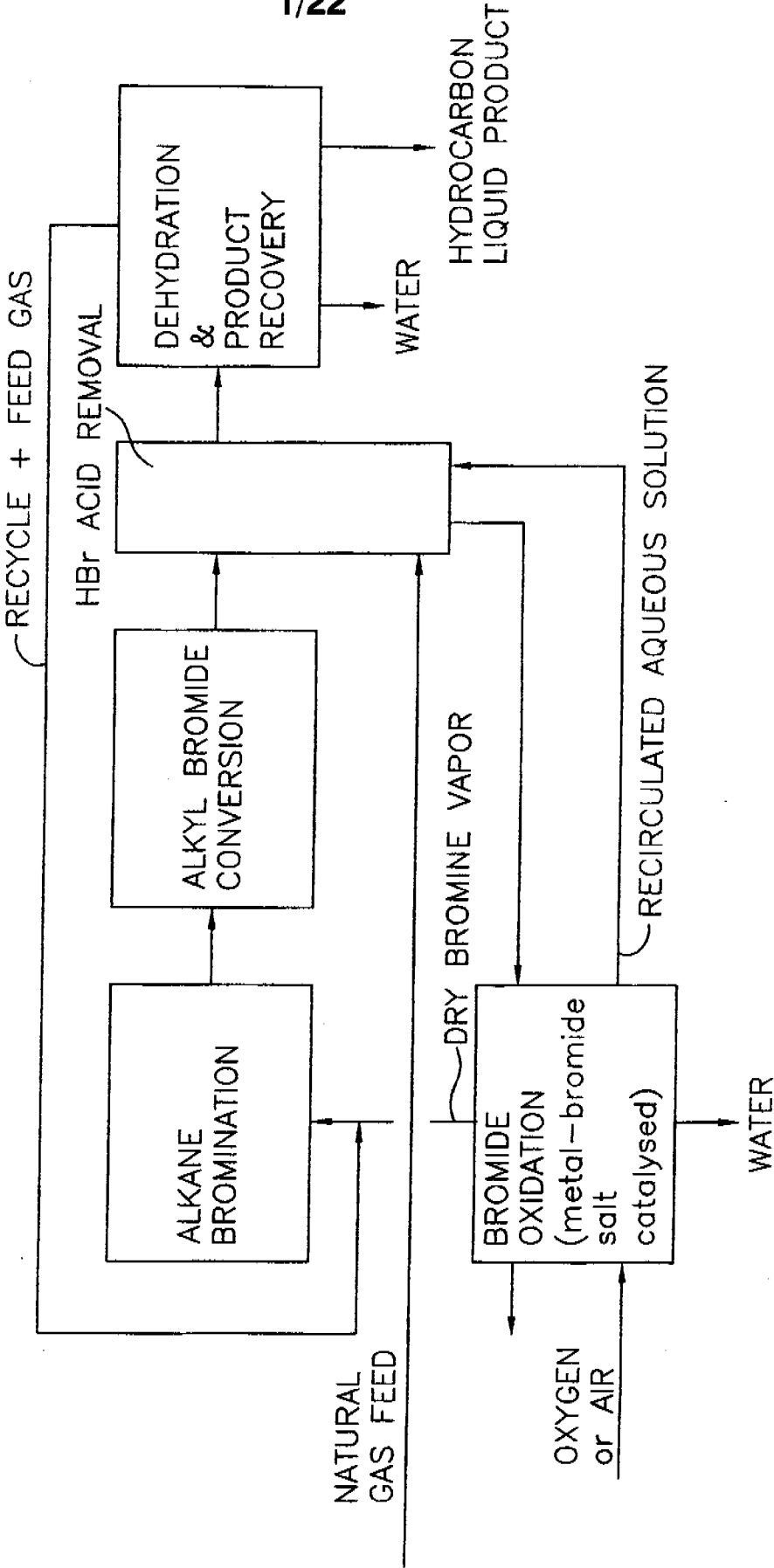
reacting bromine with said gaseous alkanes at a first temperature sufficient to form bromination products comprising alkyl bromides; and

reacting said alkyl bromides with a portion of said methane in the presence of a catalyst and at a second temperature sufficient to convert at least a portion of poly-brominated alkanes present in said alkyl bromides to mono-brominated alkanes.

109

1/22

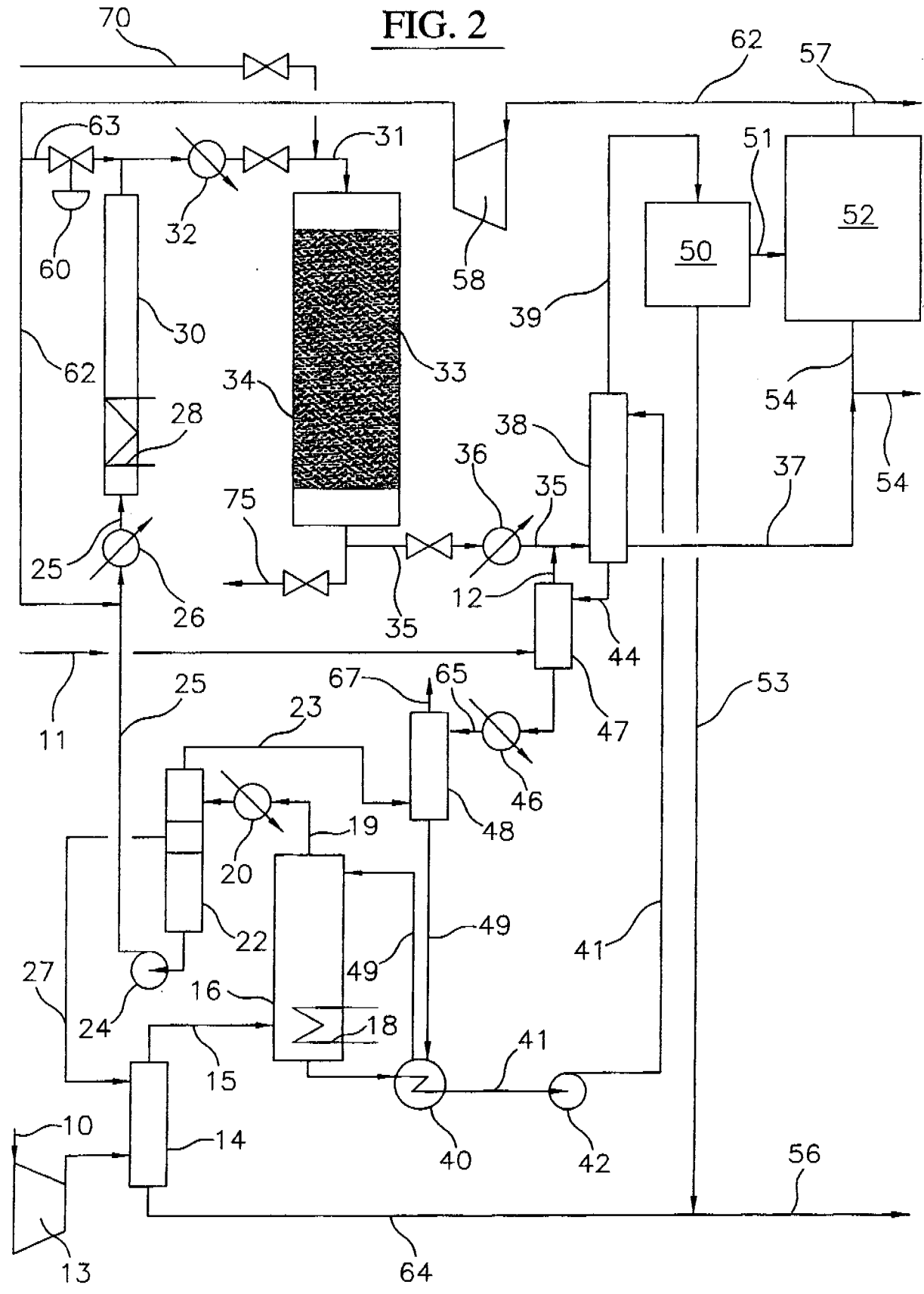
FIG. 1



110

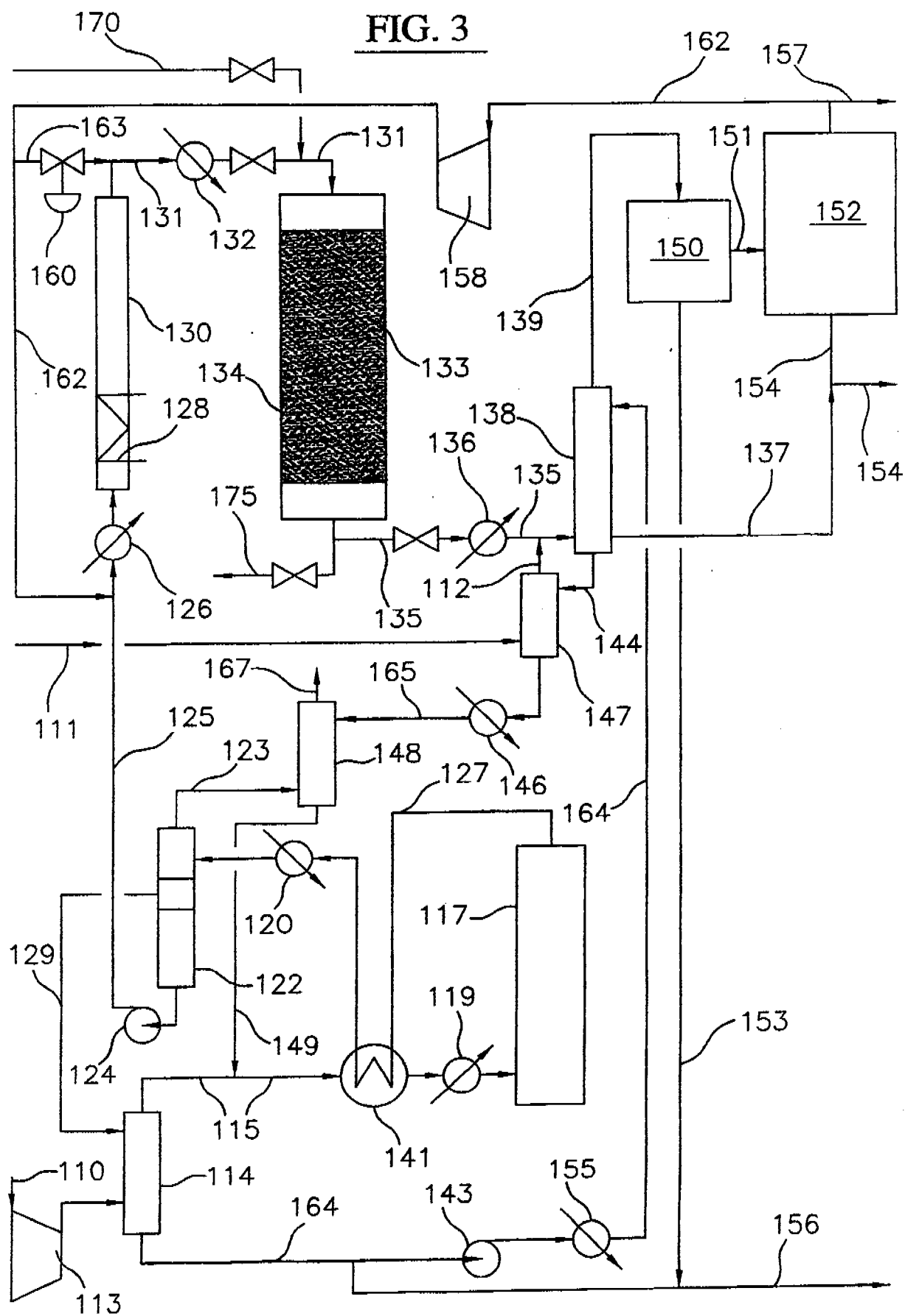
2/22

FIG. 2



3/22

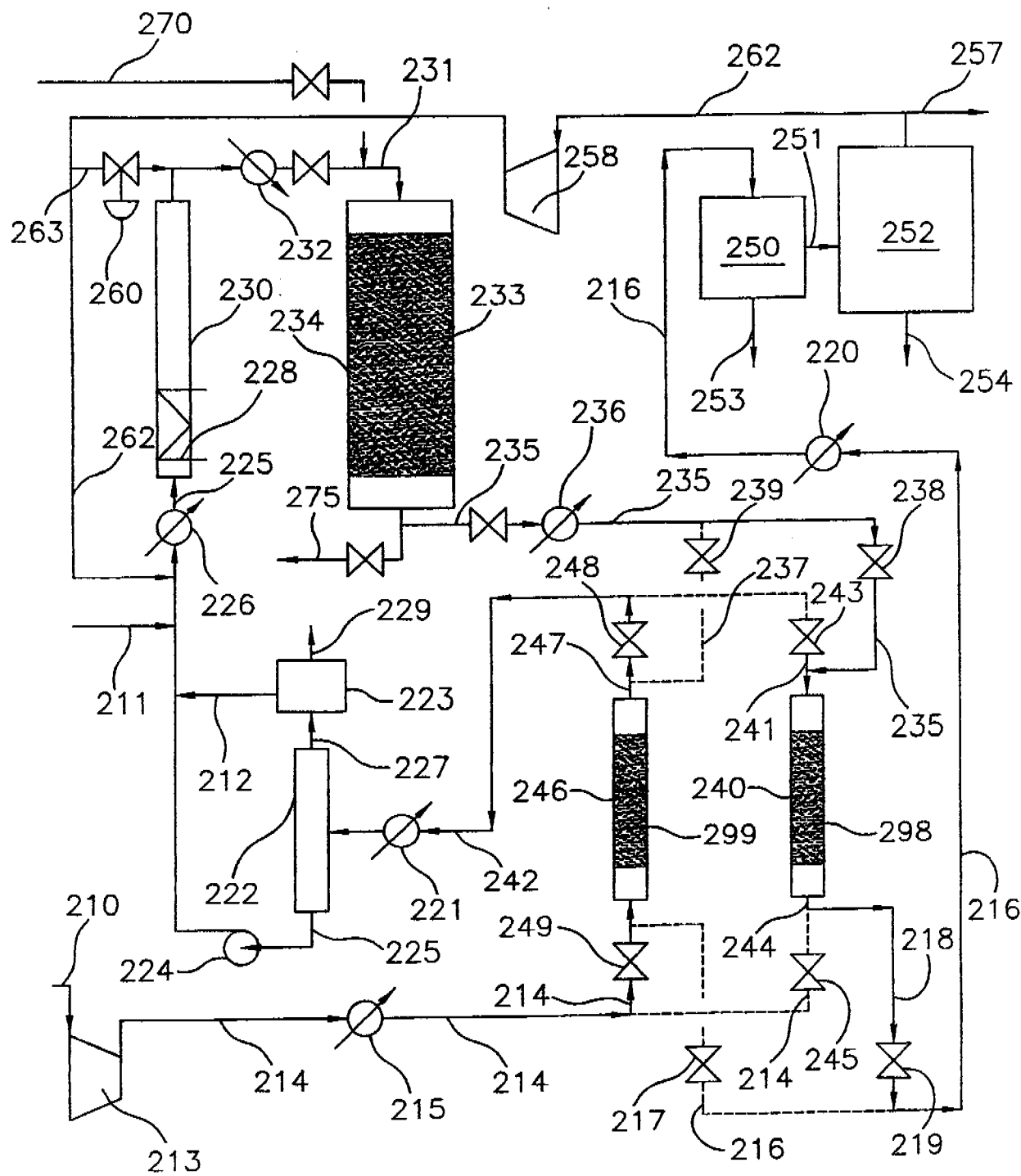
FIG. 3



112

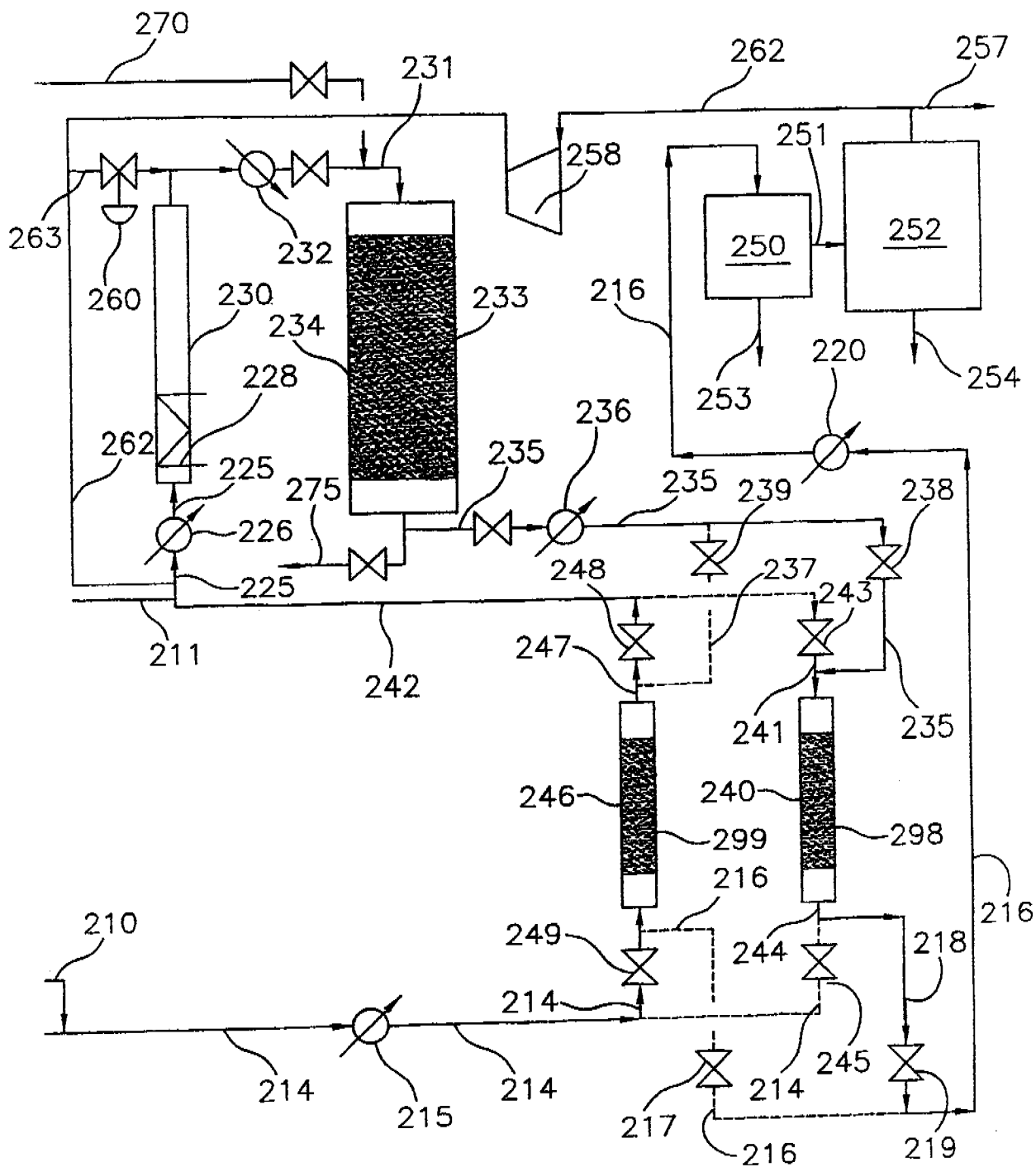
4/22

FIG. 4A



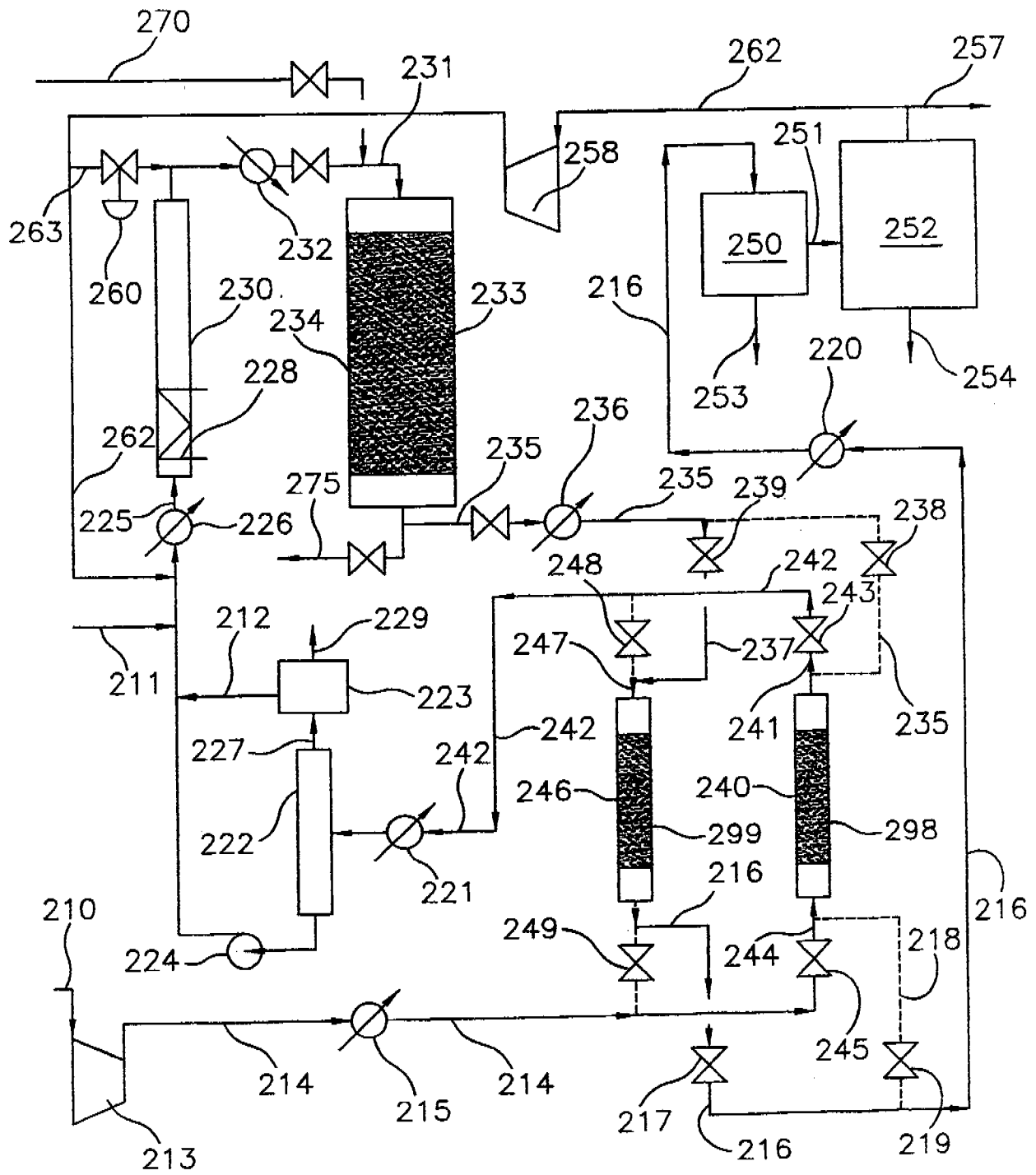
5/22

FIG. 4B



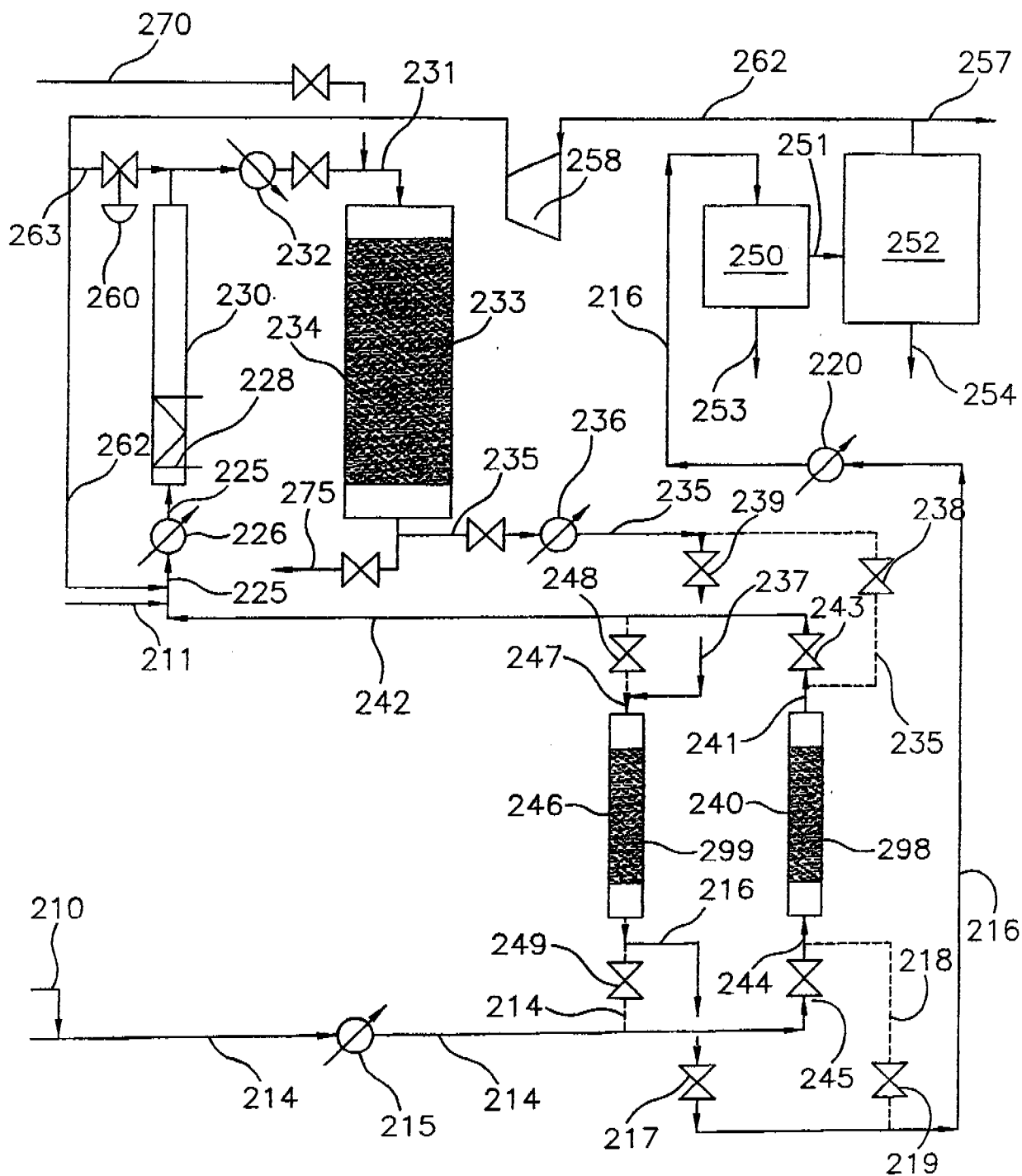
6/22

FIG. 5A



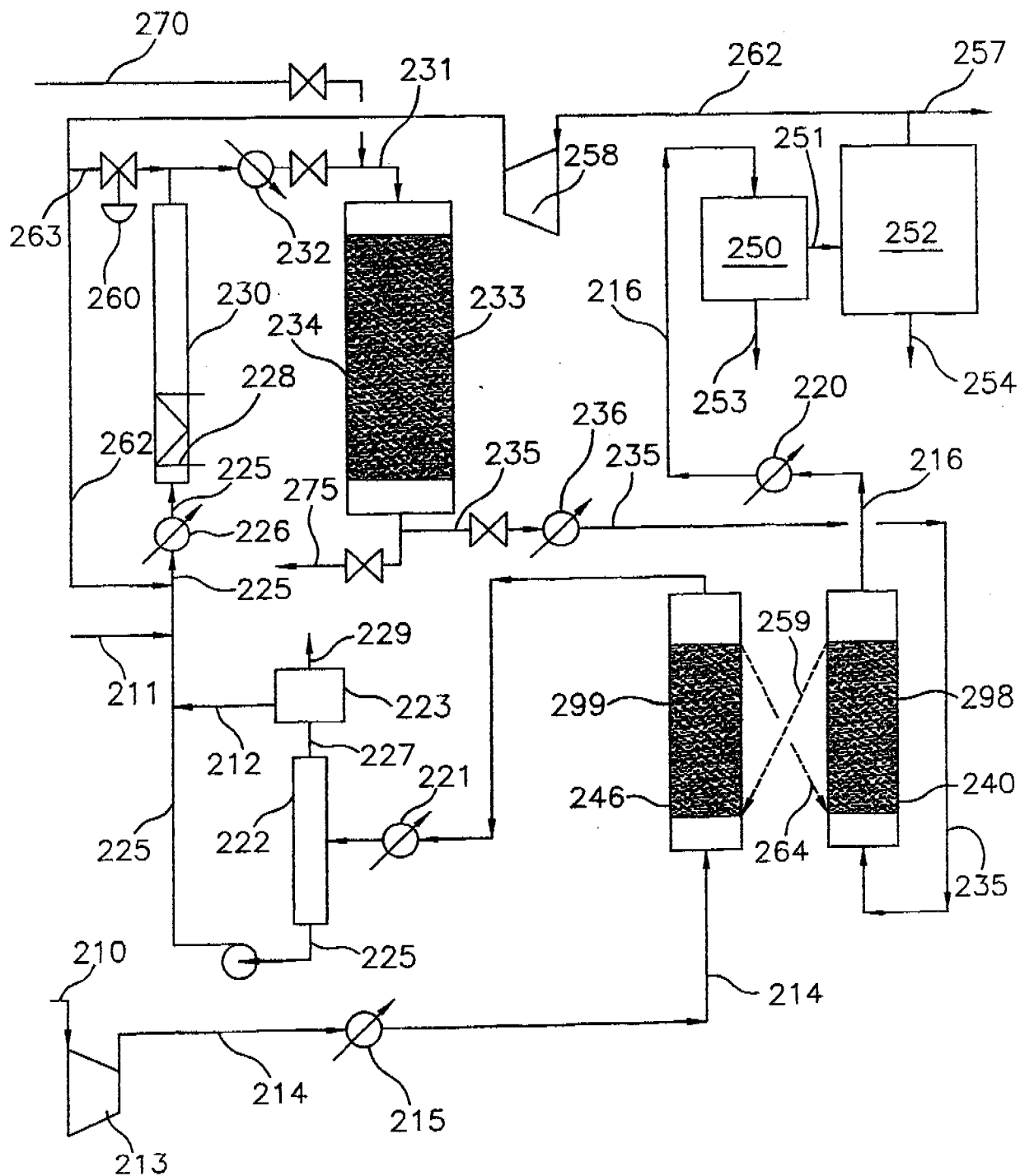
7/22

FIG. 5B



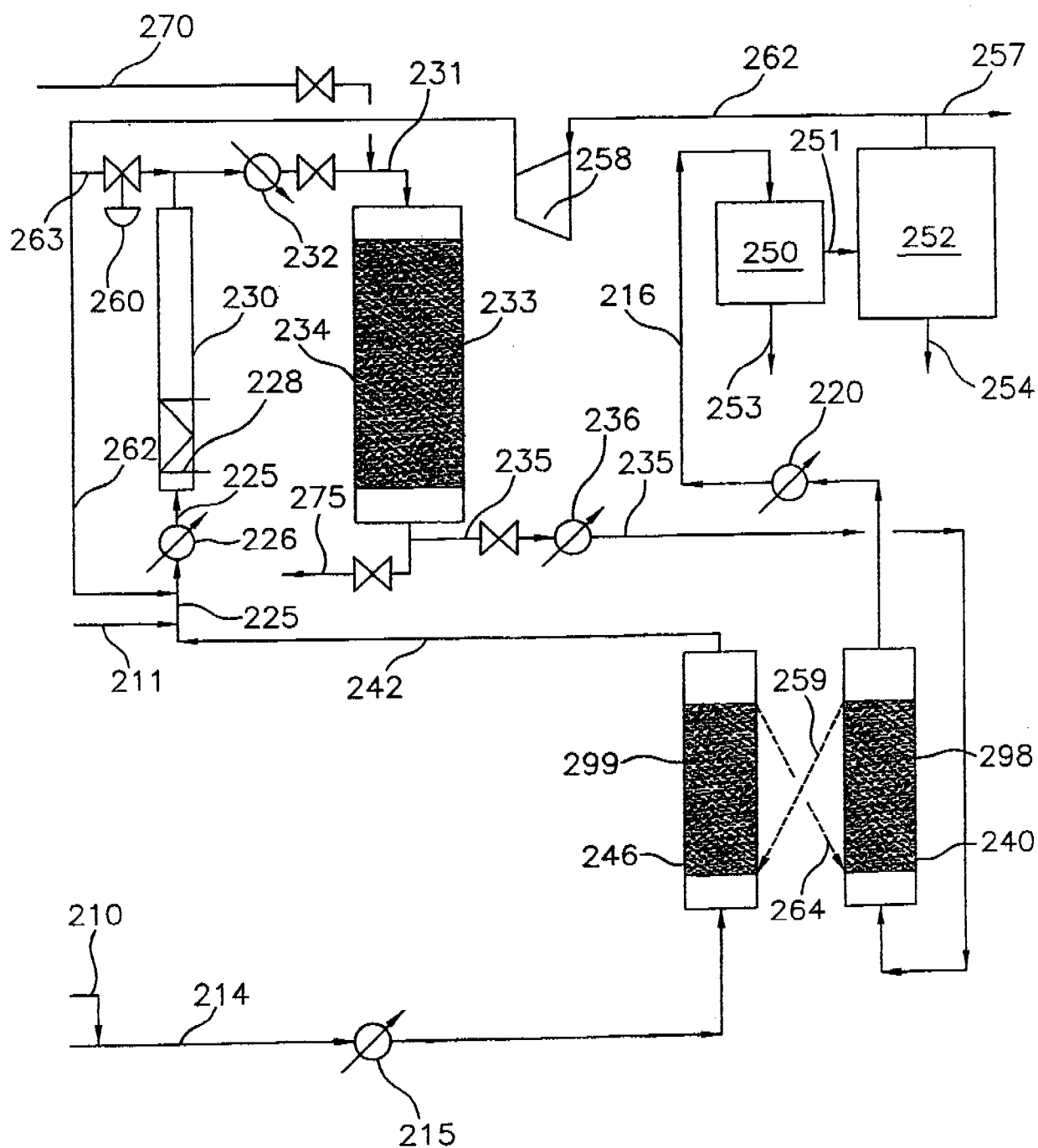
8/22

FIG. 6A



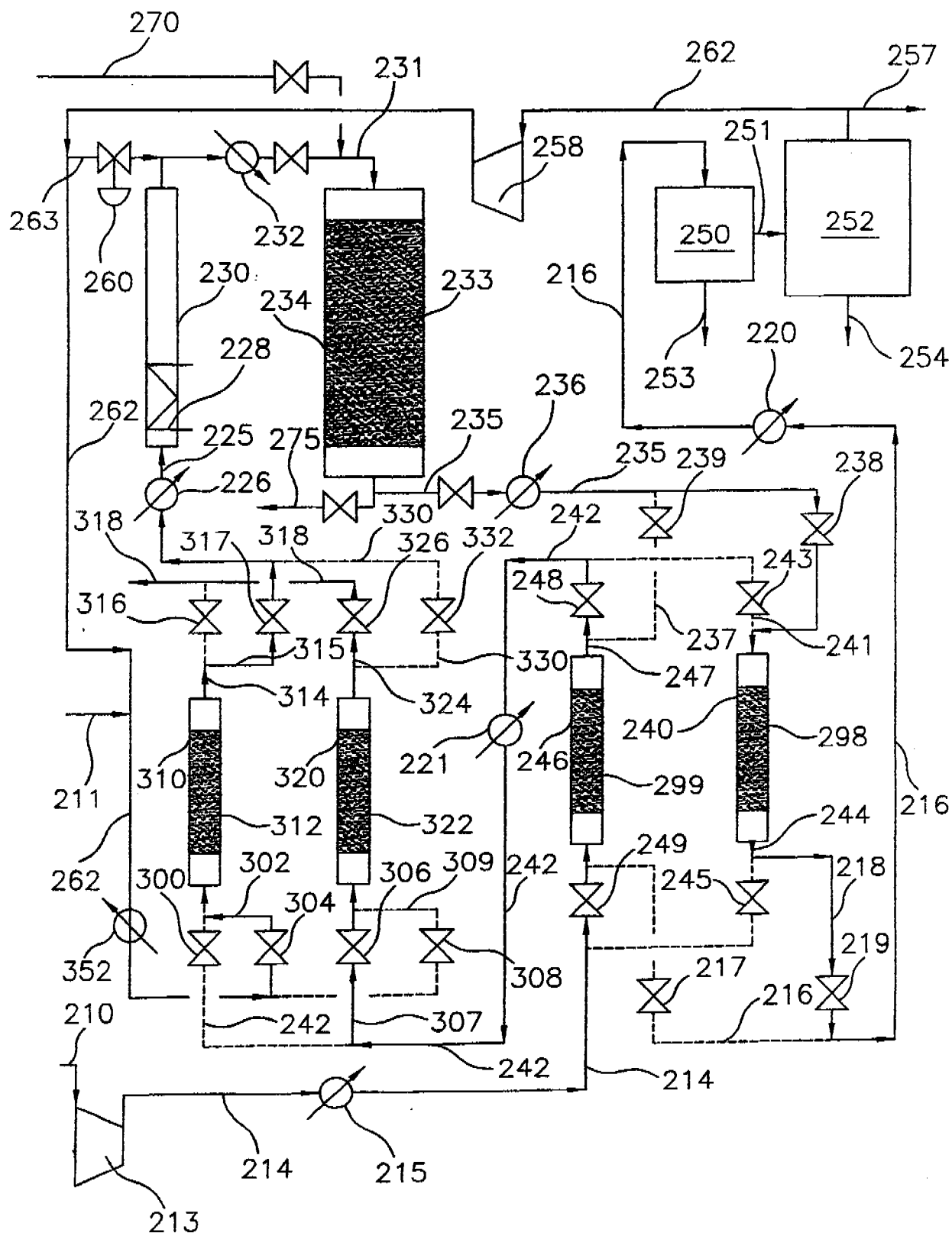
9/22

FIG. 6 B



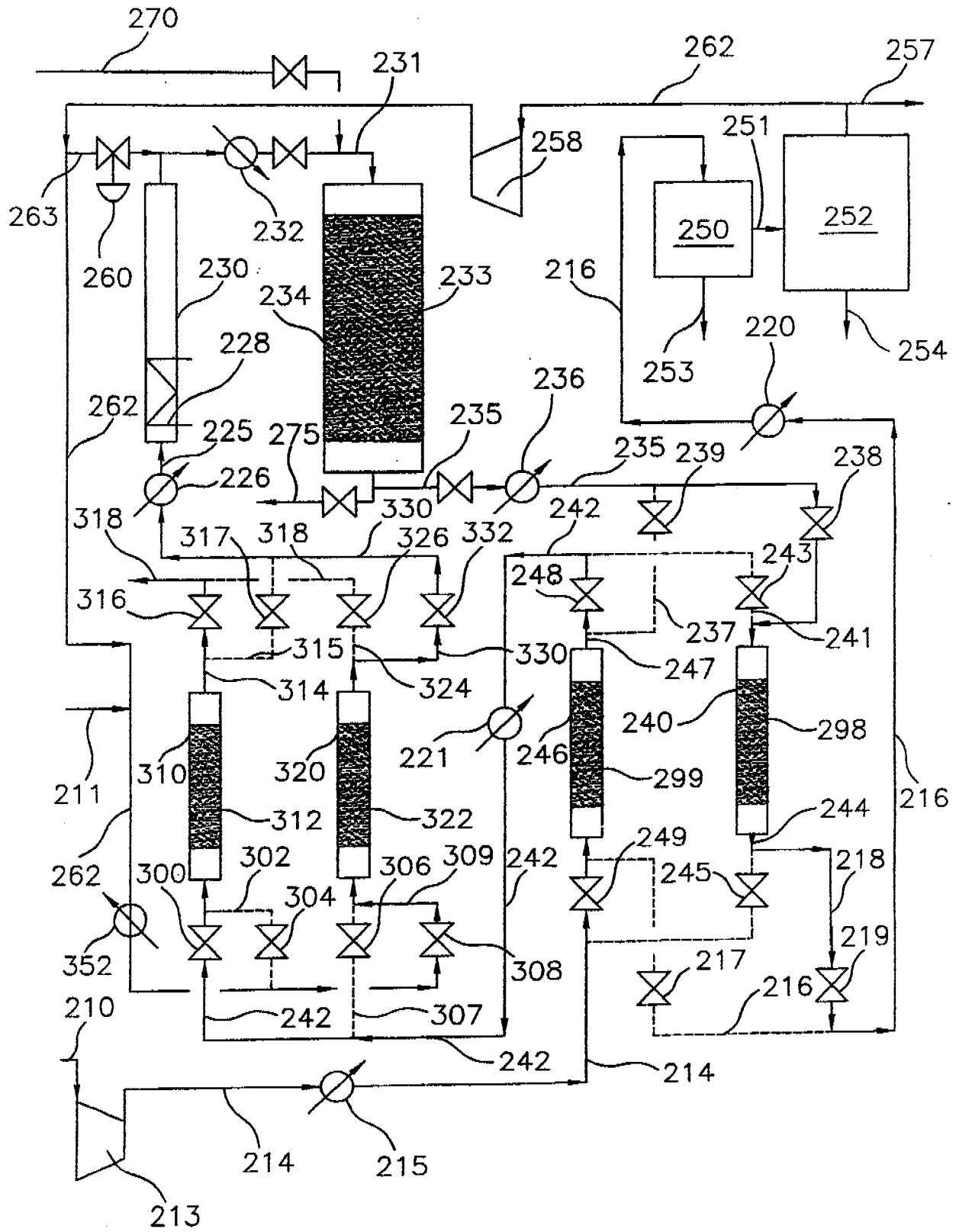
10/22

FIG. 7



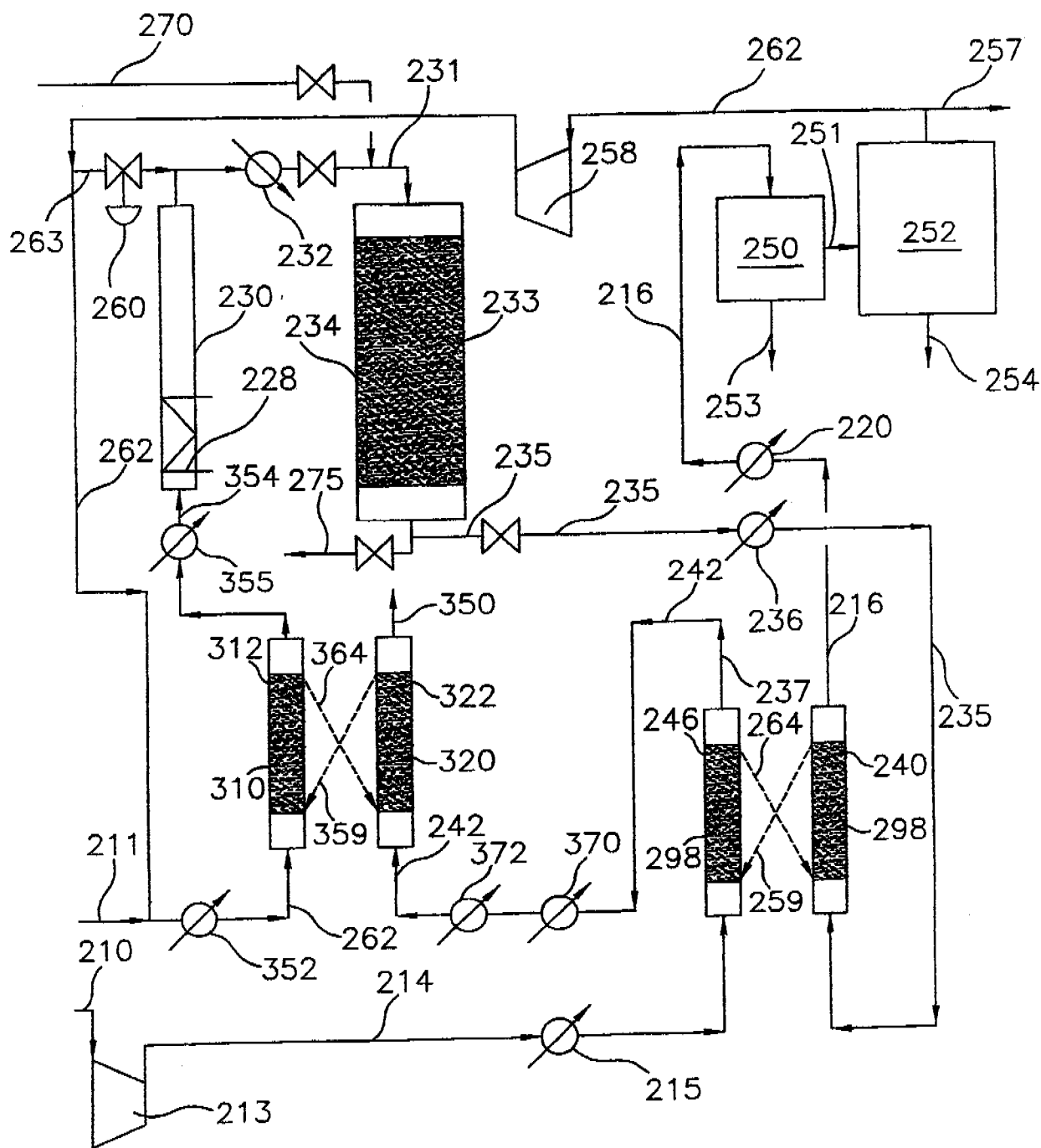
11/22

FIG. 8.



