

12

PCT

OK
REF

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

DELEGATURA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

11-2891

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002891-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:14:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 182

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO _____
HIDROGENACION DE ALCANOS MULTI-BROMADOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE _____
MARATHON GMP TECHNOLOGY, LTD.

DOMICILIO _____
HOUSTON, TEXAS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO _____
LUZ CLEMENCIA DEPAEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C., _____

RD
13-01-2011



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002891- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:14:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 182

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE:			
☒ 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 América Domicilio: Houston, Texas, 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 <u>35.456.344</u> T.P <u>23.555</u>
4 INVENTOR (ES) (72)	1. John J. WAYCULIS 14902 Quail Farms Road, Cypress, Texas 77429, Estados Unidos de América 2. William J. TURNER 1223 Goldendale Drive, Seabrook, Texas 77586, Estados Unidos de América		
5 PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/US2009/047155</u> Fecha: <u>12 de junio de 2009</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2009/152405 A1</u> Fecha: <u>17 de diciembre de 2009</u>			
6 Título (54) <u>HIDROGENACIÓN DE ALCANOS MULTI-BROMADOS</u>			
7 Clasificación Internacional (51) <u>C07C 017/042</u>			
8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	<u>US</u>	<u>13 de junio de 2008</u>	<u>12/139,135</u>
9	Comprobante de pago No.: <u>11- 131</u> Comprobante de pago No.: <u>11- 309</u> Comprobante de pago No.: <u>11- 329</u> Comprobante de pago No.: <u>11- 375</u> Comprobante de pago No.: <u>11- 442</u>		Fecha: <u>3 de enero de 2011</u> Fecha: <u>3 de enero de 2011</u> Fecha: <u>3 de enero de 2011</u> Fecha: <u>3 de enero de 2011</u> Fecha: <u>3 de enero de 2011</u>

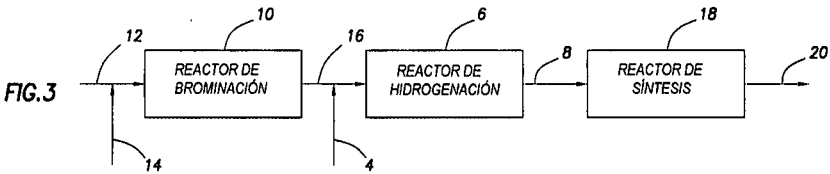
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 571.000.oo.
- ☒ Comprobante de pago por 23 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$621.000.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



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

FIRMA : *Luiz Clemencia De Paez*
C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

JGG

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2009/152405 A1

Descripción:

Páginas 38 en el idioma original

Páginas 59 en español

Reivindicaciones: Número (s) 33

Figuras: Número (s) 20

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

3. ☒ Extracto de publicación.

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



2417

\$

The State of Texas

Secretary of State

Not for use within the United States of America

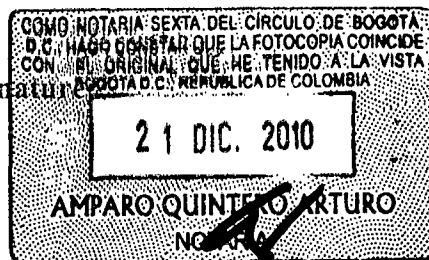
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
2. This public document 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. Signed



Hope Andrade

Hope Andrade
Secretary of State
ST/tl

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

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

MARATHON GTF TECHNOLOGY, LTD

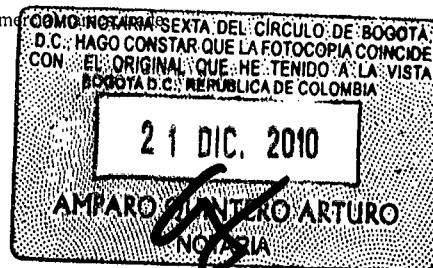
domiciliado (s) en/of

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, **COMERCIO INDUSTRIAL** and **SEXTA DEL CIRCULO DE**

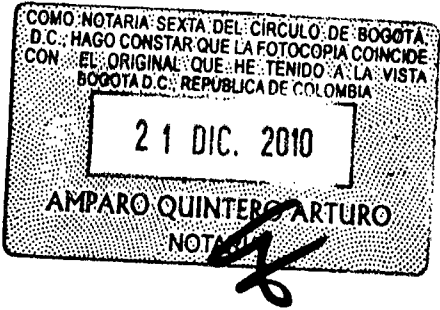


comerciales, enseñanzas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones 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, desistirse, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

7
emblems, 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



8

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

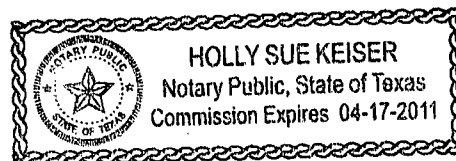
This 18 day of February 200 9

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

NOTARY SIGNATURE: Holly Keiser

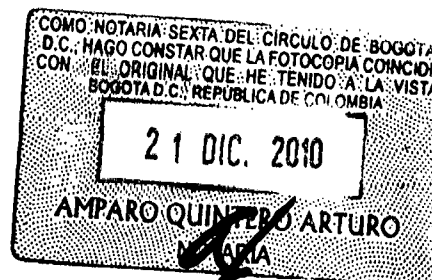
NAME OF NOTARY: HOLLY KEISER

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:

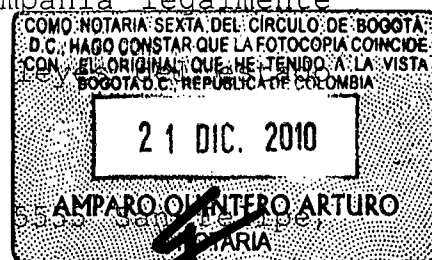
Certificado de constitución de fecha 26 de noviembre de 2007.
Estatutos de Marathon GTF Technology, Ltd, de fecha 30 de noviembre de 2007.

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. MARATHON GTF TECHNOLOGY LTD es una compañía legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes 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 N
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

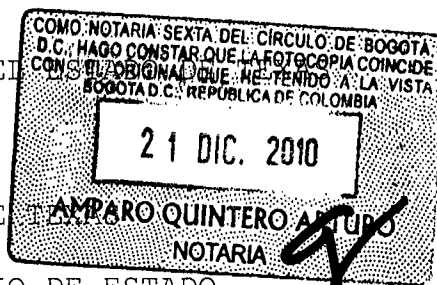
6. EL 6 DE MARZO DE 2009

7. POR EL SECRETARIO DE ESTADO 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

200802 CPLP
14E



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

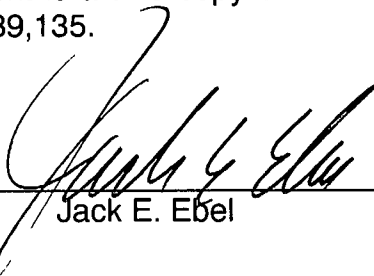
CERTIFIED

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 217425
9. (OFFICIAL SEAL)
10. Signature:

Bernie Buescher

AFFIDAVIT

I hereby certify that the attached assignment is a true copy of the original assignment for U. S. Patent Application Serial No. 12/139,135.



Jack E. Ebel

STATE OF COLORADO)
) ss.
COUNTY OF JEFFERSON)

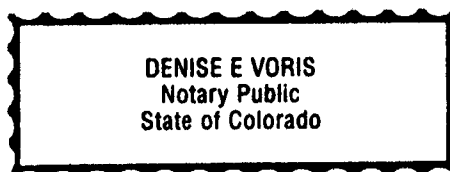
Subscribed and sworn to before me this 15th day of December, 2010 by the above-named Jack E. Ebel to me personally known.



Denise E. Voris
Notary Public

My commission expires:

October 24, 2013



13

Assignment

Whereas, we:

- (#1) **John J. Waycuilis** 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:

HYDROGENATION OF MULTI-BROMINATED ALKANES

(Attorney Docket No. 200802 USA) for which a United States patent application was filed on June 13, 2008, and assigned an Application Number of 12/139,135.

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**, 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) San Antonio, Texas, on Aug. 19, 2008;

(#1) [Signature]
John J. Waycuilis

State of Texas)

County of Dekker)

On this 15th day of August 2008, 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)

My commission expires 02-22-09

[Signature]
Notary Public



14

Signed and sealed at (#2) San Antonio, TX on Aug 19, 2008;

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

State of Texas

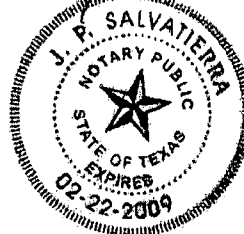
County of Bexar }

On this 19 day of August, 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)

My commission expires 02-22-09

J. P. Salvatierra
Notary Public



15

ESTADO DE COLORADO
1876

APOSTILLA

(Convención de la Haya de octubre 5 de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por

3. actuando en su calidad de

4. porta el sello /timbre de

DENISE E. VORIS

Notaria Pública, Estado de Colorado

DENISE E. VORIS, Notaria Pública, Estado
de Colorado

CERTIFICADO

5. en Denver, Colorado

6. este Día 17 de Diciembre de 2010

7. por BERNIE BUESCHER, Secretario de Estado del Estado de Colorado

8. Certificado Número 217425

9. (SELLO OFICIAL)

10. Firma:

/Firma/

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

Expediente No.: 200802 COLO (1)

DECLARACIÓN EXTRAJUICIO

Por este medio certifico que la cesión anexa es una copia verdadera de la cesión original de la Solicitud de Patente de los E.U. Serial No. 12/139,135.

/Firma/
Jack E. Ebel

ESTADO DE COLORADO)
) SS.
CONDADO DE JEFFERSON)

Suscrito y jurado ante mí este día 15 de Diciembre de 2010 por el antes mencionado antes Jack E. Ebel a quien conocí personalmente.

/Firma/
Denise E. Voris
Notaria Pública

Mis funciones expiran en:

Octubre 24 de 2013

Sello: DENISE E. VORIS
Notaria Pública
Estado de Colorado

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

Cesión

Considerando que, nosotros:

(#1) **John J. Waycullis** de 14902 Quail Farms Road, Cypress Texas 77429 E.U.A. y

(#2) **William J. Turner** de 1223 Goldendale Drive, Seabrook, Texas 77586, E.U.A.,

Respectivamente, hemos inventado ciertas mejoras en:

HIDROGENACIÓN DE ALCANOS MULTI-BROMADOS

(Expediente de Apoderado No. 200802 USA) por el cual se presentó una solicitud de patente de los Estados Unidos en Junio 13 de 2008 y se asigno un Número de Solicitud 12/139,135;

Considerando que, **Marathon GTF Technology, Ltd.**, una sociedad de Delaware con su sede comercial en 5555 San Felipe, Houston, Texas 77056-2799, desea adquirir los derechos, títulos e intereses completos sobre dicha aplicación e invención y cualquier tipo de patentes que sean adquiridas en los Estados Unidos o en el extranjero debido a ello,

Ahora por consiguiente, por Diez Dólares de los Estados Unidos (\$10) y otras consideraciones valiosas, el recibo de los cuales se reconoce por este medio, nosotros, (#1) **John J. Waycullis**, y (#2) **William J. Turner**, por este medio vendemos, cedemos y transferimos a la antes mencionada **Marathon GTF Technology, Ltd.**, sus sucesores y cesionarios todos los derechos, títulos e intereses sobre las invenciones contenidas en dicha aplicación en los Estados Unidos y en países extranjeros y solicitamos al Comisionado de Patentes emitir cualquier tipo de Poder para Registrar Patente concedidos sobre las invenciones expuestas en dichas aplicaciones a dicha sociedad, sus sucesores y cesionarios, y por este medio acordamos que dicha sociedad puede solicitar el Poder para Registrar Patentes en el Extranjero sobre dicha invención y que ejecutaremos todos los documentos necesarios con relación a las solicitudes en los Estados Unidos y en el extranjero cuando sea pedido que se haga así por parte de dicha sociedad.

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

18

Estado de Texas)
)
Condado de Bexar)

(SELLO) /Firma/
Notario Público

Sello: J. P. SALVATIERRA
NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE TEXAS
FUNCIONES EXPIRAN EN 02-22-2009

(#2) /Firma/
William J. Turner

Estado de Texas)
)
 Condado de Bexar)

(SELLO) /Firma/
Notario Público

Sello: J. P. SALVATIERRA
NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE TEXAS
FUNCIONES EXPIRAN EN 02-22-2009

Eduardo Calado 2
 Eduardo Calado Noguera
 TRADUCTOR OFICIAL
 Inglés - Español - Inglés
 Res. 541 Febrero de 1976



MINISTERIO DE JUSTICIA. - OFICINA JURIDICA

RESOLUCION NUMERO 541 DE 1.976.

Por la cual se expide una licencia para ejercer funciones de Intérprete Oficial.

EL MINISTRO DE JUSTICIA

En ejercicio de la facultad que le confieren los Decretos 382 y 2257 de 1.951 y 576 de 1.974, y

CONSIDERANDO:

Que el señor EDUARDO CALADO NOGUERA, de nacionalidad Colombiana - portador de la cédula de ciudadanía número 17.177.588 expedida en Bogotá, solicita de este Ministerio que se le expida licencia para ejercer funciones de Intérprete Oficial conforme a los Decretos 382 y 2257 de 1.951 en los Idiomas Inglés y Español;

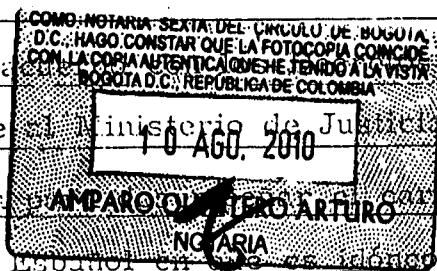
Que para comprobar el cumplimiento de los requisitos exigidos el peticionario presentó los siguientes documentos:

- a). - Certificado de Registro Civil expedido por la Notaría Quinta, en el cual acredita ser Colombiano de nacimiento y mayor de edad;
- b). - Certificado expedido por el Director General de Servicios Educativos del Ministerio de Educación Nacional, que acredita al señor EDUARDO CALADO NOGUERA, como Intérprete Oficial en los Idiomas Inglés y Español, por haber aprobado satisfactoriamente los correspondientes exámenes; y,
- c). - Tres declaraciones extrajuicio rendidas ante el Juzgado 17 Civil Municipal de Bogotá con la anuencia del señor Agente del Ministerio Público en relación con los buenos antecedentes y conducta intachable del peticionario;

Que, acreditados los anteriores requisitos y de acuerdo con los Decretos 382 y 2257 de 1.951 y 576 de 1.974, corresponde al Ministerio de Justicia expedir al peticionario la licencia que le habilita para ejercer funciones de Intérprete Oficial en los Idiomas Inglés y Español en Bogotá y en todo el territorio nacional.

RESUELVE:

ARTICULO PRIMERO: Expídese licencia al señor EDUARDO CALADO NOGUERA, identificado con la Cédula de Ciudadanía



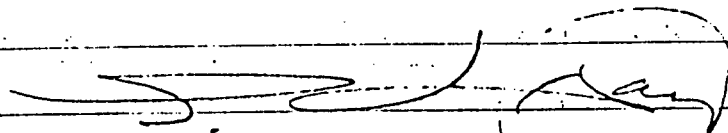
número 17.177.588 expedida en Bogotá , para desempeñar el cargo de Intérprete Oficial en los Idiomas Inglés y Español , previa inscripción de su nombre ante el Tribunal Superior del Distrito Judicial correspondiente al territorio donde vaya a actuar.

ARTICULO SEGUNDO.- Comuníquese el texto de la presente resolución a la sub-secretaría de Asuntos Administrativos del Ministerio de Relaciones Exteriores.

ARTICULO TERCERO.- La presente resolución rige desde la fecha de su expedición.

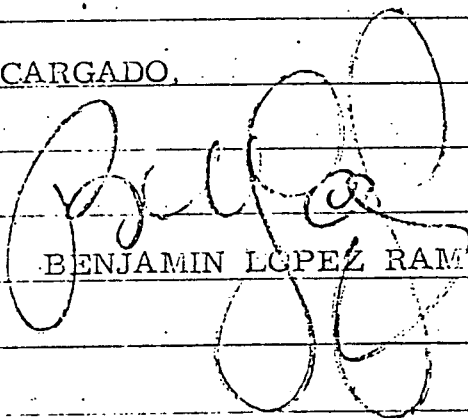
COMUNIQUESE Y CUMPLASE,

Dada en Bogotá, D.E., a 17 FEB 2010

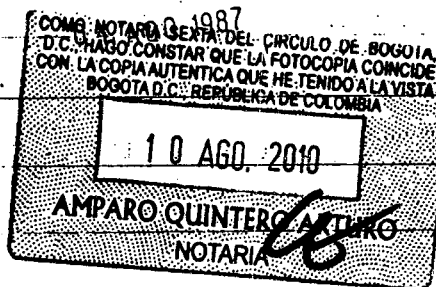
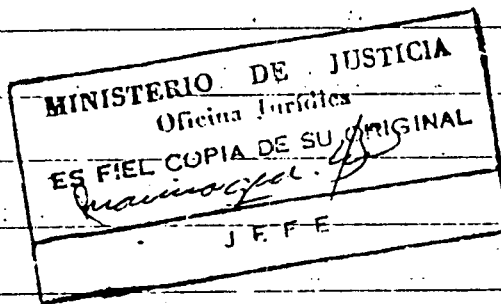


SAMUEL HOYOS ARANGO

SECRETARIO GENERAL -ENCARGADO.



BENJAMIN LOPEZ RAMIREZ



Traducción Oficial
Resolución No. 166 de Feb. 1979
República de Colombia

COMO: NOTARIA: SEXIA DEL CIRCULO DE BOGOTÁ,
D.C.: HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON LA COPIA AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTÁ D.C.: REPUBLICA DE COLOMBIA
1-0 AGO. 2010
AMPARO QUINTERO
NOTARIA

BOGOTÁ D.C. 1-0 AGO. 2010
NOTARIA: AMPARO QUINTERO
10



La suscrita Secretaria del Tribunal Superior del Distrito Judicial de Bogotá, expide la siguiente COPIA:

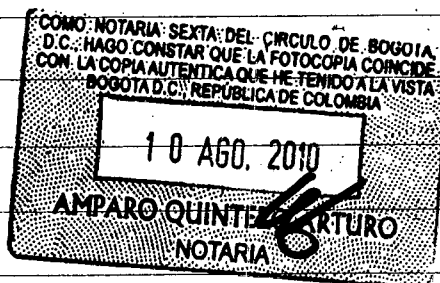
"A C T A No. 41 (marzo 30/76).- DILIGENCIA DE POSESION DEL SEÑOR EDUARDO CALADO NOGUERA, como interprete Oficial en el idioma INGLES - CASTELLANO Y VICEVERSA: En Bogotá

a 30 de marzo de mil novecientos setenta y seis (1.976),

se presentó ante el Presidente del Tribunal Superior del Distrito Judicial de Bogotá, el señor Eduardo Calado Noguera, mayor de edad, identificado con la c.c. # 17177588 de Bogotá, con el fin de tomar posesión del cargo como interprete Oficial en el idioma INGLES = ESPAÑOL Y VICEVERSA, para el que fue admitido por el Ministerio de Justicia por Resolución No. 541 de febrero 27/76.- El suscrito Presidente por ante la Secretario de la Corporación, previos los requisitos legales - le recibió el juramento de rigor por cuya gravedad prometió cumplir fielmente con los deberes del cargo según su legl. saber y entender.- Para constancia se firma la presente acta por los que en ella intervinieron, con la constancia que éste - le acreditará su calidad de intérprete en los idiomas aludidos, a través de las copias que le serán expedidas.- (fdo.:) El Presidente, Hugo Humberto Rodríguez, El Posesionado Eduardo Calado Noguera y la Secretaria, Cecilia P. de Hoyos".- Bogotá, marzo treinta y uno de mil novecientos setenta y seis.-

CECILIA P. DE HOYOS

Secretaria



(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
17 December 2009 (17.12.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/152405 A1

(51) International Patent Classification:
C07C 17/42 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2009/047155

(22) International Filing Date:
12 June 2009 (12.06.2009)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
12/139,135 13 June 2008 (13.06.2008) 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).

(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.

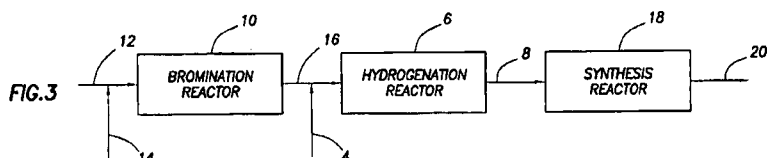
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, 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))

— with amended claims (Art. 19(1))

(54) Title: HYDROGENATION OF MULTI-BROMINATED ALKANES



(57) Abstract: Methods and systems for the hydrogenation of multi-brominated alkanes are provided herein. An embodiment of the present invention comprises a method, the method comprising: reacting at least hydrogen and multi-brominated alkanes in the presence of a catalyst to form a hydrogenated stream comprising brominated alkanes having fewer bromine substituents than the multi-brominated alkanes reacted with the hydrogen. Embodiments of the method further may comprise forming brominated alkanes. Embodiments of the method further may comprising forming product hydrocarbons from brominated alkanes.

HYDROGENATION OF MULTI-BROMINATED ALKANES

BACKGROUND

[0001] The present invention relates to hydrogenation of multi-brominated alkanes and, more particularly, in one or more embodiments, to a method and system wherein mono-brominated alkanes are formed by contacting a stream comprising multi-brominated alkanes with hydrogen.

[0002] Mono-halogenated alkanes may be used in the production of a variety of desirable products, including, but not limited to, alcohols, ethers, olefins, and higher hydrocarbons, such as C₃, C₄, and C₅+ gasoline-range and heavier hydrocarbons. For instance, mono-halogenated alkanes may be converted to corresponding alcohols over a metal oxide. In another instance, mono-brominated alkanes may be converted to higher molecular weight hydrocarbons over an appropriate catalyst.

[0003] To produce mono-halogenated alkanes, alkanes may be brominated with a source of bromine. In one instance, a gaseous feed comprising lower molecular weight alkanes may be reacted with bromine vapor to form brominated alkanes. While the bromination of alkanes may be reasonably selective with respect to mono-brominated alkanes, a significant amount of multi-brominated alkanes also may be produced. For instance, in the case of the non-catalyzed bromination of methane operated with excess methane in the range of about 4:1 to about 9:1, the reaction selectivity generally may be in the range of about 70% to about 80% mono-brominated methane and about 20% to about 30% di-brominated methane. Depending on the application, however, the multi-brominated alkanes (such as the di-brominated methane) may be a less desirable byproduct. By way of example, di-brominated methane may be undesirable in a subsequent hydrocarbon synthesis reaction, in that the presence of di-brominated methane may promote coke formation and deactivate the synthesis catalyst.

[0004] To improve the selectivity with respect to mono-brominated alkanes, the bromination reaction may be run with a larger excess of alkanes. However, increasing the amount of alkanes dilutes the products and reactants in the system, potentially requiring the recycling of larger amounts of methane and other light alkanes within the system, which may result in increased power and processing costs due, for example, to the increased size of vessels and piping needed to handle the larger amounts of alkanes. In another instance, multi-brominated alkanes (such as di-brominated methane) may be reacted with light alkanes (such as C₂-C₄ alkanes which may be more

23

reactive than methane) to form mono-brominated alkanes. However, the reaction of di- and tri-brominated alkanes with light alkanes is generally kinetically slow, requiring long residence times of up to a minute or longer and not highly selective to mono-brominated alkanes (such as mono-brominated methane and mono-brominated ethane), and some
5 coking possibly due to free-radical chain reactions also may occur, limiting the efficiency of carbon conversion to useful products.

SUMMARY

[0005] The present invention relates to hydrogenation of multi-brominated alkanes and, more particularly, in one or more embodiments, to a method and system wherein mono-brominated alkanes are formed by contacting a stream comprising multi-brominated alkanes with hydrogen.

[0006] An embodiment of the present invention comprises a method, the method comprising: reacting at least hydrogen and multi-brominated alkanes in the presence of a catalyst to form a hydrogenated stream comprising brominated alkanes having fewer bromine substituents than the multi-brominated alkanes reacted with the hydrogen.

[0007] Another embodiment of the present invention comprises a method, the method comprising: forming bromination products comprising brominated alkanes from bromination reactants comprising alkanes and bromine, wherein the brominated alkanes comprise mono-brominated alkanes and multi-brominated alkanes; forming hydrogenation products comprising additional mono-brominated alkanes from hydrogenation reactants comprising hydrogen and at least a portion of the multi-brominated alkanes formed from the bromination reactants; and forming synthesis products comprising hydrocarbons from synthesis reactants comprising reactant mono-brominated bromines, wherein the reactant mono-brominated bromines comprise at least a portion of the mono-brominated alkanes formed from the bromination reactants and at least a portion of the additional mono-brominated alkanes formed from the hydrogenation reactants.

[0008] Another embodiment of the present invention comprises a system, the system comprising: a bromination reactor configured to form bromination products comprising brominated alkanes from bromination reactants comprising alkanes and bromine, wherein the brominated alkanes comprise mono-brominated alkanes and multi-brominated alkanes; a hydrogenation reactor in fluid communication with the bromination reactor and configured to form hydrogenation products comprising additional mono-brominated alkanes from hydrogenation reactants comprising hydrogen and at least a portion of the multi-brominated alkanes from the bromination reactor; and a synthesis reactor in fluid communication with the hydrogenation reactor and configured to form synthesis products comprising hydrocarbons from synthesis reactants comprising reactant mono-brominated bromines, wherein the reactant mono-brominated bromines comprise at

25

least a portion of the mono-brominated alkanes from the bromination reactor and at least a portion of the additional mono-brominated alkanes from the hydrogenation reactor.

[0009] The features and advantages of the present invention will be readily apparent to those skilled in the art. While numerous changes may be made by those
5 skilled in the art, such changes are within the spirit of the invention.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0010] These drawings illustrate certain aspects of some of the embodiments of the present invention, and should not be used to limit or define the invention.

5 [0011] Figure 1 is an example block diagram of a process for the hydrogenation of multi-brominated alkanes, in accordance with one embodiment of the present invention.

[0012] Figure 2 is an example block diagram of a process for the hydrogenation of multi-brominated alkanes that includes bromination, in accordance with
10 one embodiment of the present invention.

[0013] Figure 3 is an example block diagram of a process for the production of product hydrocarbons that includes bromination and hydrogenation, in accordance with one embodiment of the present invention.

[0014] Figure 4 is another example block diagram of a process for the
15 production of product hydrocarbons that includes bromination and hydrogenation, in accordance with one embodiment of the present invention.

[0015] Figure 5 is another example block diagram of a process for the production of product hydrocarbons that includes bromination and hydrogenation, in accordance with one embodiment of the present invention.

20 [0016] Figure 6 is another example block diagram of a process for the production of product hydrocarbons that includes bromination and hydrogenation, wherein hydrogen for hydrogenation is produced via steam-methane reforming, in accordance with one embodiment of the present invention.

[0017] Figure 7 is another example block diagram of a process for the
25 production of product hydrocarbons that includes bromination and hydrogenation, wherein hydrogen for hydrogenation is produced via electrolysis, in accordance with one embodiment of the present invention.

[0018] Figure 8 is another example block diagram of a process for the production of product hydrocarbons that includes bromination and hydrogenation,
30 wherein hydrogen for hydrogenation is produced via electrolysis, in accordance with one embodiment of the present invention.

[0019] Figure 9 is another example block diagram of a process for the production of product hydrocarbons that includes bromination and hydrogenation,

wherein hydrogen for hydrogenation is produced via electrolysis, in accordance with one embodiment of the present invention.

[0020] Figures 10-14 are additional example block diagrams of processes for the production of product hydrocarbons that include hydrogenation and bromination, wherein mono-brominated alkanes bypass the hydrogenation, in accordance with
5 embodiments of the present invention.

[0021] Figure 15 is a graph of conversion of di-brominated methane versus time during hydrogenation, in accordance with one embodiment of the present invention.

10 [0022] Figure 16 is a graph of concentration of di-brominated methane and mono-brominated methane entering and exiting a hydrogenation reactor during hydrogenation, in accordance with one embodiment of the present invention.

[0023] Figure 17 is a graph of concentration of hydrogen and hydrogen bromide entering and exiting a hydrogenation reactor during hydrogenation, in
15 accordance with one embodiment of the present invention.

[0024] Figure 18 is a graph of conversion of di-brominated methane versus time during hydrogenation, in accordance with one embodiment of the present invention.

20 [0025] Figure 19 is a graph of concentration of di-brominated methane and mono-brominated methane entering and exiting a hydrogenation reactor during hydrogenation, in accordance with one embodiment of the present invention.

[0026] Figure 20 is a graph of concentration of hydrogen and hydrogen bromide entering and exiting a hydrogenation reactor during hydrogenation, in
25 accordance with one embodiment of the present invention.

DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

[0027] The present invention relates to hydrogenation of multi-brominated alkanes and, more particularly, in one or more embodiments, to a method and system wherein mono-brominated alkanes are formed by contacting a stream comprising multi-brominated alkanes with hydrogen.

[0028] There may be many potential advantages to the methods and systems of the present invention, only some of which are alluded to herein. One of the many potential advantages may be that hydrogenation of multi-brominated alkanes should increase the amount of mono-halogenated alkanes formed. Accordingly, techniques wherein higher proportions of mono-brominated alkanes are desired may also be improved. For example, the efficiency of carbon conversion to useful products may be improved due to the improved selectivity with respect to mono-brominated alkanes, such as in the conversion of the brominated alkanes to product hydrocarbons. Among other things, higher proportions of the mono-brominated alkanes may improve the efficiency of carbon conversion, for example, due to reduced formation of coke and slower deactivation of the catalyst.

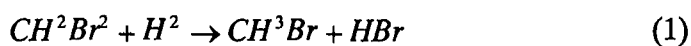
[0029] Referring to Figure 1, an example block diagram of a process for the hydrogenation of multi-brominated alkanes is illustrated, in accordance with one embodiment of the present invention. In the illustrated embodiment, hydrogenation feed stream 2 comprising multi-brominated alkanes may be combined with hydrogen stream 4 and introduced into hydrogenation reactor 6. In hydrogenation reactor 6, the multi-brominated alkanes react with hydrogen to form hydrogen bromide and one or more brominated alkanes with fewer bromine substituents. While Figure 1 illustrates the combination of hydrogenation feed stream 2 and hydrogen stream 4 prior to hydrogenation reactor 6, those of ordinary skill in the art should appreciate that these streams may be combined in the reactor. By way of example, hydrogenation feed stream 2 and hydrogen stream 4 may be introduced into hydrogenation reactor 6 such that they mix prior to contacting a catalyst, if any, present in the reactor.

[0030] Hydrogenation feed stream 2 generally comprises multi-brominated alkanes and may be at a pressure, for example, in the range of about 1 atm to about 100 atm and, alternatively, of about 1 atm to 30 atm. The alkanes may include, for example, lower molecular weight alkanes. As used herein, the term "lower molecular weight alkanes" refers to methane, ethane, propane, butane, pentane, or mixtures thereof.

In certain embodiments, the lower molecular weight alkanes may be methane. The multi-brominated alkanes may include di-brominated alkanes, tri-brominated alkanes, tetra-brominated alkanes, or mixtures thereof. In certain embodiments, hydrogenation feed stream 2 also may comprise mono-brominated alkanes, hydrogen bromide, or combinations thereof.

[0031] Hydrogen stream 4 generally comprises hydrogen and may be at a pressure, for example, in the range of about 1 atm to about 100 atm and, alternatively, of about 1 atm to 30 atm. As will be discussed in more detail below, the hydrogen present in hydrogen stream 4 may be provided via any suitable source, including steam-methane reforming, the water-gas shift reaction of carbon monoxide, or electrolysis of water, metal halide salt, or hydrogen bromide. Because embodiments described below produce hydrogen bromide, electrolysis of the hydrogen bromide may be a particularly suitable technique for the production of hydrogen in certain embodiments of the present invention. It is believed that the electrolysis of the hydrogen bromide also may be less energy intensive than steam-methane reforming. In certain embodiments, the mole ratio of the hydrogen (H₂) to the multi-brominated alkanes in the mixture introduced to hydrogenation reactor 6 may be, for example, at least about 1:1. For example, the mixture introduced into the hydrogenation reactor 2 may have a hydrogen (H₂) to di-brominated methane mole ratio of about 1:1.

[0032] In hydrogenation reactor 6, the multi-brominated alkanes may react with the hydrogen to form hydrogen bromide and one or more brominated alkanes with fewer bromine substituents with respect to the multi-brominated alkanes. For example, di-brominated alkanes may react with the hydrogen to form mono-brominated alkanes. In the case of di-brominated methane, the reaction with hydrogen may occur in accordance with the following general reaction:



In accordance with embodiments of the present invention, it is believed that hydrogenation reactor 6 may be operated to form mono-brominated alkanes and hydrogen bromide with a high, up to 100%, selectivity, in that up to 100% of the multi-brominated alkanes may be converted to mono-brominated alkanes. However, some small amount of coking should generally occur, such that a gradual deactivation of the catalyst occurs. It is believed that higher temperature, while resulting in high apparent conversion of the

multi-brominated alkanes, also accelerates coking. Thus, operation at lower temperatures, at the expense of requiring a larger reactor to achieve high conversion of the multi-brominated alkanes, may be acceptable due to the lower losses due to the formation of coke and slower catalyst deactivation. It has been found that high activity
5 may be restored to the catalyst by regeneration with an oxygen-containing gas mixture or air.

[0033] The reaction in hydrogenation reactor 6 between the multi-brominated alkanes and the hydrogen may be a homogeneous gas-phase reaction or a heterogeneous catalytic reaction thereof, in accordance with embodiments of the present
10 invention. While the reaction in hydrogenation reactor 6 may occur, for example, at temperatures in the range of about 150° C to about 650° C and pressures in the range of about 1 atm to about 100 atm and, alternatively, of about 1 atm to 30 atm, those of ordinary skill in the art, with the benefit of this disclosure, should appreciate that the homogeneous gas-phase reaction may occur at higher temperatures. In certain
15 embodiments, the multi-brominated alkanes and the hydrogen may be reacted at temperatures in the range of about 300° C to about 650° C.

[0034] As mentioned in the preceding paragraph, the reaction in the hydrogenation reactor 6 may be conducted catalytically. Examples of suitable catalysts for hydrogenation reactor 6 include, but are not limited to, metals capable of forming one
20 or more thermally reversible complexes with bromine. In certain embodiments, suitable catalysts include, but are not limited to, metals with more than one oxidation state capable of forming multiple thermally reversible complexes with the bromine. Specific examples of suitable catalysts that form multiple thermally reversible complexes with bromine may include, but are not limited to, iron, copper, tungsten, molybdenum, vanadium,
25 chromium, platinum, and palladium. Examples of suitable catalysts that have only one oxidation state and form a single complex with bromine and are believed to also have some activity may include, but are not limited to, nickel, cobalt, zinc, magnesium, calcium, and aluminum. In certain embodiments, the metals may be promoted, for example, with Cu or other transition metals. Additional examples of suitable catalysts
30 include metal halide salts with Lewis-acid functionality and metal oxy halides. In certain embodiments, the catalyst may include an oxide or bromide of the metal deposited on a support. For example, a metal may be deposited as a bromide (*e.g.*, iron bromide) or an oxide (*e.g.*, iron oxide) on an inert support, such as silica, alumina, and the like. By way

of further example, a metal (e.g., platinum) may be dispersed on an inert support, such as low-surface area silica support.

[0035] Hydrogenated stream 8 comprising the brominated alkane with fewer bromine substituents may be withdrawn from hydrogenation reactor 6. By way of example, hydrogenated stream 8 withdrawn from the hydrogenation reactor may comprise mono-brominated alkanes produced in hydrogenation reactor 6.

[0036] Referring to Figure 2, an example block diagram of a process that includes bromination and hydrogenation of multi-brominated alkanes is illustrated, in accordance with one embodiment of the present invention. In the illustrated embodiment, the process includes bromination reactor 10 and hydrogenation reactor 6. As illustrated, gaseous feed stream 12 comprising alkanes may be combined with bromine stream 14, and the resulting mixture may be introduced into bromination reactor 10. While Figure 2 illustrates the combination of gaseous feed stream 12 and bromine stream 14 prior to bromination reactor 10, those of ordinary skill in the art, with the benefit of this disclosure, should appreciate that gaseous feed stream 12 and bromine stream 14 may be combined in bromination reactor 10.

[0037] Gaseous feed stream 12 generally comprises alkanes and may be at a pressure, for example, in the range of about 1 atm to about 100 atm and, alternatively, of about 1 atm to about 30 atm. The alkanes present in the gaseous feed stream may include, for example, lower molecular weight alkanes. As previously mentioned, in certain embodiments, the lower molecular weight alkanes may be methane. Also, gaseous feed stream 12 used in embodiments of the present invention may be any source of gas containing lower molecular weight alkanes whether naturally occurring or synthetically produced. Examples of suitable gaseous feeds that may be used in embodiments of the process of the present invention include, but are not limited to, natural gas, coalbed methane, regasified liquefied natural gas, gas derived from gas hydrates, clathrates or both, gas derived from anaerobic decomposition of organic matter or biomass, synthetically produced natural gas or alkanes, and mixtures thereof. In certain embodiments, gaseous feed stream 12 may include a feed gas plus a recycled gas stream. In certain embodiments, gaseous feed stream 12 may be treated to remove sulfur compounds and carbon dioxide. In any event, in certain embodiments, small amounts of carbon dioxide, e.g. less than about 2 mol %, may be present in gaseous feed stream 12.

[0038] Bromine stream 14 generally comprises bromine and may be at a pressure, for example, in the range of about 1 atm to about 100 atm and, alternatively, of

about 1 atm to about 30 atm. In certain embodiments, the bromine may be dry, in that it is substantially free of water vapor. In certain embodiments, the bromine present in bromine stream 14 may be in a gaseous state, a liquid state, or a combination thereof. While not illustrated, in certain embodiments, bromine stream 14 may contain recycled
 5 bromine that is recovered in the process as well as make-up bromine that is introduced into the process. While also not illustrated, in certain embodiments, the mixture of the gaseous feed stream and the bromine may be passed to a heat exchanger for evaporation of the bromine prior to introduction into bromination reactor 10.

[0039] As previously mentioned, gaseous feed stream 12 and bromine
 10 stream 14 may be combined and introduced into bromination reactor 10. The mole ratio of the alkanes in gaseous feed stream 12 to the bromine in bromine stream 14 may be, for example, in excess of 2.5:1. While not illustrated, in certain embodiments, bromination reactor 10 may have an inlet pre-heater zone for heating the mixture of the alkanes and bromine to a reaction initiation temperature, for example, in the range of about 250° C to
 15 about 400° C.

[0040] In bromination reactor 10, the alkanes may be reacted with the bromine to form brominated alkanes and hydrogen bromide. By way of example, methane may react in bromination reactor 10 with bromine to form brominated methane and hydrogen bromide. In the case of methane reacting with bromine, the formation of
 20 mono-brominated methane occurs in accordance with the following general reaction:



Due to the free-radical mechanism of the gas-phase bromination reaction, multi-
 25 brominated alkanes may also be formed in bromination reactor 10. In certain embodiments, about 10% to about 30% mole fraction of the brominated alkanes formed in bromination reactor 10 may be multi-brominated alkanes. For example, in the case of the bromination of methane, at a methane-to-bromine ratio of about 6:1 the selectivity to the mono-brominated methyl bromide may average approximately 88%, depending on
 30 reaction conditions such as residence time, temperature, turbulent mixing, etc. At these conditions, di-brominated methane and only very small amounts of tri-brominated methane and other brominated alkanes should also be formed in the bromination reaction. By way of example, if a lower methane-to-bromine ratio of approximately 2.6 to 1 is

used, selectivity to the mono-brominated methane may fall to the range of about 65% to about 75% depending on other reaction conditions. If a methane-to-bromine ratio significantly less than about 2.5 to 1 is used, even lower selectivity to mono-brominated methane occurs, and, moreover, significant formation of undesirable carbon soot is
5 observed. Higher alkanes, such as ethane, propane, and butane, may also be readily brominated resulting in mono- and multi-brominated alkanes, such as brominated ethane, brominated propane, and brominated butane.

[0041] In certain embodiments, the bromination reaction in bromination reactor 10 occurs exothermically, for example, at a temperature in the range of about 250°
10 C to about 600° C and at a pressure in the range of about 1 atm to about 100 atm and, alternatively, of about 1 atm to about 30 atm. The upper limit of this temperature range may be greater than the upper limit of the reaction initiation temperature range to which the feed mixture may be heated due to the exothermic nature of the bromination reaction. As will be appreciated by those of ordinary skill in the art, with the benefit of this
15 disclosure, the reaction in bromination reactor 10 may be a homogeneous gas phase reaction or a heterogeneous catalytic reaction. Examples of suitable catalysts that may be used in bromination reactor 10 include, but are not limited to, platinum, palladium, or supported non-stoichiometric metal oxy-halides such as FeO_xBr_y or FeO_xCl_y or supported stoichiometric metal oxy-halides such as TaOF_3 , NbOF_3 , ZrOF_2 , SbOF_3 as described in
20 Olah, et al, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 7097-7105. Although use of such catalysts may allow selective mono-bromination at lower temperatures in the range of about 200° C to 250° C, conversion rates are typically low at these lower temperatures; whereas at higher temperatures selectivity is less with more multi-brominated alkanes being formed.

[0042] As set forth above, the bromine fed into bromination reactor 10
25 may be dry, in certain embodiments of the present invention. Elimination of substantially all water vapor from the bromination reaction in bromination reactor 10 substantially eliminates the formation of unwanted carbon dioxide, thereby increasing the selectivity of the alkane bromination to brominated alkanes and potentially eliminating the large amount of waste heat generated in the formation of carbon dioxide from alkanes. Further,
30 elimination of substantially all water vapor should minimize hydrothermal degradation of downstream catalysts that may be used, in certain embodiments of the present invention.

[0043] As illustrated in Figure 2, brominated stream 16 may be withdrawn from bromination reactor 10. In general, brominated stream 16 withdrawn from

bromination reactor 10 comprises brominated alkanes and hydrogen bromide. The brominated alkanes present in brominated stream 16 may comprise mono- and multi-brominated alkanes. In the illustrated embodiment, brominated stream 16 may be combined with hydrogen stream 4 and introduced into hydrogenation reactor 6. As will be discussed in more detail below with respect to Figures 10-14, a large portion of the mono-brominated alkanes and hydrogen bromide present in brominated stream 16 may bypass hydrogenation reactor 6, in certain embodiments, so that hydrogenation stream reactor 6 is fed a more concentrated stream of reactants.

[0044] In hydrogenation reactor 6, the multi-brominated alkanes present in brominated stream 16 may be reacted with the hydrogen to form hydrogen bromide and one or more brominated alkanes with fewer bromine substituents. In accordance with embodiments of the present invention, it is believed that hydrogenation reactor 6 may be operated to form mono-brominated alkanes and hydrogen bromide with a high, up to 100%, selectivity, in that up to nearly 100% of the multi-brominated alkanes may be converted to mono-brominated alkanes. However, some small amount of coking should generally occur, such that a gradual deactivation of the catalyst occurs. It is believed that higher temperature, while resulting in high apparent conversion of the multi-brominated alkanes, also accelerates coking. Thus, operation at lower temperatures, at the expense of requiring a larger reactor to achieve high conversion of the multi-brominated alkanes, may be acceptable due to the lower losses due to the formation of coke and slower catalyst deactivation. It has been found that high activity may be restored to the catalyst by regeneration with an oxygen-containing gas mixture or air. Hydrogenation reactor 6 and hydrogen stream 4 are described in more detail with respect to Figure 1 above.

[0045] Hydrogenated stream 8 comprising the brominated alkanes with fewer bromine substituents may be withdrawn from hydrogenation reactor 6. By way of example, hydrogenated stream 8 withdrawn from hydrogenation reactor 6 may comprise mono-brominated alkanes produced in hydrogenation reactor 6. Hydrogenated stream 8 also may comprise mono-brominated alkanes and hydrogen bromide that were produced in bromination reactor 10.

[0046] In accordance with embodiments of the present invention, the process described above with respect to Figures 1 and 2 for the hydrogenation of multi-brominated alkanes may be used in a process for the production of product hydrocarbons over a dehydrohalogenation/oligomerization catalyst. The product hydrocarbons generally may include, for example, C3, C4, and C5+ gasoline-range and heavier

30

hydrocarbons, including, for example, branched alkanes, substituted aromatics, naphthenes, or olefins, such as ethylene, propylene, and the like. Due to the increased formation of mono-brominated alkanes, processes for the production of the product hydrocarbons may be improved, in that the efficiency of the carbon conversion to useful products may be improved, for example, due to reduced formation of coke and slower deactivation of the catalyst.

[0047] Referring to Figure 3, an example block diagram of a process for the production of product hydrocarbons that includes bromination and hydrogenation is illustrated, in accordance with one embodiment of the present invention. In the illustrated embodiment, the process includes bromination reactor 10, hydrogenation reactor 6, and synthesis reactor 18. Example processes for the production of product hydrocarbons that include bromination followed by a synthesis reaction are described in more detail in U.S. Patent No. 7,244,867, U.S. Patent No. 7,348,464, and U.S. Patent Pub. No. 2006/0100469, the entire disclosures of which are incorporated herein by reference.

[0048] As illustrated in Figure 3, gaseous feed stream 12 comprising alkanes may be combined with bromine stream 14 and the resulting mixture may be introduced into bromination reactor 10. In bromination reactor 10, the alkanes may be reacted with the bromine to form brominated alkanes and hydrogen bromide. Gaseous feed stream 12, bromine stream 14, and bromination reactor 10 are described in more detail above with respect to Figure 2.

[0049] Brominated stream 16 may be withdrawn from bromination reactor 10. In general, brominated stream 16 withdrawn from bromination reactor 10 comprises brominated alkanes and hydrogen bromide. The brominated alkanes present in brominated stream 16 may comprise mono- and multi-brominated alkanes. In the illustrated embodiment, brominated stream 16 may be combined with hydrogen stream 4 and introduced into hydrogenation reactor 6. In hydrogenation reactor 6, the multi-brominated alkanes present in brominated stream 16 may react with the hydrogen to form hydrogen bromide and one or more brominated alkanes with fewer bromine substituents. In accordance with embodiments of the present invention, it is believed that hydrogenation reactor 6 may be operated to form mono-brominated alkanes and hydrogen bromide with a high, up to 100%, selectivity, in that up to nearly 100% of the multi-brominated alkanes may be converted to mono-brominated alkanes. Hydrogenation reactor 6 and hydrogen stream 4 are described in more detail above with respect to Figure 1.

