



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

11-2895

PATENTE DE INVENCION

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002895-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:17:11 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO

METODO Y SISTEMA CON BASE DE BROMO PARA CONVERTIR ALCANOS

GASEOSOS EN HIDROCARBUROS LIQUIDOS CON EL USO DE ELECTROLISIS

PARA LA RECUPERACION DE BROMO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE

MARATHON GTF TECHNOLOGY, LTD.

DOMICILIO

HOUSTON, TEXAS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C. 35.456.344 de Uuaquén

22. BOGOTÁ, D. C., _____

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002895- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:17:11 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL****SOLICITUD DE:**

1

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

2

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

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**Nombre: **LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ**

Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35

Teléfono: 347 36 11

Fax: 211 86 50

E-mail: clientes@cavelier.com

Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 35.456.344 T.P 23.555

4

**INVENTOR (ES)
(72)**1. **John J. WAYCULIS**

14902 Quail Farms Road,

Cypress,

Texas 77429,

Estados Unidos de América

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/US2009/047162Fecha: 12 de junio de 2009Publicación Internacional No. WO 2009/152408 A1Fecha: 17 de diciembre de 2009

6

Título (54)**MÉTODO Y SISTEMA CON BASE DE BROMO PARA CONVERTIR ALCANOS
GASEOSOS EN HIDROCARBUROS LÍQUIDOS CON EL USO DE ELECTRÓLISIS
PARA LA RECUPERACIÓN DE BROMO**

7

Clasificación Internacional (51) C07C 017/000

8

PrioridadSI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US
US

(32) Fecha

13 de junio de 2008
3 de junio de 2009

(31) Número de Solicitud

61/061,475
12/477,307

9

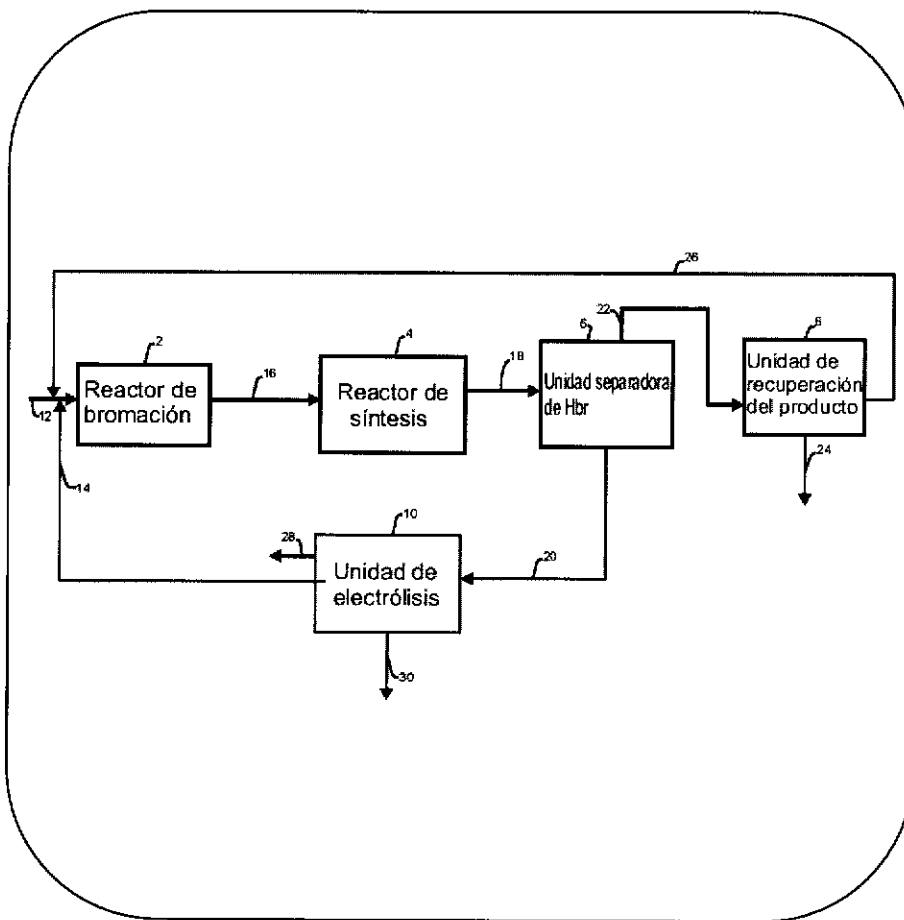
Comprobante de pago No.: 11- 137Fecha: 3 de enero de 2011Comprobante de pago No.: 11- 233Fecha: 3 de enero de 2011Comprobante de pago No.: 11- 336Fecha: 3 de enero de 2011Comprobante de pago No.: 11- 374Fecha: 3 de enero de 2011

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 571.000.oo.
- ☒ Comprobante de pago por 14 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$378.000.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 PÁEZ

FIRMA : *Luz Clemencia de Páez*
C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

JGG

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2009/152408 A1

Descripción:

Páginas 21 en el idioma original

Páginas 42 en español

Reivindicaciones: Número (s) 24

Figuras: Número (s) 5

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

3. ☒ Extracto de publicación.

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



2417-5

The State of Texas
Secretary of State

Not for use within the United States of America

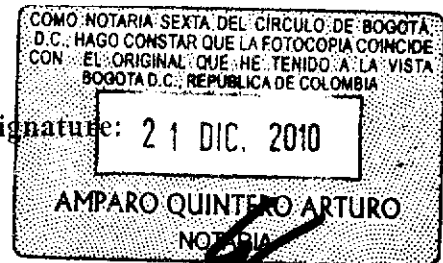
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
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. Signature: 21 DIC. 2010



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 them to act before any authorities or persons, exercise or not jurisdiction, especially before Arbitration Courts, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade

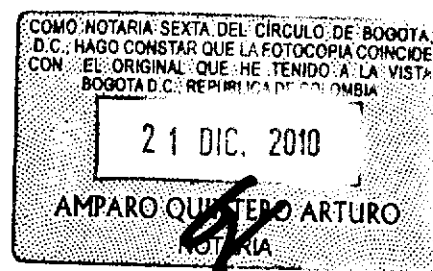
COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
21 DIC 2010
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

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, desistir, 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

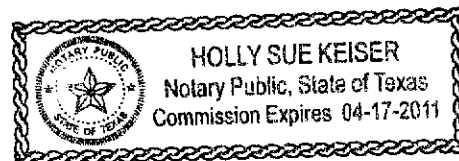
This 18 day of February 200 9

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

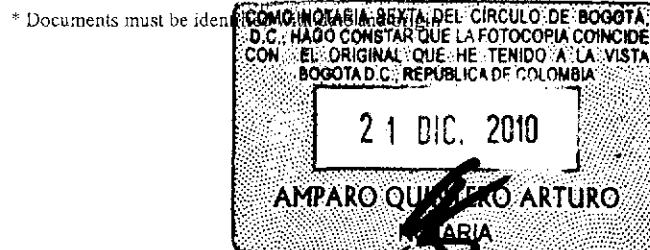
NOTARY SIGNATURE: Holly Keiser

NAME OF NOTARY: HOLLY KEISER

NOTARY SEAL



* Los documentos deben identificarse con fecha y origen



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:

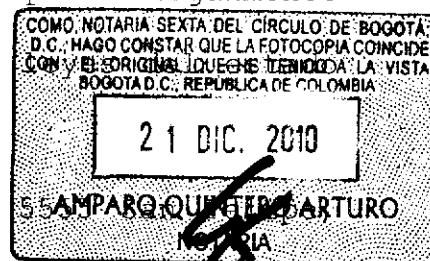
Certificado de constitución de fecha 26 de noviembre de 2007.
Estatutos de Marathon GTF Technology, Ltd, de fecha 30 de noviembre de 2007.

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 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 DEL ESTADO DE TEXAS

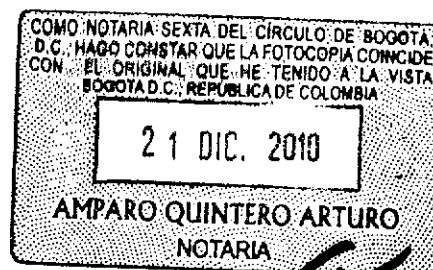
8. CERTIFICADO NO. N-687186

9. SELLO/ESTAMPILLA: EL ESTADO DE TEXAS

10. FIRMA: HOPE ANDRADE, SECRETARIO DE ESTADO

ECN\ECN\ID-156923\WPCL002G

Bogotá, 28 de agosto de 2009.



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



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 217426

9. (OFFICIAL SEAL)

10. Signature:

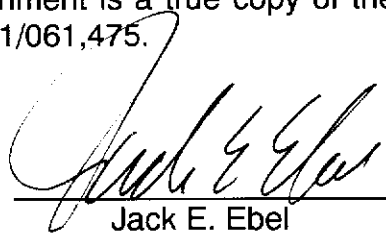
Bernie Buescher

12

Docket No.: 200804 COLO (1)

AFFIDAVIT

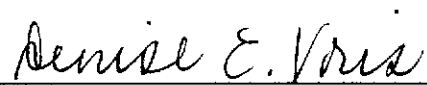
I hereby certify that the attached assignment is a true copy of the original assignment for U. S. Patent Application Serial No. 61/061,475.



Jack E. Ebel

STATE OF COLORADO)
) ss.
COUNTY OF JEFFERSON)

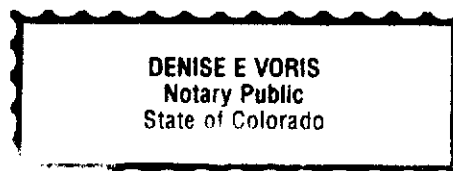
Subscribed and sworn to before me this 15th day of December, 2010 by the above-named Jack E. Ebel to me personally known.



Denise E. Voris
Notary Public

My commission expires:

October 24, 2013



(3)

Assignment

Whereas, I, John J. Wayculls of 14902 Quail Farms Road, Cypress, Texas 77429 have invented certain improvements in:

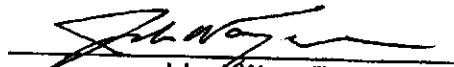
BROMINE-BASED METHOD AND SYSTEM FOR CONVERTING GASEOUS ALKANES TO LIQUID HYDROCARBONS USING ELECTROLYSIS FOR BROMINE RECOVERY

(Attorney Docket No. 200804 USA PRV) for which a United States provisional patent application therefore was filed on June 13, 2008 receiving Application Serial No. 61/061,475;

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, I, John J. Wayculls, 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 Houston, Texas, on Sept. 10, 2008;


John J. Wayculls

State of Texas

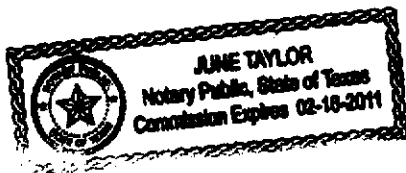
County of Harris

On this 10th day of September, 2008, before me personally came John J. Wayculls 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)


Notary Public

My commission expires 2/16/2011



14

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

DENISE E. VORIS

3. actuando en su calidad de

Notaria Pública, Estado de Colorado

4. porta el sello /timbre de

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 217426

9. (SELLO OFICIAL)

10. Firma:

/Firma/

Edmundo Calado Jr.

SELLO OFICIAL
Notaria Pública
Inglaterra, 1961
Revisión de 1976

Cesión

Considerando que, yo, **John J. Waycullis** de 14902 Quail Farms Road, Cypress Texas he inventado ciertas mejorías en:

MÉTODO Y SISTEMA CON BASE DE BROMO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A HIDROCARBUROS LÍQUIDOS USANDO ELECTRÓLISIS PARA LA RECUPERACIÓN DEL BROMO

(Expediente de Apoderado No. 200804 USA PRV) por el cual se presentó por consiguiente una solicitud de patente provisional de los Estados Unidos en Junio 19 de 2008 recibiendo la Solicitud Serial No. 61/061,475;

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, yo, **John J. Waycullis**, por este medio vendo, cedo y transfiero 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.

Firmado y sellado en Houston, Texas, en septiembre 10 de 2008;

/Firma/
John J. Waycullis

Edwards Calado
EDWARDS CALADO
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés-Español-Inglés
P.O. Box 1000, Houston, Texas 77258-1000

16

Expediente No.: 200804 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. 61/061,475.