12/22

FIG. 9



13/22

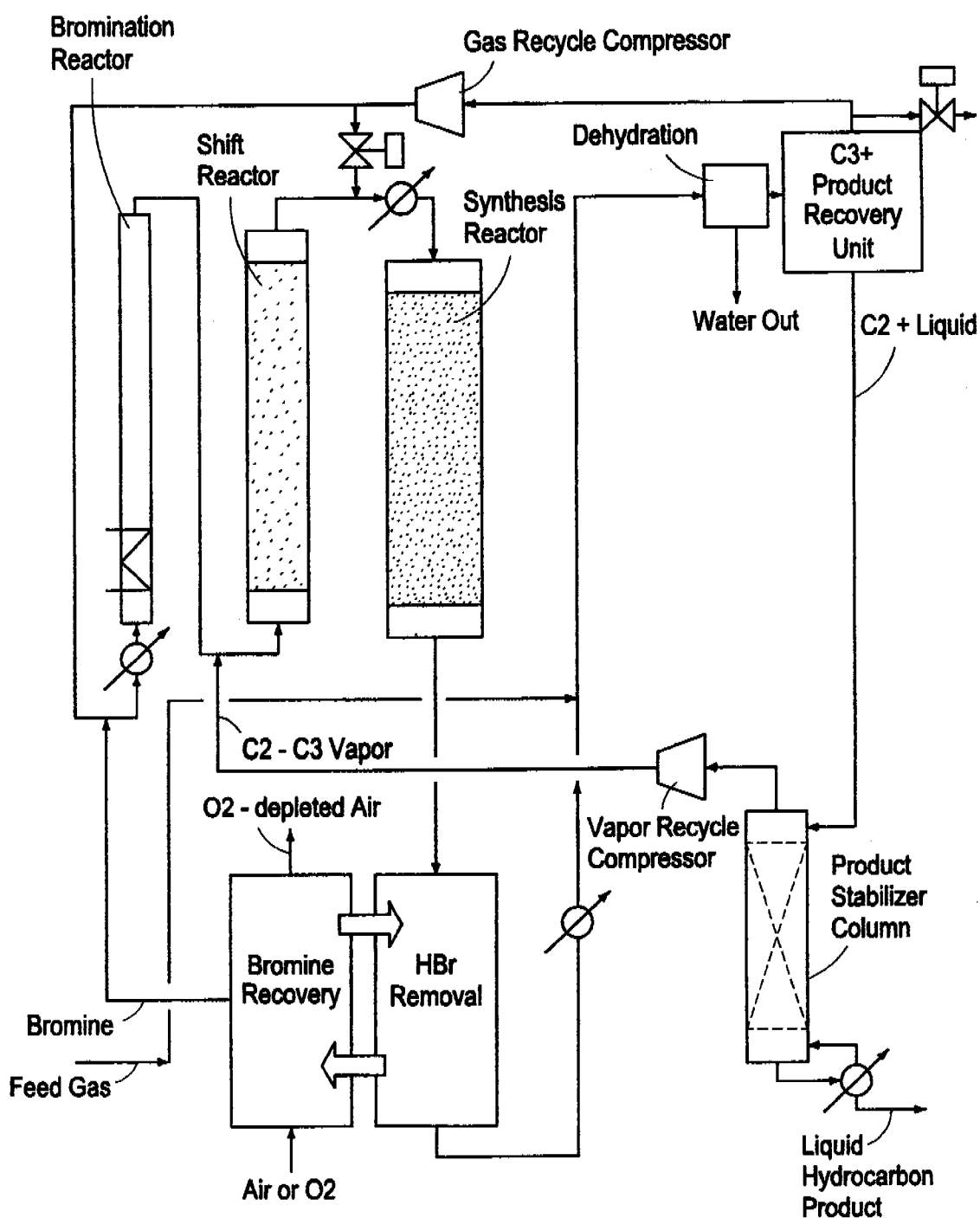


FIG. 10

14/22

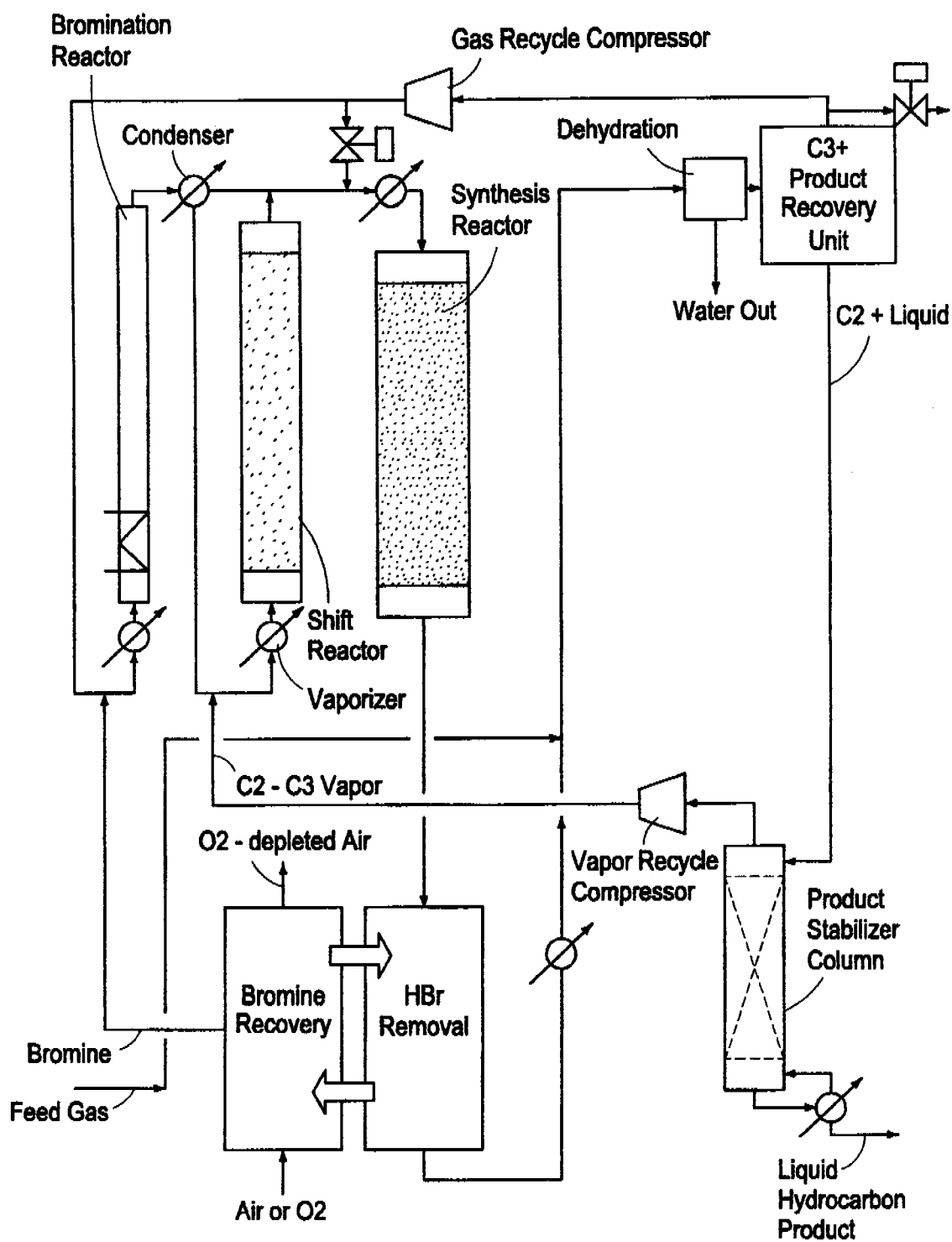


FIG. 11

15/22

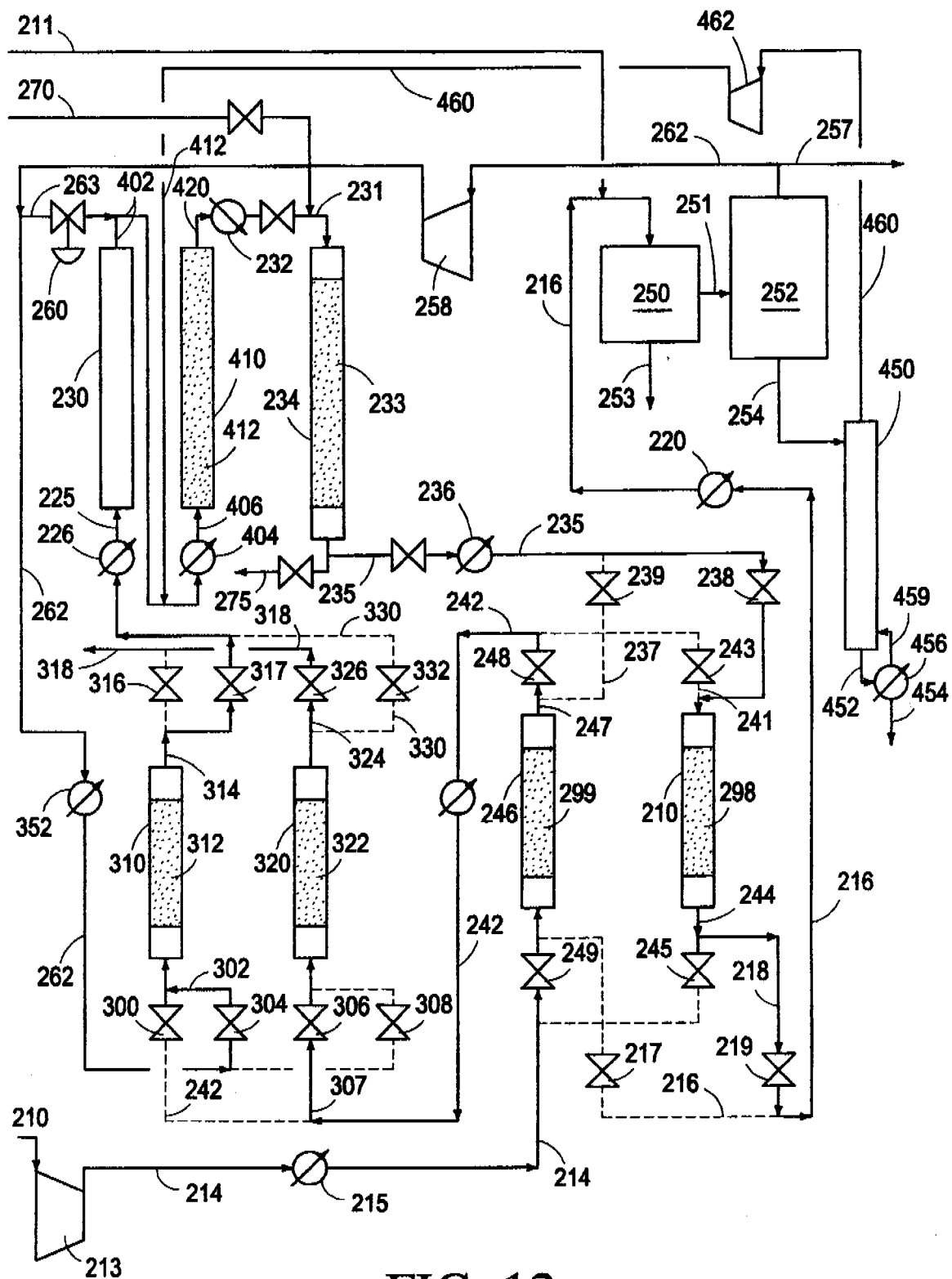
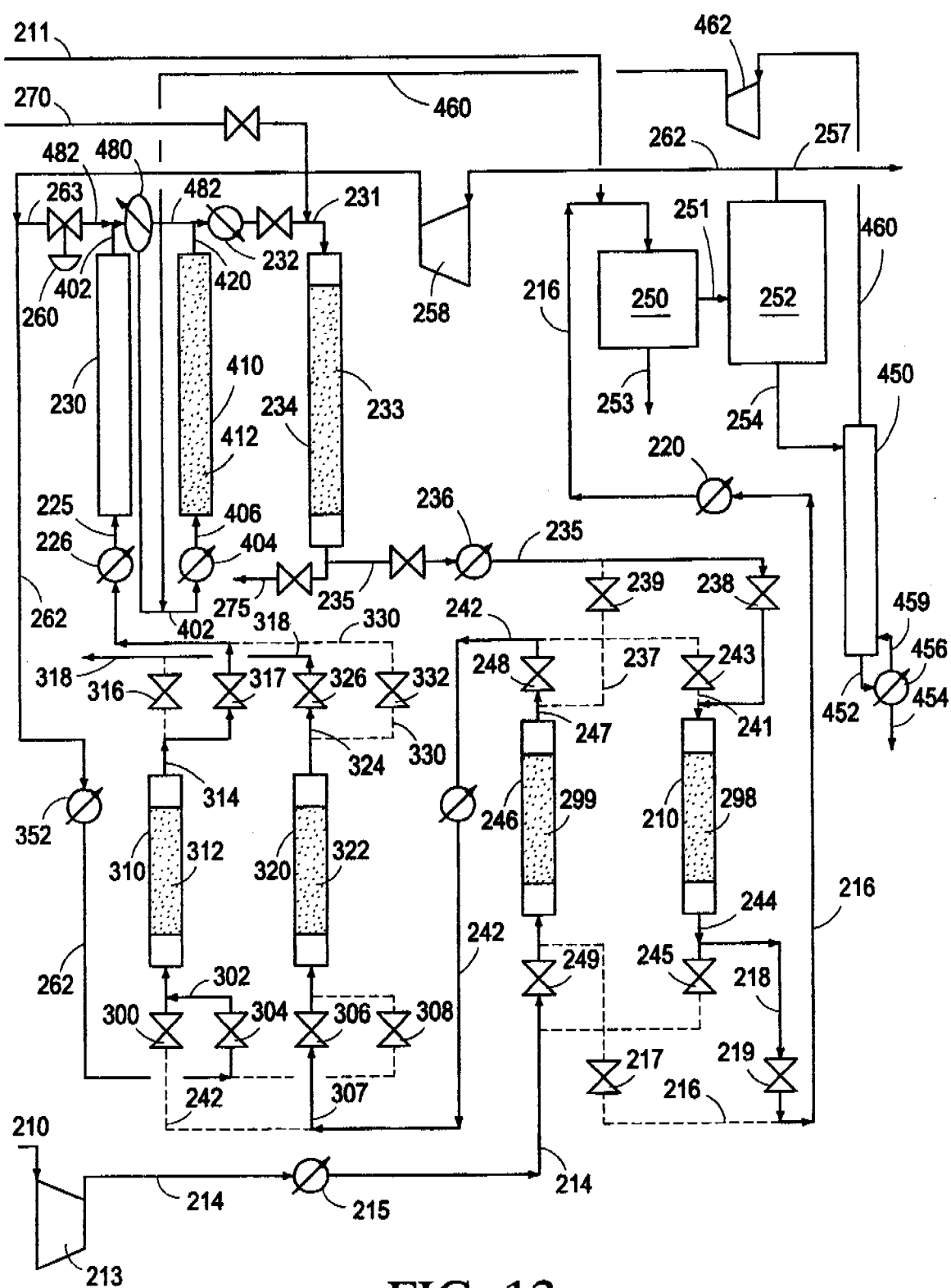


FIG. 12

16/22



125

17/22

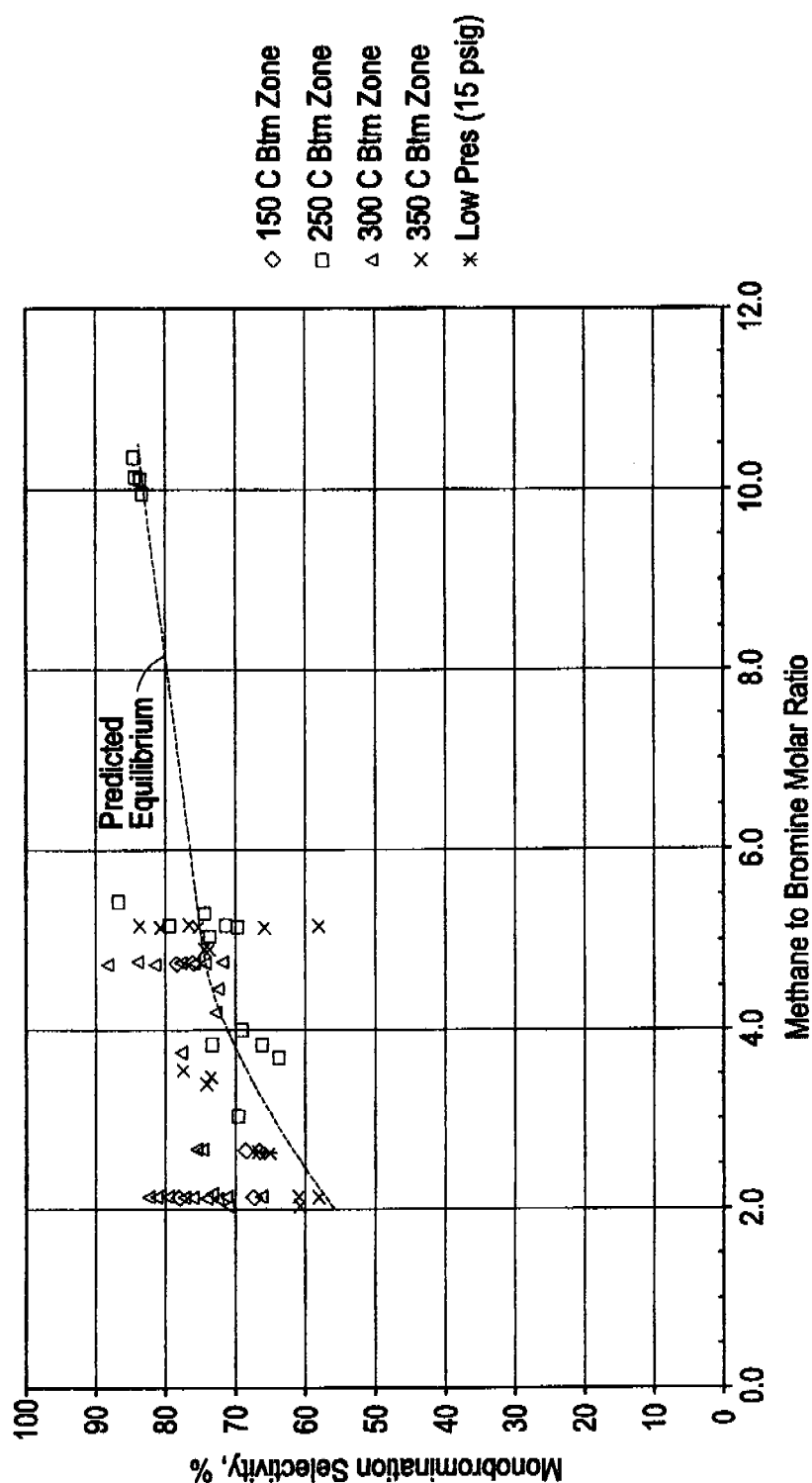


FIG. 14

126

18/22

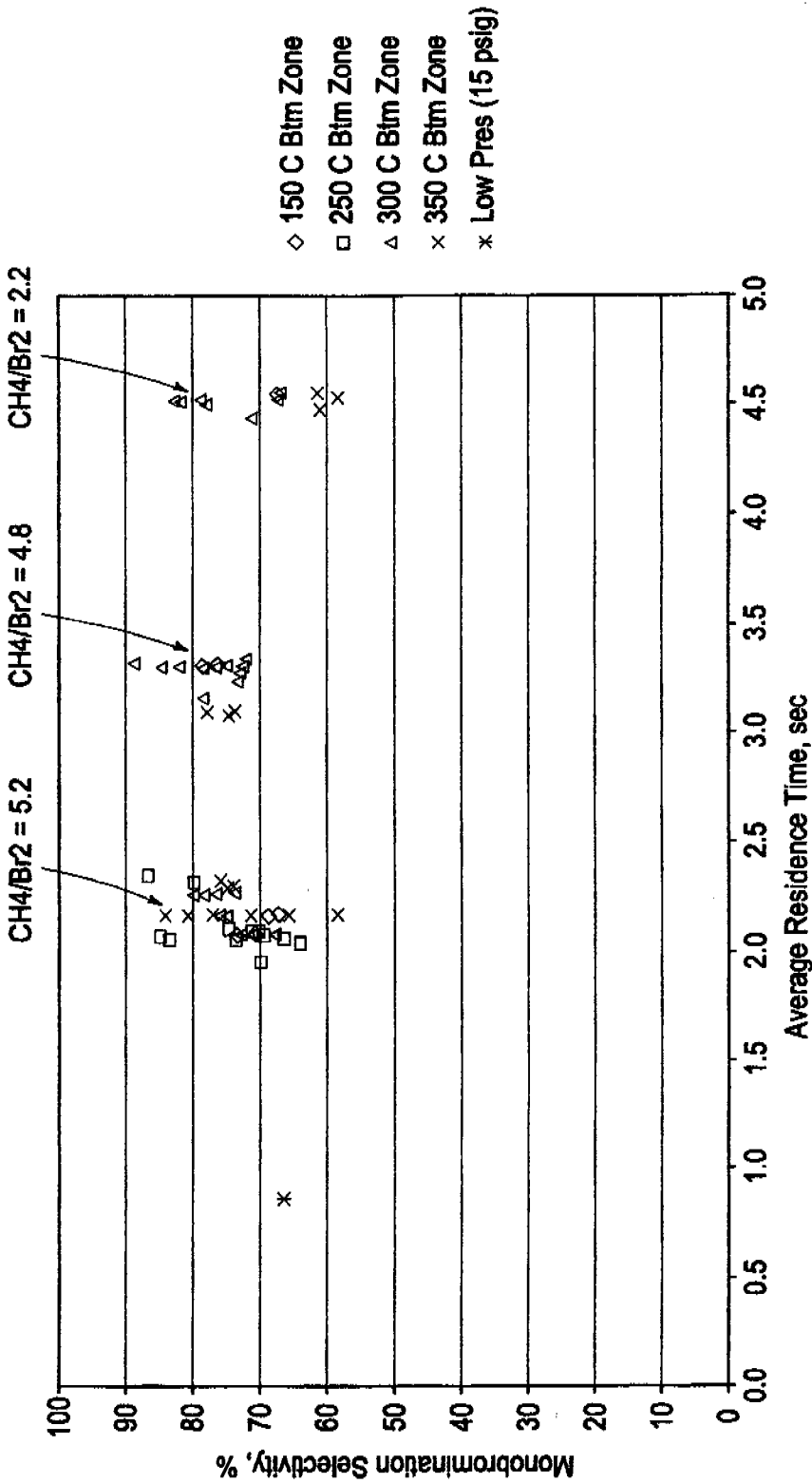


FIG. 15

127

19/22

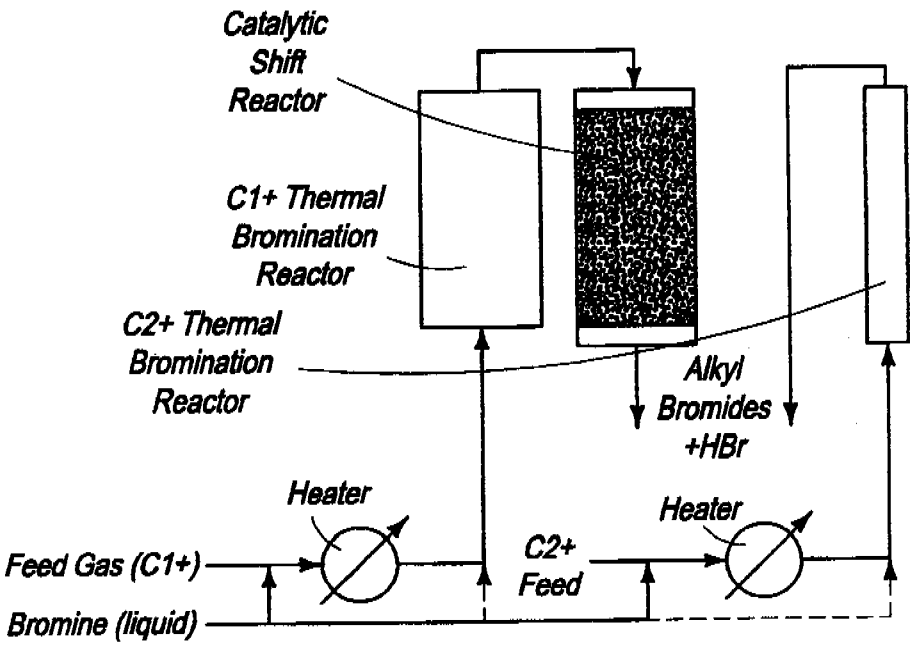


FIG. 16

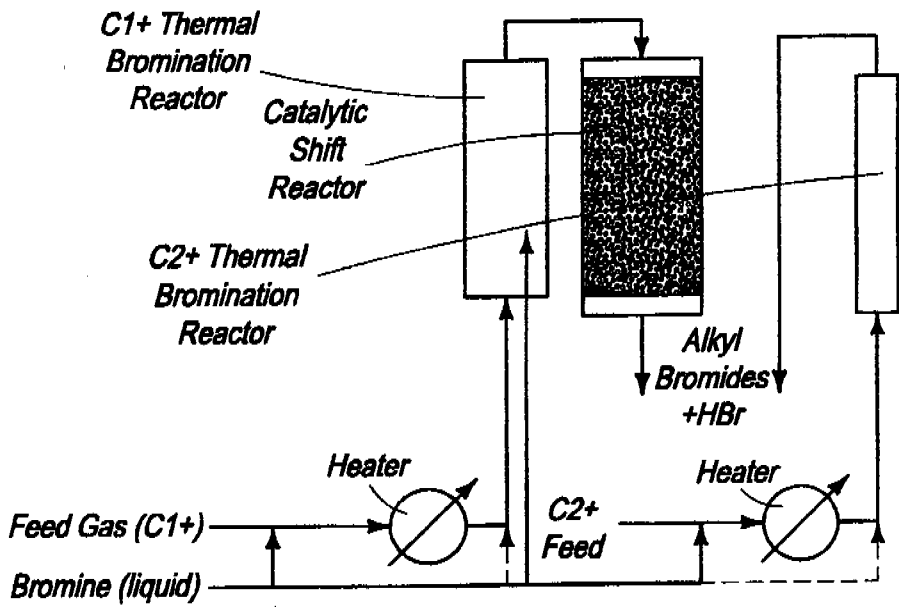


FIG. 17

128

20/22

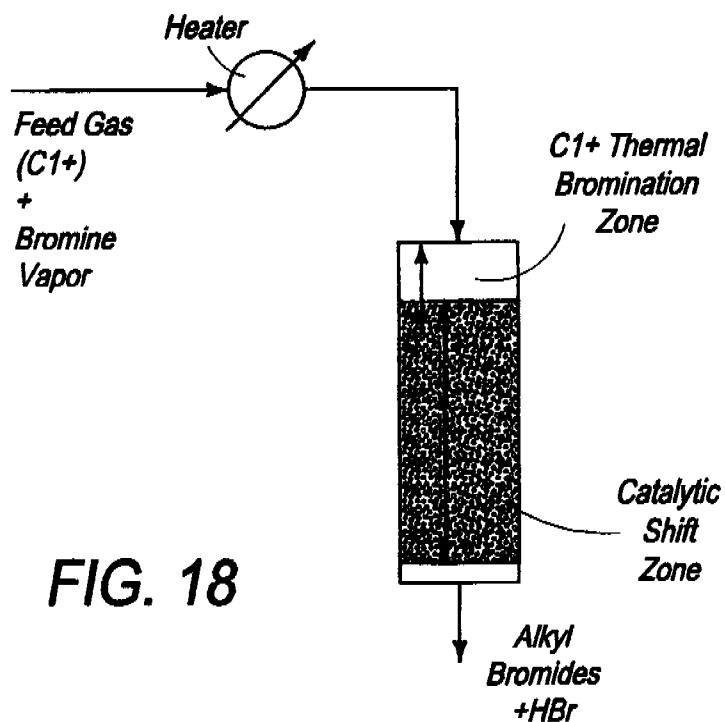


FIG. 18

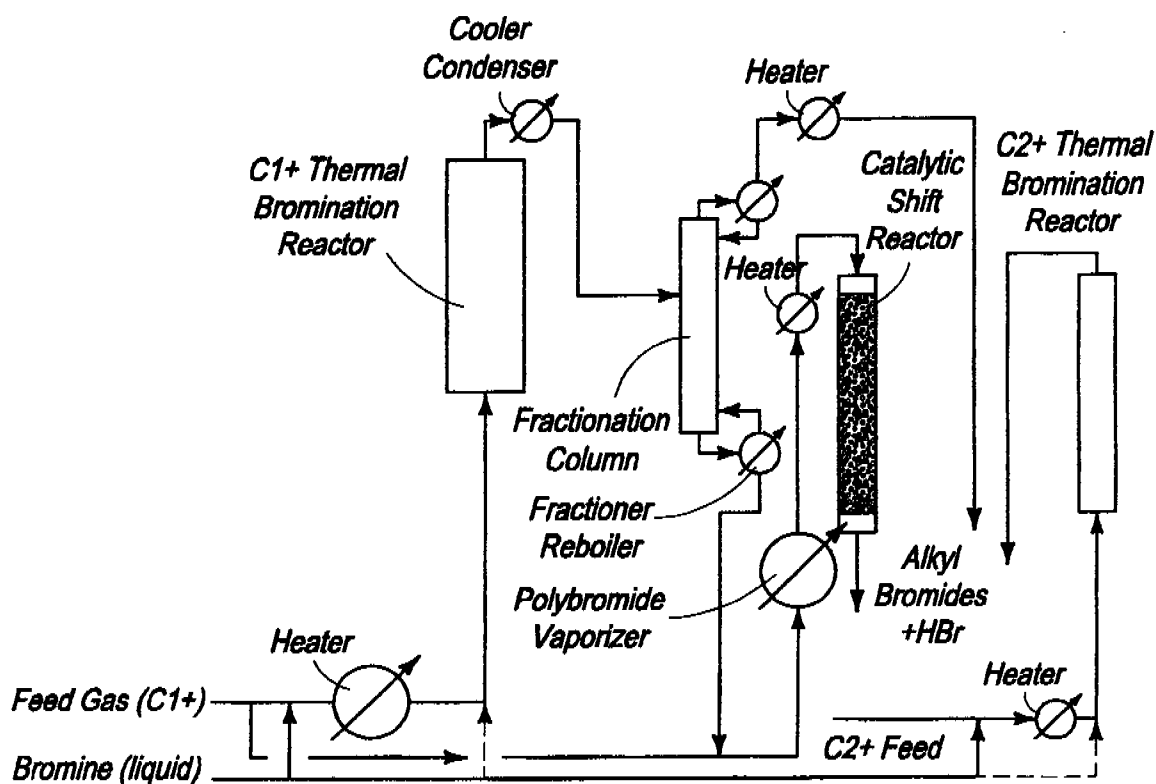


FIG. 19

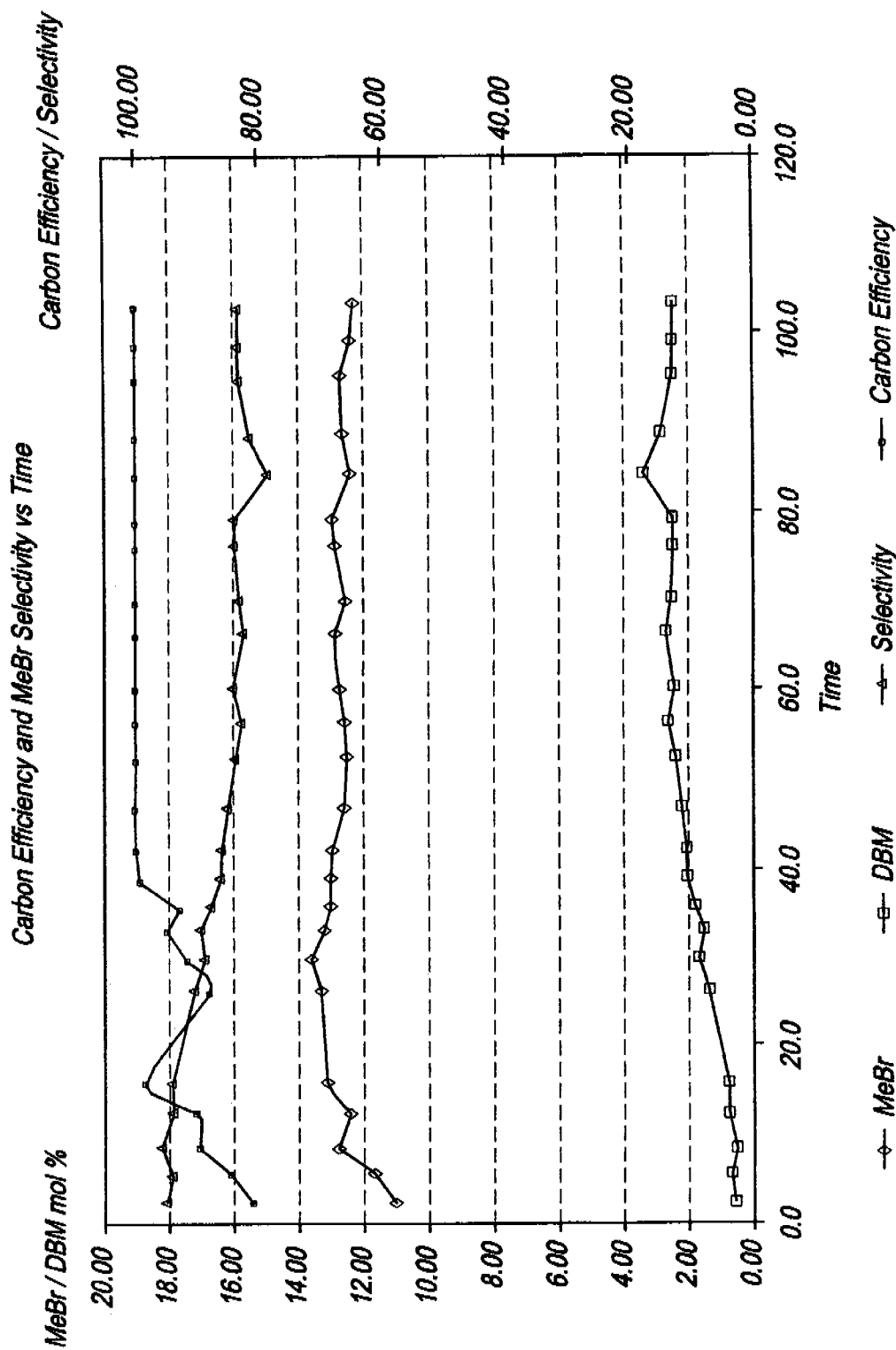


FIG. 20

22/22

Selectivities and Carbon Efficiencies at Temperatures between 490-580C.

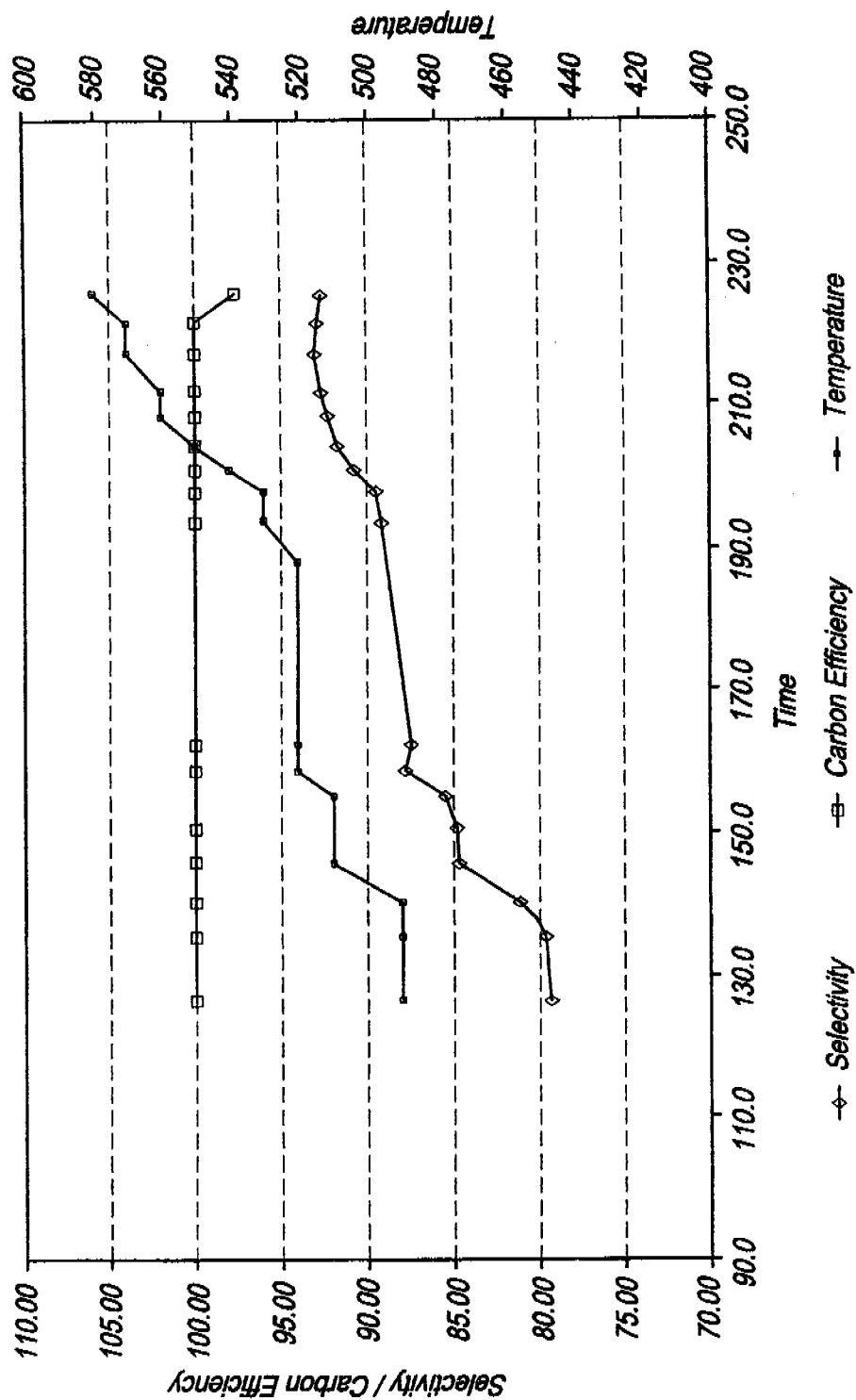


FIG. 21

130

Título: Procesos para convertir alcanos gaseosos a hidrocarburos líquidos

Resumen: Un proceso para convertir alcanos a olefinas, hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas donde un alcano abastecido gaseosamente es reaccionado térmicamente con un vapor de bromo seco para formar bromuro alquilo y bromuro de hidrógeno. Alcanos poli bromados presentes en los bromuros alquiles son reaccionados aún más con metano o cobre un catalizador adecuado para formar especies mono bromadas. La mezcla de bromuro alquilo e hidrógeno de bromuro es reaccionado sobre un catalizador adecuado sobre una temperatura suficiente para formar olefinas, hidrocarburos de mayor peso molecular o sus mezclas e hidrógeno de bromo. Varios métodos son demostrados para remover el bromuro de hidrógeno de los hidrocarburos de mayor peso molecular, para generar bromuro desde el bromuro de hidrógeno para ser usados en el proceso, y para formar selectivamente alcanos mono bromados en el paso de bromado.

Procesos para convertir alcanos gaseosos a hidrocarburos líquidos

Referente a la aplicación de patente:

Esta aplicación es una continuación- en- parte de la aplicación U.S. de patente numero serial copendiente. 12/ 138, 877 archivada el 13 de junio del 2008 y titulada "Procesos para convertir Alcanos Gaseosos en Hidrocarburos Líquidos", la cual es una continuación-en- parte de la aplicación de patente U.S. numero serial copendiente 12/ 112, 926 archivada el 30 de abril del 2008 y titulada "Proceso para convertir Alcanos Gaseosos a Olefinas" la cual es una continuación del serial de aplicación de patente U.S. numero 11/ 254, 438 archivada el 19 de octubre del 2005 y titulada "Proceso para convertir Alcanos Gaseosos a Olefinas e Hidrocarburos Líquidos," la cual es una continuación- en -parte del numero de patente U.S. 7, 348, 464 dado el 25 de marzo del 2008 y titulado "Proceso para la conversión de Alcanos Gaseosos a Hidrocarburos Líquidos," el cual es una continuación- en - parte del numero de patente U.S. 7, 244,

867 dado el 17 de Julio del 2007 y titulado "Proceso para Convertir Alcanos Gaseosos a Hidrocarburos Líquidos."

Esta aplicación es relevante a las aplicaciones de patente co-pendientes siguientes:

U.S. aplicación de patente numero serial 11/ 778, 479 presentada el 16 de julio del 2007 y titulada "Proceso para convertir Alcanos Gaseosos a Hidrocarburos Líquidos"; U.S. aplicación de patente numero serial 11/ 957, 261 presentada el 14 de diciembre del 2007 y titulada "Proceso para convertir Alcanos Gaseosos a Hidrocarburos Líquidos"; U.S. aplicación de patente numero serial 12/ 123, 924 presentada el 20 de mayo del 2008 y titulada "Proceso para convertir Alcanos Gaseosos a Hidrocarburos Líquidos"; y U.S. aplicación de patente numero serial 12/ 139, 135 presentada el 13 de Junio del 2008 y titulada "Hidrogenación de Alcanos Multi Bromados".

Antecedentes de la invención

La invención presente es relevante a los procesos para convertir alcanos de menor peso molecular a olefinas, hidrocarburos de mayor peso molecular, o mezclas de ellos que puedan ser útiles como combustibles o monómeros e intermedios en la producción de combustibles o químicos, como lubricantes y aditivos de combustible, y más en particular, en una o más demostraciones, para procesos donde el gas que comprende alcanos de menor peso molecular son reaccionados con bromo para formar bromuros alquiles y ácido hidrobrómico en una forma para reducir efectivamente la formación de especies multi bromados a un nivel que pueda tolerar pasos de proceso subsecuentes.

El gas natural el cual es primariamente compuesto de metano y u otro alcano ligero ha sido descubierto en grandes cantidades a través del mundo. Muchas de las localidades en las cuales el gas natural ha sido descubierto son lejanas a regiones pobladas las cuales tienen enormes infraestructuras de tuberías o demanda del mercado por gas natural. Por la baja densidad del gas natural, el transporte de dicha forma gaseosa, por ejemplo, por tubería o como gas comprimido en embarcaciones de gas, sea muy costoso. De acuerdo, límites prácticos y económicos existen sobre la distancia la cual el

gas natural puede ser transportado en su forma gaseosa. Licuefacción criogénica del gas natural (llamada a menudo "LNG") es usada a menudo para transportar gas natural más económicamente a través de largas distancias. Sin embargo, este proceso LNG es caro y hay instalaciones de regasificación limitadas en solo un poco de países que estén equipados para importar LNG.

Otro uso del metano es para abastecer los procesos de la producción de metanol. El metanol puede ser construido comercialmente a través de la conversión del metano a la síntesis de gas (CO y H_2) (a lo que se refiere a menudo como "syn-gas") a temperaturas más altas (ej., aproximadamente 1000°C .) Seguido de una síntesis alta presión (aproximadamente 100 atmósferas). También hay varios tipos de tecnologías para la producción y síntesis del gas de metano. Entre ellas está la reforma de vapor de metano (SRM), oxidación parcial (POX), reformación auto termal (ATR), reformación de calentamiento de gas (GHR), y varias combinaciones de ellas. Existen ventajas y desventajas asociadas con cada uno. Por ejemplo, SMR y GHR usualmente son operadas con presiones y temperaturas altas, generalmente excediendo 600°C ., y son reacciones endotérmicas las cuales requieren hornos costosos o reactores aleaciones resistentes al calor y corrosión y tubos de transferencia de calor llenados de catalizadores de reforma costosos y altas temperaturas abastecidas y una fuente externa al reactor, para así formar la combustión del gas natural, como se utiliza a menudo en SMR. Los procesos de POX y ATR usualmente operan en presiones altas e inclusive temperaturas más altas, generalmente excediendo 1000°C . y utilizan reacciones exotérmicas en las cuales una fracción significativa del hidrocarburo abastecido es convertido a CO_2 y una gran cantidad de la alta temperatura pérdida de calor tiene que ser recuperada por rechazada, por lo tanto reactores alineados re-factoriamente complejos y costosos y calderas de alta presión de pérdida de calor para sofocar y enfriar la síntesis del gas vertido son requeridos. También, costos de capital significativos y altas cantidades de poder son requeridos para la compresión del oxígeno o aire en esos procesos de alta presión. Por lo tanto, por las altas temperaturas

y presión requeridas, la tecnología de síntesis de gas es vista generalmente como muy costosa, resultando en un producto de metanol de alto costo. Este costo puede limitar los usos de mayor valor del metanol, como para materia prima química y solventes. Además, se cree generalmente que la producción de la síntesis de gas puede ser ineficiente químicamente y termodinámica mente, en que puede producir un gran exceso de desperdicio de calor y dióxido de carbono no deseado, lo cual reduce la eficiencia de la conversión de carbón del proceso. Fischer- Tropsch la tecnología de gas-a-líquidos (GTL) puede también ser usada para convertir gas de síntesis a un hidrocarburo líquido más pesado, aunque los costos de inversión para este proceso en este punto del tiempo son mayores que otros tipos de procesos. En cada caso, la producción de gas de síntesis representa una gran fracción de los costos capitales para estos procesos de conversión de metano y limita la eficiencia máxima de carbón que estos procesos pueden obtener.