[0050] Hydrogenated stream 8 comprising the brominated alkanes with fewer bromine substituents may be withdrawn from hydrogenation reactor 6 and introduced into synthesis reactor 18. By way of example, hydrogenated stream 8 withdrawn from hydrogenation reactor 6 may comprise a mono-brominated alkane produced in hydrogenation reactor 6. Hydrogenation stream 8 also may comprise mono-brominated alkanes and hydrogen bromide that were produced in bromination reactor 10. While not illustrated, hydrogenated stream 8 may be cooled in a heat exchanger to a temperature in the range of about 150° C to about 450° C before being introduced to synthesis reactor 18, to allow for the temperature rise due to the exothermic synthesis reaction. In synthesis reactor 18, the brominated alkanes may be reacted exothermically in the presence of a catalyst to form the product hydrocarbons and additional hydrogen bromide. The reaction may occur, for example, at a temperature in the range of about 150° C to about 500° C and a pressure in the range of about 1 atm to 100 atm and, alternatively, of about 1 atm to about 30 atm.

[0051] The catalyst may be any of a variety of suitable materials for catalyzing the conversion of the brominated alkanes to product hydrocarbons. In certain embodiments, synthesis reactor 18 may comprise a fixed bed 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 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. 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 Ni, Mn, V, and W. 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, or Ba salt. In certain embodiments, the salts may be a halide salt, such as a bromide salt, such as MgBr_2 . 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 amorphous character, yet still retain significant, and in some cases improved activity.

[0052] The particular catalyst used in synthesis reactor 18 will depend, for example, upon the particular product hydrocarbons that are desired. For example, when 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 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.

[0053] The temperature at which synthesis reactor 18 is operated is one parameter in determining the selectivity of the reaction to the particular products hydrocarbons that are desired. Where, for example, an X-type or Y-type zeolite or SAPO zeolite catalyst is used and it is desired to produce olefins, synthesis reactor 18 may be operated at a temperature within the range of about 250° C to about 500° C. Temperatures above about 450° C in synthesis reactor 18 may result in increased yields of

light hydrocarbons, such as undesirable methane and also deposition of coke, whereas lower temperatures generally should increase yields of ethylene, propylene, butylene and heavier molecular weight hydrocarbons. In the case of the alkyl bromide reaction over the 10-X zeolite catalyst, for example, it is believed that cyclization reactions also may occur such that the C7+ fractions contain substantial substituted aromatics. At increasing temperatures approaching about 400° C, for example, it is believed that brominated methane conversion generally should increase towards about 90% or greater; however, selectivity towards C₅+ hydrocarbons generally should decrease with increased selectivity toward lighter products, such as olefins. At temperatures exceeding about 550° C, for example, it is believed that a high conversion of brominated methane to methane and carbonaceous coke occurs. In the temperature range of between about 300° C and about 450° C, as a byproduct of the reaction, a lesser amount of coke probably will build up on the catalyst over time during operation, causing 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. Conversely, temperatures at the lower end of the range (e.g., below about 300° C), may also contribute to coking due to a reduced rate of desorption of heavier products from the catalyst. Hence, operating temperatures within the range of about 250° C to about 500° C, but preferably in the range of about 350° C to about 450° C in synthesis reactor 18 should generally balance increased selectivity of the desired olefins and C₅+ hydrocarbons and lower rates of deactivation due to carbon formation, against higher conversion per pass, which should minimize the quantity of catalyst, recycle rates and equipment size required.

[0054] Where, for example, the product hydrocarbons desired are primarily C₃, C₄, and C₅+ gasoline-range and heavier hydrocarbon fractions, synthesis reactor 18 may be operated at a temperature within the range of about 150° C to about 450° C. Temperatures above about 300° C in synthesis reactor 18 may result in increased yields of light hydrocarbons, whereas lower temperatures generally may increase yields of heavier molecular weight hydrocarbons. By way of example, at the low end of the temperature range with brominated methane reacting over the ZSM-5 zeolite catalyst at temperatures as low as about 150° C, significant brominated methane conversion on the order of about 20% may occur, with a high selectivity towards C₅+ hydrocarbons. In the case of the brominated methane reaction over the ZSM-5 zeolite catalyst, for example, cyclization reactions also occur such that the C7+ fractions may be primarily comprise substituted aromatics. At increasing temperatures approaching about 300° C, for example,

brominated methane conversion generally should increase towards about 90% or greater; however, selectivity towards C₅+ hydrocarbons generally may decrease and selectivity towards lighter products, particularly undesirable methane, may increase. Surprisingly, benzene, ethane or C₂-C₃ olefin components are not typically present, or present in only very small quantities, in the reaction effluent, in accordance with certain embodiments, such as when a ZSM-5 catalyst is used at temperatures of about 390° C. However, at temperatures approaching about 450° C, for example, almost complete conversion of brominated methane to methane and carbonaceous coke may occur. In the operating temperature range of between about 350° C and about 420° C, as a byproduct of the reaction, a small amount of carbon may build up on the catalyst over time during operation, potentially causing a decline in catalyst activity over a range of hours, up to several days, depending on the reaction conditions and the composition of the feed gas. It is believed that higher reaction temperatures (*e.g.*, above about 420° C), associated with the formation of methane, favor the thermal cracking of brominated alkanes 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 (*e.g.*, below about 350° C) may also contribute to coking due to a reduced rate of desorption of heavier products from the catalyst. Hence, operating temperatures within the range of about 150° C. to about 450° C, but preferably in the range of about 350° C to about 420° C, and most preferably, in the range of about 370° C to about 400° C, in synthesis reactor 18 should generally balance increased selectivity of the desired C₅+ hydrocarbons and lower rates of deactivation due to carbon formation, against higher conversion per pass, which minimizes the quantity of catalyst, recycle rates and equipment size required.

[0055] The catalyst may be periodically regenerated in situ, by isolating synthesis reactor 18 from the normal process flow and purging with an inert gas, for example, at a pressure in a range of about 1 atm to about 5 atm at an elevated temperature in the range of about 400° C to about 650° C to remove unreacted material adsorbed on the catalyst insofar as is practical. Then, the deposited coke may be oxidized to CO₂, CO, and H₂O by addition of air or inert gas-diluted oxygen to synthesis reactor 18, for example, at a pressure in the range of about 1 atm to about 5 atm at an elevated temperature in the range of about 400° C to about 650° C. The oxidation products and residual air or inert gas may be vented from synthesis reactor 18 during the regeneration period. However, as the regeneration off-gas may contain small amounts of bromine-

40

containing species, as well as excess unreacted oxygen, the regeneration gas effluent may be directed into the oxidation portion of the process, wherein the bromine-containing species may be converted to elemental bromine and recovered for re-use within the process.

5 [0056] As illustrated in Figure 3, synthesis outlet stream 20 may be withdrawn from synthesis reactor 18. In general, synthesis outlet stream 20 may comprise the product hydrocarbons and the additional hydrogen bromide generated in synthesis reactor 18. Synthesis outlet stream 20 further may comprise the hydrogen bromide generated in bromination reactor 10 and possibly unreacted alkanes. By way of
10 example, synthesis outlet stream 20 may comprise olefins, C5+ hydrocarbons, and the additional hydrogen bromide. By way of further example, the synthesis outlet stream 20 may comprise C3, C4 and C5+ gasoline-range and heavier hydrocarbon fractions, as well as the additional hydrogen bromide. In certain embodiments, the hydrocarbons present in the synthesis outlet stream 20 may primarily comprise aromatics. In certain
15 embodiments, the C7+ fraction of the hydrocarbons present in synthesis outlet stream 20 may primarily comprise substituted aromatics.

 [0057] Referring to Figure 4, an example block diagram of the process for the production of product hydrocarbons of Figure 3 is illustrated that further includes product recovery and a wet process for bromine recovery and recycle, in accordance with
20 one embodiment of the present invention. In the illustrated embodiment, the process includes bromination reactor 10, hydrogenation reactor 6, synthesis reactor 18, hydrogen bromide separator unit 22, bromide oxidation unit 24, and product recovery unit 26. Examples of processes that include bromination, synthesis, bromine recovery and recycle, and product recovery are described in more detail in U.S. Patent No. 7,244,867, U.S.
25 Patent No. 7,348,464, and U.S. Patent Pub. No. 2006/0100469, the entire disclosures of which incorporated herein by reference.

 [0058] As illustrated in Figure 4, a gaseous feed stream 12 comprising alkanes may be combined with bromine stream 14 and the resulting mixture may be introduced into bromination reactor 10. In bromination reactor 10, the alkanes may be
30 reacted with the bromine to form brominated alkanes and hydrogen bromide. Brominated stream 16 may be withdrawn from bromination reactor 10. In general, brominated stream 16 withdrawn from bromination reactor 10 comprises brominated alkanes, which may comprise multi-brominated alkanes, and hydrogen bromide. In the illustrated embodiment, brominated stream 16 may be combined with hydrogen stream 4 and

introduced into hydrogenation reactor 6. In hydrogenation reactor 6, the multi-brominated alkanes present in brominated stream 16 may react with the hydrogen to form hydrogen bromide and one or more brominated alkanes with fewer bromine substituents. A hydrogenated stream 8 comprising the hydrogen bromide and the brominated alkane with fewer bromine substituents may be withdrawn from hydrogenation reactor 6 and introduced into synthesis reactor 18. Hydrogenated stream 8 also comprises mono-brominated alkanes that were produced in bromination reactor 10. In synthesis reactor 18, the brominated alkanes may be reacted exothermically in the presence of a catalyst to form product hydrocarbons and additional hydrogen bromide. Synthesis outlet stream 20 may be withdrawn from synthesis reactor 18. In general, synthesis outlet stream 20 may comprise the product hydrocarbons and the additional hydrogen bromide generated in synthesis reactor 18. Synthesis outlet stream 20 further may comprise the hydrogen bromide generated in bromination reactor 10 and possibly unreacted alkanes.

[0059] As set forth above, the process of Figure 4 further includes

15 hydrogen bromide separator unit 22. In the illustrated embodiment, synthesis outlet stream 20 may be introduced to hydrogen bromide separator unit 22. In hydrogen bromide separator unit 22, at least a portion of the hydrogen bromide present in synthesis outlet stream 20 may be separated from the product hydrocarbons. In certain embodiments, greater than about 98% and up to nearly 100% of the hydrogen bromide may be separated from the product hydrocarbons. An example of a suitable process for use in hydrogen bromide separator unit 22 may include contacting synthesis outlet stream 20, which may be a gas, with a liquid. Hydrogen bromide present in synthesis outlet stream 20 may be dissolved in the liquid and the mixture may be removed from hydrogen bromide separator unit 22 via hydrogen bromide stream 28. As described in more detail below, hydrocarbon stream 30 that may comprise the product hydrocarbons may be removed from hydrogen bromide separator unit 22.

[0060] One example of a suitable liquid that may be used to scrub the hydrogen bromide from the product hydrocarbons includes water. In these embodiments, the hydrogen bromide dissolves into the water and is at least partially ionized, forming an aqueous acid solution. Another example of a suitable liquid that may be used to scrub the hydrogen bromide from the product hydrocarbons includes an aqueous partially oxidized metal bromide salt solution containing metal hydroxide species, metal oxy-bromide species, metal oxide species, or mixtures thereof. The hydrogen bromide dissolved in the partially oxidized metal bromide salt solution should be neutralized by the metal

41

42

hydroxide species, metal oxy-bromide species, metal oxide species, or mixtures thereof to form metal bromide salt in the hydrogen bromide stream 28 that may be removed from hydrogen bromide separator unit 22. Examples of suitable metals of the bromide salt include Fe(III), Cu(II), and Zn(II), as these metals may be less expensive and may be oxidized at lower temperatures, for example, in the range of about 120°C to about 200° C. However, other metals that form oxidizable bromide salts may also be used. In certain embodiments, alkaline earth metals which may also form oxidizable bromide salts, such as Ca(II) or Mg(II) may be used.

[0061] As previously mentioned, the process further may include bromide oxidation unit 24. In the illustrated embodiment, hydrogen bromide stream 28 may be removed from hydrogen bromide separator unit 22 and introduced to bromide oxidation unit 24. In general, hydrogen bromide stream 28 may comprise water with one or more of a hydrogen bromide or a metal bromide salt dissolved therein. In bromide oxidation unit 24, the bromide salt present in the hydrogen bromide stream 28 may be oxidized to form elemental bromine, water, and the original metal hydroxide or metal oxy-bromide species (or metal oxides in the embodiment of a supported metal bromide salt). Oxygen stream 36 may be used to supply the oxygen needed for the oxidation to bromide oxidation unit 24. Oxygen stream 36 may comprise oxygen, air, or another suitable source of oxygen. Water stream 38 comprising the water formed in bromide oxidation unit 24 may be removed from bromide oxidation unit 24. While not illustrated, in certain embodiments, water stream 38 may be recycled to hydrogen bromide separator unit 22 as the liquid used for scrubbing the hydrogen bromide from the product hydrocarbons.

[0062] Oxidation in bromide oxidation unit 24 may occur, for example, at a temperature, of about 100° C to about 600° C and, alternatively, of about 120° C to about 180° C and a pressure of about ambient to about 5 atm. If the hydrogen bromide has not been neutralized prior to bromide oxidation unit 24 the hydrogen bromide may be neutralized in bromide oxidation unit 24 to form the bromide salt. By way of example, the hydrogen bromide may be neutralized with a metal oxide to form a metal bromide salt. Examples of suitable metals salts include Cu(II), Fe(III), and Zn(II), although other transition metals that form oxidizable bromide salts may also be used. In certain embodiments, alkaline earth metals which may also form oxidizable bromide salts, such as Ca(II) or Mg(II) may be used.

[0063] As illustrated in Figure 4, bromine stream 14 may be removed from bromide oxidation unit 24. Bromine stream 14 generally may comprise the elemental bromine formed in bromide oxidation unit 24. In certain embodiments, bromine stream 14 may be removed from bromide oxidation unit 24 as a liquid. In the illustrated embodiment, bromine stream 14 may be recycled and combined with gaseous feed stream 12, as described above. Accordingly, the bromine may be recovered and recycled within the process.

[0064] As noted above, hydrocarbon stream 30 comprising the product hydrocarbons may be removed from hydrogen bromide separator unit 22. In general, hydrocarbon stream 30 comprises the product hydrocarbons from which the hydrogen bromide was separated. As illustrated in Figure 4, hydrocarbon stream 30 may be introduced to product recovery unit 26 to recover, for example, the C5+ hydrocarbons as liquid product stream 32. Liquid product stream 32 may comprise, for example, C5+ hydrocarbons, including branched alkanes and substituted aromatics. In certain embodiments, liquid product stream 32 may comprise olefins, such as ethylene, propylene, and the like. In certain embodiments, the liquid product may comprise various hydrocarbons in the liquefied petroleum gas and gasoline-fuels range, which may include a substantial aromatic content, significantly increasing the octane value of the hydrocarbons in the gasoline-fuels range. While not illustrated, in certain embodiments, product recovery unit 26 may include dehydration and liquids recovery. Any conventional method of dehydration and liquids recovery, such as solid-bed dessicant adsorption followed by refrigerated condensation, cryogenic expansion, or circulating absorption oil or other solvent, as used to process natural gas or refinery gas streams, and to recover product hydrocarbons, may be employed in embodiments of the present invention.

[0065] At least a portion of the residual vapor effluent from product recovery unit 26 may be recovered as alkane recycle stream 34. Alkane recycle stream 34 may comprise, for example, methane and potentially other unreacted lower molecular weight alkanes. As illustrated, alkane recycle stream 34 may be recycled and combined with gaseous feed stream 12. In certain embodiments, alkane recycle stream 34 that is recycled may be at least 1.5 times the feed gas molar volume. While not illustrated in Figure 4, in certain embodiments, another portion of the residual vapor effluent from product recovery unit 26 may be used as fuel for the process. Additionally, while also not illustrated in Figure 4, in certain embodiments, another portion of the residual vapor

effluent from product recovery unit 26 may be recycled and used to dilute the brominated alkane concentration introduced into synthesis reactor 18. Where used to dilute the brominated alkane concentration, the residual vapor effluent generally should be recycled at a rate to absorb the heat of reaction such that synthesis reactor 18 is maintained at the selected operating temperature, for example, in the range of about 300° C to about 450° C in order to maximize conversion versus selectivity and to minimize the rate of catalyst deactivation due to the deposition of carbonaceous coke. Thus, the dilution provided by the recycled vapor effluent should permit selectivity of bromination in bromination reactor 10 to be controlled in addition to moderating the temperature in synthesis reactor 18.

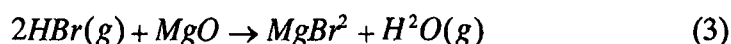
[0066] Referring to Figure 5, an example block diagram of the process for the production of product hydrocarbons of Figure 3 is illustrated that further includes product recovery and a dry process for bromine recovery and recycle, in accordance with one embodiment of the present invention. In the illustrated embodiment, the process includes bromination reactor 10, hydrogenation reactor 6, synthesis reactor 18, metal oxide HBr removal unit 40, metal bromide oxidation unit 42, and product recovery unit 26.

[0067] As illustrated in Figure 5, a gaseous feed stream 12 comprising alkanes may be combined with bromine stream 14 and the resulting mixture may be introduced into bromination reactor 10. In bromination reactor 10, the alkanes may be reacted with the bromine to form brominated alkanes and hydrogen bromide. Brominated stream 16 may be withdrawn from bromination reactor 10. In general, brominated stream 16 withdrawn from bromination reactor 10 comprises brominated alkanes, which may comprise multi-brominated alkanes, and hydrogen bromide. In the illustrated embodiment, brominated stream 16 may be combined with hydrogen stream 4 and introduced into hydrogenation reactor 6. In hydrogenation reactor 6, the multi-brominated alkanes present in brominated stream 16 may react with the hydrogen to form hydrogen bromide and brominated alkanes with fewer bromine substituents. Hydrogenated stream 8 comprising the hydrogen bromide and the brominated alkane with fewer bromine substituents may be withdrawn from hydrogenation reactor 6 and introduced into synthesis reactor 18. Hydrogenated stream 8 also may comprise mono-brominated alkanes that were produced in bromination reactor 10. In synthesis reactor 18, the brominated alkanes may be reacted exothermically in the presence of a catalyst to form product hydrocarbons and additional hydrogen bromide. Synthesis outlet stream 20

45

may be withdrawn from synthesis reactor 18. In general, synthesis outlet stream 20 may comprise the product hydrocarbons and the additional hydrogen bromide generated in synthesis reactor 18. Synthesis outlet stream 20 further may comprise the hydrogen bromide generated in bromination reactor 10 and possibly unreacted alkanes.

- 5 [0068] As set forth above, the process of Figure 5 further includes metal oxide HBr removal unit 40. In the illustrated embodiment, synthesis outlet stream 20 may be introduced to metal oxide HBr removal unit 40. An example of a suitable process for use in metal oxide HBr removal unit 40 may include reacting the hydrogen bromide present in synthesis outlet stream 20 with a metal oxide to form a bromide salt and steam.
- 10 In the case of gaseous hydrogen bromide reacting with a metal oxide, such as magnesium oxide, the formation of the metal bromide salt and steam occurs in accordance with the following general reaction:



15

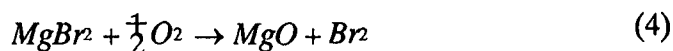
- Accordingly, the hydrogen bromide may be separated from the product hydrocarbons. In certain embodiments, at least about 90% and potentially up to nearly 100% of the hydrogen bromide may be removed from the product hydrocarbons. As described in more detail below, hydrocarbon stream 30, that may comprise the product hydrocarbons, excess unreacted alkanes, and the steam, may be removed from metal oxide HBr removal unit 40.
- 20

- [0069] The hydrogen bromide may be reacted with the metal oxide in metal oxide HBr removal unit 40, for example, at a temperature of less than about 600° C and, alternatively, of between about 50° C to about 500° C. By way of example, metal oxide HBr removal unit 40 may include a vessel or reactor that contains a bed of solid-phase metal oxide. In certain embodiments, reaction of the hydrogen bromide with the solid-phase metal oxide forms steam and a solid phase metal bromide. Examples of suitable metals for the metal oxide include, but are not limited to, magnesium (Mg), calcium (Ca), vanadium (V), chromium (Cr), manganese (Mn), iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), or tin (Sn). Magnesium, copper, or iron, wherein the reaction with the hydrogen bromide to form the bromide salt may be reversible at a temperature of less than about 500°C may be used, in certain embodiments. However, it should be noted that with certain metal oxides, for example copper and iron, the reaction
- 25
- 30

46

temperature with hydrogen bromide should be limited to less than about 200° C and 100° C, respectively, to substantially avoid the thermal decomposition of the metal bromide to the reduced metal bromide salt and elemental bromine which could result in undesirable bromination of the hydrocarbon products. With certain metal oxides, for example nickel oxide, it may also be important to limit the temperature of the metal oxide reaction with the hydrogen bromide to substantially avoid the possibility of oxidation of the hydrocarbons by the metal oxide. In certain embodiments, the solid metal oxide may be immobilized on a suitable attrition-resistant support, for example, silica or alumina, etc. It has been found that inert supports with low to medium specific surface area, preferably in the range of about 1 to 400 m²/g, and more preferably in the range of about 5 to 50 m²/g, are advantageous in minimizing the adsorption of hydrocarbons, while still allowing sufficient area for relatively high loading of metal oxide with good dispersion to effect a high capacity for hydrogen bromide removal, in certain embodiments of the present invention.

[0070] As previously mentioned, the process further may include metal bromide oxidation unit 42. In accordance with certain embodiments of the present invention, the metal bromide oxidation unit 42 may include contacting the metal salt formed in the metal oxide HBr removal unit 40 with oxygen stream 36 to form the original metal oxide and elemental bromine. Oxygen stream 36 may comprise oxygen, air, or another suitable source of oxygen. In the case of the oxidation of the metal bromide salt, oxygen reacts with the metal bromide salt, such as magnesium bromide, in accordance with the following general reaction:



In certain embodiments, the solid phase metal bromide may be contacted with a gas comprising oxygen, for example, at a temperature of about 100° C to about 500 °C. As will be appreciated by those of ordinary skill in the art, with the benefit of this disclosure, the dry process may include at least two vessels or reactors operating in a cyclic fashion, in certain embodiments. By way of example, one of the vessels or reactors may be used as metal oxide HBr removal unit 40 for removing the hydrogen bromide via reaction with metal oxide while the other reactor or vessel is used as metal bromide oxidation unit 42 for oxidizing the metal bromide to form elemental bromine.

47

[0071] As illustrated in Figure 5, bromine stream 14 may be removed from metal bromide oxidation unit 42. Bromine stream 14 generally may comprise the elemental bromine formed in metal bromide oxidation unit 42. In certain embodiments, bromine stream 14 may be removed from metal bromide oxidation unit 42 as a liquid. In the illustrated embodiment, bromine stream 14 may be recycled and combined with gaseous feed stream 12, as described above. Accordingly, the bromine may be recovered and recycled within the process.

[0072] As noted above, hydrocarbon stream 30 comprising the product hydrocarbons may be removed from metal oxide HBr removal unit 40. In general, hydrocarbon stream 30 comprises the products hydrocarbons and excess unreacted alkanes from which the hydrogen bromide was separated. As illustrated in Figure 5, hydrocarbon stream 30 may be introduced to product recovery unit 26 to recover, for example, the C5+ hydrocarbons as liquid product stream 32. Liquid product stream 32 may comprise, for example, C5+ hydrocarbons, including branched alkanes and substituted aromatics. In certain embodiments, liquid product stream 32 may comprise olefins, such as ethylene, propylene, and the like. In certain embodiments, liquid product stream 32 may comprise various hydrocarbons in the liquefied petroleum gas and gasoline-fuels and heavier range, which may include a substantial aromatic content in the gasoline range, significantly increasing the octane value of the hydrocarbons in the gasoline-fuels range. While not illustrated, in certain embodiments, product recovery unit 26 may include dehydration and liquids recovery. Any conventional method of dehydration and liquids recovery, such as solid-bed dessicant adsorption followed by refrigerated condensation, cryogenic expansion, or circulating absorption oil or other solvent, as used to process natural gas or refinery gas streams, and to recover product hydrocarbons, may be employed in embodiments of the present invention.

[0073] At least a portion of the residual vapor effluent from product recovery unit 26 may be recovered as alkane recycle stream 34. Alkane recycle stream 34 may comprise, for example, methane and potentially other unreacted lower molecular weight alkanes. As illustrated, alkane recycle stream 34 may be recycled and combined with gaseous feed stream 12. In certain embodiments, alkane recycle stream 34 that is recycled may be at least 1.5 times the feed gas molar volume. While not illustrated in Figure 5, in certain embodiments, another portion of the residual vapor effluent from product recovery unit 26 may be used as fuel for the process. Additionally, while also not illustrated in Figure 5, in certain embodiments, another portion of the residual vapor

48

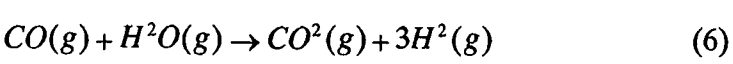
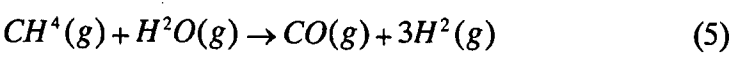
effluent from product recovery unit 26 may be recycled and used to dilute the brominated alkane concentration introduced into synthesis reactor 18. Where used to dilute the brominated alkane concentration, the residual vapor effluent generally should be recycled at a rate to absorb the heat of reaction such that synthesis reactor 18 is maintained at the selected operating temperature, for example, in the range of about 150° C to about 500° C in order to maximize conversion versus selectivity and to minimize the rate of catalyst deactivation due to the deposition of carbonaceous coke. Thus, the dilution provided by the recycled vapor effluent should permit selectivity of bromination in bromination reactor 10 to be controlled in addition to moderating the temperature in synthesis reactor 18.

[0074] As described above with respect to Figure 1, the hydrogen present in hydrogen stream 4 supplied to hydrogenation reactor 6 may be provided via any suitable source, including steam-methane reforming ("SMR"), the water-gas shift reaction of carbon monoxide, or electrolysis of water, metal halide salt, or hydrogen bromide. Figures 6-9 illustrated different embodiments of the present invention for providing hydrogen to hydrogenation reactor 6. Figure 6 illustrates an embodiment of the present invention wherein steam-methane reforming is used to provide hydrogen for use in hydrogenation reactor 6. Figures 7-9 illustrate embodiments of the present invention wherein electrolysis used to provide hydrogen for use in hydrogenation reactor 6. Figures 7 and 8 illustrate embodiments of the present invention that include aqueous electrolysis, while Figure 9 illustrates vapor-phase electrolysis.

[0075] Referring to Figure 6, an example block diagram of the process for the production of product hydrocarbons of Figure 4 is illustrated that further includes SMR, in accordance with one embodiment of the present invention. While Figure 6 illustrates embodiments of Figure 4 that include wet bromine recovery and recycle, those of ordinary skill in the art, with the benefit of this disclosure, will appreciate that the embodiments of Figure 5 that include dry bromine recovery and recycle with SMR may also be used in accordance with embodiments of the present invention. In the illustrated embodiment, steam-methane reformer 44 is used to provide hydrogen for use in hydrogenation reactor 6. As illustrated, SMR feed stream 46 may be supplied to steam-methane reformer 44. In general, SMR feed stream 46 may comprise a portion of gaseous feed stream 12. Accordingly, SMR feed stream 46 may comprise, for example, lower molecular weight alkanes, whether naturally occurring or synthetically produced. Examples of suitable sources of lower molecular weight alkanes include, but are not

limited to, natural gas, coalbed methane, regasified liquefied natural gas, gas derived from gas hydrates, clathrates or combinations thereof, gas derived from anaerobic decomposition of organic matter or biomass, synthetically produced natural gas or alkanes, and combinations thereof. In certain embodiments, a sufficient amount of gaseous feed stream 12 may be supplied to steam-methane reformer 44 via SMR feed stream 46 to provide at least about 1 mole of hydrogen per mole of the multi-brominated alkanes supplied to hydrogenation reactor 6 and, in certain embodiments, to provide at least one mole of hydrogen per mole of di-brominated methane.

[0076] In steam-methane reformer 44, the lower molecular weight hydrocarbons in SMR feed stream 46 may be reacted with steam in the presence of a catalyst, such as a nickel-based catalyst, for example. Steam may be supplied to steam-methane reformer 44 via water feed stream 48. In the illustrated embodiment, air feed 50 may provide oxygen to, for example, combust a portion of the gas feed and/or SMR process gas to provide the heat required for the endothermic reforming reactions. Steam-methane reformer 44 may operate, for example, at temperature of about 700° C to about 1,100° C. In the case of methane, steam may react with methane in accordance with the following general reactions:



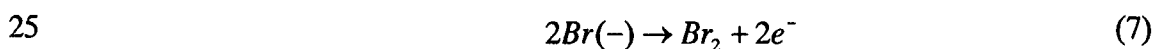
[0077] Hydrogen stream 4 comprising the hydrogen produced in steam-methane reformer 44 may be removed from steam-methane reformer 44 and supplied to hydrogenation reactor 6. As set forth above, the hydrogen may react in hydrogenation reactor 6 with multi-brominated alkanes to form hydrogen bromide and one or more brominated alkanes with fewer bromine substituents. In addition to hydrogen stream 4, carbon dioxide/water stream 52 comprising carbon dioxide and water may also be removed from steam-methane reformer 44.

[0078] Referring to Figure 7 an example block diagram of the process for the production of product hydrocarbons of Figure 4 is illustrated that further includes electrolysis, in accordance with one embodiment of the present invention. In the illustrated embodiment, liquid-phase electrolysis unit 54 is used to provide hydrogen for

use in hydrogenation reactor 6. As illustrated, hydrogen bromide feed stream 56 may be supplied to electrolysis unit 54. In general, hydrogen bromide feed stream 56 may comprise a portion of hydrogen bromide stream 28 that may be removed from hydrogen bromide separator unit 22. Accordingly, hydrogen bromide feed stream 56 may
5 comprise, for example, water and hydrogen bromide dissolved in the water.

[0079] In liquid-phase electrolysis unit 54, bromine may be recovered from the hydrogen bromide present in hydrogen bromide feed stream 56. Electric energy may be used to electrolyze at least a portion of the hydrogen bromide to form elemental bromine and hydrogen. In the electrolysis of an aqueous hydrochloric acid solution
10 (HCl), the Uhde process may be used and may also possibly be adapted for the electrolysis of the aqueous hydrobromic acid, *e.g.*, the hydrogen bromide dissolved in hydrogen bromide feed stream 56. While not illustrated in Figure 9, one or more electrolysis cells may be included in liquid-phase electrolysis unit 54. Those of ordinary skill in the art, with the benefit of this disclosure, will appreciate that the electrolysis cells
15 may be operated in parallel or series, in accordance with certain embodiments of the present invention. In the electrolysis of the hydrogen bromide, electric energy may be passed through hydrogen bromide feed stream 56 that comprises water and hydrogen bromide dissolved therein with the production of bromine at the anode and hydrogen at the cathode of the electrolysis cells. While not illustrated, the energy required to separate
20 the hydrogen and the bromine may be provided by an electrical power supply.

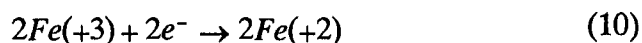
[0080] By way of example, the electrolysis of hydrogen bromide may occur in accordance with the following general half-reactions occurring at the anode and cathode electrodes, respectively, of the electrolysis cells:



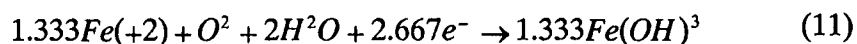
[0081] In certain embodiments, a sufficient amount of hydrogen bromide
30 stream 28 may be supplied to electrolysis unit 54 via hydrogen bromide feed stream 56 to provide at least about 1 mole of hydrogen per mole of the multi-brominated alkanes supplied to hydrogenation reactor 6 and, in certain embodiments, to provide at least one mole of hydrogen per mole of di-brominated methane.

[0082] Hydrogen stream 4 comprising the hydrogen produced in liquid-phase electrolysis unit 54 may be removed therefrom and supplied to hydrogenation reactor 6. As set forth above, the hydrogen may react in hydrogenation reactor 6 with multi-brominated alkanes to form hydrogen bromide and one or more brominated alkanes with fewer bromine substituents. In addition to hydrogen stream 4, produced bromine stream 58 comprising the bromine produced in liquid-phase electrolysis unit 54 may be removed and combined with bromine stream 14 that is supplied to bromination reactor 10.

[0083] In the case of an oxidized aqueous metal salt solution being used to scrub out the hydrogen bromide such that the hydrogen bromide would be neutralized to form the metal bromide salt and water, hydrogen bromide feed stream 56 to liquid-phase electrolysis unit 54 would comprise the metal bromide salt and water. In these embodiments, the aqueous metal bromide could be electrolyzed to produce elemental bromine and the reduced metal ion or elemental metal. By way of further example, the electrolysis of a metal bromide salt (*e.g.*, Fe(III)Br₂) may occur in accordance with the following general half-reactions occurring at the anode and cathode electrodes, respectively, of the electrolysis cells:



[0084] In certain embodiments, air or oxygen may be passed over the cathode to further oxidize the metal ion (*e.g.*, the ferrous ion) to metal hydroxide and partially depolarize the electrode according to the following reaction:



[0085] Referring to Figure 8, an example block diagram of the process for the production of product hydrocarbons of Figure 5 is illustrated that further includes electrolysis, in accordance with one embodiment of the present invention. In the illustrated embodiment, liquid-phase electrolysis unit 54 is used to provide hydrogen for use in hydrogenation reactor 6. As illustrated, the process further includes liquid-phase

52

electrolysis unit 54 and hydrogen bromide absorber 60. A portion of synthesis outlet stream 20 may bypass around metal oxide HBr removal unit 40 and be supplied to hydrogen bromide absorber 60 via absorber feed stream 62. Accordingly, absorber feed stream 62 may comprise product hydrocarbons and hydrogen bromide. In certain
5 embodiments, a sufficient amount of hydrogen bromide may be bypassed to provide at least about 1 mole of hydrogen per mole of the multi-brominated alkanes supplied to hydrogenation reactor 6 and, in certain embodiments, to provide at least one mole of hydrogen per mole of di-brominated methane.

[0086] In hydrogen bromide absorber 60, the hydrogen bromide may be
10 separated from the product hydrocarbons present in absorber feed stream 62. An example of a suitable process for separating the hydrogen bromide from the product hydrocarbons includes contacting absorber feed stream 62, which may be a gas, with a liquid, such as scrubbing stream 64. Hydrogen bromide present in absorber feed stream 62 may be dissolved in the liquid. One example of a suitable liquid that may be used to scrub out the
15 hydrogen bromide from the product hydrocarbons includes water. As illustrated, scrubbing stream 64 may include water from product recovery unit 26. In these embodiments, the hydrogen bromide dissolves into the water and is at least partially ionized, forming an aqueous acid solution. In other embodiments, as described above, an oxidized aqueous metal salt solution may be used to scrub out the hydrogen bromide such
20 that the hydrogen bromide would be neutralized to form a metal bromide salt and water. Scrubbed hydrocarbon stream 66 comprising the product hydrocarbons from which the hydrogen bromide has been scrubbed may then be provided to product recovery unit 26, and electrolysis feed stream 68 comprising water and hydrogen bromide (or metal bromide salt) dissolved therein may be provided to liquid-phase electrolysis unit 54.

[0087] In liquid-phase electrolysis unit 54, bromine may be recovered
25 from the hydrogen bromide present in electrolysis feed stream 68. Electric energy may be used to electrolyze at least a portion of the hydrogen bromide to form elemental bromine and hydrogen. In the electrolysis of an aqueous hydrochloric acid solution (HCl), the Uhde process may be used and may also possibly be adapted for the
30 electrolysis of the aqueous hydrobromic acid, *e.g.*, the hydrogen bromide dissolved in electrolysis feed stream 68. In the electrolysis of the hydrogen bromide, electric energy may be passed through electrolysis feed stream 68 that comprises water and hydrogen bromide dissolved therein with the production of bromine at the anode and hydrogen at the cathode of the electrolysis cells. The electrolysis of hydrogen bromide may occur in

53

accordance with the half-reactions set forth above in equations (7) and (8). In the case of an oxidized aqueous metal salt solution being used to scrub out the hydrogen bromide such that the hydrogen bromide would be neutralized to form the metal bromide salt and water, the aqueous metal bromide could be electrolyzed to produce elemental bromine and the reduced metal ion or elemental metal. The electrolysis of the metal bromide salt (e.g., Fe(III)Br_2) may occur in accordance with the half-reactions set forth above in equations (9) and (10). In certain embodiments, air or oxygen may be passed over the cathode to further oxidize the metal ion (e.g., the ferrous ion) to metal hydroxide and partially depolarize the electrode according to the reaction set forth above in equation (11).

[0088] In certain embodiments, a sufficient amount of hydrogen bromide stream 28 may be supplied to electrolysis unit 54 via hydrogen bromide feed stream 56 to provide at least about 1 mole of hydrogen per mole of the multi-brominated alkanes supplied to hydrogenation reactor 6 and, in certain embodiments, to provide at least one mole of hydrogen per mole of di-brominated methane.

[0089] Hydrogen stream 4 comprising the hydrogen produced in liquid-phase electrolysis unit 54 may be removed therefrom and supplied to hydrogenation reactor 6. As set forth above, the hydrogen may react in hydrogenation reactor 6 with multi-brominated alkanes to form hydrogen bromide and one or more brominated alkanes with fewer bromine substituents. In addition to hydrogen stream 4, produced bromine stream 58 comprising the bromine produced in liquid-phase electrolysis unit 54 may be removed and combined with bromine stream 14 that is supplied to bromination reactor 10.

[0090] Referring to Figure 9 an example block diagram of the process for the production of product hydrocarbons of Figure 3 is illustrated that further includes product recovery and electrolysis, in accordance with one embodiment of the present invention. As illustrated, the process further includes product recovery unit 72 and vapor-phase electrolysis unit 76. In the illustrated embodiment, vapor-phase electrolysis unit 76 is used for the gas-phase electrolysis of hydrogen bromide produced in the process to provide hydrogen for use in hydrogenation reactor 6. In addition, the embodiment of Figure 9 also may produce excess hydrogen as a product.

[0091] As illustrated in Figure 9, synthesis outlet stream 30 may be introduced to product recovery unit 72 to recover, for example, the C_5+ hydrocarbons as liquid product stream 32. Liquid product stream 32 may comprise, for example, C_5+

54

hydrocarbons, including branched alkanes and substituted aromatics. In certain embodiments, liquid product stream 32 may comprise olefins, such as ethylene, propylene, and the like. In certain embodiments, liquid product stream 32 may comprise various hydrocarbons in the liquefied petroleum gas and gasoline-fuels range, which may include a substantial aromatic content, significantly increasing the octane value of the hydrocarbons in the gasoline-fuels range. While not illustrated, in certain embodiments, product recovery unit 72 may include dehydration and liquids recovery. Any conventional method of dehydration and liquids recovery, such as solid-bed dessicant adsorption followed by refrigerated condensation, cryogenic expansion, or circulating absorption oil or other solvent, as used to process natural gas or refinery gas streams, and to recover product hydrocarbons, may be employed in embodiments of the present invention.

[0092] Vapor effluent stream 74 from product recovery unit 72 may be supplied to vapor-phase electrolysis unit 76. In certain embodiments, vapor effluent stream 74 may comprise methane and other unreacted lower molecular weight alkanes that were not recovered in product recovery unit 72. In addition, vapor effluent stream 74 further may comprise hydrogen bromide that was present in synthesis outlet stream 30 that was introduced to product recovery unit 72. In vapor-phase electrolysis unit 76, electrolysis of the hydrogen bromide may include using electric energy to electrolyze at least a portion of the hydrogen bromide to form elemental bromine at the anode and hydrogen at the cathode. The electrolysis of hydrogen bromide may occur in accordance with the half-reactions set forth above in equations (7) and (8). An example process for the vapor-phase electrolysis of hydrogen bromide is described in United States Patent No. 5,411,641, the entire disclosure of which is incorporated herein by reference.

[0093] In one embodiment, vapor effluent stream 74 may be introduced through the inlet of an electrolysis cell comprising a cation-transporting membrane and an anode and a cathode each disposed in contact with a respective side of the membrane. In the electrolysis cell, molecules of the hydrogen bromide may be reduced at the anode to produce bromine gas and hydrogen cations. The hydrogen cations may be transported through the membrane to the cathode side where the protons hydrogen cations combine with electrons on the cathode to form hydrogen gas. Examples of suitable cation-transporting membranes include a cationic membrane that comprise fluoro or perfluoromonomers, such as a copolymer of two or more fluoro or perfluoromonomers at least one of which contains pendant sulfonic acid groups. Another example of a suitable

cation-transporting membrane includes proton-conducting ceramics, such as beta-alumina.

[0094] In another embodiment, vapor effluent stream 74 may be introduced to the cathode side of an electrolysis cell comprising an anion-transporting membrane (e.g., a molten-salt saturated membrane) with an anode and a cathode each disposed on opposite sides of the membrane. In the electrolysis cell, molecules of the hydrogen bromide may be reduced at the cathode, combining with electrons to produce hydrogen gas and bromide anions. The bromide anions may then be transported through the membrane to the anode side where the bromide anions liberate electrons and combine to form the bromine.

[0095] Product hydrogen stream 78 comprising the hydrogen produced in vapor-phase electrolysis unit 76 may be removed therefrom. A portion of product hydrogen stream 78 may be supplied to hydrogenation reactor 6 as hydrogen stream 4. In certain embodiments, a sufficient amount of hydrogen may be provided to hydrogenation reactor to provide at least about 1 mole of hydrogen per mole of the multi-brominated alkanes supplied to hydrogenation reactor 6 and, in certain embodiments, to provide at least one mole of hydrogen per mole of di-brominated methane. The remaining portion of hydrogen in product hydrogen stream 78 may be withdrawn from the process as a product. In certain embodiments, for example, where there may be no local need for hydrogen, two more electrolysis cells may be used in parallel, with one or more operated with an air-depolarized cathode in which is passed over the cathode, producing water vapor rather than hydrogen. Operating the cell with an air-depolarized cathode may reduce the voltage and power required for the electrolysis.

[0096] The bromine produced in vapor-phase electrolysis unit 76 may be recycled to bromination reactor 10 via alkane/bromine recycle stream 77. In addition to the bromine, alkane/bromine recycle stream 77 also may comprise at least a portion of the alkanes that were present in vapor effluent stream 74 that is introduced to vapor-phase electrolysis unit 76. Alkane/bromine recycle stream 77 may comprise, for example, bromine, methane, and potentially other unreacted lower molecular weight alkanes. As illustrated, alkane/recycle stream 34 may be recycled and combined with gaseous feed stream 12. The bromine in alkane/recycle stream 77 may react with gaseous feed stream 12 in bromination reactor 10. While not illustrated, in certain embodiments, gaseous feed stream may also be combined with make-up stream of bromine. In certain embodiments, the alkanes that are recycled in alkane/bromine recycle stream 34 may be at least 1.5

56

times the feed gas molar volume. While not illustrated in Figure 9, in certain embodiments, another portion of the alkanes recovered from vapor-phase electrolysis unit 76 may be used as fuel for the process. Additionally, while also not illustrated in Figure 9, in certain embodiments, another portion of the alkanes recovered from vapor-phase electrolysis unit 76 may be recycled and used to dilute the brominated alkane concentration introduced into synthesis reactor 18. Where used to dilute the brominated alkane concentration, the residual vapor effluent generally should be recycled at a rate to absorb the heat of reaction such that synthesis reactor 18 is maintained at the selected operating temperature, for example, in the range of about 300° C to about 450° C in order to maximize conversion versus selectivity and to minimize the rate of catalyst deactivation due to the deposition of carbonaceous coke. Thus, the dilution provided by the recycled vapor effluent should permit selectivity of bromination in bromination reactor 10 to be controlled in addition to moderating the temperature in synthesis reactor 18.

[0097] Figures 10-14 illustrate embodiments of the present invention for the production of product hydrocarbons wherein mono-brominated alkanes and hydrogen bromides are bypassed around hydrogenation reactor 6. Because hydrogenation reactor 6 in the configuration of Figures 10-14 has a reduced flow of more concentrated reactants than the series configuration previously described, hydrogenation reactor 6 may be of smaller size, potentially requiring less catalyst and reducing the pressure drop across the entire process.

[0098] As illustrated in Figures 10-14, brominated stream 16 may be removed from bromination reactor 10. In general, brominated stream 16 may comprise brominated alkanes and hydrogen bromide. The brominated alkanes present in brominated stream 16 may comprise mono-brominated alkanes and multi-brominated alkanes. For separation of the multi-brominated alkanes, brominated stream 16 may be introduced to first heat exchanger 80. Because the multi-brominated alkanes have a high boiling point related to other components of brominated stream 16, such as the mono-brominated alkanes, hydrogen bromide, and residual methane or other light alkanes, the multi-brominated alkanes may be readily condensed by cooling brominated stream 16 in first heat exchanger 80. Brominated stream 16 may be cooled, for example, to a temperature of about 10° C to about 90° C.

[0099] Gaseous brominated effluent 82 may be removed from first heat exchanger 80 and reheated in second heat exchanger 84 to form synthesis reactor feed

57

stream 86. In second heat exchanger 84, gaseous brominated effluent 82 may be heated, for example, to a temperature of about 300° C to about 400° C. In general, gaseous brominated effluent 82 may comprise the portion of brominated stream 16 that was not condensed in first heat exchanger 80. By way of example, gaseous brominated effluent
5 82 may comprise mono-brominated alkanes, hydrogen bromide, residual methane or other light alkanes, and some residual multi-brominated alkanes that were not condensed.