/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

Edmundo Calado Jr.
SER. 1
TRADUCCION NOTARIAL
English-Spanish / Spanish-English
Notary Public - Colorado

Condado de Harris)
)

En este día 10 de septiembre de 2008, compareció personalmente ante mí **John J. Waycullis** a quien conozco personalmente y sé que es la persona descrita allí y quien ejecuta la cesión precedente y él reconoce que ejecutó la misma bajo su voluntad expresa.

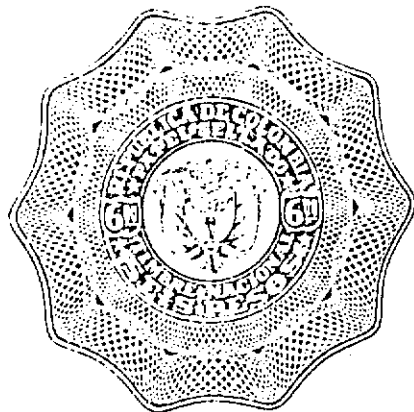
(SELLO)

/Firma/
Notario Público

Mis funciones expiran en 2/16/2011

Sello: JUME TAYLOR
Notario Público, Estado de Texas
Mis Funciones Expiran en 02-16-2011

Edmundo Calado Jr.
TRANSCRIPCION DE LA FOLIA 17
del Libro de Actos de la Notaria Publica
del Sr. Jume Taylor, Notario Publico del Estado de Texas
en la fecha de 10 de Septiembre de 2008.



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 Decre-

tos 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;

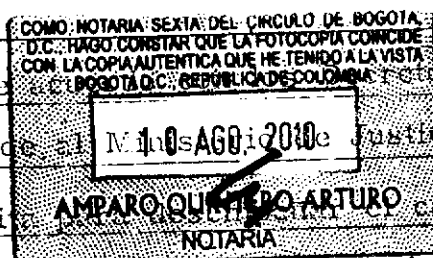
Que para comprobar el cumplimiento de los requisitos exigidos el peticionario presentó los siguientes documentos:

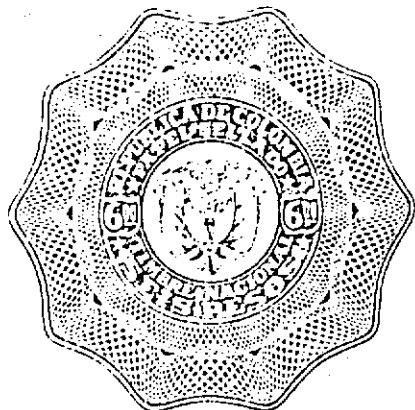
- a). - Certificado de Registro Civil expedido por la Notaría Quinta, en el -- cual acredita ser Colombiano de nacimiento y mayor de edad;
- b). - Certificado expedido por el Director General de Servicios Educativos - del Ministerio de Educación Nacional, que acredita al señor EDUARDO CALADO NOGUERA, 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 el cargo de Intérprete Oficial en los Idiomas Inglés y Español en que es idóneo,

RESUELVE:

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





MINISTERIO DE JUSTICIA. - OFICINA JURIDICA

RESOLUCION NUMERO 541 DE 1.976.

27 FEB 1977
 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;

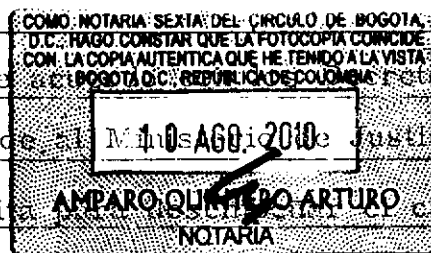
b). - Certificado expedido por el Director General de Servicios Educativos del Ministerio de Educación Nacional, que acredita al señor EDUARDO CALADO NOGUERA, como Intérprete Oficial en los Idiomas Inglés y Español, por haber aprobado satisfactoriamente los correspondientes exámenes; y,

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 el cargo de Intérprete Oficial en los Idiomas Inglés y Español en que es idóneo,

RESUELVE:

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



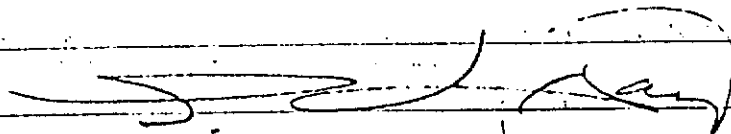
número 17.177.588 expedida en Bogotá , para desempeñar el cargo de Intérprete Oficial en los Idiomas Inglés y Español , previa inscripción de su nombre ante el Tribunal Superior del Distrito Judicial correspondiente al territorio donde vaya a actuar.

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.

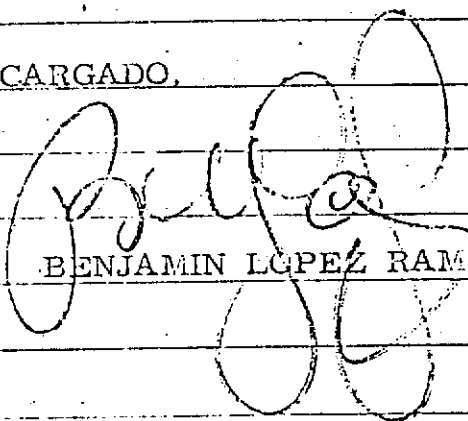
COMUNIQUESE Y CUMPLASE.

Dada en Bogotá, D.E., a 17 FEB 1978

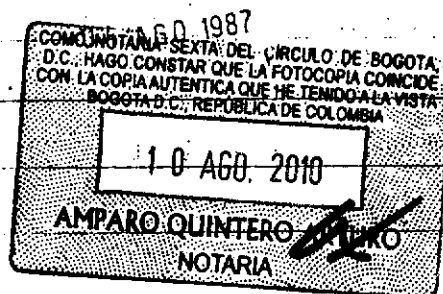
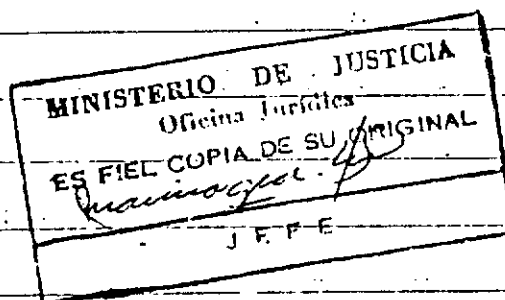


SAMUEL HOYOS ARANGO

SECRETARIO GENERAL -ENCARGADO.



BENJAMIN LOPEZ RAMIREZ



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

COMO NOTARIA SEÑAL DEL CIRCULO DE BOGOTA,
D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA CONCIDE
CON LA COPIA AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA
10 AGO. 2010
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA



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

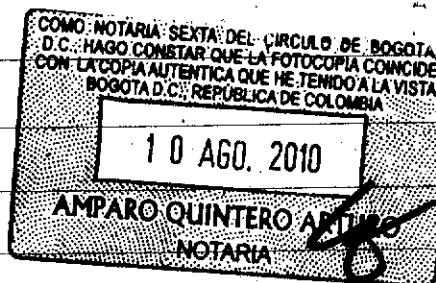
en el idioma INGLES - CASTELLANO Y VICEVERSA: En Bogotá

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 legal 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 eludidos, 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





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 217427
9. (OFFICIAL SEAL)
10. Signature:

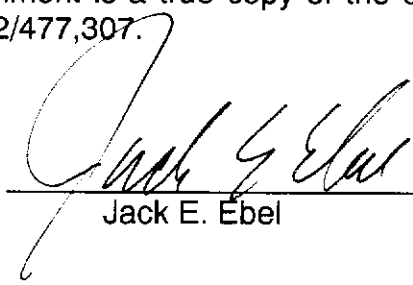
Bernie Buescher

21

Docket No.: 200804 COLO (2)

AFFIDAVIT

I hereby certify that the attached assignment is a true copy of the original assignment for U. S. Patent Application Serial No. 12/477,307.



Jack E. Ebel

STATE OF COLORADO)
) ss.
COUNTY OF JEFFERSON)

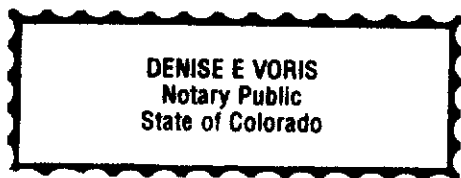
Subscribed and sworn to before me this 15th day of December, 2010 by the above-named Jack E. Ebel to me personally known.

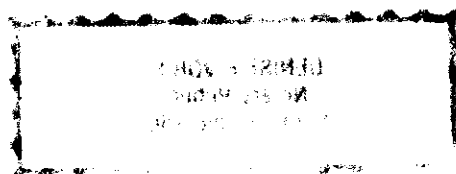


Denise E. Voris
Notary Public

My commission expires:

October 24, 2013





Assignment

Whereas, I, **John J. Waycuilis** of 14902 Quail Farms Road, Cypress, Texas 77429 have invented certain improvements in:

BROMINE-BASED METHOD AND SYSTEM FOR CONVERTING GASEOUS ALKANES TO LIQUID HYDROCARBONS USING ELECTROLYSIS FOR BROMINE RECOVERY

(Attorney Docket No. 200804 USA) for which a United States patent application therefore was filed on June 3, 2009 receiving Application Serial No. 12/477,307.

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, I, **John J. Waycuilis**, 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 I 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 I hereby agree that said corporation may apply for foreign Letters Patent on said invention and I will execute all papers necessary in connection with the United States and foreign applications when called upon to do so by the said corporation.

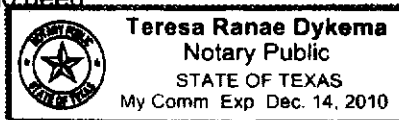
Signed and sealed at Houston, Texas, on June 5 2009;

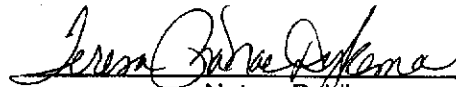

John J. Waycuilis

State of Texas)
County of Harris)

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

(SEAL)




Teresa Ranae Dykema
Notary Public

My commission expires 12-14-2010

23

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

DENISE E. VORIS

3. actuando en su calidad de

Notaria Pública, Estado de Colorado

4. porta el sello /timbre de

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 217427

9. (SELLO OFICIAL)

10. Firma:

/Firma/

Eduardo Calado

EDUARDO CALADO INOUE

TRADUCTOR OFICIAL

Inglés - Español - Inglés

Rev. 547 febrero de 1976

24

Expediente de Apoderado No: 200804 USA (Solo)

Cesión

Considerando que, yo, **John J. Waycullis** de 14902 Quail Farms Road, Cypress Texas he inventado ciertas mejoras en:

MÉTODO Y SISTEMA CON BASE DE BROMO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A HIDROCARBUROS LÍQUIDOS USANDO ELECTRÓLISIS PARA LA RECUPERACIÓN DEL BROMO

(Expediente de Apoderado No. 200804 USA PRV) por el cual se presentó por consiguiente una solicitud de patente de los Estados Unidos en Junio 3 de 2009 recibiendo la Solicitud Serial No. 12/477,307;

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, yo, **John J. Waycullis**, por este medio vendo, cedo y transfiero 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 solicito 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 acuerdo que dicha sociedad puede solicitar el Poder para Registrar Patentes en el Extranjero sobre dicha invención y que ejecutaré 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.

Edmundo Calade

TRADUCCION OFICIAL
English-Spanish / Inglés-Español

25

Expediente No.: 200804 COLO (2)

DECLARACIÓN EXTRAJUICIO

Por este medio certifico que la cesión anexa es una copia verdadera de la cesión original para la Solicitud de Patente de los E.U. Serial No. 12/477,307.

/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 anteriormente nombrado Jack E. Ebel conocido por mí personalmente.

/Firma/
Denise E. Voris
Notario Público

Mis funciones terminan: Octubre 24 de 2013

Sello: DENISE E. VORIS
 Notario Público
 Estado de Colorado

Eduardo Calado
Eduardo Calado
English - Spanish - English
Bilingual Notary Public

Firmado y sellado en Houston, Texas, en junio 5 de 2009;

/Firma/
John J. Waycullis

Estado de Texas)
)
 Condado de Harris)

En este día 5 de junio de 2009, compareció personalmente ante mí **John J. Waycullis** a quien conozco personalmente y sé que es la persona descrita allí y quien ejecuta la cesión precedente y él reconoce que ejecutó la misma bajo su voluntad expresa.