Varias alternativas a la producción convencional de la síntesis del gas como una ruta al metanol otro hidrocarburo de mayor peso molecular han sido propuestas. Aunque, hasta la fecha, ninguna de estas alternativas ha obtenido estatus comercial por varias razones. Algunas de las alternativas previas, métodos de arte anterior son dirigidos a reaccionar alcanos menores, como el metano, con un haluro metálico para formar un haluro alquilo y haluro hidrógeno, el cual puede ser reaccionado con óxido de magnesio para formar alcanos correspondientes. La halogenación del metano usando cloro como el halógeno usualmente resulta en selectividad pobre para el haluro no metilo (CH_3Cl), pero en vez produce desechos no deseados como CH_2Cl_2 y CHCl_3 . Éstos son creados como difíciles de convertir o que requieren limitaciones severas de pase por conversión, y por lo tanto tienen ritmos de reciclaje muy altos.

Otros procesos existentes proponen la cloración catalítica de bromación del metano como una alternativa para generar síntesis de gas (CO y H_2). Para mejor selección de un paso de halogenación de metano y un proceso general para la producción de metanol, un proceso enseña el uso de bromo, generado por la descomposición térmica

de un bromuro metálico, para los alcanos bromados en la presencia de alcanos excesivos, lo cual resulta en una mejor elegibilidad para los intermedios halogenados como el bromuro metilo. Para evitar percances de utilizar lechos de fluidizado para mover sólidos, el proceso utiliza una mezcla líquida circulante de hidratos de cloruro de metal y bromuros de metal. Otros procesos también son capaces de obtener una mayor elegibilidad a los intermediarios mono halogenados por el uso de la bromación. El bromuro alquilo resultante intermedio como el bromuro metilo, y aún más convertido a los alcoholes correspondientes y éter, a través de la reacción con óxidos metálicos y las lechos circulantes de sólidos movibles. Otra demostración de dichos procesos evita percances de las lechos movibles al usar un transporte de reactor de zona conteniendo una lecho fija de metal bromuro óxido sólido que es operado cíclicamente en cuatro pasos. Mientras dicho éter, como el di metilo éter (DME) son prometidos de substitutos de combustible de motores diesel, hasta ahora, no existe un mercado substancial para DME, y por lo tanto sería un proceso adicional catalítico muy costoso de pasos el cual sería requerido para convertir DME a un producto recientemente aceptable en el mercado. Otros procesos han sido propuestos los cuales circulan la necesidad de la producción de la síntesis de gas, como el número de patente U.S. 4, 467, 130 para Olah en el cual el metano es catalíticamente condensado a un hidrocarbano del rango de gasolina a través de la condensación catalítica usando catalizadores súper ácidos. Aunque, ninguno de los medios alternativos anteriores han resultado en procesos comerciales.

En unos casos, alcanos substituidos, en particular metanol, pueden ser convertidos olefinas e hidrocarburos de gasolina en un rango de ebullición bajo varias formas de aluminio silicatos cristalinos también conocidos como zeolita. En el proceso de metano a gasolina (MTG), un catalizador selectivo de forma zeolita, ZSM- 5, es usado para convertir el metano a gasolina. Carbón o gas metano puede ser convertido a metanol usando tecnología convencional y subsecuentemente convertido a gasolina. Aunque por los altos costos de la producción de metanol, y en los precios recientes o

proyectados de la gasolina, el proceso MTG no es considerado viable económicamente. Por lo tanto, existe la necesidad para procesos económicos para la conversión de metano y otros alcanos encontrados en varios abastecimientos de gas a olefinas, hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas de ellos los cuales tienen un valor incrementado y más económicamente transportados por lo tanto ayudan significativamente al desarrollo de reservas de gas natural remotas. Una necesidad existe para una manera eficiente de alcano bromado se presenta en varios abastecedores de gas, como el gas natural, a alcanos mono bromados mientras se minimiza la formación de una cantidad de alcanos multi halogenados indeseados.

Resumen de la invención

para alcanzar el presente y otros objetos, de acuerdo con el propósito de la presente invención, como se demuestra y se describe generalmente aquí, una caracterización de la presente invención es un proceso que comprende contactar bromo con alcanos gaseosos conteniendo metano a una primera temperatura suficiente para formar productos de brominación compuestos de bromuro alquilo y reaccionando el bromuro alquilo con una porción del metano en la presencia de un catalizador y una segunda temperatura suficiente para convertir por lo menos una porción del Alcano poli bromato presente en el bromuro alquilo para los alcanos mono bromados.

Breve descripción de las ilustraciones

Las ilustraciones acompañantes, las cuales son incorporados y forman parte de las especificaciones, ilustran las demostraciones de la presente invención y, junto con la descripción sirven para explicar los principios de la invención.

En las ilustraciones:

Figura 1 es un diagrama de flujo en bloque simplificado del proceso de la presente invención;

Figura 2 es una vista esquemática de una demostración de los procesos de la presente invención;

Figura 3 es una vista esquemática de otra demostración de los procesos de la presente invención;

Figura 4A es una vista esquemática de otra demostración del proceso de la presente invención;

Figura 4B es una vista esquemática de la demostración de los procesos de la presente invención ilustrada en la figura 4A demostrando un esquema de proceso alternativo el cual puede ser usado cuando el oxígeno es usado en lugar de aire en el paso de oxidación;

Figura 5A es una vista esquemática de la demostración de los procesos de la presente invención ilustrada en la figura 4A con el flujo a través del las lechos de óxido metálico siendo reversas;

Figura 5B es una vista esquemática de una demostración de los procesos de la presente invención ilustrados en la figura 5A demostrando un esquema de proceso alternativo el cual puede ser usado cuando el oxígeno es usado en vez del aire en la etapa de oxidación;

La figura 6A es una vista esquemática de otra demostración de los procesos de la presente invención;

Figura 6B es una vista esquemática de la demostración de los procesos de la presente invención ilustradas en la figura 6A demostrando un esquema alternativo de proceso el cual puede ser usado cuando el oxígeno es usado en vez del aire en la etapa de oxidación;

Figura 7 es una vista esquemática de otra demostración de los procesos de la presente invención;

Figura 8 es una vista esquemática de la demostración de los procesos de la presente invención ilustrados en la figura 7 con el flujo a través de los lechos de óxido de metal siendo reversos;

Figura 9 es una vista esquemática de otra demostración de los procesos de la presente invención;

Figura 10 es un diagrama de flujo de bloque simplificado de los procesos de la presente invención configurados de acuerdo a una demostración de la presente invención para reducir la formación de alcanos multi bromados;

Figura 11 es un diagrama de flujo en bloque simplificado de los procesos de la presente invención configurados de acuerdo con otra demostración de la presente invención para reducir los alcanos multi bromados;

Figuras 12 es una vista esquemática de la demostración de los procesos de la presente invención ilustrados en las figuras 7 y 8 y aún más configurados de acuerdo con el diagrama de flujo en bloque de la figura 10 para incorporar un reactor de cambio en una configuración en serie;

Figura 13 es una vista esquemática de la demostración de los procesos de la presente invención ilustrados en las figuras 7 y 8 aún más configurados de acuerdo con el diagrama de fluido en bloque de la figura 10 para incorporar un reactor de cambio en una configuración paralela;

Figura 14 es una gráfica de selectividad mono bromación para variar el metano radios molares bromo usados en la etapa de bromación de la presente invención;

La figura 15 es una gráfica de selectividad de mono bromación contra el tiempo de residencia promedio para variar metano a los radios molares de bromo empleados en la etapa de bromación de la presente invención;

Figura 16 es una vista esquemática de los procesos de la presente invención configurados de acuerdo con una demostración de la presente invención para

incorporar un reactor de cambio catalítico en una serie de configuración para reducir la formación de alcanos multi bromados;

Figura 17 es una vista esquemática de los procesos de la presente invención configurados de acuerdo con otra demostración de la presente invención para incorporar un reactor de cambio catalítico en una configuración en serie para reducir la formación de alcanos multi bromados;

Figura 18 es una vista esquemática de los procesos de la presente invención configurados de acuerdo con una próxima demostración de la presente invención para incorporar un reactor de cambio catalítico en una configuración paralela para reducir la formación de alcanos multi bromados;

Figura 19 es una vista esquemática de los procesos de la presente invención configurados de acuerdo con una demostración aún más lejana de la presente invención para incorporar un reactor de cambio catalítico en una configuración paralela para reducir la formación de alcanos multi bromados;

Figuras 20 es una gráfica de la eficiencia del carbón y selectividad de mono bromación para el metano variable vs. Tiempo en la etapa de bromación de una demostración de los procesos de la presente invención; y

Figura 21 es una gráfica de las eficiencias del carbón y selectividad de mono bromación para temperaturas variables usadas en la etapa de bromación de una demostración de los procesos de la presente invención.

Descripción detallada de las demostraciones preferidas.

El término " hidrocarburos de alto peso molecular" como se usa aquí se refiere a hidrocarburos conteniendo cadenas de C_3 y mayores cadenas de hidrocarburo. En algunas demostraciones, los hidrocarburos de mayor peso molecular pueden ser usados directamente como un producto (ej. LPG, combustible de motor, etc.). En otras ocasiones, la corriente de hidrocarburo de mayor peso molecular puede ser usada

como un producto intermedio o como materia prima para próximos procesos. En otras ocasiones, el hidrocarburo de mayor peso molecular puede ser aún más procesado, por ejemplo, para producir combustibles del grado de gasolina, y aditivos de combustible. En algunas demostraciones, los hidrocarburos de mayor peso molecular obtenidos los procesos de la presente invención pueden ser usados directamente como combustible de gasolina de motor teniendo un contenido aromático substancial, como un envase de mezcla de combustible, o como materia prima para próximo procesamiento de dicha materia romántica para producir polímeros aromáticos como el poliestireno y otros polímeros relacionados una materia olefina para un proceso para producir poli olefina. El término "olefina" como se usa aquí se refiere a hidrocarburos que contienen de dos a seis átomos de carbono y por lo menos una doble conexión de carbono-carbono. La olefina puede ser aún más procesada si se desea. Por ejemplo, en algunas ocasiones, la olefina producida por los procesos de la presente invención pueden ser aún más reaccionados en una reacción de polimerización (por ejemplo, una reacción usando un catalizador metaloceno) para producir poli (olefina), la cual puede ser útil en muchos productos finales como lubricantes sintéticos o plásticos.

El uso final de hidrocarburos de alto peso molecular, la olefina o sus mezclas puede depender del catalizador particular empleado en la porción de oligomerización de los métodos discutidos a seguir, también como los parámetros operativos empleados en los procesos. Otros usos serán evidentes para aquellos conocedores del arte con el beneficio de esta demostración.

En algunas demostraciones, la presente invención comprende reaccionar un chorro de gas abastecedor con bromo de una fuente adecuada de bromo para producir alquilo bromuro. Como se usa aquí, el término " alquilo bromuro" se refiere a los alcanos mono-, di-, y tri- bromados, y combinaciones de los anteriores alcanos poli-bromados incluyen alcanos di- bromados, alcanos tri- bromados y sus combinaciones. estos bromuros alquilos pueden ser reaccionados sobre un catalizador adecuado para así formar olefinas, hidrocarburos de mayor peso molecular y mezclas de los anteriores.

Los alcanos de menor peso molecular pueden ser usados como materia prima para los métodos descritos aquí. Una fuente adecuada de alcanos de menor peso molecular puede ser el gas natural. Como se utiliza a través de esta descripción, el término "Alcano de menor peso molecular" se refiere al metano, etano, propano, butano, pentano, o mezclas de dos o más de estos alcanos individuales. Los alcanos de menor peso molecular pueden venir de cualquier fuente adecuada, por ejemplo, cualquier fuente de gas que provee alcanos de menor peso molecular, ya sea que ocurren naturalmente o se han producido sintéticamente. Ejemplos de fuentes de alcanos de menor peso molecular para ser usados en los procesos de la presente invención incluye, pero no están limitados a, gas natural, metano de lecho-de carbón, gas natural licuado re gasificado, gas proveniente de hidratos de gas y o clatrato, gas derivado de la descomposición anaeróbica de materia orgánica o biomasa, gas derivado en el procesamiento de arenas de alquitrán, y gas natural sintéticamente producido o alcanos. Combinaciones de éstos pueden ser adecuadas en algunas demostraciones. En algunas demostraciones, también es deseable tratar el gas abastecido para remover compuestos indeseables, como compuestos de azufre y bióxido de carbono. En cualquier evento, es importante notar que pequeñas cantidades de dióxido de carbono, ej. Menos de 2 mol%, pueden ser tolerados en el gas abastecido para los procesos de la presente invención.

Fuentes adecuadas de bromo que pueden ser usadas en varias demostraciones de la presente invención incluyen, pero no están limitadas a, bromo elemental, sales de bromo, ácido hidro brómico acuoso, sales de bromuro metálico, y sus parecidos. Combinaciones pueden ser adecuadas, pero como se reconoce por aquellos conocedores del arte, el uso de fuentes múltiples puede presentar complicaciones adicionales. Ciertas demostraciones de los métodos de la invención son descritas más adelante. Aunque los aspectos mayores de lo que es creído pueden ser las reacciones químicas primarias que se envuelven en los métodos son discutidos en detalle cómo se cree que ocurren, debe ser entendido que reacciones laterales ocurren. Uno no debe

asumir que la falta de discutir cualquier reacción lateral particular aquí significa que la reacción no ocurre. A la inversa, las que son discutidas no deben ser consideradas limitantes o exhaustivas. Adicionalmente, aunque las figuras son provistas por que demuestran esquemáticamente ciertos aspectos de los métodos de la presente invención, estas figuras no tienen que ser vistas como limitantes en ninguno de los métodos particulares de la invención.

Un diagrama de flujo en bloque generalmente demostrando el proceso de la presente invención es ilustrado en la figura 1 y denota ciertos aspectos de ciertas demostraciones de los procesos de la presente invención. De acuerdo con las demostración general de los procesos de la presente invención como se ilustra en la figura 1, una corriente de gas conteniendo alcanos de menor peso molecular, compuesta de una mezcla de cal de abastecimiento además de una corriente de gas reciclado, y vapor de bromo seco son reaccionados en la etapa de bromación alquilo para producir alquilo bromuro y bromuro de hidrógeno. El bromuro alquilo resultante es reaccionado sobre un catalizador adecuado en la presencia de bromuro de hidrógeno en la etapa de conversión de bromuro alquilo para formar olefina, hidrocarburos de mayor peso molecular o sus mezclas. La olefina particular que hidrocarburos de mayor peso molecular producido va ser dependiente del catalizador empleado en la etapa de conversión de bromuro alquilo, la composición de bromuro alquilo introducida en esta etapa y los parámetros operativos exactos empleados en esta etapa. La mezcla de bromuro de hidrógeno y olefina, hidrocarburos de mayor peso molecular o sus mezclas son contactados con una solución acuosa en bromuro de hidrógeno (HBr) en la etapa removed hora para remover bromuro de hidrógeno de la olefina y los hidrocarburos de mayor peso molecular. La solución acuosa resultante teniendo ácido hidro brómico se disuelve ahí y también es contactada con el gas abastecido en la etapa removed hora de HBr para remover cualquier hidrocarburo residual de la solución acuosa.

El gas de abastecimiento, hidrocarburo residual y olefina, hidrocarburo de mayor peso molecular o cualquiera de sus combinaciones son enviados a una unidad de

deshidratación y recuperación de producto donde el agua removida de los componentes residuales. El gas de abastecimiento y primariamente metano e hidrocarburo de etano son después separados para formar olefina, hidrocarburos de mayor peso molecular o combinaciones de ellos y enviados a la etapa de bromación Alcano de la presente invención. La olefina residual, hidrocarburo de mayor peso molecular o cualquiera de sus combinaciones es removida de la deshidratación y el paso de recuperación de producto para ser usadas como combustible, una mezcla de combustible o para más procesamiento de combustible o petroquímico.

Como se ilustra generalmente aún más en la figura 1, la solución acuosa que contiene ácido hidro brómico es enviada a una etapa de oxidación de bromuro. La solución acuosa que es usada para contactar la olefina hidrocarburos de mayor peso molecular o sus combinaciones puede ser agua, agua conteniendo bromuro de hidrógeno disuelto, o puede contener una sal de bromuro metálico oxidada. En el caso de la solución acuosa conteniendo bromuro de hidrógeno disuelto, esta solución puede ser vaporizada y después ser pasada a través de un lecho de sal de bromuro metálico oxidado parcialmente en la etapa de oxidación de bromuro del proceso. En el caso de una solución acuosa que contiene sales de bromuro metálico parcialmente oxidadas, bromuro de hidrógeno que es disuelto en la solución acuosa es neutralizado por la sal de bromuro metálico parcialmente oxidada para producir una sal de bromuro metálico y agua. La sal de bromuro metálico resultante es contactada con oxígeno o aire en la etapa de oxidación de bromuro de la presente invención para producir bromo elemental el cual puede ser reciclado para la etapa de bromación Alcano como un vapor de bromo seco y una sal de bromuro metálico parcialmente oxidada la cual puede ser usada para neutralizar y remover el bromuro de hidrógeno de la solución acuosa usada para contactar la olefina, hidrocarburo de mayor peso molecular o sus combinaciones producidas en el proceso. El agua vertida puede también ser removida de esta etapa.

En referencia a la figura 2, una corriente de gas compuesta de alcanos de menor peso molecular (los cuales, en algunas demostraciones, pueden incluir una combinación de

gas de abastecimiento más la corriente de gas reciclado) en un rango de presión de desde 1 bar hasta 75 bar, puede ser transportado o enviado a través de una línea, conducto 62, obtuvo mezclado con bromuro líquido seco transportado a través de una línea 25 y bomba 24, y pasa a través de un intercambiador de calor 26 donde el bromo líquido es vaporizado. La mezcla de alcanos de menor peso molecular y vapor seco de bromo pueden ser abastecidos al reactor 30. Preferiblemente, el ratio molar de los alcanos de menor peso molecular al vapor de bromo seco en la mezcla introducida en el reactor 30 es en exceso de cerca de 2.5: 1, y aún más preferiblemente en exceso de cerca de 4: 1, y aún más preferiblemente en exceso de cerca de 7: 1. El reactor 30 puede tener una zona de pre-calentado interna 28 que puede calentar la mezcla a una temperatura de iniciación de reacción en un rango de cerca de 250° C. a cerca de 400° C.

En este primer reactor 30, los alcanos de menor peso molecular pueden ser reaccionados exotérmicamente con vapor de bromo seco a una temperatura en un rango de cerca de 250° C. a cerca de 600° C., ya una presión en un rango de cerca de 1 bar a cerca de 80 bar, y aún más preferiblemente de cerca de 1 bar a 30 bar, para producir alquilo gaseoso de bromuro y vapores hidro bromico ácidos. Como se le va ser evidente a aquel conocedor del arte con el beneficio de esta demostración, la reacción de bromación en el primer reactor 30 puede ser una reacción exotérmica y una reacción catalítica. Ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados que pueden ser usados en este primer reactor 30 incluyen platino, paladio, o oxi-haluros metálicos no estequiométricos como FeO_xBR_y o FeO_xCL_y o metales oxi-haluros, como TaOF_3 , NbOF_3 , ZrOF_2 , SbOF_3 como descritos en Olah, et al, J. Am. Chem. Soc. 1985.107, 7097- 7105. También se cree que el límite superior de la temperatura operacional puede tener un rango mayor que el límite superior del rango de la temperatura de reacción inicial al cual la mezcla de abastecimiento es calentada por la naturaleza exotérmica de la reacción de bromación. En el caso del metano, se cree que la formación de bromuro

metilo ocurre de acuerdo a la siguiente reacción general:



Por el mecanismo libre de radicales de la fase gaseosa de la reacción de bromación, di-bromo metano y algunos tri- bromo metano y otros bromuros alquiles también son formados. Sin embargo, esta reacción de acuerdo con los procesos de la presente invención ocurre a menudo con un alto grado de selectividad de bromuro metilo por el radio de bromo a Alcano empleado en el primer reactor 30. Por ejemplo, en el caso de la bromación del metano, un radio de bromo a metano de aproximadamente 6:1 se cree que incrementa la selectividad del bromuro metilo mono halogenado a un promedio aproximado de 88%, dependiendo de las condiciones de reacción, como el tiempo de residencia, temperatura, y mezcla turbulenta. En estas condiciones, algunos di- bromo metano y sólo cantidades extremadamente bajas de tri bromo metano se acercan a los límites detectables también puede ser formados en la reacción de bromación. Si un radio de metano a bromo más bajo de aproximadamente 2.6 a 1 es utilizado, selectivamente al bromuro metilo mono-halogenados puede caer en un rango aproximadamente de 65 a 75% dependiendo de otras condiciones de reacción. En un radio de bromo a metano significativamente menor que aproximadamente 2.5 a 1, selectividad inaceptablemente bajas de bromuro metilo ocurren, y, además, formación significativa de di- bromo metano, tri- bromo metano y hollín de carbono es observado. El tiempo de residencia de los reactivos en el primer reactor 30 necesario para lograr dicha selectividad al bromuro metilo mono halogenados es relativamente corta y puede ser tan baja como 1-5 segundos bajo condiciones de reacción adiabáticas. Mayores alcanos como, el etano, propano y butano también son bromados, resultando en mono y múltiples especies bromadas como bromuro etilo, bromuro propilo, y bromuro butilo. Además, en algunas demostraciones, el vapor de bromo seco que es abastecido dentro del primer reactor 30 puede ser substancialmente libre de agua. Peticionario ha descubierto que, por lo menos en algunas instancias, esto puede ser preferido porque parece que la eliminación substancial de todo el vapor del agua del

paso de bromación en el primer reactor 30 elimina substancialmente la formación de bióxido de carbono indeseado. Esto puede incrementar la selectividad de bromación Alcano a los bromuro alquilo, por lo tanto posiblemente eliminando la gran cantidad de desechos generados por calor en la formación de bióxido de carbono de los alcanos.

Un residuo que comprende bromuros alquilo y bromuro hidrógeno puede ser extraído del primer reactor a través de la línea 31. Este residuo puede ser enfriado parcialmente en un intercambiador de calor 32 antes de fluir a un segundo rector 34. La temperatura a la cual el residuo es parcialmente enfriado en el intercambiador de calor 34 es aproximadamente en un rango desde aproximadamente 150° C. A aproximadamente 390°. Cuando se desea convertir el bromuro alquilo a hidrocarburos de mayor peso molecular en el segundo rector 34, a un rango desde aproximadamente 150° C. Aproximadamente 450° C.

Cuando se desea convertir el bromuro alquilo a olefinas un segundo rector 34. El segundo rector 34 se cree que oligomeríze las unidades alquiladas para formar productos que comprenden olefinas, hidrocarburos de mayor peso molecular y mezclas de los anteriores. En un segundo rector 34, los bromuros son reaccionados exotérmicamente a una temperatura de 150° C. A aproximadamente 450° C. y un rango de presión del desde aproximadamente 1 a 80 bar, sobre un catalizador adecuado para producir el producto deseado (ej. olefina e hidrocarburo de mayor peso molecular).

El catalizador usado en el reactor 34 puede ser de cualquiera de las variedades de materiales adecuados para la conversión catalítica del Alcano bromado para producir hidrocarburo. En ciertas demostraciones, el reactor secundario 34 puede comprender un lecho fijo 33 del catalizador. Un lecho fluidizado de síntesis de catalizador también puede ser usado en ciertas circunstancias, particularmente en la aplicación más grande y también puede tener ciertas ventajas, como remover el coque de una manera constante y una selectividad pasiva para la composición del producto. Ejemplos de catalizadores adecuados incluyen un amplio rango de materiales que tienen funcionalidad común de ser ácidos intercambiadores de iones y los cuales también

contienen un marco óxido cristalino de silicatos de aluminio. En ciertas demostraciones, una porción del aluminio en el marco óxido cristalino de silicatos de aluminio puede ser substituido por magnesio, boro, galio y o titanio. En ciertas demostraciones una porción de la silicona en el marco de óxido cristalino de silicatos de aluminio puede ser opcionalmente substituido con fósforo. El catalizador de silicatos de aluminio cristalino generalmente también tiene una carga aniónica significativa dentro de la estructura del marco de óxido cristalino de silicatos de aluminio la cual puede ser balanceada, por ejemplo, por cationes de elementos elegidos del grupo H, Li, Na, K o Cs o del grupo Mg, Ca, Sr, o Ba o del grupo La o Ce. Aunque catalizadores zeolíticos pueden ser obtenidos comúnmente en forma de sodio, un protónico o forma de hidrógeno (a través de intercambio iónico con hidróxido de amoníaco, y calcinando subsecuentemente) es preferido, o una mezcla en forma de protónica/sodio también puede ser usada. La zeolita puede ser modificada por intercambio de iones con un catión alquilo metálico distinto, como Li, K, o Cs, con catión metálico-terrestre-álcali, como por ejemplo Mg, Ca, Sr, o Ba, o con cationes metálicos con transición, como por ejemplo Fe, Ni, Cu, Mn, V, W o los cationes raros-terrestres metálicos La o Ce. El intercambio iónico subsecuente, puede reemplazar el balance de carga de los contra-iones, pero además también puede reemplazar parcialmente los iones en el marco de óxido resultando en una modificación de la composición cristalina y la estructura del marco de óxido. El silicato de aluminio cristalino o el subsecuente silicato de aluminio cristalino puede incluir un micro poro o meso poro cristalino aluminio silicato, pero, en ciertas demostraciones, puede incluir una zeolita cristalino micro poroso, y, por ejemplo, siendo de la estructura MFI como ZSM- 5. Además, el silicato de aluminio cristalino o los silicatos de aluminio cristalinos substituidos, en ciertas demostraciones, pueden ser subsecuentemente impregnados con una solución acuosa de sales de Mg, Ca, Sr, Ba, La o Ce. En ciertas demostraciones, las sales pueden ser sales de haluro, como sales de bromuro, como $MgBr_2$, $CeBr_3$ u otro compuesto sólido teniendo la funcionalidad ácida Lewis la cual ha sido comprendida por reducir el ritmo de desactivación de la base cristalina de silicato de aluminio cual catalizador substituido de silicato de aluminio. Opcionalmente, el

silicato de aluminio cristalino o el silicato de aluminio cristalino y sustituido también puede contener entre 0.1 hasta cerca de 1 peso % Pt, cerca de 0.1 a 5 peso % Pd, o cerca de 0.1 a cerca de 5 peso % Ni en el estado metálico. Aunque, dichos materiales inician primariamente cristalinos, tiene que ser notado que algunos catalizadores cristalinos pueden tener una pérdida de claridad ya sea por el intercambio iónico inicial o la impregnación o por la operación en las condiciones de reacción o durante la regeneración y por lo tanto también pueden contener significativo carácter amorfo, pero seguir manteniendo actividad significativa y en algunos casos mejorada.

El catalizador particular usado en el segundo reactor 34 dependerá, por ejemplo, del producto de hidrocarburo particular deseado. Por ejemplo, cuando el producto de hidrocarburo primariamente tiene C3, C4 y C5+ rango opción gasolina compuestos aromáticos y fracciones de hidrocarburo más pesados son deseados, un zeolita ZSM- 5 catalizador puede ser empleado. Cuando se desee producir un producto hidrocarburo compuesto de una mezcla de olefina y productos C₅+, un catalizador de zeolita tipo X. o tipo Y. o un catalizador de zeolita SAPO puede ser empleado. Ejemplos de zeolita adecuada incluyen un tipo X., como 10-X., o zeolita tipo Y., aunque otra zeolita con diferente tamaño del poro y acidez, puede ser empleada en las demostraciones de la presente invención.

Adicionalmente al catalizador, la temperatura en la que el segundo reactor 34 es operada es un parámetro importante al determinar la selectividad y conversión de la reacción al producto deseado particularmente. Por ejemplo, cuando un catalizador de zeolita tipo X. o tipo Y. es usado y se desea producir olefina, es considerable operar el segundo reactor 34 a una temperatura dentro del rango de aproximadamente 250° C. a 500° C. Alternativamente, en una demostración usando un catalizador zeolita ZSM- 5 operando a un rango de temperatura un poco menor de aproximadamente 250° C. a 450° C., las reacciones de ciclado en el segundo reactor ocurren para que C₇+ fracciones conteniendo primariamente aromáticos substituidos y alcanos ligeros

primariamente en el rango C_3 a C_{5+} . Sorprendentemente muy poco etano o C_2 , $-C_3$ componentes de olefina son encontrados en los productos.

En el ejemplo de una mezcla de gas conteniendo bromuro de metilo reaccionando sobre un catalizador ZSM-5 en un GHSV en el rango de aproximadamente 100 a 2000 hr^{-1} , en una temperatura que incrementa llegando a $400^\circ C.$, la conversión de bromuro de metilo incrementa hacia el rango de aproximadamente 90% a 98% o mayor, aunque selectivamente hacia C_{5+} hidrocarburos son reducidos y selectivamente hacia un producto más ligero del proceso, particularmente incrementa. En temperaturas que exceden $550^\circ C.$, se cree que una conversión mayor de bromuro de metilo a metano y carbonoso, coque puede parecerse en el catalizador durante el tiempo de la operación.

La expansión de coque puede ser tan problemática como también puede llevar a una reducción en la actividad catalítica sobre un rango de horas, hasta cientos de horas, dependiendo en las condiciones de reacción y la composición del gas de abastecimiento. Se cree que una temperatura de reacción mayor aproximadamente sobre $400^\circ C.$, asociada con la formación de metano entra favor del agrietamiento del alquilo bromuro y la formación de carbón o coque, y por lo tanto, un incremento en el ritmo de la desactivación del catalizador. Subsecuentemente, temperaturas en el límite inferior del rango particularmente bajo $350^\circ C.$ También pueden contribuir a la desactivación por lo que reducen el ritmo de absorción de los productos más pesados del catalizador. Por lo tanto, temperaturas de operación dentro del rango de aproximadamente $350^\circ C.$ aproximadamente $450^\circ C.$, pero preferiblemente en el rango de $375^\circ C.$ aproximadamente 425° se en el segundo reactor 34 incrementan el balance de selectividad del hidrocarburo deseado C_{5+} en menores ritmos de desactivación por reducida formación de coque carbonoso o la acumulación de productos pesados en el catalizador, en contra de una conversión mayor por paso, lo cual minimiza la cantidad del catalizador, ritmos de reciclaje y tamaño del equipo requerido.

En algunas demostraciones, el catalizador puede ser periódicamente regenerado en situ. Un método adecuado para regenerar el catalizador es aislar el reactor 34 del flujo

de proceso normal, drenarlo con un gas inerte a través de la línea 70 a una presión en un rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 bar en una temperatura elevada en el rango de aproximadamente 400° C. a aproximadamente 650° C... Esto debe remover bromuro alquilo no reaccionados y productos de hidrocarburo más pesado absorbidos en el catalizador hasta ahora mientras sea práctico. Opcionalmente, el catalizador también puede ser oxidado subsecuentemente por adición de aire u oxígeno de gas inerte diluido al reactor 34 a través de la línea 70 en un rango de presión de aproximadamente 1 bar hasta aproximadamente 5 bar en una temperatura elevada en el rango de aproximadamente 400° a aproximadamente 650° C. Dióxido de carbono y aire residual o el gas inerte puede ser expulsado del reactor a través de la línea 75 durante el periodo de regeneración. En la mayoría de los casos se prefiere guiar el gas de salida de regeneración del reactor 34 a través de la línea 75 a la porción de oxidación del proceso (no ilustrada) para que las cantidades restantes de bromo, resultando de la oxidación de HBr con bromuro alquilo absorbidos en el catalizador, puedan ser recuperados y re usados dentro del proceso.

El residuo del reactor 34, el cual comprende bromuro de hidrógeno y olefina, hidrocarburos de mayor peso molecular o sus mezclas, también puede ser extraído del segundo reactor 34 a través de la línea 35. También puede ser enfriado si se desea a una temperatura en el rango de 0° C. Aproximadamente 100° C. (Por ejemplo, en el intercambiador 36). También puede ser combinado con el vapor residual en la línea 12 desde el extractor de hidrocarburo 47, el cual contiene el gas de abastecimiento y el hidrocarburo residual extraído por contacto con el gas de abastecimiento en el extractor de hidrocarburo 47. La mezcla de vapor combinada puede ser pasada a un lavador 38, donde va ser contactado con una solución salina de bromuro metálico parcialmente oxidado concentrado acuoso que contiene especies de hidróxido de metal, óxido de metal, oxi- bromuro de metal o mezclas de estas sustancias, las cuales pueden ser transportadas a un limpiador 38 a través de una línea 41 por cualquier medio adecuado (como la bomba 42). La sal de bromuro preferida es Fe (III), Cu (II), o Zn (II) sal, o

mezclas de las anteriores, por lo que éstas son menos costosas y se oxidan rápidamente a bajas temperaturas en el rango de aproximadamente 120° C. aproximadamente 180° C., beneficiosamente permitiendo el uso de equipo cubierto por vidrio o cubierto por fluoropolímero. Como se reconoce por aquellos conocedores del arte sin embargo, Co (II), Ni (II), Mn (II), V (II), Cr (II) otro metal de transición que sea capaz de formar sales de bromuro oxidables, como por ejemplo Ca (II) o Mg (II), pueden ser adecuadas también. Opcionalmente, cualquier hidrocarburo líquido condensado en el limpiador 38 puede ser limpiado y extraído en la línea 37, y después añadido aún hidrocarburo líquido al salir de la unidad de recuperación de productos 52 en la línea 54. Bromuro de hidrógeno tiene que ser disuelto en la solución acuosa, y después neutralizado por el hidróxido de metal, el óxido de metal oxi- bromuro de metal, o mezclas de las especies anteriores para producir bromuro de metal salino en la solución y agua. Esto puede ser removido de limpiador 38 a través de la línea 44.

Cualquier método adecuado de deshidratación y líquidos recuperados usados para procesar gas natural por la refinería de corrientes de gas para recuperar productos como olefina e hidrocarburos de mayor peso molecular, por ejemplo, absorción deshidratante de lecho sólido seguido por condensación refrigerada, expansión criogénica, o aceite de absorción circular u otro solvente, como, pueda ser usado en los procesos de la invención presente. En algunas demostraciones, la corriente de vapor residual que contiene olefina, hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas de los anteriores que son removidos como residuos de limpiador 38 pueden ser enviados a través de la línea 39 a un deshidratador 50 para remover substancialmente toda el agua a través de la línea 53 desde la corriente de vapor. El agua puede ser removida del deshidratadoras 50 a través de la línea 53. El vapor seco en corriente compuesto de olefina, hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas de los anteriores pueden ser pasados a una unidad de recuperación de productos 52 (por ejemplo, a través de la línea 51) para recuperar olefina, la fracción de hidrocarburo de rango de gasolina C₅₊ o mezclas de los anteriores como una línea de producto líquido 54. El vapor residual

restante de la unidad de recuperación de productos 52 puede ser dividido en una corriente de drenaje 57, la cual puede ser utilizada para abastecer el proceso, y un vapor residual reciclado, el cual puede ser comprimido a través de un compresor 58. El vapor residual reciclado descargados desde el compresor 58 puede ser dividido en por lo menos dos fracciones. Si se desea, una primera fracción (que puede ser igual a por lo menos 2.5 veces el volumen molar de gas de abastecimiento) puede ser transportado a través de la línea 62 para ser combinado con el bromo líquido seco transportado por la bomba 24, calentado en el intercambiador 26 para vaporizar el bromo, y ser abastecido en el primer reactor 30. Una segunda fracción puede ser sacado de la línea 62 a través de la línea 63 (el cual puede ser regulado por una válvula de control 60), a un ritmo suficiente para diluir el bromuro alquilo concentrado al reactor 34 y absorber el calor de la reacción para aquel reactor 34 se ha mantenido en la temperatura elegida de operación, preferiblemente entre un rango de aproximadamente 350° C. aproximadamente 450° C. En la mayoría de los casos, este rango de temperatura aparenta maximizar la conversión contra selectividad y minimizar el radio de desactivación de catalizadores por la deposición de carbón. Por lo tanto, la dilución provista por el vapor reciclado vertido permite la selectividad de bromación en el primer reactor 30 para ser controlado adicionalmente para moderar la temperatura en el segundo reactor 34.

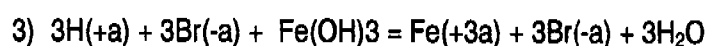
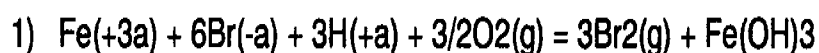
Opcionalmente, el agua que contiene sales de bromuro metálico en la solución el cual es removido de limpiador 38 a través la línea 40 y cuatro puede pasar al extractor de hidrocarburo 47 donde el residuo incluido de hidrocarburos disueltos puede ser extraído de la fase acuosa, ej., por contacto con el gas de abastecimiento transportado a través de la línea 11. Después del proceso de extracción, la solución acuosa extraída puede ser transportada del extractor de hidrocarburo 47 a través de la línea 65 a un intercambiador de calor (ej, intercambiador de calor 46) para ser enfriado a temperatura ambiental en el rango de aproximadamente 0 ° C. aproximadamente 70° C. enfriando la solución acuosa extraída puede ser deseable porque suprimiría la presión de vapor de

bromuro de hidrógeno de la solución acuosa minimizando o substancialmente eliminando la pérdida en la corriente de ventilación de oxidación 67. La solución acuosa extraída enfriada puede ser pasada a través de un absorbedor 48 en el cual el bromo residual puede ser recuperado de la corriente de ventilación en la línea 67. Este bromo recuperado puede ser reciclado y usado de nuevo en el proceso.

La solución acuosa restante de limpiador 48 puede ser transportado a través de la línea 49 a un intercambiador 40 para ser vaporizada y cooperé calentada a una temperatura en el rango de aproximadamente 100° C. aproximadamente 600° C., aún más preferiblemente en el rango de aproximadamente 120° C. aproximadamente 180° C. y expuestos a un tercer reactor 16. El oxígeno o aire puede ser enviado a través de una línea 10 por un compresor o ventilador 13 a una presión en el rango de aproximadamente el ambiente a aproximadamente 5 bar aún extractor de bromo calentado interiormente 14 para extraer el bromo residual del agua. El agua removida del extractor 14 en la línea 64 y es combinado con la corriente de agua 53 del deshidratadoras 50 para formar una corriente de agua restante en la línea 56 la cual el removida del proceso. El oxígeno o aire que sale del extractor de bromo 14 es abastecida a través de la línea 15 al reactor 16 el cual opera en una presión de un rango de aproximadamente ambiental aproximadamente 5 bar y en una temperatura del rango de aproximadamente 100° C. Aproximadamente 600° C., pero más preferiblemente en el rango de aproximadamente 120° C. a aproximadamente 180° C. para oxidar la solución de bromuro metálico acuoso de sal para producir bromo elemental e hidróxido metálico, óxido metálico, oxi- bromuro metálico, o mezclas de las anteriores especies. Como es mencionado previamente, aunque cualquier sal de bromuro oxidable puede ser usada, ya sea solas o en una combinación con otras salde bromuro, el metal preferido de la sal de bromuro es Fe (III), Cu (II), o Zn (II), o me de las anteriores, por lo que son menos caras y se oxidan más rápidamente en bajas temperaturas en un rango de aproximadamente 120° C. Aproximadamente 180° C., permitiendo el uso de equipo cubierto por vidrio o cubierto por fluoropolímero.

Alternativamente, metales alcalino-terrestres los cuales también pueden formar bromuro oxidable de sal, como Ca (II) o Mg (II).

Bromuro de hidrógeno reaccionan con el hidróxido metálico, óxido metálico, oxibromuro metálico, o mezclas de esas especies para así formados de nuevo produzcan las sales de bromuro metálico y agua. El intercambiador de calor 18 en el reactor 16 provee calor para pre calentar la solución en el comienzo y que puedan proveer calor, para suplementar el calor de la reacción vaporizar el agua y extraer bromo del reactor 16. De esta manera, los resultados generales de las reacciones en la oxidación neta del bromuro de hidrógeno producida en el primer reactor 30 y en el reactor secundario 34 para el bromuro elemental y el agua en la fase líquida sean catalizados por los óxidos de bromuro metálico o hidróxido metálico en un catalítico. En el caso del bromuro metálico siendo FE (III), BR3, las siguientes:



El bromo elemental y el agua óxido residuo al de nitrógeno (si viene de alcohol aire utilizado como oxidante) proviniendo que algún vapor de alguna de las salidas del tercer reactor 16s a través de la línea 19, es enfriado en un condensador 20 en una temperatura en el rango de aproximadamente proveniente de la línea 19, es enfriado en el condensador 20 en una temperatura del rango de aproximadamente 0 ° C.

Aproximadamente 70°C. Presión en el rango de aproximadamente temperatura ambiental y 5 bar para condensar o un bromuro y agua les ha dado aproximadamente en la presión de un rango de aproximadamente 5 bar aún bromuro condensado y agua que pasan a través de la separación 22 de tres fases. A través de un separador 22 de tres fases, ya que el agua líquida ha sido limitada soluble mente por bromo, a través de un 3% por peso, en cualquier bromuro adicional el cual es condensado para formar una fase de bromo líquido más densa. La fase de bromo líquido, sin embargo, es

notablemente menos soluble en el agua, en un orden de menos de 0.1%. Por lo tanto un vapor de bromo seco substancialmente puede ser obtenido al condensar el bromo líquido en agua, decantación del agua simplemente a través de separación física y subsecuentemente la re vaporización del bromo líquido.

El bromo líquido es bombeado en la línea 25 desde el separador de tres fases 22 a través de la bomba 24 a una presión suficiente para mezclar la corriente de vapor 62. Por lo tanto el bromo es recuperado y reciclados dentro del proceso. El oxígeno o nitrógeno residual y cualquier vapor de bromo residual cual no es condensado sale del separador de tres fases 22 y es pasado a través de la línea 23 a un extractor de bromo 48, donde el bromo residual es recuperado a través de solución dentro y por reacción con los bromuro los metálicos reducidos en la corriente de solución acuosa de bromuro de metal 65. El agua removida del separador 22 a través de la línea 27 e introducida al extractor 14.

En otra demostración de la invención, referente a la figura 3, una corriente de gas que contiene alcanos de menor peso molecular, compuesta de una mezcla de un gas de almacenamiento más una corriente que ha reciclado en una presión de un rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bar, es transportada o enviada a través de una línea, tubo o conducto 162, mezclado con bromo líquido seco transportado a través de la bomba 124 y pasa a un intercambiador de calor 126 donde el bromo líquido es vaporizado. La mezcla de los alcanos de menor peso molecular y el vapor de bromo seco puede ser abastecida al reactor 130. Preferiblemente, el radio molar de los alcanos de menor peso molecular ha vapor seco de bromo en la mezcla introducida dentro del reactor 130 excede aproximadamente 2.5: 1, aún más preferiblemente excede aproximadamente 4: 1, y aún más preferiblemente excede aproximadamente 7: 1. Opcionalmente, el reactor 130 tiene una zona interna de precalentado 128, la cual puede calentar la mezcla a una temperatura de iniciación de reacción en un rango de aproximadamente 250° C. Aproximadamente 400° C.

En el primer reactor 130, los alcanos de menor peso molecular son reaccionados

exotérmica mente con vapor de bromo seco a una temperatura relativamente baja en el rango de aproximadamente 250°. Aproximadamente 600° C., y a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar aproximadamente 30 bar para producir un alquilo gaseoso de bromuro y vapores ácidos hidro bromicos. Como será evidente a aquel conocedor del arte con el beneficio de esta demostración, la reacción de bromación en el primer reactor 30 puede ser una reacción homogénea en la fase de gas o una reacción catalítica heterogénea. Ejemplos de catalizadores no limitantes adecuados que pueden ser usados en el primer reactor incluyen platino, paladio, u oxi haluro metálicos soportados no estequiométricos, como por ejemplo FeO_xBr_y o FeO_xCl_y o oxi haluro metálicos soportados, como por ejemplo TaOF_3 , NbOF_2 , ZrOF_2 , SbOF_3 como se describe en Olah, et al, J. Am. Chem. Soc, 1985.107, 7097- 7105. El límite superior de la temperatura operativa tiene un rango mayor que el límite superior del rango de la temperatura de iniciación al cual la mezcla de abastecimiento es calentada por la naturaleza exotérmica de la reacción de bromación. En el caso del metano, la formación de bromuro metilo se cree que ocurra de acuerdo a la siguiente reacción general:

Por el mecanismo libre de radicales en la fase gaseosa de la reacción de bromación, di-bromo metano y algunos tri- bromo metano y otros bromuro los alquilo también son formados. Sin embargo, esta reacción de acuerdo con el proceso de la presente mención a menudo ocurre con un alto nivel relativamente de selectividad para el bromuro metilo creado por el radio empleado de bromo a Alcano en el reactor primero 130. Por ejemplo, en el caso de la bromación del metano, un radio de bromo a metano de aproximadamente 6: 1 se cree que incrementa la selectividad del metilo mono halogenados de bromo para un porcentaje aproximado de 88%, dependiendo en las condiciones de reacción, como el tiempo de residencia, temperatura, y mezcla turbulenta. En estas condiciones, algunos di bromo metano y sólo una extremadamente pequeña cantidad de tri bromo metano alcanzando los límites detectables también pues ser formado en la reacción de bromación. Si un radio menor de bromo a metano de aproximadamente 2.6 a 1 es utilizado, la selectividad del bromuro metilo mono

halogenados puede bajar al rango de aproximadamente 65 a 75% dependiendo de otras condiciones de reacción. En un ratio de metano a bromo significante mente menor que aproximadamente 2.5 a 1, la selectividad inaceptablemente baja del metilo bromuro ocurrirá, y, además, una formación significante de di bromo metano, tri- bromo metano, y hollín carbonoso indeseables puede ser observado. El tiempo de residencia de las reacciones en el primer reactor 130 necesitada para alcanzar dicha selectividad al bromuro metilo mono halogenados es relativamente corta y puede ser tan poca como 1- 5 segundos bajo las condiciones de reacción adiabáticas. Alcanos mayores, como el etano, propano y butano, también pueden ser cromadas, resultando en especies mono y múltiple mente cromadas como por ejemplo bromuro metilo, bromuro propilo, y bromuro butilo además, en algunas demostraciones el vapor de bromo seco que es abastecido dentro del primer reactor 130 puede ser substancialmente libre de agua. El peticionario ha descubierto que, al menos en algunas instancias, esto puede ser preferido porque al parecer la eliminación de substancialmente todo el vapor del agua del paso de bromación en el primer reactor 130 substancialmente elimina la formación de dióxido de carbono indeseado. Esto puede incrementar la selectividad de la bromación Alcano al bromuro alquilo, por lo tanto posiblemente eliminando una gran cantidad de desperdicio de calor generado en la formación del dióxido de carbono de los alcanos.