[0100] Condensed brominated stream 88 may be removed from first heat exchanger 80 and vaporized in third heat exchanger 90 to form hydrogenation reactor feed stream 92. In third heat exchanger 90, condensed brominated stream 88 may be
10 heated, for example, to a temperature of about 200° C to about 450° C to vaporize the multi-brominated alkanes. In general, condensed brominated stream 88 may comprise the portion of brominated stream 16 that was condensed in first heat exchange 80. By way of example, condensed brominated stream 88 may comprise multi-brominated alkanes and a small amount of mono-brominated alkanes that have condensed along with the multi-
15 brominated alkanes. For example, at least of portion of the multi-brominated alkanes formed in bromination reactor 10 may be condensed in first heat exchanger 80 and then vaporized in third heat exchanger 90.

[0101] In the illustrated embodiment, hydrogenation reactor feed stream 92 from third heat exchanger 90 may be combined with hydrogen stream 4 and
20 introduced into hydrogenation reactor 6. In hydrogenation reactor 6, the multi-brominated alkanes present in hydrogenation reactor feed stream 92 may react with the hydrogen to form hydrogen bromide and one or more brominated alkanes with fewer bromine substituents. In accordance with embodiments of the present invention, it is believed that hydrogenation reactor 6 may be operated to form mono-brominated alkanes
25 and hydrogen bromide with a high, up to nearly 100% selectivity, in that essentially all the multi-brominated alkanes may be converted to mono-brominated alkanes. It is believed that higher temperature, while resulting in high apparent conversion of the multi-brominated alkanes, also accelerates coking. Thus, operation at lower temperatures, at the expense of requiring a larger reactor to achieve high conversion of the multi-
30 brominated alkanes, may be acceptable due to the lower losses due to the formation of coke and slower catalyst deactivation. It has been found that high activity may be restored to the catalyst by regeneration with an oxygen-containing gas mixture or air.

58

[0102] Concentrated hydrogenated stream 94 comprising the hydrogen bromide and the brominated alkanes with fewer bromine substituents may be withdrawn from hydrogenation reactor 6. By way of example, concentrated hydrogenated stream 94 withdrawn from the hydrogenation reactor may comprise the hydrogen bromide and mono-brominated alkanes. Hydrogenation reactor 6 and hydrogen stream 4 are described in more detail with respect to Figure 1 above. Concentrated hydrogenated stream 94 may be combined with synthesis reactor feed stream 86 and introduced to synthesis reactor 18. Synthesis reactor 18 and other components of Figures 10-14 are described in more detail with respect to the figures above.

[0103] To facilitate a better understanding of the present invention, the following examples of certain aspects of some embodiments are given. In no way should the following examples be read to limit, or define, the entire scope of the invention.

EXAMPLE 1

[0104] A mixture of di-brominated methane, methane, and hydrogen was reacted at 390° C at 60 psig over a catalyst with a gas hourly space velocity (defined as the gas flow rate in standard liters per hour divided by the gross reactor-catalyst bed volume, including catalyst-bed porosity, in liters) of approximately 750 hr⁻¹. The catalyst comprised ferric bromide dispersed on a low-surface-area silica support. Figure 15 is a graph illustrating the conversion di-brominated methane versus time. Figure 16 is graph illustrating the concentration of di-brominated methane and mono-brominated methane in the streams entering and leaving the reactor. Figure 17 is a graph illustrating the concentration of hydrogen bromide and hydrogen in the streams entering and leaving the reactor. As illustrated by this example, the conversion of di-brominated methane to mono-brominated methane may occur with near 100% selectively. In addition, it can also be inferred from these results that di-brominated methane is substantially more reactive with respect to hydrogenation over this catalyst than mono-brominated methane. Otherwise, the brominated methane would have been partially or totally converted to methane and HBr.

EXAMPLE 2

[0105] A mixture of di-brominated methane, methane, and hydrogen was reacted at 390° C and 60 psig over a catalyst with a gas hourly space velocity of approximately 750 hr⁻¹. The catalyst comprised platinum dispersed on a low-surface-area silica support. Figure 18 is a graph illustrating the conversion di-brominated methane

versus time. Figure 19 is graph illustrating the concentration of di-brominated methane and mono-brominated methane in the streams entering and leaving the reactor. Figure 20 is a graph illustrating the concentration of hydrogen bromide and hydrogen in the streams entering and leaving the reactor. In addition, it can also be inferred from these results that di-brominated methane is substantially more reactive with respect to hydrogenation over this catalyst than mono-brominated methane. Otherwise, the brominated methane would have been partially or totally converted to methane and HBr.

[0106] Therefore, the present invention is well adapted to attain the ends and advantages mentioned as well as those that are inherent therein. The particular embodiments disclosed above are illustrative only, as the present invention may be modified and practiced in different but equivalent manners apparent to those skilled in the art having the benefit of the teachings herein. Furthermore, no limitations are intended to the details of construction or design herein shown, other than as described in the claims below. It is therefore evident that the particular illustrative embodiments disclosed above may be altered or modified, and all such variations are considered within the scope and spirit of the present invention. In particular, every range of values (of the form, "from about a to about b," or, equivalently, "from approximately a to b," or, equivalently, "from approximately a-b") disclosed herein is to be understood as referring to the power set (the set of all subsets) of the respective range of values, and set forth every range encompassed within the broader range of values. Moreover, the indefinite articles "a" or "an", as used in the claims, are defined herein to mean one or more than one of the element that it introduces. Also, the terms in the claims have their plain, ordinary meaning unless otherwise explicitly and clearly defined by the patentee.

What is claimed is:

1. A method comprising:
reacting at least hydrogen and multi-brominated alkanes in the presence of a catalyst to form a hydrogenated stream comprising brominated alkanes
5 having fewer bromine substituents than the multi-brominated alkanes reacted with the hydrogen.
2. The method of claim 1, wherein the multi-brominated alkanes comprise di-brominated methane, and wherein the brominated alkanes having fewer bromine substituents comprise mono-brominated methane.
- 10 3. The method of claim 1, wherein the catalyst comprises a catalyst capable of forming multiple thermally reversible complexes with bromine.
4. The method of claim 1, wherein the catalyst comprises a catalyst selected from the group consisting of iron oxide deposited on a support and platinum dispersed on a support.
- 15 5. A method comprising:
forming bromination products comprising brominated alkanes from bromination reactants comprising alkanes and bromine, wherein the brominated alkanes comprise mono-brominated alkanes and multi-brominated alkanes;
forming hydrogenation products comprising additional mono-
20 brominated alkanes from hydrogenation reactants comprising hydrogen and at least a portion of the multi-brominated alkanes formed from the bromination reactants; and
forming synthesis products comprising hydrocarbons from synthesis reactants comprising reactant mono-brominated bromines, wherein the reactant mono-brominated bromines comprise at least a portion of the mono-brominated alkanes
25 formed from the bromination reactants and at least a portion of the additional mono-brominated alkanes formed from the hydrogenation reactants.
6. The method of claim 5, wherein the multi-brominated alkanes present in the brominated alkanes comprise di-brominated methane.
7. The method of claim 5, wherein forming the bromination
30 products comprises reacting at least the alkanes and the bromine in the presence of a catalyst.
8. The method of claim 5, wherein forming the hydrogenation products comprises reacting at least the hydrogen and the portion of the multi-brominated alkanes in the presence of a catalyst.

61

9. The method of claim 8, wherein the catalyst comprises a catalyst capable of forming multiple thermally reversible complexes with bromine.

10. The method of claim 8, wherein the catalyst comprises a catalyst selected from the group consisting of iron oxide deposited on a support and platinum dispersed on a support.

11. The method of claim 5, comprising reacting at least alkanes and steam to form produced hydrogen, wherein the hydrogen present in the hydrogenation reactants comprises the produced hydrogen.

12. The method of claim 5, comprising electrolyzing hydrogen bromide to form produced hydrogen, wherein the hydrogen present in the hydrogenation reactants comprises the produced hydrogen.

13. The method of claim 5, comprising electrolyzing a metal bromide salt to form produced hydrogen, wherein the hydrogen present in the hydrogenation reactants comprises the produced hydrogen.

14. The method of claim 5, wherein forming the synthesis products comprises reacting at least the reactant mono-brominated alkanes in the presence of a catalyst.

15. The method of claim 14, wherein the catalyst comprises a synthetic crystalline alumino-silicate oxide framework.

16. The method of claim 5, comprising recovering a liquid product stream comprising C5+ hydrocarbons, wherein the C5+ hydrocarbons are present in the hydrocarbons formed in the step of forming synthesis products.

17. The method of claim 5, comprising recovering a liquid product stream comprising olefins, wherein the olefins are present in the hydrocarbons formed in the step of forming synthesis products.

18. The method of claim 5, comprising:
separating hydrogen bromide from at least a portion of the hydrocarbons present in the synthesis products by dissolving the hydrogen bromide in water;
neutralizing at least a portion of the hydrogen bromide to form a metal bromide salt; and
oxidizing at least a portion of the metal bromide salt to form oxidation products comprising recovered bromine; and

recycling the recovered bromine formed in the oxidizing step, wherein the recovered bromide is used in forming additional brominated alkanes.

19. The method of claim 18, comprising:

5 electrolyzing another portion of the hydrogen bromide to form electrolysis products comprising produced hydrogen and additional recovered bromine,

recycling the produced hydrogen, and

recycling the additional recovered bromine.

20. The method of claim 18, comprising:

10 electrolyzing another portion of the metal bromide salt to form electrolysis products comprising produced hydrogen and additional recovered bromine,

recycling the produced hydrogen, and

recycling the additional recovered bromine.

15 21. The method of claim 5, comprising

separating hydrogen bromide from at least a portion of the hydrocarbons present in the synthesis products, the separating comprising reacting the hydrogen bromide with a metal oxide to form a metal bromide;

20 oxidizing the metal bromide to form oxidation products comprising the metal oxide and recovered bromine; and

recycling the recovered bromine formed in the oxidizing step, wherein the recovered bromine is used in forming additional brominated alkanes.

22. The method of claim 21, comprising:

25 prior to the step of separating the hydrogen bromide, separating the synthesis products into a first synthesis product stream and a second synthesis product stream, wherein the first synthesis product stream comprises the portion of the hydrocarbons reacted with the metal oxide;

separating additional hydrogen bromide from the hydrocarbons present in the second synthesis product stream; and

30 electrolyzing at least a portion of the additional hydrogen bromide to form electrolysis products comprising produced hydrogen and additional recovered bromine;

recycling the produced hydrogen; and

recycling the recovered bromine.

53

23. The method of claim 21, comprising:

prior to the step of separating the hydrogen bromide, separating the synthesis products into a first synthesis product stream and a second synthesis product stream, wherein the first synthesis product stream comprises the portion of the hydrocarbons reacted with the metal oxide;

separating additional hydrogen bromide from the hydrocarbons present in the second synthesis product stream;

neutralizing the additional hydrogen bromide to form neutralization products comprising a metal bromide salt;

electrolyzing at least a portion of the additional metal bromide salt to form electrolysis products comprising produced hydrogen and additional recovered bromine;

recycling the produced hydrogen; and

recycling the additional recovered bromine.

24. The method of claim 5, comprising:

introducing the synthesis products into a product recovery unit, wherein the synthesis products further comprise hydrogen bromide and unreacted methane;

removing a liquid product stream comprising product hydrocarbons from the product recovery unit;

removing a stream comprising the hydrogen bromide and the unreacted methane from the product recovery unit;

electrolyzing at least a portion of the hydrogen bromide to form electrolysis products comprising recovered bromine and produced hydrogen;

recycling the recovered bromine; and

recycling at least a portion of the produced hydrogen.

25. The method of claim 5, comprising: operating at least one electrolysis cell used in the electrolyzing step in an air-depolarized mode, such that the electrolysis products further comprise water.

26. The method of claim 5, comprising separating the bromination products into a bypass stream and a hydrogenation feed stream comprising the hydrogenation reactants.

27. The method of claim 26, wherein the separating step comprises cooling the bromination products.

64

28. The method of claim 27, comprising:

heating the bypass stream; and

heating the hydrogenation feed stream.

29. A system comprising:

5 a bromination reactor configured to form bromination products comprising brominated alkanes from bromination reactants comprising alkanes and bromine, wherein the brominated alkanes comprise mono-brominated alkanes and multi-brominated alkanes;

10 a hydrogenation reactor in fluid communication with the bromination reactor and configured to form hydrogenation products comprising additional mono-brominated alkanes from hydrogenation reactants comprising hydrogen and at least a portion of the multi-brominated alkanes from the bromination reactor; and

15 a synthesis reactor in fluid communication with the hydrogenation reactor and configured to form synthesis products comprising hydrocarbons from synthesis reactants comprising reactant mono-brominated bromines, wherein the reactant mono-brominated bromines comprise at least a portion of the mono-brominated alkanes from the bromination reactor and at least a portion of the additional mono-brominated alkanes from the hydrogenation reactor.

What is claimed is:

1. A method comprising:
reacting at least hydrogen and multi-brominated alkanes in the presence of a catalyst to form a hydrogenated stream comprising brominated alkanes having fewer bromine substituents than the multi-brominated alkanes reacted with the hydrogen.
2. The method of claim 1, wherein the multi-brominated alkanes comprise di-brominated methane, and wherein the brominated alkanes having fewer bromine substituents comprise mono-brominated methane.
3. The method of claim 1, wherein the catalyst comprises a catalyst capable of forming multiple thermally reversible complexes with bromine.
4. The method of claim 1, wherein the catalyst comprises a catalyst selected from the group consisting of iron oxide deposited on a support and platinum dispersed on a support.
5. A method comprising:
forming bromination products comprising brominated alkanes from bromination reactants comprising alkanes and bromine, wherein the brominated alkanes comprise mono-brominated alkanes and multi-brominated alkanes;
forming hydrogenation products comprising additional mono-brominated alkanes from hydrogenation reactants comprising hydrogen and at least a portion of the multi-brominated alkanes formed from the bromination reactants; and
forming synthesis products comprising hydrocarbons from synthesis reactants comprising reactant mono-brominated bromines, wherein the reactant mono-brominated bromines comprise at least a portion of the mono-brominated alkanes formed from the bromination reactants and at least a portion of the additional mono-brominated alkanes formed from the hydrogenation reactants.
6. The method of claim 5, wherein the multi-brominated alkanes present in the brominated alkanes comprise di-brominated methane.
7. The method of claim 5, wherein forming the bromination products comprises reacting at least the alkanes and the bromine in the presence of a catalyst.
8. The method of claim 5, wherein forming the hydrogenation products comprises reacting at least the hydrogen and the portion of the multi-brominated alkanes in the presence of a catalyst.

65

9. The method of claim 8, wherein the catalyst comprises a catalyst capable of forming multiple thermally reversible complexes with bromine.

10. The method of claim 8, wherein the catalyst comprises a catalyst selected from the group consisting of iron oxide deposited on a support and
5 platinum dispersed on a support.

11. The method of claim 5, comprising reacting at least alkanes and steam to form produced hydrogen, wherein the hydrogen present in the hydrogenation reactants comprises the produced hydrogen.

12. The method of claim 5, comprising electrolyzing hydrogen
10 bromide to form produced hydrogen, wherein the hydrogen present in the hydrogenation reactants comprises the produced hydrogen.

13. The method of claim 5, comprising electrolyzing a metal bromide salt to form produced hydrogen, wherein the hydrogen present in the hydrogenation reactants comprises the produced hydrogen.

14. The method of claim 5, wherein forming the synthesis products
15 comprises reacting at least the reactant mono-brominated alkanes in the presence of a catalyst.

15. The method of claim 14, wherein the catalyst comprises a synthetic crystalline aluminosilicate oxide framework.

16. The method of claim 5, comprising recovering a liquid product
20 stream comprising C5+ hydrocarbons, wherein the C5+ hydrocarbons are present in the hydrocarbons formed in the step of forming synthesis products.

17. The method of claim 5, comprising recovering a liquid product
25 stream comprising olefins, wherein the olefins are present in the hydrocarbons formed in the step of forming synthesis products.

18. The method of claim 5, comprising:
separating hydrogen bromide from at least a portion of the hydrocarbons present in the synthesis products by dissolving the hydrogen bromide in water;

30 neutralizing at least a portion of the hydrogen bromide to form a metal bromide salt; and

oxidizing at least a portion of the metal bromide salt to form oxidation products comprising recovered bromine; and

67

recycling the recovered bromine formed in the oxidizing step, wherein the recovered bromine is used in forming additional brominated alkanes.

19. The method of claim 18, comprising:

electrolyzing another portion of the hydrogen bromide to form
5 electrolysis products comprising produced hydrogen and additional recovered bromine,

recycling the produced hydrogen, and

recycling the additional recovered bromine.

20. The method of claim 18, comprising:

10 electrolyzing another portion of the metal bromide salt to form electrolysis products comprising produced hydrogen and additional recovered bromine,

recycling the produced hydrogen, and

recycling the additional recovered bromine.

15 21. The method of claim 5, comprising

separating hydrogen bromide from at least a portion of the hydrocarbons present in the synthesis products, the separating comprising reacting the hydrogen bromide with a metal oxide to form a metal bromide;

20 oxidizing the metal bromide to form oxidation products comprising the metal oxide and recovered bromine; and

recycling the recovered bromine formed in the oxidizing step, wherein the recovered bromine is used in forming additional brominated alkanes.

22. The method of claim 21, comprising:

25 prior to the step of separating the hydrogen bromide, separating the synthesis products into a first synthesis product stream and a second synthesis product stream, wherein the first synthesis product stream comprises the portion of the hydrocarbons reacted with the metal oxide;

separating additional hydrogen bromide from the hydrocarbons present in the second synthesis product stream; and

30 electrolyzing at least a portion of the additional hydrogen bromide to form electrolysis products comprising produced hydrogen and additional recovered bromine;

recycling the produced hydrogen; and

recycling the recovered bromine.

23. The method of claim 21, comprising:
prior to the step of separating the hydrogen bromide, separating the synthesis products into a first synthesis product stream and a second synthesis product stream, wherein the first synthesis product stream comprises the portion of the hydrocarbons reacted with the metal oxide;
5 separating additional hydrogen bromide from the hydrocarbons present in the second synthesis product stream;
neutralizing the additional hydrogen bromide to form neutralization products comprising a metal bromide salt;
10 electrolyzing at least a portion of the additional metal bromide salt to form electrolysis products comprising produced hydrogen and additional recovered bromine;
recycling the produced hydrogen; and
recycling the additional recovered bromine.
- 15 24. The method of claim 5, comprising:
introducing the synthesis products into a product recovery unit, wherein the synthesis products further comprise hydrogen bromide and unreacted methane;
removing a liquid product stream comprising product hydrocarbons
20 from the product recovery unit;
removing a stream comprising the hydrogen bromide and the unreacted methane from the product recovery unit;
electrolyzing at least a portion of the hydrogen bromide to form electrolysis products comprising recovered bromine and produced hydrogen;
25 recycling the recovered bromine; and
recycling at least a portion of the produced hydrogen.
25. The method of claim 5, comprising: operating at least one electrolysis cell used in the electrolyzing step in an air-depolarized mode, such that the electrolysis products further comprise water.
- 30 26. The method of claim 5, comprising separating the bromination products into a bypass stream and a hydrogenation feed stream comprising the hydrogenation reactants.
27. The method of claim 26, wherein the separating step comprises cooling the bromination products.

28. The method of claim 27, comprising:

heating the bypass stream; and

heating the hydrogenation feed stream.

29. A system comprising:

5 a bromination reactor configured to form bromination products comprising brominated alkanes from bromination reactants comprising alkanes and bromine, wherein the brominated alkanes comprise mono-brominated alkanes and multi-brominated alkanes;

10 a hydrogenation reactor in fluid communication with the bromination reactor and configured to form hydrogenation products comprising additional mono-brominated alkanes from hydrogenation reactants comprising hydrogen and at least a portion of the multi-brominated alkanes from the bromination reactor; and

15 a synthesis reactor in fluid communication with the hydrogenation reactor and configured to form synthesis products comprising hydrocarbons from synthesis reactants comprising reactant mono-brominated bromines, wherein the reactant mono-brominated bromines comprise at least a portion of the mono-brominated alkanes from the bromination reactor and at least a portion of the additional mono-brominated alkanes from the hydrogenation reactor.

20 30. The method of claim 5, wherein the alkanes are sourced from natural gas, coal-bed methane, regasified liquefied natural gas, gas derived from gas hydrates and/or clathrates, gas derived from anerobic 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.

25 31. The method of claim 5, wherein the alkanes are sourced from synthetically produced alkanes.

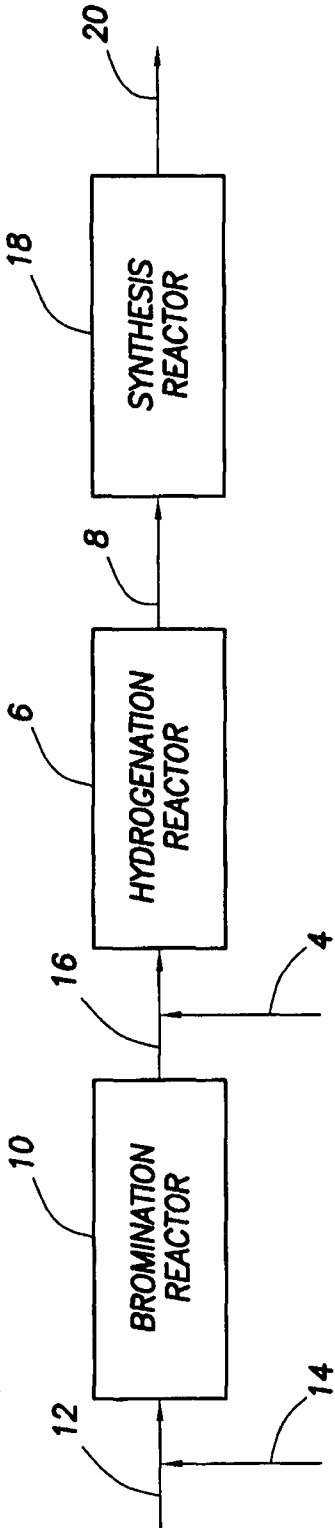
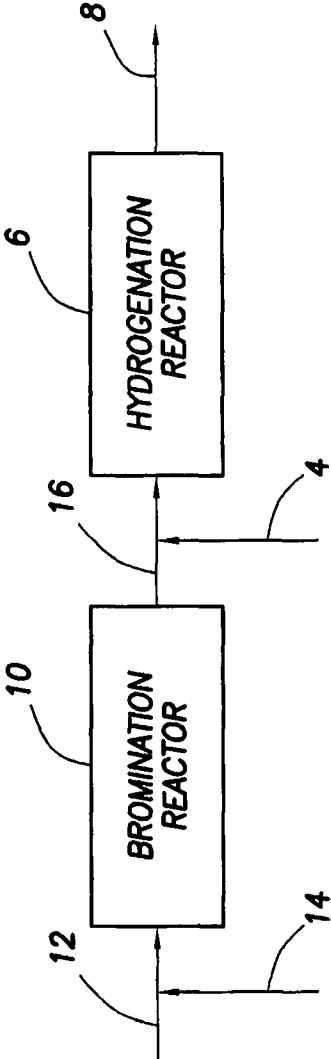
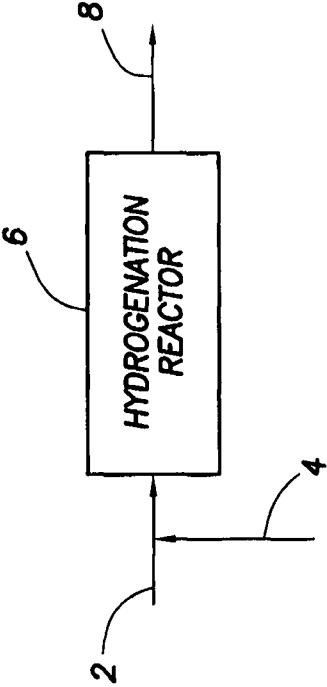
32. The method of claim 5, wherein the alkanes are sourced from synthetically produced natural gas.

33. The method of claim 5, wherein the alkanes are sourced from gas derived in the processing of tar sands.

8

+

1/18



+

1

+

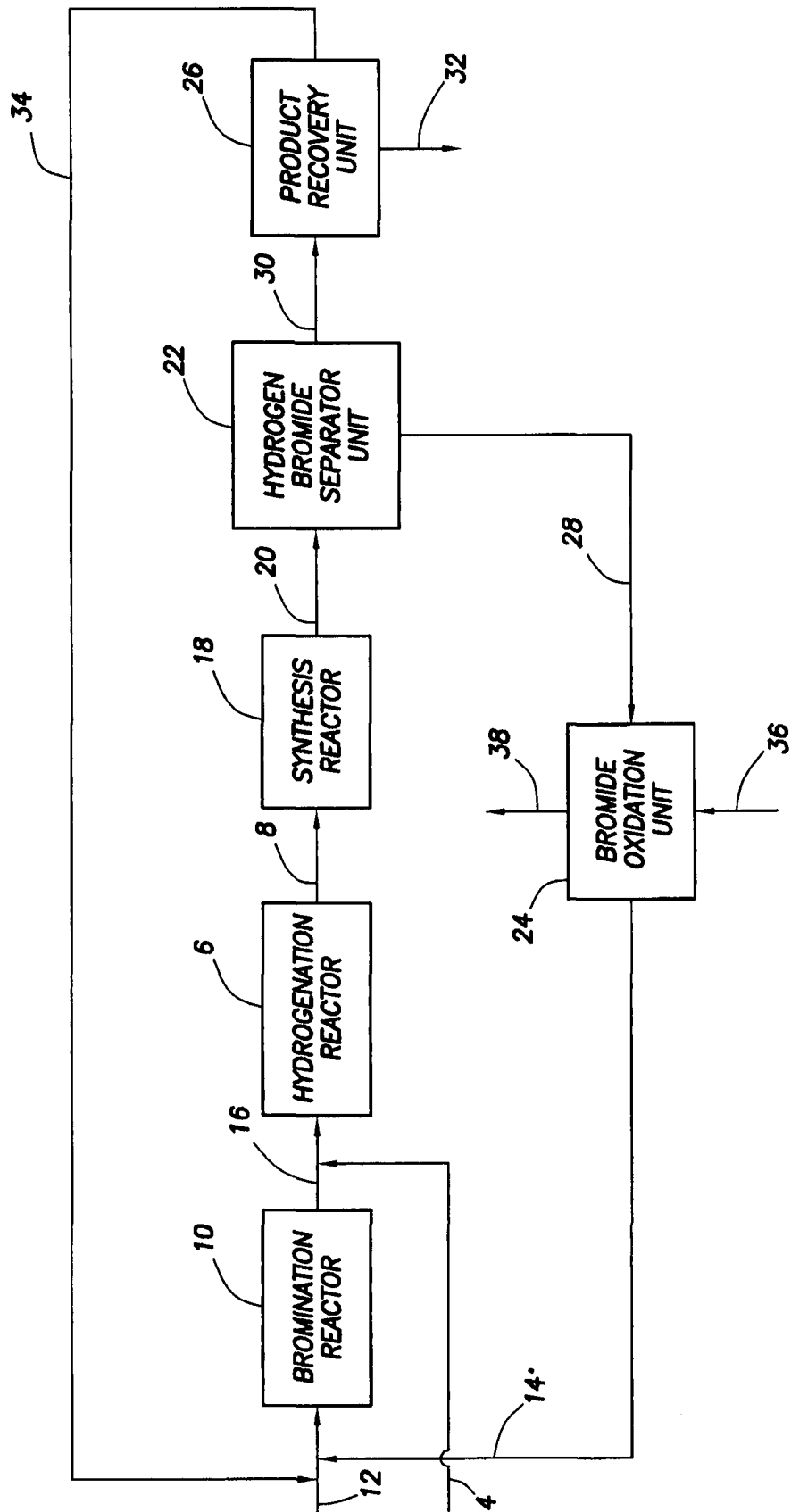


FIG. 4

+

72

+

3/18

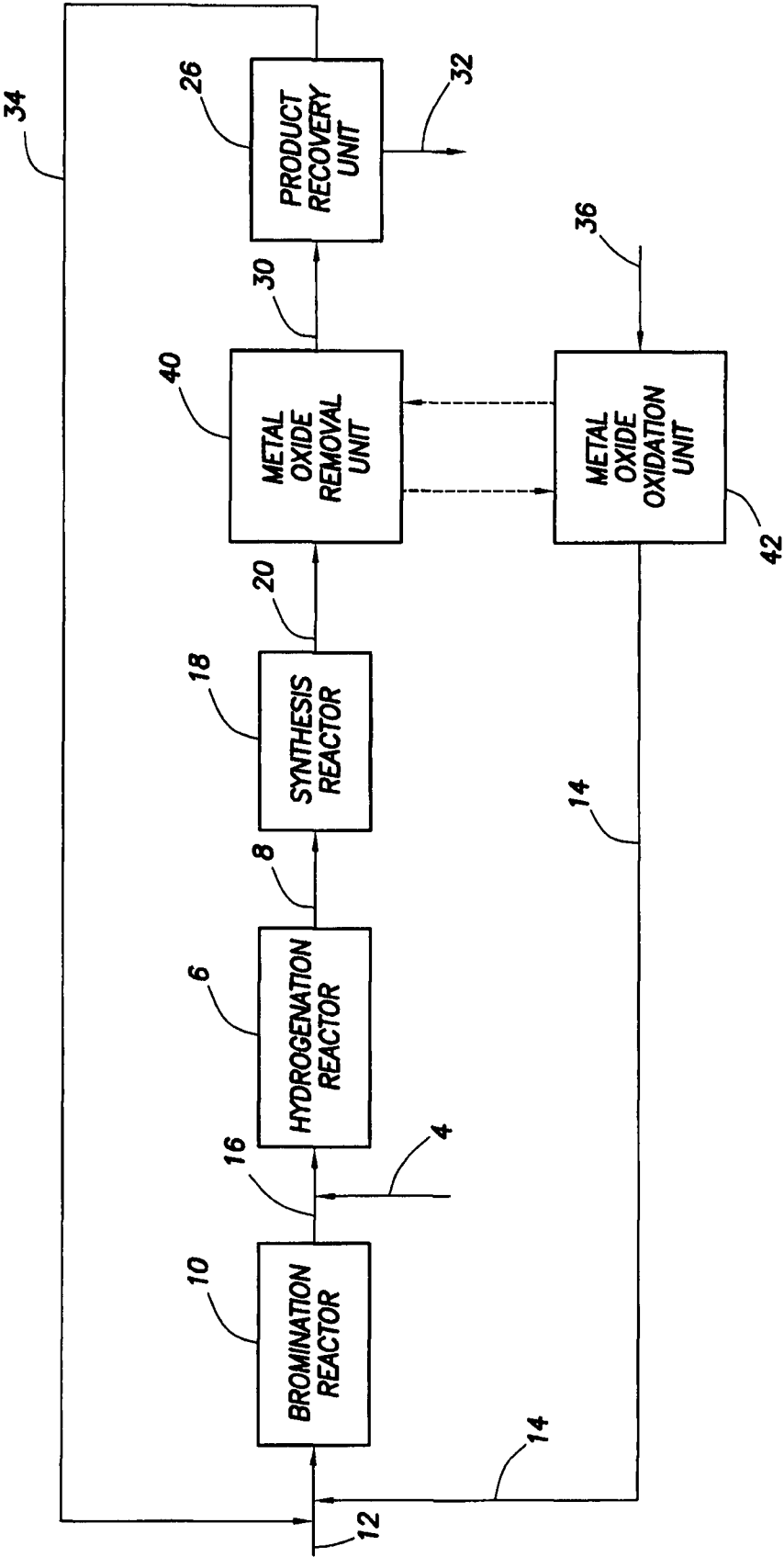


FIG.5

+

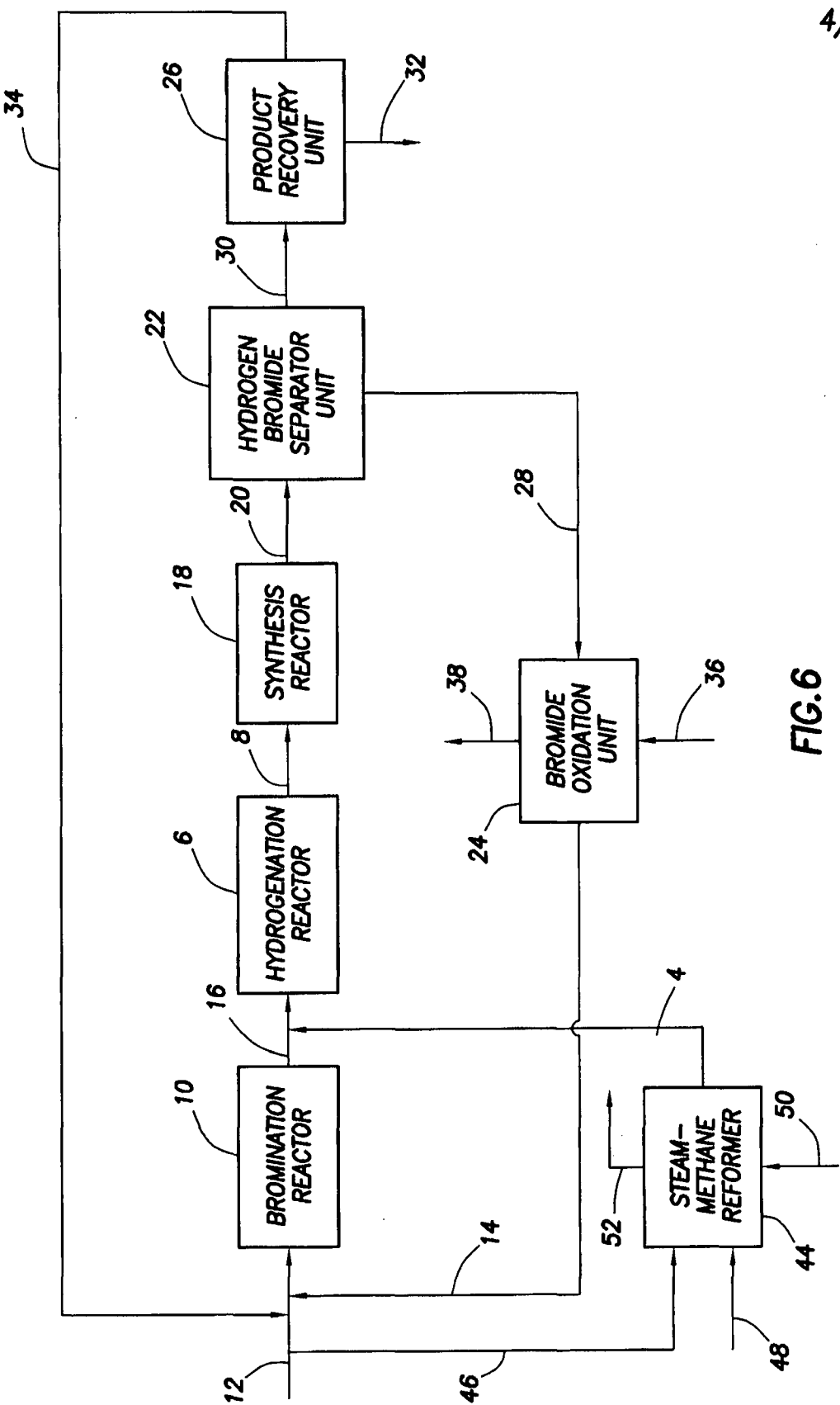


FIG. 6

74

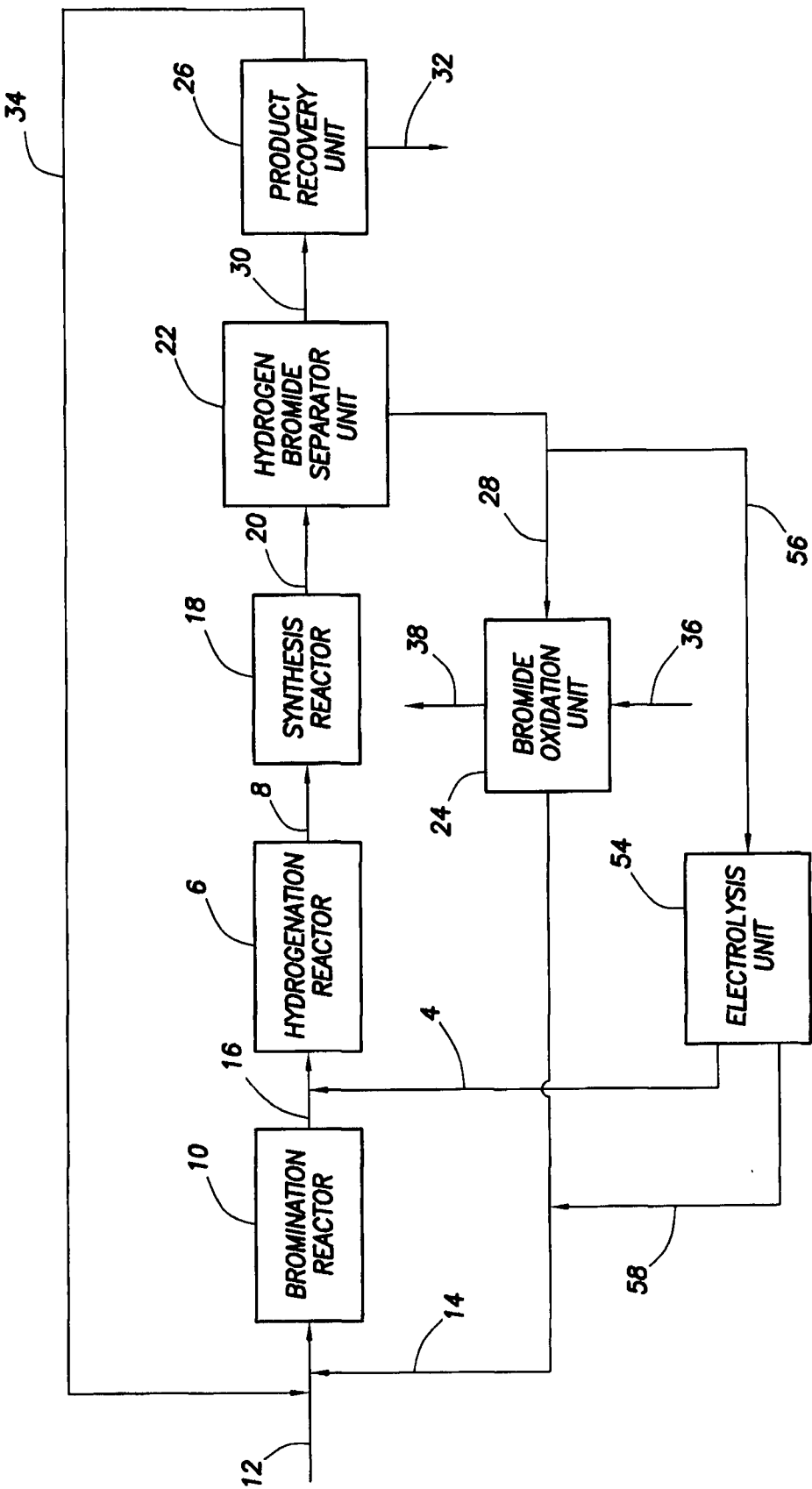
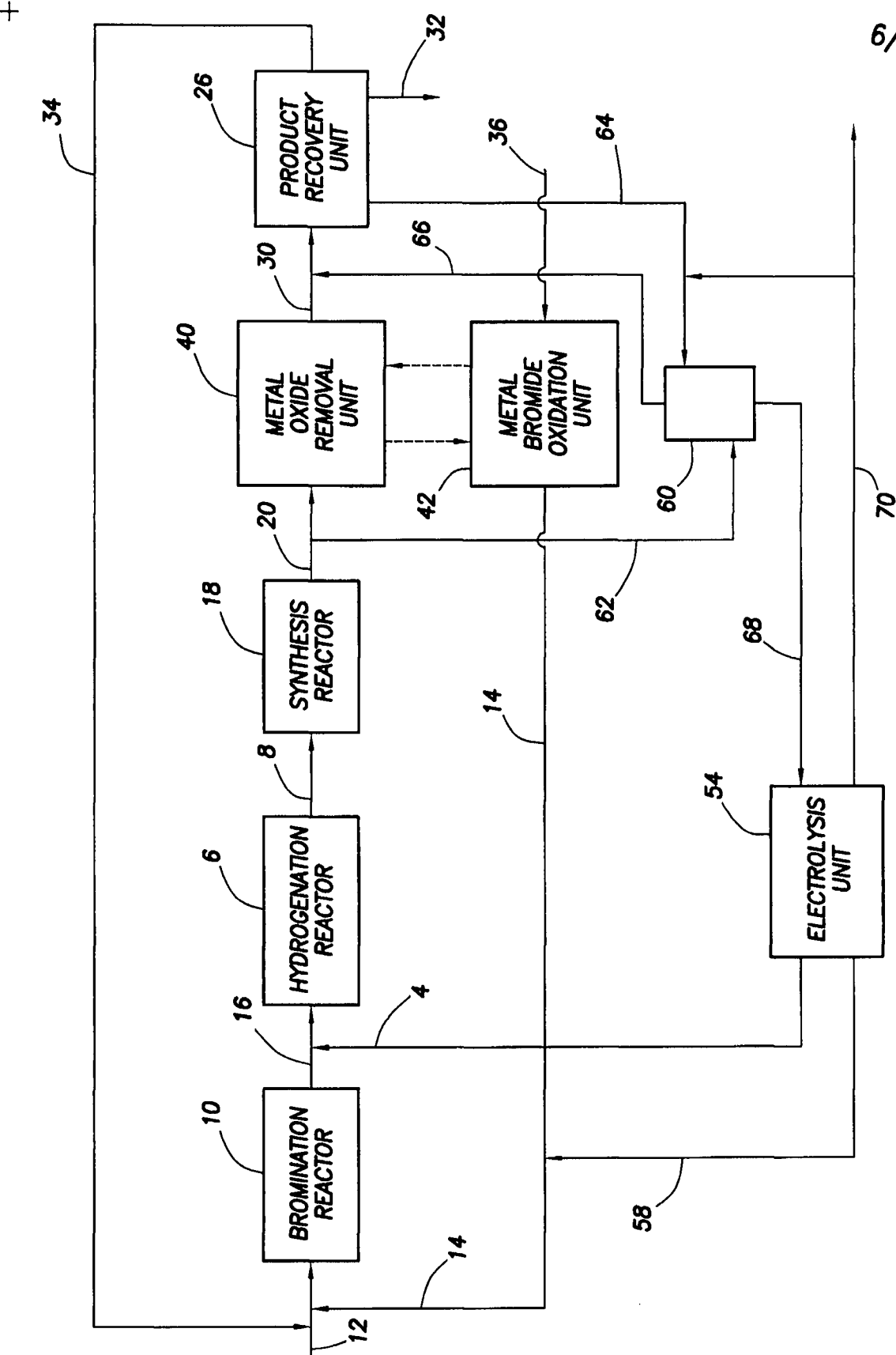