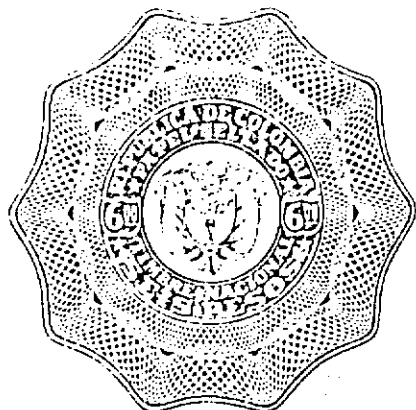
(SELLO)

**/Firma/
Notaria Pública**

Mis funciones expiran en 12-14-2010

Sello: Teresa Ranae Dykema
Notario Público, ESTADO DE TEXAS
Mis Funciones Expiran en Dic. 14 de 2010

Edwards Calado Jr



GG 05142725 23

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;

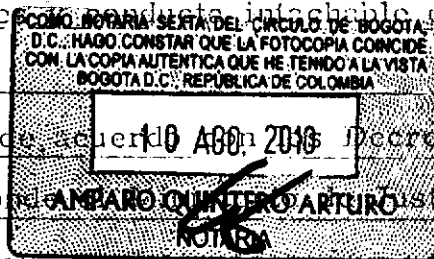
Que para comprobar el cumplimiento de los requisitos exigidos el peticionario presentó los siguientes documentos:

- Certificado de Registro Civil expedido por la Notaría Quinta, en el cual acredita ser Colombiano de nacimiento y mayor de edad;
- 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,
- 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 de conducta irreprensible 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 desempeñar el cargo de Intérprete Oficial en los Idiomas Inglés y Español en que es idóneo,

RESUELVE:

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

REPUBLICA DE COLOMBIA
MINISTERIO DE JUSTICIA
OFICINA JURIDICA

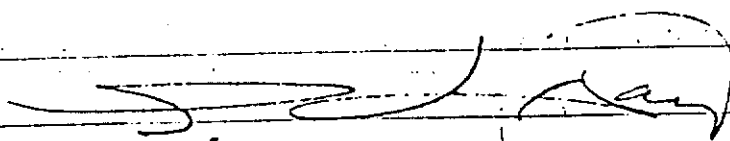
número 17.177.588 expedida en Bogotá , para desempeñar el cargo de Intérprete Oficial en los Idiomas Inglés y Español , previa inscripción de su nombre ante el Tribunal Superior del Distrito Judicial correspondiente al territorio donde vaya a actuar.

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.

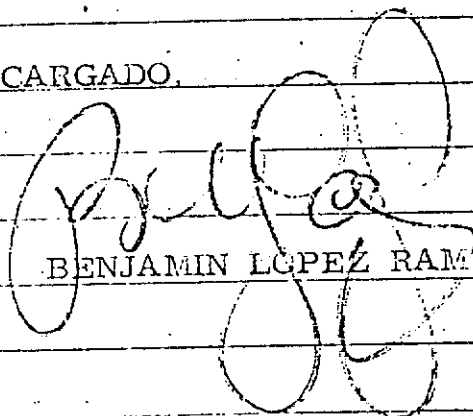
COMUNIQUESE Y CUMPLASE.

Dada en Bogotá, D.E., a 27 FEB 2010

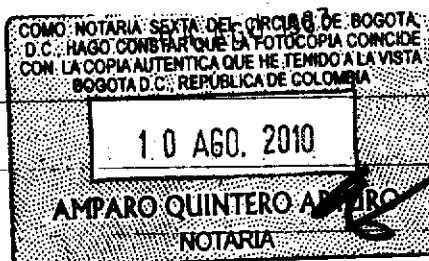
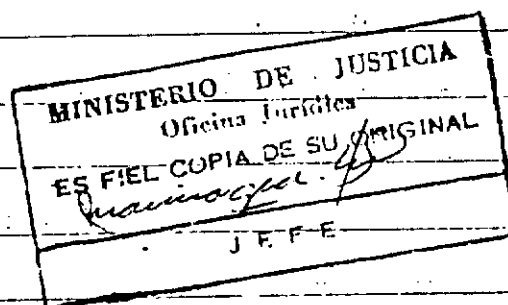


SAMUEL HOYOS ARANGO

SECRETARIO GENERAL -ENCARGADO.



BENJAMIN LOPEZ RAMIREZ



Escritura Pública
 Traducción Oficial
 Resolución No. 165 de Feb. 1978
 República de Colombia

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
 D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
 CON LA COPIA AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA
 BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
 10 AGO 2010
 AMPARO QUINTERO ARTURO
 NOTARIA



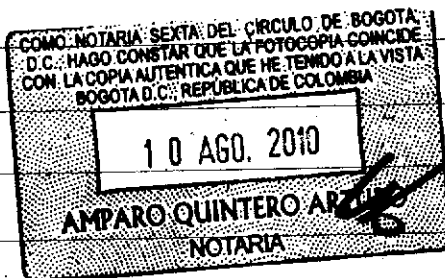
La suscrita Secretaria del Tribunal Superior del Distrito Judicial de Bogotá, expide la siguiente COPIA:

"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 legal 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)



(10) International Publication Number
WO 2009/152408 A1

- (51) International Patent Classification:
C07C 17/00 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2009/047162
- (22) International Filing Date:
12 June 2009 (12.06.2009)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
61/061,475 13 June 2008 (13.06.2008) US
12/477,307 3 June 2009 (03.06.2009) US
- (71) Applicant (for all designated States except US):
MARATHON GTF TECHNOLOGY, LTD. [US/US];
5555 San Felipe, Houston, TX 77056-2799 (US).
- (72) Inventor; and
- (75) Inventor/Applicant (for US only): **WAYCULIS, John, J.** [US/US]; 14902 Quail Farms Road, Cypress, TX 77429 (US).
- (74) Agent: **EBEL, Jack, E.**; Law Office of Jack E. Ebel, 165 South Union Boulevard, Suite 902, Lakewood, CO 80228 (US).

- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: BROMINE-BASED METHOD AND SYSTEM FOR CONVERTING GASEOUS ALKANES TO LIQUID HYDROCARBONS USING ELECTROLYSIS FOR BROMINE RECOVERY

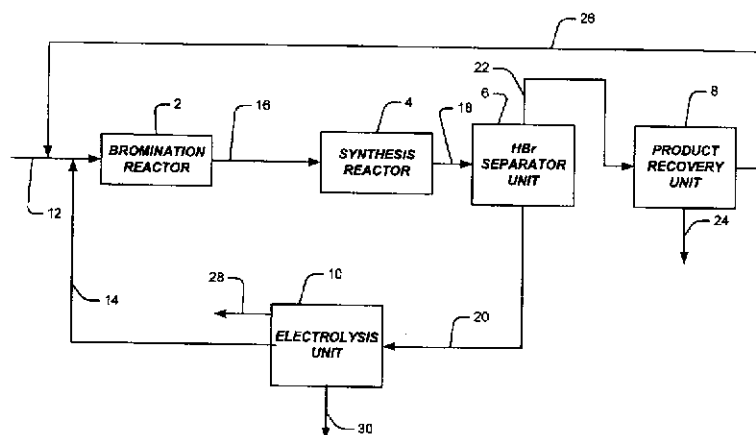


FIG. 1

(57) Abstract: A variety of methods and systems are disclosed herein, including, in one embodiment, a method comprising: providing a stream comprising halogenated alkanes; forming synthesis products comprising hydrocarbons and hydrogen bromide from synthesis reactants comprising at least a portion of the halogenated alkanes; and recovering at least a portion of the bromine, the recovering comprising electrolysis.

**BROMINE-BASED METHOD AND SYSTEM FOR CONVERTING GASEOUS
ALKANES TO LIQUID HYDROCARBONS USING ELECTROLYSIS
FOR BROMINE RECOVERY**

5 **CROSS REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS**

[0001] This application is based on and claims priority to U.S. Provisional Patent Application No. 61/061,475, filed June 13, 2008, the entire contents of which are incorporated by reference herein.

BACKGROUND

10 [0002] The present invention relates to conversion of gaseous alkanes to liquid hydrocarbons and, more particularly, in one or more embodiments, to a method and system that includes bromination of alkanes followed by conversion of the brominated alkanes to hydrocarbons wherein bromine recovery includes electrolysis.

 [0003] Natural gas which primarily comprises methane and other light
15 alkanes has been discovered in large quantities throughout the world. Many of the locales in which natural gas has been discovered are far from populated regions which have significant gas pipeline infrastructure or market demand for natural gas. Due to the low density of natural gas, its transportation in gaseous form by pipeline or as compressed gas in vessels is expensive. Accordingly, practical and economic limits exist to the distance
20 over which natural gas may be transported in gaseous form. Cryogenic liquefaction of natural gas (LNG) is often used to more economically transport natural gas over large distances. However, this LNG process may be expensive and there are limited regasification facilities in only a few countries that are equipped to import LNG.

 [0004] A number of techniques may be used to convert alkanes found in
25 natural gas to liquids that may be more easily transported and, thus, generate additional value from natural gas. One technique for this conversion is a bromine-based process that may include bromination of alkanes to form brominated alkanes, and conversion of the brominated alkanes to hydrocarbons over an appropriate catalyst. An undesirable by-product from both the bromination and conversion steps in this process is hydrogen
30 bromide. Before the hydrocarbons produced in this bromine-based process may be recovered as a liquid product, the hydrogen bromide may need to be separated from the hydrocarbons. The bromine may then be recovered from the hydrogen bromide and recycled within the process. In one instance, an aqueous technique may be used that includes scrubbing the hydrogen bromide from the hydrocarbon stream with an aqueous

stream followed by neutralization of the dissolved hydrogen bromide to form a metal bromide salt. The metal bromide salt may then be oxidized to recover the bromine. In another instance, a dry technique may be used that includes reaction of the hydrogen bromide with a metal oxide to form a metal bromide salt, which may then be oxidized to

5 recover the bromine.

SUMMARY

[0005] The present invention relates to conversion of gaseous alkanes to liquid hydrocarbons and, more particularly, in one or more embodiments, to a method and system that includes bromination of alkanes followed by conversion of the brominated
5 alkanes to hydrocarbons wherein bromine recovery includes electrolysis.

[0006] An embodiment includes a method comprising: providing a stream comprising halogenated alkanes; forming synthesis products comprising hydrocarbons and hydrogen bromide from synthesis reactants comprising at least a portion of the halogenated alkanes; and recovering at least a portion of the bromine, the recovering
10 comprising electrolysis.

[0007] Another embodiment includes a method comprising: providing a stream comprising a hydrogen halide; converting at least a portion of the hydrogen halide to at least molecular halogen using gas phase electrolysis; providing a stream comprising hydrocarbons; and forming halogenation products comprising halogenated alkanes and
15 hydrogen halide by reacting at least a portion of the molecular halogen with at least a portion of the hydrocarbons.

[0008] Still another embodiment includes a method comprising: providing a stream comprising halogenated alkanes; forming synthesis products comprising hydrocarbons and hydrogen halide from synthesis reactants comprising at least a portion
20 of the halogenated alkanes; separating the at least a portion of the hydrogen halide from the synthesis products; and converting at least a portion of the separated hydrogen halide to at least molecular halogen using liquid phase electrolysis.

[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
25 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 production of liquid hydrocarbons that includes bromination and uses electrolysis for bromine recovery, in accordance with one embodiment of the present invention.

[0012] Figure 2 is an example block diagram of another process for the production of liquid hydrocarbons that includes bromination and uses electrolysis for
10 bromine recovery, in accordance with one embodiment of the present invention.

[0013] Figure 3 is an illustration of an example electrolysis cell that may be used for bromine recovery, in accordance with one embodiment of the present invention.

[0014] Figure 4 is an illustration of another example electrolysis cell that
15 may be used for bromine recovery, in accordance with one embodiment of the present invention.