El residuo que contiene bromuro alquilo y ácido hidro brómico puede ser extraído del primer reactor 130 a través de la línea 131. En algunas demostraciones, ese residuo puede ser parcialmente enfriado a una temperatura en el rango de aproximadamente 150° C. Aproximadamente 500°. En un intercambiador de calor 132 antes de seguir a un segundo reactor 134. La temperatura a la cual el residuo es parcialmente enfriado en el intercambiador de calor 132 está en un rango de aproximadamente 150°. Aproximadamente 400°. Cuando es deseado convertir el bromuro alquilo aún hidrocarburos de mayor peso molecular en el segundo reactor 134, o un rango de aproximadamente 150° C. Aproximadamente 450° C. Cuando se desea convertir el

bromuro alquilo a olefina en un segundo reactor 134. El segundo reactor 134 se cree que deshidrohalogenará y oligomerizará las fracciones de alquilo resultantes para formar productos que comprendan olefina, hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas de los anteriores. El catalizador usado en el segundo reactor 134 la temperatura en la cual el reactor 134 es operado puede ser elegida para lograr el producto de hidrocarburo deseado como se describe anteriormente con respecto al reactor 34. En ciertas demostraciones, un segundo reactor 134 puede comprender un lecho fijo 133 del catalizador. Un lecho fluido de síntesis de catalizador también puede ser empleado en ciertas circunstancias, particularmente en las aplicaciones mayores y puede tener ciertas ventajas, como por ejemplo remover constantemente el coque y una selectividad pasiva a la composición del producto.

El catalizador puede ser periódicamente regenerado en el lugar, por un reactor aislante 134 del proceso normal de flujo, drenando con un gas inerte a través de la línea 130 a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 5 bar y una temperatura elevada en el rango de aproximadamente 400°. Aproximadamente 650° C. Para remover el material no reaccionado absorbido en el catalizador hasta ese momento específico como sea práctico, y la oxidación subsecuente del carbono depositado CO_2 por la adición de aire u oxígeno gas-diluido inerte a través de la línea 170 al reactor 134 a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a 5 bar y una temperatura elevada en el rango de 400° C. A 650° C. Dióxido de carbono y aire residual o gas inerte son desechados del reactor 134 a través de la línea 175 durante el periodo de regeneración. En la mayoría de los casos, se prefiere guiar la generación de gas deshecho desde el reactor 134 a través de la línea 175 a la porción de oxidación del proceso (no ilustrada) para que las cantidades restantes de bromo, resultando de la oxidación de HBr con bromuro alquilo absorbidos en el catalizador, puedan ser recuperados y reusados dentro del proceso.

El residuo el cual comprende bromuro de hidrógeno, e hidrocarburos de mayor peso molecular, olefina o mezclas de los anteriores es extraído del segundo reactor 134 a

través de la línea 135, y enfriado a temperaturas en un rango de aproximadamente 0° C. a aproximadamente 100° C. En el intercambiador 136, y combinados con el vapor restante en la línea 112 del extractor de hidrocarburo 147. La mezcla después es pasada a través de un limpiador 138 y contratada con el extractor, el agua re circulada que es transportada al limpiador 138 en la línea 164 por cualquier medio adecuado, como una bomba 143, y es enfriada a una temperatura en el rango de aproximadamente 0°C. Aproximadamente 50° C. En el intercambiador de calor 155. Cualquier producto de hidrocarburo líquido condensado en el limpiador 138 puede ser limpiado y extraído por la corriente 137 y el producto líquido de hidrocarburo añadido 154. Bromuro de hidrógeno es disuelto en el limpiador 138 en la solución acuosa la cual es removida de limpiador 138 a través de la línea 54, y es pasada al limpiador de hidrocarburo 137 donde el hidrocarburo residual disuelto en la solución acuosa es extraído por contacto con el gas de abastecimiento 111. La fase acuosa extraída restante del extractor de hidrocarburo 147 es enfriada a una temperatura en un rango de aproximadamente 0°C. Aproximadamente 50° C. En un intercambiador de calor 136 y es pasada a través de la línea 165 a un absorbedor 148 en el cual el bromo restante es recuperado de la corriente ventilación 167.

La fase de vapor residual comprende olefina, hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas de los anteriores la cual es removido como restante de limpiador 138 y enviado a través de la línea 139 al deshidratado 150 para remover substancialmente todo el agua de la corriente de gas para prevenir la formación de agua líquida, congelamiento, o formación de hidratos en la unidad de recuperación de productos 152. El agua puede ser removida del deshidratado 150 a través de la línea 153. La corriente de gas seco conteniendo olefina, hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas de los anteriores es pasada aún más a través de la línea 151 a la unidad de recuperación de productos 152 para recuperar olefina, la fracción de hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas de las anteriores como un producto líquido en la línea 154. Cualquier método convencional de deshidratación y recuperación de líquidos como un

deshidratadora del hecho sólido de absorción seguido por ejemplo, condensación refrigerada, expansión criogénica, o absorción de aceites circulantes, u otros solventes como son usados para producir gas natural o corrientes de refinería de gas y en la recuperación de hidrocarburos de olefina, como es conocido por aquel con ese dolor en el arte, pueden ser usados en la implementación de esta invención. El vapor residual restante de la unidad de recuperación del producto 152 es dividida en una corriente de depuración 157 la cual puede ser usada como combustible para los procesos y el vapor residual reciclado el cual es comprimido a través del compresor 158. El vapor reciclado restante descargado del compresor 158 es dividido en dos fracciones. Una primera fracción la cual es igual a por lo menos 2.5 veces el volumen del gas de abastecimiento es transportado a través de la línea 162, combinado con el bromo líquido transportado en la línea 125 y es pasado al intercambiador de calor 126 donde el bromo líquido es vaporizado y abastecido dentro del primer reactor 130. La segunda fracción la cual es sacada de la línea 162 a través de la línea 163 es regulada por una válvula control 160, a un ritmo suficiente para diluir la concentración de bromuro alquilo al reactor 134 y absorber el calor de la reacción para que el reactor 134 se mantenga a la temperatura operacional elegida, preferiblemente en un rango de aproximadamente 350° C. a Aproximadamente 450° C. Para maximizar la conversión vs selectividad y para minimizar el ritmo de desactivación de catalizador causado por la deposición de carbono. Por lo tanto, la dilución provista por el vapor reciclado restante permite la selectividad de la aprobación en el primer reactor 130 para que pueda ser controlada adicionalmente a la moderación de la temperatura en el segundo reactor 134.

Oxígeno, aire enriquecido con oxígeno, o aire 110 puede ser añadido al extractor de bromo 114 por cualquier aparato o método adecuado (por ejemplo, a través del compresor 113) aún rango de depresión de aproximadamente ambiente a aproximadamente 5 bar. Esto puede ser deseable cuando es ventajoso extraer el bromo residual del agua. El agua extraída puede salir del extractor 114 a través de la línea 164, y puede ser dividido en por lo menos dos porciones. La primera porción del agua

extraída puede ser reciclada a través de la línea 164, enfriada en un intercambiador de calor 155 a temperaturas en el rango de aproximadamente 20° C. Aproximadamente 50° C., y manteniendo una presión suficiente para entrar al limpiador 138 por cualquier medio adecuado, como la bomba 143. La porción del agua que reciclada es elegida para que la solución de ácido hidro bromico restante removida de limpiador 138 a través la línea 104 tenga una concentración en el rango de aproximadamente 10% aproximadamente 50% por peso del ácido hidro bromico, pero aún más preferiblemente en el rango de aproximadamente 30% aproximadamente 48% por peso para minimizar la cantidad de agua la cual tiene que ser vaporizada en el intercambiador 51 y pre calentador 119 para minimizar la presión de vapor del HBr sobre el ácido resultante.

Una segunda porción de agua de este extractor 114 que removida de la línea 164 y procesada a través de la línea 156.

El bromuro de hidrógeno disuelto que es contenido en la solución acuosa restante del extractor 148 puede ser mezclada con oxígeno, aire enriquecido con oxígeno, o aire que sale del extractor de bromo 114 en la línea 115. Esta mezcla puede ser vaporizada y pre calentada a una temperatura en un rango de aproximadamente 120°.

Aproximadamente 600° sepulto y aún más preferiblemente en un rango de aproximadamente 150° C. Aproximadamente 250° C., por ejemplo, por el

intercambiador de calor 141 y el pre calentador 119. Ya vaporizado y precalentado, el compuesto puede ser añadido a un tercer reactor 117 que contiene sal de bromuro metálico o óxido metálico. Cualquier sal de bromuro adecuada o combinación de sales de bromuro pueden ser usadas. El metal preferido de la sal de bromuro u óxido metálico es Fe (III), Cu (II) o Zn (II) o mezclas de los anteriores. La sal de bromuro metálico en el reactor de oxidación 117 puede ser utilizada como una solución acuosa concentrada o preferiblemente, una solución de sal acuosa concentrada puede ser introducida dentro de una porosa, de baja a mediana área de superficie, soporte inerte resistente al ácido como el gel silíceo. Aún más preferiblemente el óxido del metal en el rango de 10 a 20% por peso es depositado en un soporte inerte como alúmina con 1 a de superficie

específica en el rango de 5 a 200 m²/g. El reactor de oxidación 117 opera a una presión en un rango de aproximadamente ambiente a aproximadamente 5 bar y a una temperatura en un rango de aproximadamente 100° sepulto a aproximadamente 600° sepulto, pero más preferiblemente en un rango de aproximadamente 130°.

Aproximadamente 350° C.; ahí, el bromuro metálico es oxidado por oxígeno, produciendo bromo elemental e hidróxido metálico, óxido metálico, o especies de oxi bromuro metálico, u óxidos metálicos en el caso de sal de bromuro metálico soportado u óxido metálico operado a una temperatura mayor y a una presión menor en la cual el agua pueda primariamente salir en forma de vapor. En cualquier caso, el bromuro de hidrógeno es reaccionado con el hidróxido metálico, oxi bromuro metálico u óxido metálico y es neutralizado, restaurando la sal de bromuro metálico y produciendo agua. Por lo tanto, la reacción general resulta en una oxidación neta de hidrógeno de bromuro producido en el primer reactor 130 y en un segundo reactor 134 para la corriente de bromo elemental, catalizada por el metal, hidróxido bromuro/metal u óxido metálico operando en el ciclo catalítico. En el caso del bromuro metálico siendo Fe (III) Br₃ en una solución acuosa y operado en una presión y temperatura de rango en la cual el agua pueda salir como un líquido las reacciones se creen ser:

- 1) $\text{Fe}(+3a) + 6\text{Br}(-a) + 3\text{H}(+a) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{Br}_2(\text{g}) + \text{Fe}(\text{OH})_3$
- 2) $3\text{HBr}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}(+a) + 3\text{Br}(-a) + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $3\text{H}(+a) + 3\text{Br}(-a) + \text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}(+3a) + 3\text{Br}(-a) + 3\text{H}_2\text{O}$

En el caso del bromuro metálico siendo Cu (II) Br₂ soportado en un soporte inerte y operado a mayor temperatura y menor presión condiciones en las cuales el agua primariamente sale como vapor, la reacción se cree que es:

- 1) $2\text{Cu}(\text{II})\text{Br}_2 = 2\text{Cu}(\text{I})\text{Br} + \text{Br}_2(\text{g})$
- 2) $2\text{Cu}(\text{I})\text{Br} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{Cu}(\text{II})\text{O}$
- 3) $2\text{HBr}(\text{g}) + \text{Cu}(\text{II})\text{O} = \text{Cu}(\text{II})\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

El bromo elemental y el agua y cualquier oxígeno o nitrógeno restante (si él aire u aire enriquecido con oxígenos utilizado como el oxidante) saliendo como vapor de una salida del tercer reactor 117, son transportados a través de la línea 127 y enfriados en el

segundo lado del intercambiador 141 y condensador 120 a una temperatura en un rango de aproximadamente 0° C. Aproximadamente 70° sepulto donde el bromo y el agua son condensados y pasados a través de un separador de tres fases 122. En el separador de tres fases 122, ya que el agua líquida tiene una solubilidad limitada para el bromo, en un orden de aproximadamente 3% por peso, cualquier bromo adicional del cual es condensado forma una fase más densa, separada de bromo líquido. La fase de bromo líquido, no obstante, tiene una solubilidad para el agua notablemente menor, en un orden de menos de 0.1%. Por lo tanto, un vapor de bromo substancialmente seco puede ser obtenido fácilmente al condensar bromo líquido y agua, decantando agua por medio de separación física simple y la subsecuente re vaporización del bromo líquido.

Es importante operar a unas condiciones que resulten en una reacción casi completa del HBr para evitar una cantidad significativa de HBr residual en el líquido de bromo y agua condensado, para que HBr incremente la miscibilidad del bromo en la fase acuosa, y en concentraciones lo suficientemente altas, resultando en una fase líquida ternaria.

Opcionalmente, el bromo líquido puede ser bombeado desde el separador de tres fases 122 a través de la bomba 124 a una presión suficiente para mezclar la corriente de vapor 162. Por ende, en estas demostraciones, el bromo puede ser recuperado y reciclado dentro del proceso, lo cual puede ser beneficioso. El aire residual, aire enriquecido con oxígeno u oxígeno y cualquier vapor de bromo el cual no es condensado puede salir del separador de tres fases 122 a limpiador de bromo 148, donde el bromo residual puede ser recuperado por disolución dentro de la corriente de solución de ácido hidro brómico enviado a limpiador 148 a través de la línea 165. El agua puede ser removida del separador de tres fases 122 a través de la línea 129 y pasada al extractor 114. Por lo tanto, en ciertas demostraciones del proceso de la presente invención, el hidróxido metálico bromo metálico, metal oxi bromuro, o óxido de metal opera en un ciclo catalítico permitiendo que el bromo se reciclado para ser rehusado dentro del proceso. El bromuro metálico es fácilmente oxidado por oxígeno,

aire enriquecido por oxígeno o aire ya sea en la fase acuosa con la fase de vapor en una temperatura de un rango de aproximadamente 100° C. a aproximadamente 600° C. Y aún más preferiblemente en el rango de aproximadamente 120° sepulto a aproximadamente 350° C. Para reducir el vapor de bromo elemental y el hidróxido metálico, oxi bromuro metálico u óxido metálico. Operando a temperaturas por debajo de aproximadamente 180° C. es ventajoso, por lo tanto permitiendo el uso de equipo cubierto por fluoropolímero de bajo costo resistente a la corrosión. Bromuro de hidrógeno es neutralizado por la reacción con el hidróxido metálico u óxido metálico produciendo vapor y bromuro metálico.

El vapor de bromo elemental y el vapor son condensados y fácilmente separados en la fase líquida a través de una simple separación física, produciendo bromo substancialmente seco. La ausencia de agua significante permite la bromación selectiva de los alcanos, sin la producción de CO₂ y la subsecuente eficiencia y reacción selectiva de bromuro alquilo a primordialmente hidrocarburos de mayor peso molecular los cuales contienen ramás alcanas substanciales, aromáticos substituidos, o mezclas de los anteriores derivados de vapor de bromuro de hidrógeno de la reacción de bromación y reacciones subsecuentes en el reactor 134 son fácilmente disueltas en la fase acuosa y neutralizadas por hidróxido metálico óxido metálico y sus especies resultando en la oxidación del bromuro de metal.

De acuerdo a otra demostración del proceso de la presente invención ilustrada en la figura 4A, las etapas de conversión de bromación alquilo y el bromuro alquilo son operadas en una manera substancialmente similar a aquellos pasos correspondientes descritos en las figuras respectivas 2 y 3 previamente. Aún más particularmente, una corriente de gas conteniendo alcanos de menor peso molecular conteniendo una mezcla de un gas de abastecimiento y una corriente de gas reciclado en una presión en un rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bar, es transportada o enviada a través de una línea, tuvo o conductos 262 y 211, respectivamente, y grados con bromo seco líquido en la línea 200 de cinco. Las mezclas resultantes son

transportadas a través de la bomba 224 y pasadas a través de un intercambiador de calor 226 donde el bromo líquido es vaporizado. La mezcla de los alcanos de menor peso molecular y el vapor de bromo seco es abastecida al reactor 230. Preferiblemente, el radio molar de los alcanos de menor peso molecular al vapor de bromo seco en la mezcla introducida dentro del reactor 230 excede aproximadamente 2.5: 1, aún más preferiblemente excede aproximadamente 4:1, y aún más preferiblemente en exceso de aproximadamente 7:1. El reactor 230 en una zona de precalentado 228 la cual calienta la mezcla a una temperatura de iniciación de reacción en el rango de 250° C. a aproximadamente 400° C.

En el primer reactor 230, los alcanos de menor peso molecular son reaccionados exotérmica mente con vapor de bromo seco a una temperatura relativamente baja en el rango de aproximadamente 250° C. A aproximadamente 600° sepulto, y a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bar para producir bromuro alquilo gaseoso y vapores de ácido hidro brómico. Como será evidente para que el conocedor del arte con el beneficio de esta demostración, la reacción de bromación en el primer reactor 30 puede ser una reacción exotérmica o una reacción catalítica. Ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados que pueden ser usados en el primer reactor 30 incluyen platino, paladio, o oxi-haluros metálicos no estequiométricos como FeO_xBR_y o FeO_xCL_y o metales oxi- haluros, como TaOF_3 , NbOF_3 , ZrOF_2 , SbOF_3 como descritos en Olah, et al, J. Am. Chem. Soc. 1985.107, 7097- 7105. El límite superior del rango de temperatura operacional es mayor que el límite superior rango de la temperatura de iniciación de la reacción al cual la mezcla de abastecimiento es calentada por la naturaleza exotérmica de la reacción de bromación. En el caso del metano, la formación del bromuro metilo ocurre de acuerdo a la siguiente reacción general:

Por el mecanismo libre de radicales de la reacción de bromación en la fase gaseosa, di bromo metano y algunos tri bromo metanos y otros bromuros alquilo los también son formados. Sin embargo, esta reacción de acuerdo con los procesos de la presente

166

invención ocurre frecuentemente con un relativamente alto nivel de selectividad al bromuro de metilo causado por el radio de Alcano a bromo usado en el primer reactor 230. Por ejemplo, en el caso de la bromación del metano, un radio de metano a bromo de aproximadamente 6: 1 se cree que incrementa la selectividad del metilo mono halogenados de bromuro para un porcentaje aproximadamente de 80%, dependiendo en las condiciones de reacción, como el tiempo de residencia, la temperatura, y la mezcla turbulenta. En esas condiciones, algunos di bromo metano y un solo una cantidad extremadamente pequeña de tri bromo metano acercándose a los límites detectables también pueden ser formados en la reacción de bromación. Si un radio menor de metano a bromo de aproximadamente 2.6 a 1 es utilizado, selectivamente el bromuro de metilo mono halogenados puede caer en el rango de aproximadamente 65 a 75% dependiendo de otras condiciones de la reacción. En un radio de bromo ha metano significante mente menor que aproximadamente 2.5 a 1, selectividades inaceptablemente bajas de bromuro de metilo ocurren, y, además, una formación indeseable significante de di bromo metano, tri bromo metano, pico chin de carbono puede ser observado. El tiempo de residencia de los reactivos en este primer reactor 230 necesarios para lograr dicha selectividad al bromuro metilo mono halogenados es relativamente corta y puede ser tan pequeña como 1- 5 segundos bajo condiciones de reacción adiabáticas. Alcanos mayores, como el etano, propano y butano, también pueden ser bromados, resultando en especies mono y múltiple bromadas como bromuro etilo, bromuro propilo y bromuro butilo. Aún más, en algunas demostraciones el vapor de bromo seco que es abastecido dentro del primer reactor 230 puede ser substancialmente libre de agua. El peticionario ha descubierto que, al menos en unas ocasiones, esto puede ser preferido porque al parecer la eliminación de substancialmente todo el vapor de agua del paso de bromación en el primer reactor 230 substancialmente elimina la formación de dióxido de carbono indeseado. Esto puede incrementar la selectividad de la bromación de Alcano a los bromuros alquilos, por lo tanto posiblemente eliminando la gran cantidad de calor desperdiciado generado en la formación de dióxido de carbono de los alcanos.

El residuo que contiene bromuro alquilo y bromuro de hidrógeno es extraído del primer reactor 230 a través de la línea 231. En algunas demostraciones, el residuo puede ser parcialmente enfriado en un intercambiador de calor 232 antes de destruir a un segundo reactor 234. La temperatura en la cual el residuo es parcialmente enfriado en el intercambiador de calor 232 es en un rango de aproximadamente 150° C. A aproximadamente 390° C. Cuando es deseado convertir el bromuro alquilo a un hidrocarburo de mayor peso molecular en el segundo reactor 234 o un rango de aproximadamente 150° C a aproximadamente 450° C. Cuando se desea convertir el bromuro alquilo a olefina en el segundo reactor 234. En segundo reactor 234 se cree que deshidrohalogena y oligomeriza la fracción alquilo resultante para formar productos que comprenden por finas, hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas de los anteriores. El catalizador usado en el segundo reactor 234 y la temperatura en la cual el reactor 234 es operada puede ser seleccionada para lograr el producto de hidrocarburo deseado como se describe anteriormente con respecto al reactor 34. En ciertas demostraciones, el segundo reactor 234 puede contener un lecho fijo 233 del catalizador. Un lecho fluidizado de síntesis de catalizador también puede ser usado en ciertas circunstancias, particularmente en aplicaciones mayores y puede tener ciertas ventajas, como un removido constante del coque y una selectividad pasiva composición de producto.

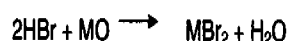
El catalizador puede ser regenerado periódicamente en el sitio, al aislar el reactor 234 del fluido normal del proceso, purgando con un gas inerte a través de la línea 270 a una presión de un rango de aproximadamente 1 bar a cerca de 5 bar y una temperatura elevada en un rango de aproximadamente 400° C. A aproximadamente 650° C. Para remover materiales no reaccionados absorbidos en el catalizador hasta ahora como sea práctico, y después oxidando subsecuentemente el carbono depositado al CO₂ por añadir John de oxígeno diluido en gas inerte o de aire a través de la línea 270 al reactor 234 en una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 5 bar y una temperatura elevada en el rango de aproximadamente 400° C. A

aproximadamente 650° C. Dióxido de carbono y aire residual o el gas inerte son ventilados desde el reactor 234 a través de la línea 275 durante el período de regeneración. En la mayoría de los casos se prefiere Villar la regeneración de gas desde el reactor 234 a través de la línea 275 a la porción de oxidación del proceso (no ilustrado) para que las cantidades sobrantes de bromo, resultando en la oxidación de HBr o bromuros alquilo absorbidos en el catalizador, puedan ser recuperados y rebozados dentro el proceso.

Los residuos los cuales comprenden bromuro de hidrógeno e hidrocarburos de mayor peso molecular, olefina, o mezclas de los anteriores es extraído desde el segundo reactor 234 a través de la línea 235 y empleados a una temperatura en un rango de aproximadamente 100° C. Aproximadamente 600° C. En el intercambiador 236. Como se ilustra en la figura 4ª, el residuo enfriado es transportado a través de las líneas 235 y 241 con válvula 238 en la posición abierta y las válvulas 239 y 243 en la posición cerrada e introducidos dentro del vehículo o reactor 240 conteniendo un lecho 298 en la fase sólida de óxido de metal. El metal del óxido de metal es forma elegida magnesio (Mg), calcio (Ca), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Sn), o estaño (Sn). El metal es elegido por el impacto de sus propiedades termodinámica es y físicas relativas a la temperatura de operación deseada, y también por el impacto potencial ambiental y a la salud y su costo.

Preferiblemente, magnesio, níquel, cobre, hierro, o mezclas de los anteriores son empleados como el metal (s), con magnesio, níquel o mezclas de los anteriores siendo los más preferidos. Estos metales tienen la propiedad no sólo de formar óxido pero también sales de bromuro, como las reacciones son reversibles en un rango de temperatura de menos de aproximadamente 500° C. El óxido metálico sólido es preferiblemente inmovilizado en un soporte resistente al desgaste, por ejemplo una sílica amorfa sintética, como por ejemplo Davicat grado 57, producido por Davison Catalysts of Columbia, Maryland. O aún más preferiblemente en un soporte alúmina o sílica con una área de superficie específica en el rango de aproximadamente 5 a 400

m2/g. En el reactor 240, ha sido hidro brómico es reaccionado con el óxido metálico a una temperatura menor que aproximadamente 600° C. Y preferiblemente entre aproximadamente 100° C. A aproximadamente 550° C. De acuerdo con la siguiente reacción general donde M. representa el metal:



El vapor resultando de esta reacción es transportado junto a los hidrocarburos moleculares altos en la línea 244. 218 y 216 a través de la válvula abierta 219 para el intercambiador de calor 220 donde la mezcla es enfriada a una temperatura en el rango de aproximadamente 0°C. A aproximadamente 70°C. Esta mezcla enfriada es enviada a un deshidratados 250 para remover substancialmente todo el agua de la corriente de gas. El agua es después removida del deshidratados 250 a través de las líneas 250 y tres. El vapor del gas seco contiene olefina, hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas de los anteriores el cual después es pasado a través de la línea 251 a la unidad de recuperación del producto 252 para recuperar olefina, la fracción C₅₊ o mezclas de ellas como producto líquido en la línea 254. Cualquier método convencional de deshidratación y recuperación de líquidos como un desecante de absorción de lecho sólido seguida por, por ejemplo, condensación refrigerada, expansión criogénica, o absorción de aceite circulante u otro solvente, como se usa en procesos de gas natural por refinería de gas en corriente y recuperación de hidrocarburos de olefina, como aquel conocedor del arte ya sabe, puede ser empleado en la implementación en esta invención. El vapor residual restante de la unidad de recuperación del producto 252 pedido en una corriente de purgado 257 que puede ser utilizada como combustible para el proceso y un vapor residual reciclado del cual es comprimido a través del compresor 258. El vapor residual reciclado descargados del compresor 238 es dividido en dos fracciones una primera fracción que es igual a por lo menos 1.5 veces el volumen del gas de abastecimiento es transportado a través de la línea 262, combinado con el bromo líquido y el gas de abastecimiento enviados en la línea 225 y pasando a través de un intercambiador de calor 226 donde el bromo líquido es vaporizado y abastecido

dentro del primer reactor 230 en una manera como se describe anteriormente. La segunda fracción la cual es sacada de la línea 262 a través de la línea 263 y es regulada por la válvula de control 260 a un ritmo suficiente para diluir la concentración de bromuro alquilo al reactor 234 y absorber el calor de la reacción para que el reactor 234 se mantenga a la temperatura operacional elegida, preferiblemente en el rango de aproximadamente 300°. A aproximadamente 450° C. Para maximizar la conversión contra selectividad y para minimizar el ritmo de desactivación catalítica creada por la deposición de carbono, por lo tanto, la dilución provista por el vapor reciclado restante permite la selectividad de bromación en el primer reactor 230 para que pueda ser controlada en adición a la moderación de la temperatura en el segundo reactor 234.

Oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire 210 es enviado a través de un soplador o compresor 213 a una presión en el rango de aproximadamente ambiente a 10 bar para bromo a través de la línea 214, línea 215 y válvula 249 a través del intercambiador 215, donde el oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire es precalentado a una temperatura en un rango de aproximadamente 30° C. A aproximadamente 600° C. Más preferiblemente 100° C. A aproximadamente 500° C., a un segundo vehículo o reactor 246 conteniendo un lecho 299 de la fase metálica sólida de bromuro. El oxígeno es reaccionado con el bromuro metálico de acuerdo a la siguiente reacción general donde M. representa el metal:



De esta manera, un seco, vapor de bromo substancialmente libre de HBr es producido por la eliminación de la necesidad de la separación subsecuente de agua o bromuro de hidrógeno del bromo líquido. El reactor 246 es operado por debajo de 600° set., y preferiblemente entre aproximadamente 300° C. A aproximadamente 500° C. El vapor de bromo resultante es transportado desde el reactor 246 a través de la línea 247, válvula 248 y línea 242 para el intercambiador de aire o condensador 221 donde el bromo es condensado a un líquido. El bromo líquido es transportado a través de la línea 242 a un separador 222 donde el bromo líquido es removido a través de la línea 225 y

571

transportado a través de la línea 225 al intercambiador de calor 226 y el primer reactor 230 por cualquier medio adecuado, por ejemplo por la bomba 224. El aire residual u oxígeno no reaccionado es transportado del separador 222 a través de la línea 227 a una unidad de limpiador de bromo 223, como por ejemplo el sistema limpiador venturi conteniendo un solvente adecuado, o un medio de absorción de sólidos adecuado, como elegido por aquel conocedor en el arte, donde el bromo restante es capturado. El bromo capturado es desabsorbido del solvente limpiador o adsorbente por calentamiento u otro método adecuado y el bromo es recuperado a través de la línea 212 a la línea 225. El aire limpiado u oxígeno es ventilado a través de la línea 229. De esta manera, nitrógeno y cualquier otro componente substancialmente no reactivo es removido del sistema de la presente invención y por lo tanto no es permitido a entrar a la porción que contiene hidrocarburo del proceso; también la pérdida de bromo del ambiente alrededor es editada.

Una ventaja de remover el HBr por reacción química de acuerdo a esta demostración, en vez de simplemente solubilidad física, es subsecuentemente la completa búsqueda del HBr a niveles bajos en temperaturas de proceso altas. Otra ventaja distinta es la eliminación del agua del bromo removido por lo tanto eliminando la necesidad de la fase de separación del bromo y agua y la fase de extracción del bromo residual del agua.

Reactores 240 y 246 pueden ser operados de una manera cíclica. Como se ilustra en la figura 4ª, válvulas 238 y 219 son operadas en el modo abierto para permitir ácido hidrobromico sea removido del residuo que es extraído del segundo reactor 240, mientras que las válvulas 248 y 249 son operadas en el modo abierto para permitir aire, aire enriquecido con oxígeno u oxígeno que fluya a través del reactor 246 para oxidar el bromuro metálico sólido que se contiene adentro. Cuando una conversión significativa del óxido metálico y el bromuro metálico en los reactores 240 y 246, respectivamente, ha ocurrido, estas válvulas son cerradas. En este punto, el lecho 299 en el reactor 246 es un lecho de un óxido metálico substancialmente sólido, mientras que el lecho 298 en el reactor 240 que substancialmente un bromuro metálico sólido.

Como se le hará evidente aquel conocedor del arte, entre los pasos de flujo cíclico entre los reactores 240 y 246, se prefiere primeramente purgar hidrocarburos residuales que se mantengan en el reactor 240 y también por dar el bromo residual que se mantengan el reactor 246 con una fuente de gas inerte para inhibir la pérdida de hidrocarburos y bromo en el paso subsecuente del ciclo. Al purgar entre los lechos entre cada paso del ciclo la posible pérdida y o bromación de productos de hidrocarburo de mayor peso molecular es inhibida.

Como se demuestra en la figura 5ª, las válvulas 245 y 243 son subsecuentemente abiertas para permitir el oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire que fluyan a través del reactor 240 para oxidar el metal sólido de bromuro contenido dentro, mientras que los vehículos 239 y 217 son abiertos para permitir el residuo el cual comprende hidrocarburos de mayor peso molecular y bromuro de hidrógeno es cual es extraído del segundo reactor 234 para ser introducido dentro del reactor 246 a través de la línea 237. Los reactores son operados en esta manera hasta que una conversión significativa del óxido metálico y bromuro metálico en los reactores 246 y 240, respectivamente, ha ocurrido y los reactores pasan por un ciclo de nuevo al flujo esquemático ilustrado en la figura 4ª al abrir y cerrar las válvulas como se discutió previamente.

Como será evidente más adelante para aquel conocedor del arte, la cantidad de metal activo óxido de metal de bromuro como por ejemplo $MgO/MgBr_2$ depositado en el soporte inerte sólido (el cual puede ser expresado como porcentaje de peso de carga del metal, como metal atómico, con el soporte inerte sólido) tendrá un efecto en los cambios de temperatura que ocurrirán a través de los reactores 240 y 246, por el radio de calor de la reacción a la capacidad de calor del soporte sólido inerte ocurriendo en los lechos sólidos 298 y 200 mantener. Incrementos de la carga metálica relativa a la cantidad de soporte inerte son deseables por lo que se reducen los tamaños de los vehículos requeridos para una capacidad específica para remover HBr , por ende el aumento de calor el cual ocurre también va ser mayor por el radio más grande relativamente de los calores de la reacción en la capacidad de calor en el soporte inerte.

La subida de temperatura resultante puede ser excesiva y puede resultar en la oxidación de grietas térmicas de los productos de hidrocarburo de mayor peso molecular o la volatilidad del bromuro de metal. Por ende una subida en la temperatura aceptable puede alternativamente limitar el tiempo del ciclo o efectivamente limitar la capacidad de remover HBr útil de los lechos sólidos 298 y 299. El uso de reciclaje del gas restante a través de un intercambiador externo de calor por medio de un soplador o compresor (no ilustrado) puede ser considerado por aquel conocedor del arte como un medio para limitar la subida en temperatura a través de los reactores 240 y 246 y también efectuando enfriamiento de los lechos sólidos 298 y 299 entre los siglos de los reactores 240 y 246. Aunque dos reactores 240 y 246 son mostrados para ilustrar el concepto de la invención, tiene que ser aparente para aquel conocedor del arte que más de dos reactores, por ejemplo tres (o más) pueden ser utilizados en la implementación de la invención en ciertas demostraciones, como un medio práctico para permitir operación de proceso continua y también permitiendo la purgación y el enfriamiento entre los cambios de los reactores desde los pasos de remover HBr a generación de Br₂.

Cuando el oxígeno es utilizado como el transportador de gas oxigenante en la línea 210 al reactor usado para oxidar el bromuro de metal sólido que se contiene ahí, la demostración de los procesos de la presente invención ilustrada in las figuras 4 A y 5 A pueden ser modificadas para que dicho vapor de bromuro producido desde dicho reactor 246 (fig. 4B) o 240 (Fig. 5B) sea transportado a través de las líneas 242 y 225 directamente al reactor primario 230. Como el oxígeno es reactivo, y los reactores 246 y 240 pueden ser operados con un controlado, limitado de abastecimiento de oxígeno para evadir la presencia substancial de oxígeno en el residuo Br₂ de vapor, por lo tanto la necesidad de condensar el vapor de bromuro a un líquido para separarlo de los componentes no reactivos, como el nitrógeno, es obvio. El compresor 213 no es ilustrado en las figuras 4B y 5 B como todas las fuentes comercialmente substanciales de oxígeno, como la unidad separación comercial, proveerá oxígeno a la línea 210 a la

presión requerida. Si no, un compresor 213 puede ser utilizado para lograr dicha presión también será evidente a aquel conocedor del arte.

En la demostración de la presente invención ilustrada en la figura 6ª, los lechos de oxido metálico solido en partículas y las partículas de metal solido de bromuro contenidas en los reactores 240 y 246, respectivamente, es fluidizado y son conectados en la forma descrita de bajo para proveer operación continua de los lechos sin la necesidad de proveer equipo, como válvulas, para intercambiar la dirección de flujo hacia y desde cada reactor. De acuerdo a esta demostración, el residuo es cual comprende hidrocarburos de mayor peso molecular y ácido hidro brómico es extraído del segundo reactor 234 a través de la línea 235, enfriado a una temperatura en el rango de aproximadamente 100° C. A aproximadamente 500°. En un intercambiador 236, e introducido dentro a la parte inferior del reactor 240 la cual contiene un lecho 298 de partículas de óxido metálico solido. El flujo de Este es introducido a las partículas de flujo inducidas en el lecho 298 para mover hacia arriba dentro del reactor 240 mientras que el bromuro de hidrógeno es reactivado con el óxido metálico en la manera descrita anteriormente con respecto a la figura 4ª. En o cerca del tope del lecho 298, las partículas las cuales contienen un bromuro metálico solido substancial en el soporte resistente a la corrosión por la reacción completa substancialmente del bromuro de hidrógeno con el óxido metálico en el reactor 240 es cual es extraído a través de la presa positrón o cualquier medio convencional de separación de sólido o gas, a través de una línea de gravedad hacia abajo 259 y son introducidas cerca de o en la parte inferior del lecho 299 de las partículas de bromuro metálico sólidas 246. En la demostración ilustrada en la figura 6ª, oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire 210 es enviado a través de un soplador o compresor 213 a una presión en un rango de aproximadamente ambiente a aproximadamente 10 bar, transportada a través de la línea 214 a través de un intercambiador de calor 215, donde el oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o a aire es precalentado a una temperatura en un rango desde aproximadamente 30° C. A aproximadamente 600° C. Aún más preferiblemente 100° C.

A aproximadamente 500° C., he introducido dentro de un segundo vehículo o reactor 246 bajo el lecho 299 en la fase de bromuro metálico sólido. El oxígeno es reaccionado con el bromuro metálico en la manera descrita previamente con respecto a la figura 4^a para producir un vapor de bromuro Seco, substancialmente libre de HBr. El flujo de este gas introducido induce las partículas en el lecho 299 para que fluyan hacia arriba dentro del reactor 246 mientras que el oxígeno es reaccionado con el bromuro metálico. En o cerca de la parte superior del lecho 298, las partículas las cuales contienen cantidades substanciales de óxido de metal sólido en el soporte libre de desgaste por la reacción substancialmente completa del oxígeno con el bromuro sólido metálico en el reactor 246 son extraídos a través de una prensa o ciclón o cualquier otro método convencional de separación de sólido gas, fluyen por gravedad hacia abajo por la línea 264 y son introducidos en o cerca de la parte inferior del lecho 298 de las partículas de metal óxido sólidas en el reactor 240. De esta manera, los reactores 240 y 246 pueden ser operados continuamente sin cambiar los parámetros de la operación.

Como aquel conocedor del arte ya sabe, puede ser ventajoso utilizar intercambiadores de calor posicionados dentro de los lechos móviles de sólidos 298 y 239 para remover calor en el caso de las reacciones exotérmicas o para añadir calor en el caso de las reacciones endotérmicas dependiendo de la selección del óxido metálico o bromuro metálico elegido. En el caso de usando el preferido $MgO/MgBr_2$, acciones son exotérmicas.

En la demostración ilustrada en la figura 6B, el oxígeno es utilizado como el gas oxidante y es transportado a través de la línea 210 al reactor 246. De acuerdo, la demostración del proceso de la presente invención ilustrada en la figura 6^a es modificada para que el vapor de bromuro producido en el reactor 246 sea transportado a través de las líneas 242 y 225 directamente al primer reactor 230. Ya que el oxígeno es reactivo, y el reactor 246 puede operar con un controlador. Abastecimiento limitado de oxígeno para evitar la presencia de oxígeno substancial en el vapor de bromuro restante, por lo tanto la necesidad de condensar el vapor de bromo a un líquido para

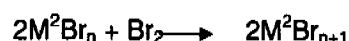
separarlo de componentes no reactivos, como por ejemplo nitrógeno, puede ser evitado. El compresor 213 no es ilustrado en la figura 6B ya que substancialmente todas las fuentes comerciales de oxígeno, como la unidad de separación de aire comercial, proveerán oxígeno a la línea 210 en la presión requerida. Si no, un compresor 213 puede ser utilizado para lograr dicha presión como será evidente para aquel conocedor del arte.

De acuerdo a otra demostración del proceso de la presente invención la cual es ilustrada en la figura 7, las etapas de bromación alquila y la conversión de bromuro alquila son operadas en una manera substancialmente similar a los pasos correspondientes descritos en detalle con respecto a la figura 4A excepto como se escribe debajo. En esta demostración, sin embargo es importante operar el reactor 246 con una cantidad limitada controlada del gas oxidante para prevenir la presencia de oxígeno no reaccionado substancial en el residuo del reactor 246. El nitrógeno residual y vapor de bromo demandante del reactor 246 es transportado a través una línea 247, válvula 248 y línea 242 y válvula 300 a un intercambiador de calor o condensador 221 donde el gas que contiene bromo es enfriado a una temperatura en el rango de aproximadamente 30° C. A aproximadamente 300°. El vapor que contiene bromo es después transportado a través de la línea 242 al vehículo o reactor 320 conteniendo un lecho 322 de una fase sólida de bromuro metálico en un estado reducido de valencia. El metal del bromuro metálico en una estado de valencia reducido es elegido de cobre (Cu), hierro (Fe), o molibdeno (Mo). El metal es elegido por el impacto de sus propiedades termodinámica es y físicas relativo a la temperatura operacional deseada, y también por el impacto potencial para la salud y el ambiente y el costo.

Preferiblemente, el cobre o hierro son empleados como el metal, con el hierro siendo el más preferido. El bromuro metálico solido es preferiblemente inmovilizado en un soporte libre de desgaste adecuado, por ejemplo sílica sintética amorfa, como Davicat grados 57, producido por Davison Catalysts of Columbia, Maryland. Más preferiblemente el metal es depositado como forma de óxido en un rango de aproximadamente 10 a 20

177

wt% en un soporte de alúmina con un área de superficie específica en el rango de aproximadamente 5 a 400 m²/g. En el reactor 320, el vapor de bromo es reaccionado con el bromuro metálico en fase sólida, preferiblemente retenido en un soporte adecuado libre de desgaste a temperaturas por debajo de aproximadamente 300° C. Y preferiblemente entre 30° C. A aproximadamente 200° C. Dependiendo en el bromuro metálico seleccionado, de acuerdo con la siguiente reacción general donde M² representa el metal:



De esta manera, el bromo es almacenado como un segundo bromuro metálico, ej.

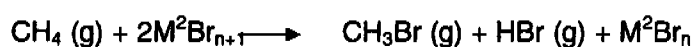
2M²Br_{n+1}, en el reactor 320 mientras que el vapor restante que contiene aire u oxígeno residual es ventilado desde el reactor 320 a través de la línea 324, válvula 326 y línea 318.

La corriente de gas conteniendo alcanos de menor peso molecular, que contiene una mezcla de un gas de abastecimiento (211) y una corriente de gas reciclado, es transportado o enviado a través de la línea 262, el intercambiador de calor 352, donde la corriente de gas es precalentado a una temperatura en un rango desde aproximadamente 150° C. A aproximadamente 600° C., la válvula 304 y la línea 302 a un segundo vehículo por reactor 310 conteniendo un lecho 312 de un bromuro metálico en fase sólida en un estado de valencia oxidado. El metal del bromuro metálico en un estado de valencia oxidado es elegido entre cobre (Cu), hierro (Fe), o molibdeno (Mo). El metal es elegido por el impacto de sus propiedades físicas y termodinámica se relativas a la temperatura operacional deseada, y también por el impacto a la salud y el medio ambiente potencial y su costo. Preferiblemente, el cobre o hierro son empleados como el metal, con el hierro siendo el más preferido. El bromuro metálico solido es preferiblemente inmovilizado en un soporte libre de desgaste adecuado, por ejemplo sílica sintética amorfa, como Davicat grados 57, producido por Davison Catalysts of Columbia, Maryland. Más preferiblemente el metal es depositado como forma de óxido en un rango de aproximadamente 10 a 20 wt% en un soporte de alúmina con un área

de superficie específica en el rango de aproximadamente 5 a 200 m²/g. Las de la corriente de gas es desde aproximadamente 150° C. A aproximadamente 600° C., y preferiblemente desde aproximadamente 150° C. A aproximadamente 300° C. En el segundo reactor 310, la temperatura de la corriente de gas descompone térmicamente el bromuro metálico en la fase sólida en un estado de valencia oxidada para producir vapor de bromo elemental y un bromuro metálico sólido en un estado reducido de acuerdo con la siguiente reacción general donde M.² representan metal:



Adicionalmente, a temperaturas de aproximadamente 200° C. Y mayores el Alcano de menor peso molecular contenido en la corriente de gas puede reaccionar sobrelecho calentado del bromuro metálico sólido en un estado oxidado para producir bromuro alquilo gaseoso, vapor ácido hidro brómico y bromuro metálico sólido en un estado reducido de acuerdo con la siguiente reacción general donde M.² representa el metal:



Al controlar la temperatura de la corriente de gas y por lo tanto la temperatura del lecho 312 del bromuro metálico en fase sólida en un estado de valencia oxidado, el grado al cual el bromo es liberado y el Alcano de menor peso molecular es bromato en el segundo vehículo del reactor 310 puede ser controlado. Mientras que el mecanismo exacto por el cual el Alcano de menor peso molecular es reaccionado sobrelecho calentado del bromuro metálico sólido en el estado oxidado para producir bromuros alquilo gaseosos no es completamente entendido, el peticionario cree que la bromación puede ocurrir en una superficie sólida del soporte del bromuro metálico permitiendo la reacción proceda a menores temperaturas, por ejemplo desde aproximadamente 200° C. A aproximadamente 300° C. Por lo tanto inhibiendo bromación en la fase gaseosa con radicales libres y minimizando la producción de alcanos multi bromados.