FIG. 7

75



6/18

FIG. 8

76

+

7/18

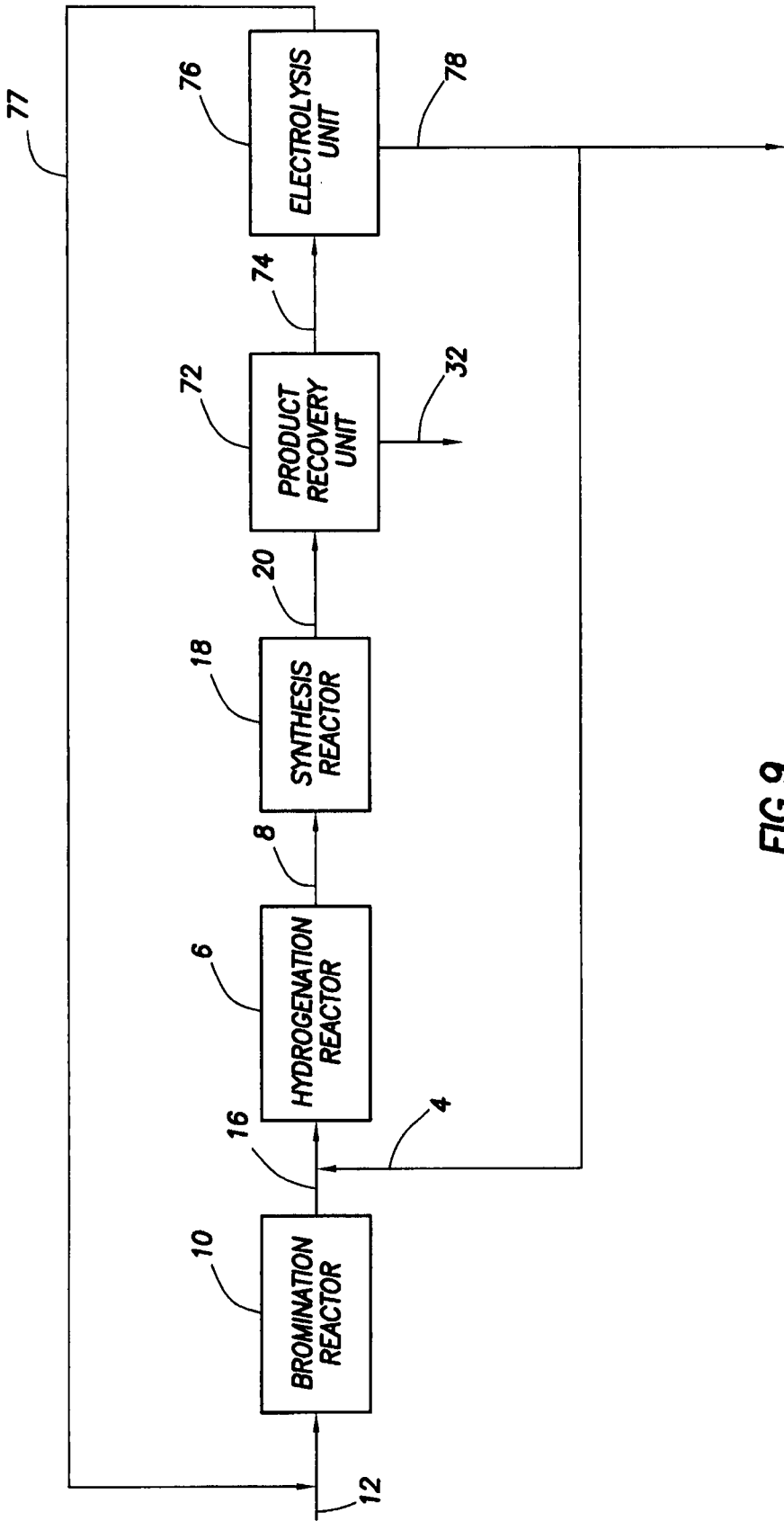
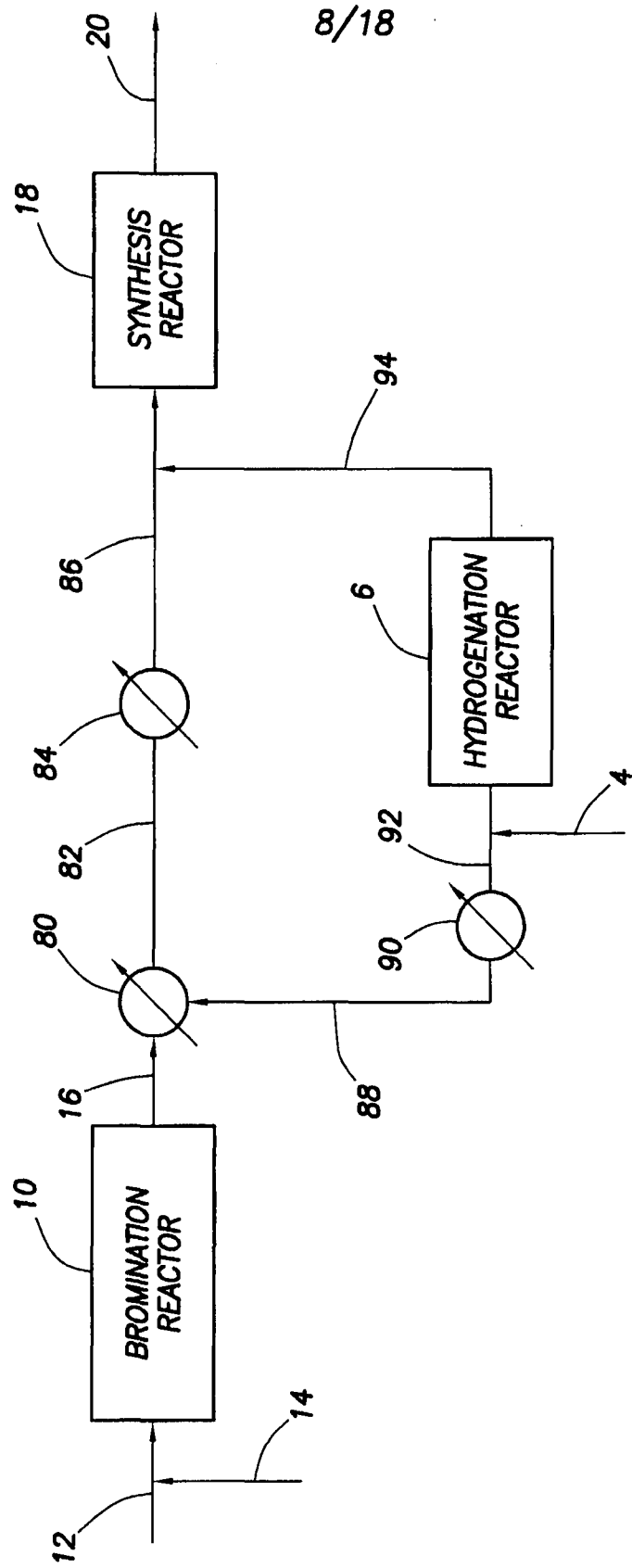


FIG.9

+

77

+



8/18

FIG.10

+

28

9/18

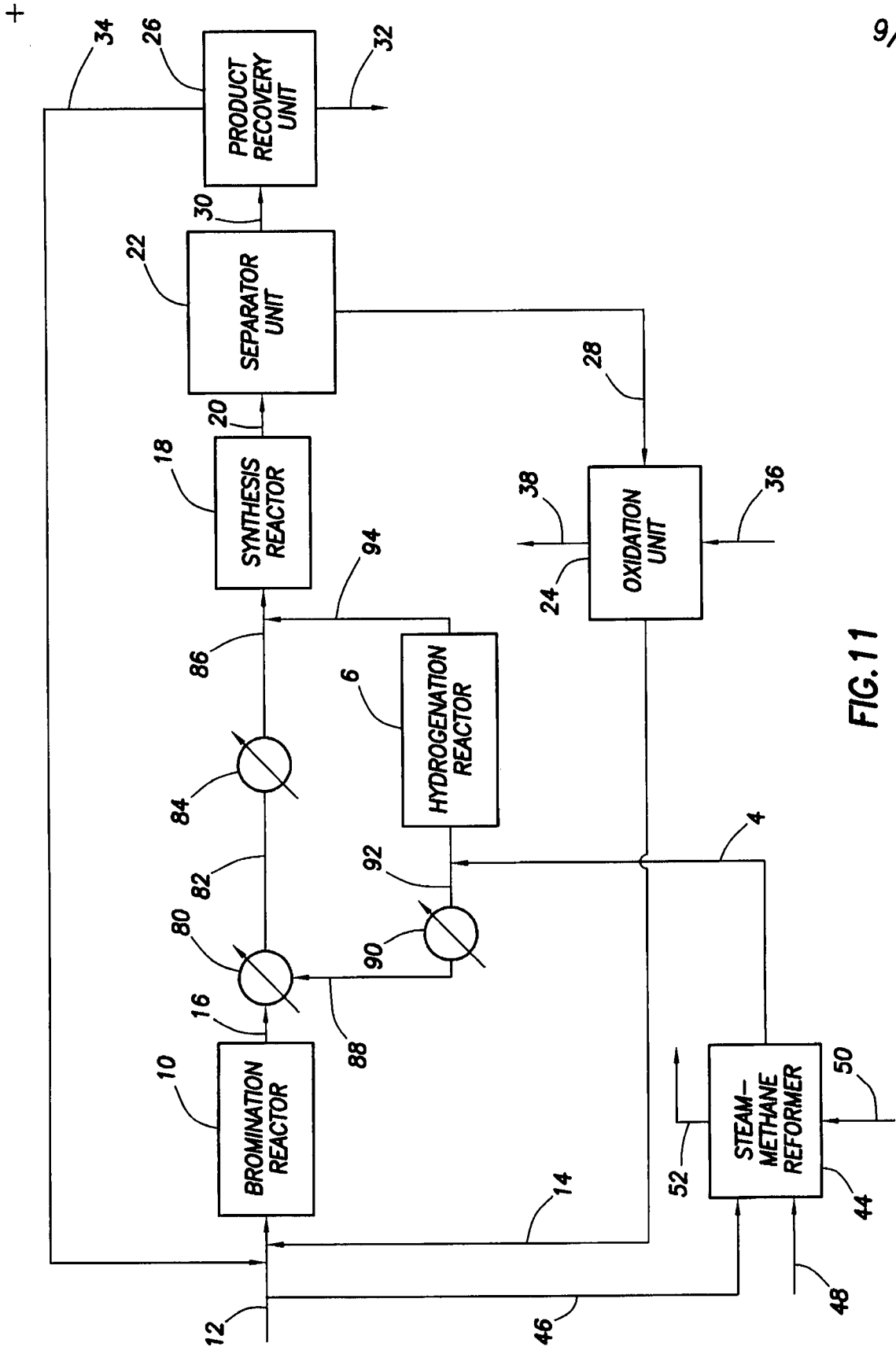


FIG. 11

29

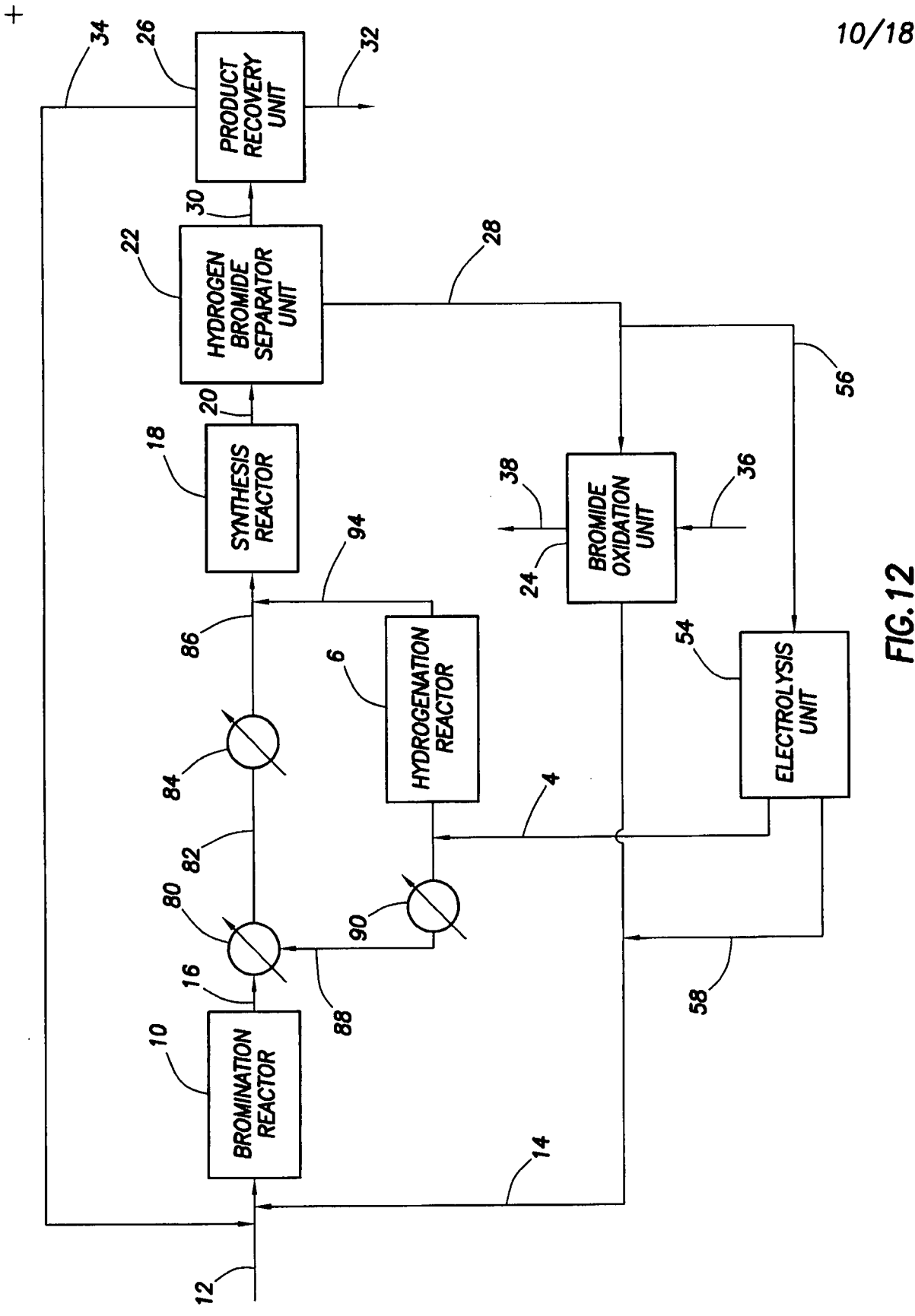


FIG.12

20

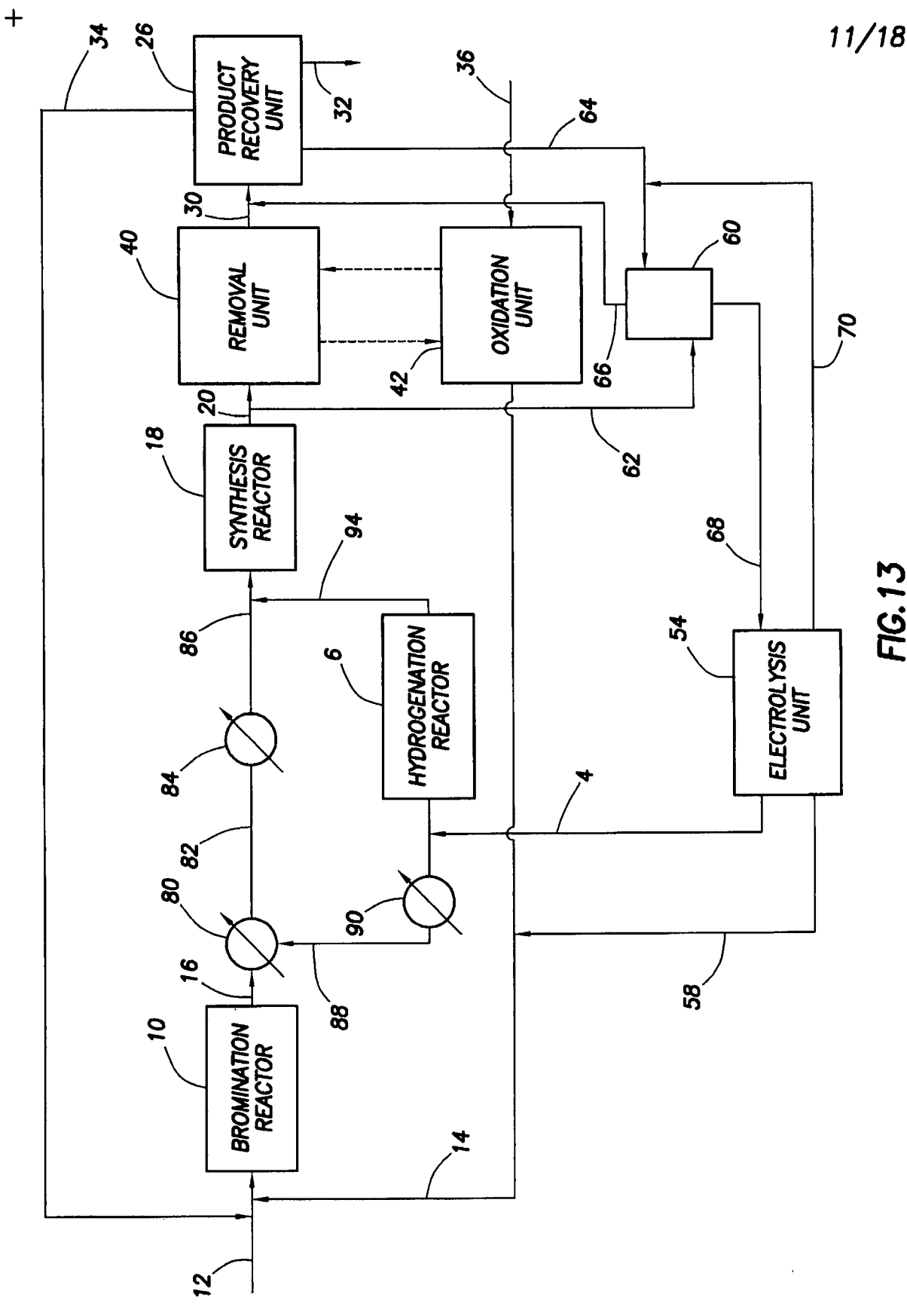


FIG. 13

81

+

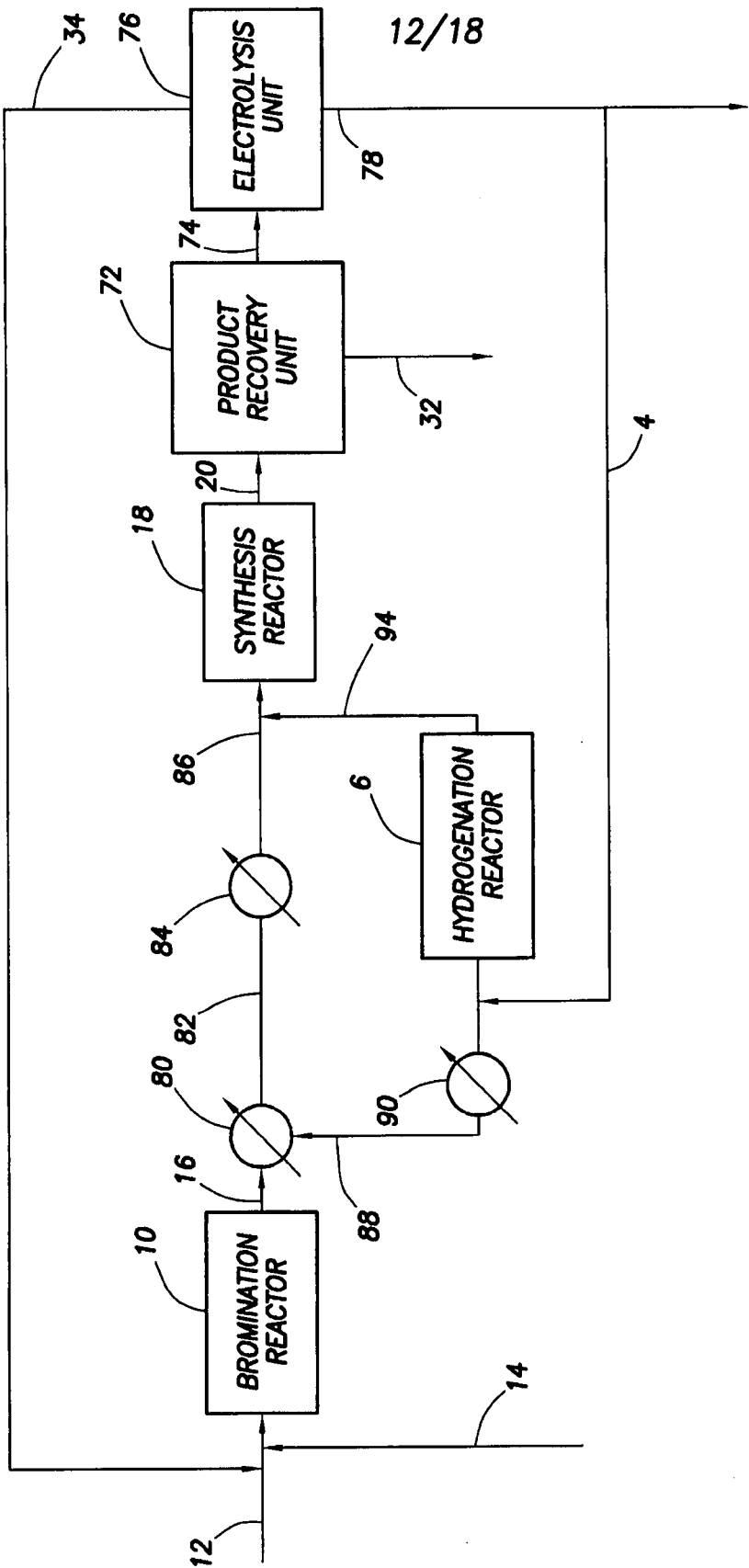
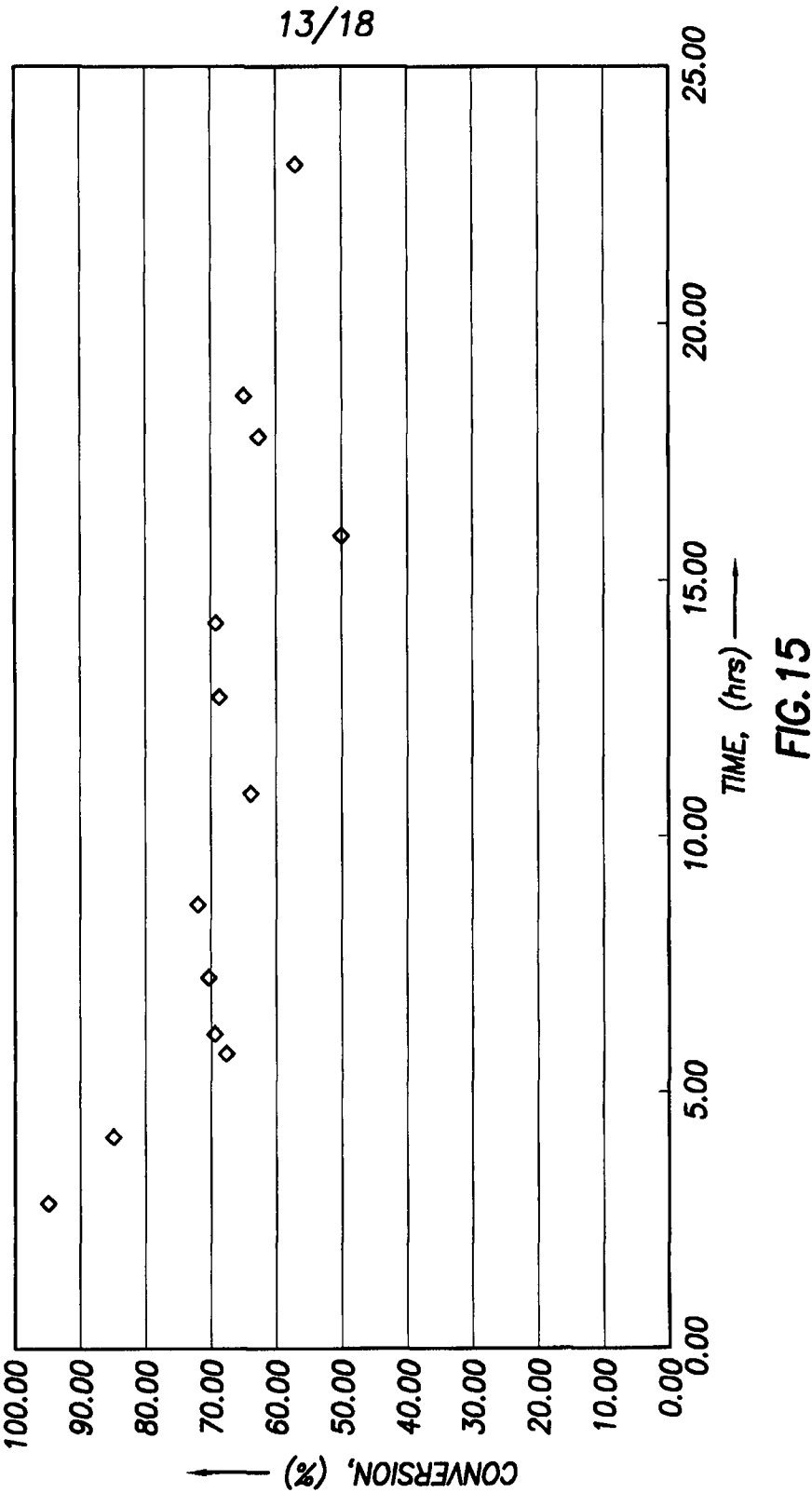


FIG.14

+

+



+

73

+

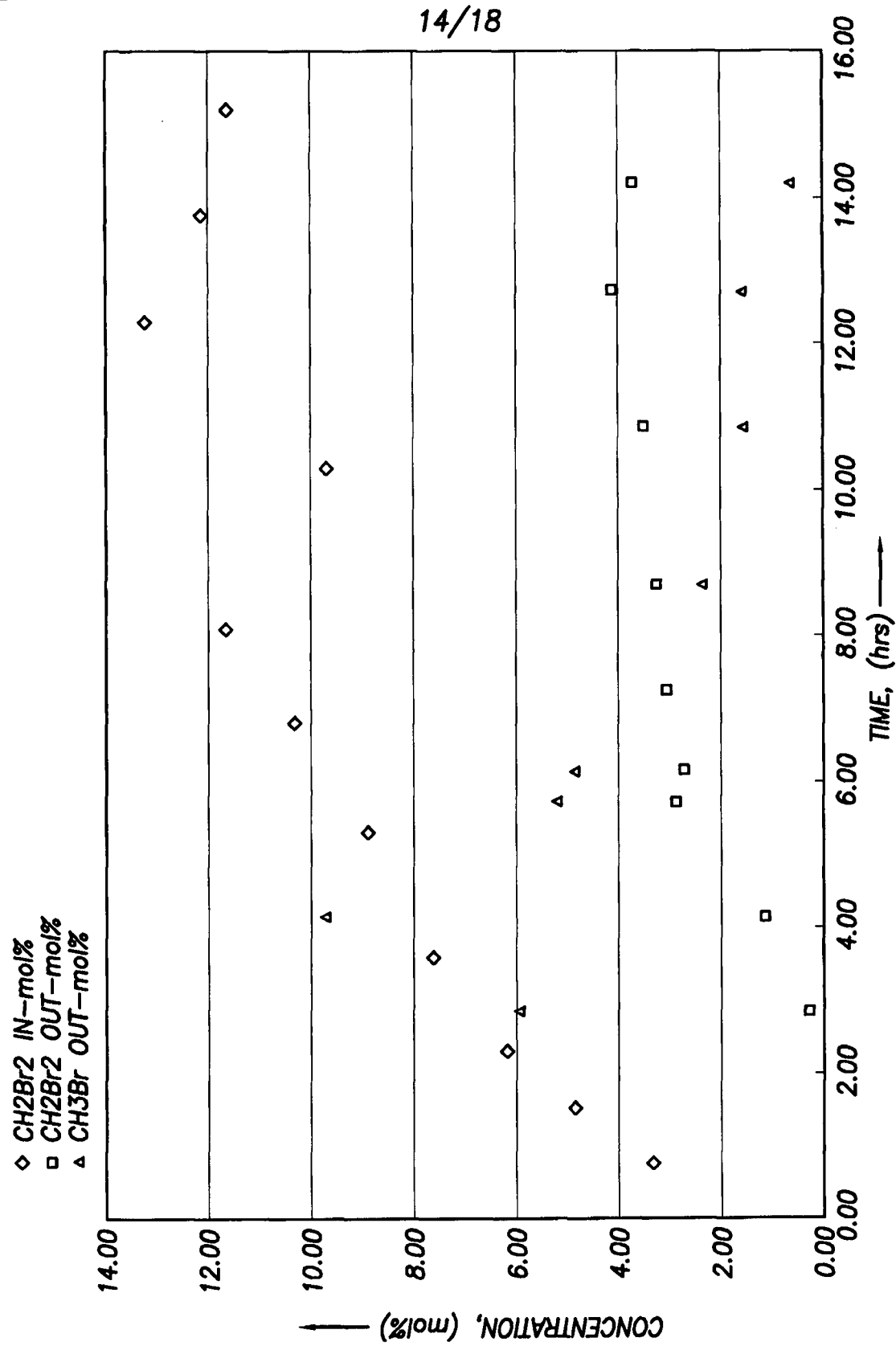


FIG.16

+

82

+

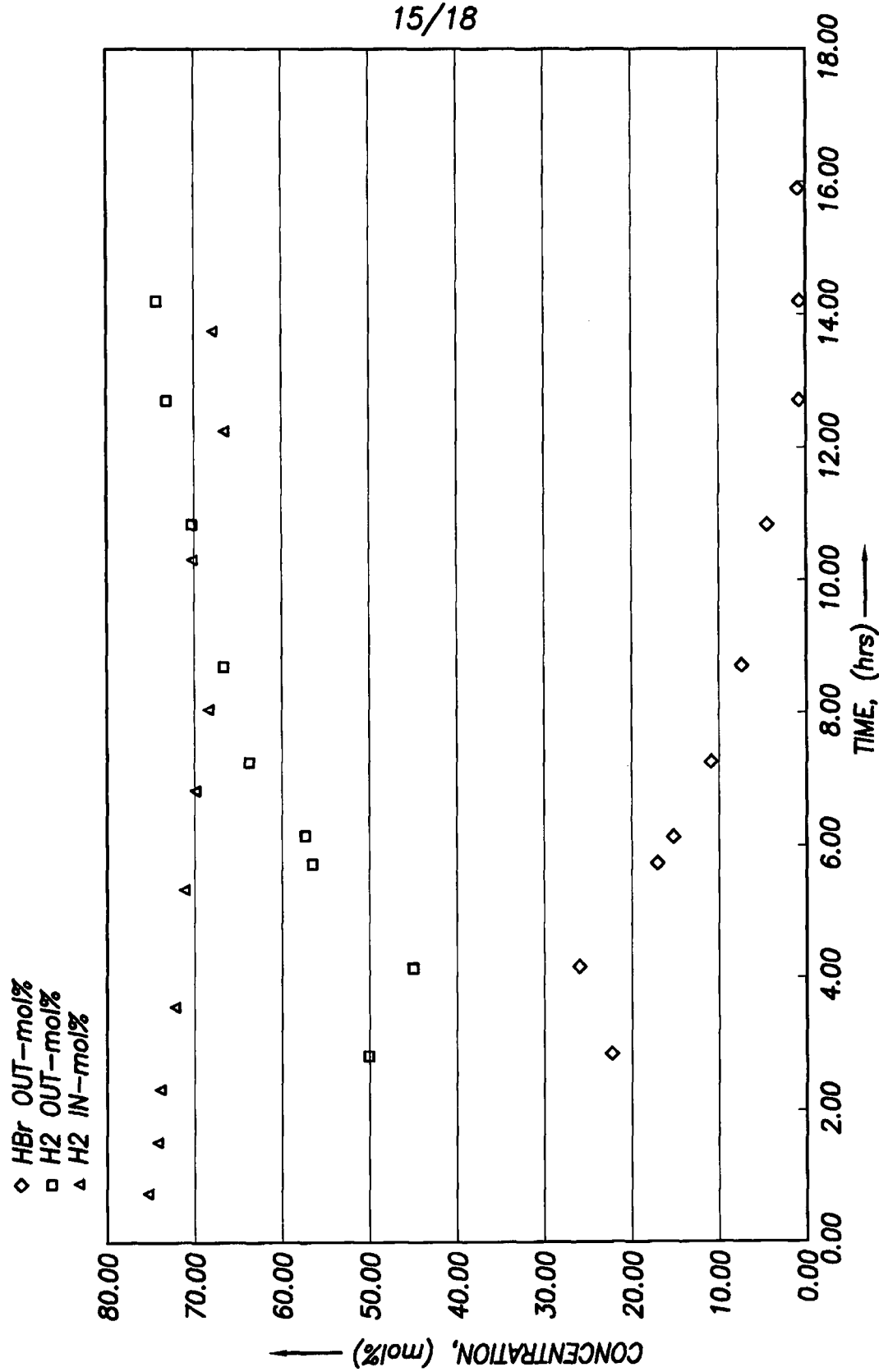


FIG.17

+

85

+

16/18

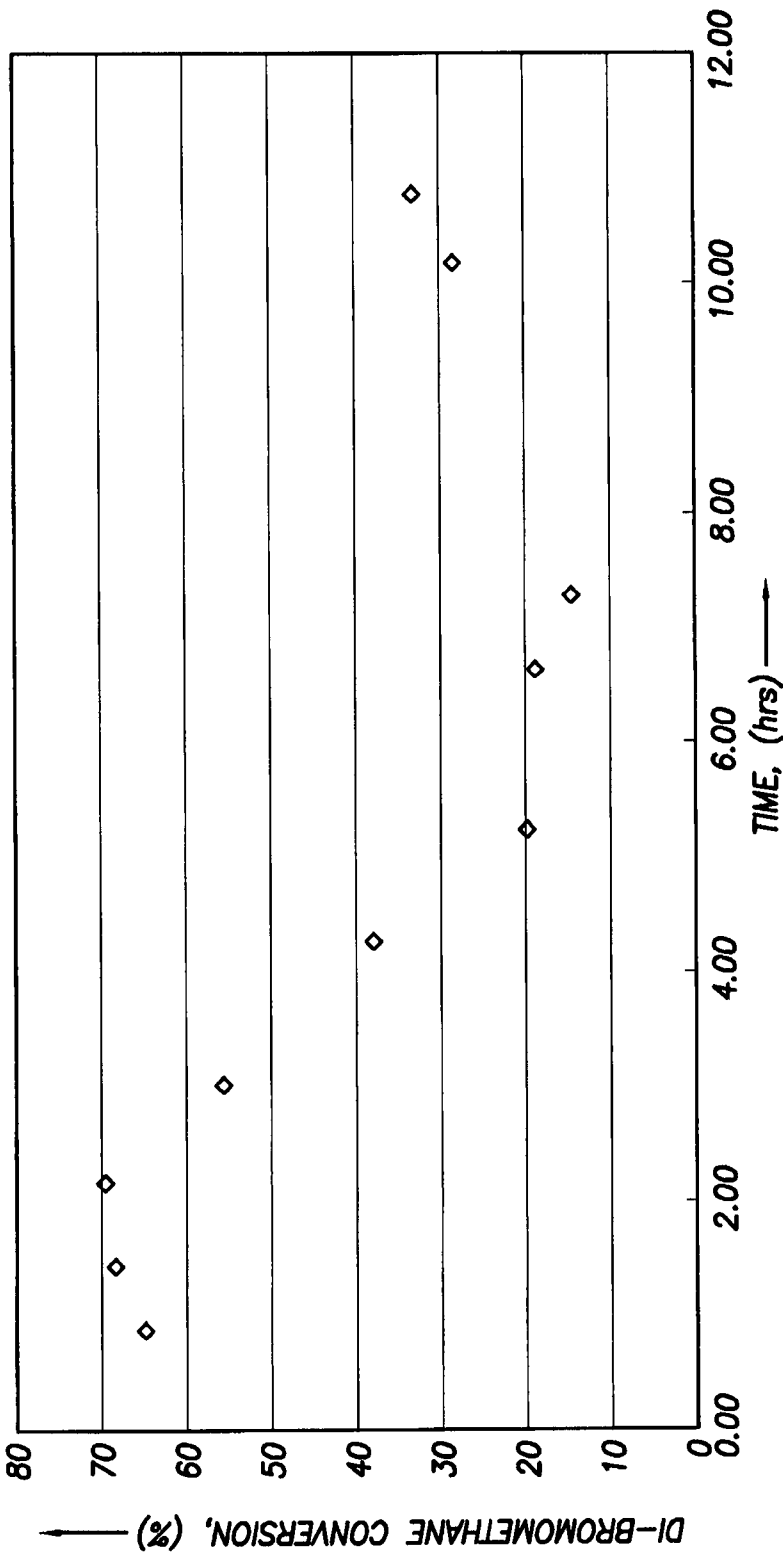


FIG.18

+

86

+

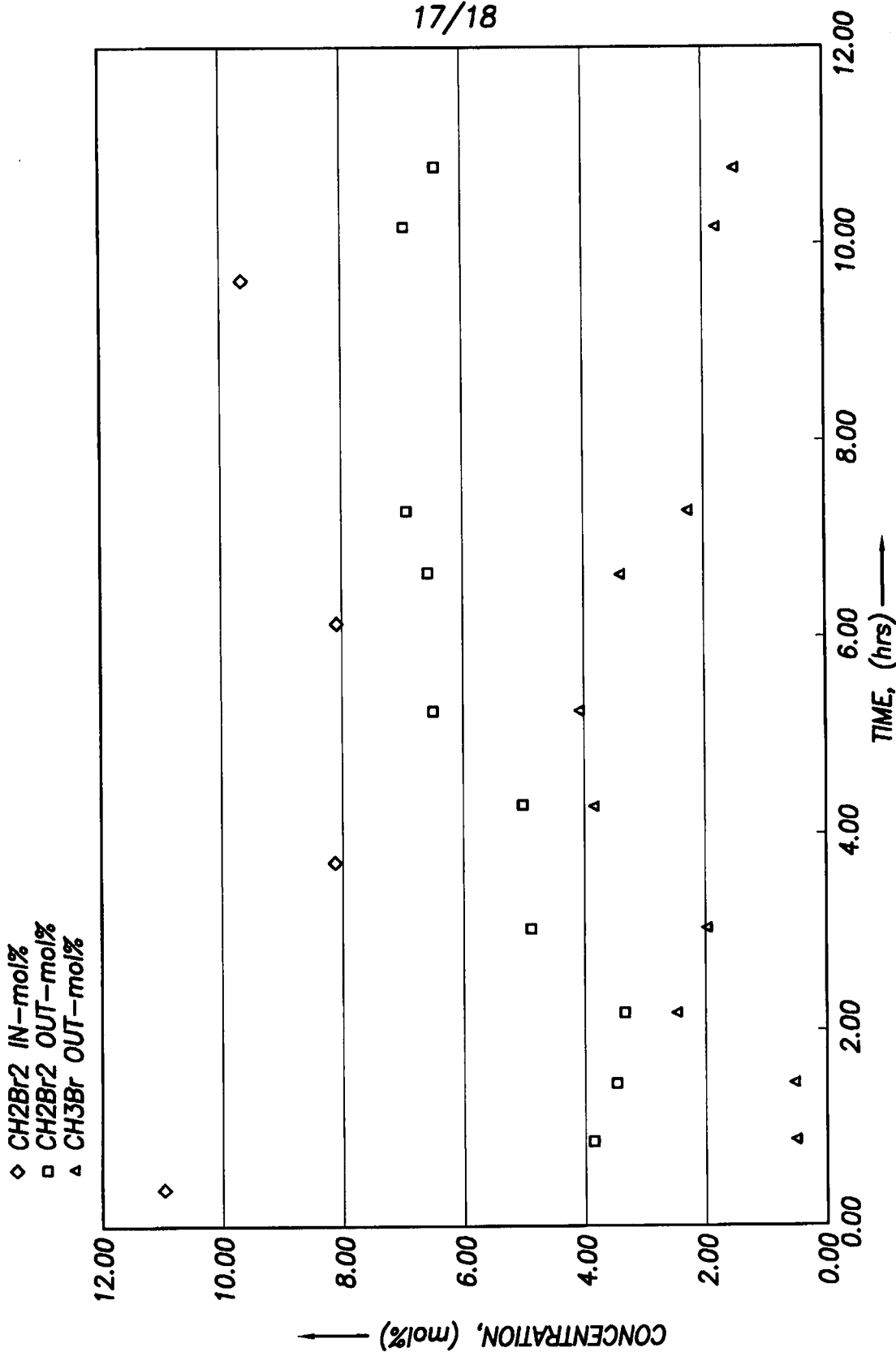


FIG.19

+

87

+

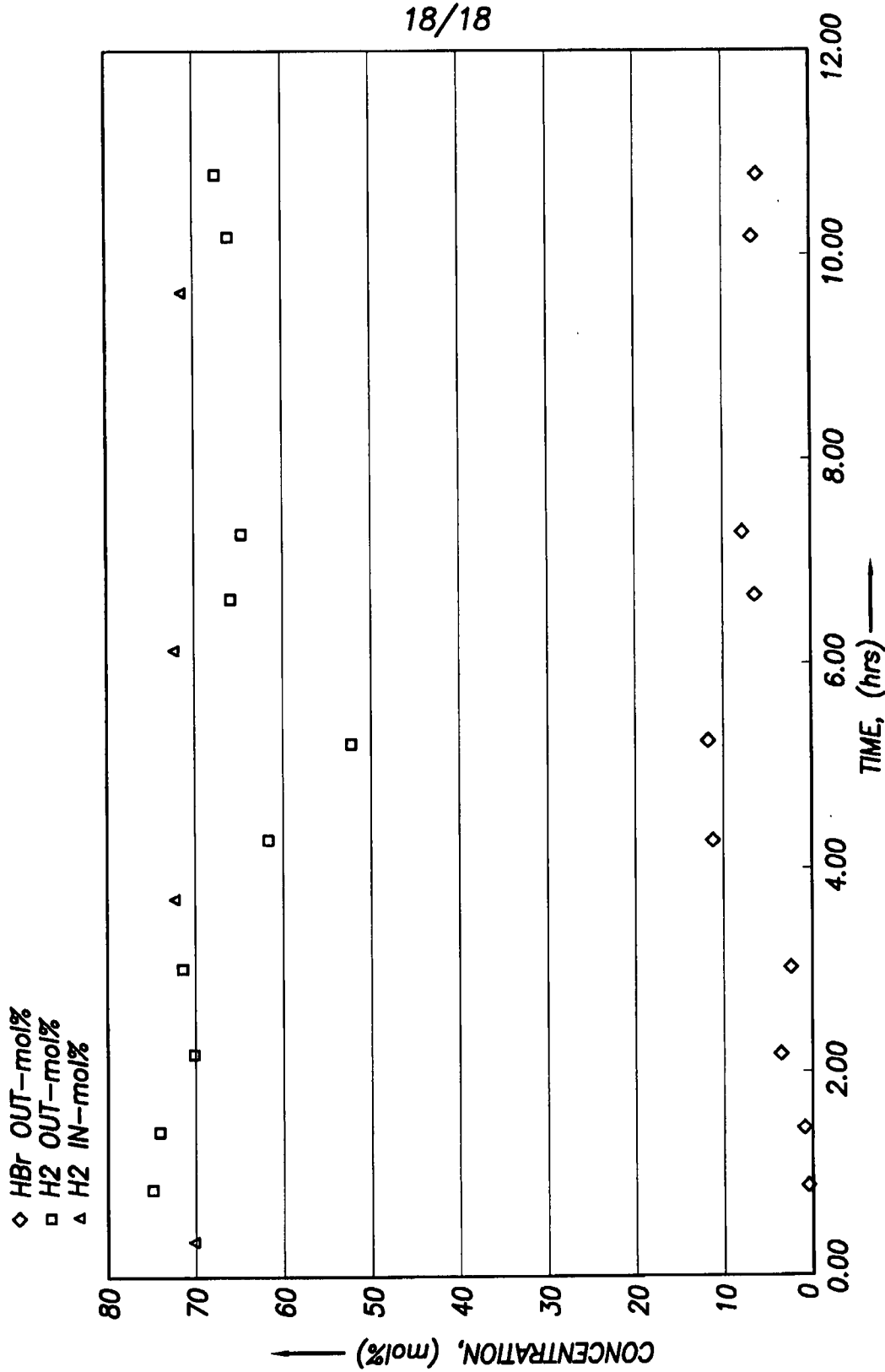


FIG.20

+

HIDROGENACIÓN DE ALCANOS MULTI-BROMADOS

ANTECEDENTES

[0001] La presente invención se relaciona con la hidrogenación de alcanos multi-bromados y, de manera más preferible, en una o más configuraciones, con un método y sistema en donde los alcanos monobromados se forman mediante el contacto de una corriente que comprende alcanos multi-bromados con hidrógeno.

[0002] Los alcanos monohalogenados se pueden utilizar en la producción de una variedad de productos deseables, incluyendo, pero no estando limitados a, alcoholes, éteres, olefinas e hidrocarburos superiores, tales como los rangos de gasolina C3, C4 y C5+ e hidrocarburos pesados. Por ejemplo, los alcanos monohalogenados pueden ser convertidos a los correspondientes alcoholes sobre un óxido metálico. En otro ejemplo, los alcanos monobromados pueden ser convertidos en hidrocarburos de elevado peso molecular sobre un catalizador apropiado.

[0003] Para producir alcanos monohalogenados, los alcanos pueden ser bromados con una fuente de bromo. En un ejemplo, se puede hacer reaccionar una alimentación gaseosa que comprende alcanos de bajo peso molecular con vapor de bromo para formar alcanos bromados. Mientras que la brominación de alcanos puede ser selectiva de manera razonable con respecto a los alcanos monobromados, también se puede producir una cantidad significativa de alcanos multi-bromados. Por ejemplo, en el caso de la brominación no catalizada de metano operada con exceso de metano en el rango de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 9:1, la selectividad de la reacción generalmente puede estar en el rango de aproximadamente 70% a aproximadamente 80% de metano monobromado y aproximadamente 20% a aproximadamente 30% de metano

di-bromado. Sin embargo, dependiendo de la aplicación, los alcanos multi-bromados (tal como el metano di-bromado) puede ser un subproducto menos deseable. A manera de ejemplo, el metano di-bromado puede ser no deseable en una reacción de síntesis subsiguiente de hidrocarburo, ya que la presencia del metano di-bromado puede promover la formación de coque y desactivar el catalizador de síntesis.

[0004] Para mejorar la selectividad con respecto a los alcanos monobromados, la reacción de brominación puede ser corrida con un mayor exceso de alcanos. Sin embargo, incrementar la cantidad de alcanos diluye los productos y reactantes en el sistema, requiriendo de manera potencial el reciclaje de mayores cantidades de metano y otros alcanos ligeros dentro del sistema, lo que puede resultar en costos de procesamiento y energía incrementados debido, por ejemplo, al tamaño incrementado de los recipientes y tuberías necesarias para manipular las grandes cantidades de alcanos. En otro ejemplo, los alcanos multi-bromados (tal como el metano di-bromado) se pueden hacer reaccionar con los alcanos ligeros (tal como alcanos C2-C4 que pueden ser más reactivos que el metano) para formar alcanos monobromados. No obstante, la reacción de los alcanos di y tri-bromados con alcanos ligeros es de manera general cinéticamente lenta, requiriendo grandes tiempos de permanencia de hasta un minuto o más y no altamente selectivos a alcanos monobromados (tales como metano monobromado y etano monobromado) y también puede ocurrir cierta coquización debido a las reacciones en cadena de los radicales libres, limitando la eficiencia de la conversión del carbono a productos útiles.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0005] La presente invención se relaciona con la

hidrogenación de alcanos multi-bromados y, de manera más particular, en una o más configuraciones, con un método y sistema en donde los alcanos monobromados se forman mediante el contacto de una corriente que comprende alcanos multi-bromados con hidrógeno.

[0006] Una configuración de la presente invención comprende un método, el método comprendiendo: hacer reaccionar por lo menos hidrógeno y alcanos multi-bromados en presencia de un catalizador para formar una corriente hidrogenada que comprende alcanos bromados que tienen menos substituyentes bromo que los alcanos multi-bromados que reaccionaron con el hidrógeno.

[0007] Otra configuración de la presente invención comprende un método, el método comprendiendo: la formación de productos de brominación que comprenden alcanos bromados de los reactantes de brominación comprendiendo alcanos y bromo, en donde los alcanos bromados comprenden alcanos monobromados y alcanos multi-bromados; la formación de productos de hidrogenación que comprenden alcanos monobromados adicionales de los reactantes de hidrogenación comprendiendo hidrógeno y por lo menos una porción de los alcanos multi-bromados formados de los reactantes de brominación; y la formación de productos de síntesis que comprenden hidrocarburos de los reactantes de síntesis comprendiendo bromos monobromados de los reactantes, en donde los bromos monobromados de los reactantes comprenden por lo menos una porción de los alcanos monobromados formados de los reactantes de brominación y por lo menos una porción de los alcanos monobromados formados de los reactantes de hidrogenación.