[0015] Figure 5 is an illustration of yet another example electrolysis cell that may be used for bromine recovery, in accordance with one embodiment of the present invention.
20

DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

[0016] The present invention relates to conversion of gaseous alkanes to liquid hydrocarbons and, more particularly, in one or more embodiments, to a method and system that includes bromination of alkanes followed by conversion of the brominated
5 alkanes to hydrocarbons wherein bromine recovery includes electrolysis.

[0017] 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 bromine may be recovered and recycled using electrolysis in a bromine-based process for the production of liquid hydrocarbons. As
10 previously mentioned, hydrogen bromide is generally an undesired byproduct in the bromine-based process for producing liquid hydrocarbons. In accordance with embodiments of the present invention, electric energy may be used to electrolyze the produced hydrogen bromide to form hydrogen and bromine. Accordingly, the bromine may be recovered and recycled within the process.

[0018] Referring to Figure 1, an example block diagram of a process for the production of liquid hydrocarbons that includes liquid-phase electrolysis for bromine recovery is illustrated, in accordance with one embodiment of the present invention. In the illustrated embodiment, the process includes bromination reactor 2, synthesis reactor
15 4, hydrogen bromide separator unit 6, product recovery unit 8, and liquid-phase electrolysis unit 10. As will be discussed in more detail below, in certain embodiments, liquid-phase electrolysis unit 10 may be used to electrolyze the hydrogen bromide produced in the process, thereby recovering bromine. Accordingly, bromine may be recovered and recycled within the process. In addition, the embodiment of Figure 1 also
20 may produce hydrogen as a separate product.

[0019] 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 2. While Figure 1 illustrates the combination of gaseous feed stream 12 and bromine stream 14 prior to bromination reactor 2, those of ordinary skill in the art, with the benefit of this disclosure, should appreciate that gaseous feed stream 12 and
25 bromine stream 14 may be combined in bromination reactor 2. 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, about 1 atm to about 30 atm. The alkanes present in gaseous feed stream 12 may include, for example, lower molecular weight
30

35

alkanes. As used herein, the term "lower molecular weight alkanes" refers to methane, ethane, propane, butane, pentane, or mixtures thereof. By way of example, the lower molecular weight alkanes present in gaseous feed stream 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.

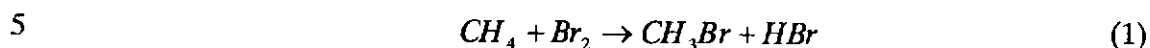
[0020] Bromine stream 14 generally comprises bromine and may be at a pressure, for example, in the range of about 1 atm to about 100 atm and, alternatively, of about 1 atm to about 30 atm. In certain embodiments, the bromine may be dry, in that it is substantially free of water vapor. In certain embodiments, the bromine present in bromine stream 14 may be in a gaseous state, a liquid state, or a mixture thereof. As illustrated, bromine stream 14 contains bromine from liquid-phase electrolysis unit 10 that is recovered and recycled within the process. While not illustrated in Figure 1, additional bromine may also be introduced into the process in the form of a make-up stream. Additionally, while not illustrated, in certain embodiments, the mixture of gaseous feed stream 12 and bromine stream 14 may be passed to a heat exchanger for evaporation of the bromine prior to introduction into bromination reactor 2.

[0021] As previously mentioned, gaseous feed stream 12 and bromine stream 14 may be combined and introduced into bromination reactor 2. 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 2 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 about 400° C.

[0022] In bromination reactor 2, the alkanes may be reacted with the bromine to form brominated alkanes and hydrogen bromide. By way of example,

36

methane may react in bromination reactor 2 with bromine to form brominated methane and hydrogen bromide. In the case of methane reacting with bromine, the formation of mono-brominated methane occurs in accordance with the following general reaction:



This reaction generally occurs with a fairly high selectivity to mono-brominated methane. 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
10 may be in the range of about 70% to about 80% mono-brominated methane and about 20% to about 30% di-brominated methane, on a molar basis. To improve the selectivity with respect to mono-brominated methane, the bromination reaction may be run with a larger excess of methane. In general, it is believed that only very small amounts of tri-brominated methane and tetra-brominated methane should also be formed in the
15 bromination reaction. Higher alkanes, such as ethane, propane, and butane, may also be readily also readily brominated resulting in mono- and multi-brominated alkanes, such as brominated ethane, brominated propane, and brominated butane.

[0023] In certain embodiments, the bromination reaction in bromination reactor 2 occurs exothermically, for example, at a temperature in the range of about 250°
20 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
25 disclosure, the reaction in bromination reactor 2 may be a homogeneous gas phase reaction or a heterogeneous (catalytic) reaction. Examples of suitable catalysts that may be utilized 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
30 described in Olah, et al, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 7097-7105.

[0024] As set forth above, the bromine fed into bromination reactor 2 may be dry, in certain embodiments of the present invention. Elimination of substantially all water vapor from the bromination reaction in bromination reactor 2 should substantially

eliminate 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, elimination of substantially all water vapor should minimize hydrothermal degradation of downstream catalysts that may be used, in certain embodiments of the present invention.

[0025] As illustrated in Figure 1, brominated stream 16 may be withdrawn from bromination reactor 2 and introduced into synthesis reactor 4. In general, brominated stream 16 withdrawn from bromination reactor 2 comprises brominated alkanes and hydrogen bromide. The brominated alkanes present in brominated stream 16 may comprise mono- and multi-brominated alkanes. While not illustrated at least a portion of brominated stream 16 may be processed to form brominated alkanes with fewer bromine substituents. For example, at least a portion of brominated stream 16 may be treated to convert di-brominated alkanes to mono-brominated alkanes. Examples of this processing may include reaction of the di-brominated alkanes with lower molecular weight alkanes (such as methane, ethane, propane, or butanes) or reaction of the di-brominated alkanes with hydrogen. These reactions may occur, for example, in the presence of a catalyst such as a metal bromide or metal oxy-halide catalyst. While also not illustrated, brominated stream 16 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 4.

[0026] In synthesis reactor 4, the brominated alkanes may be reacted exothermically in the presence of a catalyst to form 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. The product hydrocarbons generally may include, for example, C3, C4, and C5+ gasoline-range and heavier hydrocarbon, including, for example, alkanes and aromatics, as well as olefins, such as ethylene, propylene, and the like. 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 incorporated herein by reference.

[0027] The catalyst may be any of a variety of suitable materials for catalyzing the conversion of the brominated alkanes to higher molecular weight hydrocarbons. In certain embodiments, synthesis reactor 4 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, Cu, Fe, Mn, V, and W or with rare-earth metal cations such as La or Ce. Such subsequent ion-exchange, may replace the charge-balancing counter-ions, but furthermore may also partially replace ions in the oxide framework resulting in a modification of the crystalline make-up and structure of the oxide framework. The crystalline alumino-silicate or substituted crystalline alumino-silicate may include a microporous or mesoporous crystalline aluminosilicate, but, in certain embodiments, may include a synthetic microporous crystalline zeolite, and, for example, being of the MFI structure such as ZSM-5. Moreover, the crystalline alumino-silicate or substituted crystalline alumino-silicate, in certain embodiments, may be subsequently impregnated with an aqueous solution of a Mg, Ca, Sr, or Ba, La or Ce salt. In certain embodiments, the salts may be a halide salt, such as a bromide salt, such as $MgBr_2$ or $CeBr_3$. 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.

[0028] The particular catalyst used in synthesis reactor 4 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.

[0029] The temperature at which synthesis reactor 4 is operated is one parameter in determining the selectivity of the reaction to the particular product hydrocarbons 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 4 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 4 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 4 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.

[0030] Where, for example, the product hydrocarbons desired are primarily C₃, C₄, and C₅+ gasoline-range and heavier hydrocarbon fractions, synthesis reactor 4 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 4 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

41

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 4 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.

[0031] The catalyst may be periodically regenerated in situ, by isolating synthesis reactor 4 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 bar 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 heavy products, coke, or both may be oxidized to CO₂, CO, and H₂O by addition of air or inert gas-diluted oxygen to synthesis reactor 4, 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 4 during the regeneration period. However, as the regeneration off-gas may contain small amounts of bromine-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.

[0032] As illustrated in Figure 1, synthesis outlet stream 18 may be withdrawn from synthesis reactor 4. In general, synthesis outlet stream 18 may comprise product hydrocarbons and the additional hydrogen bromide generated in synthesis reactor 4. Synthesis outlet stream 18 further may comprise the hydrogen bromide generated in bromination reactor 2. For example, synthesis outlet stream 18 may include C₃, C₄, and C₅+ gasoline-range and heavier hydrocarbons, including, for example, alkanes and aromatics, as well as olefins, such as ethylene, propylene, and the like. By way of further example, synthesis outlet stream 18 may comprise C₃, C₄ and C₅+ gasoline-range and heavier hydrocarbon fractions, as well as the additional hydrogen bromide. In certain embodiments, the C₇+ fraction of the hydrocarbons present in synthesis outlet stream 18 may primarily comprise substituted aromatics.

[0033] As set forth above, the process of Figure 1 further includes hydrogen bromide separator unit 6. In the illustrated embodiment, synthesis outlet stream 18 may be introduced to hydrogen bromide separator unit 6. In hydrogen bromide

separator unit 6, at least a portion of the hydrogen bromide present in synthesis outlet stream 18 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 6 may include contacting synthesis outlet stream 18, which may be a gas, with a liquid. Hydrogen bromide present in synthesis outlet stream 18 may be dissolved in the liquid and the mixture may be removed from hydrogen bromide separator unit 6 via electrolysis feed stream 20. As described in more detail below, hydrocarbon stream 22 that may comprise the product hydrocarbons may be removed from hydrogen bromide separator unit 6.

[0034] 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 to form metal bromide salt in electrolysis feed stream 20 that may be removed from hydrogen bromide separator unit 6. 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 bromide salts and hydroxides, such as Ca(II) or Mg(II) may be used.

[0035] As noted above, hydrocarbon stream 22 comprising the product hydrocarbons may be removed from hydrogen bromide separator unit 6. In general, hydrocarbon stream 22 comprises the excess unreacted alkanes and the product hydrocarbons from which the hydrogen bromide was separated. As illustrated in Figure 1, hydrocarbon stream 22 may be introduced to product recovery unit 8 to recover, for example, the C5+ hydrocarbons as liquid product stream 24. Liquid product stream 24 may comprise, for example, C5+ hydrocarbons, including alkanes and substituted aromatics. In certain embodiments, liquid product stream 24 may comprise olefins, such as ethylene, propylene, and the like. In certain embodiments, liquid product stream 24

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 8 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.

10 [0036] At least a portion of the residual vapor effluent from product recovery unit 8 may be recovered as alkane recycle stream 26. Alkane recycle stream 26 may comprise, for example, methane and possibly other unreacted lower molecular weight alkanes. As illustrated, alkane recycle stream 26 may be recycled and combined with gaseous feed stream 12. In certain embodiments, alkane recycle stream 26 that is recycled may be at least 1.5 times the feed gas molar volume. While not illustrated in Figure 1, in certain embodiments, another portion of the residual vapor effluent from product recovery unit 8 may be used as fuel for the process. Additionally, while also not illustrated in Figure 1, in certain embodiments, another portion of the residual vapor effluent from product recovery unit 8 may be recycled and used to dilute the brominated alkane concentration introduced into synthesis reactor 4. 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 4 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 2 to be controlled in addition to moderating the temperature in synthesis reactor 4.

30 [0037] As set forth above, the hydrogen bromide may be separated from the product hydrocarbons in hydrogen bromide separator unit 6. As illustrated in Figure 1, electrolysis feed stream 20 may be withdrawn from hydrogen bromide separator unit 6 and supplied to liquid-phase electrolysis unit 10. In certain embodiments, electrolysis feed stream 20 may contain water and the separated hydrogen bromide dissolved therein. In certain embodiments, electrolysis feed stream 20 may contain water and the neutralized hydrogen bromide in the form of a metal bromide salt dissolved therein. The

metal bromide salt may be present in electrolysis feed stream 20, for example, in the embodiments wherein the hydrogen bromide is neutralized in the liquid used to scrub the hydrogen bromide from the product hydrocarbons.