El vapor de bromuro restante, bromuro alquilo y ha sido hidro brómico son

transportados con la corriente de gas que contiene alcanos de menor peso molecular a través de las líneas 314.315, válvula 317, línea 330, intercambiador de calor 226 antes de ser introducidos al reactor de bromación alquilo 230. Si cantidades significantes de alcanos gaseosos de menor peso molecular son bromados en el segundo vehículo o reactor 310, el intercambiador de calor 226 y el reactor de bromación 230 pueden ser eliminados del proceso esquemático y la corriente de gas puede ser transportado directamente al segundo reactor 234 a través del intercambiador 232. Esto puede ser logrado al pasar la corriente de gas a través del intercambiador 226 y el reactor 230 sin calentar la corriente de gas puestos dos componentes pueden ser eliminados o sobrepasados como se le hará evidente aquel conocedor del arte.

Los reactores 310 y 320 pueden ser operados de una manera cíclica. Como se ilustra en la figura 7, la válvula 304 es operada en un modo abierto para permitir la corriente de gas conteniendo alcanos de menor peso molecular para que sean transportados al segundo reactor 310, mientras la válvula 317 es operada en un modo abierto para permitir esta corriente de gas con vapor de bromuro, bromuro alquilo y ácido hidrobrómico lo cual es generado en el reactor 310 para ser transportado al reactor de bromación alquilo 230 o al reactor 234 a través del intercambiador de calor 232 si cantidades significantes de alcanos gaseosos de menor peso molecular son bromados en el segundo reactor 310 de una manera como se nota previamente. De la misma manera, la válvula 306 es operada en un modo abierto para permitir el vapor de bromo desde el reactor 246 sea transportado al reactor 320 a través de la línea 307, mientras que la válvula 326 es operada en un modo abierto para permitir que el aire residual u oxígeno sean ventilados desde el reactor 320 a través de la línea 307. Ya que la conversión significante del metal reducido de bromuro y bromuro metálico oxidado en los reactores 320 310, respectivamente, y los estados correspondientes de oxidación y reducción hayan ocurrido, estas válvulas son cerradas como se ilustra en la figura 8. En este punto, el lecho 322 en el reactor 320 es un lecho de bromuro metálico substancial en un estado oxidado, mientras que el lecho 312 en el reactor 310 es substancialmente

bromuro de metal en un estado reducido. Como se ilustra en la figura 8, las válvulas 308 y 332 son abiertas y después las válvulas 304.300 17.306 y 326 son cerradas, para permitir que la corriente de gas que contiene alcanos de menor peso molecular sea transportada o enviada a través de las líneas 262, el intercambiador de calor 352, donde la corriente de gas es calentada a un rango de aproximadamente 150° C. A aproximadamente 600° de. Preferiblemente en un rango de aproximadamente 150° C. A aproximadamente 300° C., cuando es usada el bromuro de hierro preferido o bromuro de cobre, a través de las válvulas 308 y la línea 309 al reactor 320 para descomponer térmicamente el bromuro de metal en la fase sólida en un estado de valencia de oxidación para producir vapor de bromo elemental y un bromuro metálico solido en un estado reducido. Cuando se opera sobre aproximadamente 250° C. El vapor de bromo restante puede ser reaccionado con el Alcano de menor peso molecular contenido en la corriente de gas sobre el lecho de calentado del bromuro metálico solido en un estado oxidado para producir bromuros alquilo gaseosos y bromuro de hidrógeno. El vapor de bromo resultante, y cualquier bromuro alquilo y bromuro de hidrógeno producidos por la reacción con el Alcano de menor peso molecular son transportados con la corriente de gas conteniendo alcanos de menor peso molecular a través de las líneas 324 y 330 y el intercambiador de calor 226 antes de ser introducidos en el reactor de bromación alquilo 230 (o al reactor 234 a través del intercambiador de calor 232 si cantidades significantes de alcanos gaseosos de menor peso molecular son bromados en el segundo reactor 310 de una manera como se mencionó previamente). Como puede ser evidente para aquel conocedor del arte, los hidrocarburos de menor peso molecular, bromuro, y cualquier bromuro alquilo y bromuro hidrógeno los cuales se mantienen en el reactor, son preferiblemente purgados con un flujo de gas inerte (no ilustrado) para inhibir la pérdida de hidrocarburos y bromo antes del ciclismo de los lechos. Después, la válvula 300 es abierta para permitir el vapor de bromuro quemar ante desde el reactor 246 para ser transportado a través de la línea 242 a través del intercambiador 221 dentro del reactor 310 donde el bromuro metálico en la fase sólida en una estado de valencia reducida es reaccionado con bromo para almacenar efectivamente bromo

como un bromuro metálico. Adicionalmente, la válvula 316 también es abierta para permitir el gas resultante, el cual es substancialmente de provisto de bromo para ser ventilado a través de las líneas 314 y 318. Los reactores son operados de esta manera hasta que una conversión significativa de los lechos de bromuro metálico reducido y bromuro metálico oxidado en los reactores 310 y 320, respectivamente, a los estados reducidos y oxidados correspondientes haya ocurrido y después los reactores son sometidos cíclicamente de nuevo al flujo esquemático ilustrado en la figura 7 al abrir y cerrar las válvulas como se discutió previamente.

Como también se le será evidente aquel conocedor del arte, la cantidad de bromuro metálico activo como por ejemplo $\text{FeBr}_2/\text{FeBr}_3$ depositado en el soporte inerte sólido (el cual puede ser expresado como un porcentaje de peso de carga del metal, como metal atómico, en el soporte sólido inerte) tendrá un efecto en los cambios de temperatura que ocurrirán a través de los reactores 312 y 320, porque el ratio de los calores de la reacción a la capacidad de calor del soporte inerte sólido ocurre en los lechos sólidos 312 y 322. Incrementar la carga de metal relativa a la cantidad de soporte inerte es deseable ya que reduce el tamaño de los vehículos requeridos para una capacidad de almacenamiento específica de bromo, sin embargo el incremento en el calor el cual ocurre también será más grande por el ratio relativamente más grande de las temperaturas de reacción a la capacidad de calentamiento del soporte inerte el incremento de temperatura resultante puede ser excesivo y puede limitar el equilibrio de la capacidad de almacenamiento de bromo del bromuro de metal reducido causado por la dependencia a la temperatura de este equilibrio. Por lo tanto el incremento de temperatura aceptable puede limitar alternativamente el tiempo del ciclo o efectivamente limitar la capacidad de almacenamiento de bromo útil de los lechos sólidos 312 y 322. El uso de gas restante de reciclaje a través del intercambiador de calor externo por medio de un soplador o compresor (no ilustrados) pueden ser considerados por aquel conocedor del arte como un medio para limitar el incremento de la temperatura a través de los reactores 310 y 320 durante el paso de almacenamiento

de bromo y también detectar el enfriamiento y el calentamiento de los lechos sólidos 312 y 322 entre los pasos cíclicos de la reacción 310 y 320. Aunque dos reactores 310 y 320 son demostrados para ilustrar el concepto de la invención, tiene que ser aparente para aquel conocedor del arte que más de dos reactores, por ejemplo tres (o más) pueden ser utilizados en la implementación de la invención en ciertas demostraciones, como medios prácticos para permitir operación de proceso continua y también para purgar, enfriar y calentar entre los pasos de almacenamiento de bromo y generación de bromo. En la demostración de la presente invención ilustrada en la figura 9, los lechos 312 y 322 contenidos dentro de los reactores 310 y 320, respectivamente, son fluidizados y son conectados en la manera descrita próximamente para proveer operación continua de los lechos sin la necesidad de proveer equipo, como válvulas, para cambiar la dirección de flujo hacia y desde cada reactor. De acuerdo con esta demostración, el gas que contiene bromo retraído del reactor 246 a través de la línea 242 es criado a una temperatura en un rango de aproximadamente 30° C. A aproximadamente 300° C. Dependiendo del bromuro metálico seleccionado en los intercambiadores 370 y 372, y es introducido dentro de la parte inferior del reactor 320 el cual contiene un lecho sólido movable 322 en un estado fluidizado. El flujo de este fluido introducido induce las partículas en el lecho 322 para que fluyan hacia arriba dentro del reactor 320 como el vapor de bromo es reaccionado con el bromuro metálico reducido entrando en la parte inferior del lecho 322 en la manera descrita anteriormente con respecto a la figura 7. En o cerca de la parte superior del lecho 322, las partículas, las cuales contienen una cantidad substancial de bromuro metálico oxidado en un soporte resistente al desgaste causado por la reacción substancialmente completa del vapor de bromo con el bromuro metálico en el reactor 320, son extraídos a través de una prensa, ciclón u otro método convencional de separación del gas /sólido, flujo por gravedad hacia abajo de la línea 359 son introducidos a o cerca de la parte inferior del lecho 312 en el reactor 310.

Como aquel conocedor del arte debe saber, puede ser ventajoso utilizar un

intercambiador de calor posicionados dentro del lecho móvil de los sólidos 322 para remover el calor generado en la reacción exotérmica que ocurre en el reactor 320 para incrementar la cantidad de reacción de equilibrio de temperatura dependiente y por lo tanto incrementar la capacidad de almacenamiento de bromo para los sólidos del flujo de masa dados. El gas resultante del cual es substancialmente desprovisto de bromo es ventilado a través de la línea 350. En la demostración ilustrada en la figura 9, la corriente de gas conteniendo alcanos de menor peso molecular, compuesta de una mezcla de gas de abastecimiento (línea 211) y una corriente de gas reciclado, es transportado o enviado a través de la línea 262 y el intercambiador de calor 352 donde la corriente de gas es calentada a un rango de aproximadamente 150° C. A aproximadamente 600° e., o preferiblemente en el rango de aproximadamente 150°. A aproximadamente 300° C., cuando se usa el bromuro de hierro o bromuro de cobre preferido, e introducidos dentro del reactor 310. La corriente de gas calentada descompone térmicamente el bromuro metálico en la fase sólida en el estado de valencia oxidado presente entrando a o cerca de la parte inferior del lecho 312 produciendo vapor de bromo elemental y bromuro metálico sólido en un estado reducido y también puede reaccionar el Alcano de menor peso molecular contenido en la corriente de gas sobre el lecho calentado del bromuro metálico sólido en un estado oxidado para producir bromuro alquilo gaseoso, y bromuro de hidrógeno. El flujo de este gas introducido induce las partículas en el lecho 312 a que fluyan hacia arriba dentro del reactor 310 mientras que el bromuro metálico oxidado es descompuesto térmicamente. En o cerca de la parte superior del lecho 312, las partículas las cuales contienen una cantidad substancial del bromuro metálico sólido reducido en el soporte resistente al deterioro causado por la descomposición térmica en el reactor 310 son extraídos a través de una prensa o ciclón u otro método convencional de separación de gases y sólidos influyen por la gravedad hacia abajo en la línea 364 e introducidos a o cerca de la parte inferior del lecho 322 de partículas en el reactor 310. Como se le es evidente que el conocedor del arte, puede ser ventajoso utilizar un intercambiador de calor posicionados dentro del lecho móvil de sólidos 312 para abastecer calor a la reacción

184

endotérmica ocurriendo en el reactor 310, para incrementar la cobertura de la reacción de equilibrio dependiente de la temperatura y por lo tanto incrementar la capacidad de generación de bromo en un flujo masivo de sólidos dado.

El vapor de bromuro resultante, bromuro alquilo y ha sido hidro brómico es transportado con la corriente de gas conteniendo alcanos de menor peso molecular a través de la línea 300 5:04 y el intercambiador 355 es introducido dentro del reactor de bromación alquilo 230 o para el reactor 234 a través de un intercambiador 230 y todos sí cantidades significantes de alcanos gaseosos de menor peso molecular son bromadas en el segundo reactor 310 de la manera mencionada anteriormente. De esta manera, los reactores 310 y 320 pueden ser operados continuamente sin cambiar los parámetros de la operación.

Un organigrama en bloque demostrando el proceso de la presente invención es ilustraban la figura 10 y demuestra algunos aspectos de ciertas demostraciones de los procesos de la presente invención. De acuerdo con la demostración general de los procesos de la presente invención como es ilustrada en la figura 10, la corriente de gas de abastecimiento conteniendo alcanos de menor peso molecular puede ser pre tratada para remover componentes C_{2+} , y especialmente componentes C_{3+} antes de ser combinados con el vapor de bromuro y enviados al reactor de bromación. La concentración de los componentes C_2 en la corriente de gas de abastecimiento introducida dentro del reactor de bromación puede ser desde aproximadamente 0.1 mol% a aproximadamente 10.0 mol%, preferiblemente desde aproximadamente 0.5% a aproximadamente 5.0 mol%, y aún más preferiblemente desde aproximadamente 1 mol% a aproximadamente 5 mol%. Mientras que algunos hidrocarburos C_{3+} pueden ser tolerados en el reactor de bromación, concentraciones más altas de ellos pueden resultar en la formación rápida de carbón conteniendo sólidos parecidos al coque los cuales causan daños y enchufes en el reactor de bromación también que los componentes fluyan hacia abajo. La concentración de componentes C_{3+} en la corriente del gas de abastecimiento introducida en el reactor de bromación puede ser de

aproximadamente 0.01 a 0.2 mol%, y preferiblemente entre aproximadamente 0.01 a 0.1 mol% y aún más preferiblemente entre aproximadamente 0.01 a 0.05 mol%. Como se muestra en la figura 10, el gas de abastecimiento puede ser combinado con el residuo del reactor de síntesis y pre tratado para remover selectivamente C_{2+} , y particularmente componentes C_{3+} contenidos en el gas de abastecimiento y también desde los productos de mayor peso molecular del proceso. Más específicamente, el gas de abastecimiento, hidrocarburos residuales y olefina, hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas de los anteriores pueden ser enviados a una unidad de deshidratación y recuperación de producto donde el agua es removida de los constituyentes restantes. La olefina, hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas de los anteriores también como los componentes C_{2+} pueden ser separados del gas. El gas residual de la unidad de recuperación de producto el cual es primariamente metano con concentraciones aceptables de C_{2+} componentes alcanos de menor peso molecular como se menciona anteriormente pueden ser combinados después con bromo y enviados a la etapa de bromación Alcano de los procesos de la presente invención. Los componentes C_{2+} restantes y olefina, hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas de los anteriores pueden ser enviados a una columna estabilizadora de producto en la cual los componentes C_{2+} son removidos del producto de hidrocarburo líquido. Los componentes C_{2+} pueden ser usados junto a un reactor de cambio en una manera como se describe aquí, mientras que el producto de hidrocarburo líquido puede ser removido de la columna estabilizadora de producto para ser usados en otros procesos petroquímicos o de combustible. De acuerdo con los procesos de la presente invención como se mencionó previamente, el gas de abastecimiento que contiene predominantemente metano y cantidades aceptables de C_{2+} componentes alcanos de menor peso molecular puede ser reaccionada exotérmica mente en un reactor de bromación con vapor de bromo seco a una temperatura relativamente baja en el rango de aproximadamente 250° C. A aproximadamente 600° de punto, y en una presión de un rango de desde aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bar para producir bromuro alquilo gaseoso y bromuro de hidrógeno. El límite superior del rango de la

temperatura operacional es mayor que el límite superior del rango de temperatura de la iniciación de la reacción al cual la mezcla de abastecimiento es calentada por la naturaleza exotérmica de la reacción de bromación. En el caso del metano, la formación de bromuro metilo se cree que ocurre de acuerdo con la siguiente reacción general:

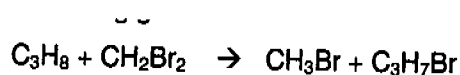


Por el mecanismo libre de radicales de la reacción de bromación en la fase gaseosa, di bromo metano y algunos tri bromo metano y otros bromuros alquilo pueden también ser formados. La bromación ocurre a menudo en el reactor de bromación con relativamente un alto nivel de selectividad al bromuro metilo causado por el ratio de Alcano a bromo empleado. Por ejemplo, en el caso de la bromación del metano, un ratio de metano a bromo de aproximadamente 6:1 se cree que incrementa la selectividad del bromuro metilo mono halogenados a un porcentaje aproximadamente de 88%, dependiendo de las condiciones de la reacción, como el tiempo de residencia, temperatura, y mezcla turbulenta. En estas condiciones, algunos di bromo metano y sólo una cantidad extremadamente pequeña de tri bromo metano alcanzando los límites detectables puede también ser formado en la reacción de bromación. Si un ratio menor de metano a bromo de aproximadamente 2.6 a 1 es utilizado, la selectividad del bromuro metilo mono halogenado puede caer a un rango de aproximadamente 65 a 75% dependiendo de otras condiciones de reacción. En un ratio de metano a bromo significativamente menor que aproximadamente 2.5 a 1, selectividades inaceptablemente bajas de bromuro metilo ocurren, y, además, una significativa formación de di bromo metano, tri bromo metano, y hollín de carbono indeseados pueden ser observados. El ratio relativamente alto de metano a bromo el creado en el reactor de bromación también asegura que el bromo es consumido substancialmente en el reactor de bromación así efectivamente inhibiendo la subsecuente formación de bromación con radicales libres en las etapas subsecuentes que los procesos de la

187

presente invención causados por la presencia de bromo elemental. El tiempo de residencia de los reactivos en el reactor de bromación necesario para alcanzar dicha selectividad al bromuro metilo mono halogenado es relativamente corto y puede ser tan pequeño como 1- 5 segundos bajo condiciones de reacción adiabáticas. Mayores alcanos, como el etano, propano y butano, también pueden ser bromadas, resultando en especies mono y múltiple bromadas como por ejemplo bromuro etilo, bromuro propilo y bromuro butilo. Aún más, en algunas demostraciones, el vapor de bromo seco que es abastecido dentro del reactor de bromación puede ser substancialmente libre de agua. El peticionario ha descubierto que, por lo menos en algunas estancias, esto puede ser preferido porque al parecer la eliminación de substancialmente todo el vapor de agua del paso de la bromación substancialmente elimina la formación de dióxido de carbono indeseados. Esto puede incrementar la selectividad de la bromación Alcano a los bromuros alquilo, por lo tanto posiblemente eliminando grandes cantidades de calor de desperdicio generado en la formación del dióxido de carbono desde los alcanos.

El C₂₊ componentes alcanos de menor peso molecular removidos desde la producción de hidrocarburo líquido en la columna estabilizadora del producto puede ser combinado con el residuo extraído del reactor de bromación que comprende bromuros alquilo y bromuro hidrógeno y es introducido a un reactor de cambio. [La pequeña cantidad de bromo no reaccionado el cual no es reaccionado en el reactor de bromación y el cual puede estar presente en el residuo del reactor de bromación es consumido fácilmente por la reacción de bromación térmica con hidrocarburos C₂₊ antes de ser introducido en el reactor de cambio] en el reactor de cambio, una porción significativa de di y tri bromuros alcanos que puede estar presente en el bromuro alquilo contenido en el residuo desde el reactor de bromación puede ser convertido selectivamente sobre la reacción con componentes C₂₊ para alcanos mono bromados. Como un ejemplo, donde C₃ y di bromo metano son los reactivos, se cree que la conversión ocurre de acuerdo a la siguiente reacción general:



Aunque esta reacción puede proceder térmicamente sin un catalizador, se ha determinado que dicha reacción térmica requiere un tiempo de residencia inaceptablemente largo dentro del reactor de cambio y no logra en ritmos de conversión satisfactorios alcanos mono bromados. De acuerdo, se prefiere que el reactor de cambio contenga un lecho de catalizadores adecuados elegidos de los grupos VIII metales, grupo VIB de metales, grupo IB de metales, aluminio, zinc, vanadio, magnesio, calcio, titanio, itrio, lantano, cerio o mezclas de los anteriores. Metales del grupo VIII incluyen hierro, cobalto, níquel, platino, paladio, rodio, rutenio, osmio, iridio o mezclas de dos o más de los anteriores. Metales del grupo VIB incluyen tungsteno, molibdeno, o cromo. Metales del grupo IB incluyen cobre o plata, preferiblemente los metales del grupo VIII usados en esa demostración de la presente invención es un novedoso metal elegido del platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, osmio, o mezclas de dos o más de los anteriores, y aún más preferiblemente el metal del grupo VIII es el platino. Más preferiblemente, el metal del grupo VIII es hierro usado como un bromuro metálico, óxido metálico u oxi bromuro no estequiométrico. Preferiblemente en los metales del grupo VIB son molibdeno o tungsteno. El metal preferible del grupo IB es cobre empleado como un bromuro metálico, óxido metálico u oxi bromuro metálico. Ejemplos no limitantes de catalizadores metálicos adecuados mencionados previamente los cuales pueden formar más de una sal de bromuro reversible térmicamente como usado en el proceso de la presente invención son hierro, molibdeno, tungsteno, cobre, vanadio, cromo o mezclas de dos o más de los anteriores. Ejemplos de catalizadores adecuados no limitantes demostrados anteriormente los cuales pueden formar una sal de bromuro única como se usan en el proceso de la presente invención son cobalto, níquel, plata, cinc, magnesio, calcio, titanio, aluminio, lantano, cerio, o mezclas de dos o más de los anteriores. Estos metales los cuales forman más de una sal de bromuro térmicamente reversible o una simple sal de bromuro pueden ser empleados inicialmente en el proceso de la presente invención como una sal de bromuro o un óxido

ya que ellos existirían y funcionarían como bromuros en el reactor de cambio causados por la conversión de sales de bromuro a través de la reacción con ácido hidro brómico bajo las condiciones empleadas en el reactor de cambio. Soportes adecuados son elegidos por tener acidez relativamente baja e inhibir la descomposición térmica y el agrietamiento de los alcanos poli bromados y tienen un área de superficie relativamente baja para inhibir la absorción de los alcanos poli bromados dentro del soporte. Ejemplos no limitantes de soportes adecuados para ser usados en el catalizador en el reactor de cambio son sílica, titania, circonia, o alúmina de baja área de superficie, preferiblemente tenían una superficie específica con un área de menos de aproximadamente 50 m²/g. El catalizador es cargado y dispersado sobre un soporte adecuado para producir alta actividad de una manera eficiente por costo como será evidente aquel conocedor del arte. Por ejemplo, se prefiere usar una carga de desde aproximadamente 0.1 wt % a 1 wt % y más preferiblemente de aproximadamente 3 wt % a aproximadamente .5 wt % cuando el platino es usado como catalizador en el lecho de reactor de cambio, mientras una carga desde aproximadamente 1 wt % a aproximadamente 10 wt % y más preferiblemente 3 wt % a aproximadamente 10 wt % es empleada cuando el paladio es empleado como el catalizador. En el caso de metales no novedosos preferidos como el hierro, molibdeno, o mezclas de ellos con mayores cargas en el rango de aproximadamente 10% a aproximadamente 20% o más (como óxido de metal) son eficientes por costo. Cuando se usa un catalizador en el reactor de cambio, es preferido operar el reactor desde aproximadamente 200° C. a aproximadamente 500° C., aún más preferiblemente desde aproximadamente 400° C. a aproximadamente 500° C. El tiempo de residencia de los reactivos en el reactor de cambio necesario para lograr la selectiva deseada de los alcanos mono bromados es relativamente corto y puede ser tan pequeña como 2 a 8 segundos.

El residuo del reactor de cambio 410 el cual contiene un radio significante mente incrementado de alcanos mono bromados a alcanos poli bromados, ej. Di o Tri alcanos bromados, pueden ser transportados a un reactor de síntesis y reaccionados sobre un

catalizador adecuado (como se describe anteriormente en conjunción con el reactor 34) en la presencia de bromuro de hidrógeno para formar olefina, hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas de los anteriores. Los particulares por finas, hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas de los anteriores producidos depende del catalizador usado en la síntesis, la composición del bromuro alquilo introducido dentro de este reactor y los parámetros operativos exactos empleados en este reactor.

Bromuro de hidrógeno puede ser removido de la olefina, hidrocarburos de mayor peso molecular o mezclas en un paso de remover bromuro de hidrógeno (HBr) y puede ser enviado a una etapa de recuperación de bromo donde el bromuro de hidrógeno puede ser neutralizado por una sal de bromuro metálico parcialmente oxidada para producir una sal de bromuro metálico. La sal de bromuro metálico resultante puede ser contactada con oxígeno o aire en la etapa de recuperación de bromuro de la presente invención para producir bromo elemental el cual puede ser reciclado en la etapa de bromación alcano como un vapor de bromo seco y una sal de bromuro metálico parcialmente oxidado la cual puede ser usada para neutralizar y remover bromuro de hidrógeno adicional removido de la olefina e hidrocarburos de mayor peso molecular producidos en el proceso.

Un organigrama de bloque demostrando los procesos de la presente invención ilustrados en la figura 11 y demuestra algunos aspectos de ciertas demostraciones de los procesos de la presente invención. De acuerdo con la demostración general de los procesos de la presente invención como es ilustrado en la figura 11, un reactor de cambio es empleado y los procesos operados similarmente a la forma descrita en conjunción con la figura 10 excepto que el residuo del Alcano policromado puede ser condensado desde esta corriente a través de enfriamiento ambiental. Los componentes de moléculas de menor peso molecular de hidrocarburo C_{2+} pueden ser mezclados con los alcanos separados multi bromados los cuales pueden ser después vaporizado si transportados al reactor de cambio para convertir el Alcano policromado de una manera como se describe anteriormente. Si sólo la porción alcano multi bromadas de la

corriente ciento transportada al reactor de síntesis es requerido para ser tratada en el reactor de cambio, la demostración de la figura 11 ventajosamente requiere un reactor de cambio más pequeño para obtener la misma conversión de alcanos multi bromados a alcanos mono bromados.

De acuerdo a la demostración de los procesos de la presente invención descritas anteriormente y generalmente ilustradas en las figuras 10 y 11, alcanos multi bromados indeseados, por ejemplo alcanos di y tri bromados típicamente formados durante la bromación convencional de alcanos de menor peso molecular puede ser reducida efectivamente a niveles no perjudiciales. Concentraciones de hidrocarburos de menor peso molecular C_{2+} en el gas de abastecimiento del reactor de bromación pueden ser reducidos, si es necesario, para proveer concentraciones relativamente altas de metano, ej. 90 mol % o mayores, en el gas de abastecimiento ciento bromados. Adicionalmente, el ratio de metano a bromo en el reactor de bromación es elegido para tener por lo menos aproximadamente 2.5: 1 para asegurar aún más la selectividad de la mono bromación. Que en pequeña cantidad de Alcano multi bromados puede ser formado después de la bromación de acuerdo con el proceso de la presente mención puede ser convertido fácilmente sobre un catalizador adecuado en el reactor de cambio a alcanos mono bromados. Los tiempos de residencia bastante cortos en ambas la bromación y el reactor de cambio en los procesos de la presente invención permiten el uso de un vehículo de reactor con un tamaño reducido para obtener una conversión significativa de alcanos multi bromados, por ejemplo 80% a aproximadamente 100% de conversión, preferiblemente mayor que aproximadamente 90% de conversión. Aún más, los peticionarios han descubierto que concentraciones relativamente altas de bromuro de hidrógeno derivado en la fase de vapor (formado como resultado de la reacción de bromación), ej. Concentraciones mayores que aproximadamente 30 mol %, pueden tener un significativo efecto de inhibición en el ritmo de conversión de la reacción deshidrohalogenación /oligomerización, creída ser creada por la absorción del equilibrio del bromuro de hidrógeno en los sitios ácidos en cierto catalizador de síntesis. Altos

niveles de concentración de bromuro de hidrógeno, ej. De aproximadamente 50 mol%, la actividad del catalizador de deshidrohalogenación /oligomerización se cree que sea inhibida significante mente y pueda resultar en conversión reducida. Por lo tanto, adicionalmente a operación de la reacción de bromación en un radio molar de Alcano a bromo en exceso de aproximadamente 2.5 por el propósito de minimizar la formación de cantidades perjudiciales de alcanos multi bromados, el radio molar más alto y la presencia de alcanos de exceso reducen la concentración de bromuro de hidrógeno en el reactor de bromación restando en menos de aproximadamente 30 mol%.

Para ilustrar la demostración específica de los procesos de la presente invención que es generalmente ilustrada en la FIG. 10, una demostración de los procesos de la presente invención es ilustrada en la FIG 12 y es similar operacionalmente a la descripción descrita en la figura 7 y 8 anteriormente pero incluye, además de otro equipo adicional, un reactor de cambio 410, la operación y función las cuales son descritas después. En general, esta demostración es pertinente a la reducción efectiva reducción de la concentración de alcanos multi bromados, por ejemplo alcanos di, y tri bromados, presentes en los bromuros alquilos introducidos en el segundo reactor.

De acuerdo a esta demostración, una corriente de gas conteniendo alcanos de menor peso molecular puede ser transportada o enviada a través de una línea, tubo o conducto 211, mezclado con vapor e hidrocarburos mayores molecularmente en la línea 216 y enviados al deshidratador 250 para remover substancialmente toda el agua de la corriente de gas. El agua podrá se removida del deshidratador 250 a través de la línea 253. La corriente de gas seco conteniendo hidrocarburos de mayor peso molecular podrá ser transportada a través de la línea 251 a la unidad de recuperación de producto 252 para recuperar C_3 y C_4 como sea deseado, pero primariamente fracciones C_{5+} en la línea 254. Cualquier método convencional de deshidratación y recuperación de líquidos como un desecante de lecho solido de lecho solido de absorción seguido por, por ejemplo, condensación refrigerante, expansión criogénica, o absorción de aceite circulante, como usado para procesar gas natural o en la refinería de corrientes de gas,

como aquel conocedor del arte sabe, puede ser usado en la implementación de esta invención. De acuerdo con esta demostración, de la presente invención, la línea de corriente 254 puede ser enviada a una columna de estabilizador en la cual cuando es operada en condiciones para remover por lo menos una porción de hidrocarburos $C_2 - C_5$ en una fase gaseosa desde los hidrocarburos de mayor peso molecular los cuales son transportados desde el estabilizador 450 a través de la línea 452 al estabilizador de recalentamiento 456 el cual produce vapor para extraer hidrocarburos residuales de $C_2 - C_5$ de los hidrocarburos de mayor peso molecular que salen de la parte inferior de la columna estabilizadora 450. Los hidrocarburos de mayor peso molecular pueden ser removidos del proceso 454 como un producto de combustible, una mezcla o para ser más procesados. Los hidrocarburos $C_2 - C_5$ pueden ser removidos de la columna estabilizadora 450 como en la fase gaseosa en la línea 460 y presurizados en un compresor 462 para ser usados más adelante en el proceso descrito aquí. Mientras hidrocarburos $C_2 - C_3$ puedan ser removidos de la columna estabilizadora 450 e introducidos con el abastecimiento dentro del reactor de cambio 410, es preferido que la Columna de estabilizador sea operada en condiciones para maximizar el contenido de C_3 de esta corriente de hidrocarburo. Además, además, es preferible recuperar el C_5 como un producto en vez de reciclarlo para ser usada más en el proceso.

El vapor restante de la unidad de recuperación de producto 252 que contiene alcanos de menor peso molecular puede ser dividida en corrientes de purgación 257 las cuales pueden ser usadas como combustible para el proceso y un gas de abastecimiento del cual es comprimido a través de un compresor 258. El gas descargado desde el compresor 258 puede ser dividido en dos fracciones. Una primera fracción transportada a través de la línea 262 a un intercambiador de calor 352, donde la corriente de gas puede ser recalentada a una temperatura en el rango de aproximadamente $150^{\circ} C$. A aproximadamente $600^{\circ} C$. La corriente de gas calentado puede ser pasada a través de la válvula 304 y la línea 302 a un segundo vehículo o reactor 310 conteniendo un lecho 312 de ser solida en un estado de valencia oxidado donde la temperatura de la corriente

de gas se descompone térmicamente el bromuro metálico de la fase sólida en el estado de valencia oxidado para producir vapor de bromo elemental y un bromuro metálico sólido en un estado reducido. Adicionalmente, el Alcano de menor peso molecular contenido en la corriente de gas puede reaccionar sobre el lecho calentado 312 del bromuro metálico sólido en un estado oxidado para producir bromuro alquilo gaseoso, bromuro de hidrógeno y un bromuro sólido metálico en un estado reducido. Al controlar la temperatura de la corriente de gas y por lo tanto la temperatura del lecho 312 del bromuro metálico en la fase sólida en un estado oxidado de valencia, el grado en el cual el bromo es liberado y al cual el Alcano de menor peso molecular es bromados en el segundo vehículo o reactor 310 puede ser controlado. El vapor de bromo, bromuro alquilo y bromuro de hidrógeno puede ser transportado con la corriente de gas conteniendo el Alcano de menor peso molecular a través de la línea 314, válvula 317, línea 330, intercambiador de calor 226 y línea 225 antes de ser introducido al reactor de bromación alquilo 230 para continuar la bromación de los alcanos de menor peso molecular contenidos en la corriente de gas. Si cantidades significantes de alcanos gaseosos de menor peso molecular son bromados en el segundo vehículo corrector 310, el intercambiador de calor 226 y el reactor de bromación 230 pueden ser eliminados de los procesos. Algunos C_2 por ejemplo aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10 mol %, pueden ser tolerados en la reacción de bromación, sin embargo sólo una pequeña cantidad de C_3 es tolerable, por ejemplo concentraciones excediendo aproximadamente 0.2 mol % en el reactor 230 resulta en una formación rápida de sólidos conteniendo carbono, parecidos al coque los cuales causan fallas y tapones en los reactores 230, 410 y 234. Esta condición adversa es inhibida substancialmente en los procesos ilustrados en la figura 10 como una porción significativa de hidrocarburos C_2 y particularmente C_{3+} pueden ser removidos en la unidad de recuperación de productos 152 del vapor restante que es últimamente abastecido dentro del primer reactor 230.

El residuo que contiene bromuros alquilo y bromuro de hidrógeno puede ser extraído

desde el primer reactor 230 (o el segundo vehículo o reactor 310 dependiendo de la cantidad de bromación lograda dentro) a través de la línea 402. La segunda fracción del vapor restante de la unidad de recuperación del producto 152 puede ser extraída de la línea 262 a través de la línea 260 y tres, introducida dentro del recibo del primer reactor 230 en la línea 402, y regulada por una válvula de control 260. El ritmo en el cual la segunda fracción puede ser introducida dentro del residuo del primer reactor en la línea 402 es suficiente para diluir la concentración de el bromuro alquilo abastecido al reactor 410 y el reactor 234 y absorber el calor de la reacción para que el reactor 410 y el reactor 234 puedan ser mantenidos a unas temperaturas operativas elegidas. Por ende, la dilución proveía por la segunda fracción de vapor restante permite la selectividad de la bromación en el primer reactor 230 para ser controlada adicionalmente para moderar la temperatura en el reactor de cambio 410 y en el segundo reactor 234. De acuerdo con la demostración ilustrada en la figura 10, el gas que contiene hidrocarburos de C₂-C₅ en la línea 460 puede también ser introducida dentro de la mezcla del primer reactor restante y la segunda fracción de vapor restante contenida en la línea 402 y la mezcla restante es pasada al intercambiador de calor 404 donde la mezcla es calentada a una temperatura de desde aproximadamente 250° C. aproximadamente 450° C., más preferiblemente desde aproximadamente 300° C. A aproximadamente 400° C. Y aún más preferiblemente desde aproximadamente 350° C. A aproximadamente 400° C. Antes de ser introducida dentro del reactor 410 a través de la línea 406.

En el reactor de cambio 410, una porción significativa de alcanos di y tri bromados que están presentes en el bromuro alquilo contenido en el residuo de este primer reactor 230 pueden ser convertidos selectivamente después de la reacción con hidrocarburos de C₂-C₄ a alcanos mono bromados. Como por ejemplo, donde C₃ y di bromo metano



son los

reactivos, se cree que la conversión ocurra de acuerdo a la siguiente reacción general:

Aunque esta reacción pueda proceder térmicamente sin un catalizador, se ha

determinado que dicha reacción térmica requiere tiempos de residencia inaceptablemente largos dentro del reactor de cambio 410 y no logra una satisfactoria conversión, por lo tanto se prefiere que el reactor 410 contenga un lecho 412 de un catalizador adecuado elegido como se estipuló previamente con respecto a la figura 10. Cuando usando un catalizador en el reactor de cambio 410, se prefiere operar el reactor desde aproximadamente 250° C. a aproximadamente 570°. más preferiblemente desde aproximadamente 300° C. a aproximadamente 400° C. El intercambiador de calor 404 puede ser operado de acuerdo a la entrada de calor del reactor de cambio 410 al punto deseado dentro de este rango. El residuo del reactor de cambio 410 el cual contiene un radio significativamente incrementado de alcanos mono bromados a alcanos di o tri bromados puede ser extraído a través de la línea 231 y es parcialmente enfriado a una temperatura en el rango de aproximadamente 150° C. a aproximadamente 450° C. en el intercambiador de calor 232 antes de seguir a un segundo reactor 234. En el segundo reactor 234, el bromuro alquilo puede ser reaccionado exotérmicamente a una temperatura de un rango desde aproximadamente 250 °C. a aproximadamente 500° C., y una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a 30 bar, sobre un lecho fijo 233 de un catalizador adecuado una mezcla de hidrocarburos de mayor peso molecular y adicionalmente bromuro de hidrógeno. En esta demostración de la presente invención, los reactores 240 y 246 pueden ser operados de una manera cíclica como se discutió previamente en referencia a las figuras 4 y 5 y los reactores 310 y 320 son operados en una manera cíclica como se discutió previamente en referencia a las figuras 7 y 8.

Una gran selectividad a alcanos mono bromados en la corriente introducida dentro del segundo reactor 234 de acuerdo con la demostración de la figuras 12 es altamente deseada por la presencia de alcanos di bromados y tri bromados resultando en la formación indeseable de hidrocarburos más pesados, como naftaleno otros poli aromáticos y coque, los cuales aceleran significativamente la desactivación del catalizador usado en el tercer reactor 234. La cantidad incrementada de alcanos mono bromados, y particularmente bromuro propilo, en el segundo reactor también resultará

en un incremento deseable de hidrocarburos $C_4 - C_8$, incluyendo iso- octano, siendo formado en el reactor 234.

Aunque la demostración de la figura 12 ha sido descrita usando una corriente $C_2 - C_4$, y preferiblemente una corriente rica en C_3 , que es separada de los hidrocarburos de mayor peso molecular en la columna estabilizadora 450 antes de ser introducida con el abastecimiento al reactor de cambio 410, esta corriente de $C_2 - C_4$, y preferiblemente una corriente rica en C_3 , puede ser obtenida de cualquier fuente adecuada, por ejemplo gas natural o propano comercialmente disponible, como se le hará evidente aquel conocedor del arte.

Otra demostración de los procesos de la presente invención ilustrados en la figura 13 es similar en el diseño y la operación aquellos ilustrados en la figura 12 y descritos previamente excepto en que el residuo conteniendo el bromuro alquilo y el bromuro de hidrógeno extraídos del primer reactor 230 (o el segundo vehículo por reactor 310 dependiendo en la cantidad de bromación lograda ahí) y el segundo vapor de fracción restante de la unidad de recuperación de productos 252 contenida en la línea 402 puede ser enviada a un condensador 480 donde los alcanos di y tri bromados son condensados desde esta corriente por enfriamiento ambiental y transportados a través de la línea 402. Los hidrocarburos $C_2 - C_5$ en la línea 460 pueden ser mezclados con los alcanos di y tri bromados separados en la línea 402 y transportados a un reactor de cambio 410 para convertir los alcanos di y tri bromados de una manera como se describió previamente. El reactor de cambio 410 preferiblemente contiene un catalizador como se describió previamente con respecto a la demostración en la figura 10. El residuo del reactor de cambio 410 puede ser extraído a través de la línea 420 y combinado con la corriente remanente en la línea 482 antes de ser introducido al reactor 234 como se describió previamente con respecto a la figura 10. Ya que sólo la porción Alcano di y tri bromados de la corriente es siendo transportada al reactor 234 se requiere que sea pre tratada en el reactor de cambio 410, la demostración de la figura 13 ventajosamente requiere un reactor más pequeño 410 para obtener la misma

conversión de alcanos di y tri bromados a alcanos mono bromados.

Mientras el reactor de cambio ha sido descrito previamente el ilustrado en las figuras 12 y 13 como ha sido incluido en la demostración de los procesos de la presente invención ilustrada en las figuras 7 y 8, un reactor de cambio también puede ser empleado en cualquiera de los procesos de la presente invención como será evidente para aquellos normalmente conocedores del arte con el beneficio de esta demostración. Aún más, el uso de un reactor de cambio conjunto a un reactor de bromación tiene amplias aplicaciones para los procesos en los cuales los alcanos son bromados para formar alcanos mono bromados los cuales son intermediarios adecuados en procesos químicos para inhibir efectivamente efectos perjudiciales en el uso subsecuente o procesos causados por la presencia de alcanos polibromados.

De acuerdo a la demostración de los procesos de la presente invención generalmente ilustrados en la figura 16, bromo líquido es combinado con metano (CH_4) conteniendo gas de abastecimiento. El bromo líquido puede ser primeramente mezclado con el abastecimiento gaseoso y la mezcla calentada para afectar la vaporización del bromo, o el gas puede ser primeramente súper calentado y líquido introducido dentro del gas caliente donde es vaporizado. Se prefiere que el gas de abastecimiento contenga alcanos de menor peso molecular siendo procesados si es necesario, a través de condensación refrigerante, expansión criogénica, solvente circulante u otro medio de separación normalmente empleados en las plantas de procesamiento de gas natural, refinerías de petróleo, etc., para reducir las concentraciones de hidrocarburos de menor peso molecular C_{2+} en el gas de abastecimiento para así proveer por las concentraciones relativamente altas de metano, por ejemplo 90 mol % o mayores, en el gas de abastecimiento que contiene predominantemente metano siendo bromados. Mientras algunos hidrocarburos C_2 pueden ser tolerados en el reactor de bromación por ejemplo en concentraciones en un rango de este aproximadamente 0.1 mol % a aproximadamente 10 mol %, concentraciones de hidrocarburos C_{3+} en exceso de aproximadamente 0.2 % pueden resultar en la rápida formación de sólidos que

contienen carbono y son parecidos al coque los cuales pueden causar tapones y fallas en los reactores de bromación como también los componentes que fluyen hacia abajo. En algunas demostraciones, puede ser deseable tratar el gas de abastecimiento para remover compuestos indeseados, como son compuestos de sulfuro y dióxido de carbono. En cualquier evento, es importante notar que cantidades pequeñas de dióxido de carbono, por ejemplo, menos de aproximadamente 2 mol %, pueden ser tolerados en el gas de abastecimiento para los procesos de la presente invención.

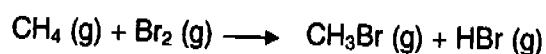
El ratio de metano a bromo que puede ser utilizado en el abastecimiento al reactor térmico de bromación es una función del contenido C_{2+} del abastecimiento también como la temperatura. Menor contenido de C_{2+} en el abastecimiento y operación a menores temperaturas puede permitir la operación a menores ratios de metano a bromo. Aún más, si la limitación de la reacción completa de todo el bromo ocurre un paso de bromación térmica no es requerido, como es el caso cuando el reactor de cambio catalítico de la presente invención es operado en flujo hacia abajo de la bromación térmica, esto puede facilitar la operación a menores temperaturas y por lo tanto operación de metano a bromo substancialmente menor que el ratio mínimo de 2.5 a 1 estipulado para las demostraciones previamente discutidas.

Sin embargo con la adición del reactor de cambio catalítico y el control apropiado del contenido de C_{2+} del gas de abastecimiento, el ratio molar de metano a bromo en el abastecimiento a la reacción térmica de bromación es menos que de 7 a 1 pero mayor que aproximadamente 1.25 a 1, y preferiblemente menos que aproximadamente 4 a 1 pero mayor que aproximadamente 1.67 a 1. La mezcla de gas de abastecimiento y de bromo líquido puede ser enviada a un intercambiador de calor donde la mezcla es calentada a una temperatura de entre aproximadamente 300° C. a aproximadamente 550° C., más preferiblemente en un rango de aproximadamente 450° a aproximadamente 500°C., donde el bromo líquido es vaporizado.