[0008] Otra configuración de la presente invención comprende un sistema, el sistema comprendiendo: un reactor de brominación configurado para formar productos de brominación que comprenden alcanos bromados de los reactantes de brominación comprendiendo

alcanos y bromo, en donde los alcanos bromados comprenden alcanos monobromados y alcanos multi-bromados; un reactor de hidrogenación en comunicación fluida con el reactor de brominación y configurado para formar productos de hidrogenación, comprendiendo alcanos monobromados adicionales de los reactantes de hidrogenación que comprenden hidrógeno y por lo menos una porción de los alcanos multi-bromados del reactor de brominación; y un reactor de síntesis en comunicación fluida con el reactor de hidrogenación y configurado para formar productos de síntesis comprendiendo hidrocarburos de los reactantes de síntesis que comprenden bromos monobromados de los reactantes, en donde los bromos monobromados de los reactantes comprenden por lo menos una porción de los alcanos monobromados del reactor de brominación y por lo menos una porción de los alcanos monobromados adicionales del reactor de hidrogenación.

[0009] Las características y ventajas de la presente invención serán fácilmente aparentes a aquellas personas expertas en la técnica. Mientras numerosos cambios se pueden llevar a cabo por aquellas personas en la técnica, dichos cambios están dentro del espíritu de la invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0010] Los dibujos presentes ilustran ciertos aspectos de algunas de las configuraciones de la presente invención y no deben ser utilizados para limitar o definir la invención.

[0011] La Figura 1 es un diagrama de bloques ejemplar de un proceso para la hidrogenación de alcanos multi-bromados, de acuerdo con una configuración de la presente invención.

[0012] La Figura 2 es un diagrama de bloques ejemplar de un proceso para la hidrogenación de alcanos multi-bromados que incluye brominación, de acuerdo con una configuración de la

presente invención.

[0013] La Figura 3 es un diagrama de bloques ejemplar de un proceso para la producción de productos hidrocarburos que incluye brominación e hidrogenación, de acuerdo con una configuración de la presente invención.

[0014] La Figura 4 es otro diagrama de bloques ejemplar de un proceso para la producción de productos hidrocarburos que incluye brominación e hidrogenación, de acuerdo con una configuración de la presente invención.

[0015] La Figura 5 es otro diagrama de bloques ejemplar de un proceso para la producción de productos hidrocarburos que incluye brominación e hidrogenación, de acuerdo con una configuración de la presente invención.

[0016] La Figura 6 es otro diagrama de bloques ejemplar de un proceso para la producción de productos hidrocarburos que incluye brominación e hidrogenación, en donde el hidrógeno para la hidrogenación es producido a través de una reformado de metano con vapor, de acuerdo con una configuración de la presente invención.

[0017] La Figura 7 es otro diagrama de bloques ejemplar de un proceso para la producción de productos hidrocarburos que incluye brominación e hidrogenación, en donde el hidrógeno para la hidrogenación es producido a través de electrolisis, de acuerdo con una configuración de la presente invención.

[0018] La Figura 8 es otro diagrama de bloques ejemplar de un proceso para la producción de productos hidrocarburos que incluye brominación e hidrogenación, en donde el hidrógeno para la hidrogenación es producido a través de electrolisis, de acuerdo con una configuración de la presente invención.

[0019] La Figura 9 es otro diagrama de bloques ejemplar de un proceso para la producción de productos hidrocarburos que incluye

brominación e hidrogenación, en donde el hidrógeno para la hidrogenación es producido a través de electrolisis, de acuerdo con una configuración de la presente invención.

[0020] Las Figuras 10-14 son diagramas de bloques ejemplares adicionales de procesos para la producción de productos hidrocarburos que incluyen hidrogenación y brominación, en donde en donde los alcanos monobromados evaden la hidrogenación, de acuerdo con configuraciones de la presente invención.

[0021] La Figura 15 es un gráfico de conversión de metano di-bromado versus tiempo durante la hidrogenación, de acuerdo con una configuración de la presente invención.

[0022] La Figura 16 es un gráfico de concentración de metano di-bromado y metano monobromado entrando y saliendo de un reactor de hidrogenación durante la hidrogenación, de acuerdo con una configuración de la presente invención.

[0023] La Figura 17 es un gráfico de concentración de hidrógeno y bromuro de hidrógeno entrando y saliendo de un reactor de hidrogenación durante la hidrogenación, de acuerdo con una configuración de la presente invención.

[0024] La Figura 18 es un gráfico de conversión de metano di-bromado versus tiempo durante la hidrogenación, de acuerdo con una configuración de la presente invención.

[0025] La Figura 19 es un gráfico de concentración de metano di-bromado y metano monobromado entrando y saliendo de un reactor de hidrogenación durante la hidrogenación, de acuerdo con una configuración de la presente invención.

[0026] La Figura 20 es un gráfico de concentración de hidrógeno y bromuro de hidrógeno entrando y saliendo de un reactor de hidrogenación durante la hidrogenación, de acuerdo con una configuración de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS CONFIGURACIONES PREFERIDAS

[0027] La presente invención se relaciona con la hidrogenación de alcanos multi-bromados y, de manera más particular, en una o más configuraciones, con un método y sistema en donde los alcanos monobromados se forman mediante el contacto de una corriente que comprende alcanos multi-bromados con hidrógeno.

[0028] Pueden existir muchas ventajas potenciales para los métodos y sistemas de la presente invención, sólo algunas de las cuales son referidas en la presente. Una de las muchas ventajas potenciales puede ser que la hidrogenación de alcanos multi-bromados debería incrementar la cantidad de alcanos monohalogenados formados. Por consiguiente, también se pueden mejorar las técnicas en donde se desean mayores proporciones de alcanos monobromados. Por ejemplo, la eficiencia de la conversión del carbono en productos útiles puede ser aumentada debido a la selectividad mejorada con respecto a los alcanos monobromados, tal como en la conversión de los alcanos bromados en productos hidrocarburos. Entre otras cosas, mayores proporciones de los alcanos monobromados puede incrementar la eficiencia de la conversión del carbono, por ejemplo, debido a la formación reducida de coque y desactivación más lenta del catalizador.

[0029] Con referencia a la Figura 1, se ilustra un diagrama de bloques ejemplar de un proceso para la hidrogenación de alcanos multi-bromados, de acuerdo con una configuración de la presente invención. En la configuración ilustrada, la corriente de alimentación de hidrogenación 2 que comprende alcanos multi-bromados puede ser combinada con una corriente de hidrógeno 4 e introducida en un reactor de hidrogenación 6. En el reactor de hidrogenación 6, los alcanos multi-bromados reaccionan con

95

hidrógeno para formar bromuro de hidrógeno y uno o más alcanos bromados con menos substituyentes bromo. Mientras que la Figura 1 ilustra la combinación de la corriente de alimentación de hidrogenación 2 y la corriente de hidrógeno 4 antes del reactor de hidrogenación 6, aquellas personas con conocimientos en la técnica deberán apreciar que estas corrientes se pueden combinar en el reactor. A manera de ejemplo, la corriente de alimentación de hidrogenación 2 y la corriente de hidrógeno 4 pueden ser introducidas en el reactor de hidrogenación 6 de manera que las mismas se mezclen antes de que contacten un catalizador, si hubiere, presente en el reactor.

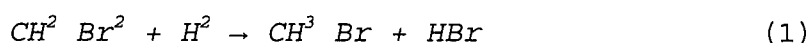
[0030] La corriente de alimentación de hidrogenación 2 generalmente comprende alcanos multi-bromados y puede estar a una presión, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 100 atm y, de manera alternativa, de aproximadamente 1 atm a 30 atm. Los alcanos pueden incluir, por ejemplo., alcanos de bajo peso molecular. Tal como se utiliza en la presente, el término "alcanos de bajo peso molecular" se refiere a metano, etano, propano, butano, pentano o mezclas de los mismos. En ciertas configuraciones, los alcanos de bajo peso molecular pueden ser metano. Los alcanos multi-bromados pueden incluir alcanos di-bromados, alcanos tri-bromados, alcanos tetra-bromados o mezclas de los mismos. En ciertas configuraciones, la corriente de alimentación de hidrogenación 2 puede comprender también alcanos monobromados, bromuro de hidrógeno o combinaciones de los mismos.

[0031] La corriente de hidrógeno 4 generalmente comprende hidrógeno y puede estar a una presión, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 100 atm y, de manera alternativa, de aproximadamente 1 atm a 30 atm. Conforme se discutirá con mayor detalle a continuación, el hidrógeno presente

96

en la corriente de hidrógeno 4 puede ser provisto a través de cualquier fuente apropiada, incluyendo reformado de metano con vapor, la reacción de desplazamiento de agua-gas del monóxido de carbono o electrolisis del agua, sal de haluro de metal o bromuro de hidrógeno. Debido a que las configuraciones descritas a continuación producen bromuro de hidrógeno, la electrolisis del bromuro de hidrógeno puede ser una técnica particularmente adecuada para la producción de hidrógeno en ciertas configuraciones de la presente invención. Se cree que la electrolisis del bromuro de hidrógeno también puede consumir menos energía que el reformado de metano con vapor. En ciertas configuraciones, la relación molar del hidrógeno (H₂) a los alcanos multi-bromados en la mezcla introducida en el reactor de hidrogenación 6 puede ser, por ejemplo, por lo menos aproximadamente 1:1. Por ejemplo, la mezcla introducida en el reactor de hidrogenación 2 puede tener un hidrógeno (H₂) a la relación molar de metano bromado de aproximadamente 1:1.

[0032] En el reactor de hidrogenación 6, los alcanos multi-bromados pueden reaccionar con el hidrógeno para formar bromuro de hidrógeno y uno o más de los alcanos bromados con menos substituyentes bromo con respecto a los alcanos multi-bromados. Por ejemplo, los alcanos di-bromados pueden reaccionar con el hidrógeno para formar alcanos monobromados. En el caso del metano di-bromado, la reacción con el hidrógeno puede ocurrir de acuerdo con la siguiente reacción general:



De acuerdo con configuraciones de la presente invención, se cree que el reactor de hidrogenación 6 puede ser accionado para formar alcanos monobromados y bromuro de hidrógeno con una

elevada selectividad, de hasta 100%, en que hasta 100% de los alcanos multi-bromados pueden ser convertidos en alcanos monobromados. Sin embargo, generalmente sucede una pequeña cantidad de coquización, de manera que se produce una desactivación gradual del catalizador. Se cree que una temperatura más elevada, que resulta en una alta conversión aparente de los alcanos multi-bromados, también acelera la coquización. De este modo, el funcionamiento a menores temperaturas, a expensas de requerir un reactor más grande para alcanzar una elevada conversión de los alcanos multi-bromados, puede ser aceptable debido a las menores pérdidas con motivo de la formación de coque y desactivación más lenta del catalizador. Se ha encontrado que se puede restablecer una elevada actividad al catalizador a ser regenerado con aire o una mezcla de gas conteniendo oxígeno.

[0033] La reacción en el reactor de hidrogenación 6 entre los alcanos multi-bromados y el hidrógeno puede ser una reacción en fase gas homogénea o una reacción catalítica heterogénea de los mismos, de acuerdo con configuraciones de la presente invención. Mientras que la reacción en el reactor de hidrogenación 6 puede ocurrir, por ejemplo, a temperaturas en el rango de aproximadamente 150° C a aproximadamente 650° C y presiones en el rango de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 100 atm y, de manera alternativa, de aproximadamente 1 atm a 30 atm, aquellas personas con conocimientos en la técnica, con el beneficio de la presente divulgación, apreciarán que la reacción en fase gas homogénea puede ocurrir a temperaturas más elevadas. En ciertas configuraciones, los alcanos multi-bromados y el hidrógeno se pueden hacer reaccionar a temperaturas en el rango de aproximadamente 300° C a aproximadamente 650° C.

[0034] Conforme se mencionó en el párrafo anterior, la

reacción en el reactor de hidrogenación puede ser conducida de forma catalítica. Ejemplos de catalizadores apropiados para el reactor de hidrogenación 6 incluyen, pero no están limitados a, metales capaces de formar uno o más complejos térmicamente reversibles con bromo. En ciertas configuraciones, los catalizadores adecuados incluyen, pero no están limitados a, metales con más de un estado de oxidación capaces de formar múltiples complejos térmicamente reversibles con el bromo. Ejemplos específicos de catalizadores adecuados que forman múltiples complejos térmicamente reversibles con bromo pueden incluir, pero no estar limitados a, hierro, cobre, tungsteno, molibdeno, vanadio, cromo, platino y paladio. Ejemplos de catalizadores apropiados que tienen solamente un estado de oxidación y forman un único complejo con bromo y se cree que también tienen cierta actividad pueden incluir, pero no estar limitados a, níquel, cobalto, zinc, magnesio, calcio y aluminio. En ciertas configuraciones, los metales pueden ser promovidos, por ejemplo, con Cu u otros metales de transición. Ejemplos adicionales de catalizadores adecuados incluyen sales de haluro de metal con funcionalidad del ácido de Lewis y oxi haluros de metal. En ciertas configuraciones, el catalizador puede incluir un óxido o bromuro del metal depositado en un soporte. Por ejemplo, un metal puede ser depositado como un bromuro (por ejemplo, bromuro de hierro) o un óxido (por ejemplo, óxido de hierro) en un soporte inerte, tales como sílice, alúmina y similares. A manera de ejemplo adicional, un metal (por ejemplo, platino) puede estar dispersado en un soporte inerte, tal como un soporte de sílice de baja área superficial.

[0035] La corriente de hidrogenación 8 que comprende el alcano bromado con menos substituyentes bromo puede ser extraída del reactor de hidrogenación 6. A manera de ejemplo, la

corriente de hidrogenación 8 extraída del reactor de hidrogenación puede comprende los alcanos monobromados producidos en el reactor de hidrogenación 6.

[0036] Con referencia a la Figura 2, se ilustra un diagrama de bloques ejemplar de un proceso que incluye brominación e hidrogenación de alcanos multi-bromados, de acuerdo con una configuración de la presente invención. En la configuración ilustrada, el proceso incluye el reactor de brominación 10 y el reactor de hidrogenación 6. Conforme se ilustra, la corriente de alimentación gaseosa 12 que comprende alcanos puede ser combinada con la corriente de bromo 14 y la mezcla resultante puede ser introducida en el reactor de brominación 10. Mientras que la Figura 2 ilustra la combinación de la corriente de alimentación gaseosa 12 y la corriente de bromo 14 antes del reactor de brominación 10, aquellas personas con conocimientos en la técnica, con el beneficio de la presente divulgación, apreciarán que la corriente de alimentación gaseosa 12 y la corriente de bromo 14 se pueden combinar en el reactor de brominación 10.

[0037] La corriente de alimentación gaseosa 12 generalmente comprende alcanos y puede estar a una presión, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 100 atm y, de manera alternativa, de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 30 atm. Los alcanos presentes en la corriente de alimentación gaseosa pueden incluir, por ejemplo, alcanos de bajo peso molecular. Conforme se mencionó previamente, en ciertas configuraciones, los alcanos de bajo peso molecular pueden ser metano. Asimismo, la corriente de alimentación gaseosa 12 utilizada en las configuraciones de la presente invención puede ser cualquier fuente de gas que contiene alcanos de bajo peso molecular ya sea si ocurren de manera natural o son producidos de forma sintética. Ejemplos de alimentaciones gaseosas apropiadas

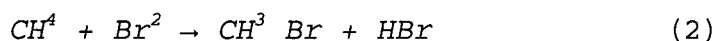
que se pueden utilizar en las configuraciones del proceso de la presente invención incluyen, pero no están limitadas a, gas natural, metano de lecho de carbón, gas natural licuado regasificado, gas derivado de hidratos de gas, clatratos o ambos, gas derivado de descomposición anaeróbica de materia orgánica o biomasa, alcanos o gas natural producido sintéticamente y mezclas de los mismos. En ciertas configuraciones, la corriente de alimentación gaseosa 12 puede incluir un gas de alimentación más una corriente de gas reciclado. En ciertas configuraciones, la corriente de alimentación gaseosa 12 puede ser tratada para remover los compuestos de azufre y dióxido de carbono. En cualquier caso, en ciertas configuraciones, pequeñas cantidades de dióxido de carbono, por ejemplo, menos de aproximadamente 2% mol, pueden estar presentes en la corriente de alimentación gaseosa 12.

[0038] La corriente de bromo 14 comprende generalmente bromo y puede estar a una presión, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 100 atm y, de manera alternativa, de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 30 atm. En ciertas configuraciones, el bromo puede estar seco, que está substancialmente libre de vapor de agua. En ciertas configuraciones, el bromo presente en la corriente de bromo 14 puede estar en un estado gaseoso, un estado líquido o una combinación de los mismos. A pesar de que no está ilustrada, en ciertas configuraciones, la corriente de bromo 14 puede contener bromo reciclado que es recuperado en el proceso así como también bromo de reposición que se introduce en el proceso. Aunque tampoco está ilustrada, en ciertas configuraciones, la mezcla de la corriente de alimentación gaseosa y el bromo se puede pasar a un intercambiador térmico para la evaporación del bromo antes de la introducción en el reactor de brominación 10.

17

[0039] Tal como se mencionó anteriormente, la corriente de alimentación gaseosa 12 y la corriente de bromo 14 pueden ser combinadas e introducidas en el reactor de brominación 10. La relación molar de los alcanos en la corriente de alimentación gaseosa 12 a bromo en la corriente de bromo 14 puede ser, por ejemplo, en exceso de 2,5:1. Aunque no se ilustra, en ciertas configuraciones, el reactor de brominación 10 puede tener una zona de pre-calentamiento de entrada para calentar la mezcla de los alcanos y bromo a una temperatura de iniciación de reacción, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 250° C a aproximadamente 400° C.

[0040] En el reactor de brominación 10, los alcanos se pueden hacer reaccionar con el bromo para formar los alcanos bromados y bromuro de hidrógeno. A manera de ejemplo, el metano puede reaccionar en el reactor de brominación 10 con el bromo para formar el metano bromado y bromuro de hidrógeno. En el caso del metano que reacciona con el bromo, la formación del metano monobromado sucede de acuerdo con la siguiente reacción general:



Debido al mecanismo de radical libre de la reacción de brominación en fase gas, los alcanos multi-bromados pueden también formarse en el reactor de brominación 10. En ciertas configuraciones, aproximadamente 10% a aproximadamente 30% de fracción molar de los alcanos bromados formados en el reactor de brominación 10 pueden ser alcanos multi-bromados. Por ejemplo, en el caso de la brominación del metano, a una relación de metano a bromo de aproximadamente 6:1, la selectividad para el bromuro de metilo monobromado puede promediar aproximadamente 88%, dependiendo de las condiciones de reacción tales como tiempo de

permanencia, temperatura, mezcla turbulenta, etc. En estas condiciones, el metano di-bromado y solamente muy pequeñas cantidades de metano tri-bromado y otros alcanos bromados se formarán en la reacción de brominación. A manera de ejemplo, si se emplea una menor relación de metano a bromo de aproximadamente 2,6 a 1, la selectividad al metano monobromado puede caer en el rango de aproximadamente 65% a aproximadamente 75% dependiendo de otras condiciones de reacción. Si se utiliza una relación de metano a bromo significativamente menor que aproximadamente 2,5 a 1, ocurre incluso una selectividad menor para el metano monobromado y, además, se observa la formación significativa de hollín de carbón. Alcanos más elevados, tales como etano, propano y butano, pueden también ser fácilmente bromados resultando en alcanos mono y multi-bromados, como etano bromado, propano bromado y butano bromado.

[0041] En ciertas configuraciones, la reacción de brominación en el reactor de brominación 10 sucede de forma exotérmica, por ejemplo, a una temperatura en el rango de aproximadamente 250° C a aproximadamente 600° C y a una presión en el rango de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 100 atm y, de manera alternativa, de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 30 atm. El límite superior de este rango de temperatura puede ser mayor que el límite superior de la temperatura de iniciación de reacción a la cual la mezcla de alimentación puede ser calentada, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de brominación. Conforme se apreciará por aquellas personas con conocimientos en la técnica, con el beneficio de la presente divulgación, la reacción en el reactor de brominación 10 puede ser una reacción en fase gas homogénea o una reacción catalítica heterogénea. Ejemplos catalizadores apropiados que se pueden usar en el reactor de brominación 10 incluyen, pero no están limitados a,

108

platino, paladio o oxi haluros de metal no estequiométricos soportados, tales como FeO_xBr_y o FeO_xCl_y u oxi haluros de metal estequiométricos soportados, tales como TaOF_3 , NbOF_3 , ZrOF_3 , SbOF_3 conforme se describe en Olah, et al., J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 7097-7105. Aunque el uso de tales catalizadores puede permitir la mono-brominación selectiva a bajas temperaturas en el rango de aproximadamente 200°C a 250°C , las tasas de conversión son típicamente bajas a estas temperaturas menores; mientras que a mayores temperaturas la selectividad es menor con más alcanos multi-bromados formándose.

[0042] Tal como se estableció en líneas anteriores, el bromo alimentado en el reactor de brominación 10 puede ser seco, en ciertas configuraciones de la presente invención. La eliminación de substancialmente todo el vapor de agua de la reacción de brominación en el reactor de brominación 10 elimina substancialmente la formación de dióxido de carbono no deseado, incrementado de este modo la selectividad de la brominación del alcano para los alcanos bromados y eliminando potencialmente la gran cantidad de calor residual generado en la formación de dióxido de carbono de los alcanos. Además, la eliminación de substancialmente todo el vapor de agua deberá minimizar la degradación hidrotérmica de los catalizadores corriente abajo que se pueden utilizar, en ciertas configuraciones de la presente invención.

[0043] Conforme se ilustra en la Figura 2, la corriente bromada 16 puede ser extraída del reactor de brominación 10. En general, la corriente bromada 16 extraída del reactor de brominación 10 comprende alcanos bromados y bromuro de hidrógeno. Los alcanos bromados presentes en la corriente bromada 16 pueden comprender alcanos mono y multi-bromados. En la configuración ilustrada, la corriente bromada 16 puede ser combinada con la

corriente de hidrógeno 4 e introducida en el reactor de hidrogenación 6. Tal como se discutirá con mayor detalle a continuación con respecto a las Figuras 10-14, una gran porción de los alcanos monobromados y bromuro de hidrógeno presentes en la corriente bromada 16 pueden evadir el reactor de hidrogenación 6, en ciertas configuraciones, de manera que el reactor de la corriente de hidrogenación 6 es alimentado con una corriente más concentrada de reactantes.

[0044] En el reactor de hidrogenación 6, los alcanos multi-bromados presentes en la corriente de bromada 16 se pueden hacer reaccionar con el hidrógeno para formar bromuro de hidrógeno y uno o más de los alcanos bromados con menos substituyentes bromo. De acuerdo con configuraciones de la presente invención, se cree que el reactor de hidrogenación 6 puede ser accionado para formar alcanos monobromados y bromuro de hidrógeno con una elevada selectividad, hasta 100%, en que hasta cerca del 100% de los alcanos multi-bromados pueden ser convertidos a alcanos monobromados. Sin embargo, podría ocurrir cierta pequeña cantidad de la coquización, de manera que se produce una desactivación gradual del catalizador. Se cree que una mayor temperatura, a la vez que resulta en una conversión elevada aparente de los alcanos multi-bromados, también acelera la coquización. De este modo, el funcionamiento a menores temperaturas, a costa de requerir un reactor más grande para lograr una elevada conversión de los alcanos multi-bromados, puede ser aceptable debido a las menores pérdidas a causa de la formación de coque y desactivación más lenta del catalizador. Se ha encontrado que se puede restablecer una elevada actividad al catalizador a ser regenerado con aire o una mezcla de gas conteniendo oxígeno. El reactor de hidrogenación 6 y la corriente de hidrógeno 4 se describen con mayor detalle con

respecto a la Figura 1 antes mencionada.

[0045] La corriente hidrogenada 8 que comprende los alcanos bromados con menos substituyentes bromo puede ser extraída del reactor de hidrogenación 6. A manera de ejemplo, la corriente hidrogenada 8 extraída del reactor de hidrogenación 6 puede comprender alcanos monobromados producidos en el reactor de hidrogenación 6. La corriente hidrogenada 8 también puede comprender alcanos monobromados y bromuro de hidrógeno que fueron producidos en el reactor de brominación 10.

[0046] De acuerdo con las configuraciones de la presente invención, el proceso descrito anteriormente con respecto a las Figuras 1 y 2 para la hidrogenación de alcanos multi-bromados se puede utilizar en un proceso para la producción de productos hidrocarburos en un catalizador de deshidrohalogenación/oligomerización. Los productos hidrocarburos generalmente pueden incluir, por ejemplo, rangos de gasolina C3, C4 y C5+ e hidrocarburos más pesados, incluyendo, por ejemplo, alcanos ramificados, aromáticos substituidos, naftenos u olefinas, tales como etileno, propileno y similares. Debido a la formación incrementada de alcanos monobromados, se pueden mejorar los procesos para la producción de los productos hidrocarburos, ya que la eficiencia de la conversión del carbono a productos útiles puede ser mejorada, por ejemplo, debido a la formación reducida de coque y la desactivación más lenta del catalizador.

[0047] Haciendo referencia a la Figura 3, se ilustra un diagrama de bloques ejemplar de un proceso para la producción de los productos hidrocarburos que incluye brominación e hidrogenación, de acuerdo con una configuración de la presente invención. En la configuración ilustrada, el proceso incluye el reactor de brominación 10, reactor de hidrogenación 6 y reactor de síntesis 18. Procesos ejemplares para la producción de los

106

productos hidrocarburos que incluyen brominación seguida por una reacción de síntesis se describen con mayor detalle en la patente estadounidense No. 7.244.867, patente estadounidense No. 7.348.464 y patente estadounidense publicación No. 2006/0100469, cuyas divulgaciones completas se incorporan en la presente como referencia.

[0048] Conforme se ilustra en la Figura 3, la corriente de alimentación gaseosa 12 que comprende alcanos se puede combinar con la corriente de bromo 14 y la mezcla resultante puede ser introducida en el reactor de brominación 10. En el reactor de brominación 10, los alcanos se pueden hacer reaccionar con el bromo para formar alcanos bromados y bromuro de hidrógeno. La corriente de alimentación gaseosa 12, la corriente de bromo 14 y el reactor de brominación 10, son descritos con mayor detalle anteriormente con respecto a la Figura 2.

[0049] La corriente bromada 16 puede ser extraída del reactor de brominación 10. En general, la corriente bromada 16 extraída del reactor de brominación 10 comprende alcanos bromados y bromuro de hidrógeno. Los alcanos bromados presentes en la corriente bromada 16 pueden comprender alcanos mono y multi-bromados. En la configuración ilustrada, la corriente bromada 16 puede ser combinada con una corriente de hidrógeno 4 e introducida en el reactor de hidrogenación 6. En el reactor de hidrogenación 6, los alcanos multi-bromados presentes en la corriente bromada 16 pueden reaccionar con el hidrógeno para formar bromuro de hidrógeno y uno o más alcanos bromados con menos substituyentes bromo. De acuerdo con configuraciones de la presente invención, se cree que el reactor de hidrogenación 6 puede ser accionado para formar alcanos monobromados y bromuro de hidrógeno con una selectividad elevada, hasta 100%, en que hasta cerca del 100% de los alcanos multi-bromados pueden ser

convertidos en alcanos monobromados. El reactor de hidrogenación 6 y la corriente de hidrógeno 4 se describieron con mayor detalle anteriormente con respecto a la Figura 1.

[0050] La corriente de hidrogenación 8 que comprende los alcanos bromados con menos substituyentes bromo, puede ser extraída del reactor de hidrogenación 6 e introducida en el reactor de síntesis 18. A manera de ejemplo, la corriente hidrogenada 8 extraída del reactor de hidrogenación 6 puede comprender un alcano monobromado producido en el reactor de hidrogenación 6. La corriente de hidrogenación 8 también puede comprender alcanos monobromados y bromuro de hidrógeno que fueron producidos en el reactor de brominación 10. Aunque no se ilustra, la corriente hidrogenada 8 puede ser enfriada en un intercambiador térmico a una temperatura en el rango de aproximadamente 150° C a aproximadamente 450° C antes de ser introducida en el reactor de síntesis 18, para permitir que la temperatura se eleve debido a la reacción de síntesis exotérmica. En el reactor de síntesis 18, los alcanos bromados se pueden hacer reaccionar de forma exotérmica en presencia de un catalizador para formar los productos hidrocarburos y bromuro de hidrógeno adicional. Por ejemplo, la reacción puede ocurrir a una temperatura en el rango de aproximadamente 150° C a aproximadamente 500° C y a una presión en el rango de aproximadamente 1 atm a 100 atm y, de manera alternativa, de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 30 atm.

[0051] El catalizador puede ser cualquiera de una variedad de materiales apropiados para la catalización de la conversión de los alcanos bromados a productos hidrocarburos. En ciertas configuraciones, el reactor de síntesis 18 puede comprender un lecho fijo del catalizador. Un lecho fluidizado del catalizador de síntesis se puede usar también en ciertas circunstancias,

especialmente en grandes aplicaciones y puede tener ciertas ventajas, tal como remoción constante del coque y una selectividad estable a la composición del producto. Ejemplos de catalizadores apropiados incluyen un rango bastante amplio de materiales que tienen la funcionalidad común de ser intercambiadores iónicos ácidos y que también contienen una estructura de óxido de aluminosilicato cristalina sintética. En ciertas configuraciones, una porción del aluminio en la estructura cristalina del óxido de aluminosilicato puede ser substituida con magnesio, boro, galio y/o titanio. En ciertas configuraciones, una porción del silicio en la estructura cristalina del óxido de aluminosilicato puede ser substituida de forma opcional con fósforo. El catalizador de aluminosilicato cristalino generalmente puede tener una carga aniónica significativa dentro de la estructura cristalina del óxido de aluminosilicato que puede ser balanceada, por ejemplo, mediante cationes de elementos seleccionados del grupo H, Li, Na, K o Cs o el grupo Mg, Ca, Sr o Ba. Aunque los catalizadores zeolíticos se pueden obtener comúnmente en una forma sódica, se prefiere una forma protónica o hidrogenada (a través del intercambiador iónico con hidróxido de amonio y posterior calcinación) o también se puede utilizar una forma protónica/sódica mezclada. La zeolita también puede ser modificada por el intercambiador iónico con otros cationes de metal alcali, tales como Li, K o Cs, con cationes de metal alcalino-térreo, tales como Mg, Ca, Sr o Ba o con cationes de metal de transición, tales como Ni, Mn, V y W. Dicho intercambiador iónico posterior, puede reemplazar los contra iones que balancean la carga, pero además, puede también parcialmente reemplazar los iones en la estructura del óxido resultando en una modificación de la estructura y formación cristalina de la estructura del óxido. El aluminosilicato

cristalino o aluminosilicato cristalino substituido puede incluir un aluminosilicato microporoso o mesoporoso cristalino, pero, en ciertas configuraciones, puede incluir una zeolita cristalina microporosa sintética, y, por ejemplo, ser de la estructura MFI tal como ZSM-5. Además, el aluminosilicato cristalino o aluminosilicato cristalino substituido, en ciertas configuraciones, puede estar impregnado de manera subsiguiente con una solución acuosa de una sal Mg, Ca, Sr o Ba. En ciertas configuraciones, las sales pueden ser una sal de haluro, tal como sal de bromo, como $MgBr_2$. De manera opcional, el aluminosilicato cristalino o aluminosilicato cristalino substituido puede contener también entre aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1% en peso de Pt, aproximadamente 0,1 a 5% en peso de Pd o aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso de Ni en el estado metálico. Aunque dichos materiales son principal e inicialmente cristalinos, se deberá observar que algunos catalizadores cristalinos pueden sufrir pérdida de cristalinidad ya sea debido a la impregnación o intercambio iónico inicial o debido al funcionamiento en las condiciones de reacción o durante la regeneración y por consiguiente pueden contener también un carácter amorfo significativo, incluso retener actividad significativa y, en algunos casos, mejorada.

[0052] El catalizador particular utilizado en el reactor de síntesis 18 dependerá, por ejemplo, de los productos hidrocarburos particulares que se deseen. Por ejemplo, cuando se desean productos hidrocarburos que tienen principalmente compuestos aromáticos de rangos de gasolina C3, C4 y C5+ y fracciones de hidrocarburos más pesados, se puede emplear un catalizador de zeolita ZSM-5. Cuando se desea producir productos hidrocarburos que comprenden una mezcla de olefinas y productos C₅+, se puede usar un catalizador de zeolita tipo X o tipo Y o

110

catalizador de zeolita SAPO. Ejemplos de zeolitas adecuadas incluyen una zeolita tipo X, tal como 10-X o tipo Y, aunque en las configuraciones de la presente invención se pueden usar otras zeolitas con acidez y tamaños de poros variantes.

[0053] La temperatura a la cual el reactor de síntesis 18 es operado es un parámetro para la determinación de la selectividad de la reacción para los productos hidrocarburos particulares que se desean. Por ejemplo, cuando se emplea una zeolita tipo X o tipo Y o catalizador de zeolita SAPO y se desea producir olefinas, el reactor de síntesis 18 puede ser accionado a una temperatura dentro del rango de aproximadamente 250° C a aproximadamente 500° C. Las temperaturas por encima de aproximadamente 450° C en el reactor de síntesis 18 pueden resultar en productos incrementados de los hidrocarburos ligeros, tal como metano indeseado y también deposición del coque, mientras que menores temperaturas generalmente deberían incrementar las producciones de etileno, propileno, butileno e hidrocarburos de elevado peso molecular. En el caso de la reacción del bromuro de alquilo sobre el catalizador de zeolita 10-X, por ejemplo, se cree que las reacciones de ciclación también pueden ocurrir de manera que las fracciones C7+ contienen aromáticos substanciales substituidos. A temperaturas crecientes que se acercan aproximadamente a 400° C, por ejemplo, se cree que la conversión del metano bromado generalmente deberá incrementarse hacia aproximadamente 90% o más; sin embargo, la selectividad hacia los hidrocarburos C₅+ generalmente deberá decrecer con selectividad incrementada hacia los productos ligeros, tal como las olefinas. A temperaturas que exceden aproximadamente 550° C, por ejemplo, se cree que sucede una conversión elevada de metano bromado a metano y coque carbonáceo. En el rango de temperatura entre aproximadamente 300° C y

111

aproximadamente 450° C, como un subproducto de la reacción, una menor cantidad de coque probablemente se acumulará en el catalizador en el tiempo durante la operación, originando un descenso en la actividad del catalizador en un rango de horas, hasta cientos de horas, dependiendo de las condiciones de reacción y la composición del gas de alimentación. A la inversa, temperaturas en el extremo inferior del rango (por ejemplo, por debajo de aproximadamente 300° C) pueden contribuir también a la coquización debido a una tasa reducida de desabsorción de productos pesados del catalizador. Por consiguiente, las temperaturas de operación dentro del rango de aproximadamente 250° C a aproximadamente 500° C, pero de manera preferible en el rango de aproximadamente 350° C a aproximadamente 450° C en el reactor de síntesis 18, deberán balancear de manera general la selectividad incrementada de las olefinas e hidrocarburos C₅+ deseados y menores tasas de desactivación debido a la formación de carbono, contra la conversión más elevada de la carga por cada recorrido a través de la torre de reformación, lo que debería minimizar la cantidad del catalizador, tasas de reciclaje y tamaño del equipo requeridos.

[0054] Por ejemplo, cuando los productos hidrocarburos deseados son principalmente rangos de gasolina C₃, C₄ y C₅+ y fracciones de hidrocarburos más pesados, la reacción de síntesis 18 puede ser operada a una temperatura dentro del rango de aproximadamente 150° C a aproximadamente 450° C. Las temperaturas por encima de aproximadamente 300° C en el reactor de síntesis 18 pueden resultar en producciones incrementadas de hidrocarburos ligeros, mientras que temperaturas más bajas generalmente pueden aumentar producciones de hidrocarburos de elevado peso molecular. A manera de ejemplo, en el extremo inferior del rango de temperatura con metano bromado reaccionando

HL

sobre el catalizador de zeolita ZSM-5 a temperaturas tan bajas como aproximadamente 150°C , puede ocurrir la conversión significativa del metano bromado en el orden de aproximadamente 20%, con una elevada selectividad hacia hidrocarburos C_5+ . En el caso de la reacción del metano bromado sobre el catalizador de zeolita ZSM-5, por ejemplo, pueden ocurrir las reacciones de ciclación de manera que las fracciones C_7+ pueden comprender principalmente aromáticos sustituidos. A temperaturas crecientes que se acercan a aproximadamente 300°C , por ejemplo, la conversión del metano bromado generalmente deberá incrementarse hacia 90% o más; sin embargo, la selectividad hacia los hidrocarburos C_5+ generalmente puede disminuir y la selectividad hacia los hidrocarburos más ligeros, especialmente metano no deseado, puede aumentar. De manera sorprendente, el benceno, etano o componentes de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_3$ no están por lo general presentes o están presentes solamente en cantidades muy pequeñas, en el efluente de reacción, de acuerdo con ciertas configuraciones, tal como cuando se utiliza el catalizador ZSM-5 a temperaturas de aproximadamente 390°C . Sin embargo, a temperaturas que se acercan a aproximadamente 450°C , por ejemplo, puede ocurrir casi la conversión completa de metano bromado a metano y coque carbonáceo. En el rango de la temperatura de operación de entre aproximadamente 350°C y aproximadamente 420°C , como un subproducto de la reacción, una pequeña cantidad de carbono se puede acumular en el catalizador en el tiempo durante la operación, produciendo potencialmente una disminución en la actividad del catalizador en un rango de horas, hasta varios días, dependiendo de las condiciones de reacción y la composición del gas de alimentación. Se cree que mayores temperaturas de reacción (por ejemplo, por encima de aproximadamente 420°C), asociadas con la formación de metano,

favorecen el craqueo térmico de los alcanos bromados y la formación de carbono o coque y, en consecuencia, un incremento en la tasa de desactivación del catalizador. A la inversa, las temperaturas en el extremo inferior del rango (por ejemplo, por debajo de aproximadamente 350° C) pueden también contribuir a la coquización debido a una tasa reducida de desabsorción de productos más pesados del catalizador. Por consiguiente, las temperaturas de operación dentro del rango de aproximadamente 150° C a aproximadamente 450° C, pero de manera preferible en el rango de aproximadamente 350° C a aproximadamente 420° C y, de manera más preferible, en el rango de aproximadamente 370° C a aproximadamente 400° C, en el reactor de síntesis deben generalmente balancear la selectividad incrementada de los hidrocarburos C₅+ deseados y tasas menores de desactivación debido a la formación de carbono, contra la conversión más elevada de la carga por cada recorrido a través de la torre de reformación, que minimiza la cantidad de catalizador, tasas de reciclaje y tamaño del equipo requerido.

[0055] El catalizador puede ser regenerado de forma periódica in situ, aislando el reactor de síntesis 18 del flujo del proceso normal y limpiándolo con un gas inerte, por ejemplo, a una presión en el rango de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 5 atm a una temperatura elevada en el rango de aproximadamente 400° C a aproximadamente 650° C para remover el material no reaccionado adsorbido en el catalizador en la medida en que es práctico. Luego, el coque depositado puede ser oxidado a CO₂, CO y H₂O mediante la adición de aire u oxígeno diluido en gas inerte al reactor de síntesis 18, por ejemplo a una presión en el rango de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 5 atm a una temperatura elevada en el rango de aproximadamente 400° C a aproximadamente 650° C. Los productos de oxidación y aire

residual o gas inerte pueden ser desfogados del reactor de síntesis 18 durante el periodo de regeneración. Sin embargo, conforme la regeneración del gas residual puede contener pequeñas cantidades de especies conteniendo bromo, así como también oxígeno no reaccionado sobrante, el efluente de gas de regeneración puede ser dirigido hacia la porción de oxidación del proceso, en donde las especies que contienen bromo pueden ser convertidas en bromo elemental y recuperadas para su reutilización dentro del proceso.

[0056] Conforme se ilustra en la Figura 3, la corriente de salida de síntesis 20 puede ser extraída del reactor de síntesis 18. En general, la corriente de salida de síntesis 20 puede comprender los productos hidrocarburos y el bromuro de hidrógeno adicional generado en el reactor de síntesis 18. La corriente de salida de síntesis 20 puede comprender además el bromuro de hidrógeno generado en el reactor de brominación 10 y posiblemente los alcanos no reaccionados. A manera de ejemplo, la corriente de salida de síntesis 20 puede comprender olefinas, hidrocarburos C_3+ y el bromuro de hidrógeno adicional. A manera de ejemplo adicional, la corriente de salida de síntesis 20 puede comprender los rangos de gasolina C_3 , C_4 y C_5+ y fracciones de hidrocarburos más pesados, así como también el bromuro de hidrógeno adicional. En ciertas configuraciones, los hidrocarburos presentes en la corriente de salida de síntesis 20 pueden comprender principalmente aromáticos. En ciertas configuraciones, la fracción C_7+ de los hidrocarburos presentes en la corriente de salida de síntesis 20 puede comprender principalmente aromáticos substituidos.

[0057] Con referencia a la Figura 4, se ilustra un diagrama de bloques ejemplar del proceso para la producción de los productos hidrocarburos de la Figura 3 que incluye además

recuperación del producto y un proceso húmedo para la recuperación y reciclaje del bromo, de acuerdo con una configuración de la presente invención. En la configuración ilustrada, el proceso incluye el reactor de brominación 10, reactor de hidrogenación 6, reactor de síntesis 18, unidad de separación del bromuro de hidrógeno 22, unidad de oxidación del bromuro 24 y unidad de recuperación de producto 26. Ejemplos de los procesos que incluyen brominación, síntesis, recuperación y reciclaje de bromo y recuperación de producto se describen con más detalle en la patente estadounidense No. 7.244.867, patente estadounidense No. 7.348.464 y patente estadounidense publicación No. 2006/0100469, cuyas divulgaciones completas se incorporan en la presente como referencia.

[0058] Conforme se ilustra en la Figura 4, una corriente de alimentación gaseosa 12 que comprende alcanos se puede combinar con la corriente de bromo 14 y la mezcla resultante se puede introducir en el reactor de brominación 10. En el reactor de brominación 10, los alcanos se pueden hacer reaccionar con el bromo para formar alcanos bromados y bromuro de hidrógeno. La corriente bromada 16 puede ser extraída del reactor de brominación 10. En general, la corriente bromada 16 extraída del reactor de brominación 10 comprende alcanos bromados, que pueden comprender alcanos multi-bromados y bromuro de hidrógeno. En la configuración ilustrada, la corriente bromada 16 se puede combinar con la corriente de hidrógeno 4 e introducida en el reactor de hidrogenación 6. En el reactor de hidrogenación 6, los alcanos multi-bromados presentes en la corriente bromada 16 pueden reaccionar con el hidrógeno para formar bromuro de hidrógeno y uno o más alcanos bromados con menos sustituyentes bromo. Una corriente hidrogenada 8 que comprende el bromuro de hidrógeno y el alcano bromado con menos sustituyentes bromo

puede ser extraída del reactor de hidrogenación 6 e introducida en el reactor de síntesis 18. La corriente hidrogenada 8 también comprende alcanos monobromados que se produjeron en el reactor de brominación 10. En el reactor de síntesis 18, los alcanos bromados se pueden hacer reaccionar de forma exotérmica en presencia de un catalizador para formar productos hidrocarburos y bromuro de hidrógeno adicional. La corriente de salida de síntesis 20 puede ser extraída del reactor de síntesis 18. En general, la corriente de salida de síntesis 20 puede comprender los productos hidrocarburos y el bromuro de hidrógeno adicional generado en el reactor de síntesis 18. La corriente de salida de síntesis 20 puede comprender además el bromuro de hidrógeno generado en el reactor de brominación 10 y posiblemente alcanos no reaccionados.

[0059] Tal como se estableció anteriormente, el proceso de la Figura 4 incluye además la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 22. En la configuración ilustrada, la corriente de salida de síntesis 20 puede ser introducida en la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 22. En la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 22, por lo menos una porción del bromuro de hidrógeno presente en la corriente de salida de síntesis 20 puede ser separada de los productos hidrocarburos. En ciertas configuraciones, más de aproximadamente 90% y hasta cerca del 100% del bromuro de hidrógeno puede ser separado de los productos hidrocarburos. Un ejemplo de un proceso adecuado para usarse en la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 22 puede incluir poner en contacto la corriente de salida de síntesis 20, la cual puede ser un gas, con un líquido. El bromuro de hidrógeno presente en la corriente de salida de síntesis 20 se puede disolver en el líquido y la mezcla se puede remover de la unidad de separación del bromuro de hidrógeno 22 a

través de la corriente del bromuro de hidrógeno 28. Conforme se describe con mayor detalle a continuación, la corriente de hidrocarburos 30 que puede comprender productos hidrocarburos puede ser removida de la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 22.

[0060] Un ejemplo de un líquido adecuado que se puede utilizar para depurar el bromuro de hidrógeno de los productos hidrocarburos incluye agua. En estas configuraciones, el bromuro de hidrógeno se disuelve en el agua y es por lo menos parcialmente ionizado, formando una solución ácida acuosa. Otro ejemplo de un líquido apropiado que se puede emplear para depurar el bromuro de hidrógeno de los productos hidrocarburos incluye una solución de sal de bromuro de metal parcialmente oxidada acuosa que contiene especies de hidróxido de metal, especies de oxi-bromuro de metal, especies de óxido metálico o mezclas de los mismos. El bromuro de hidrógeno disuelto en la solución de sal de bromuro de metal parcialmente oxidada acuosa deberá ser neutralizado por las especies de hidróxido de metal, especies de oxi-bromuro de metal, especies de óxido metálico o mezclas de los mismos para formar sal de bromuro de metal en la corriente de bromuro de hidrógeno 28 que puede ser removida de la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 22. Ejemplos de metales adecuados de la sal de bromuro incluyen Fe(III), Cu(II) y Zn(II), ya que estos metales pueden ser menos costosos y pueden ser oxidados a temperaturas más bajas, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 120° C a aproximadamente 200°C. Sin embargo, se pueden usar otros metales que forman sales de bromuro oxidables. En ciertas configuraciones, se pueden utilizar metales de tierra alcalina que también pueden formar sales de bromuro oxidables, tales como Ca(II) o Mg(II).