[0038] In liquid-phase electrolysis unit 10, bromine may be recovered from the hydrogen bromide or the metal bromide salt present in electrolysis feed stream 20. Electric energy may be used, in the hydrogen bromide electrolysis embodiments, to electrolyze at least a portion of the hydrogen bromide to form elemental bromine and hydrogen and, in the metal bromide salt electrolysis embodiments, to electrolyze at least a portion of the metal bromide to form the elemental bromine and the metal, metal ion in the reduced state or metal hydroxide. The presence of a reducible metal ion in solution may have the advantage of reducing the cathodic overpotential required, hence minimizing power requirements as compared to the electrolysis of aqueous acid. In the electrolysis of an aqueous hydrochloric acid solution (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 electrolysis feed stream 20.

[0039] While not illustrated in Figure 1, one or more electrolysis cells may be included in liquid phase electrolysis unit 10. Those of ordinary skill in the art, with the benefit of this disclosure, will appreciate that the electrolysis cells may be operated in parallel or series, in accordance with certain embodiments of the present invention. In the electrolysis of hydrogen bromide embodiments, electric energy may be passed through electrolysis feed stream 20 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. In the electrolysis of the metal bromide salt, electric energy may be passed through electrolysis feed stream 20 that comprises water and the metal bromide salt dissolved therein with the production of bromine at the anode and the metal, metal ion in the reduce state or metal hydroxide at the cathode of the electrolysis cells. While not illustrated, the energy required to separate the hydrogen and the bromine may be provided by an electrical power supply.

[0040] By way of example, the electrolysis of hydrogen bromide may occur in an aqueous hydrobromic acid solution in the substantial absence of a metal ion, in accordance with the following general half-reactions occurring at the anode and cathode electrodes, respectively, of the electrolysis cells:

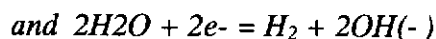
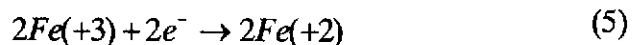
245



5 [0041] By way of further example, the electrolysis of a metal bromide salt (e.g., Fe(III)Br₃) may occur in accordance with the following general half-reactions occurring at the anode and cathode electrodes, respectively, of the electrolysis cells:



10



Where Fe(+3) and Fe(+2) may further react with OH(-) to form iron hydroxides.

15 [0042] Accordingly, bromine may be generated in liquid-phase electrolysis unit 10, in accordance with embodiments of the present invention. Bromine stream 14 comprising the bromine may be removed from liquid-phase electrolysis unit 10 and supplied to bromination reactor 2. Accordingly, bromide may be recovered and recycled within the process, in accordance with embodiments of the present invention.

20 Furthermore, dependent upon whether hydrogen bromide, a metal bromide salt, or both is supplied to liquid-phase electrolysis unit, a reduced metal ion, hydroxyl ion, or metal hydroxide, a hydrogen, or two or more of these should also be generated in liquid-phase electrolysis unit 10. Accordingly, hydrogen/reduced metal ion stream 28 comprising the hydrogen, the reduced metal ion, hydroxyl ion or metal hydroxide, or two or more of

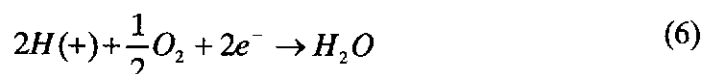
25 these may also be removed from liquid-phase electrolysis unit 10. Among other uses, the hydrogen may be recycled within the process or used in additional processes, such as petroleum refining or chemical synthesis. Furthermore, water stream 30 comprising the water in which the hydrogen bromide (or metal bromide salt) is electrolyzed may also be removed from liquid-phase electrolysis unit 10.

30 [0043] In one embodiment, one or more of the electrolysis cells in liquid-phase electrolysis unit 10 may be operated in an air-depolarized mode in which air is passed over the cathode. In the air-depolarized mode embodiments, hydrogen bromide electrolysis should produce water at the cathode and metal bromide salt electrolysis

48

should produce a metal hydroxide or metal oxide at the cathode. By way of example, the electrolysis of hydrogen bromide in air-depolarized mode embodiments may produce water at the cathode and partially depolarize the electrode according to the following reaction:

5

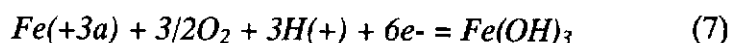


The air-depolarized embodiments may be particularly useful where there is no local need for hydrogen. In certain embodiments, two or more electrolysis cells may be used in parallel with one or more operated with an air-depolarized cathode producing water rather than hydrogen.

10

[0044] By way of further example, the electrolysis of a metal bromide salt (e.g., Fe(III)Br₃) in air-depolarized mode embodiments may produce free hydroxide and partially depolarize the electrode according to the following overall reaction:

15



[0045] Referring to Figure 2, an example block diagram of a process for the production of product hydrocarbons that includes vapor-phase electrolysis for bromine recovery is illustrated, in accordance with one embodiment of the present invention. In the illustrated embodiment, the process includes bromination reactor 2, synthesis reactor 4, product recovery unit 8, and vapor-phase electrolysis unit 32. As will be discussed in more detail below, in certain embodiments, vapor-phase electrolysis unit 32 may be used to electrolyze the hydrogen bromide produced in the process, thereby recovering bromine. Accordingly, bromine may be recovered and recycled within the process.

25

[0046] As illustrated in Figure 2, gaseous feed stream 12 comprising alkanes may be combined with recycle stream 34 and the resulting mixture may be introduced into bromination reactor 2. As will be discussed in more detail below, recycle stream 34 may comprise unreacted lower molecular weight alkanes and recovered bromine from vapor-phase electrolysis unit 32. While not illustrated, additional bromine may also be introduced into the process in the form of a make-up stream. In bromination reactor 2, the alkanes may be reacted with the bromine to form brominated alkanes and hydrogen bromide. Brominated stream 16 may be withdrawn from bromination reactor 2

30

47

and supplied to synthesis reactor 4. In general, brominated stream 16 withdrawn from bromination reactor 2 comprises halogenated alkanes and hydrogen halide. In synthesis reactor 4, the brominated alkanes may be reacted exothermically in the presence of a catalyst to form product hydrocarbons and additional hydrogen bromide. Synthesis outlet stream 18 may be withdrawn from synthesis reactor 4. In general, synthesis outlet stream 18 may comprise product hydrocarbons and the additional hydrogen bromide generated in synthesis reactor 4. Synthesis outlet stream 18 further may comprise the hydrogen bromide generated in bromination reactor 2.

[0047] In the illustrated embodiment, synthesis outlet stream 18 may be introduced to product recovery unit 8 to recover, for example, the product hydrocarbons as liquid product stream 24. Liquid product stream 24 may comprise, for example, C5+ hydrocarbons, including 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 24 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.

[0048] Vapor effluent stream 22 from product recovery unit 8 may be supplied to vapor-phase electrolysis unit 32. In certain embodiments, vapor effluent stream 22 may comprise methane and possibly other unreacted lower molecular weight alkanes. In addition, in the embodiment illustrated in Figure 2, vapor effluent stream 22 further may comprise hydrogen bromide that was present in synthesis outlet stream 30 that was introduced to product recovery unit 8. This hydrogen bromide may have been generated in bromination reactor 2 and synthesis reactor 4.

[0049] In vapor-phase electrolysis unit 32, bromine may be recovered from the hydrogen bromide present in vapor effluent stream 22. Electric energy may be used to electrolyze at least a portion of the hydrogen bromide to form elemental bromine and hydrogen. The electrolysis of hydrogen bromide may generally occur in accordance with the half-reactions illustrated previously in equations (2) and (3). 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. While not illustrated in Figure 2, one or more electrolysis cells may be included in vapor-phase electrolysis unit 32. In certain embodiments, one or more of the electrolysis cells in vapor-phase electrolysis unit 32 may be operated in an air-depolarized

mode in which air is passed over the cathode. In the air-depolarized mode embodiments, hydrogen bromide electrolysis should produce water at the cathode in accordance with the half-reaction illustrated by equation (6) above. The air-depolarized embodiments may be particularly useful where there is no local need for hydrogen. In certain embodiments, two or more electrolysis cells may be used in parallel with one or more operated with an air-depolarized cathode producing water rather than hydrogen.

[0050] Accordingly, bromine may be recovered in vapor-phase electrolysis unit 32, in accordance with embodiments of the present invention. Recycle stream 34 may be removed from vapor-phase electrolysis unit 32. Recycle stream 34 may comprise, for example, the recovered bromine as well as methane and potentially other unreacted lower molecular weight alkanes that were not recovered in product recovery unit 8. As illustrated recycled stream 34 may be recycled and combined with gaseous feed stream 12. In certain embodiments, recycle stream 34 that is recycled may contain alkanes in an amount that is at least 1.5 times the feed gas molar volume. While not illustrated in Figure 1, in certain embodiments, another portion of recycle stream 34 may be used as fuel for the process. Additionally, while also not illustrated in Figure 1, in certain embodiments, another portion of recycle stream 34 may be recycled and used to dilute the brominated alkane concentration introduced into synthesis reactor 4. Where used to dilute the brominated alkane concentration, the portion of recycle stream 34 generally should be recycled at a rate to absorb the heat of reaction such that synthesis reactor 4 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 2 to be controlled in addition to moderating the temperature in synthesis reactor 4.

[0051] As noted above, hydrogen also should be produced in vapor-phase electrolysis unit 32. Accordingly, hydrogen stream 36 comprising the hydrogen may also be removed from vapor-phase electrolysis unit 32. Among other uses, the hydrogen may be recycled within the process or used in additional processes, such as petroleum refining or chemical synthesis. In certain embodiments, if one or more cells of vapor-phase electrolysis unit 32 are operating in an air-depolarized mode, the produced water also may be removed from vapor-phase electrolysis unit 32.

[0052] As set forth above with respect to Figures 1 and 2, liquid-phase electrolysis unit 10 and vapor-phase electrolysis unit 32 may be used to recover bromine from hydrogen bromide, metal bromide salts, or a combination thereof, in accordance with embodiments of the present invention. Those of ordinary skill in the art, with the benefit of this disclosure, will recognize that a variety of different electrochemical cells, and arrangements thereof, may be used in accordance with embodiments of the present invention for the vapor-phase or liquid-phase electrolysis of hydrogen bromide. Figures 3-5 illustrate electrolysis cells that may be used in accordance with embodiments of the present invention.

[0053] Referring to Figure 3, an example electrolysis cell that may be used for bromine recovery is illustrated, in accordance with one embodiment of the present invention. In the illustrated embodiment, electrolysis cell 38 includes anode side 40, cathode side 42, and cation-transporting membrane 44, wherein anode side 40 and cathode side 42 are each disposed on opposite sides of cation-transporting membrane 44. 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. In the illustrated embodiment, feed stream 46 comprising, for example, hydrogen bromide, may be introduced through an inlet of electrolysis cell 38 on anode side 40 of cation-transporting membrane 44. In electrolysis cell 38, electric energy may be used to reduce molecules of the hydrogen bromide to produce bromide anions and hydrogen cations. The bromide anions may form bromine on the anode side 40 of electrolysis cell 38. As illustrated, the hydrogen cations may be transported through cation-transporting membrane 44 to cathode side 42 where the hydrogen cations may combine with electrons to form hydrogen gas. Hydrogen stream 48 and bromine stream 50 may be withdrawn from electrolysis cell 38.

[0054] Referring to Figure 4, another example of electrolysis cell 38 that may be used for bromine recovery is illustrated, in accordance with one embodiment of the present invention. In the illustrated embodiment, electrolysis cell 38 is operated in an air-depolarized mode. As illustrated, oxygen stream 50 may be introduced into cathode side 42 of cation-transporting membrane 44, such that the oxygen combines with the hydrogen cations in accordance with the half-reaction illustrated by equation (6) above to form water, which may be withdrawn from electrolysis cell 38 via water stream 52.