Aún más, en algunas demostraciones, el vapor de bromo seco en la mezcla abastecida dentro del reactor de bromación térmico puede ser substancialmente libre de agua. El

200

peticionario ha descubierto que, por lo menos en algunos casos, esto puede ser preferido porque parece que la eliminación de substancialmente todo el vapor de agua del paso de bromación substancialmente elimina la formación del dióxido de carbono indeseable. Esto puede incrementar la selectividad de bromación alcano a los bromuros alquilos, por lo tanto posiblemente eliminando una gran cantidad de calor de desperdicio generado en la formación del dióxido de carbono de los alcanos. El gas de abastecimiento calentado, conteniendo predominantemente metano y cantidades aceptables de C₂₊ componentes alcanos de menor peso molecular, y vapor de bromo mezclados puede ser primeramente transportados a un reactor de bromación térmica C₁₊ donde los alcanos de menor peso molecular, predominantemente metano y Alcano de menor peso molecular, presentes en el gas de abastecimiento son térmicamente bromados. Si es necesario, el reactor de bromación térmica puede contener una zona interna de precalentado (similar a las zonas 28,128 y 228 descritas previamente) para asegurar que la mezcla se mantenga calentada a una temperatura de iniciación de reacción en el rango de aproximadamente 300°C. a aproximadamente 500° C. En el caso del metano, la formación de bromuros metilo se cree que ocurra de acuerdo a la siguiente reacción general:



La mezcla resultante de bromuros alquilos, bromuro de hidrógeno, bromo no reaccionado y el gas de abastecimiento conteniendo alcanos no reaccionados, predominantemente metano, puede ser removida del reactor de bromación térmica y transportada a un reactor de cambio catalítico. La temperatura de este abastecimiento al reactor de cambio catalítico puede ser en un rango de aproximadamente 350° C. a aproximadamente 570° de punto, más preferiblemente 500° C. a aproximadamente 570° C., y aún más preferiblemente 530° C. a aproximadamente 570° C. Mientras que la reacción de bromación sea exotérmica, el gas de abastecimiento y el bromo

introducido reactor de bromación térmica puede ser calentada a una temperatura dentro de un rango de aproximadamente 300° C. a aproximadamente 500°C. Para asegurar que el residuo del reactor de bromación térmica esté dentro del rango deseado para la introducción dentro del reactor de cambio catalítico si las condiciones operacionales del reactor del reactor de bromación térmica como será evidente para que el conocedor del arte. Alternativamente, la mezcla restante del reactor de bromación térmico puede ser calentada o enfriada a una temperatura dentro del rango de aproximadamente 150°C. a aproximadamente 570°. antes de entrar en contacto con el catalizador empleado en el reactor de cambio catalítico por cualquier método adecuado como será evidente aquel conocedor del arte.

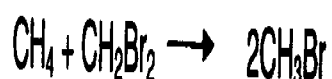
El catalizador útil en el reactor de cambio catalítico en la demostración de los procesos de la presente invención ilustrados generalmente en la figura 16 puede ser un elemento metálico que sea capaz de formar ambos haluro metálicos u oxi haluro los metálicos, o mezclas de los anteriores, e incluye Fe, Mo, La, Ce, W, Cr, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Mn, V, Nb, Ta, Ti, Y, Zr, Mg y Ca. Halógenos que pueden ser útiles en la formación de haluros metálicos catalíticamente activos u oxi haluros metálicos son Br, Cl y F, con Br siendo el preferido.

Mientras que el catalizador puede ser preparado inicialmente como bromuro metálico dispersado en el soporte catalítico, es generalmente más común dispersar el óxido metálico con una técnica de humedad incipiente utilizando un precursor de solución de nitrato metálico, seguido por secamiento y calcinación a temperaturas altas en el aire otra mezcla de gas oxidante. Aún más, como muchas sales de bromuro metálico son higroscópicas, el mantenimiento, transporte y almacenamiento puede requerir medidas especiales. De acuerdo al catalizador usado en el reactor de cambio puede ser más práctico, disponible comercialmente sólo en el estado de óxido metálico. Como un catalizador de óxido metálico puede ser empleado inicialmente en el reactor de cambio catalítico de la figura 16 ya que será convertido a un bromuro metálico u oxi bromuro metálico, o mezclas de los anteriores a través del tiempo por la reacción de bromuro de

hidrógeno, bromuro metilo, di bromo metano u otro bromuro alquilo. Aunque, mientras que la actividad de un catalizador de óxido metálico en el reactor de cambio catalítico es apreciablemente menor que la de un bromuro metálico u oxi bromuro metálico y pérdidas o coquización de carbono es incrementaran hasta que la conversión sea completada, también puede ser deseado convertir el catalizador metálico de óxido inicial en el sitio a un bromuro metálico u oxi bromuro metálico, o mezclas de los anteriores antes de la introducción del abastecimiento dentro del reactor de cambio catalítico por cualquier medio adecuado, como por reacción con bromuro de hidrógeno y un gas portador, por ejemplo metano o nitrógeno.

En el reactor de cambio catalítico, una porción significativa de alcanos di y tri bromados que pueda estar presente en los bromuros alquilos contenidos en el residuo del reactor de bromación térmica pueden ser selectivamente convertidos sobre la reacción de los componentes alcanos no reactivos, predominantemente metano, presente en el abastecimiento, a alcanos mono bromados. Como un ejemplo, donde C_1 y di bromo metano son los reactivos, se cree que la conversión ocurre de acuerdo a la siguiente

reacción general:



Por las altas temperaturas en ambos reactores térmicos y catalíticos, bromo elemental es posible que se convierta esencialmente completamente. Se cree que un catalizador usado en el reactor de cambio catalítico promueve una reacción selectiva de di bromo metano con metano para producir bromuro metilo a través de una reacción catalítica selectiva o bromo (abastecido por absorción des asociativa del di bromo metano en la superficie del catalizador) con metano.

El residuo del reactor de cambio catalítico el cual contiene un radio significativamente incrementado de alcanos mono bromados a alcanos di o tri bromados puede ser transportado para un más procesamiento, como a un reactor de síntesis de acuerdo con las demostraciones de los procesos de la presente invención ilustrados en las figuras 1-

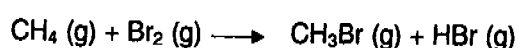
9 y descrito previamente en detalle.

Los componentes C_{2+} producidos por el proceso o contenidos en el gas de abastecimiento los cuales son removidos para abastecimiento al C_{1+} de bromación térmica contenga una cantidad aceptable de C_{2+} y particularmente C_{3+} puedan ser procesados en un reactor de bromación térmica C_{2+} usando una fracción del bromuro líquido abastecido. El reactor de bromación térmica C_{2+} opera en un ratio de Alcano a bromo en el rango de aproximadamente 4 a 1 a aproximadamente 1.25 a 1, y preferiblemente en un rango de aproximadamente 2 a 1 a aproximadamente 1.5 a 1 y a una temperatura en el rango de aproximadamente 250°C . a aproximadamente 500°C . El residuo de la bromación térmica C_{2+} conteniendo varios bromuros alquilo y bromuros de hidrógeno pueden ser procesados aún más, por ejemplo pueden ser combinados con el residuo del reactor de cambio catalítico y transportando la mezcla a un reactor de síntesis catalítico, donde varios bromuros alquilo en la mezcla van a través de reacciones de deshidro halogenación/ oligomerización para producir hidrocarburos de mayor peso molecular en forma de productos y adicionalmente bromuro de hidrógeno.

Una demostración de los procesos de la presente invención generalmente ilustrados en la figura 17 es similar a la ilustrada en la figura 16 y descrita previamente excepto en que el líquido de bromo es combinado con metano (CH_4) conteniendo un gas de abastecimiento antes de ser transportado a un intercambiador de calor donde el bromo líquido es vaporizado (alternativamente el gas puede ser súper calentado antes y el líquido introducido dentro del gas caliente donde es vaporizado), una corriente separada de líquido de bromo también es introducida directamente dentro del reactor de bromación por aerosol u otro método adecuado, como evaporación de bromo líquido desde la superficie de cualquier material de paquete inerte. Ya que la bromación térmica procede exotérmicamente, el calor de la reacción de bromación es suficiente para vaporizar el bromo líquido directamente inyectado dentro del reactor así minimizando la labor de calor y los requerimientos del intercambio de calor y los costos asociados por ende. La cantidad de bromo líquido inyectado directamente dentro del reactor es

determinado por el ratio de metano a bromo que es elegido y la temperatura del residuo deseada del reactor de bromación térmico. Por ejemplo entré más alto sea el ratio de metano a bromación en general más grande será la fracción de bromo líquido que puede ser inyectada directamente dentro del reactor, mientras la temperatura mínima de iniciación de la bromación sea mantenida y el reactor no sea sofocado. En cambio, en un ratio fijo específico de metano a bromo, como la fracción del bromo líquido que es directamente inyectado dentro del reactor es incrementado, entre menor sea la subida de temperatura que ocurrirá a través del reactor de bromación térmica, mientras que la temperatura mínima de reacción sea sostenida.

Una demostración de los procesos de la presente invención generalmente ilustrados en la figura 18 es similar a aquel de la figura 16 descrita previamente, excepto que la mezcla calentada de vapor de bromo y tras del abastecimiento puede ser transportado directamente al reactor conteniendo un catalizador adecuado como se ilustra en la figura 18 donde la bromación catalítica y térmica es aceptada para proceder substancialmente en series. El reactor puede ser ajustado para tener suficiente espacio de cabecera sobre el lecho del catalizador para definir una zona de bromación térmica donde la mezcla calentada de abastecimiento de gas conteniendo predominantemente metano y cantidades aceptables de C₂+ componentes alcanos de menor peso molecular, y vapor de bromo son térmicamente bromados. Si es necesario, las zonas de bromación térmica puede contener una zona de pre calentado interna (similar a las zonas 28, 128 y 228 descritas anteriormente) para asegurar que la mezcla se mantenga calentada a una temperatura de reacción inicial en el rango de aproximadamente 300°C. a aproximadamente 530° C. En el caso del metano la formación del bromuro metilo se cree que ocurra de acuerdo a la siguiente reacción general:



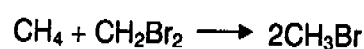
La mezcla resultante de bromuro alquilo, bromuro de hidrógeno, bromuro no reaccionado y gas de abastecimiento conteniendo alcanos no reaccionados, predominantemente metano, fluya dentro de una zona de reacción de cambio catalítica.

La temperatura de este abastecimiento a la zona de reacción de cambio catalítica puede ser en un rango de aproximadamente 350° C. a aproximadamente 570° C., más preferiblemente 500° C. a aproximadamente 570° C., y aún más preferiblemente a más de preferiblemente 530° C. a aproximadamente 570° C. Ya que la reacción de bromación térmica es exotérmica, el gas de abastecimiento y el bromo introducido a la zona de bromación térmica debe de ser calentado a una temperatura dentro de aproximadamente 300°c. a aproximadamente 500° C. de rango para asegurar que el residuo de la zona de bromación térmica esté dentro del rango deseado para la introducción de una zona de cambio de reacción catalítica con las condiciones de operación del reactor dadas en la zona de bromación térmica como será evidente a aquel conocedor del arte. Alternativamente, la mezcla restante de la zona de bromación térmica puede ser calentada o enfriada antes de entrar en contacto con el catalizador empleado en la zona de reacción de cambio catalítico por cualquier método adecuado como será evidente a aquel conocedor del arte.

Un catalizador útil en la zona de reacción de cambio catalítica en la demostración de los procesos de la presente invención ilustrados generalmente en la figura 18 puede ser un elemento metálico que sea capaz de formar haluros metálicos u oxi haluros metálicos, con mezcla de los anteriores e incluye Fe, Mo, La, Ce, W, Cr, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Mn, V, Nb, Ta, Ti, Y, Zr, Mg y Ca. Halógenos que pueden ser útiles en la formación de haluros metálicos catalíticamente activos u oxi haluros metálicos son Br, Cl y F, con Br ciento preferido. El catalizador puede ser preparado inicialmente como un bromuro metálico dispersado en un soporte catalítico, aunque es generalmente más común dispersar el óxido metálico por una técnica de humectación incipiente utilizando un nitrato metálico precursor de la solución, seguido de calcinación y secamiento a una temperatura alta en el aire u otra mezcla de gas oxidante. Además como muchas sales de bromuro metálico son higroscópicas, el manejo, transporte y almacenamiento puede requerir medidas especiales. Ya que el catalizador usado en el reactor de cambio puede ser más prácticamente, disponible comercialmente en un estado de óxido metálico. El

catalizador de óxido metálico puede ser empleado inicialmente en las zonas de reacción catalítica del reactor ilustrado en la figura 18 como puede ser convertido en un bromuro metálico u bromuro oxi metálico, o mezclas de los anteriores a través del tiempo dado que el tiempo de reacción del bromuro de hidrógeno, bromuro metilo este presente en la reacción de bromación restante. Aunque, la actividad del óxido metálico catalizador en la zona de reacción de cambio catalizador es apreciablemente menos que del bromuro metálico o el óxido metálico de bromuro y las pérdidas de carbón coque se ha incrementado hasta que la conversión será completada, puede ser deseable convertir el óxido metálico del catalizador a un bromuro metálico o un oxi bromuro metálico, o mezclas las anteriores antes de ser introducidos en el abastecimiento de la zona de reacción de cambio de capitalización por los medios deseables, como la reacción de ácido hidro brómico y gas de envío, por ejemplo metano o nitrógeno.

En la zona de reacción de cambio catalítico en el reactor ilustrado en la figura 18, una porción significativa de los alcanos poli bromados, por ejemplo alcanos di y tri bromados, puedan estar presentes en el bromuro alquilo contenido en el residuo desde la zona térmicamente bromada y que pueda ser convertidos selectivamente desde los componentes alternamente no reaccionados, predominantemente metano, presentes en las zonas de abastecimiento, a los alcanos mono bromados. Como un ejemplo, C_1 donde de bromo metanos accionados son reactivos, se cree que la conversión ocurre de acuerdo a la siguiente reacción general:



Por las siguientes altas temperaturas en los reactores térmicos y catalíticos, el bromo es esencialmente convertido completamente. Se cree que los catalizadores usados en el reactor de cambio catalítico promueve una reacción selectiva de metano con di bromo metano para producir bromuro metilo a través de reacciones catalíticas selectivas de bromuro (abastecidos por absorción desasociativa de di bromo metano en la superficie del catalizador) con metano.

Aunque las reacciones de radicales libres térmicas puedan ocurrir completamente en la fase gaseosa en la zona de bromación térmica, por lo menos una porción de la bromación libre de radicales puede ocurrir y ser sustancialmente completada con el espacio vacío presente en la región panda del reactor catalítico en el lecho de la zona de reacción de cambio catalítico, aunque se haya alcanzado la selectividad deseada mientras que las salidas de la zona de cambio catalítico hayan sido logradas.

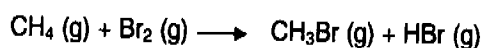
El residuo de la zona de reacción de cambio catalítica la cual contiene un radio significativamente incrementado de alcanos mono bromados a di o tri alcanos bromados pueda ser transportados para ser aún más procesados, como por ejemplo por un reactor de síntesis de acuerdo con la demostración de los procesos en la presente invención ilustrada en las figuras 1 a 9 y descritas previamente detalladamente. Como con las demostraciones en las figuras 16 y 17, los componentes C_{2+} producidos por el proceso o contenidos en el gas de abastecimiento los cuales son removidos para que el abastecimiento C_{1+} de bromación térmica contenga una cantidad de C_{2+} y particularmente C_{3+} pueda ser procesada en un reactor de bromación térmica C_{2+} como se ilustra en las figuras 16 y 17 usando una fracción del bromo líquido abastecedor y los procesos restantes siguientes.

De acuerdo a una demostración de los procesos de la presente invención generalmente ilustrados en la figura 19, el bromo líquido es combinado con un gas de abastecimiento que contiene metano (CH_4). El bromo líquido puede ser primeramente mezclado con el abastecimiento gaseoso y la mezcla calentada para efectuar la vaporización del bromo, o el gas puede primeramente ser súper calentado y líquido introducido dentro del gas caliente donde es vaporizado. Se prefiere que el gas de abastecimiento contenga alcanos de menor peso molecular para ser tratadas, si es necesario, reducir las concentraciones de hidrocarburos de menor peso molecular C_{2+} en el gas de abastecimiento para así proveer una concentración relativamente alta de metano, ej. 90 mol% o mayor, en el gas de abastecimiento que contiene predominantemente metano mientras que algunos hidrocarburos C_{2+} pueden ser tolerados en el reactor de

bromación, mayores concentraciones de ellos, y particularmente mayor concentración de hidrocarburos C_{3+} , puede resultar en la rápida formación de sólidos parecidos al coque que contienen carburo los cuales pueden causar fallas y tratamiento en el reactor de bromación también como los componentes que fluyen hacia abajo. En algunas demostraciones, es deseable tratar el gas de abastecimiento para remover compuestos indeseados, como el compuestos de sulfuro y dióxido de carbono. En cualquier evento, es importante mencionar que pequeñas cantidades de dióxido de carbono, por ejemplo, menos de aproximadamente 2 mol%, pueden ser tolerados en el gas de abastecimiento para los procesos de la presente invención.

El ratio de metano a bromo que puede ser utilizado en el de abastecimiento del reactor de bromación térmica, es una función del contenido de C_{2+} del abastecimiento también como la temperatura. Menor contenido de C_{2+} en el abastecimiento y una operación a menores temperaturas puede permitir la operación a ratios menores de metano a bromo. Aún más, si la limitación de la reacción completa de todo el bromo ocurre en el paso de bromación térmica no es requerido, como es en el caso de un reactor de cambio catalítico en la presente invención del cual es operado con flujo hacia abajo de la bromación térmica, esto puede facilitar la operación a menores temperaturas y por lo tanto la operación de metano a bromo substancialmente menor que el anterior ratio mínimo preferido de 2.5 a 1. Por lo tanto con la adición del reactor de cambio catalítico y con el control apropiado del contenido C_{2+} del gas de abastecimiento, el ratio molar de metano a bromo en el gas de abastecimiento al reactor de bromación térmica es menor que aproximadamente 7 a 1 pero mayor que aproximadamente 1.25 a 1, y preferiblemente menor que aproximadamente 4 a 1 pero mayor que aproximadamente 1.5 a 1, y aún más preferiblemente menor que aproximadamente 3 a 1 pero mayor que aproximadamente 1.67 a 1. El gas de abastecimiento es pasado a través de un intercambiador de calor entre aproximadamente 300°C. a aproximadamente 550° C., pero más preferiblemente en un rango de aproximadamente 350° C. a aproximadamente 500° C. Y donde el bromo líquido es vaporizado.

El gas calentado de abastecimiento es introducido en el reactor donde la bromación de los alcanos de menor peso molecular presentes en el gas de abastecimiento conteniendo predominantemente metano y cantidades aceptables de alcanos de menor peso molecular C_{2+} puede proceder térmicamente. Si es necesario, el reactor de bromación térmica puede contener una zona de precalentado interna (similar a las zonas 28, 128 y 228 descritas previamente) para asegurar que la mezcla se mantenga calentada a una temperatura de iniciación de reacción en un rango de aproximadamente $300^{\circ} C.$ a aproximadamente $550^{\circ} C.$ En el caso del metano, la formación de bromuro metilo se cree que ocurra de acuerdo a la siguiente reacción general:



La mezcla resultante de bromo no reaccionado, bromuro alquilo, bromuros de hidrógeno y el gas de abastecimiento que contiene Alcano no reaccionado, predominantemente metano, puede ser subsecuentemente enfriado y transportado a una columna de fraccionamiento donde alcanos poli bromados, por ejemplo alcanos di y tri bromados, son removidos de esta mezcla. El líquido de la parte inferior de la columna de fraccionamiento conteniendo dichos alcanos poli bromados son pasados al re calentador fraccionador el cual vaporiza una fracción del líquido extrayendo los mono bromo metano residuales más ligeros de los alcanos poli bromados más pesados en el líquido; estos vapores son reciclados al fraccionador. Los alcanos poli bromados después son combinados con el gas de abastecimiento que contiene predominantemente metano y vaporizado y precalentado a una temperatura de aproximadamente $450^{\circ} C.$ a aproximadamente $500^{\circ} C.$ e introducido a un reactor de cambio catalítico donde el Alcano policromado es reaccionado con metano para formar después alcanos predominantemente mono bromados y bromuro de hidrógeno. El bromuro alquilo y el bromuro de hidrógeno puede ser transportado desde el reactor de cambio catalítico para ser aún más procesado, como un reactor de síntesis de acuerdo con las demostraciones de los procesos de la presente invención ilustrados en las

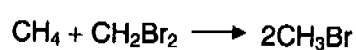
figuras 1-9 y descritos previamente en detalle. Los componentes en el fraccionador suspenden vapor los cuales se separan del Alcano policromado en la columna de fraccionamiento pueden ser enviados a un condensador donde los alcanos poli bromados remanentes pueden ser condensados y reflujo a la columna de fraccionamiento. La corriente restante que contiene predominantemente bromuro alquilo y bromuro de hidrógeno también puede ser transportado para ser aún más procesado, como un reactor de síntesis de acuerdo a las demostraciones de los procesos de la presente invención ilustrados en las figuras 1- 9 y descritos previamente en detalle.

Los componentes C_{2+} producidos en el proceso o contenidos en el gas de abastecimiento los cuales son removidos para que el abastecimiento a la bromación térmica de C_{1+} contenga una cantidad aceptable de C_{2+} y particularmente C_{3+} pueda ser procesados en un reactor de bromación térmica C_{2+} usando una fracción del líquido de abastecimiento de bromo. El reactor de bromación térmica C_{2+} opera a un ratio de Alcano a bromo en un rango de aproximadamente 4 a 1 a aproximadamente 1.25 a 1, y preferiblemente en un rango de aproximadamente 2 a 1 a aproximadamente 1.5 a 1 y a una temperatura en el rango de aproximadamente 250°C . a aproximadamente 550°C . El residuo de la bromación térmica C_{2+} contiene varios bromuros alquilo y bromuro de hidrógeno los cuales pueden ser procesados después, por ejemplo al ser mezclados con el residuo del reactor de cambio catalítico y la mezcla pasada a través de un reactor de síntesis catalítico, donde varios bromuros alquilo en la mezcla pasan a través de reacciones de deshidro halogenación/ oligomerización para producir productos hidrocarburos de mayor peso molecular y adicionalmente bromuro de hidrógeno.

El catalizador útil en el reactor de cambio catalítico en la demostración de los procesos de la presente invención ilustrados generalmente en la figura 19 puede ser un elemento metálico que sea capaz de formar a haluro metálico u oxi haluro metálicos, o mezclas de los anteriores e incluye Fe, Mo, La, Ce, W, Cr, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Mn, V, Nb, Ta, Ti, Y, Zr, Mg y Ca. Halógenos que pueden ser útiles en la formación de haluros metálicos catalíticamente activos u oxi haluros metálicos son Br, Cl y F, con Br siendo el preferido.

El catalizador puede ser preparado inicialmente como un bromuro metálico dispersado en un soporte catalítico, aunque es generalmente más común dispersar el óxido metálico con una técnica de humedecimiento incipiente utilizando un precursor de solución de nitrato de metal, seguido por secamiento y calcinación a temperaturas altas en el aire u otra mezcla de gas oxidante. Aún más, mientras muchas sales de bromuro metálico son higroscópicas, el cuidado, almacenamiento y transporte puede requerir medidas especiales. Por lo tanto el catalizador usado en el reactor de cambio puede ser más práctico, disponible comercialmente en sólo el estado de óxido metálico. Dicho catalizador de óxido metálico puede ser empleado inicialmente en el reactor de cambio catalítico de la figura 16 ya que será convertido a un bromuro metálico u oxi bromuro metálico, o mezclas de los anteriores a través del tiempo por la reacción con bromuro de hidrógeno, bromuro metilo, di bromo metano u otro bromuro alquilo en el residuo de la reacción de bromación térmica. Aunque, la actividad del catalizador de óxido metálico en el reactor de cambio catalítico sea apreciablemente menor que la de un bromuro metálico u oxi bromuro metálico y pérdidas de carbono o formación de coque será incrementada hasta que la conversión se complete, puede ser deseable convertir el catalizador de óxido metálico a un bromuro metálico u oxi bromuro metálico, o mezclas de los anteriores para ser introducidos con abastecimiento dentro del reactor de cambio catalítico por cualquier medio adecuado, como por reacción al ácido hidro brómico y cualquier gas de envío, por ejemplo metano o nitrógeno.

En el reactor de cambio catalítico, una porción significativa de Alcanos di y tri bromados que puedan estar presentes en el bromuro alquilo contenido en el residuo del reactor de bromación térmica pueden ser convertidos selectivamente después de la reacción con los componentes alcanos no reaccionados, predominantemente el metano, presente en el abastecimiento, a los alcanos mono bromados. Como un ejemplo, donde C_1 y di bromo metano son los reactivos, se cree que la conversión ocurre de acuerdo a la siguiente reacción general:



Por la alta temperatura en ambos reactores catalítico y térmico, el bromo es esencialmente convertido completamente. Se cree que el catalizador usado en el reactor de cambio catalítico promueve una reacción selectiva de di bromo metano con metano para producir bromuro metilo a través de una reacción catalítica selectiva del bromo (abastecido por absorción des asociativa de di bromo metano en la superficie del catalizador) con metano.

El esquema del proceso de bromación catalítica, incluyendo los reactores de bromación, ilustrados en las figuras 16-19 y descritos previamente pueden ser utilizados en unión a los esquemas del proceso de bromación, incluyendo los reactores 30, 130, y 230, en cualquiera de las demostraciones del proceso de la presente invención ilustrados en las figuras 2- 13 y descrito anteriormente. La bromación de acuerdo a cualquiera de las demostraciones de bromación catalítica de los procesos de la presente invención como se ilustra generalmente en las figuras 16-19 se cree que sea resultado de eficiencias de carbón incrementadas a radios de metano a bromo mucho menores a aquellos logrados por otros esquemáticos de bromación. Eso puede resultar en mayores producciones de producto, duraciones de ciclo más largas, una reducción en los volúmenes de los vehículos y el reciclaje de gas, recuperación de producto, y requerimientos de utilidad, así mejorando dramáticamente la economía general del proceso.

Mientras que las demostraciones de los procesos de la presente invención ilustradas en las figuras 16, 17:19 y descritos anteriormente se muestran distintas maneras para vaporizar bromo líquido para obtener una mezcla de vapor de Bromo y un gas de abastecimiento apropiado para la introducción dentro de un reactor de bromación, aquel conocedor del arte se le hará evidente que los reactores de bromación descritos en estas demostraciones pueden ser operados simplemente al abastecer una mezcla de gas de abastecimiento apropiado y vapor de bromo en ocasiones cuando el bromo sea disponible comercialmente o en forma de un proceso de corriente de vapor. Aún más,

mientras la demostración de los procesos de la presente invención ilustrados en la figura 18 y descritos previamente demuestran el calentamiento que una mezcla de un gas de abastecimiento apropiado y vapor de bromo antes de ser introducidos a un reactor de bromación, se le haga evidente aquel conocedor del arte que el líquido de bromo puede ser vaporizado de acuerdo a las demostraciones en las figuras 16, 17 o 19 antes de la introducción del reactor de bromación descrito en estas demostraciones donde el bromo sea disponible ya sea comercialmente con una forma líquida de un proceso de corriente.

Aunque el modo para calentar el gas de abastecimiento, la mezcla de bromo a una temperatura suficiente para iniciar la bromación térmica es ilustrada en las figuras 16-19 como un intercambiador de calor externamente calentado, u otro método para calentar esta mezcla será evidente aquel conocedor del arte. Por ejemplo, calentamiento a través de intercambio cruzado con otras corrientes de proceso calientes, inyección de materiales inertes calientes, radiación electromagnética, radiación ionizante, descarga eléctrica y llamas de piloto pueden ser utilizadas para calentar la mezcla del gas de abastecimiento y el vapor de bromo a una temperatura suficiente para iniciar la bromación térmica. Estos métodos pueden ser efectuados antes de la introducción de la mezcla dentro de un reactor de bromación térmica o zona, en el reactor de bromación térmica o zona, o ambas.

Para facilitar un mejor entendimiento de la presente invención, los siguientes ejemplos de ciertos aspectos de algunas demostraciones son dados. Los siguientes ejemplos no deben de ser leídos o contruidos de ninguna manera para limitar, o definir, el ámbito completo de la invención.

Ejemplo 1

Una mezcla de metano y bromo vaporizado en varios radios de mezcla fluye verticalmente hacia arriba a través de un reactor tubular desempacado el cual es calentado externamente en tres zonas usando elementos de calentamiento eléctricos.

La zona superior (salida) es mantenida a una temperatura promedio de aproximadamente 494°C ., la zona intermedia es mantenida a una temperatura promedio de aproximadamente 450° . Y la zona interna (precalentamiento) es operada a varias temperaturas a través de un rango desde aproximadamente 150°C . A aproximadamente 300°C . Los tiempos de residencia de reacción están en un rango de desde aproximadamente 2.0 a 4.5 segundos. Como se demuestra en la figura 14, incrementar el radio molar de metano a bromo introducido dentro del reactor de bromación anterior 2.5 resulta en un incremento significativo en la selectividad de mono bromación de aproximadamente 70% en radios molares de metano a bromo de aproximadamente 5, la selectividad de mono bromación tiene un porcentaje de aproximadamente 80%, mientras esté en radios molares de metano a bromo de aproximadamente 10, la selectividad de mono bromación excede 80%. Como será demostrado más adelante en la figura 15, esta selectividad de mono bromación incrementada en radios de metano a bromo sobre 2.5 es lograda en tiempos de residencia cortos de aproximadamente 3.25 segundos para un radio de 4.8 y aproximadamente 2 segundos para un radio de aproximadamente 5.2. En un grupo de puntos de información ejemplares tomado en un radio bajo de metano a bromo de aproximadamente 2.1 el cual está por debajo del radio mínimo preferido de aproximadamente 2.5, la concentración de CH_3Br en el residuo de reactor tiene un promedio de aproximadamente 16.8 mol %, la concentración de CH_2Br_2 tiene un promedio de aproximadamente 6.8 mol %, y la concentración de HBr es indeseablemente alta, con un porcentaje de aproximadamente 33.7 mol %. En un radio de metano a bromo de aproximadamente 2.6, sólo un poco sobre el radio preferido mínimo de aproximadamente 2.5, la concentración de CH_3Br en el residuo del reactor tiene un promedio de aproximadamente 15.4 mol %, la concentración de CH_2Br_2 tiene un promedio de aproximadamente 5 mol % y la concentración de HBr tiene un promedio de aproximadamente 26.4 mol %. En un radio de metano a bromo más preferido de aproximadamente 4.8, la concentración de CH_3Br en el residuo del reactor tiene un promedio de aproximadamente 10.7 mol%, la concentración de CH_2Br_2 tiene un

promedio de aproximadamente 3.1 mol % y la concentración de HBr tiene un promedio de aproximadamente 16.8 mol %.

Ejemplo 2

Un tubo abierto calentado exteriormente (nominal 3/8 diámetro) un reactor de bromación térmica de escala de laboratorio (R- 1ª) es operado hacia arriba en serie con un reactor de cambio catalítico de una pulgada de diámetro (R- 1b) operando a aproximadamente 490° C. Y un GHSV de aproximadamente 650° hr⁻¹ de acuerdo a la invención. Flujos de metano, bromo y nitrógeno son controlados aún abastecimiento elegido CH₄:Br₂ con ratios de ya sea 3:1 o 2:1 al primer reactor de bromación térmica de tubo abierto. Por cada uno de los elegidos CH₄: Br₂ ratios de mezcla de abastecimiento del primer reactor de bromación térmica abierto tubular es calentado (con un perfil de temperatura de tres zonas desde la entrada inferior hasta la salida superior a 425° C., 450° C. Y 470° C.) Para iniciar la reacción de bromación en fase gaseosa libre de radicales en el reactor térmico de tubo abierto. La composición de las muestras de los gases de entrada y salida al reactor de cambio catalítico son demostrados en la tabla siguiente para las dos mezclas distintas elegidas de metano bromo. Cuando la bromación térmica es iniciada hacia arriba en el reactor de cambio catalítico, el abastecimiento al reactor de cambio catalítico tiene una selectividad relativamente baja al mono bromo metano (MeBr o CH₃Br) y una selectividad relativamente alta al di bromo metano (DBM o CH₂Br₂), sin embargo el CH₂:Br₂ formado en la reacción de bromación térmica reacciona con exceso de Alcano no reaccionado (metano) sobre el catalizador en el reactor de cambio catalítico para convertir el CH₂:Br₂ a CH₂:Br resultando en una salida final de selectividad al mono bromo metano (ver los resultados en la tabla 1 y 2).

Tabla 1

3 a 1 radio de metano: bromo			
	Abastecimiento elegido de tubo abierto	Reactor de cambio interno de muestra	Reactor de cambio externo demuestra
Reactor de tubo abierto a 425/ 450/ 475 °C (reacción de bromación térmica iniciada)			
CH ₄ , mol %	52.5	42.7	39.9
Br ₂ , mol %	17.5	0.0	0.0
CH ₃ Br ₁ , mol %	0.0	8.2	14.0
CH ₂ Br ₂ , mol %	0.0	6.3	1.0
Selectividad de mono bromo metano 56.6 93.3			

Tabla 2

2 a 1 radio de metano: bromo			
	Abastecimiento elegido de tubo abierto de meta	Reactor de cambio interno de muestra	Reactor de cambio externo demuestra
Reactor de tubo abierto a 425/ 450/ 475 °C (reacción de bromación térmica iniciada)			
CH ₄ , mol %	46.7	33.0	27.9
Br ₂ , mol %	23.3	0.0	0.0
CH ₃ Br ₁ , mol %	0.0	8.4	17.2
CH ₂ Br ₂ , mol %	0.0	8.4	1.8
Selectividad de mono bromo metano 50.0 90.5			

Ejemplo 3

Un reactor de cambio catalítico externamente calentado de escala de laboratorio (nominal de una pulgada de diámetro) es operado a aproximadamente 490° C. y un

215

GHSV de aproximadamente 650 hr^{-1} de acuerdo la invención. Flujos de metano, bromuro y nitrógeno son controlados aún abastecimiento elegido con ratios de $\text{CH}_4:\text{Br}_2$ de 3:1 y son recalentados aproximadamente 175°C . En el primer reactor de bromación de tubo abierto (R-1^a) y abastecidos al reactor de cambio catalítico (R-1b).

El catalizador fue inicialmente compuesto de una mezcla de óxido de hierro y óxido de molibdeno dispersados en un soporte cilicio, preparado usando un método de precursor húmedo de calcinación impregnación/ posterior. Antes de cada evaluación el catalizador es mantenido a una temperatura de aproximadamente 490°C . Y calcinado/ regenerado con una mezcla de oxígeno y nitrógeno por muchas horas para asegurar que el catalizador fuera en una forma inicial de óxido, después purgado con N_2 , antes de la introducción de los reactivos metano-bromo... Como se ilustra en la figura 20, la cantidad de CH_3Br (MeBr) incrementar con el tiempo de aproximadamente en las primeras 30 horas y la cantidad de CH_2Br_2 (DBM) incrementar a un ritmo más leve de aproximadamente 60 horas, similarmente, la eficiencia de carbono (detenida como un porcentaje de la cantidad de $(\text{CH}_3\text{Br} + \text{CH}_2\text{Br}_2)$ observada en el reactor comparado con la cantidad de CH_4 es cual es reaccionado) incrementar por aproximadamente las primeras 40 horas y es mantenido a aproximadamente 100% después de 100 horas. Eso indica que el catalizador, el cual esta inicialmente en el estado de óxido, sea menos activo y que algunos de los CH_3Br y CH_2Br_2 son perdidos inicialmente a la formación de coque o depósitos carbónicos en el catalizador. En el transcurso de la corrida puede ser notado que el catalizador se convierte aún más activo y el ritmo de coque miento reduce, y se puede inferir que por lo menos una porción del óxido metálico u óxidos metálicos presentes en el catalizador son convertidos a bromuros metálicos u oxi bromuros a través de la reacción del óxido u óxidos metálicos con el bromuro de hidrógeno (HBr) subproductos de la reacción de bromación libre de radicales y posiblemente de los bromuros alquilo (CH_3 y o CH_2Br_2). Aún más, cuando un experimento de control es hecho (no ilustrado en la figura 20) en el cual el catalizador, inicialmente en un estado de óxido de la calcinación en la mezcla de oxígeno-nitrógeno,

es pre acondicionado al pasar una mezcla de HBr y N_2 sobre el catalizador por un periodo de tiempo extendido, antes de la introducción reactivos de metano y bromuro, las deficiencias de carbono inicialmente observadas de aproximadamente 100% son observadas y las eficiencias altas son sostenidas a través del ensayo.

Por lo tanto, el funcionamiento deseado el catalizador en su estado más estable, activo envuelve la presencia de bromuro metálico y o oxi bromuros metálico. Esto puede ser obtenido por una disposición inicial de un bromuro metálico adecuado en un soporte inerte. Preferiblemente estas especies estables y activas pueden ser obtenidas en el sitio bajo las condiciones de reacción comenzando con un catalizador conteniendo un metal adecuado o mezcla de metales inicialmente en su estado de óxido, pero aún más preferiblemente puede ser obtenido en el ciclo, pre-conversión/ pre-activación de los óxidos u óxido metálico iniciales o inicial a bromuro metálico o estados de oxi bromuro usando bromuro de hidrógeno.

Ejemplo 4

Un reactor de cambio catalítico de escala de laboratorio calentado (nominal de una pulgada de diámetro) es operado en varias temperaturas de un GHSV de aproximadamente 650 hr^{-1} de acuerdo a la invención. Flujos de metano, bromo y nitrógeno son controlados a un radio de abastecimiento elegido $CH_4:Br_2$ de 3:1 y precalentado aproximadamente 175° . En el primer reactor de bromación térmica de tubo abierto (R-1^a) y abastecido al reactor de cambio catalítico (R-1b) es cual es operado inicialmente a aproximadamente 490° C . Y permitido para estabilizarse a través de un periodo de 125 horas. Como se puede ver en el diagrama, la eficiencia de carbono es aproximadamente 100% y la selectividad de CH_3Br (MeBr) a la temperatura de operación inicial de 490° C . Es aproximadamente 80%. Aproximadamente 140 horas el reactor de cambio catalítico (R-1b) tiene una temperatura la cual es incrementada a 510° , la cual incrementa la selectividad de CH_3Br a aproximadamente 85%, y cerca de una eficiencia de carbono de 100% mantenida. A aproximadamente 155 horas el reactor de cambio catalítico (R-1b) tiene una temperatura la cual es incrementada a

aproximadamente 520°, la cual incrementar la selectividad de CH_3Br a aproximadamente 88%, y cerca de una eficiencia de carbono 100% las cuales mantenida. A aproximadamente 188 horas el reactor de cambio catalítico (R-1b) tiene una temperatura la cual es incrementada a 530°, la cual incrementa la selectividad de CH_3Br a aproximadamente 90%, y cerca de 100% de eficiencia de carbono es mantenida. Subsecuentemente, después de aproximadamente 200 horas, la temperatura del reactor de cambio catalítico (R-1b) es incrementada en incrementos de aproximadamente 10° C, lo cual incrementa gradualmente la selectividad de CH_3Br a un tope máximo de aproximadamente 93% a aproximadamente 570° C.; a aproximadamente 570°, y cerca de un 100% de eficiencia de carbono es mantenido.

Después de aproximadamente 220 horas, la temperatura del reactor de cambio catalítico (R-1b) es incrementada a 580° C., lo cual no causa un futuro incremento en la selectividad de CH_3Br , sin embargo una caída significativa en la eficiencia del carbono es notado, indicando que la temperatura óptima de la reacción eficiente sobre el catalizador preferido es menor que aproximadamente 580°C.

De la presente son menos costosos que los procesos convencionales ya que en los procesos de la presente invención operan a una presión baja en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bar en temperaturas relativamente bajos de aproximadamente 20° C. A aproximadamente 600° C. En la fase gaseosa, y preferiblemente aproximadamente 20° C. A aproximadamente 180°. En la fase líquida. Estas condiciones operacionales permiten el uso de equipo menos costoso o un diseño relativamente simple construido para los alumnos metálicos ya disponibles, cubiertos por vidrio, equipo refractario cubierto por cerámica para el uso de reactores en la fase gaseosa de mayor temperatura y equipo asociado en los vehículos cubiertos por polímero o cubiertos por vidrio, los tubos y bombas para el equipo en la fase que contiene líquido. Los procesos de la presente invención también son más eficientes porque menos energía es requerida para la operación y la producción de dióxido de carbono excesivo como un producto no deseable ya que es minimizado. Los rectores y

el equipo de proceso utilizados en la presencia de la presente invención puede ser de cualquier diseño adecuado como se le hará evidente a que el conocedor del arte.

Los procesos de la presente invención son capaces de producir directamente hidrocarburos de mayor peso molecular conteniendo componentes de varios pesos moleculares en el gas de petróleo licuado (LPG), olefina y combustibles de gasolina de motor en un rango que tiene un contenido substancialmente aromático así incrementando significante mente el valor de octano de los componentes de combustible en el rango de gasolina. Estos hidrocarburos de mayor peso molecular pueden ser directamente usados como producto, como un intermediario de producto y o como materia prima para ser aún más procesados después del catalizador particular empleado en los parámetros operativos del proceso. Por ejemplo, los hidrocarburos de mayor peso molecular obtenidos en los procesos de la presente invención pueden ser usados directamente como combustible de gasolina de motor teniendo un contenido substancialmente aromático, como materia de mezcla de combustible o como materia prima para ser aún más procesados.

Cuando la olefina es producida en los procesos de la presente invención, dicha olefina puede ser usada para abastecer un proceso para producir poli olefina mientras que las siguientes demostraciones preferidas de la invención han sido descritas y demostradas, se entiende qué alternativas y modificaciones como las sugeridas y otras, pueden ser efectuadas para que caigan en el ámbito de la invención.

Reivindicaciones

1. Un proceso que comprende:

Contactar bromo con alcanos gaseosos a un radio molar de metano a bromo de por lo menos 2.5:1 para formar productos de bromación compuestos de bromuro alquilo; y

Reaccionar dichos bromuros alquilo con hidrocarburo C_{2+} en la presencia de un catalizador para convertir por lo menos una porción de los alcanos di bromados y alcanos tri bromados presentes en dichos bromuros a alcanos mono bromados.

2. El proceso de la reivindicación 1 donde dicho radio molar de metano a bromo es por lo menos 4: 1.
3. El proceso de la reivindicación 2 donde dicho radio molar de metano a bromo es por lo menos aproximadamente 6:1.
4. El proceso de la reivindicación 1 donde dichos hidrocarburos C_{2+} son etano, propano, butano, pentano o mezclas de los anteriores.
5. El proceso de la reivindicación 1 donde dicho catalizador es seleccionado de un grupo consistente de metales del grupo VIII, grupo de metales VIB, grupo de metales IB, aluminio, zinc, vanadio, magnesio, calcio, titanio, y mezclas de los anteriores.
6. El proceso de la reivindicación 5 donde el catalizador metálico del grupo VIII SELECCIONADO del grupo consistiendo de hierro, cobalto, níquel, platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, osmio, y mezclas de los anteriores.
7. El proceso de la reivindicación 6 donde dicho metal del grupo VIII ES platino.
8. El proceso de la reivindicación 5 donde dicho catalizador es un metal del cual forma más de una sal de bromuro térmicamente reversible y es elegida de un

grupo consistiendo de hierro, molibdeno, tungsteno, cobre, vanadio, cromo y mezclas de los anteriores.

9. El proceso de la reivindicación 5 donde dicho catalizador metálico es un metal del cual forma una sal de bromuro única y es elegido del grupo que consiste de cobalto, níquel, plata, cinc, magnesio, calcio, titanio, aluminio y mezclas de los anteriores.

10. El proceso de la reivindicación 5 donde dicho catalizador es dispersado en un soporte.

11. El proceso de la reivindicación 10 donde dicho soporte es sílice.

12. El proceso de la reivindicación 1 donde dichos alcanos gaseosos contienen por lo menos 90 mol % de metano.

13. El proceso de la reivindicación 1 donde dichos hidrocarburos C_{2+} son removidos de dichos alcanos gaseosos antes de dicho paso de contacto.

14. Un proceso que comprende;

Remover alcanos C_{2+} de alcanos de menor peso molecular para obtener un gas de abastecimiento que comprende por lo menos aproximadamente 90 mol % de metano;

Reaccionar dichos gas de abastecimiento con bromo aún radio molar de metano a bromo de por lo menos aproximadamente 2.5: 1 para formar productos de bromación que comprenden bromuros alquilos; y

Reaccionar dicho bromuro alquilo con hidrocarburos C_{2+} en la presencia de un catalizador para convertir por lo menos una porción de alcanos di bromados y nos dos presentes en dichos bromuros alquilos a alcanos mono bromados.

15. El proceso de la reivindicación 14 donde dicho hidrocarburo C_{2+} que son reaccionados con dichos bromuros alquilos son por lo menos porción de alcanos

C₂+ removidos de dichos alcanos de menor peso molecular.

- 16.El proceso de la reivindicación 15 donde dicho radio molar de metano a bromo es por lo menos aproximadamente 4: 1.
- 17.El proceso de la reivindicación 16 donde dicho radio molar de metano a bromo es por lo menos aproximadamente 6:1.
- 18.El proceso de la reivindicación 14 donde dichos hidrocarburos C₂+ son etano, propano, butano, pentano o mezclas de los anteriores.
- 19.El proceso de la reivindicación 14 donde dicho catalizador es elegido de un grupo que consiste de metales del grupo VIII, metales del grupo VIB, metales del grupo IB, aluminio, cinc, vanadio, magnesio, calcio, titanio, y mezclas de los anteriores.
- 20.El proceso de la reivindicación 19 donde el catalizador es un metal del grupo VIII EL ejido del grupo que consiste de hierro, cobalto, níquel, platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, osmio y mezclas de los anteriores.
- 21.El proceso de la reivindicación 20 donde dicho metal del grupo VIII ES platino.
- 22.El proceso de la reivindicación 19 donde dicho catalizador es un metal el cual forma más de una sal de bromuro reversible térmicamente y es elegida del grupo que consiste de hierro, molibdeno, tungsteno, cobre, vanadio, cromo y mezclas de los anteriores.
- 23.El proceso de la reivindicación 19 donde dicho catalizador es un metal del cual forma parte de una única sal de bromuro y es seleccionado del grupo que consiste de cobalto, níquel, plata, cinc, magnesio, calcio, titanio, aluminio y mezclas de los anteriores.
- 24.El proceso de la reivindicación 19 donde dicho catalizador es dispersado en un soporte.
- 25.El proceso de la reivindicación 24 donde dicho soporte es sílice.