[0061] Tal como se mencionó anteriormente, el proceso además

puede incluir la unidad de oxidación de bromuro 24. En la configuración ilustrada, la corriente de bromuro de hidrógeno 28 puede ser removida de la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 22 e introducida en la unidad de oxidación de bromuro 24. En general, la corriente de bromuro de hidrógeno 28 puede comprender agua con uno o más de un bromuro de hidrógeno o una sal de bromuro de metal disuelta en la misma. En la unidad de oxidación de bromuro 24, la sal de bromuro presente en la corriente de bromuro de hidrógeno 28 puede ser oxidada para formar bromo elemental, agua y el hidróxido de metal original o especies de oxi-bromuro de metal (u óxidos metálicos en la configuración de una sal de bromuro de metal soportada). La corriente de oxígeno 36 se puede utilizar para suministrar el oxígeno necesario para la oxidación a la unidad de oxidación de bromuro 24. La corriente de oxígeno 36 puede comprender oxígeno, aire u otra fuente apropiada de oxígeno. La corriente de agua 38 que comprende el agua formada en la unidad de oxidación de bromuro 24 puede ser removida de la unidad de oxidación de bromuro 24. Aunque no se ilustra, en ciertas configuraciones, la corriente de agua 38 puede ser reciclada a la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 22 como el líquido utilizado para la depuración del bromuro de hidrógeno de los productos hidrocarburos.

[0062] La oxidación en la unidad de oxidación de bromuro 24 puede ocurrir, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 100° C a aproximadamente 600° C y, de manera alternativa, de aproximadamente 120° C a aproximadamente 180° C y a una presión de aproximadamente ambiente a aproximadamente 5 atm. Si el bromuro de hidrógeno no ha sido neutralizado antes de la unidad de oxidación de bromuro 24, el bromuro de hidrógeno puede ser neutralizado en la unidad de oxidación de bromuro 24 para formar

la sal de bromuro. A manera de ejemplo, el bromuro de hidrógeno puede ser neutralizado con un óxido metálico para formar una sal de bromuro de metal. Ejemplos de sales de metal apropiadas incluyen Cu(II), Fe(III) y Zn(II), aunque también se pueden usar otros metales de transición que forman las sales de bromuro oxidables. En ciertas configuraciones, se pueden emplear los metales de tierra alcalina que también pueden formar sales de bromuro oxidables, tales como Ca(II) o Mg(II).

[0063] Conforme se ilustra en la Figura 4, la corriente de bromo 14 puede ser removida de la unidad de oxidación de bromuro 24. La corriente de bromo 14 generalmente puede comprender el bromo elemental formado en la unidad de oxidación de bromuro 24. En ciertas configuraciones, la corriente de bromo 14 puede ser removida de la unidad de oxidación de bromuro 24 como un líquido. En la configuración ilustrada, la corriente de bromo 14 puede ser reciclada y combinada con la corriente de alimentación gaseosa 12, conforme se describió anteriormente. Por consiguiente, el bromo puede ser recuperado y reciclado dentro del proceso.

[0064] Tal como se observó anteriormente, la corriente de hidrocarburos 30 que comprende los productos hidrocarburos puede ser removida de la unidad de separación del bromuro de hidrógeno 22. En general, la corriente de hidrocarburos 30 comprende los productos hidrocarburos de los cuales fue separado el bromuro de hidrógeno. Conforme se ilustra en la Figura 4, la corriente de hidrocarburos 30 puede ser introducida a la unidad de recuperación de producto 26 para recuperar, por ejemplo, los hidrocarburos C5+ como corriente de producto líquido 32. La corriente de producto líquido 32 puede comprender, por ejemplo, hidrocarburos C5+, incluyendo alcanos ramificados y aromáticos sustituidos. En ciertas configuraciones, la corriente de producto líquido 32 puede comprender olefinas, tal como etileno,

propileno y similares. En ciertas configuraciones, el producto líquido puede comprender varios hidrocarburos en el gas de petróleo licuado y en el rango de combustibles de gasolina, que pueden incluir un contenido aromático sustancial, incrementando de manera significativa el valor de octanaje de los hidrocarburos en el rango de combustibles de gasolina. Aunque no se ilustra, en ciertas configuraciones, la unidad de recuperación de producto 26 puede incluir deshidratación y recuperación de líquidos. Cualquier método convencional de deshidratación y recuperación de líquidos, tales como adsorción de secantes de lecho sólido seguida por condensación refrigerada, expansión criogénica o circulación de aceite de adsorción u otro solvente, conforme se utiliza para procesar gas natural o corrientes de gas de refinería y para recuperar productos hidrocarburos, se pueden utilizar en las configuraciones de la presente invención.

[0065] Por lo menos una porción del efluente de vapor residual de la unidad de recuperación de producto 26 puede ser recuperada como corriente de reciclaje de alcanos 34. La corriente de reciclaje de alcanos 34 puede comprender, por ejemplo, metano y potencialmente otros alcanos de bajo peso molecular no reaccionados. Conforme se ilustra, la corriente de reciclaje de alcanos 34 puede ser reciclada y combinada con la corriente de alimentación gaseosa 12. En ciertas configuraciones, la corriente de reciclaje de alcanos 34 que es reciclada puede ser por lo menos 1,5 veces el volumen molar del gas de alimentación. Aunque no se ilustra en la Figura 4, en ciertas configuraciones, otra porción del efluente de vapor residual de la unidad de recuperación de producto 26 se puede utilizar como combustible para el proceso. De manera adicional, aunque tampoco se ilustra en la Figura 4, en ciertas configuraciones, otra porción del efluente de vapor residual de

la unidad de recuperación de producto 26 puede ser reciclada y utilizada para diluir la concentración de alcanos bromados introducida en el reactor de síntesis 18. Cuando se utiliza para diluir la concentración de alcanos bromados, el efluente de vapor residual generalmente deberá ser reciclado a una tasa que absorbe el calor de la reacción de manera que el reactor de síntesis 18 se mantiene a la temperatura de operación seleccionada, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 300° C a aproximadamente 450° C con el fin de maximizar la conversión versus la selectividad y para minimizar la tasa de desactivación del catalizador debido a la deposición del coque carbonáceo. De este modo, la dilución proporcionada por el efluente de vapor reciclado deberá permitir la selectividad de la brominación en el reactor de brominación 10 a ser controlada además de moderar la temperatura en el reactor de síntesis 18.

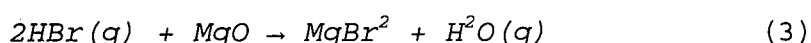
[0066] Con referencia a la Figura 5, se ilustra un diagrama de bloques ejemplar del proceso para la producción de productos hidrocarburos de la Figura 3 que además incluye la recuperación del producto y un proceso seco para la recuperación y reciclaje de bromo, de acuerdo con una configuración de la presente invención. En la configuración ilustrada, el proceso incluye el reactor de brominación 10, reactor de hidrogenación 6, reactor de síntesis 18, unidad de remoción de óxido metálico HBr 40, unidad de oxidación de bromuro de metal 42 y unidad de recuperación de producto 26.

[0067] Conforme se ilustra en la Figura 5, una corriente de alimentación gaseosa 12 que comprende alcanos se puede combinar con una corriente de bromo 14 y la mezcla resultante puede ser introducida en el reactor de brominación 10. En el reactor de brominación 10, los alcanos se pueden hacer reaccionar con el bromo para formar alcanos bromados y bromuro de hidrógeno. La

corriente bromada 16 puede ser extraída del reactor de brominación 10. En general, la corriente bromada 16 extraída del reactor de brominación 10 comprende alcanos bromados, que pueden comprender alcanos multi-bromados y bromuro de hidrógeno. En la configuración ilustrada, la corriente bromada 16 se puede combinar con la corriente de hidrógeno 4 e introducida en el reactor de hidrogenación 6. En el reactor de hidrogenación 6, los alcanos multi-bromados presentes en la corriente bromada 16 pueden reaccionar con el hidrógeno para formar bromuro de hidrógeno y alcanos bromados con menos substituyentes bromo. La corriente de hidrogenación 8 que comprende el bromuro de hidrógeno y el alcano bromado con menos substituyentes bromo pueden ser extraídos del reactor de hidrogenación 6 e introducidos en el reactor de síntesis 18. La corriente hidrogenada 8 también puede comprender alcanos monobromados que se produjeron en el reactor de brominación 10. En el reactor de síntesis 18, los alcanos bromados se pueden hacer reaccionar de forma exotérmica en presencia de un catalizador para formar productos hidrocarburos y bromuro de hidrógeno adicional. La corriente de salida de síntesis 20 puede ser extraída del reactor de síntesis 18. En general, la corriente de salida de síntesis 20 puede comprender los productos hidrocarburos y el bromuro de hidrógeno adicional generado en el reactor de síntesis 18. La corriente de salida de síntesis 20 puede comprender además el bromuro de hidrógeno generado en el reactor de brominación 10 y posiblemente alcanos no reaccionados.

[0068] Tal como se estableció anteriormente, el proceso de la Figura 5 incluye además la unidad de remoción de óxido metálico HBr 40. En la configuración ilustrada, la corriente de salida de síntesis 20 puede ser introducida en la unidad de remoción de óxido metálico HBr 40. Un ejemplo de un proceso adecuado para su

uso en la unidad de remoción de óxido metálico HBr 40 puede incluir hacer reaccionar el bromuro de hidrógeno presente en la corriente de salida de síntesis 20 con un óxido metálico para formar una sal de bromuro y vapor. En el caso de bromuro de hidrógeno gaseoso que reacciona con un óxido metálico, tal como óxido de magnesio, la formación de la sal de bromuro de metal y vapor ocurre de acuerdo con la siguiente reacción general:



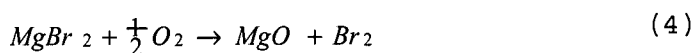
Por consiguiente, el bromuro de hidrógeno puede ser separado de los productos hidrocarburos. En ciertas configuraciones, por lo menos aproximadamente 90% y potencialmente hasta cerca del 100% del bromuro de hidrógeno puede ser removido de los productos hidrocarburos. Conforme se describe con mayor detalle a continuación, la corriente de hidrocarburos 30, que puede comprender los productos hidrocarburos, exceso de alcanos no reaccionados y vapor, puede ser removida de la unidad de remoción de óxido metálico HBr 40.

[0069] El bromuro de hidrógeno se puede hacer reaccionar con el óxido metálico en la unidad de remoción de óxido metálico HBr 40, por ejemplo, a una temperatura de menos de aproximadamente 600° C y, de manera alternativa, de entre aproximadamente 50° C a aproximadamente 500° C. A manera de ejemplo, la unidad de remoción de óxido metálico HBr 40 puede incluir un recipiente o reactor que contiene un lecho de óxido metálico en fase sólida. En ciertas configuraciones, la reacción del bromuro de hidrógeno con el óxido metálico en fase sólida forma vapor y un bromuro de metal en fase sólida. Ejemplos de metales apropiados para el óxido metálico incluyen, pero no están limitados a, magnesio (Mg), calcio (Ca), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn),

hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn) o estaño (Sn). Se puede utilizar magnesio, cobre o hierro, en donde la reacción con el bromuro de hidrógeno para formar la sal de bromuro puede ser reversible a una temperatura de menos de aproximadamente 500° C, en ciertas configuraciones. Sin embargo, se deberá notar que con ciertos óxidos metálicos, por ejemplo cobre e hierro, la temperatura de reacción con el bromuro de hidrógeno deberá estar limitada a menos de aproximadamente 200° C y 100° C, respectivamente, para evitar substancialmente la descomposición térmica del bromuro de metal a sal de bromuro de metal reducida y bromo elemental que podría resultar en brominación no deseada de los productos de hidrocarburos. Con ciertos óxidos metálicos, por ejemplo óxido de níquel, también puede ser importante limitar la temperatura de la reacción de óxido metálico con el bromuro de hidrógeno para evitar substancialmente la posibilidad de oxidación de los hidrocarburos por el óxido metálico. En ciertas configuraciones, el óxido metálico sólido puede estar inmovilizado en un soporte apropiado resistente al desgaste, por ejemplo, sílice o alúmina, etc. Se ha encontrado que los soportes inertes con área superficial específica baja a media, preferiblemente en el rango de aproximadamente 1 a 400 m²/g y, de manera más preferible en el rango de aproximadamente 5 a 50 m²/g, son ventajosos para minimizar la adsorción de hidrocarburos, a la vez que aún permiten suficiente área para cargas relativamente altas del óxido metálico con buena dispersión para producir una elevada capacidad en la remoción de bromuro de hidrógeno, en ciertas configuraciones de la presente invención.

[0070] Conforme se mencionó anteriormente, el proceso además puede incluir la unidad de oxidación de bromuro de metal 42. De acuerdo con ciertas configuraciones de la presente invención, la

unidad de oxidación de bromuro de metal 42 puede incluir poner en contacto la sal de metal formada en la unidad de remoción del óxido metálico HBr 40 con la corriente de oxígeno 36 para formar el óxido metálico original y el bromo elemental. La corriente de oxígeno 36 puede comprender oxígeno, aire u otra fuente apropiada de oxígeno. En el caso de la oxidación de la sal de bromuro de metal, el oxígeno reacciona con la sal de bromuro de metal, tal como bromuro de magnesio, de acuerdo con la siguiente reacción general:



En ciertas configuraciones, el bromuro de metal en fase sólida puede ser puesto en contacto con un gas que comprende oxígeno, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 100° C a aproximadamente 500° C. Como apreciarán aquellas personas con conocimientos en la técnica, con el beneficio de la presente divulgación, el proceso seco puede incluir por lo menos dos recipientes o reactores operando de una manera cíclica, en ciertas configuraciones. A manera de ejemplo, uno de los recipientes o reactores se puede utilizar como la unidad de remoción del óxido metálico HBr 40 para remover el bromuro de hidrógeno mediante la reacción con óxido metálico a la vez que el otro reactor o recipiente se utiliza como la unidad de oxidación de bromuro de metal 42 para la oxidación del bromuro de metal para formar bromo elemental.

[0071] Tal como se ilustró en la Figura 5, la corriente de bromo 14 se puede remover de la unidad de oxidación de bromuro de metal 42. La corriente de bromo 14 generalmente puede comprender el bromo elemental formado en la unidad de oxidación de bromuro de metal 42. En ciertas configuraciones, la corriente de bromo 14 se puede remover de la unidad de oxidación de bromuro de metal

126

42 como un líquido. En la configuración ilustrada, la corriente de bromo 14 puede ser reciclada y combinada con la corriente de alimentación gaseosa 12, conforme se describió anteriormente. Por consiguiente, el bromo puede ser recuperado y reciclado dentro del proceso.

[0072] Conforme se observó anteriormente, la corriente de hidrocarburos 30 que comprende los productos hidrocarburos puede ser removida de la unidad de remoción del óxido metálico HBr 40. En general, la corriente de hidrocarburos 30 comprende los productos hidrocarburos y el exceso de alcanos no reaccionados de los cuales se separó el bromuro de hidrógeno. Conforme se ilustra en la Figura 5, la corriente de hidrocarburos 30 puede ser introducida a la unidad de recuperación de producto 26 para recuperar, por ejemplo, los hidrocarburos C5+ como corriente de producto líquido 32. La corriente de producto líquido 32 puede comprender, por ejemplo, hidrocarburos C5+, incluyendo alcanos ramificados y aromáticos substituidos. En ciertas configuraciones, la corriente de producto líquido 32 puede comprender olefinas, tal como etileno, propileno y similares. En ciertas configuraciones, la corriente de producto líquido 32 puede comprender varios hidrocarburos en el gas de petróleo licuado y en el rango más pesado de combustibles de gasolina, que puede incluir un contenido aromático sustancial en el rango de gasolina, incrementando el valor de octanaje de los hidrocarburos en el rango de combustibles de gasolina. Aunque no se ilustra, en ciertas configuraciones, la unidad de recuperación de producto 26 puede incluir deshidratación y recuperación de líquidos. Cualquier método convencional de deshidratación y recuperación de líquidos, tales como adsorción de secantes de lecho sólido seguida por condensación refrigerada, expansión criogénica o circulación de aceite de adsorción u otro solvente, conforme se

127

utiliza para procesar gas natural o corrientes de gas de refinería y para recuperar productos hidrocarburos, se pueden utilizar en las configuraciones de la presente invención.

[0073] Por lo menos una porción del efluente de vapor residual de la unidad de recuperación de producto 26 puede ser recuperada como corriente de reciclaje de alcanos 34. La corriente de reciclaje de alcanos 34 puede comprender, por ejemplo, metano y potencialmente otros alcanos de bajo peso molecular no reaccionados. Tal como se ilustra, la corriente de reciclaje de alcanos 34 puede ser reciclada y combinada con la corriente de alimentación gaseosa 12. En ciertas configuraciones, la corriente de reciclaje de alcanos 34 que es reciclada puede ser por lo menos 1,5 veces el volumen molar del gas de alimentación. Aunque no se ilustra en la Figura 5, en ciertas configuraciones, otra porción del efluente de vapor residual de la unidad de recuperación de producto 26 se puede utilizar como combustible para el proceso. De manera adicional, aunque tampoco se ilustra en la Figura 5, en ciertas configuraciones, otra porción del efluente de vapor residual de la unidad de recuperación de producto 26 puede ser reciclada y utilizada para diluir la concentración de alcanos bromados introducida en el reactor de síntesis 18. Cuando se utiliza para diluir la concentración de alcanos bromados, el efluente de vapor residual generalmente deberá ser reciclado a una tasa que absorba el calor de la reacción de manera que el reactor de síntesis 18 se mantiene a la temperatura de operación seleccionada, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 150° C a aproximadamente 500° C con el fin de maximizar la conversión versus la selectividad y para minimizar la tasa de desactivación del catalizador debido a la deposición del coque carbonáceo. De este modo, la dilución proporcionada por el efluente de vapor

reciclado deberá permitir la selectividad de la brominación en el reactor de brominación 10 a ser controlada además de moderar la temperatura en el reactor de síntesis 18.

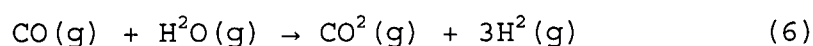
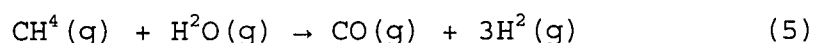
[0074] Conforme se describió anteriormente con relación a la Figura 1, el hidrógeno presente en la corriente de hidrógeno 4 suministrada al reactor de hidrogenación 6 puede ser proporcionada a través de cualquier fuente adecuada, incluyendo reformado de metano con vapor ("SMR"), la reacción de desplazamiento de gas de agua del monóxido de carbono o electrolisis de agua, sal de haluro de metal o bromuro de hidrógeno. Las Figuras 6-9 ilustran diferentes configuraciones de la presente invención para suministrar hidrógeno al reactor de hidrogenación 6. La Figura 6 ilustra una configuración de la presente invención en donde el reformado de metano con vapor se utiliza para proveer hidrógeno para su uso en el reactor de hidrogenación 6. Las Figuras 7-9 ilustran configuraciones de la presente invención en donde se utiliza electrolisis para suministrar hidrógeno para su uso en el reactor de hidrogenación 6. Las Figuras 7 y 8 ilustran configuraciones de la presente invención que incluyen electrolisis acuosa, mientras que la Figura 9 ilustra electrolisis en fase vapor.

[0075] Con referencia a la Figura 6, se ilustra un diagrama de bloques ejemplar del proceso para la producción de productos hidrocarburos de la Figura 4 que incluye además SMR, de acuerdo con una configuración de la presente invención. Mientras que la Figura 6 ilustra configuraciones de la Figura 4 que incluyen recuperación y reciclado del bromo húmedo, aquellas personas con conocimientos en la técnica, con el beneficio de la presente divulgación, apreciarán que las configuraciones de la Figura 5 que incluyen recuperación y reciclado de bromo seco con SMR también se pueden utilizar de acuerdo con configuraciones de la

presente invención. En la configuración ilustrada, el reformador de metano con vapor 44 se utiliza para proveer hidrógeno en el reactor de hidrogenación 6. Conforme se ilustra, la corriente de alimentación SMR 46 se puede suministrar al reformador de metano con vapor 44. En general, la corriente de alimentación SMR 46 puede comprender una porción de la corriente de alimentación gaseosa 12. Por consiguiente, la corriente de alimentación SMR 46 puede comprender, por ejemplo, alcanos de bajo peso molecular, ya sea si ocurren de forma natural o si son producidos de forma sintética. Ejemplos de fuentes apropiadas de alcanos de bajo peso molecular incluyen, pero no están limitados a gas natural, metano de lecho de carbón, gas natural licuado regasificado, gas derivado de hidratos de gas, clatratos o combinaciones de los mismos, gas derivado de descomposición anaeróbica de materia orgánica o biomasa, alcanos o gas natural producido de forma sintética y combinaciones de los mismos. En ciertas configuraciones, se puede suministrar una cantidad suficiente de corriente de alimentación gaseosa 12 al reformador de metano con vapor 44 a través de la corriente de alimentación SMR 44 para proporcionar por lo menos aproximadamente 1 mol de hidrógeno por mol de los alcanos multi-bromados suministrados al reactor de hidrogenación 6 y, en ciertas configuraciones, para proporcionar por lo menos un mol de hidrógeno por mol de metano di-bromado.

[0076] En el reformador de metano con vapor 44, los hidrocarburos de bajo peso molecular en la corriente de alimentación SMR 46 se pueden hacer reaccionar con vapor en presencia de un catalizador, tal como, por ejemplo, un catalizador basado en níquel. El vapor se puede suministrar al reformador de metano con vapor 44 a través de la corriente de alimentación de agua 48. En la configuración ilustrada, la alimentación de aire 50 puede proveer oxígeno para, por ejemplo,

la combustión de una porción de la alimentación a gas y/o gas del proceso SMR para proveer el calor requerido para las reacciones de reformado endotérmico. El reformador de metano con vapor 44 puede operar, por ejemplo, a una temperatura desde aproximadamente 700° C hasta aproximadamente 1.100° C. En el caso del metano, el vapor puede reaccionar con metano de acuerdo con las siguientes reacciones generales:



[0077] La corriente de hidrógeno 4 que comprende el hidrógeno producido en el reformador de metano con vapor 44 puede ser removida del reformador de metano con vapor 44 y suministrada al reactor de hidrogenación 6. Conforme se estableció anteriormente, el hidrógeno puede reaccionar en el reactor de hidrogenación 6 con alcanos multi-bromados para formar bromuro de hidrógeno y uno o más alcanos bromados con menos sustituyentes bromo. En adición a la corriente de hidrógeno 4, la corriente de agua/ dióxido de carbono 52 que comprende dióxido de carbono y agua también puede ser removida del reformador de metano con vapor 44.

[0078] Con referencia a la Figura 7, se ilustra un diagrama de bloques ejemplar del proceso para la producción de productos hidrocarburos de la Figura 4, que además incluye electrolisis, de acuerdo con una configuración de la presente invención. En la configuración ilustrada, la unidad de electrolisis en fase líquida 54 se utiliza para proporcionar hidrógeno para su uso en el reactor de hidrogenación 6. Tal como se ilustra, la corriente de alimentación de bromuro de hidrógeno 56 también puede ser suministrada a la unidad de electrolisis 54. En general, la

corriente de alimentación de bromuro de hidrógeno 56 puede comprender una porción de la corriente de bromuro de hidrógeno 28 que se puede remover de la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 22. Por consiguiente, la corriente de alimentación de bromuro de hidrógeno 56 puede comprender, por ejemplo, agua bromuro de hidrógeno disuelto en el agua.

[0079] En la unidad de electrolisis en fase líquida 54, el bromo se puede recuperar del bromuro de hidrógeno presente en la corriente de alimentación de bromuro de hidrógeno 56. La energía eléctrica se puede utilizar para electrolizar por lo menos una porción del bromuro de hidrógeno para formar bromo elemental e hidrógeno. En la electrolisis de una solución de ácido clorhídrico acuoso (HCl), se puede usar el proceso Uhde y también posiblemente se puede adaptar para la electrolisis del ácido bromhídrico acuoso, por ejemplo, el bromuro de hidrógeno disuelto en la corriente de alimentación de bromuro de hidrógeno 56. Aunque no se ilustra en la Figura 9, se puede incluir una o más celdas de electrolisis en la unidad de electrolisis en fase líquida 54. Aquellas personas con conocimientos en la técnica, con el beneficio de la presente divulgación, apreciarán que las celdas de electrolisis pueden ser operadas en paralelo o en series, de acuerdo con ciertas configuraciones de la presente invención. En la electrolisis del bromuro de hidrógeno, la energía eléctrica puede ser pasada a través de la corriente de alimentación de bromuro de hidrógeno 56 que comprende agua y bromuro de hidrógeno disuelto en la misma con la producción de bromo en el ánodo e hidrógeno en el cátodo de las celdas de electrolisis. Aunque no se ilustra, la energía requerida para separar el hidrógeno y el bromo puede ser suministrada por una fuente de energía eléctrica.

[0080] A manera de ejemplo, la electrolisis del bromuro de

hidrógeno puede suceder de acuerdo con las siguientes semirreacciones que ocurren en los electrodos de ánodo y cátodo, respectivamente, de las celdas de electrolisis:

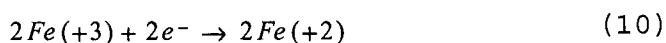


[0081] En ciertas configuraciones, se puede suministrar una cantidad suficiente de la corriente de bromuro de hidrógeno 28 a la unidad de electrolisis 54 a través de la corriente de alimentación de bromuro de hidrógeno 56 para proveer por lo menos aproximadamente 1 mol de hidrógeno por mol de los alcanos multi-bromados suministrados al reactor de hidrogenación 6 y, en ciertas configuraciones, para proporcionar por lo menos un mol de hidrógeno por mol del metano di-bromado.

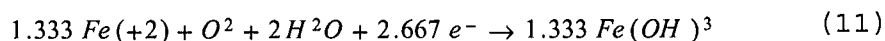
[0082] La corriente de hidrogenación 4 que comprende el hidrógeno producido en la unidad de electrolisis en fase líquida 54 puede ser removida de la misma y suministrada al reactor de hidrogenación 6. Conforme se estableció anteriormente, el hidrógeno puede reaccionar en el reactor de hidrogenación 6 con alcanos multi-bromados para formar bromuro de hidrógeno y uno o más alcanos bromados con menos substituyentes bromo. En adición a la corriente de hidrógeno 4, la corriente de bromo producida 58 que comprende el bromo producido en la unidad de electrolisis en fase líquida 54 puede ser removida y combinada con la corriente de bromo 14 que se suministra al reactor de brominación 10.

[0083] En el caso de una sal de metal acuoso oxidado que se está utilizando para la depuración del bromuro de hidrógeno de manera que el bromuro de hidrógeno sería neutralizado para formar la sal de bromuro de metal y agua, la corriente de alimentación de bromuro de hidrógeno 56 a la unidad de electrolisis en fase

líquida comprendería la sal de bromuro de metal y agua. En estas configuraciones, el bromuro de metal acuoso podría ser electrolizado para producir bromo elemental y el ión metálico reducido o metal elemental. A manera de ejemplo adicional, la electrolisis de una sal de bromuro de metal (por ejemplo, Fe(III)Br_2) puede suceder de acuerdo con las siguientes semirreacciones generales que ocurren en los electrodos de ánodo y cátodo, respectivamente, de las celdas de electrolisis:



[0084] En ciertas configuraciones, el aire u oxígeno pueden ser pasados en el cátodo para oxidar además el ión metálico (por ejemplo, el ión ferroso) a hidróxido de metal y despolarizar parcialmente el electrodo de acuerdo con la siguiente reacción:



[0085] Haciendo referencia a la Figura 8, se ilustra un diagrama de bloques ejemplar del proceso para la producción de productos hidrocarburos de la Figura 5 que incluye además electrolisis de acuerdo con una configuración de la presente invención. En la configuración ilustrada, la unidad de electrolisis en fase líquida 54 se utiliza para proveer hidrógeno para su uso en el reactor de hidrogenación 6. Conforme se ilustra, el proceso incluye además la unidad de electrolisis en fase líquida 54 y el absorbedor de bromuro de hidrógeno 60. Una porción de la corriente de salida de síntesis 20 puede evadir la unidad de remoción de óxido metálico HBr 40 y suministrarse al absorbedor de bromuro de hidrógeno 60 a través de la corriente de

alimentación del absorbedor 62. Por consiguiente, la corriente de alimentación del absorbedor 62 puede comprender productos hidrocarburos y bromuro de hidrógeno. En ciertas configuraciones, una cantidad suficiente de bromuro de hidrógeno puede ser derivada para proporcionar por lo menos 1 mol de hidrógeno por mol de los alcanos multi-bromados provistos al reactor de hidrogenación 6 y, en ciertas configuraciones, para proveer por lo menos un mol de hidrógeno por mol del metano di-bromado.

[0086] En el absorbedor de bromuro de hidrógeno 60, el bromuro de hidrógeno puede ser separado de los productos hidrocarburos presentes en la corriente de alimentación del absorbedor 62. Un ejemplo de un proceso adecuado para la separación del bromuro de hidrógeno de los productos hidrocarburos incluye poner en contacto la corriente de alimentación del absorbedor 62, la cual puede ser un gas, con un líquido, tal como una corriente de depuración 64. El bromuro de hidrógeno presente en la corriente de alimentación del absorbedor 62 puede ser disuelta en el líquido. Un ejemplo de un líquido apropiado que se puede utilizar para depurar el bromuro de hidrógeno de los productos hidrocarburos incluye agua. Conforme se ilustra, la corriente de depuración 64 puede incluir agua de la unidad de recuperación de producto 26. En estas configuraciones, el bromuro de hidrógeno se disuelve en el agua y es por lo menos parcialmente ionizado, formando una solución ácida acuosa. En otras configuraciones, conforme se describió anteriormente, se puede utilizar una solución de sal de metal acuosa oxidada para depurar el bromuro de hidrógeno de manera que el bromuro de hidrógeno sea neutralizado para formar una sal de bromuro de metal y agua. La corriente de hidrocarburo depurado 66 que comprende los productos hidrocarburos de los cuales el

bromuro de hidrógeno ha sido depurado se puede proporcionar luego a la unidad de recuperación de producto 26 y una corriente de alimentación de electrolisis 68 que comprende agua y bromuro de hidrógeno (o sal de bromuro de metal) disuelto en la misma se puede proveer a la unidad de electrolisis en fase líquida 54.

[0087] En la unidad de electrolisis en fase líquida 54, se puede recuperar el bromo del bromuro de hidrógeno presente en la corriente de alimentación de electrolisis 68. La energía eléctrica se puede utilizar para electrolizar por lo menos una porción del bromuro de hidrógeno para formar bromo elemental e hidrógeno. En la electrolisis de una solución de ácido clorhídrico acuoso (HCl), se puede utilizar el proceso Uhde y también posiblemente se puede adaptar para la electrolisis del ácido bromhídrico, por ejemplo, el bromuro de hidrógeno disuelto en la corriente de alimentación de electrolisis 68. En la electrolisis del bromuro de hidrógeno, la energía eléctrica se puede pasar a través de la corriente de alimentación de electrolisis 68 que comprende agua y bromuro de hidrógeno disuelto en la misma con la producción de bromo en el ánodo e hidrógeno en el cátodo de las celdas de electrolisis. La electrolisis del bromuro de hidrógeno puede ocurrir de acuerdo con las semirreacciones establecidas anteriormente en las ecuaciones (7) y (8). En el caso de una solución de sal de metal acuosa oxidada que se está utilizando para depurar el bromuro de hidrógeno de manera que el bromuro de hidrógeno sería neutralizado para formar la sal de bromuro de metal y agua, el bromuro de metal acuoso podría ser electrolizado para producir bromo elemental y el ión metálico reducido o metal elemental. La electrolisis de la sal de bromuro de metal (por ejemplo, Fe(III)Br_2) puede ocurrir de acuerdo con las semirreacciones establecidas anteriormente en las ecuaciones (9) y (10). En

ciertas configuraciones, se puede pasar aire u oxígeno en el cátodo para oxidar además el ión metálico (por ejemplo, el ión ferroso) a hidróxido de metal y despolarizar parcialmente el electrodo de acuerdo con la reacción determinada anteriormente en la ecuación (11).

[0088] En ciertas configuraciones, se puede suministrar una cantidad suficiente de la corriente de bromuro de hidrógeno 28 a la unidad de electrolisis 54 a través de la corriente de alimentación de bromuro de hidrógeno 56 para proveer por lo menos aproximadamente 1 mol de hidrógeno por mol de los alcanos multi-bromados suministrados al reactor de hidrogenación 6 y, en ciertas configuraciones, para proporcionar por lo menos un mol de hidrógeno por mol del metano di-bromado.

[0089] La corriente de hidrogenación 4 que comprende el hidrógeno producido en la unidad de electrolisis en fase líquida 54 puede ser removida de la misma y suministrada al reactor de hidrogenación 6. Conforme se estableció anteriormente, el hidrógeno puede reaccionar en el reactor de hidrogenación 6 con alcanos multi-bromados para formar bromuro de hidrógeno y uno o más alcanos bromados con menos substituyentes bromo. Además de la corriente de hidrógeno 4, la corriente de bromo producida 58 que comprende el bromo producido en la unidad de electrolisis en fase líquida 54 puede ser removida y combinada con la corriente de bromo 14 que se suministra al reactor de brominación 10.

[0090] Con referencia a la Figura 9 se ilustra un diagrama de bloques ejemplar del proceso para la producción de productos hidrocarburos de la Figura 3, que incluye además recuperación de producto y electrolisis, de acuerdo con una configuración de la presente invención. Conforme se ilustra, el proceso incluye además la unidad de recuperación de producto 72 y la unidad de electrolisis en fase vapor 76. En la configuración ilustrada, la

unidad de electrolisis en fase vapor 76 se utiliza para la electrolisis en fase gas del bromuro de hidrógeno producido en el proceso para proveer hidrógeno para su uso en el reactor de hidrogenación 6. Además, la configuración de la Figura 9 también puede producir exceso de hidrógeno como un producto.

[0091] Tal como se ilustra en la Figura 9, la corriente de salida de síntesis 30 puede ser introducida en la unidad de recuperación de producto 72 para recuperar, por ejemplo, los hidrocarburos C5+ como la corriente de producto líquido 32. La corriente de producto líquido 32 puede comprender, por ejemplo, hidrocarburos C5+, incluyendo alcanos ramificados y aromáticos sustituidos. En ciertas configuraciones, la corriente de producto líquido 32 puede comprender olefinas, tal como etileno, propileno y similares. En ciertas configuraciones, la corriente de producto líquido 32 puede comprender varios hidrocarburos en el gas de petróleo licuado y en el rango de combustibles de gasolina, que puede incluir un contenido aromático sustancial, incrementando de manera significativa el valor de octanaje de los hidrocarburos en el rango de combustibles de gasolina. Aunque no se ilustra, en ciertas configuraciones, la unidad de recuperación de producto 72 puede incluir deshidratación y recuperación de líquidos. Cualquier método convencional de deshidratación y recuperación de líquidos, tales como adsorción de secantes de lecho sólido seguida por condensación refrigerada, expansión criogénica o circulación de aceite de absorción u otro solvente, conforme se utiliza para procesar gas natural o corrientes de gas de refinería y para recuperar productos hidrocarburos, se pueden utilizar en las configuraciones de la presente invención.

[0092] La corriente efluente de vapor 74 de la unidad de recuperación de producto 72 se puede suministrar a la unidad de electrolisis en fase vapor 76. En ciertas configuraciones, la

corriente de efluente de vapor 74 puede comprender metano y otros alcanos de bajo peso molecular no reaccionados que no fueron recuperados en la unidad de recuperación de producto 72. En adición, la corriente de efluente de vapor 74 puede comprender además, bromuro de hidrógeno que estuvo presente en la corriente de salida de síntesis 30 que se ingresó a la unidad de recuperación de producto 72. En la unidad de electrolisis en fase vapor 76, la electrolisis del bromuro de hidrógeno puede incluir el uso de energía eléctrica para electrolizar por lo menos una porción del bromuro de hidrógeno para formar bromo elemental en el ánodo e hidrógeno en el cátodo. La electrolisis del bromuro de hidrógeno puede ocurrir de acuerdo con las semirreacciones establecidas anteriormente en las ecuaciones (7) y (8). Un proceso ejemplar la electrolisis en fase vapor del bromuro de hidrógeno se describe en la patente estadounidense No. 5.411.641, cuya divulgación completa se incorpora aquí como referencia.

[0093] En una configuración, la corriente de efluente de vapor 74 se puede introducir a través de la entrada de una celda de electrolisis que comprende una membrana que transporta un catión y un ánodo y un cátodo cada uno dispuesto en contacto con un lado respectivo de la membrana. En la celda de electrolisis, las moléculas del bromuro de hidrógeno pueden ser reducidas en el ánodo para producir gas de bromo y cationes de hidrógeno. Los cationes de hidrógeno pueden ser transportados a través de la membrana hacia la cara del cátodo donde los cationes hidrógeno-protones se combinan con los electrones del cátodo para formar gas de hidrógeno. Ejemplos de membranas que transportan cationes apropiadas incluyen una membrana catiónica que comprende flúor o monómeros perfluorados, tal como un copolímero de dos o más flúor o monómeros perfluorados por lo menos uno de los cuales contiene

grupos de ácido sulfónico pendientes. Otros ejemplo de una membrana transportadora de cationes apropiada incluye cerámicas conductores de protones, tales como beta-alúmina.

[0094] En otra configuración, la corriente de efluente de vapor 74 se puede introducir a la cara del cátodo de una celda de electrolisis que comprende una membrana transportadora de aniones (por ejemplo, una membrana saturada de sal fundida) con un ánodo y un cátodo cada uno dispuesto en lados opuestos de la membrana. En la celda de electrolisis, las moléculas del bromuro de hidrógeno pueden ser reducidas en el cátodo, combinando con electrones para producir gas de hidrógeno y aniones de bromuro. Los aniones de bromuro pueden luego ser transportados a través de la membrana a la cara del ánodo donde los aniones de bromuro liberan electrones y se combinan para formar el bromo.

[0095] La corriente de hidrógeno de producto 78 que comprende el hidrógeno producido en la unidad de electrolisis en fase vapor 76 puede ser removida de la misma. Una porción de la corriente de hidrógeno de producto 78 puede ser suministrada al reactor de hidrogenación 6 como la corriente de hidrógeno 4. En ciertas configuraciones, se puede proveer una cantidad suficiente de hidrógeno al reactor de hidrogenación para proporcionar por lo menos aproximadamente 1 mol de hidrógeno por mol de los alcanos multi-bromados suministrados al reactor de hidrogenación 6 y, en ciertas configuraciones, para proporcionar por lo menos un mol de hidrógeno por mol del metano di-bromado. La porción remanente del hidrógeno en la corriente de hidrógeno de producto 78 puede ser extraída del proceso como un producto. En ciertas configuraciones, por ejemplo, donde puede no haber necesidad local de hidrógeno, se pueden utilizar dos celdas más de electrolisis en paralelo, con una o más operada con un cátodo despolarizado de aire en la cual se pasa el cátodo, produciendo

vapor de agua en vez de hidrógeno. Operando la celda con un cátodo despolarizado de aire se puede reducir el voltaje y energía requerida para la electrolisis.

[0096] El bromo producido en la unidad de electrolisis en fase vapor 76 puede ser reciclado al reactor de brominación 10 a través de la corriente de reciclaje de bromo/ alcano 77. En adición al bromo, la corriente de reciclaje de bromo/ alcano 77 puede comprender también por lo menos una porción de los alcanos que estuvieron presentes en la corriente de efluente de vapor 74 que es introducida en la unidad de electrolisis en fase vapor 76. La corriente de reciclaje de bromo/ alcanos 77 puede comprender, por ejemplo, bromo, metano y potencialmente otros alcanos de bajo peso molecular no reaccionados. Tal como se ilustra, la corriente de reciclaje de alcanos 34 puede ser reciclada y combinada con la corriente de alimentación gaseosa 12. El bromo en la corriente de reciclaje de alcanos 77 puede reaccionar con la corriente de alimentación gaseosa 12 en el reactor de brominación 10. Aunque no se ilustra, en ciertas configuraciones, la corriente de alimentación gaseosa puede también ser combinada con la corriente de bromo de reposición. En ciertas configuraciones, los alcanos que son reciclados en la corriente de reciclaje de bromo/alcanos 34 pueden ser por lo menos 1,5 veces el peso molar del gas de alimentación. Aunque no se ilustra en la Figura 9, en ciertas configuraciones, se puede utilizar otra porción de los alcanos recuperados de la unidad de electrolisis en fase vapor 76 como combustible para el proceso. De manera adicional, aunque tampoco se ilustra en la Figura 9, en ciertas configuraciones, otra porción de los alcanos recuperados de la unidad de electrolisis en fase vapor 76 se puede reciclar y utilizar para diluir la concentración de alcanos bromados introducidos en el reactor de síntesis 18. Cuando se utiliza

para diluir la concentración de alcanos bromados, el efluente de vapor residual generalmente deberá ser reciclado a una tasa para absorber el calor de reacción de manera que el reactor de síntesis 18 se mantenga a la temperatura de operación seleccionada, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 300° C a aproximadamente 450° C con el fin de maximizar la conversión versus la selectividad y para minimizar la tasa de desactivación del catalizador debido a la deposición del coque carbonáceo. De este modo, la dilución provista en el efluente de vapor reciclado deberá permitir la selectividad de la brominación en el reactor de brominación 10 a ser controlada en adición a la moderación de la temperatura en el reactor de síntesis 18.

[0097] Las Figuras 10-14 ilustran configuraciones de la presente invención para la producción de productos hidrocarburos en donde los alcanos monobromados y bromuros de hidrógeno evaden el reactor de hidrogenación 6. Debido a que el reactor de hidrogenación 6 en la configuración de las Figuras 10-14 tiene un flujo reducido de reactantes más concentrados que la configuración de series previamente descrita, el reactor de hidrogenación 6 puede ser tamaño más pequeño, requiriendo potencialmente menos catalizador y reduciendo la caída de la presión a través de todo el proceso.

[0098] Conforme se ilustra en las Figuras 10-14, la corriente bromada 16 se puede remover del reactor de brominación 10. En general, la corriente bromada 16 puede comprender alcanos bromados y bromuro de hidrógeno. Los alcanos bromados presentes en la corriente bromada 16 pueden comprender alcanos monobromados y alcanos multi-bromados. Para la separación de los alcanos multi-bromados, se puede introducir la corriente bromada 16 al primer intercambiador térmico 80. Debido a que los alcanos multi-bromados tienen un alto punto de ebullición relacionado con

los otros componentes de la corriente bromada 16, tal como los alcanos monobromados, bromuro de hidrógeno y metano residual u otros alcanos ligeros, los alcanos multi-bromados pueden ser fácilmente condensados mediante enfriamiento de la corriente bromada 16 en el primer intercambiador térmico 80. La corriente bromada 16 puede ser enfriada, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 10° C a aproximadamente 90° C.

[0099] El efluente bromado gaseoso 82 se puede remover del primer intercambiador térmico 80 y recalentado en el segundo intercambiador térmico 84 para formar la corriente de alimentación del reactor de síntesis 86. En el segundo intercambiador térmico 84, se puede calentar el efluente bromado gaseoso 82, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 300° C a aproximadamente 400° C. En general, el efluente bromado gaseoso 82 puede comprender la porción de la corriente bromada 16 que no fue condensada en el primer intercambiador térmico 80. A manera de ejemplo, el efluente bromado gaseoso 82 puede comprender alcanos monobromados, metano residual u otros alcanos ligeros y algunos alcanos multi-bromados residuales que no fueron condensados.

[00100] La corriente bromada condensada 88 puede ser removida del primer intercambiador térmico 80 y vaporizada en el tercer intercambiador térmico 90 para formar la corriente de alimentación del reactor de hidrogenación 92. En el tercer intercambiador térmico 90, se puede calentar la corriente bromada condensada 88, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 200° C a aproximadamente 450° C para vaporizar los alcanos multi-bromados. En general, la corriente bromada condensada 88 puede comprender la porción de la corriente bromada 16 que fue condensada en el primer intercambiador térmico de calor 80. A manera de ejemplo, la corriente bromada condensada 88 puede

comprender alcanos multi-bromados y una pequeña cantidad de alcanos monobromados que se han condensado junto con los alcanos multi-bromados. Por ejemplo, por lo menos una porción de los alcanos multi-bromados formados en el reactor de brominación 10 puede ser condensada en el primer intercambiador térmico 80 y luego vaporizada en el tercer intercambiador térmico 90.

[00101] En la configuración ilustrada, la corriente de alimentación del reactor de hidrogenación 92 del tercer intercambiador térmico 90 puede ser combinada con la corriente de hidrógeno 4 e introducida en el reactor de hidrogenación 6. En el reactor de hidrogenación 6, los alcanos multi-bromados presentes en la corriente de alimentación del reactor de hidrogenación 92 pueden reaccionar con el hidrógeno para formar bromuro de hidrógeno y uno o más alcanos bromados con menos sustituyentes bromo. De acuerdo con las configuraciones de la presente invención, se cree que el reactor de hidrogenación 6 puede ser accionado para formar alcanos monobromados y bromuro de hidrógeno con una elevada selectividad, hasta cerca del 100%, ya que esencialmente todos los alcanos multi-bromados pueden ser convertidos en alcanos monobromados. Se cree que una temperatura más elevada, a la vez que resulta en una conversión elevada aparente de los alcanos multi-bromados, también acelera la coquización. Por consiguiente, la operación a menores temperaturas, a expensas de requerir un reactor más grande para alcanzar una elevada conversión de los alcanos multi-bromados, puede ser aceptable debido a las menores pérdidas a causa de la formación de coque y una desactivación más lenta del catalizador. Se ha encontrado que se puede restablecer una elevada actividad al catalizador para regeneración con aire o mezcla de gas que contiene oxígeno.