50

[0055] Referring to Figure 5, another example electrolysis cell that may be used for bromine recovery is illustrated, in accordance with one embodiment of the present invention. In the illustrated embodiment, alternative electrolysis cell 54 includes anode side 56, cathode side 58, and anion-transporting membrane 60, wherein anode side 56 and cathode side 58 are each disposed on opposite sides of anion-transporting membrane 60. An example of a suitable anion-transporting membrane includes a molten-salt saturated membrane. In the illustrated embodiment, feed stream 46 comprising, for example, hydrogen bromide, may be introduced through an inlet of alternative electrolysis cell 54 on cathode side 58 of anion-transporting membrane 60. In alternative electrolysis cell 54, electric energy may be used to reduce molecules of the hydrogen bromide to produce bromide anions and hydrogen cations. On the cathode side 58, the hydrogen cations may combine with electrons to form hydrogen. As illustrated, the bromide anions may be transported through anion-transporting membrane 60 to anode side 56 where the bromide anions may combine yielding electrons and forming bromine. Hydrogen stream 48 and bromine stream 50 may be withdrawn from alternative electrolysis cell 54.

[0056] 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.

51

What is claimed is:

1. A method comprising:
providing a stream comprising halogenated alkanes;
forming synthesis products comprising hydrocarbons and hydrogen
5 bromide from synthesis reactants comprising at least a portion of the halogenated alkanes;
and
recovering at least a portion of the bromine, the recovering comprising
electrolysis.
2. The method of claim 1 further comprising:
10 forming the halogenated alkanes by reacting an alkane stream and a
halogen stream.
3. The method of claim 2 wherein the alkane stream may be at a
pressure in the range of about 1 atm to about 100 atm.
4. The method of claim 2 wherein the alkane stream comprise at least
15 one alkane selected from the group consisting of: methane, ethane, propane, butane,
pentane, natural gas, coalbed methane, regasified liquefied natural gas, gas derived from
gas hydrates, gas derived from clathrates, gas derived from anaerobic decomposition of
organic matter, gas derived from anaerobic decomposition of biomass, or synthetically
produced alkanes.
- 20 5. The method of claim 2 wherein the forming of the halogenated
alkanes occurs in the presence of a catalyst.
6. The method of claim 1 wherein the forming synthesis products
occurs at a temperature in the range of about 150° C to about 500° C and at a pressure in
the range of about 1 atm to 100 atm.
- 25 7. The method of claim 1 wherein the electrolysis is carried out in an
electrolysis cell, wherein the electrolysis cell comprises an anode side, a cathode side, and
a ion-transporting membrane, wherein the anode side and the cathode side are each
disposed on opposite sides of the cation-transporting membrane.
8. The method of claim 7 wherein the ion-transporting membrane
30 comprises a cation-transporting membrane, wherein the cation-transporting membrane
comprises at least one material selected from the group consisting of: a fluoromonomer,
perfluoromonomer, a copolymer of two or more fluoro or perfluoromonomers at least one
of which contains pendant sulfonic acid groups, a proton-conducting ceramic, or a
derivative thereof.

521

9. The method of claim 7 wherein the ion-transporting membrane comprises an anion-transporting membrane.

10. A method comprising:
providing a stream comprising a hydrogen halide;
5 converting at least a portion of the hydrogen halide to at least molecular halogen using gas phase electrolysis;
providing a stream comprising hydrocarbons; and
forming halogenation products comprising halogenated alkanes and hydrogen halide by reacting at least a portion of the molecular halogen with at least a
10 portion of the hydrocarbons.

11. The method of claim 10 wherein the forming of the halogenation products occurs at a temperature in the range of about 250° C to about 600° C and at a pressure in the range of about 1 atm to about 100 atm.

12. The method of claim 10 wherein the forming of the halogenation
15 products occurs in the presence of a catalyst.

13. The method of claim 12 wherein the catalyst comprises at least one catalytic material selected from the group consisting of: platinum, palladium, unsupported oxy halides of the formula FeO_xBr_y , unsupported oxy halides of the formula FeO_xCl_y , TaOF_3 , NbOF_3 , ZrOF_2 , SbOF_3 .

14. The method of claim 10 wherein the stream comprising a hydrogen
20 halide further comprises lower molecular weight alkanes.

15. The method of claim 10 wherein the electrolysis occurs in an electrolysis cell operated in an air-depolarized mode.

16. A method comprising:
25 providing a stream comprising halogenated alkanes;
forming synthesis products comprising hydrocarbons and hydrogen halide from synthesis reactants comprising at least a portion of the halogenated alkanes;
separating the at least a portion of the hydrogen halide from the synthesis products; and
30 converting at least a portion of the separated hydrogen halide to at least molecular halogen using liquid phase electrolysis.

17. The method of claim 16 wherein the forming of the synthesis products occurs in a synthesis reactor comprising a catalyst, wherein the synthesis reactor

comprises at least one reactor type selected from the group consisting of: a fixed bed reactor, or a fluidized-bed reactor.

18. The method of claim 17 wherein the catalyst comprises at least one material selected from the group consisting of: a synthetic crystalline alumino-silicates, a crystalline alumino-silicate with at least some of the aluminum substituted with at least some magnesium, boron, gallium, titanium, a crystalline alumino-silicate with at least some of the silicon substituted with phosphorus, a crystalline alumino-silicate doped with H, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Ni, Cu, Fe, Mn, V, W, La, Ce, a halide salt, or a crystalline alumino-silicate containing elemental Pt, Pd, or Ni.
19. The method of claim 17 wherein the catalyst is periodically regenerated.
20. The method of claim 16 wherein the hydrogen halide is separated from the synthesis products using an aqueous solution, wherein the aqueous solution is used in the liquid phase electrolysis unit.
21. The method of claim 20 wherein the aqueous solution comprises at least one metal halide salt species selected from the group consisting of: a metal hydroxide species, metal oxy-halide species, metal oxide species, or a derivative thereof.
22. The method of claim 21 wherein the liquid phase electrolysis results in the formation of a metal halide salt species wherein the metal has a reduced oxidation state.
23. The method of claim 16 wherein the liquid phase electrolysis uses an air-depolarized cathode.
24. The method of claim 21 wherein the liquid phase electrolysis uses an air-depolarized cathode, wherein the liquid phase electrolysis results in the formation of a metal hydroxide at the cathode.