26. Un proceso que comprende:

Reaccionar bromo con alcanos gaseosos en un primer reactor y en un tiempo de residencia de menos de aproximadamente 5 segundos para formar productos de bromación que comprenden bromuros alquilo; y

Reaccionar dichos bromuros alquilo con hidrocarburos C_{2+} en un segundo reactor y en la presencia de un catalizador para convertir por lo menos parte de alcanos de di bromados y alcanos tri bromados presentes en dichos bromuros alquilo a alcanos mono bromados.

27. El proceso de la reivindicación 26 donde dichos alcanos gaseosos comprenden por lo menos 90 mol% de metano.

28. El proceso de la reivindicación 27 donde dicho bromo y alcanos gaseosos son reaccionados en el primer reactor aún radio molar de metano a bromo de por lo menos aproximadamente 2.5: 1.

29. El proceso de la reivindicación 28 donde dicho tiempo de residencia en el segundo reactor es menor que aproximadamente 5 segundos.

30. El proceso de la reivindicación 28 donde dicho radio molar de metano a bromo es por lo menos aproximadamente 4: 1.

31. El proceso de la reivindicación 28 donde dicho radio molar de metano a bromo es por lo menos aproximadamente 6: 1.

32. El proceso de la reivindicación 26 donde dichos hidrocarburos de C_{2+} son etano, propano, butano, pentano, o mezclas de los anteriores.

33. El proceso de la reivindicación 26 donde dicho catalizador es elegido de un grupo consistente de metales del grupo VIII, metales del grupo VIB, metales del grupo IB, aluminio, cinc, vanadio, magnesio, calcio, titanio, y mezclas de los anteriores.

34.El proceso de la reivindicación 33 donde el catalizador es un metal del grupo VIII ELEGIDO de un grupo consistente de hierro, cobalto, níquel, platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, osmio y mezclas de los anteriores.

35.El proceso de la reivindicación 34 donde dicho metal del grupo VIII ES el platino.

36.El proceso de la reivindicación 33 donde dicho catalizador es un metal del cual forma más de una sal de bromuro reversible es seleccionado del grupo que consiste del hierro, molibdeno, tungsteno, cobre, vanadio, cromo y mezclas de los anteriores.

37.El proceso de la reivindicación 33 donde dicho catalizador es un metal el cual forma una sal de bromuro única y es elegido del grupo que consiste de cobalto, níquel, plata, cinc, magnesio, calcio, titanio, aluminio, y mezclas de los anteriores.

38.El proceso de la reivindicación 33 donde dicho catalizador es dispersado en un soporte.

39.Un proceso que comprende:

Remover los alcanos de menor peso molecular que comprenden aproximadamente por lo menos 90mol % de metano de un producto de hidrocarburo;

Conteniendo dichos alcanos de menor peso molecular con un bromuro a un radio molar de metano a bromuro de por lo menos 2.5: 1 para formar productos de bromación que comprenden bromuros alquilos;

Reaccionando dichos bromuros alquilos con hidrocarburos de C_{2+} en la presencia de un primer catalizador para convertir por lo menos la porción de los alcanos di bromados y los alcanos tri bromados presentes en dichos alcanos de bromo mono bromados; y

Reaccionar dichos bromuros alquilos después de la reacción con dichos hidrocarburos C_{2+} en la presencia de un primer catalizador para convertir por lo menos una porción de los alcanos di bromados y los alcanos tri bromados presentes en dichos bromuros alquilos a alcanos mono bromados; y

Reaccionar dichos bromuros alquilos después de la reacción con dichos hidrocarburos C_{2+} en la presencia de un segundo catalizador para formar dicho producto de hidrocarburo.

40. El proceso de la reivindicación 39 además comprende;

Remover dicho hidrocarburo C_{2+} de dicho producto de hidrocarburo después de que dicho Alcano menor molecular mente sea removido de dicho producto de hidrocarburo.

41. El proceso de la reivindicación 40 donde los hidrocarburos C_{2+} que son removidos de dicho producto de hidrocarburo son enviados al dicho paso para ser reaccionados con dichos bromuros alquilos.

42. El proceso de la reivindicación 39 donde dicho radio molar de metano a bromo es aproximadamente 4: 1.

43. El proceso de la reivindicación 39 donde dicho radio molar de metano a bromo es aproximadamente 6: 1.

44. El proceso de la reivindicación 39 donde dichos hidrocarburos C_{2+} son etano, propano, butano, pentano, o mezclas de los anteriores.

45. El proceso de la reivindicación 39 donde dicho primer catalizador es elegido de un grupo que consiste de metales del grupo VIII, metales del grupo VIB, metales del grupo IB, aluminio, cinc, vanadio, magnesio, calcio, titanio, y mezclas de los anteriores.

46. El proceso de la reivindicación 45 donde el primer catalizador es un metal del grupo VIII ELEGIDO del grupo que consiste en que hierro, cobalto, níquel,

platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, osmio, y mezclas de los anteriores.

47.El proceso de la reivindicación 46 donde dicho grupo metálico VIII ES latino.

48.El proceso de la reivindicación 45 donde dicho primer catalizador es un metal es cual forma más de una sal de bromuro reversible térmicamente y es seleccionado del grupo que consiste en que hierro, molibdeno, tungsteno, cobre, vanadio, cromo y mezclas de los anteriores.

49.El proceso de la reivindicación 45 donde dicho catalizador es un metal el cual forma parte de las sales de bromuro únicas y es elegido del grupo que consiste de cobalto, níquel, plata, cinc, magnesio, calcio, titanio, aluminio y mezclas de los anteriores.

50.El proceso de la reivindicación 45 donde dicho primer catalizador es dispersado en un soporte.

51.El proceso de la reivindicación 39 donde dicho segundo catalizador es un catalizador cristalino aluminio- silicio.

52.El proceso de la reivindicación 1 donde dichos productos bromados aún más comprenden un ácido brómico de aproximadamente 30 mol%.

53.El proceso de la reivindicación 14 donde dichos productos bromados aún más comprenden menos DE aproximadamente 30 mol % de ácido hidro brómico.

54.El proceso de la reivindicación 26 donde dichos productos bromados comprenden aún más menos aproximadamente 30 mol % DE ácido hidro brómico.

55.El proceso de la reivindicación 39 donde dichos productos de bromación aún más comprenden menos aproximadamente 30 % mol de ácido hidro brómico.

56.Un proceso que comprende:

Reacción de bromuro con alcanos gaseosos que contienen metano en una

primera temperatura suficiente para formar productos bromados que comprenden bromuros alquilo; y

Reacción de dichos bromuros alquilo con una porción de dicho metano en la presencia de un catalizador y a una temperatura secundaria suficiente para convertir por lo menos porción de alcanos poli bromados presentes en dicho bromuro alquilo a alcanos mono bromados.

57.El proceso de la reivindicación 56 donde dicho radio molar de metano a bromo en el paso de contacto es mayor que aproximadamente 1.25: 1 pero menor que aproximadamente 7:1.

58.El proceso de la reivindicación 56 donde dicho radio molar de metano a bromo en el paso de contacto es mayor que aproximadamente 1.5: 1 pero menor que aproximadamente 4: 1.

59.El proceso de la reivindicación 58 donde dicho radio molar de metano a bromo en el paso de contacto es mayor que aproximadamente 1.67: 1 pero menor que 3: 1.

60.El proceso de la reivindicación 56 donde dicha temperatura inicial es de aproximadamente 300° C. A aproximadamente 600°.

61.El proceso de la reivindicación 56 donde dicha segunda temperatura es de aproximadamente 350° C. Aproximadamente 570° C.

62.El proceso de la reivindicación 61 donde dicha temperatura secundaria es de aproximadamente 500° C. Aproximadamente 570°.

63.El proceso de la reivindicación 62 donde dicha segunda temperatura es de aproximadamente 530°C a aproximadamente 570° C.

64.El proceso de la reivindicación 56 donde dicho catalizador es un haluro metálico, un oxi haluro metálico o mezclas de los anteriores.

65.El proceso de la reivindicación 64 donde dicho metal es elegido entre Fe, Mo, La,

Ce, W, Cr, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Mn, V, Nb, Ta, Ti, Y, Zr, Mg, Ca o mezclas de los anteriores.

66.El proceso de la indicación 64 donde dicho haluro es elegido entre Br, Cl y F.

67.El proceso de la reivindicación 56 donde dicho catalizador es empleado inicialmente como un óxido metálico pero es convertido a un haluro metálico u oxi haluro metálico.

68.El proceso de la reivindicación 56 donde los pasos de contacto y reacción son hechos en reactores separados.

69.El proceso de la reivindicación 56 donde los pasos de contacto y reacción son hechos en un reactor.

70.El proceso de la reivindicación 56 donde dicho Alcano gaseoso comprende por lo menos 90 mol% de metano.

71.El proceso de la reivindicación 56 donde dicho Alcano gaseoso contiene aproximadamente 0.1 mol% a aproximadamente 10 mol% de hidrocarburos C_{2+} .

72.El proceso de la reivindicación 56 donde dicho Alcano gaseoso que contiene menos de aproximadamente 0.2 mol% C_{3+} de hidrocarburos.

73.El proceso de la reivindicación 56 donde dichos Alcanos gaseosos provienen del gas natural, metano del lecho de carbono, gas natural licuado re gasificado, gas derivado de hidratos de gas y o clatrato, gas derivado del descomposición anaeróbica de materia orgánica o biomása a, gas derivado del procesamiento de las arenas de alquitrán, gas natural producido sintéticamente o a alcanos, o mezclas de estas fuentes.

74.El proceso de la reivindicación 56 donde dichos alcanos gaseosos provienen de alcanos producido sintéticamente.

75.El proceso de la reivindicación 56 donde dichos alcanos gaseosos provienen del gas natural producido sintéticamente.

76.El proceso de la reivindicación 56 donde dichos alcanos gaseosos provienen de gas derivado del procesamiento de las arenas de alquitrán.

77.El proceso de la reivindicación 56 que comprenden aún más:

Reaccionar dicho bromuro alquilo después de la conversión de por lo menos la porción de alcanos poli bromados presentes en dicho bromuro alquilo a alcanos mono bromados en la presencia de un segundo catalizador para formar bromuro alquilo.

78.Un proceso que comprende:

Contactar bromo con alcanos gaseosos que contienen metano;

Reaccionar dicho bromo y dichos alcanos gaseosos a una temperatura inicial que sea suficiente para formar productos bromados que comprenden bromuros alquilos; y

reaccionar dicho bromuro alquilo con una porción del dicho metano en la presencia de un catalizador y a una segunda temperatura que sea suficiente para convertir por lo menos la sección de alcanos poli bromados presentes en dicho bromuro alquilo a alcanos mono bromados.

79.El proceso de la reivindicación 78 donde por lo menos la porción de dicho bromo es vaporizado al entrar en contacto con dichos alcanos gaseosos.

80.El proceso de la reivindicación 78 donde dicho bromo y dichos alcanos gaseosos son calentados a una temperatura suficiente para vaporizar por lo menos la porción de dicho bromo antes de dicho paso de reacción de dicho bromo y dichos Alcanos gaseosos.

81. El proceso de la reivindicación 78 donde por lo menos la porción de dicho bromo es vaporizado durante dicho paso de reaccionar dicho bromo y dichos alcanos gaseosos.

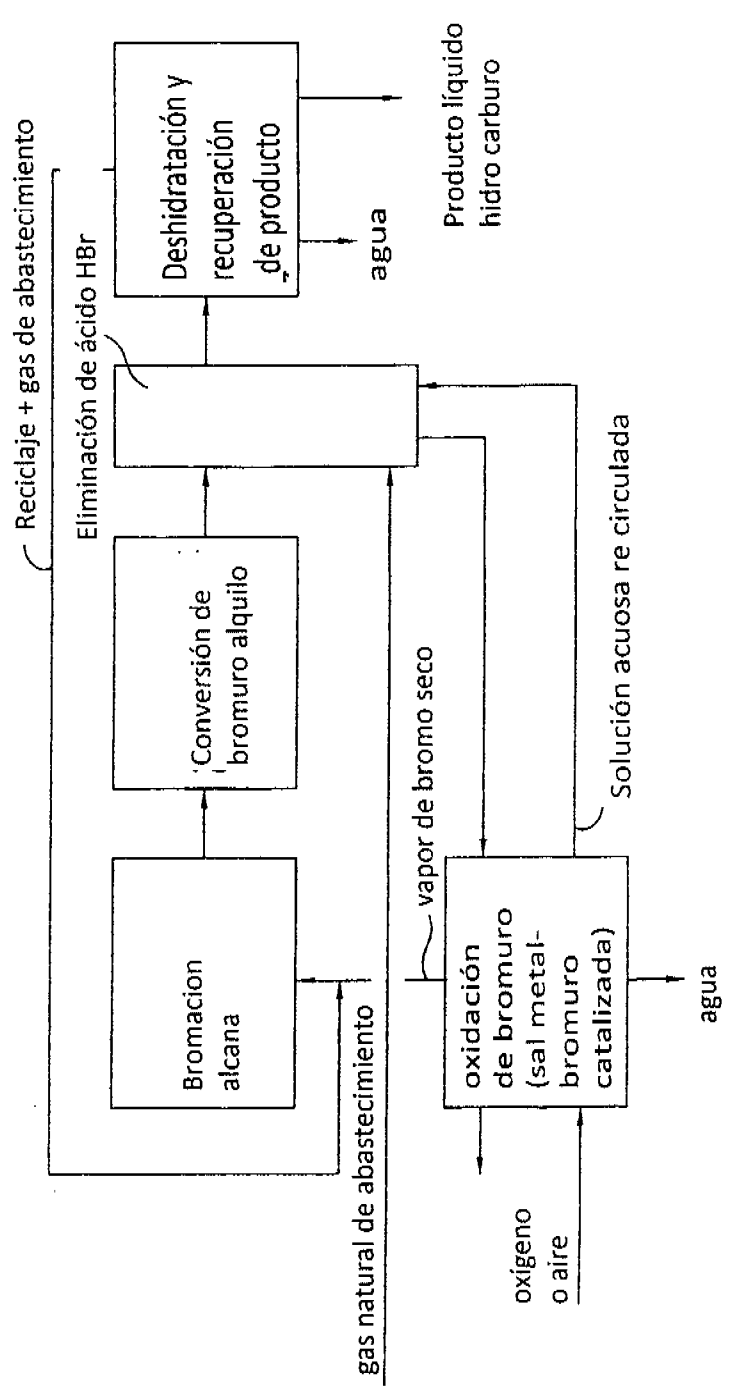
82. Un proceso que comprende:

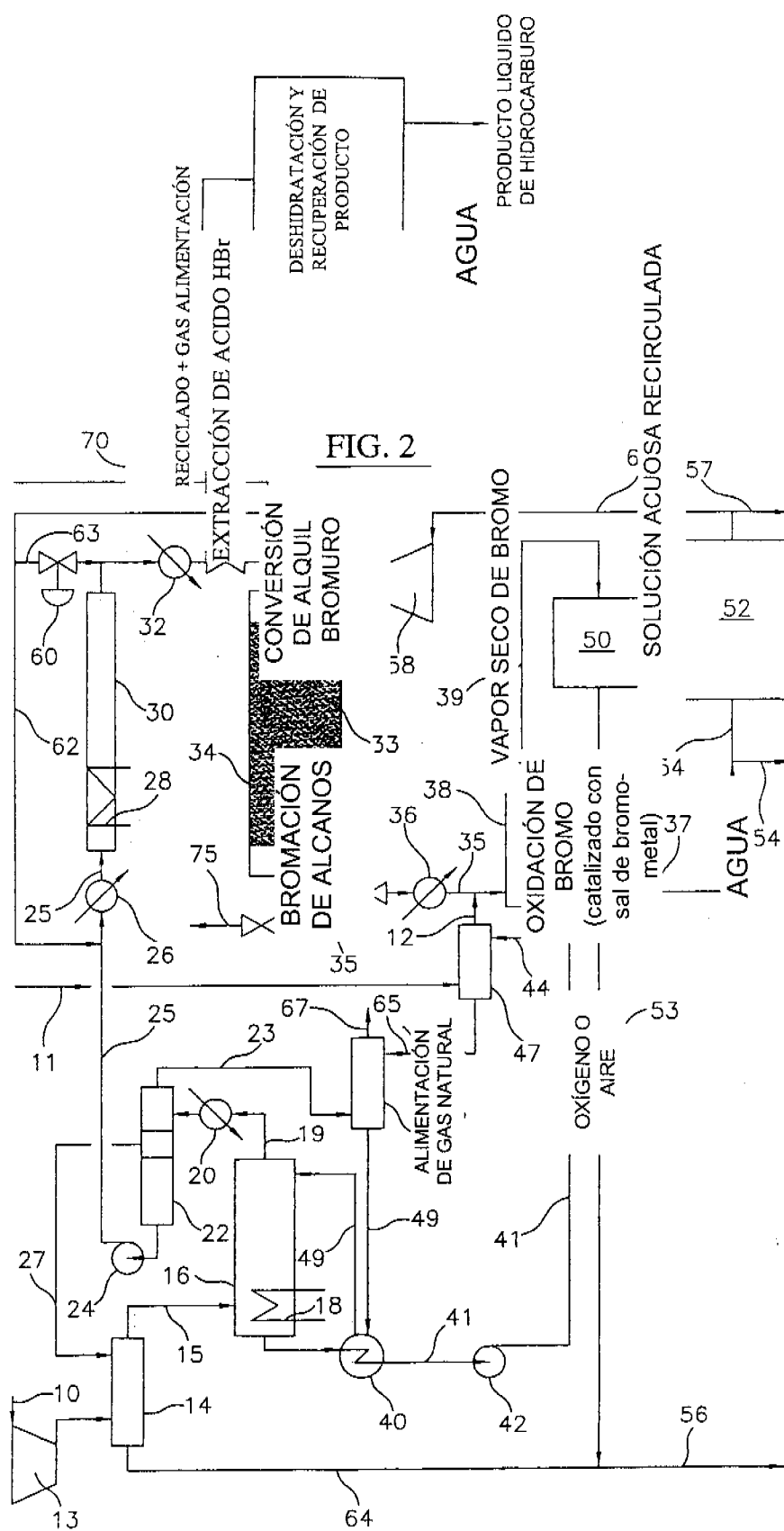
Pre tratamiento de un gas de abastecimiento para obtener alcanos gaseosos que comprenden por lo menos metano 90 mol %;

Reaccionar bromo con dichos alcanos gaseosos a una primera temperatura suficiente para formar los productos de bromación que comprenden bromuros alquilo; y

reaccionar dichos bromuros alquilo con una porción de dicho metano presente en el catalizador y a una segunda temperatura suficiente para convertir por lo menos una porción de los alcanos poli bromados presentes en dicho bromuro alquilo a alcanos mono bromados.

FIG. 1





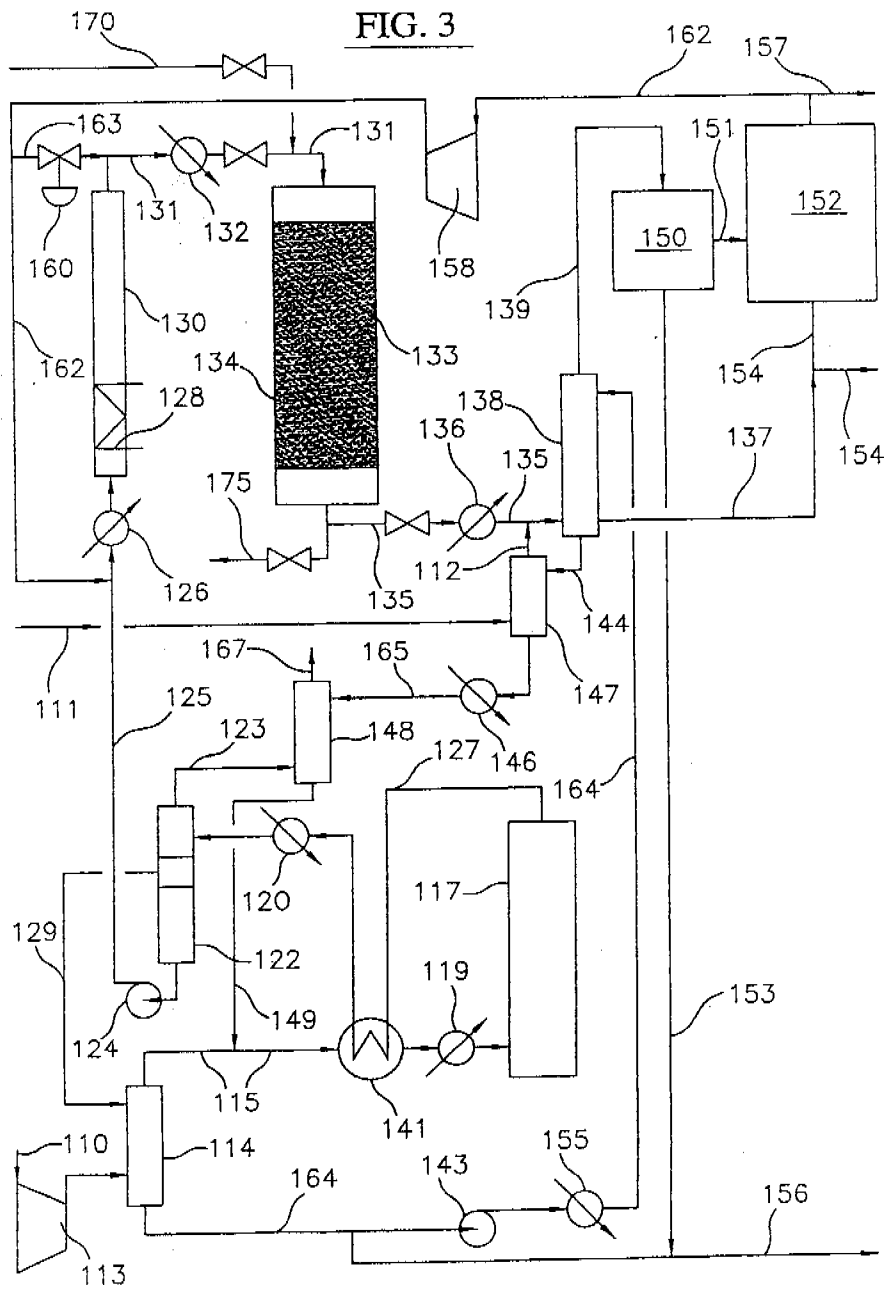


FIG. 4A

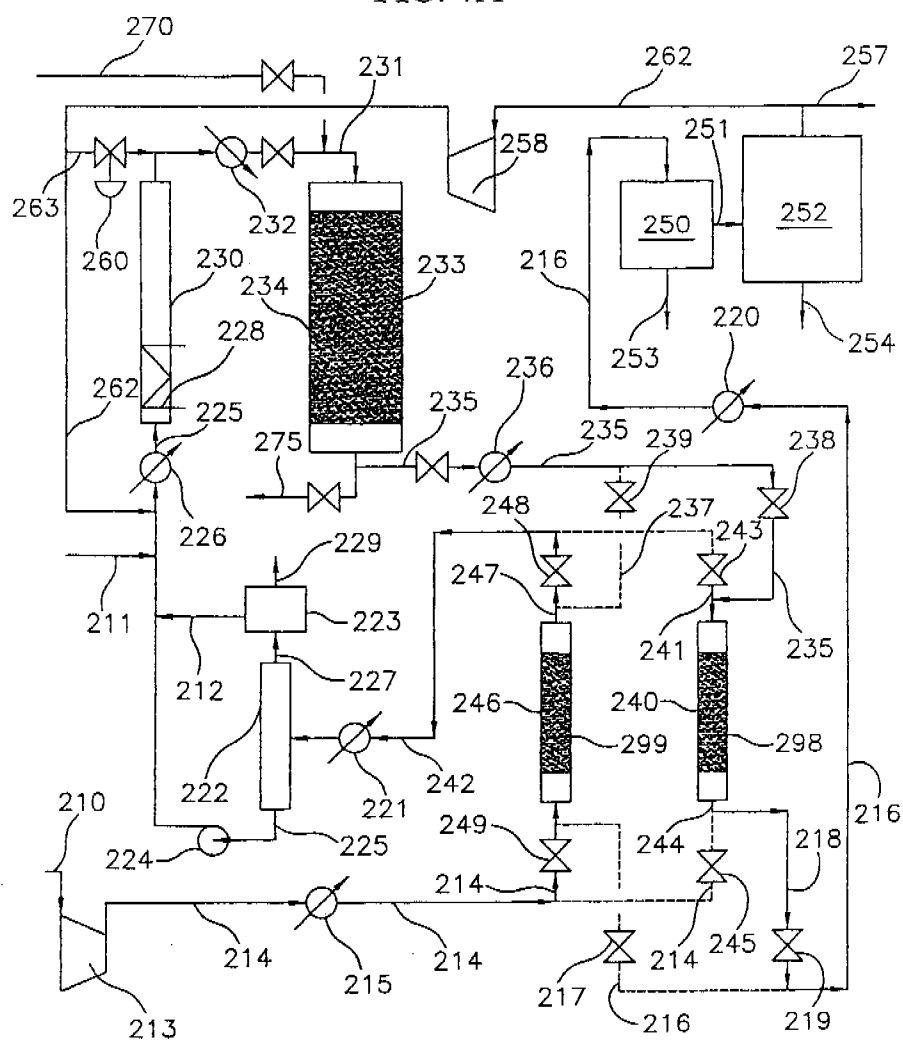


FIG. 4B

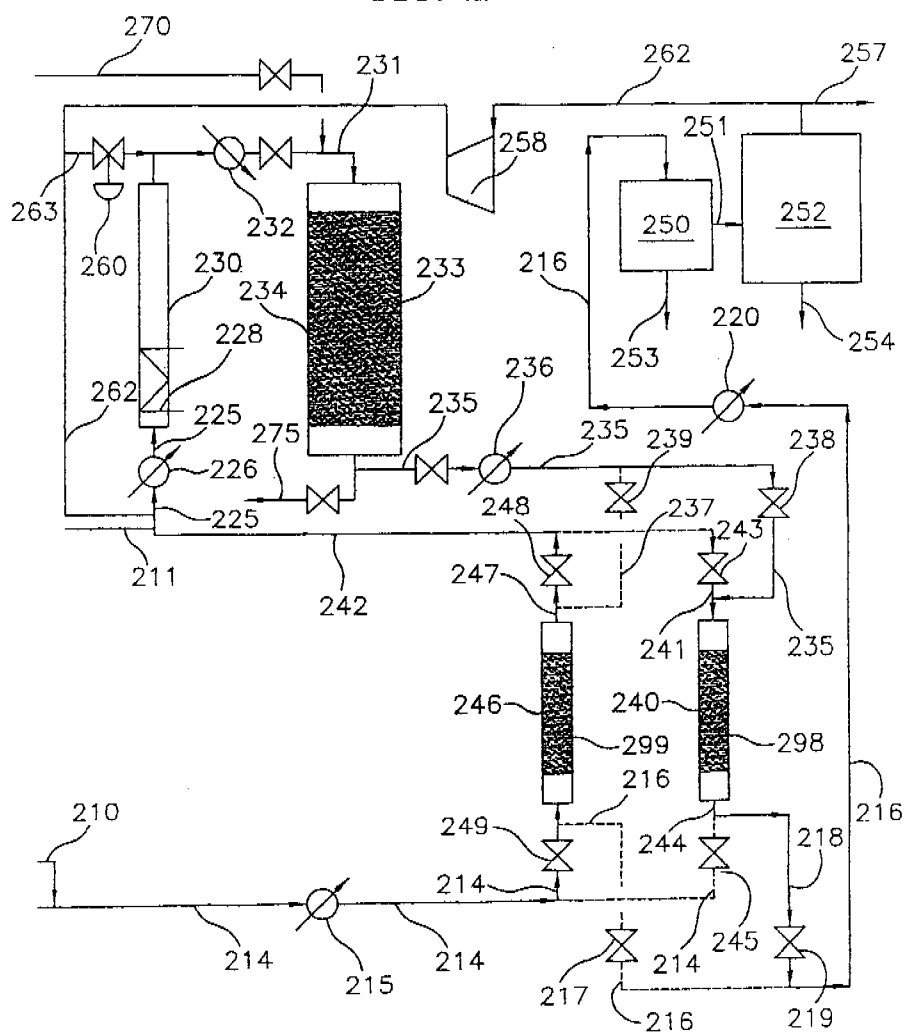


FIG. 5A

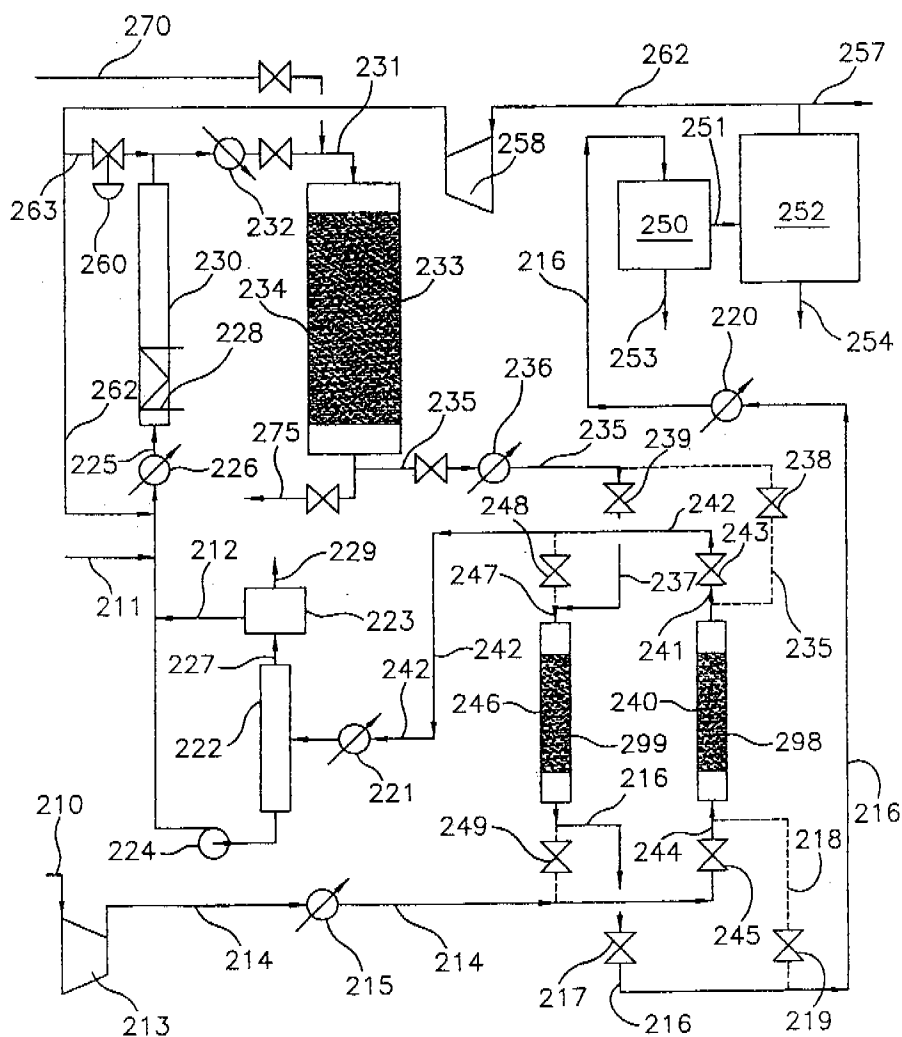


FIG. 5B

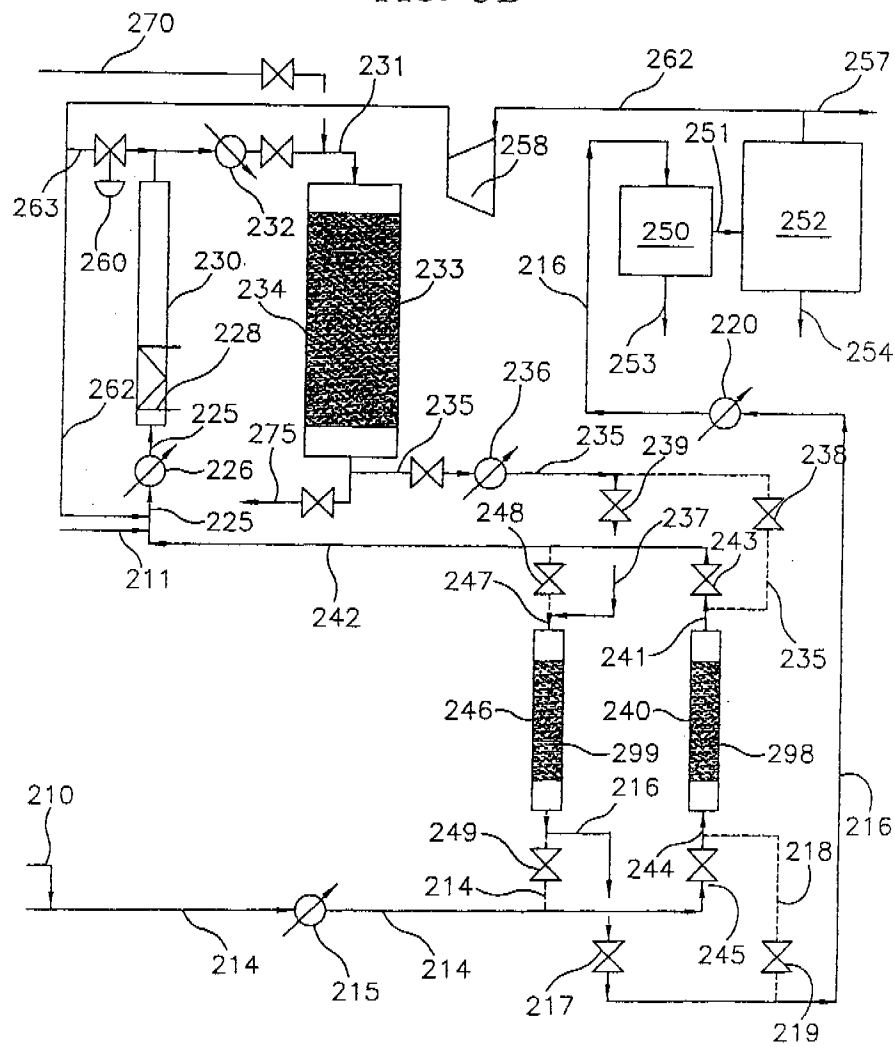


FIG. 6A

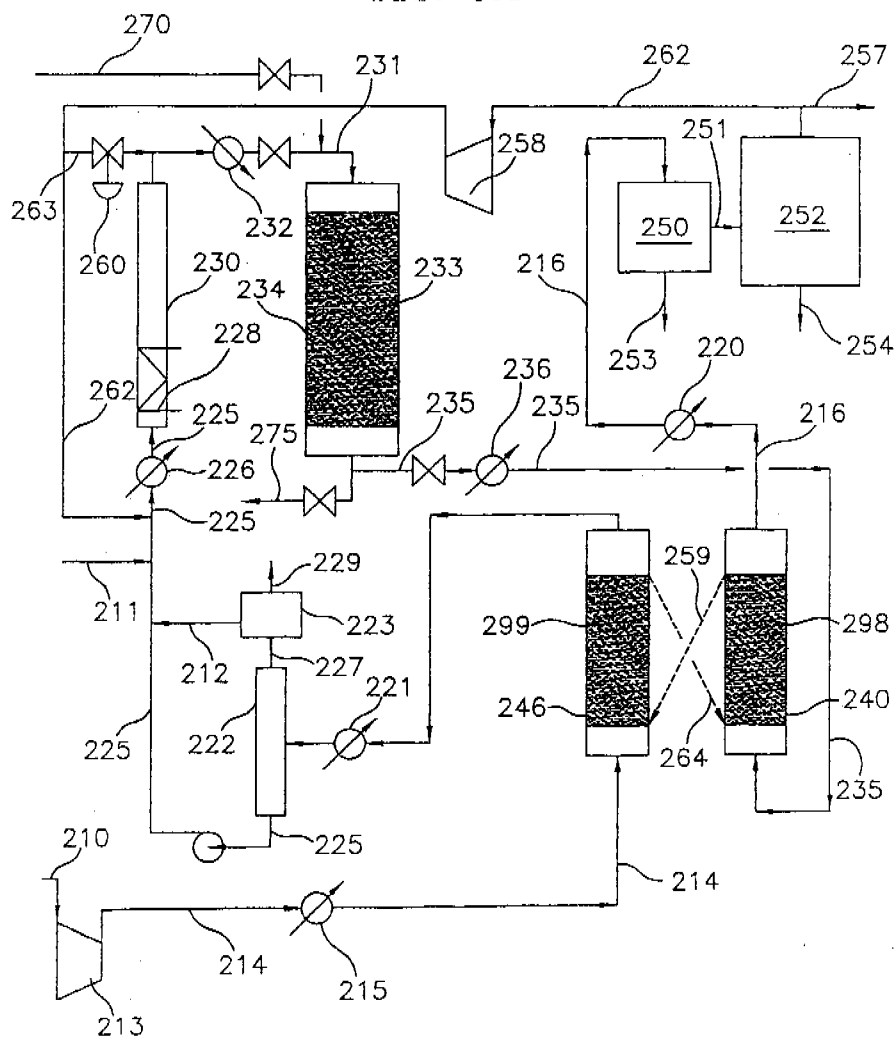


FIG. 6 B

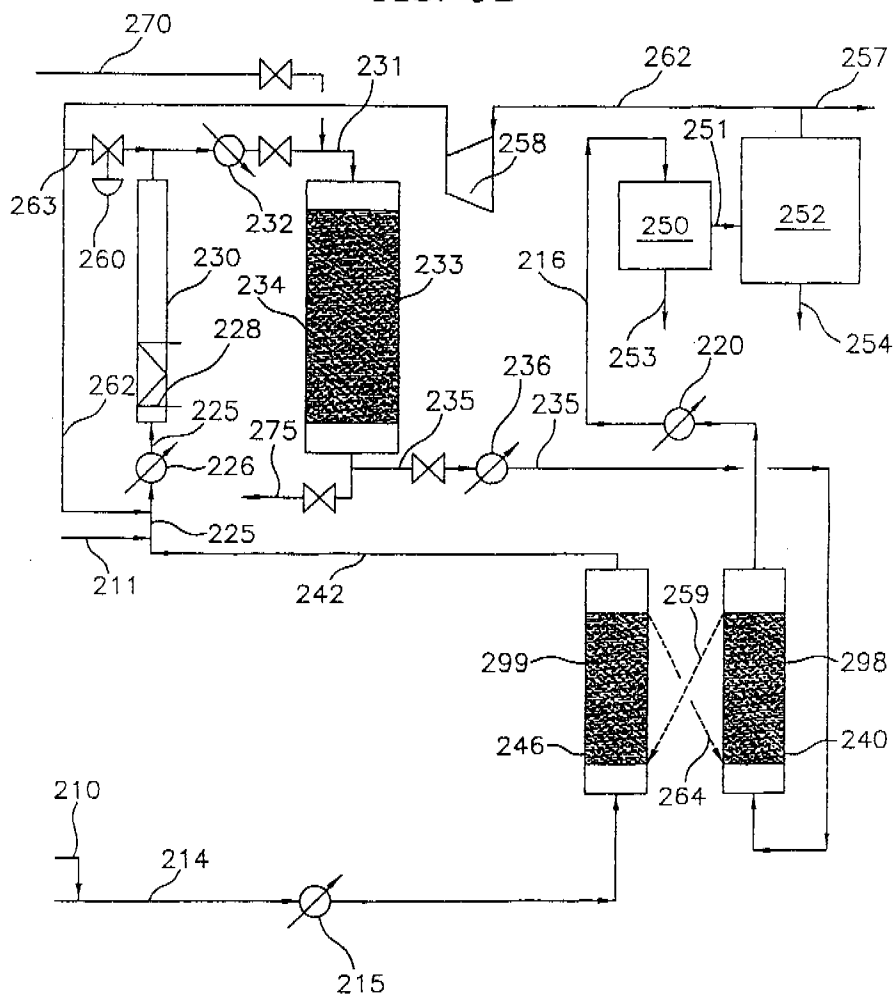


FIG. 7

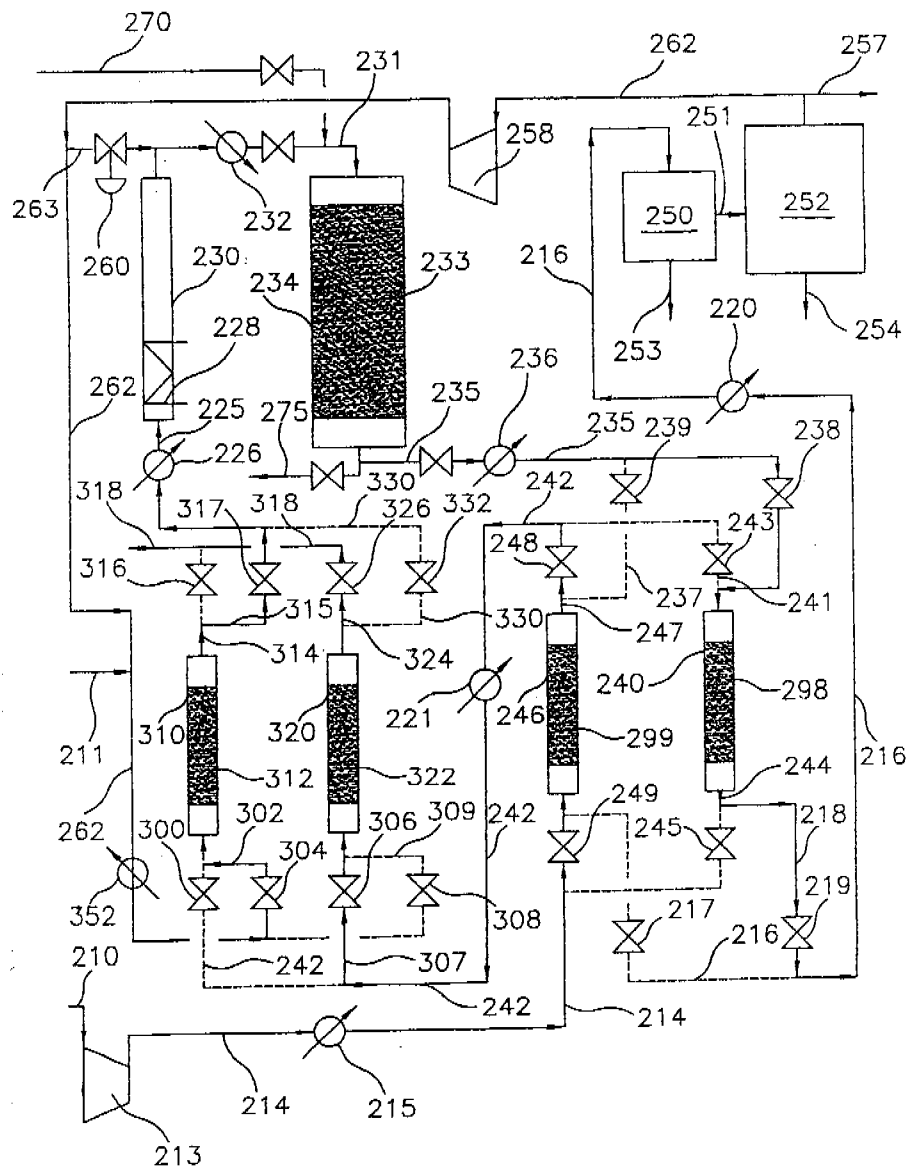
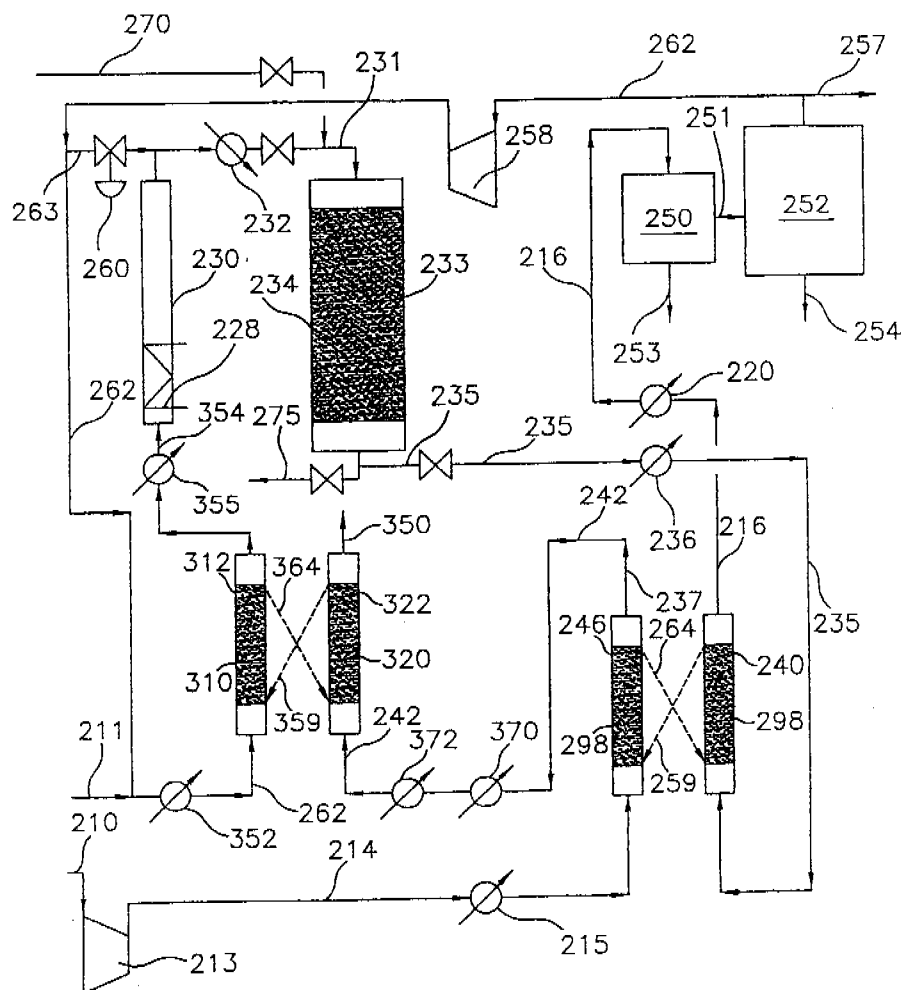