[00102] La corriente hidrogenada concentrada 94 que comprende

144

el bromuro de hidrógeno y los alcanos bromados con menos substituyentes bromo puede ser extraída del reactor de hidrogenación 6. A manera de ejemplo, la corriente hidrogenada concentrada 94 extraída del reactor de hidrogenación puede comprender el bromuro de hidrógeno y alcanos monobromados. El reactor de hidrogenación 6 y la corriente de hidrógeno 4 se describen en mayor detalle con respecto a la Figura 1 antes mencionada. La corriente hidrogenada concentrada 94 puede ser combinada con la corriente de alimentación del reactor de síntesis 86 e introducida al reactor de síntesis 18. El reactor de síntesis 18 y otros componentes de las Figuras 10-14 se describen en mayor detalle con respecto a las figuras antes mencionadas.

[00103] Con el fin de facilitar un mejor entendimiento de la presente invención, se dan los siguientes ejemplos de ciertos aspectos de algunas configuraciones. De ninguna manera los siguientes ejemplos deben leerse para limitar o definir todo el alcance de la invención.

EJEMPLO 1

[00104] Se hizo reaccionar una mezcla de metano di-bromado, metano e hidrógeno a 390° C a 60 psig sobre un catalizador con una velocidad espacial de gas por hora (definida como la tasa del flujo del gas en litros estándares por hora dividido entre el volumen bruto de lecho de catalizador-reactor, incluyendo la porosidad de lecho-catalizador, en litros) de aproximadamente 750 hr⁻¹. El catalizador comprendió bromuro férrico dispersado en un soporte de sílice de baja área superficial. La Figura 15 es un gráfico que ilustra la conversión de metano di-bromado versus el tiempo. La Figura 16 es un gráfico que ilustra la concentración del metano di-bromado y metano monobromado en las corrientes que entran y salen del reactor. La Figura 17 es un gráfico que

ilustra la concentración de bromuro de hidrógeno e hidrógeno en las corrientes que entran y salen del reactor. Conforme se ilustra por el presente ejemplo, la conversión de metano di-bromado a metano monobromado puede ocurrir con selectividad cerca al 100%. Además, también se puede inferir a partir de estos resultados que el metano di-bromado es substancialmente más reactivo con respecto a la hidrogenación sobre este catalizador que el metano monobromado. De lo contrario, el metano bromado hubiera sido parcial o totalmente convertido a metano y HBr.

EJEMPLO 2

[00105] Se hizo reaccionar una mezcla de metano di-bromado, metano e hidrógeno a 390° C y 60 psig sobre un catalizador con una velocidad espacial de gas por hora de aproximadamente 750 hr⁻¹. El catalizador comprendió platino dispersado en un soporte de sílice de baja área superficial. La Figura 18 es un gráfico que ilustra la conversión de metano di-bromado versus el tiempo. La Figura 19 es un gráfico que ilustra la concentración de metano di-bromado y metano monobromado en las corrientes que entran y salen del reactor. La Figura 20 es un gráfico que ilustra la concentración de bromuro de hidrógeno e hidrógeno en las corrientes que entran y salen del reactor. Además, también se puede inferir a partir de estos resultados que el metano di-bromado es substancialmente más reactivo con respecto a la hidrogenación sobre este catalizador que el metano monobromado. De lo contrario, el metano bromado hubiera sido parcial o totalmente convertido a metano y HBr.

[00106] Por lo tanto, la presente invención está bien adaptada para lograr las ventajas y propósitos mencionados así como también aquéllos que son inherentes a la misma. Las configuraciones particulares divulgadas anteriormente son solamente con fines ilustrativos, ya que la presente invención

puede ser modificada y practicada de maneras diferentes pero equivalentes, aparentes a aquellas personas expertas en la técnica que tienen el beneficio de las enseñanzas en la presente. Además, no se pretende ninguna limitación a los detalles de construcción o diseño aquí mostrados, salvo aquéllos descritos en las reivindicaciones anexas. Por lo tanto, es evidente que las configuraciones ilustrativas particulares divulgadas anteriormente pueden ser alteradas o modificadas y que todas las variaciones están consideradas dentro del alcance y espíritu de la presente invención. En especial, cada rango de valores (de la forma "desde aproximadamente a a aproximadamente b" o, de manera equivalente, "desde aproximadamente a a b" o, de manera equivalente, "desde aproximadamente a-b") divulgado en la presente debe ser entendido como haciendo referencia al conjunto de potencia (el conjunto de todos los subconjuntos) de los rangos de valores respectivos y establecer cada rango comprendido dentro del rango más amplio de valores. Además, los artículos indefinidos "un" o "una", conforme se utiliza en las reivindicaciones, son definidos en la presente para significar uno o más de uno de los elementos que introduce. También, los términos en las reivindicaciones tiene su significado ordinario, pleno, a menos que se defina lo contrario de manera explícita y clara por el titular de la patente.

REIVINDICACIONES:

Lo que se reivindica es:

1. Un método que comprende:

hacer reaccionar por lo menos hidrógeno y alcanos multi-bromados en presencia de un catalizador para formar una corriente hidrogenada que comprende alcanos bromados que tienen menos substituyentes bromo que los alcanos multi-bromados reaccionados con el hidrógeno.

2. El método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque los alcanos multi-bromados comprenden metano di-bromado y caracterizado porque los alcanos bromados que tienen menos substituyentes bromo comprenden metano monobromado.

3. El método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador comprende un catalizador capaz de formar múltiples complejos térmicamente reversibles con bromo.

4. El método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador comprende un catalizador seleccionado del grupo que consiste de óxido de hierro depositado en un soporte y platino dispersado en un soporte.

5. Un método que comprende:

formar productos de brominación que comprenden alcanos bromados de los reactantes de brominación comprendiendo alcanos y bromo, caracterizado porque los alcanos bromados comprenden alcanos monobromados y alcanos multi-bromados;

formar productos de hidrogenación que comprende alcanos monobromados adicionales de los reactantes de hidrogenación comprendiendo hidrógeno y por lo menos una porción de los alcanos multi-bromados formados de los reactantes de brominación; y

formar productos de síntesis que comprenden hidrocarburos de los reactantes de síntesis comprendiendo bromos monobromados de

los reactantes, caracterizado porque los bromos monobromados de los reactantes comprenden por lo menos una porción de los alcanos monobromados formados de las reactantes de brominación y por lo menos una porción de los alcanos monobromados adicionales formados de los reactantes de hidrogenación.

6. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizado porque los alcanos multi-bromados presentes en los alcanos bromados comprenden metano di-bromado.

7. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizado porque la formación de los productos de brominación comprende hacer reaccionar por lo menos los alcanos y el bromo en presencia de un catalizador.

8. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizado porque la formación de los productos de hidrogenación comprende hacer reaccionar por lo menos el hidrógeno y la porción de los alcanos multi-bromados en presencia de un catalizador.

9. El método de acuerdo con la Reivindicación 8, caracterizado porque el catalizador comprende un catalizador capaz de formar múltiples complejos térmicamente reversibles con bromo.

10. El método de acuerdo con la Reivindicación 8, caracterizado porque el catalizador comprende un catalizador seleccionado del grupo que consiste de óxido de hierro depositado en un soporte y platino dispersado en un soporte.

11. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizado porque comprende hacer reaccionar por lo menos alcanos y vapor para formar hidrógeno producido, caracterizado porque el hidrógeno presente en los reactantes de hidrogenación comprende el hidrógeno producido.

12. El método de acuerdo con la Reivindicación 5,

caracterizado porque comprende electrolizar bromuro de hidrógeno para formar hidrógeno producido, caracterizado porque el hidrógeno presente en los reactantes de hidrogenación comprende el hidrógeno producido.

13. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizado porque comprende electrolizar una sal de bromuro de metal para formar hidrógeno producido, caracterizado porque el hidrógeno presente en los reactantes de hidrogenación comprende el hidrógeno producido.

14. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizado porque la formación de los productos de síntesis comprende hacer reaccionar por lo menos los alcanos monobromados de los reactantes en presencia de un catalizador.

15. El método de acuerdo con la Reivindicación 14, caracterizado porque el catalizador comprende una estructura de óxido de aluminosilicato cristalina sintética.

16. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, que comprende la recuperación de una corriente de producto líquido que comprende hidrocarburos C5+, caracterizado porque los hidrocarburos C5+ están presentes en los hidrocarburos formados en la etapa de formación de los productos de síntesis.

17. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, que comprende la recuperación de una corriente de producto líquido comprendiendo olefinas, caracterizado porque las olefinas están presentes en los hidrocarburos formados en la etapa de formación de los productos de síntesis.

18. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, que comprende:

separar bromuro de hidrógeno de por lo menos una porción de los hidrocarburos presentes en los productos de síntesis disolviendo el bromuro de hidrógeno en agua;

150

neutralizar por lo menos una porción del bromuro de hidrógeno para formar una sal de bromuro de metal; y

oxidar por lo menos una porción de la sal de bromuro de metal para formar los productos de oxidación que comprenden bromo recuperado; y

reciclar el bromo recuperado formado en la etapa de oxidación, caracterizado porque el bromo recuperado se utiliza para formar alcanos bromados adicionales.

19. El método de acuerdo con la Reivindicación 18, que comprende:

electrolizar otra porción del bromuro de hidrógeno para formar productos de electrolisis que comprenden hidrógeno producido y bromo recuperado adicional;

reciclar el hidrógeno producido; y

reciclar el bromo recuperado adicional.

20. El método de acuerdo con la Reivindicación 18, que comprende:

electrolizar otra porción de la sal de bromuro de metal para formar productos de electrolisis que comprenden hidrógeno producido y bromo recuperado adicional;

reciclar el hidrógeno producido; y

reciclar el bromo recuperado adicional.

21. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, que comprende:

separar bromuro de hidrógeno de por lo menos una porción de los hidrocarburos presentes en los productos de síntesis, la separación comprende hacer reaccionar el bromuro de hidrógeno con un óxido metálico para formar un bromuro de metal;

oxidar el bromuro de metal para formar los productos de oxidación que comprenden el óxido metálico y bromo recuperado; y

reciclar el bromo recuperado formado en la etapa de

oxidación, caracterizado porque el bromo recuperado se utiliza para formar alcanos bromados adicionales.

22. El método de acuerdo con la Reivindicación 21, que comprende:

antes de la etapa de separación del bromuro de hidrógeno, separar los productos de síntesis en una primera corriente de producto de síntesis y una segunda corriente de producto de síntesis, caracterizado porque la primera corriente de producto de síntesis comprende la porción de los hidrocarburos reaccionados con el óxido metálico;

separar el bromuro de hidrógeno adicional de los hidrocarburos presentes en la segunda corriente de producto de síntesis;

electrolizar por lo menos una porción del bromuro de hidrógeno adicional para formar productos de electrolisis que comprenden hidrógeno producido y bromo recuperado adicional;

reciclar el hidrógeno producido; y

reciclar el bromo recuperado.

23. El método de acuerdo con la Reivindicación 21, que comprende:

antes de la etapa de separación del bromuro de hidrógeno, separar los productos de síntesis en una primera corriente de producto de síntesis y una segunda corriente de producto de síntesis, caracterizado porque la primera corriente de producto de síntesis comprende la porción de los hidrocarburos reaccionados con el óxido metálico;

separar el bromuro de hidrógeno adicional de los hidrocarburos presentes en la segunda corriente de producto de síntesis;

neutralizar el bromuro de hidrógeno adicional para formar productos de neutralización que comprenden una sal de bromuro de

metal;

electrolizar por lo menos una porción de la sal de bromuro de metal adicional para formar productos de electrolisis que comprenden hidrógeno producido y bromo recuperado adicional;

reciclar el hidrógeno producido; y

reciclar el bromo recuperado adicional.

24. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, que comprende:

introducir los productos de síntesis en una unidad de recuperación de producto, caracterizado porque los productos de síntesis comprenden además bromuro de hidrógeno y metano no reaccionado;

remover una corriente de producto líquido que comprende productos hidrocarburos de la unidad de recuperación de producto;

remover una corriente que comprende el bromuro de hidrógeno y el metano no reaccionado de la unidad de recuperación de producto;

electrolizar por lo menos una porción del bromuro de hidrógeno para formar productos de electrolisis que comprenden bromo recuperado e hidrógeno producido;

reciclar el bromo recuperado; y

reciclar por lo menos una porción del hidrógeno producido.

25. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, que comprende operar por lo menos una celda de electrolisis utilizada en la etapa de electrolización en un modo despolarizado de aire, de manera que los productos de electrolisis comprenden además agua.

26. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, que comprende separar los productos de brominación en una corriente de derivación y una corriente de alimentación de hidrogenación comprendiendo los reactantes de hidrogenación.

27. El método de acuerdo con la Reivindicación 26, caracterizado porque la etapa de separación comprende el enfriamiento de los productos de brominación.

28. El método de acuerdo con la Reivindicación 27, que comprende:

calentar la corriente de derivación; y

calentar la corriente de alimentación de hidrogenación.

29. Un sistema que comprende:

un reactor de brominación configurado para formar productos de brominación comprendiendo alcanos bromados de las reactantes de brominación que comprenden alcanos y bromo, caracterizado porque los alcanos bromados comprenden alcanos monobromados y alcanos multi-bromados;

un reactor de hidrogenación en comunicación fluida con el reactor de brominación y configurado para formar productos de hidrogenación que comprenden alcanos monobromados adicionales de las reactantes de hidrogenación comprendiendo hidrógeno y por lo menos una porción de los alcanos multi-bromados del reactor de brominación; y

un reactor de síntesis en comunicación fluida con el reactor de hidrogenación y configurado para formar productos de síntesis que comprenden hidrocarburos de las reactantes de síntesis comprendiendo bromos monobromados de los reactantes, caracterizado porque los bromos monobromados de los reactantes comprenden por lo menos una porción de los alcanos monobromados adicionales del reactor de hidrogenación.

30. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizado porque los alcanos proceden de gas natural, metano de lecho de carbón, gas natural licuado regasificado, gas derivado de hidratos de gas y/o clatratos, gas derivado de descomposición anaeróbica de materia orgánica o biomasa, gas

derivado en el procesamiento de arenas bituminosas, gas natural o alcanos producidos de manera sintética o mezclas de estas fuentes.

31. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizado porque los alcanos proceden de alcanos producidos de forma sintética.

32. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizado porque los alcanos proceden de gas natural producido de forma sintética.

33. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizado porque los alcanos proceden de gas derivado en el procesamiento de arenas bituminosas.

155

HIDROGENACIÓN DE ALCANOS MULTI-BROMADOS

RESUMEN

En la presente se proveen métodos y sistemas para la hidrogenación de alcanos multi-bromados. Una configuración de la presente invención comprende un método, el método comprendiendo: hacer reaccionar por lo menos hidrógeno y alcanos multi-bromados en presencia de un catalizador para formar una corriente hidrogenada que comprende alcanos bromados que tienen menos substituyentes bromo que los alcanos multi-bromados que reaccionaron con el hidrógeno. Las configuraciones del método además pueden comprender la formación de alcanos bromados. Las configuraciones del método pueden comprender además la formación de productos hidrocarburos de los alcanos bromados.