54

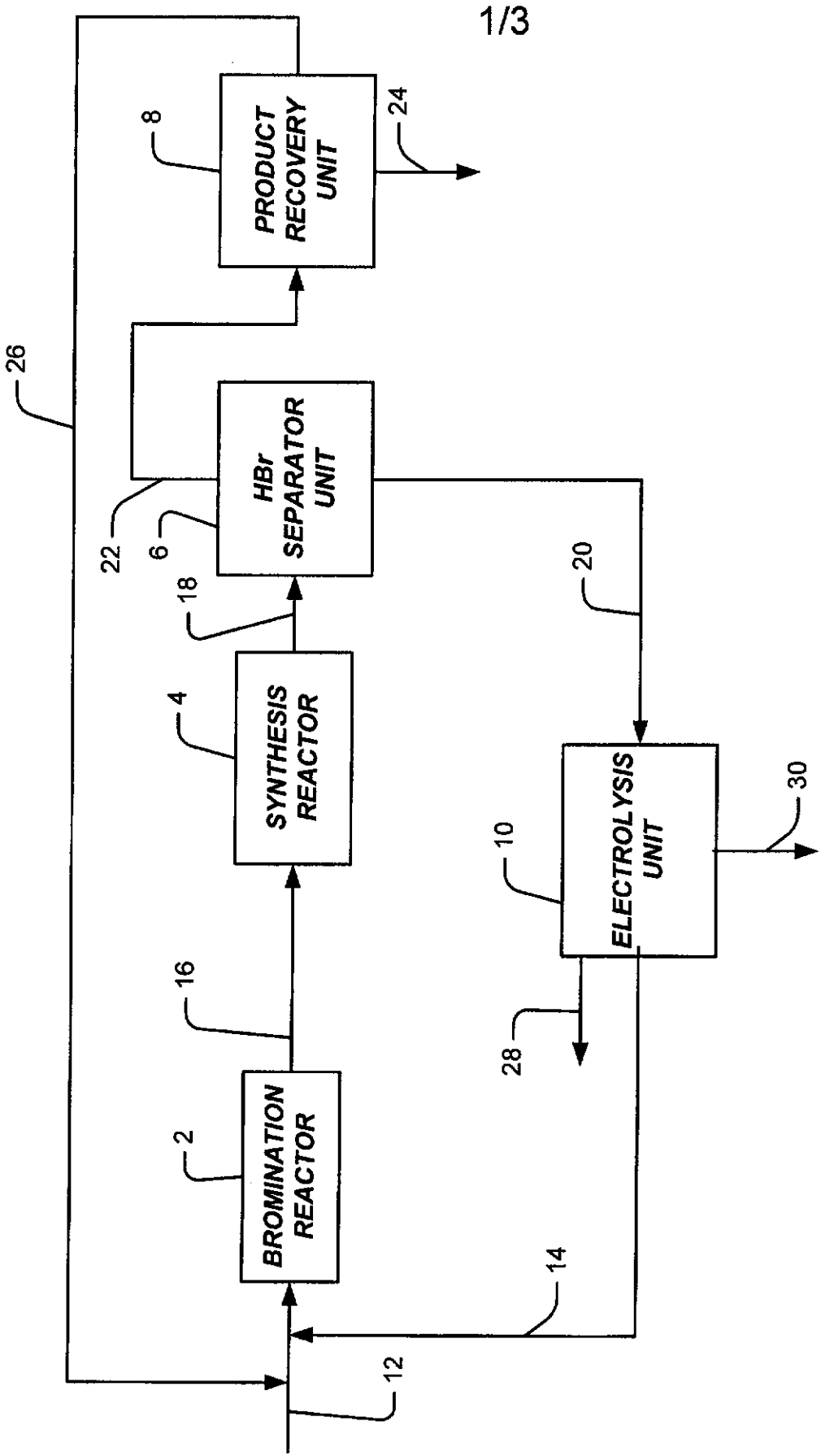


FIG. 1

55

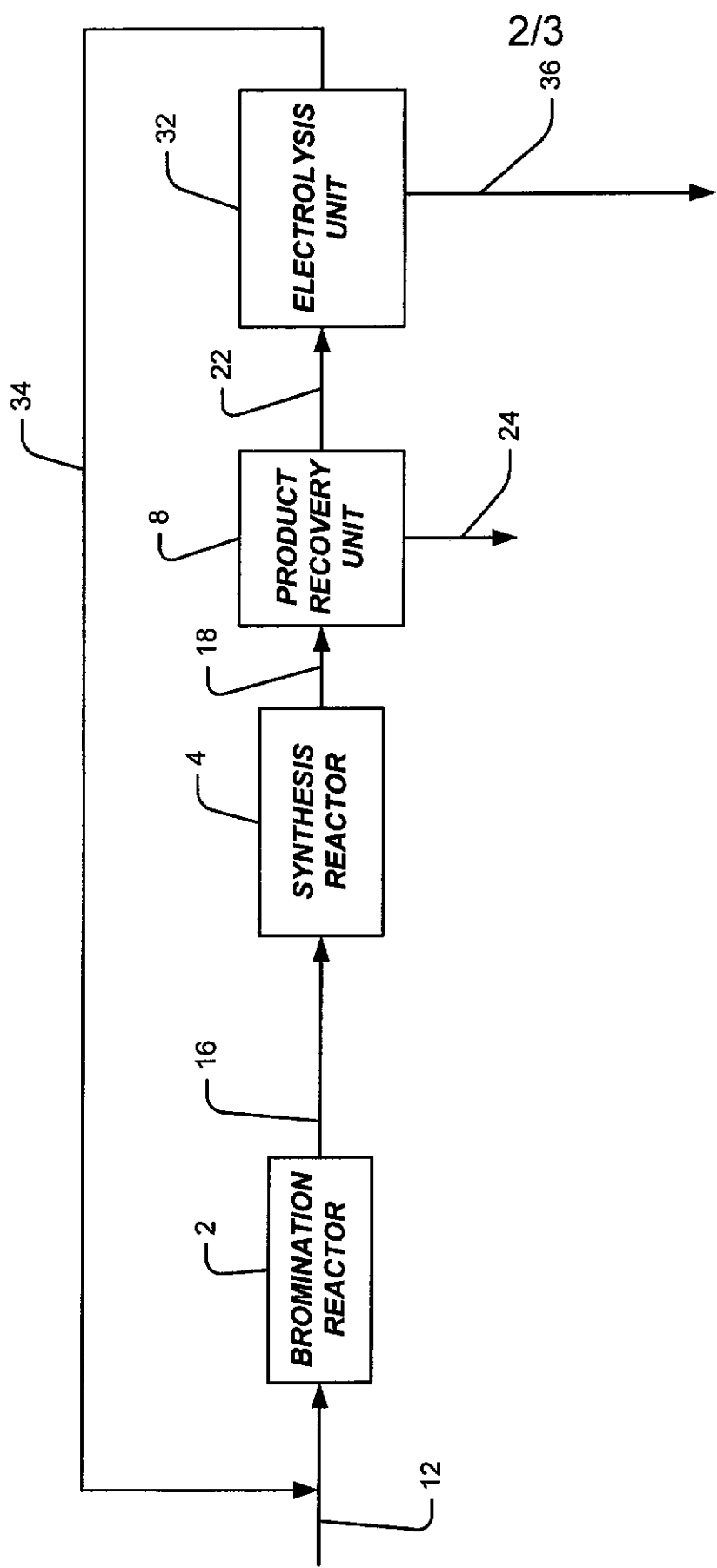
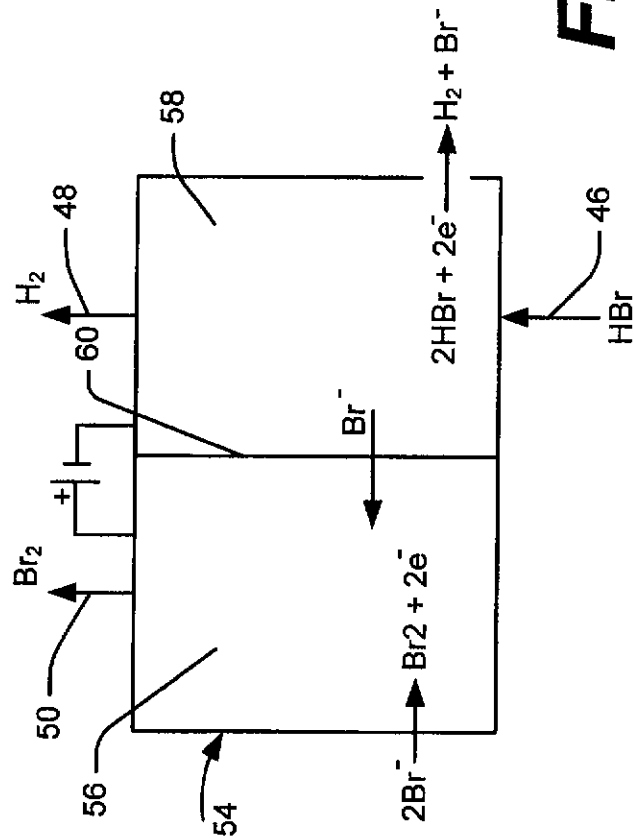
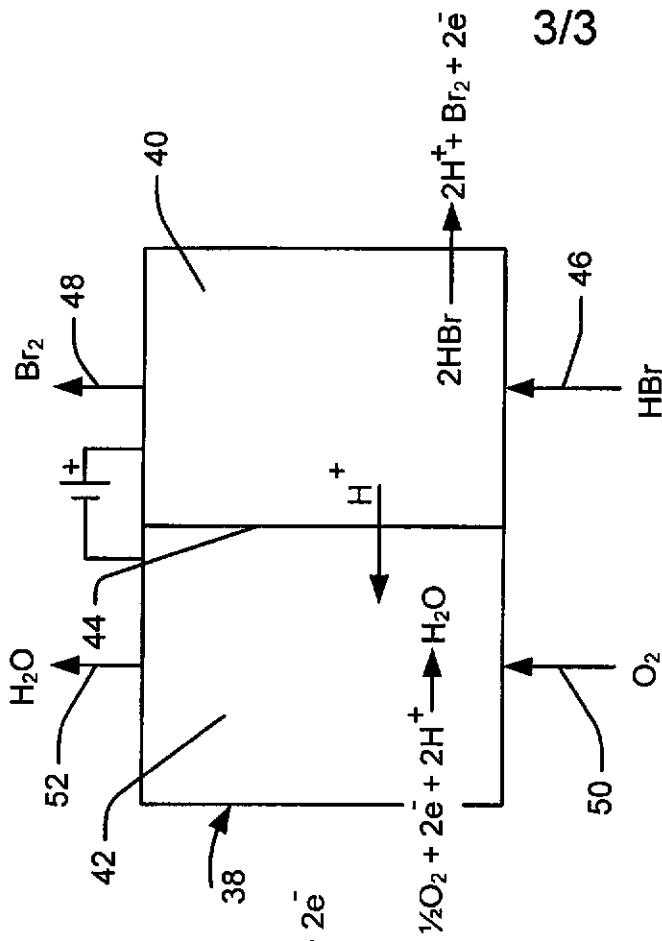
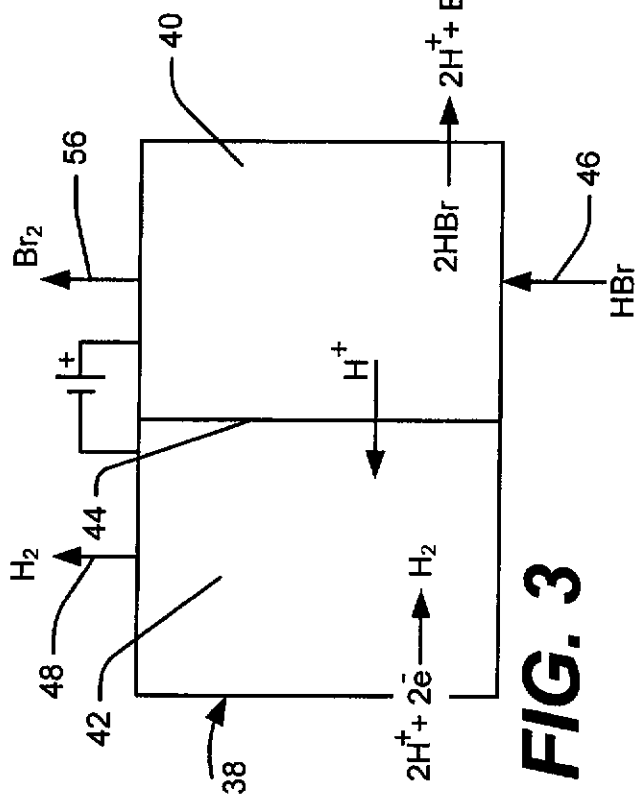


FIG. 2



5

MÉTODO Y SISTEMA CON BASE DE BROMO PARA CONVERTIR
ALCANOS GASEOSOS EN HIDROCARBUROS LÍQUIDOS CON EL
USO DE ELECTRÓLISIS PARA LA RECUPERACIÓN DE BROMO

5 REFERENCIA CRUZADA CON APLICACIONES RELACIONADAS

La presente solicitud se basa sobre la Solicitud de
Patente Provisional de EE.UU. No. 61/061,475, consignada
el 13 de Junio de 2008, y reivindica la prioridad sobre
la misma, quedando el contenido completo de dicha solici-
10 tud incorporada al presente documento mediante referen-
cia.

ANTECEDENTES

La presente invención se relaciona con la conversión
de alcanos gaseosos en hidrocarburos líquidos y, más par-
15 ticularmente, en una o más realizaciones, en un método y
un sistema que incluye la bromación de alcanos seguida de
la conversión de los alcanos bromados en hidrocarburos,
donde la recuperación del bromo incluye la electrólisis.

En todo el mundo se han descubierto grandes cantida-
20 des de gas natural, el cual se compone principalmente de
metano y otros alcanos livianos. Muchos de los sitios en
los cuales se ha descubierto gas natural se encuentran
lejos de regiones pobladas con una infraestructura de ga-
seoductos significativa o mercados que demanden gas natu-
25 ral. Debido a la baja densidad del gas natural, resulta
costoso el transporte del mismo en forma gaseosa, por
ejemplo, mediante gaseoductos o en forma de gas comprimi-
do en contenedores. Por lo tanto, existen límites prácti-

cos y económicos en relación con la distancia a través de la cual es posible transportar el gas natural en su forma gaseosa. A menudo se usa la licuefacción criogénica de gas natural (denominada comúnmente "LNG" por sus siglas en inglés) para transportar de manera más económica el gas a través de grandes distancias. Sin embargo, el proceso LNG es costoso y son limitadas las instalaciones de regasificación existentes en apenas un pequeño grupo de países equipados para la importación de LNG.

Es posible acudir a una cantidad de técnicas para convertir los alcanos hallados en el gas natural en líquidos que puedan transportarse con mayor facilidad y, por ende, generen valor adicional a partir del gas natural. Una técnica para esta conversión es un proceso con base de bromo que puede incluir la bromación de alcanos para formar alcanos bromados y la conversión de los alcanos bromados en hidrocarburos con el uso de un catalizador apropiado. Un producto secundario no deseable tanto de los pasos de bromación como de conversión en este proceso es el bromuro de hidrógeno. Antes de que los hidrocarburos obtenidos con este proceso con base de bromo puedan ser recuperados en forma de producto líquido, puede requerirse la separación del bromuro de hidrógeno de los hidrocarburos. Seguidamente se puede recuperar el bromo del bromuro de hidrógeno y hacerlo recircular dentro del proceso. En un caso, se puede usar una técnica acuosa que incluye la separación del bromuro de hidrógeno de la corriente de hidrocarburos con una corriente acuosa

seguida de neutralización del bromuro de hidrógeno disuelto para formar una sal de bromuro de metal. Seguidamente es posible oxidar la sal de bromuro de metal para recuperar el bromo. En otro caso, se puede usar una técnica seca que incluye la reacción del bromuro de hidrógeno con un óxido de metal para formar una sal de bromuro de metal, la cual es posible oxidar seguidamente para recuperar el bromo.

80

RESUMEN

La presente invención se relaciona con la conversión de alcanos gaseosos en hidrocarburos líquidos y, más particularmente, en una o más realizaciones, en un método y
5 un sistema que incluye la bromación de alcanos seguida de la conversión de los alcanos bromados en hidrocarburos, donde la recuperación del bromo incluye la electrólisis.

Una realización incluye un método que comprende: proporcionar una corriente que comprende alcanos halogenados; formar productos de síntesis que comprenden hidrocarburos y bromuro de hidrógeno a partir de reactivos de
10 síntesis que comprenden como mínimo una porción de alcanos halogenados; y recuperación de como mínimo una porción del bromo; dicha recuperación comprende electrólisis.
15 sis.

Otra realización incluye un método que comprende: proporcionar una corriente que comprende un haluro de hidrógeno; convertir como mínimo una porción del haluro de hidrógeno en como mínimo halógeno molecular con el uso
20 de electrólisis en fase gaseosa; proporcionar una corriente que comprende hidrocarburos; y formación de productos de halogenación que comprenden alcanos halogenados y haluro de hidrógeno mediante la reacción de como mínimo una porción del halógeno molecular con como mínimo una
25 porción de los hidrocarburos.

Otra realización adicional incluye un método que comprende: proporcionar una corriente que comprende alcanos halogenados; formación de productos de síntesis que

61

comprenden hidrocarburos y haluro de hidrógeno a partir de reactivos de síntesis que comprenden como mínimo una porción de alcanos halogenados; separación de como mínimo una porción del haluro de hidrógeno de los productos de
5 síntesis; y conversión de como mínimo una porción del haluro de hidrógeno separado en como mínimo halógeno molecular que trabaja con electrólisis en fase líquida.

Las características y ventajas de la presente invención se hacen rápidamente obvias a las personas capacitadas en la tecnología. Aunque dichas personas pueden rea-
10 lizar numerosos cambios, dichos cambios se encuentran dentro del espíritu de la invención.

62

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS ILUSTRACIONES

Las presentes ilustraciones muestran determinados aspectos de cierta cantidad de las realizaciones de la presente invención y no deberían usarse para limitar o
5 definir la invención.