FIG. 9



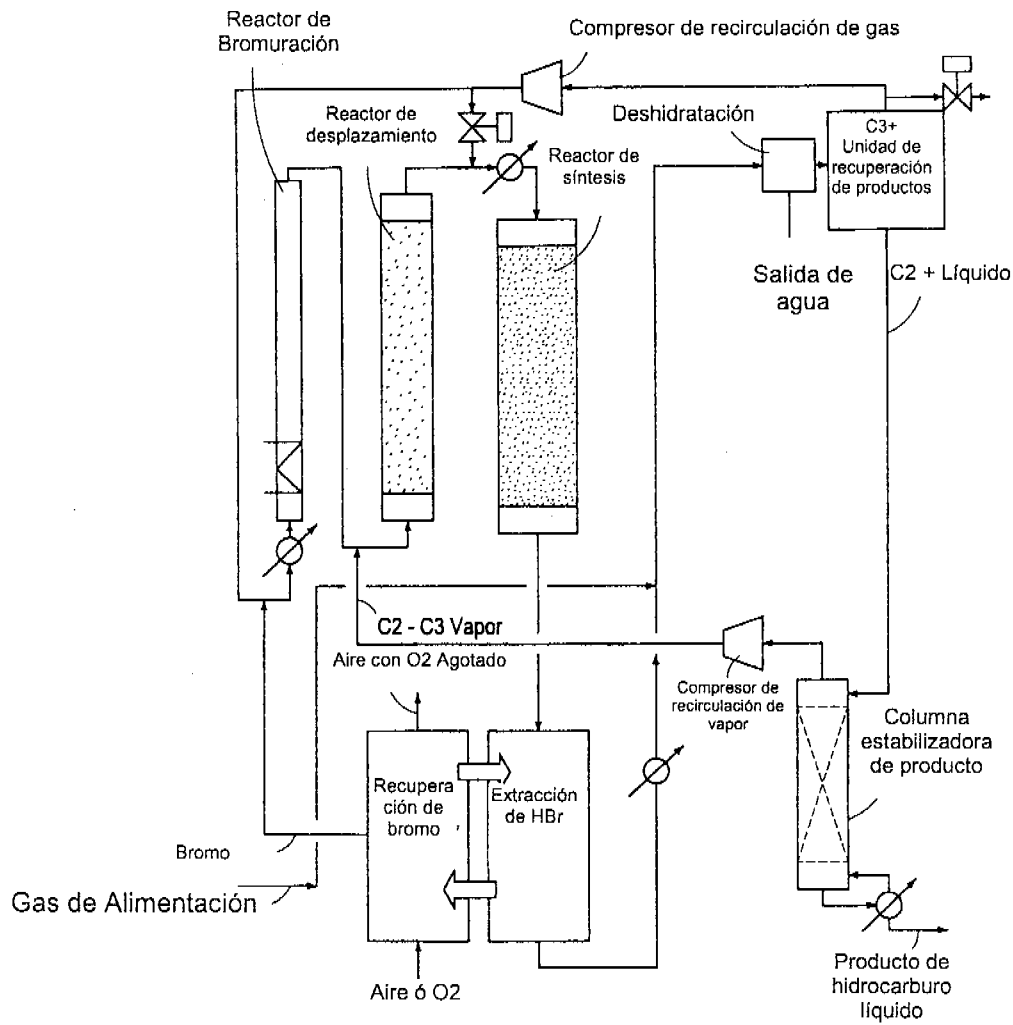


FIG. 10

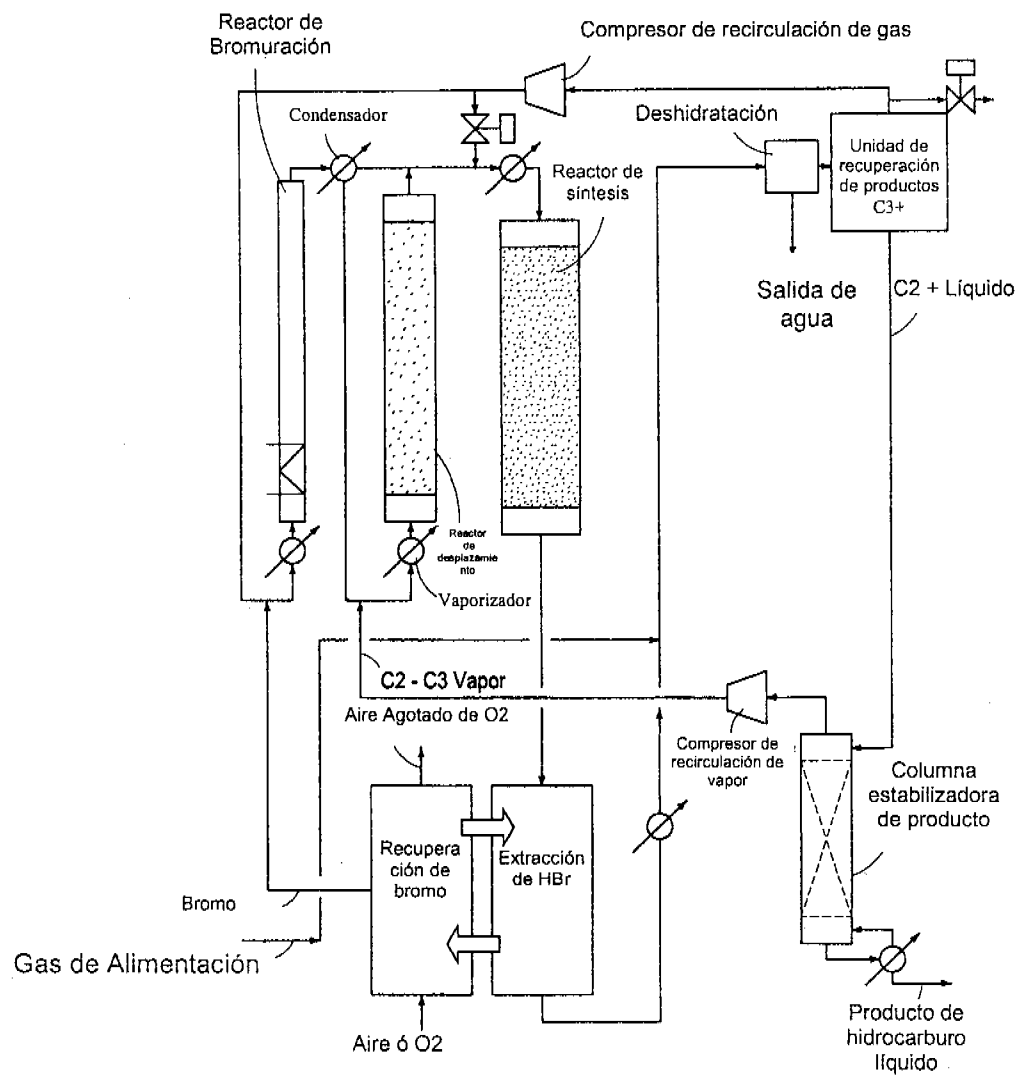
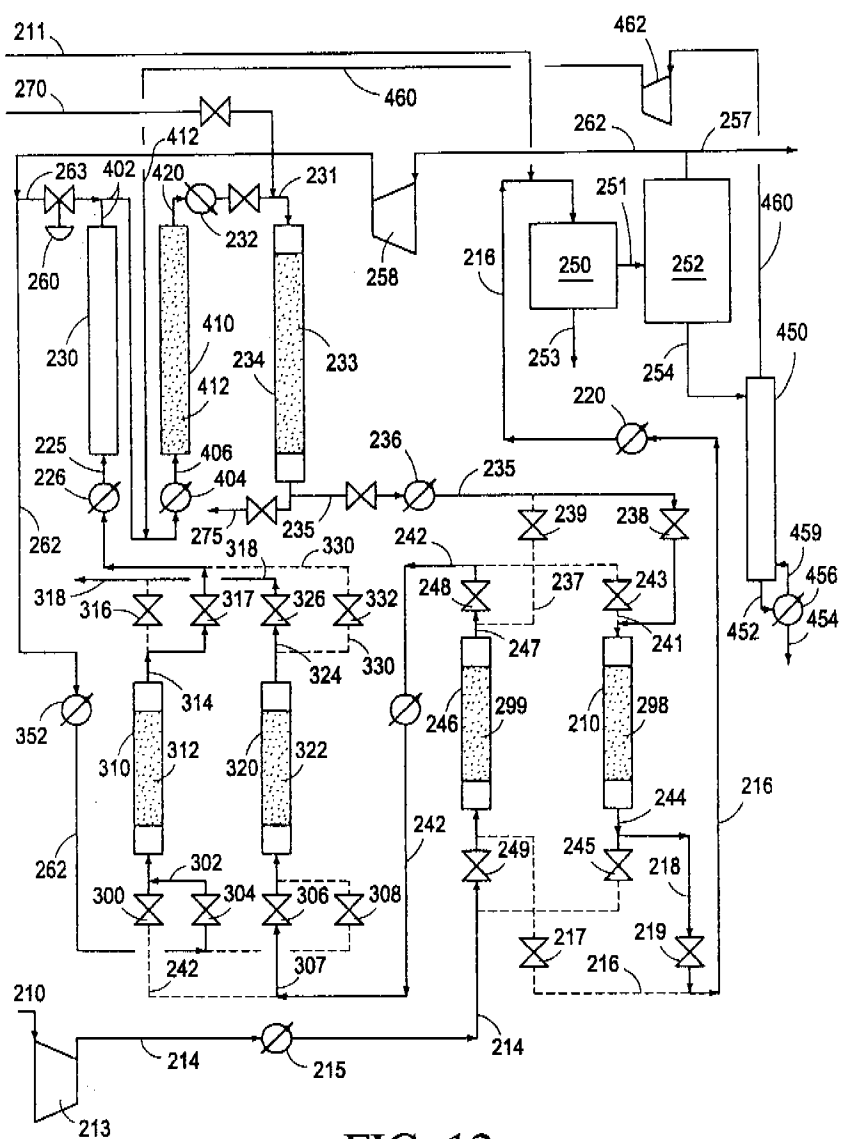


FIG. 11

24/6



24A

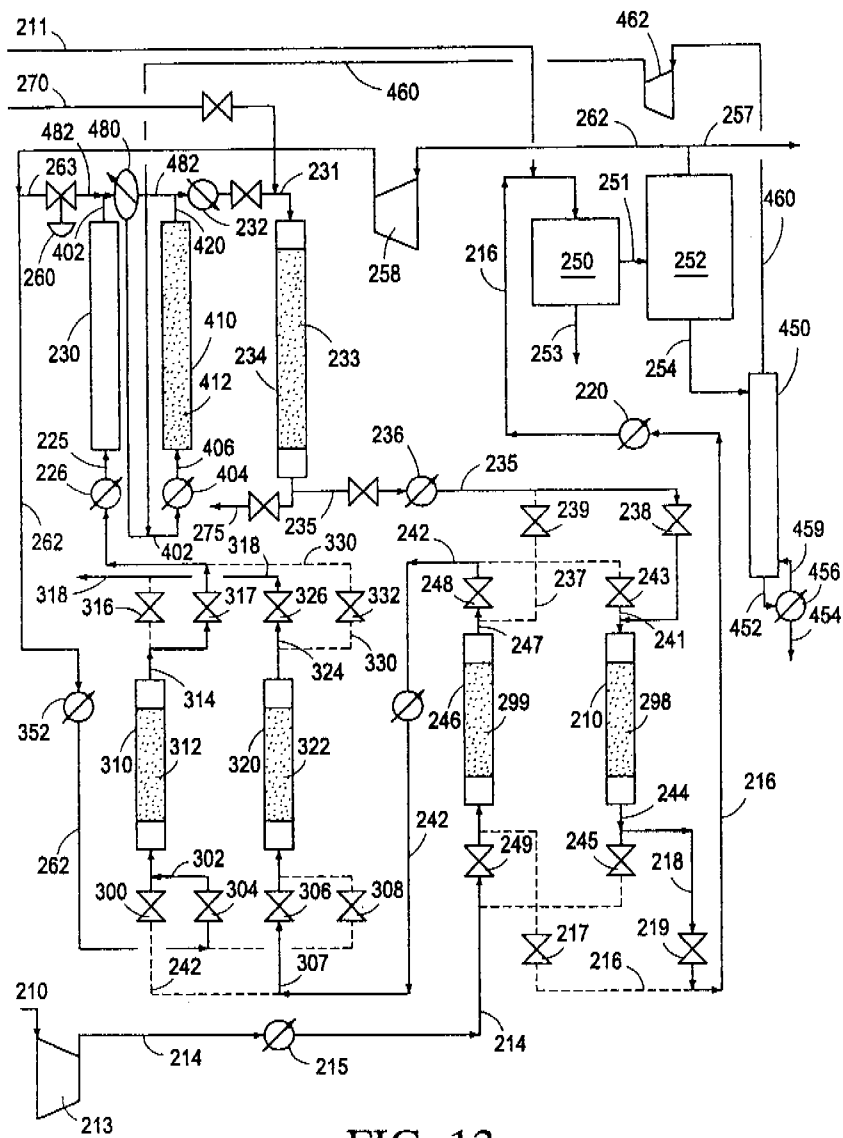


FIG. 13

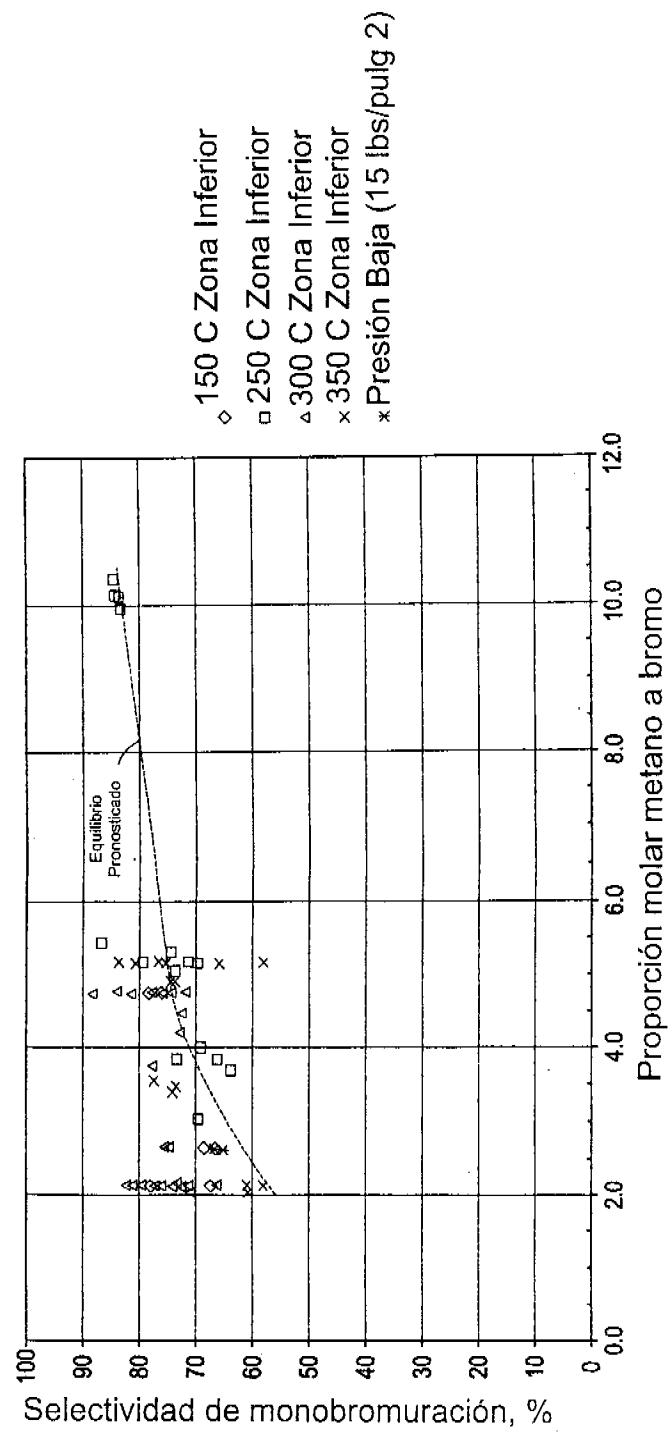


FIG. 14

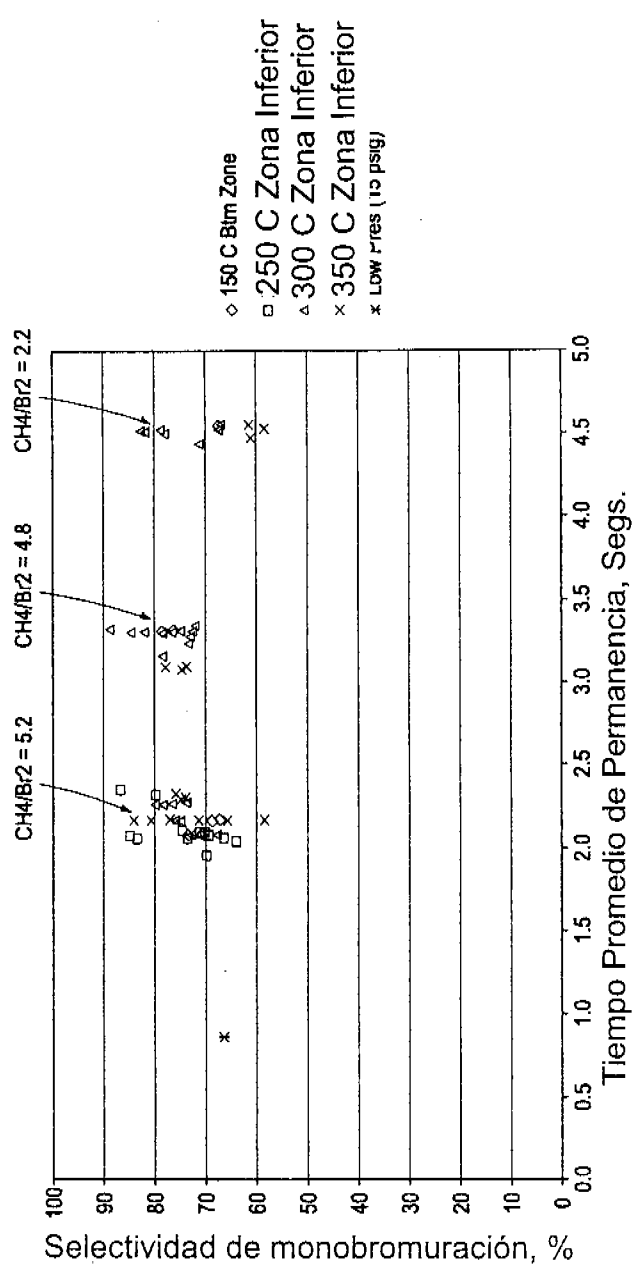


FIG. 15

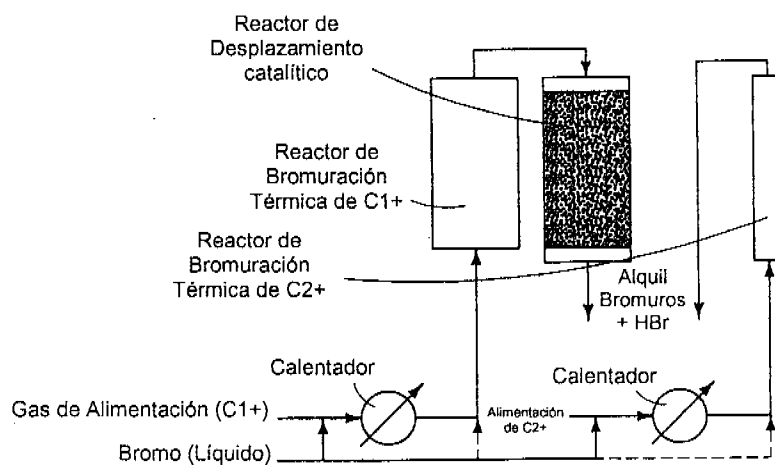


FIG. 16

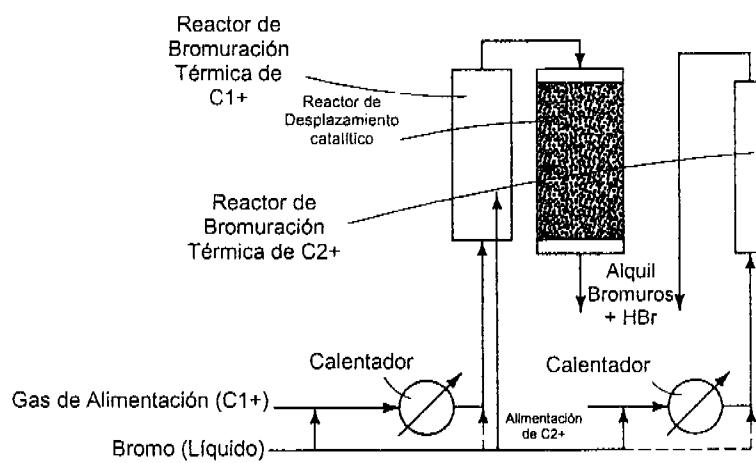


FIG. 17

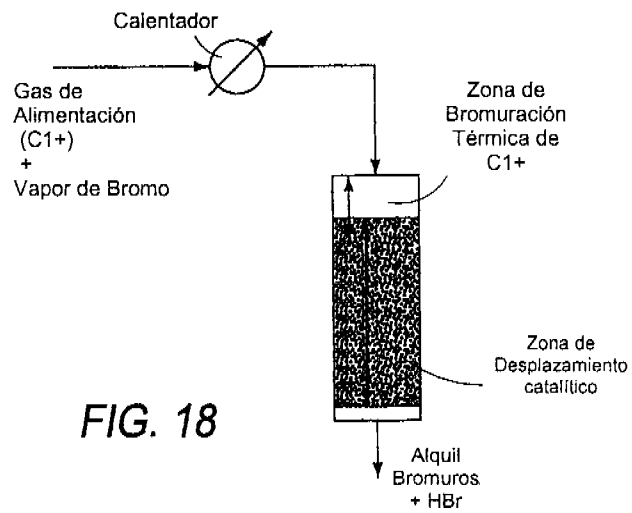


FIG. 18

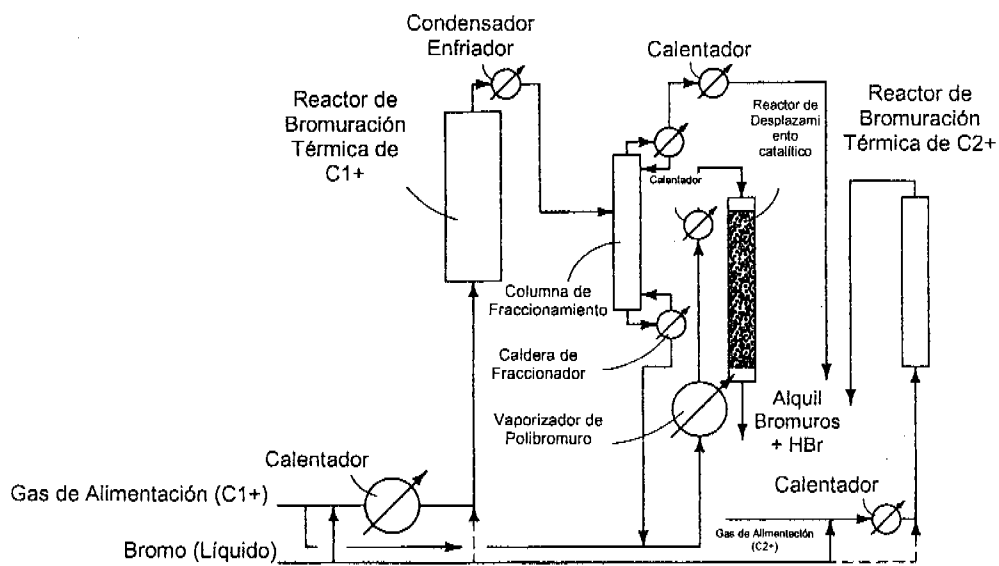


FIG. 19

Eficiencia de carbono y selectividad de MeBr vs. Tiempo

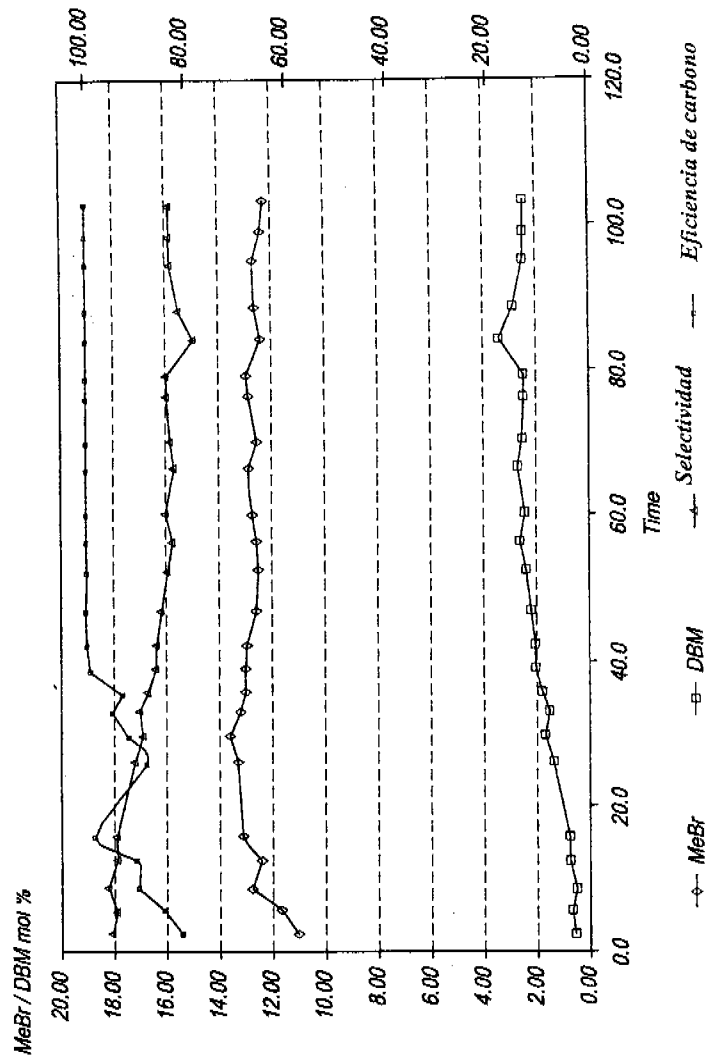


FIG. 20

Selectividades y eficiencias de carbono a temperaturas entre
 490-580°C

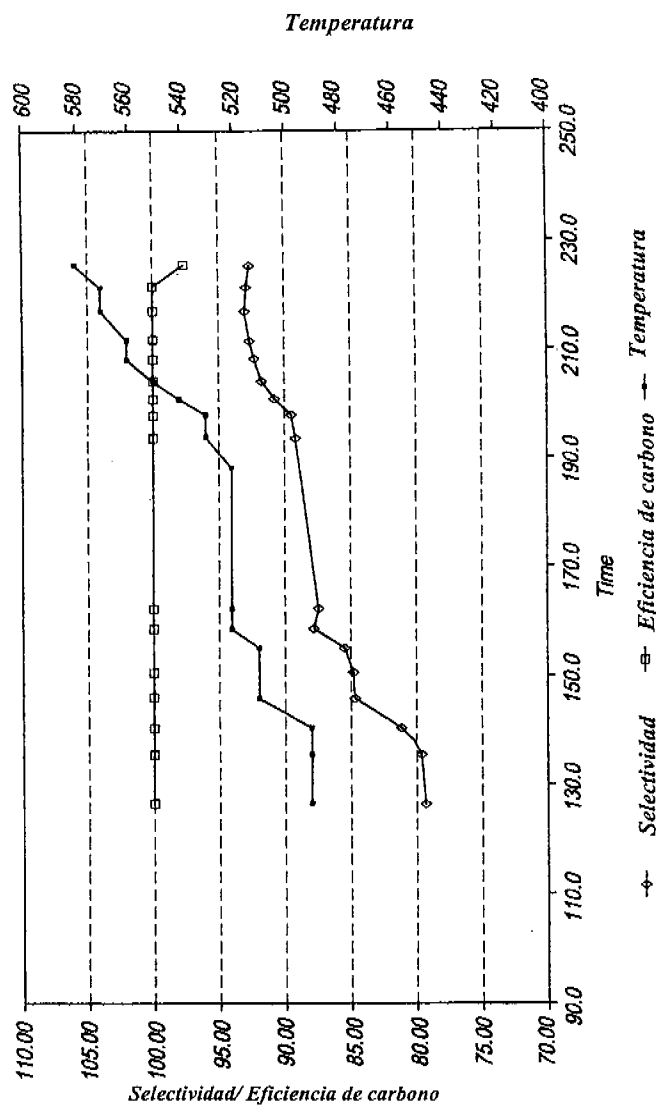


FIG. 21

253

254

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 09/47149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C07C 2/02 (2009.01) USPC - 585/324; 585/641 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - C07C 2/02 (2009.01) USPC - 585/324; 585/641 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched IPC(8) - C07C 2/02 (2009.01) (text search only) USPC - 585/324; 585/641 (text search only) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) (USPT, PGPB, EPAB, JPAB); Google Patent, Google Scholar, Dialog Web Search terms on page 8												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
Y	US 2006/0100469 A1 (Waycullis) 11 May 2006 (11.05.2006) (Abstract, para [0010], [0011], [0012], [0027], [0028], [0029], [[0030], [0031], [0036], [0037], [0047], [0056], fig. 1).	1-82										
Y	US 2003/0166973 A1 (Zhou et al.) 04 Sep 2003 (04.09.2003) (Abstract, para [0019], [0022], [0023], [0028], [0030], [0031], [0070], [0071], [0092], [0097]).	1-82										
Y	US 2008/0022717 A1 (Yoshida et al.) 31 Jan 2008 (31.01.2008) (Abstract, para [0110]).	12-25, 27-31, 39-51, 53, 55, 70-72, 82										
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 15 Sep 2009 (15.09.2009)		Date of mailing of the international search report 21 SEP 2009										
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774										

255

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 09/47149

continued from box B

Search terms:

methane, CH₄, alkanes, bromine, Br₂, dibrominated, tribrominated, ethane, propane, butane, pentane, silica, alumino-silicate, zeolite, group VIII, group VIB, group IB, vanadium, iron, cobalt, nickel, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, iridium, osmium, aluminum, zinc, magnesium, calcium, titanium, alkyl bromide, natural gas, separated, ratio, ethene, propene, butene, olefin, temperature, molybdenum, tungsten, copper, chromium, vaporized, reactor, metal halide, metal oxide, reversible, salt, support

256

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) Prioridad (32) Fecha (33) País 12/138,877 13/06/2008 US 12/477,319 03/06/2009 US		(51) Int Cl: C07C 002/002 (71) Solicitante(s) MARATHON GTF TECHNOLOGY, LTD. (72) Inventor(es) JOHN J. WAYCULIS Y OTROS (74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 13/01/2011 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 12/06/2009 No. de solicitud PCT/US2009/047149		(87) Publicación internacional Fecha: 17/12/2009 N° publicación: WO 2009/152403 A1	
(54) Titulo: PROCESOS PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A HIDROCARBUROS LÍQUIDOS			

Reivindicación(es):

- Un proceso que comprende:
Contactar bromo con alcanos gaseosos a un radio molar de metano a bromo de por lo menos 2.5:1 para formar productos de bromación compuestos de bromuro alquilo; y
Reaccionar dichos bromuros alquilo con hidrocarburo C₂₊ en la presencia de un catalizador para convertir por lo menos una porción de los alcanos di bromados y alcanos tri bromados presentes en dichos bromuros a alcanos mono bromados.
- Los procesos de la reivindicación 1 donde dicho radio molar de metano a bromo es por lo menos 4: 1.
- los procesos en la reivindicación 2 donde dicho radio molar de metano a bromo es por lo menos aproximadamente 6:1.
- Los procesos de la reivindicación 1 donde dichos hidrocarburos C₂₊ son etano, propano, butano, pentano o mezclas de los anteriores.
- Los procesos de la reivindicación 1 donde dicho catalizador es seleccionado de un grupo consistente de metales del grupo VIII, grupo de metales VIB, grupo de metales IB, aluminio, zinc, vanadio, magnesio, calcio, titanio, y mezclas de los anteriores.
- Los procesos de la reivindicación 5 donde el catalizador metálico del grupo VIII SELECCIONADO del grupo consistiendo de hierro, cobalto, níquel, platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, osmio, y mezclas de los anteriores.
- Los procesos de la reivindicación 6 donde dicho metal del grupo VIII ES platino.
- Los procesos de la reivindicación 5 donde dicho catalizador es un metal del cual forma más de una sal de bromuro térmicamente reversible y es elegida de un grupo consistiendo de hierro, molibdeno, tungsteno, cobre, vanadio, cromo y mezclas de los anteriores.
- Los procesos de la reivindicación 5 donde dicho catalizador metálico es un metal del cual forma una sal de bromuro única y es elegido del grupo que consiste de cobalto,

níquel, plata, cinc, magnesio, calcio, titanio, aluminio y mezclas de los anteriores.

10. Los procesos de la reivindicación 5 donde dicho catalizador es dispersado en un soporte.

11. Los procesos de la reivindicación 10 donde dicho soporte es sílice.

12. Los procesos de la reivindicación 1 donde dichos alcanos gaseosos contienen por lo menos 90 mol % de metano.

13. Los procesos de la reivindicación 1 donde dichos hidrocarburos C₂₊ son removidos de dichos alcanos gaseosos antes de dicho paso de contacto.

14. Un proceso que comprende;
Remover alcanos C₂₊ de alcanos de menor peso molecular para obtener un gas de abastecimiento que comprende por lo menos aproximadamente 90 mol % de metano;
Reaccionar dichos gas de abastecimiento con bromo aún radio molar de metano a bromo de por lo menos aproximadamente 2.5: 1 para formar productos de bromación que comprenden bromuros alquilo; y
Reaccionar dicho bromuro alquilo con hidrocarburos C₂₊ en la presencia de un catalizador para convertir por lo menos una porción de alcanos di bromados y nos dos presentes en dichos bromuros alquilo a alcanos mono bromados.

19/22

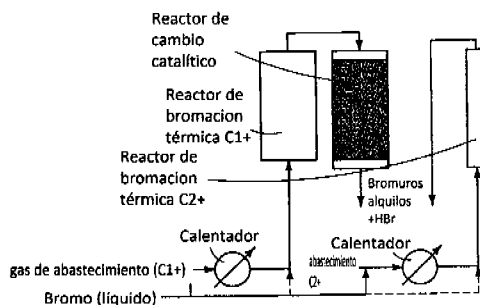
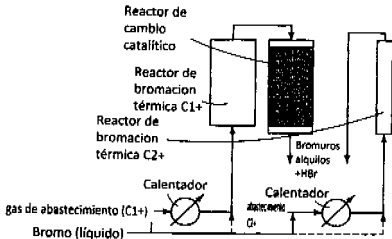
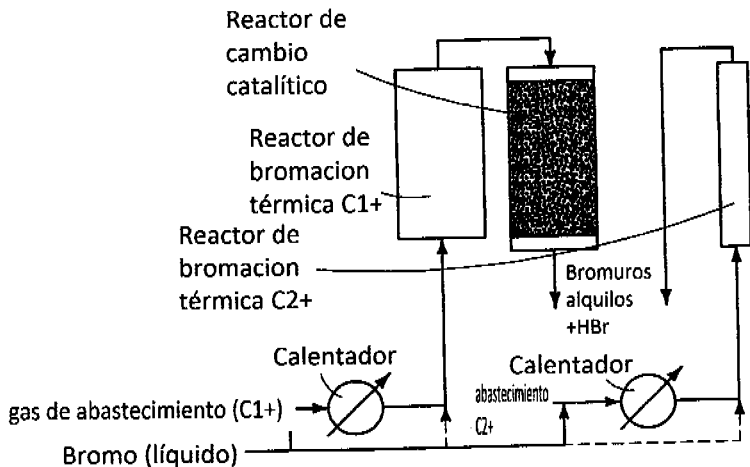
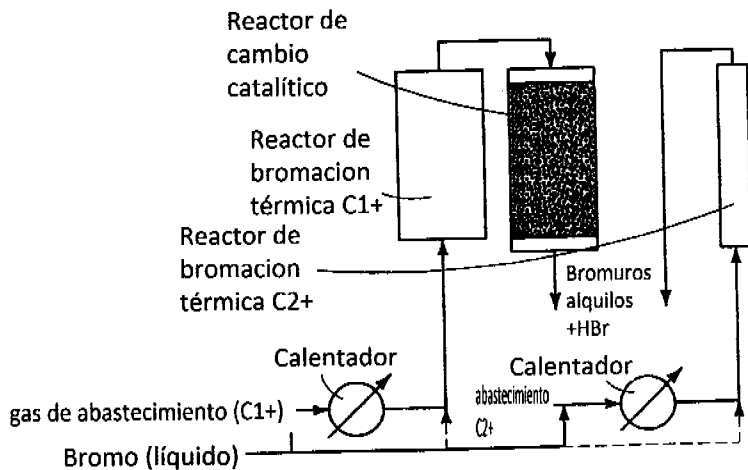


FIG. 16

**FIG. 16**

**FIG. 16**

**FIG. 16**

258

ACT: 00014000-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002888-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:11:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 263

RETRIBUCION OFICIAL DE CASA : 11 - 254

FECHA : 2011-01-13

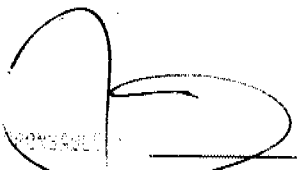
IMPORTE DE LA TRANSACCION

DEBITANTE	TIPO PAPE	CANON	CUENTA	NO. TRANS	FECHA TRANS	IMPORTE
CAPELLAN ASSOCIADOS	CONSIGNACION	CANON DE POLIZA AGUAFUENTE		11000002	13-01-2010	27,000.00

IMPORTE DE LA TRANSACCION

CAPI. RETENCION	CUENTA	IMPORTE	TOTAL PERCEPTO
1 50005-01-02 ADQUISICIONES	*** REINTEGRACION UNITARIA ADICIONAL	27,000.00	
	TOTAL		27,000.00

CON: VEINTISIETE MIL PESOS-



RESPONSABLE

FECHA DE CADA APLICACION AL MONTO NO.

COLO 17154-841-001-7

259

17154-841-001-7

PERIODO ORIGINAL DE CADA : 31 - 255
FECHA : ENERO 3 DE 2011

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002888-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:11:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 263

ANEXO CON RESERVA DE DERECHOS

TRANSITO-MIS	TIPO: 2400	SENO:	CONCEPTO	FECHA: 2011-01-13	FECHA: 2011-01-13	FECHA: 2011-01-13
--------------	------------	-------	----------	-------------------	-------------------	-------------------

PROCESO DE REGISTRO	COMPLETACION	SENO: 00000000000000000000	CONCEPTO	FECHA: 2011-01-13	FECHA: 2011-01-13	FECHA: 2011-01-13
---------------------	--------------	----------------------------	----------	-------------------	-------------------	-------------------

ANEXO CON RESERVA DE DERECHOS

DATA: 2011-01-13	CONCEPTO	TOTAL: 2011-01-13
------------------	----------	-------------------

1: 2011-01-13 SOLICITUD	IMP. REGISTRATION VARIABLE ADICIONAL	2011-01-13
		2011-01-13

DATA: 2011-01-13 REINTEGRACION DEL DERECHO

PROCESO DE REGISTRO

PERIODO DE CADA: 31 DÍAS AL ASESORADO

Colo 17154-841-001-7

Bogotá D.C.,
2020

Prosperidad
para todos

Doctor(a)
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA
Apoderado(a) y/o Representante de
MARATHON GTF TECHNOLOGY, LTD.

REFERENCIA	Radicación No.	11 002888
	Solicitud internacional	PCT/US2009/047149
	Fecha inicio fase nacional	13/01/2011
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	11 002888 43

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. Con respecto al resumen y de conformidad con lo dispuesto en el artículo 31 D. 486 en el cual se establece que el resumen consiste en una síntesis de la divulgación técnica contenida en la solicitud de patente, debe adecuar el resumen a los dispuesto en dicha norma, teniendo en cuenta que el extracto permitirá precisar el objeto de la invención, sus elementos característicos y el campo de aplicación. Un resumen de un documento de patente es una exposición concisa de la divulgación técnica. El resumen debe permitir al lector comprender rápidamente el objeto del tema tratado en la descripción técnica. Su objetivo es servir de información técnica, no pudiendo utilizarse para otro fin y en ningún caso para interpretar el ámbito de la protección solicitada, como lo señala el artículo 31 D. 486.

Presentación

El resumen debe ser claro y tan conciso como lo permita la descripción. No debe exceder de 250 palabras, debiendo contener preferentemente de 50 a 150 palabras y puede incluir fórmula

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Continúa en la página siguiente...

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.



JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (C)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 04 MAR. 2011
adpa11

260

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002888- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:11:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eje: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 263

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 11 - 379
FECHA : ENERO 3 DE 2011

XXXX CONSIGNACION XXXX

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VAL. PAGO
CANELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	139277305	03/01/2010	69,924,000.00

XXXX CONCEPTO XXXX

CANT.	PERIODO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	699,000.00
		TOTAL :	699,000.00

SON: SEISCIENTOS NOVENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE :

COLO 17154-241-001-7

RECIBO DE CASH APLICADO AL EXPEDIENTE No.

~~COLO:091042-812-001-9.~~

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

261

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002888-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:11:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 263

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

411 : 2001 6084-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 11 - 405
FECHA : ENERO 13 DE 2011

XXXX CONSIGNACION XXXX

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VALOR PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	651754397	179277305	03/01/2010	69,824,000.00

XXXX CONCEPTO XXXX

CANT.	RENTISTAS	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-02	PROPRIOBAS Y RENOVACIONES	209,000.00
		GRAL :	209,000.00

SON: OCHOCIENTOS DIEZ Y NUEVE MIL PESOS

RESPONSABLE :

COLO 17154 - 841 - 001 - 7

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

762

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002888- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:11:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 263

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

ACT : 000136009-2

RECIBO OFICIAL DE CASH : 11 - A1A
FECHA : ENERO 3 DE 2011

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FOLIO PBO	VAL. PAGO
CARVELIER ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO DE PUERTO	662154387	179877305	03/01/2010	89,000.00

***** CONCEPTO *****

DESCRIPCION	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD	*** TASA ANUAL D. RESCATE ADOB 13 a 16	89,000.00
SERVICIOS		
TOTAL :		89,000.00

SON: NOVECIENTOS VEINTISIETE MIL PESOS

RECEBIDO POR :

000 17154-841-001-7

RECIBO DE CASH APLICADO AL EXPEDIENTE No.

263

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002888- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:11:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCH
 Tra. 11 PATENTEIYII Eje: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 263

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Nº : 200174089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 11 - 444
 FECHA : ENERO 3 DE 2011

***** CONSIGNACION PAGAR *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	VR. PAGO
LAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062154087	114237308	03/01/2010	69,924,000.00

***** CONCEPTOS *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	56005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	20,000.00
		TOTAL :	20,000.00

GRN: VEINTE MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CASH APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO 17154-841-001-2

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
 COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
 SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.



No. 11-002888- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:11:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 263

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐ Descripción de la invención
☐ Dibujos de ser estos pertinentes
☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☒ Indicación que se solicita una PCT
☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☒ Dibujos de ser estos pertinentes
☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño Industrial
☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐ Incompleta ☐



Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA
Apoderado(a) y/o Representante de
MARATHON GTF TECHNOLOGY, LTD.

REFERENCIA	Radicación No.	11 002888
	Solicitud internacional	PCT/US2009/047149
	Fecha inicio fase nacional	13/01/2011
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	03943

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. Con respecto al resumen y de conformidad con lo dispuesto en el artículo 31 D. 486 en el cual se establece que el resumen consiste en una síntesis de la divulgación técnica contenida en la solicitud de patente, debe adecuar el resumen a lo dispuesto en dicha norma, teniendo en cuenta que el extracto permitirá precisar el objeto de la invención, sus elementos característicos y el campo de aplicación. Un resumen de un documento de patente es una exposición concisa de la divulgación técnica. El resumen debe permitir al lector comprender rápidamente el objeto del tema tratado en la descripción técnica. Su objetivo es servir de información técnica, no pudiendo utilizarse para otro fin y en ningún caso para interpretar el ámbito de la protección solicitada, como lo señala el artículo 31 D. 486.

Presentación

El resumen debe ser claro y tan conciso como lo permita la descripción. No debe exceder de 250 palabras, debiendo contener preferentemente de 50 a 150 palabras y puede incluir fórmula

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Continúa en la página siguiente...



Continuación radicado No: 11 002888


Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____
adpa11

04 MAR. 2011