156

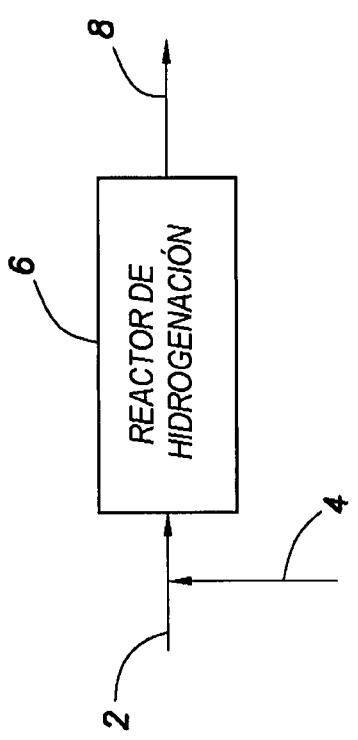


FIG. 1

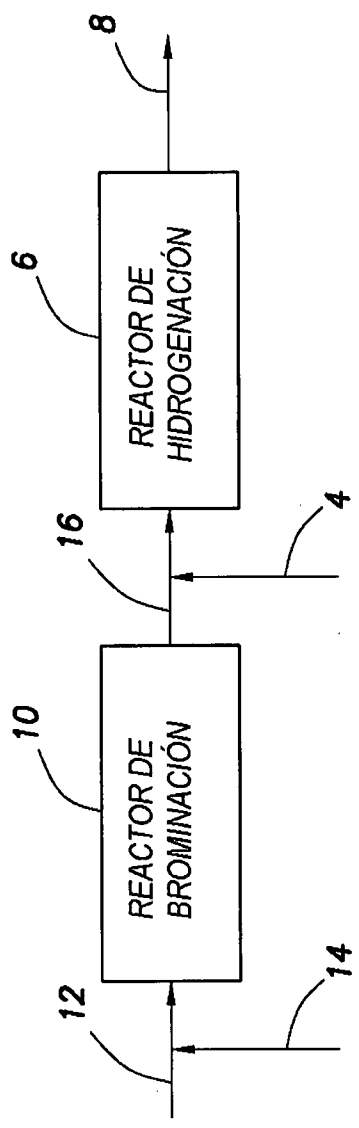


FIG. 2

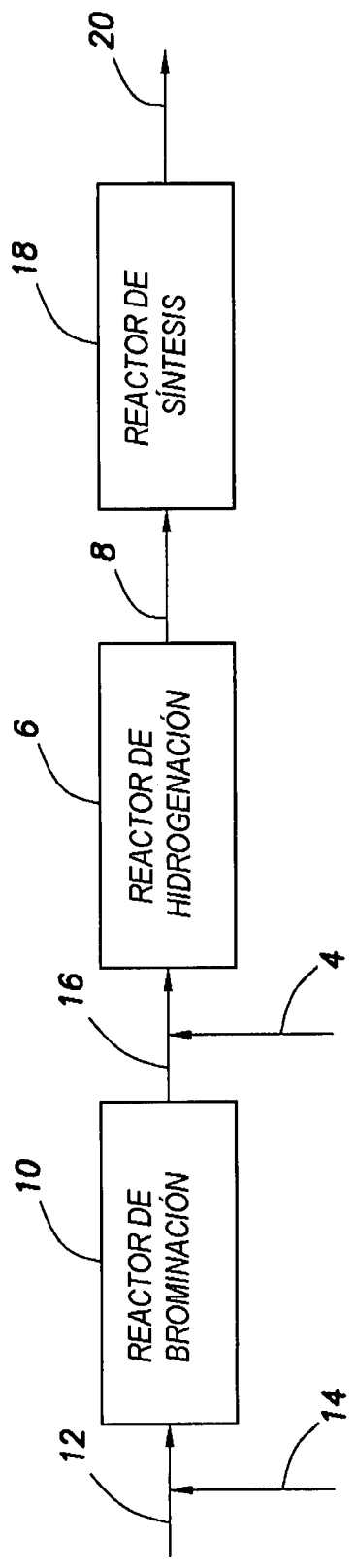


FIG. 3

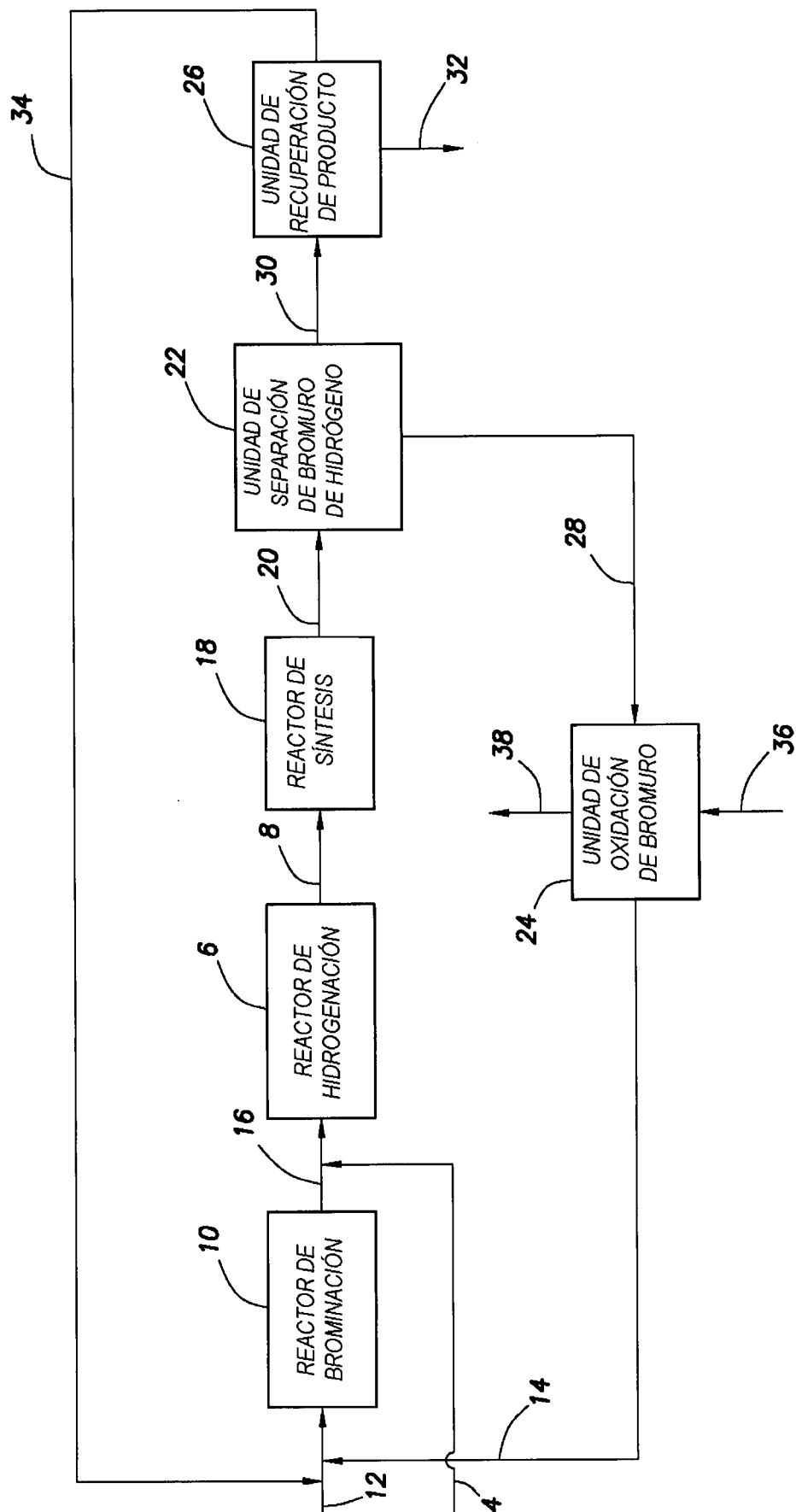


FIG.4

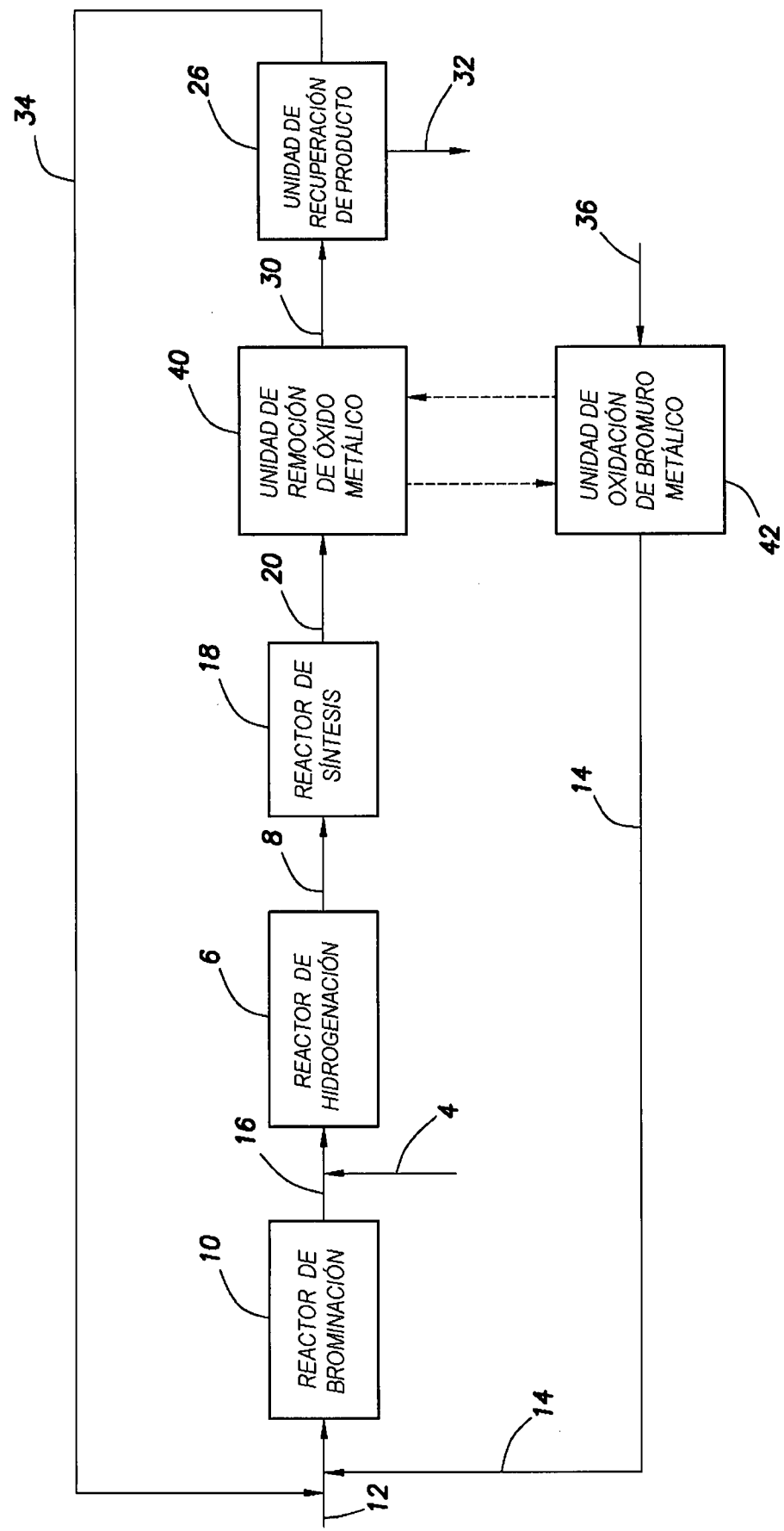


FIG.5

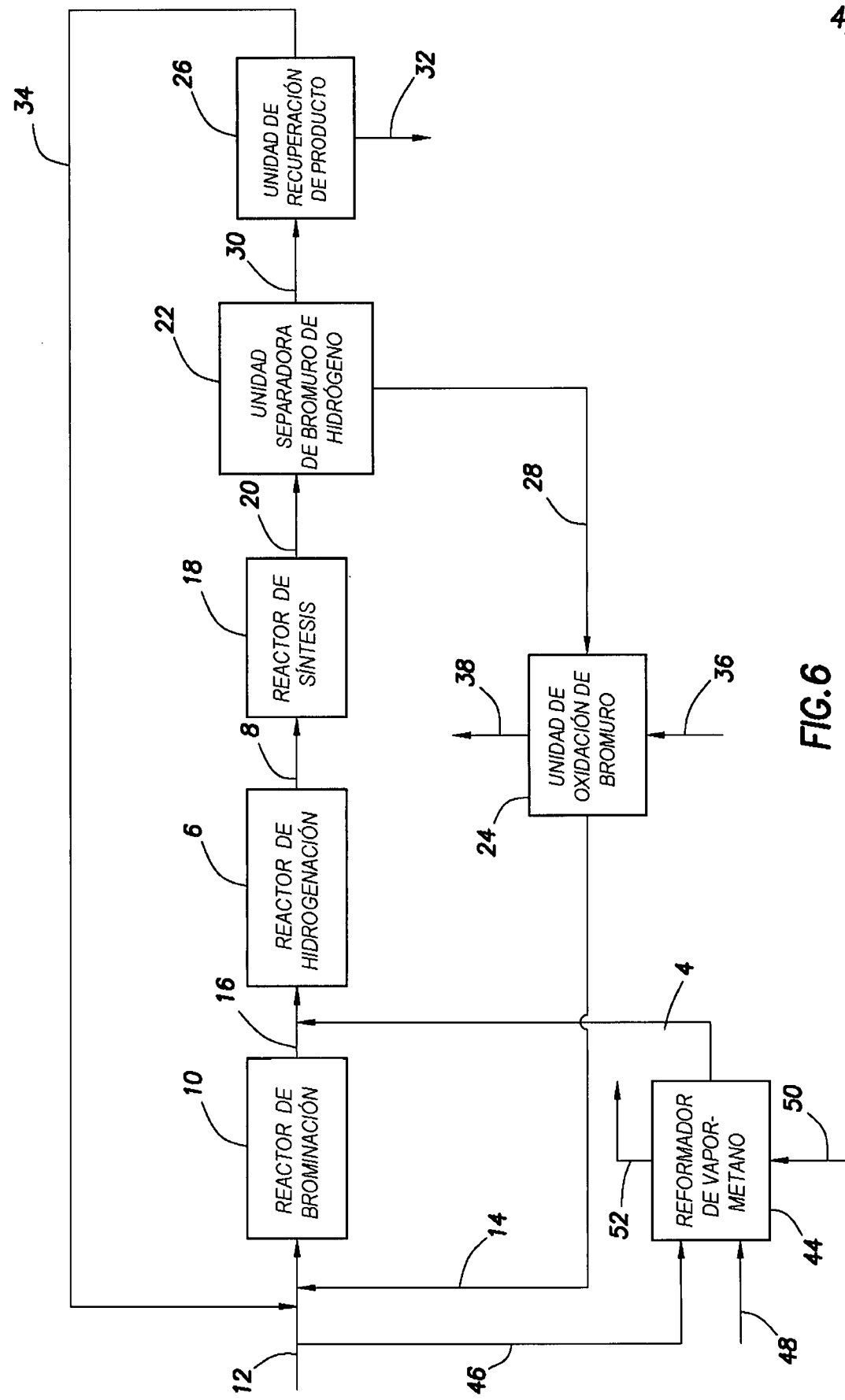


FIG.6

160

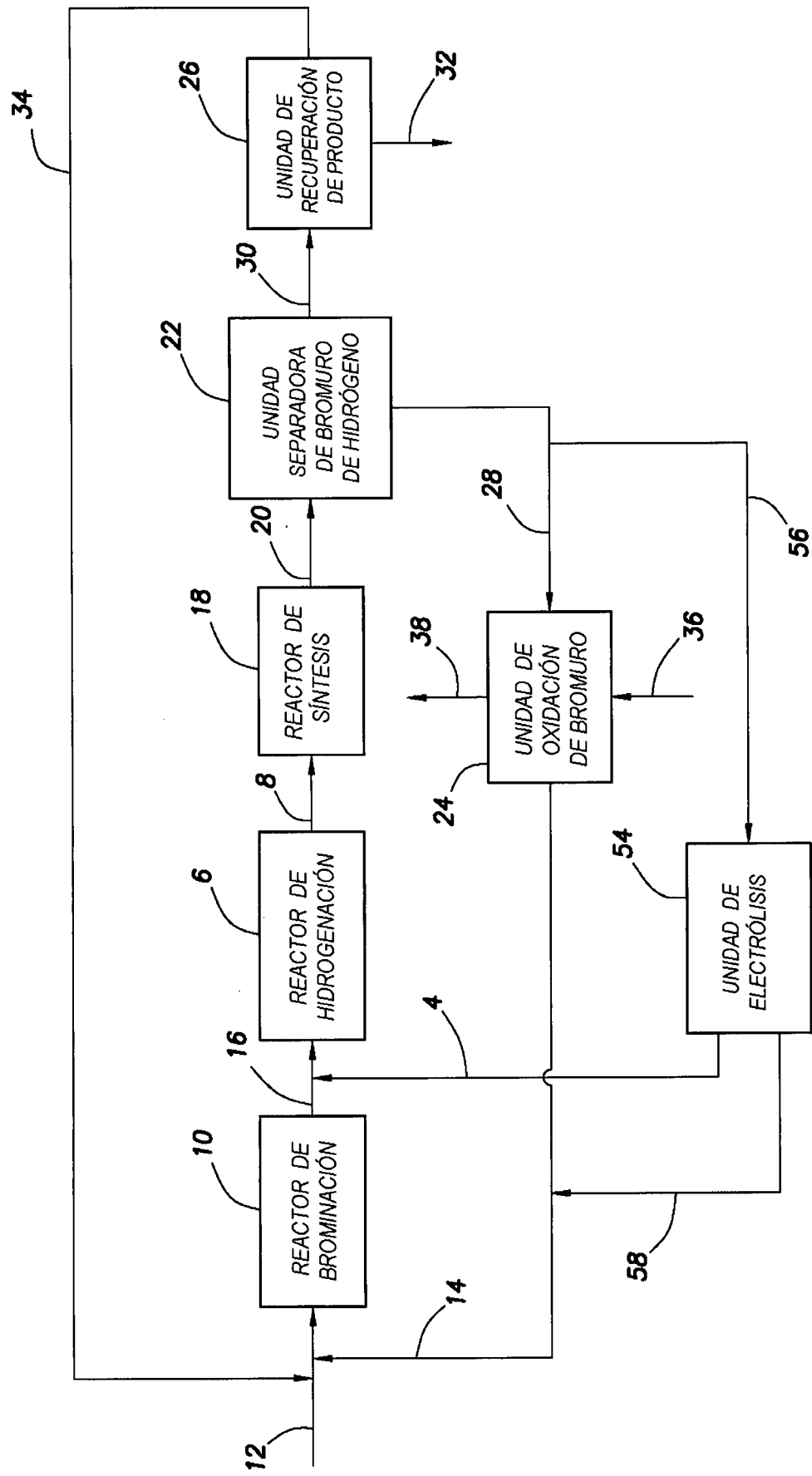


FIG.7

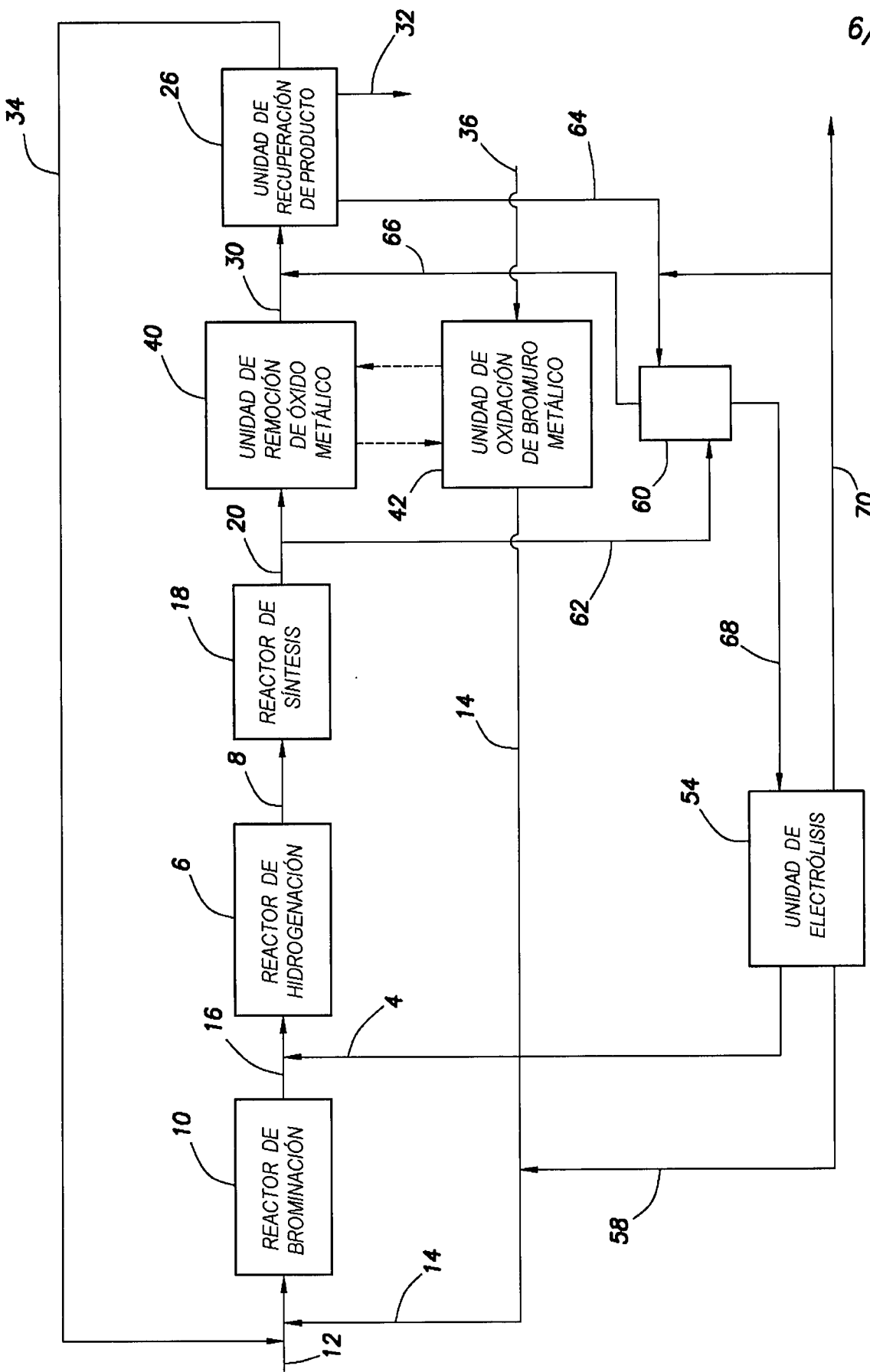


FIG. 8

162

7/18

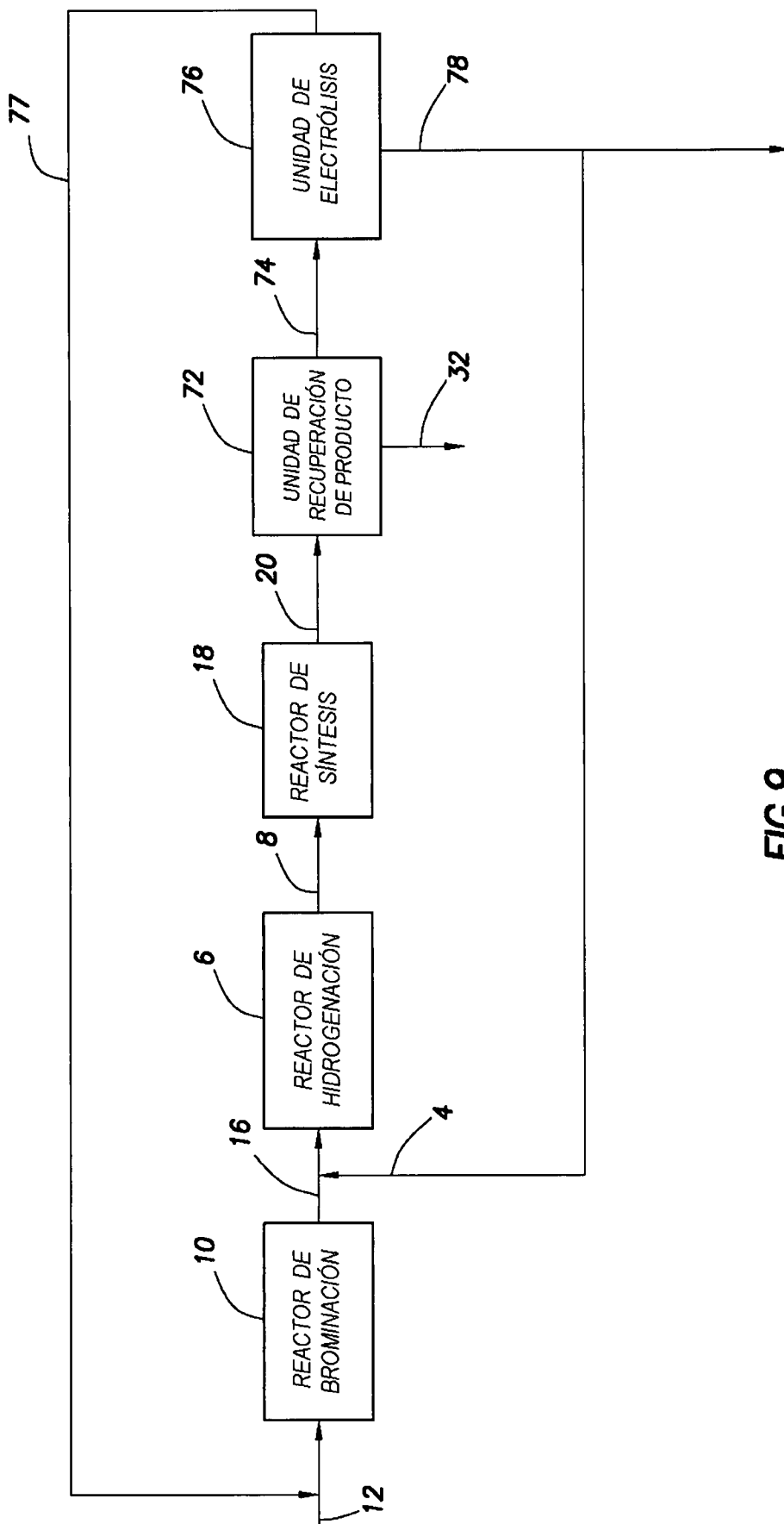


FIG.9

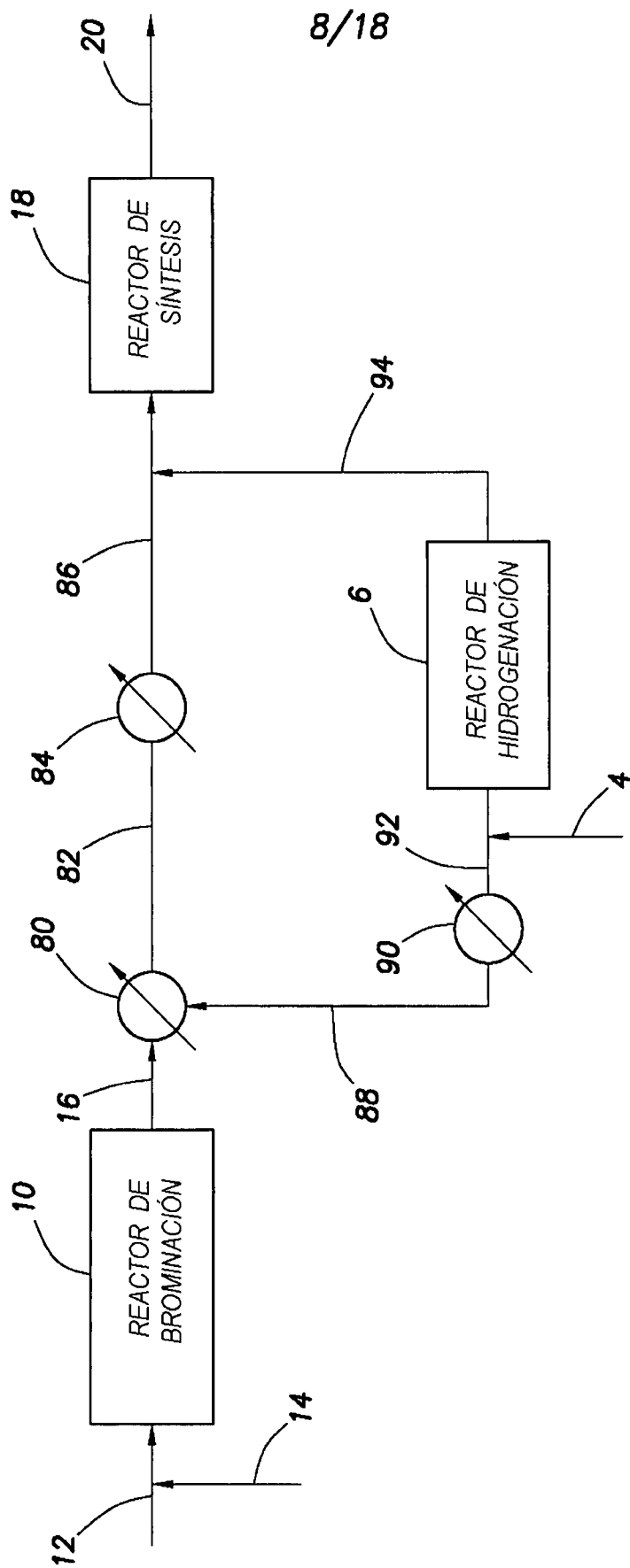


FIG.10

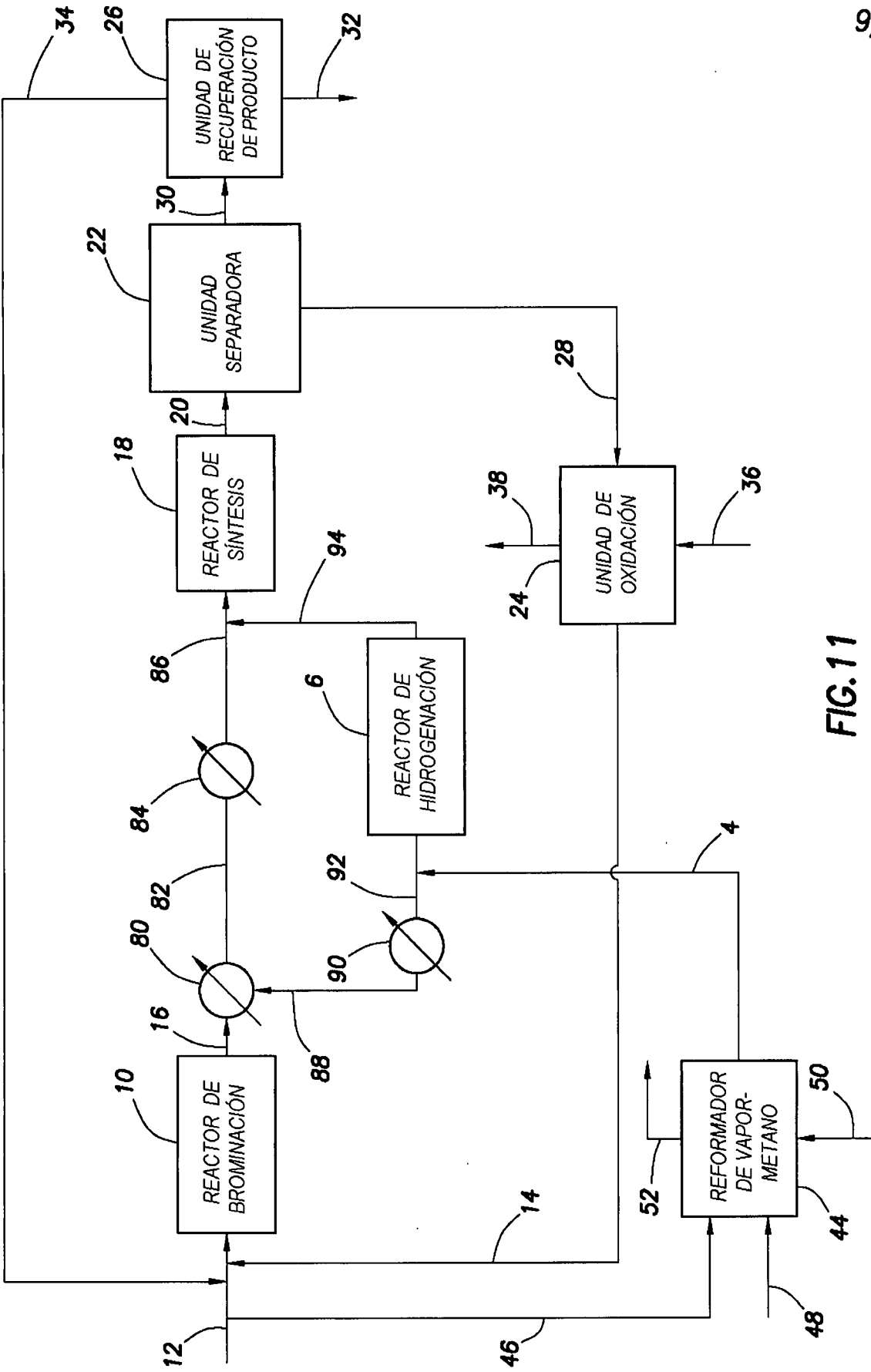


FIG.11

165

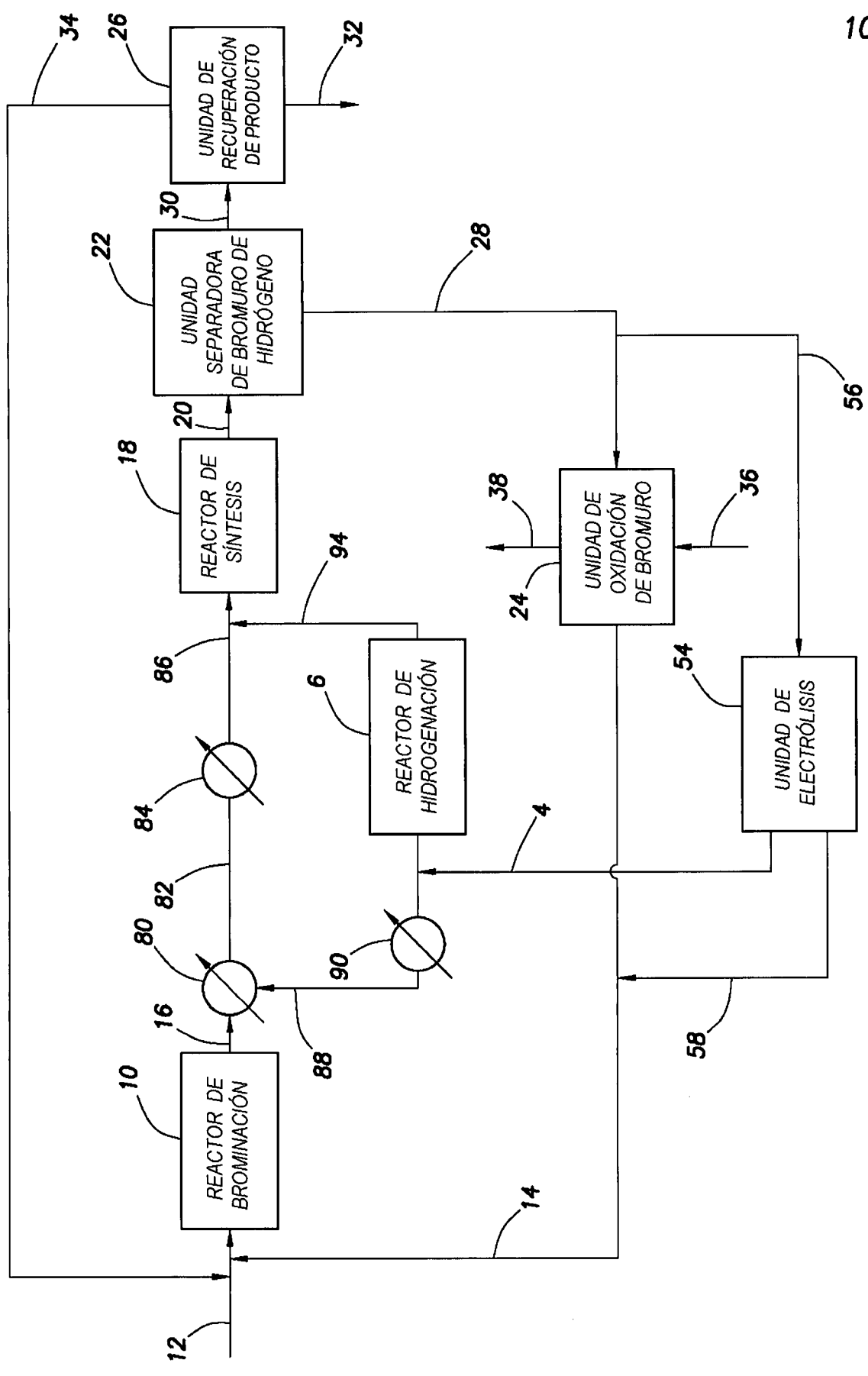


FIG.12

166

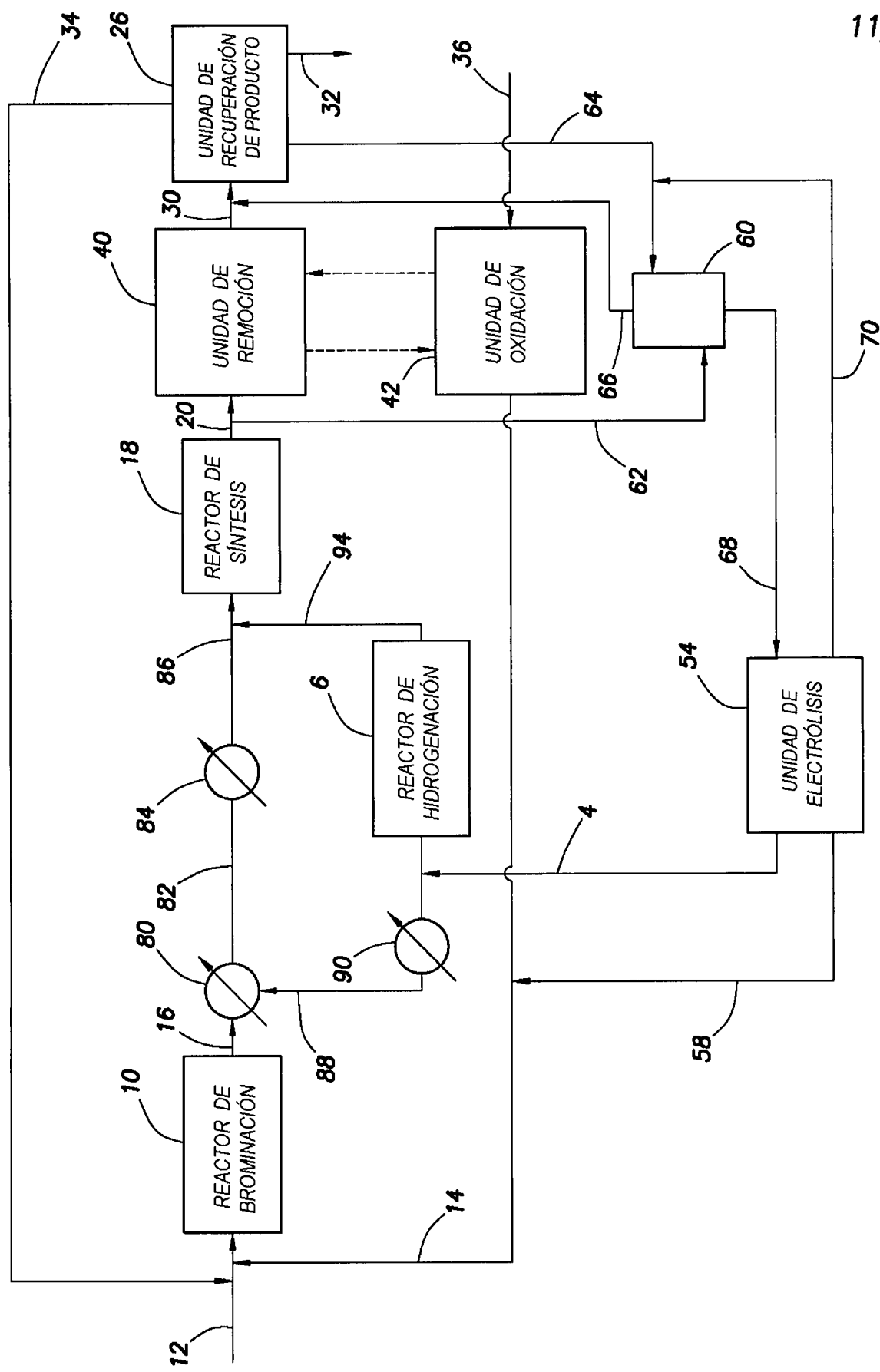


FIG.13

(6)

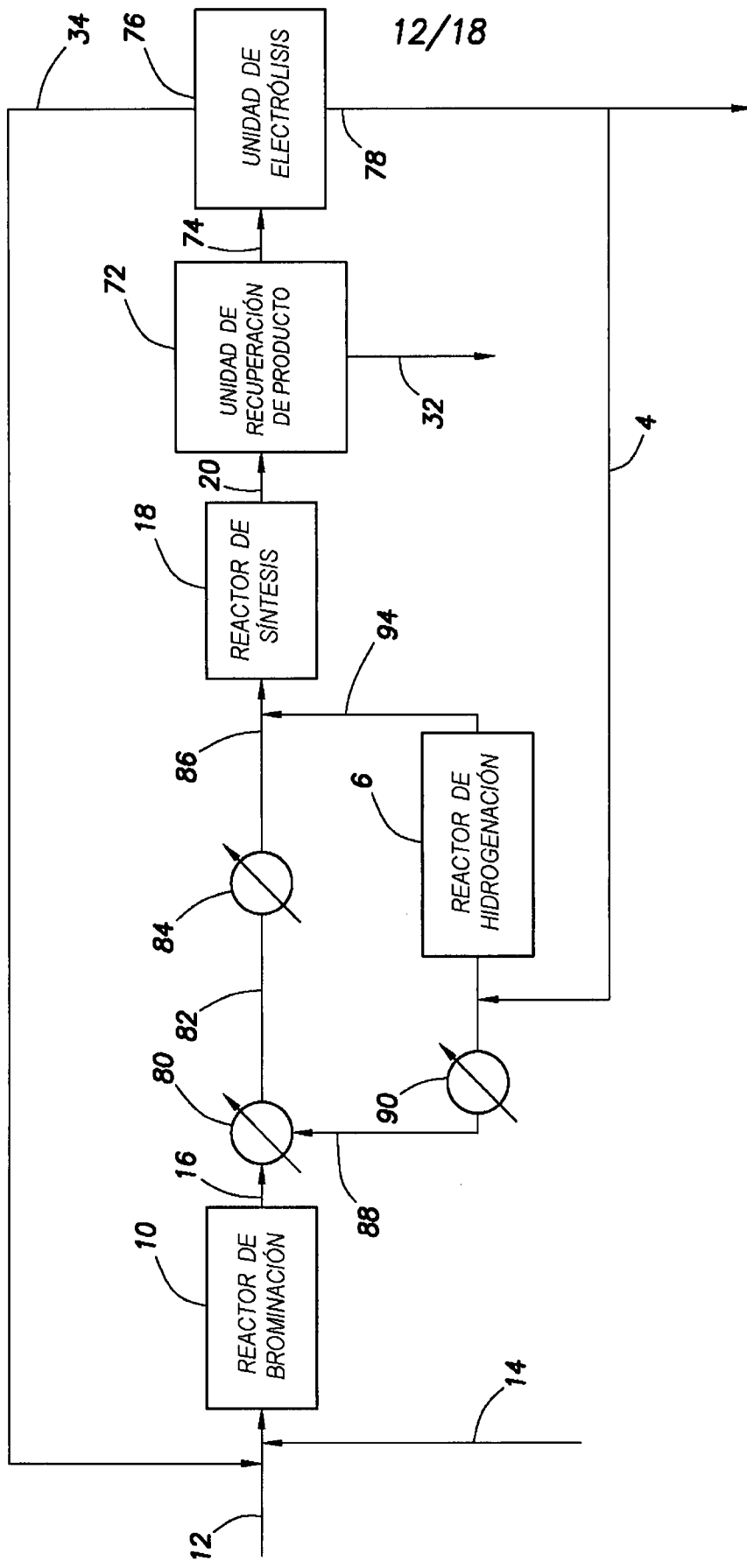


FIG.14

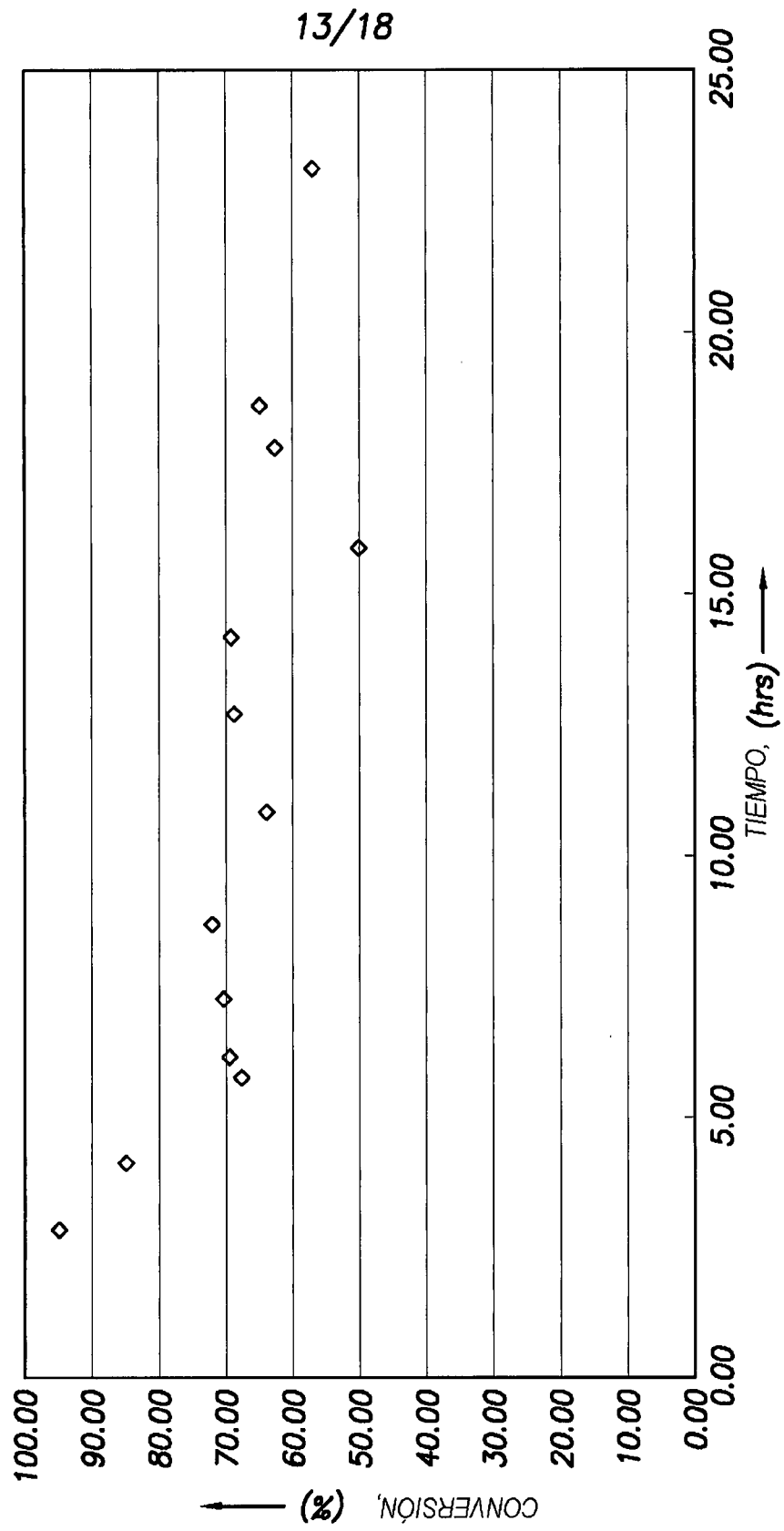


FIG.15

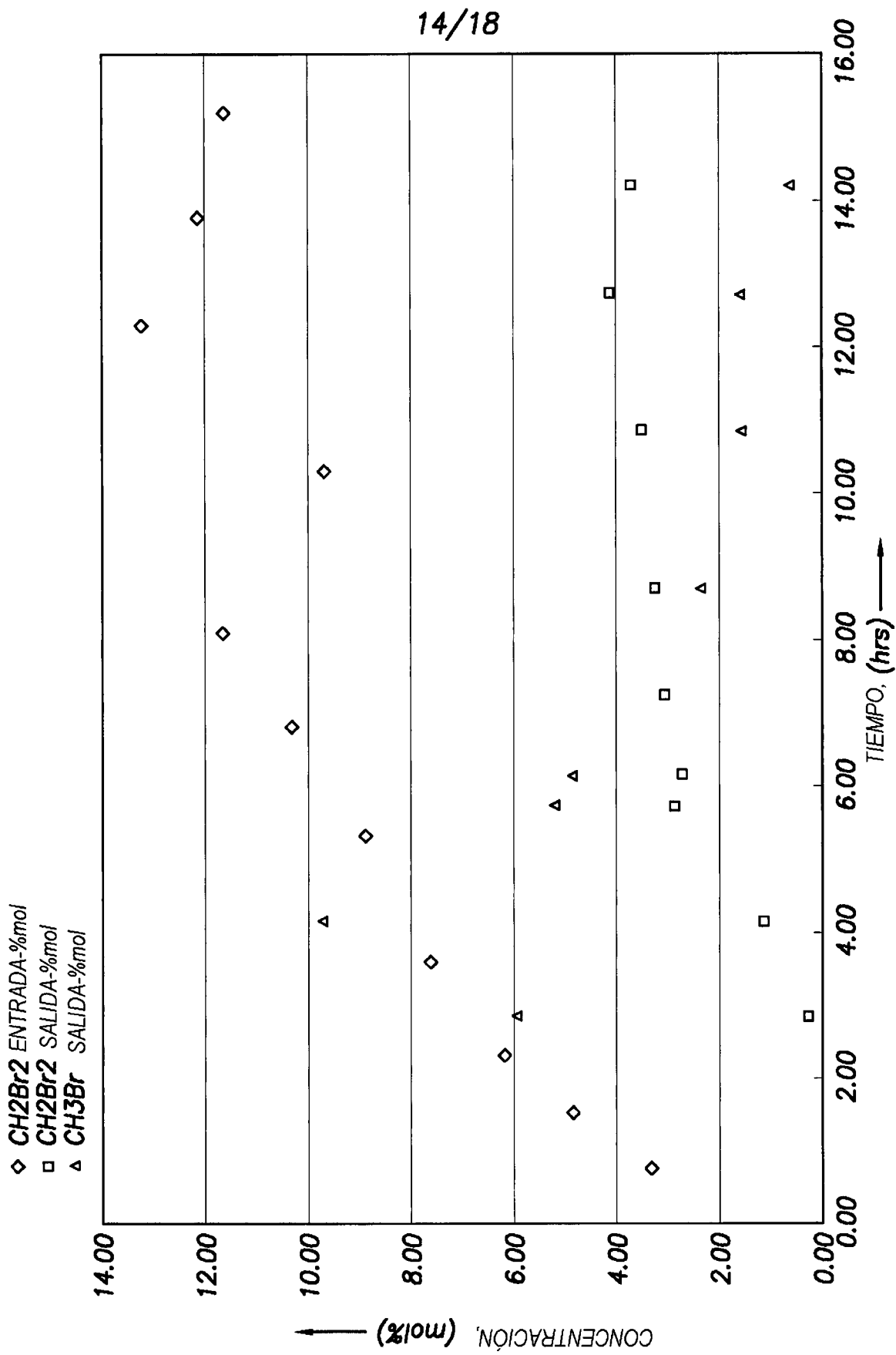


FIG.16

169

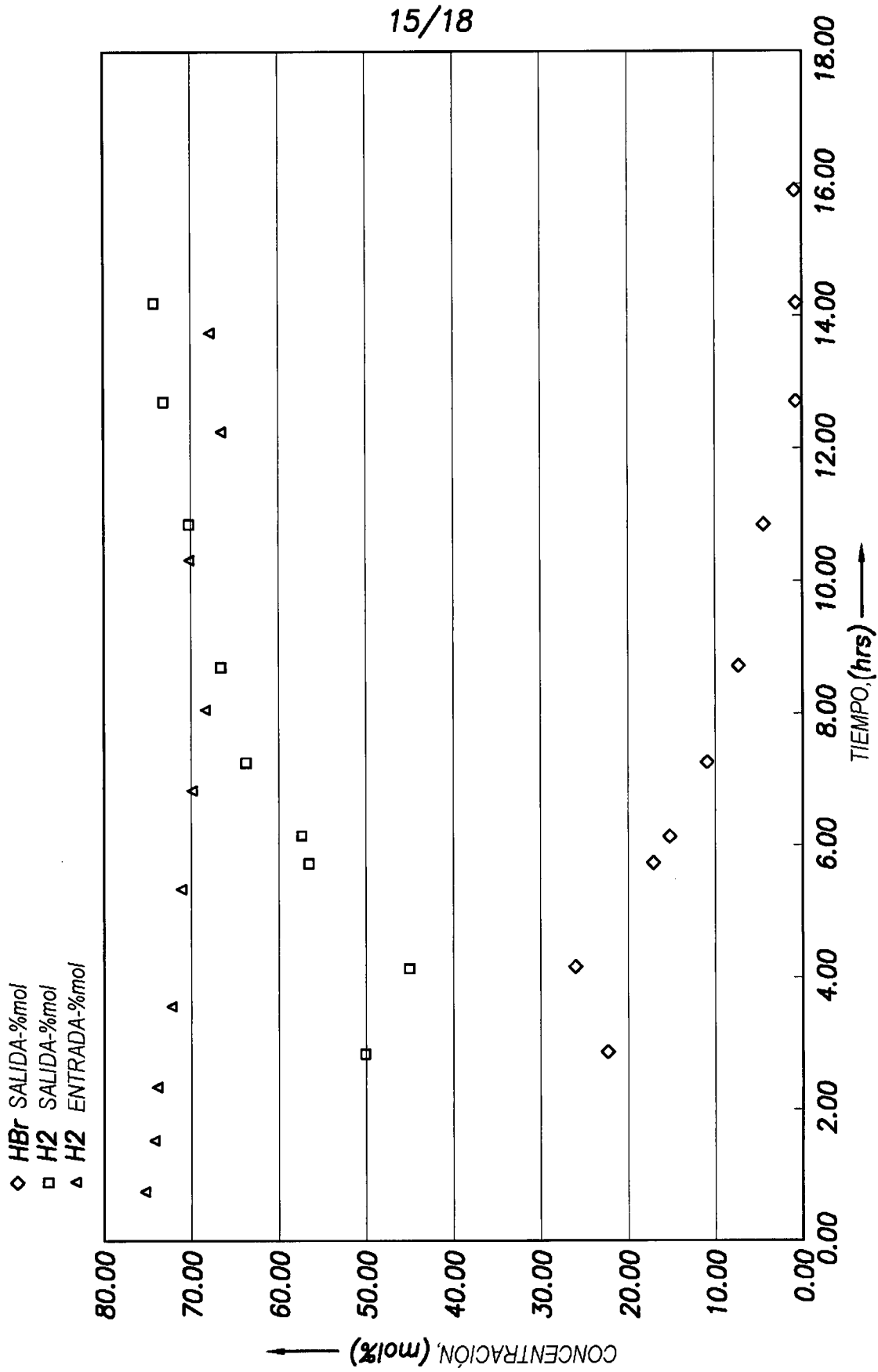


FIG.17

170

17

16/18

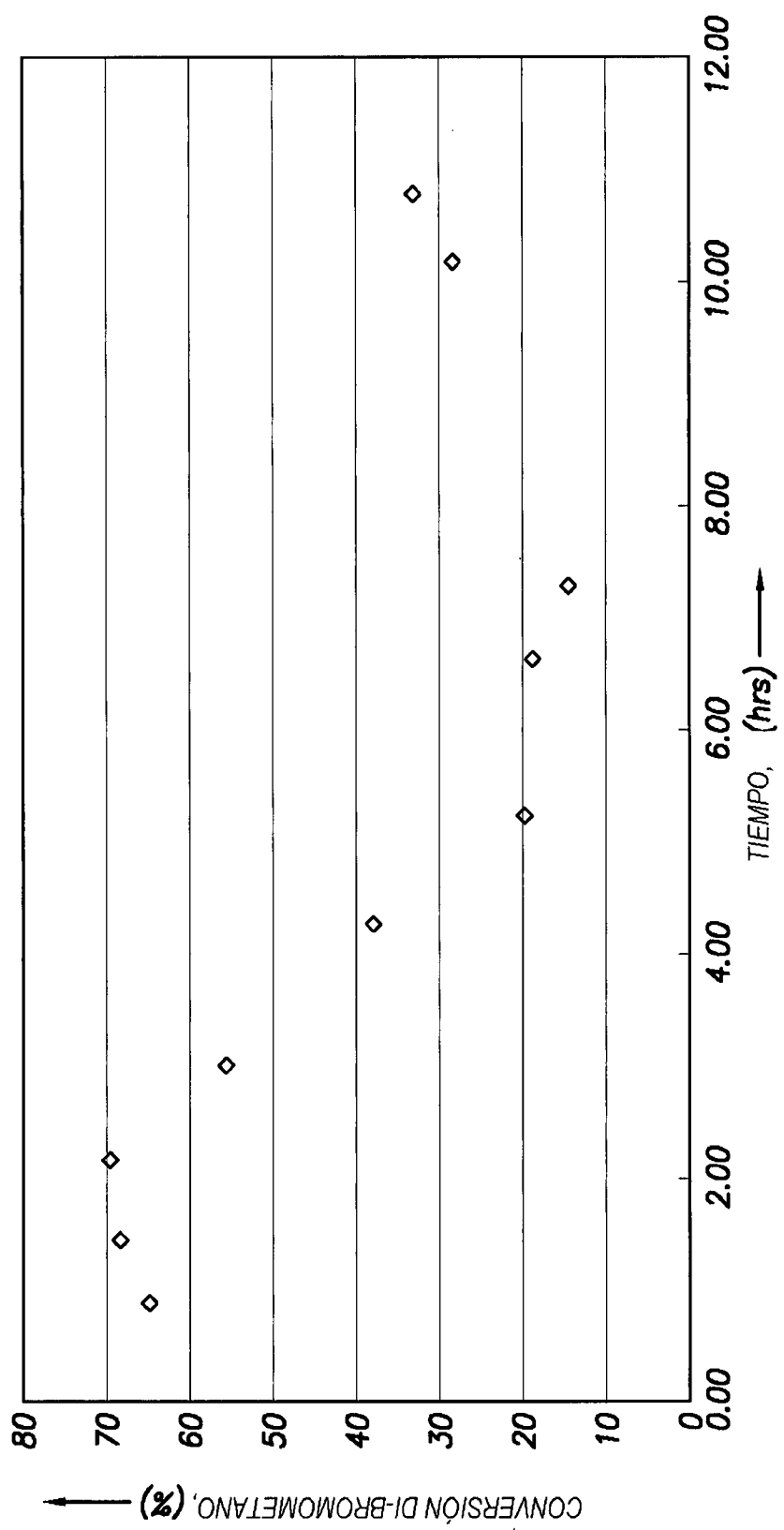


FIG.18

172

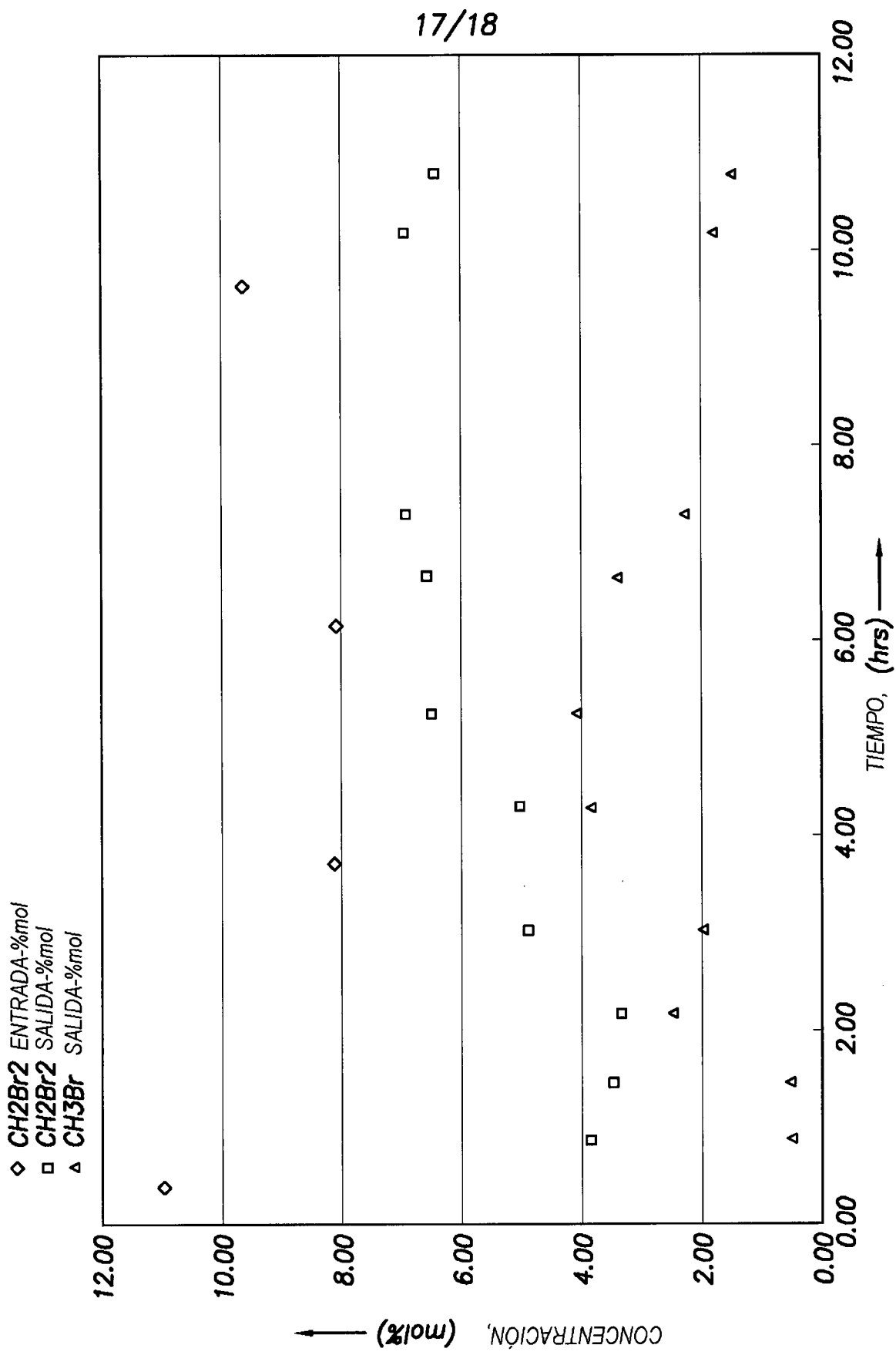


FIG. 19

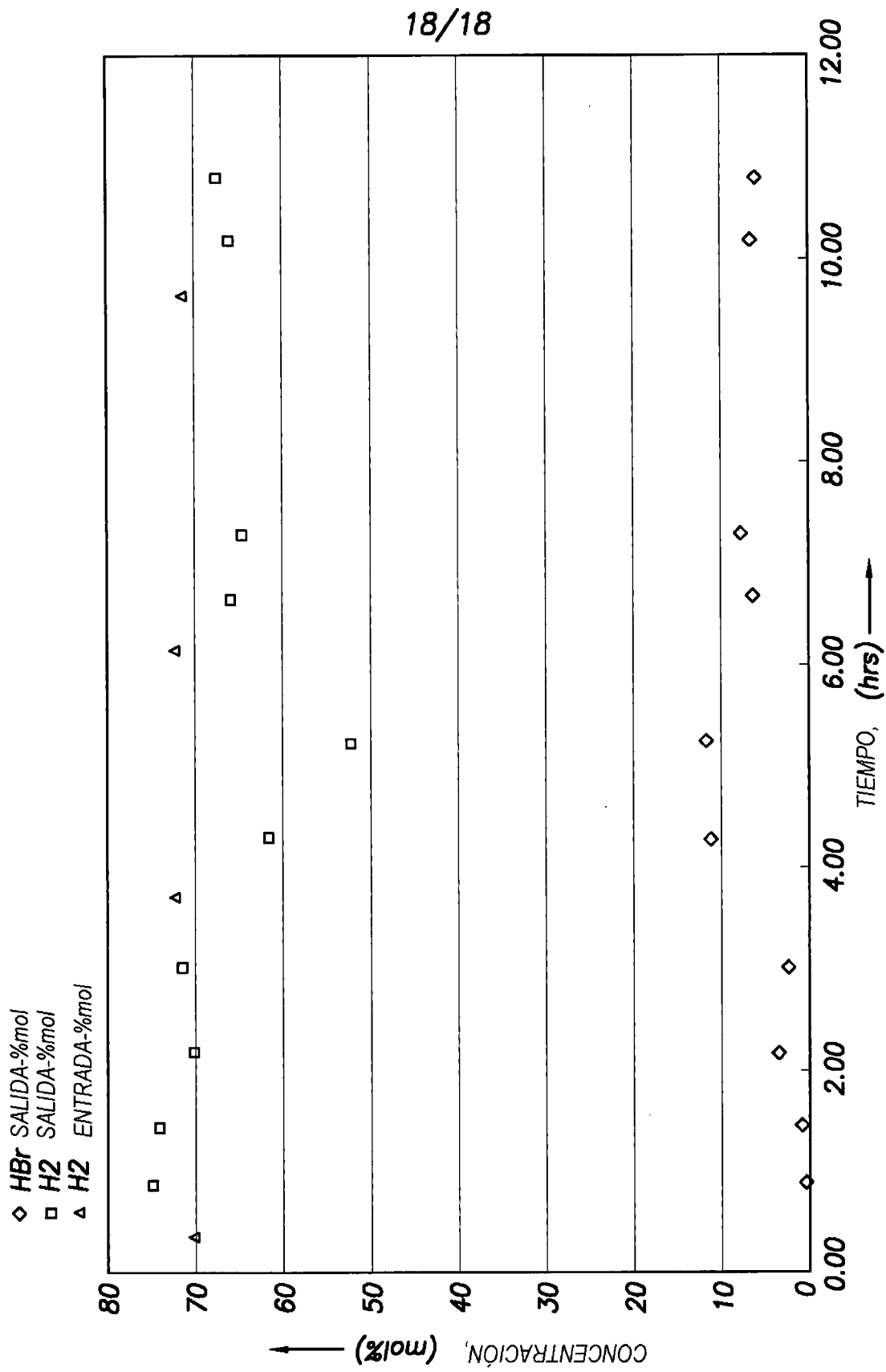


FIG.20

174

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 09/47155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C07C 17/42 (2009.01) USPC - 570/101 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 17/42 (2009.01) USPC - 570/101 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched IPC(8) - C07C\$ (2009.01) USPC - 585/318,324,408,359,469,501,642,733; 568/490,448,449,893,671,891,910 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PubWest (PGPB,USPT,USOC,EPAB,JPAB); USPTO; Espacenet; Google Patents; Google Scholar; Google please see extra sheet for Search Terms Used												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X --- Y	US 2005/0192468 A1 (Sherman et al.) 01 September 2005 (01.09.2005), para [0003]; [0037]; [0074]; [0088]; [0112]; [0133]; [0232]	1, 2, 5, 6, 8, 29 ----- 3, 4, 7, 9-28										
Y	US 2005/0245771 A1 (Fong et al.) 03 November 2005 (03.11.2005), para [0014]; [0016]; [0022]; [0023]; [0041]; [0056]	3, 4, 9, 10										
Y	US 2004/0171779 A1 (Matyjaszewski et al.) 02 September 2004 (02.09.2004), para [0008]; [0068]; [0071]; [0104]; [0218]; [0219]	3, 4, 9, 10										
Y	US 2006/0229475 A1 (Weiss et al.) 12 October 2006 (12.10.2006), [0053]; [0054]; [0057]	7										
Y	US 2002/0193649 A1 (O'Rear et al.) 19 December 2002 (19.12.2002), para [0009]; [0010]; [0033]	11										
Y	US 6,093,306 A (Hanrahan et al.) 25 July 2000 (25.07.2000), Fig 2; col 3 ln 66 to col 4, ln 3; col 7, ln 43-44	12, 19										
Y	US 5,385,650 A (Howarth et al.) 31 January 1995 (31.01.1995), Fig 1; col 5, ln 12-19; col 6, ln 10-30; col 7, ln 29-34	13, 20, 22-28										
Y	US 2006/0100469 A1 (Waycullis) 11 May 2006 (11.05.2006), Figs 1-3, 4A, 5A; para [0027]; [0031]; [0032]; [0034]; [0035]; [0050]; [0059]	14-24										
☐ 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 04 September 2009 (04.09.2009)		Date of mailing of the international search report 16 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										

175

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 09/47155

Search Terms Used:

ALKANE OR ALKANES BROMINE BUTANE CATALYST DEALKYLAT\$ DEBROMINAT\$ DEHALOGENAT\$ DEHYDROHALOGENAT\$
DEHYDROBROMINAT\$ DIBROMOMETHANE DIBROMIDES DI-BROMINATED METHANE DIHALOALKANES DI-HALOALKANES
DISPROPORTIONAT\$ ELECTROLYSIS OR ELECTROLYZ\$ FEED HALOGEN\$ HBR HYDROGEN BROMIDE HYDROGENAT\$
METAL BROMIDE METHANE METHYL BROMIDE MONOBROMIDES MONOHALOALKANES MONO-HALOALKANES
MULTIHALOALKANES MULTI-HALOALKANES PROPANE REVERSIBLE COMPLEX SOURCE SUPPLY TETRABROMOMETHANE
TETRAHALOALKANES TETRA-HALOALKANES TRIBROMIDES TRIBROMOMETHANE TRIHALOALKANES TRI-HALOALKANES

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 12/139,135 13/06/2008 US	(51) Int Cl: C07C 017/042 (71) Solicitante(s) MARATHON GTF TECHNOLOGY, LTD. (72) Inventor(es) JOHN J. WAYCULIS WILLIAM J. TURNER (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/US2009/047155	(87) Publicación internacional Fecha: 17/12/2009 N° publicación: WO 2009/152405 A1
(54) Título: HIDROGENACIÓN DE ALCANOS MULTI-BROMADOS	

Reivindicación(es):

1. Un método que comprende:
hacer reaccionar por lo menos hidrógeno y alcanos multi-bromados en presencia de un catalizador para formar una corriente hidrogenada que comprende alcanos bromados que tienen menos sustituyentes bromo que los alcanos multi-bromados reaccionados con el hidrógeno.

2. El método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque los alcanos multi-bromados comprenden metano di-bromado y caracterizado porque los alcanos bromados que tienen menos sustituyentes bromo comprenden metano monobromado.

3. El método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador comprende un catalizador capaz de formar múltiples complejos térmicamente reversibles con bromo.

4. El método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador comprende un catalizador seleccionado del grupo que consiste de óxido de hierro depositado en un soporte y platino dispersado en un soporte.

5. Un método que comprende:
formar productos de brominación que comprenden alcanos bromados de los reactantes de brominación comprendiendo alcanos y bromo, caracterizado porque los alcanos bromados comprenden alcanos monobromados y alcanos multi-bromados;

formar productos de hidrogenación que comprende alcanos monobromados adicionales de los reactantes de hidrogenación comprendiendo hidrógeno y por lo menos una porción de los alcanos multi-bromados formados de los reactantes de brominación; y

formar productos de síntesis que comprenden hidrocarburos de los reactantes de síntesis comprendiendo bromos monobromados de los reactantes, caracterizado porque los bromos monobromados de los reactantes comprenden por lo menos una porción de los alcanos monobromados formados de las reactantes de brominación y por lo menos una porción de los alcanos monobromados adicionales formados de los reactantes de hidrogenación.

6. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizado porque los alcanos multi-bromados presentes en los alcanos bromados comprenden metano di-bromado.

7. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizado porque la formación de los productos de

brominación comprende hacer reaccionar por lo menos los alcanos y el bromo en presencia de un catalizador.

8. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizado porque la formación de los productos de hidrogenación comprende hacer reaccionar por lo menos el hidrógeno y la porción de los alcanos multi-bromados en presencia de un catalizador.

9. El método de acuerdo con la Reivindicación 8, caracterizado porque el catalizador comprende un catalizador capaz de formar múltiples complejos térmicamente reversibles con bromo.

10. El método de acuerdo con la Reivindicación 8, caracterizado porque el catalizador comprende un catalizador seleccionado del grupo que consiste de óxido de hierro depositado en un soporte y platino dispersado en un soporte.

11. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizado porque comprende hacer reaccionar por lo menos alcanos y vapor para formar hidrógeno producido, caracterizado porque el hidrógeno presente en los reactantes de hidrogenación comprende el hidrógeno producido.

12. El método de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizado porque comprende electrolizar bromuro de hidrógeno para formar hidrógeno producido, caracterizado porque el hidrógeno presente en los reactivos de hidrogenación comprende el hidrógeno producido.

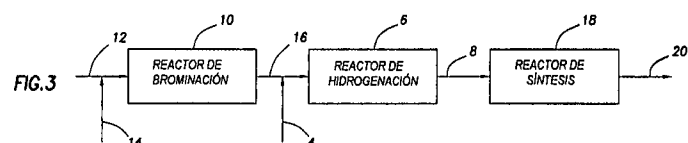


FIG. 3

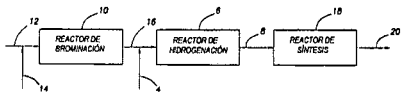


FIG.3

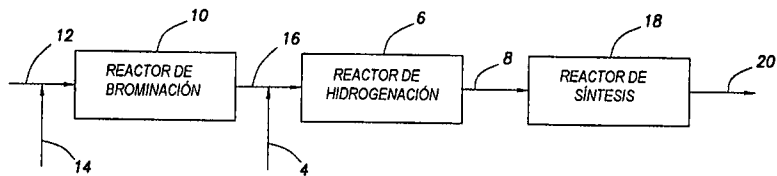
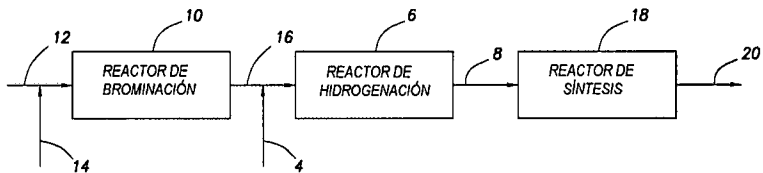


FIG.3



178

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 11 - 131
FECHA : ENERO 3 DE 2011

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002891- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:14:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 182

XXXX CONSIGNACION XXXX

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	139277294	03/01/2011	6,351,000.00

XXXX CONCEPTO XXXX

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	12,000.00
		TOTAL :	\$ 12,000.00

SDN: DOCE MIL PESOS

RESPONSABLE :

0020:17154-841-003-3

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

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.

179

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800174089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 11 - 309
FECHA : ENERO 3 DE 2011

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002891-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:14:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 182

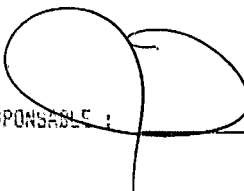
**** CONSIGNACION ****

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

**** CONCEPTO ****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	*** S.DISTINTIVO INSCRIPCION AFECTADI	289,000.00
	TOTAL :	\$ 289,000.00

SON: DOSCIENTOS OCHENTA Y NUEVE MIL PESOS

RESPONSABLE :  C.O. 17174-841-003-3

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

180

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 11 - 329
FECHA : ENERO 3 DE 2011



No. 11-002891- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:14:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 182

**** CONSIGNACION ****

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

**** CONCEPTO ****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I *** TASA ANUAL AÑOS 4 a 9 PARA MANTEN	301,000.00

TOTAL : \$ 301,000.00

SON: TRESCIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE :

COLO: 17154- 841-003-3

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

181

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 11 - 375
FECHA : ENERO 3 DE 2011

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002891- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:14:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 182

***** CONSIGNACION *****

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

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	571,000.00
	TOTAL :	\$ 571,000.00

SON: QUINIENTOS SETENTA Y UNO MIL PESOS

RESPONSABLE :

COLO: 17154 - 841 - 003 - 3

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

182

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 11 - 442
FECHA : ENERO 3 DE 2011

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002891- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:14:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 182

**** CONSIGNACION ****

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

**** CONCEPTO ****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	20,000.00
		TOTAL :	\$ 20,000.00

SON: VEINTE MIL PESOS

RESPONSABLE :

COLO: 17154-841-003-3

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

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.



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002891- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:14:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 182

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

☐	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 ☐	

2020
Bogotá D.C.,

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

REFERENCIA	Radicación No.	11 2891
	Solicitud internacional	PCT/US2009/047155
	Fecha inicio fase nacional	13/01/2011
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	12491
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,



JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (C)

14 MAR. 2011

adpall