La Figura 1 es un diagrama de bloques ejemplo de un proceso para la producción de hidrocarburos líquidos que incluye la bromación y trabaja con la electrólisis para la recuperación de bromo, de acuerdo con una realización de la presente invención

La Figura 2 es un ejemplo de un diagrama de bloques de otro proceso para la producción de hidrocarburos líquidos que incluye la bromación y trabaja con la electrólisis para la recuperación de bromo, de acuerdo con una
10 realización de la presente invención.

La Figura 3 es una ilustración de un ejemplo de una celda de electrólisis que se puede usar para la recuperación del bromo, de acuerdo con una realización de la presente invención.

15 La Figura 4 es una ilustración de otro ejemplo de celda de electrólisis que se puede usar para la recuperación del bromo, de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 5 es una ilustración de otro ejemplo de
20 celda de electrólisis adicional que se puede usar para la recuperación del bromo, de acuerdo con una realización de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

La presente invención se relaciona con la conversión de alcanos gaseosos en hidrocarburos líquidos y, más particularmente, en una o más realizaciones, en un método y
5 un sistema que incluye la bromación de alcanos seguida de la conversión de los alcanos bromados en hidrocarburo, donde la recuperación del bromo incluye la electrólisis.

Pueden existir numerosas ventajas potenciales en relación con los métodos y sistemas de la presente invención, de los cuales se hace alusión únicamente a cierta
10 cantidad. Una de las numerosas ventajas potenciales puede ser el hecho de que se puede recuperar y recircular el bromo, con el uso de electrólisis, en un proceso con base de bromo para la producción de hidrocarburos líquidos.
15 Según se menciona anteriormente, el bromuro de hidrógeno generalmente constituye un producto secundario no deseado en el proceso con base de bromo para la producción de hidrocarburos líquidos. De acuerdo con las realizaciones de la presente invención, se puede usar energía eléctrica
20 para electrolizar el bromuro de hidrógeno producido para formar hidrógeno y bromo. Por lo tanto, es posible recuperar y recircular el bromo dentro del proceso.

En referencia a la Figura 1, se ilustra un ejemplo de un diagrama de bloques de un proceso para la producción de hidrocarburos líquidos que incluye electrólisis
25 en fase líquida para la recuperación del bromo, de acuerdo con una realización de la presente invención. En la realización ilustrada, el proceso incluye el reactor de

bromación 2, el reactor de síntesis 4, la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 6, la unidad de recuperación de productos 8 y la unidad de electrólisis en fase líquida 10. Según se presenta con mayor detalle más adelante, en ciertas realizaciones, la unidad de electrólisis en fase líquida 10 se puede usar para electrolizar el bromuro de hidrógeno que se obtiene del proceso, mediante lo cual ocurre la recuperación de bromo. Por lo tanto, es posible recuperar y recircular el bromo dentro del proceso. Adicionalmente, la realización de la Figura 1 también puede producir hidrógeno como un producto separado.

Según se ilustra, la corriente de alimentación de gas 12 que comprende alcanos puede combinarse con la corriente de bromo 14 y la mezcla obtenida puede introducirse en el reactor de bromación 2. Mientras que la Figura 1 ilustra la combinación de la corriente de alimentación de gas 12 y la corriente de bromo 14 previa al reactor de bromación 2, las personas capacitadas en la tecnología, con el beneficio de esta revelación, tienen la posibilidad de apreciar que la corriente de alimentación de gas 12 y la corriente de bromo 14 pueden combinarse en el reactor de bromación 2. La corriente de alimentación de gas 12 comprende generalmente alcanos y puede estar a una presión, por ejemplo, dentro de la gama de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 100 atm y, de manera alternativa, aproximadamente 1 atm a aproximadamente 30 atm. Los alcanos presentes en la corriente de alimentación de gas 12 pueden incluir, por ejemplo, alcanos de peso mole-

65

cular inferior. Según se usa en el presente documento, el término "alcanos de peso molecular inferior" se refiere a metano, etano, propano, butano, pentano o mezclas de los mismos. A modo de ejemplo, los alcanos de peso molecular inferior presentes en la corriente de alimentación de gas pueden ser metano. Además, la corriente de alimentación de gas 12 usada en las realizaciones de la presente invención puede ser cualquier fuente de gas que contenga alcanos de peso molecular inferior, estén presentes en la naturaleza o sean producidos sintéticamente. Entre los ejemplos no taxativos de cargas gaseosas adecuadas que pueden usarse en realizaciones de los procesos de la presente invención se incluye: 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, gas natural producido sintéticamente o alcanos y mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, la corriente de alimentación de gas 12 puede incluir un gas de alimentación más una corriente de gas recirculado. En ciertas realizaciones, se puede tratar la corriente de alimentación de gas 12 para retirar compuestos de azufre y dióxido de carbono. En cualquier caso, en ciertas realizaciones, puede haber cantidades pequeñas de dióxido de carbono, por ejemplo, menos de aproximadamente 2 mol %, en la corriente de alimentación de gas 12.

La corriente de bromo 14 comprende generalmente bromo y puede estar a una presión, por ejemplo, en la gama

66

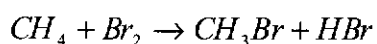
de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 100 atm y, de manera alternativa, de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 30 atm. En ciertas realizaciones, el bromo puede ser seco, en el sentido de que está sustancialmente exento de vapor de agua. En ciertas realizaciones, el bromo presente en la corriente de bromo 14 puede estar en estado gaseoso, en estado líquido o ser una mezcla de los mismos. Según se ilustra, la corriente de bromo 14 contiene bromo de la unidad de electrólisis en fase líquida que se recupera y recircula dentro del proceso. Si bien no aparece ilustrado en la Figura 1, puede introducirse también bromo adicional en el proceso en forma de corriente de compensación. Adicionalmente, si bien no aparece ilustrado, en ciertas realizaciones se puede pasar la mezcla de la corriente de alimentación de gas 12 y la corriente de bromo 14 a un intercambiador de calor para la evaporación del bromuro antes de la introducción en el reactor de bromación 2.

Según se menciona previamente, la corriente de alimentación de gas 12 y la corriente de bromo 14 pueden combinarse e introducirse en el reactor de bromación 2. La relación molar de los alcanos en la corriente de alimentación de gas 12 al bromo en la corriente de bromo 14 puede estar, por ejemplo, por encima de 2.5:1. Si bien no aparece ilustrado, en ciertas realizaciones, el reactor de bromación 2 puede tener una zona de precalentamiento de entrada para calentar de alcano y bromo hasta una temperatura de iniciación de la reacción ubicada, por ejem-

67

plo, dentro de la gama de aproximadamente 250° C a aproximadamente 400° C.

En el reactor de bromación 2, se pueden hacer reaccionar los alcanos con el bromo para formar alcanos bromados y bromuro de hidrógeno. A modo de ejemplo, el metano puede reaccionar con bromo en el reactor de bromación 2 para formar metano bromado y bromuro de hidrógeno. En el caso del metano que reacciona con el bromo, la formación de metano monobromado ocurre de acuerdo con la siguiente reacción general:



(1)

Esta reacción ocurre generalmente con una selectividad bastante alta hacia el metano monobromado. Por ejemplo, en el caso de la bromación de metano sin catalizador que se realiza con excedente de metano en la gama de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 9:1, la selectividad de la reacción puede estar generalmente en la gama de aproximadamente 70% a aproximadamente 80% metano monobromado y aproximadamente 20% a aproximadamente 30% metano dibromado, sobre una base molar. Para mejorar la selectividad con respecto al metano monobromado, la reacción de bromación puede ejecutarse con una cantidad más grande de metano. En general, se cree que sólo deberían formarse cantidades sumamente pequeñas de metano tribromado y metano tetrabromado como parte de la reacción de bromación. También es posible bromar fácilmente alcanos superiores,

como por ejemplo, etano, propano y butano, para obtener alcanos mono y multibromados, como por ejemplo etano bromado, propano bromado y butano bromado.

En ciertas realizaciones, la reacción de bromación
5 en el reactor de bromación 2 ocurre de manera exotérmica, por ejemplo, a una temperatura en la gama de aproximadamente 250° C a aproximadamente 600° C y a una presión en la gama de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 100 atm y, de manera alternativa, de aproximadamente 1 atm a
10 aproximadamente 30 atm. El límite superior de esta gama de temperatura puede ser superior al límite superior de la gama de temperatura de iniciación de la reacción a la cual puede calentarse la mezcla de alimentación debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de bromación. Co-
15 mo pueden apreciar las personas capacitadas en la tecnología, con el beneficio de esta revelación, la reacción de bromación en el reactor de bromación 2 puede ser una reacción homogénea de fase gaseosa o una reacción heterogénea (catalítica). Son ejemplos de catalizadores adecuados que pueden usarse en el reactor de bromación 10,
20 aunque no taxativos: platino, paladio, u oxihaluros de metal no estequiométricos compatibles, como por ejemplo FeO_xBr_y o FeO_xCl_y oxihaluros de metal estequiométricos compatibles, como por ejemplo TaOF_3 , NbOF_3 , ZrOF_2 , SbOF_3
25 según se describe en Olah, et al, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 7097-7105.

Según se establece anteriormente, en ciertas realizaciones de la presente invención el bromo colocado en el

reactor de bromación 2 puede ser seco. La eliminación de sustancialmente todo el vapor de agua de la reacción de bromación en el reactor de bromación 2 debería eliminar sustancialmente la formación de dióxido de carbono no deseado, mediante lo cual se incrementa la selectividad de la bromación de alcanos hacia alcanos bromados y se elimina potencialmente la gran cantidad de calor residual generada en la formación de dióxido de carbono a partir de alcanos. Más aún, la eliminación de sustancialmente todo el vapor de agua debería minimizar la degradación hidrotérmica de catalizadores aguas abajo que pueden usarse, en ciertas realizaciones de la presente invención.

Según se ilustra en la Figura 1, la corriente bromada 16 puede retirarse del reactor de bromación 2 e introducirse en el reactor de síntesis 4. En general, la corriente bromada 16 retirada del reactor de bromación 2 comprende alcanos bromados y bromuro de hidrógeno. Los alcanos bromados presentes en la corriente bromada 16 pueden comprender alcanos monobromados y multibromados. Si bien no aparece ilustrado, como mínimo puede procesarse una porción de la corriente bromada 16 para formar alcanos bromados con un menor número de sustituyentes de bromo. Por ejemplo, puede tratarse como mínimo una porción de la corriente bromada 16 para convertir dialcanos dibromados en alcanos monobromados. Entre los ejemplos de este procesamiento se pueden incluir la reacción de dialcanos bromados con alcanos de peso molecular inferior

70

(como por ejemplo metano, etano, propano o butanos) o la reacción de los dialcanos bromados con hidrógeno. Estas reacciones pueden ocurrir, por ejemplo, en presencia de un catalizador, como por ejemplo un bromuro de metal o un catalizador de oxihaluro de metal. Si bien tampoco aparece ilustrado, la corriente bromada 16 puede enfriarse en un intercambiador de calor hasta una temperatura en la gama de aproximadamente 150°C a aproximadamente 450°C, antes de introducirse en el reactor de síntesis 4.

10 En el reactor de síntesis 4 se puede realizar la reacción exotérmica de los alcanos bromados en presencia de un catalizador para formar hidrocarburos y bromuro de hidrógeno adicional. Puede ocurrir la reacción, por ejemplo, a una temperatura en la gama de aproximadamente 150°C a aproximadamente 500°C y una presión en la gama de aproximadamente 1 atm a 100 atm y, de manera alternativa, de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 30 atm. Los hidrocarburos por lo general pueden incluir, por ejemplo, C3, C4, y C5+ con la escala de gasolina y más pesados, incluidos, por ejemplo, alcanos y aromáticos, así como olefinas, como por ejemplo etileno, propileno y otros semejantes. Los ejemplos de procesos para la producción de hidrocarburos que incluyen bromación seguida de una reacción de síntesis aparecen descritos en más detalle en la

25 Patente EE.UU. No. 7,244,867, La Patente EE.UU. No. 7,348,464, y la Patente EE.UU. Pub. No. 2006/0100469; las revelaciones completas se incorporan al presente documento mediante referencia.

El catalizador puede ser cualquiera de una variedad de materiales adecuados para catalizar la conversión de los alcanos bromados en hidrocarburos de peso molecular más alto. En ciertas realizaciones, el reactor de síntesis 4 puede comprender un lecho fijo de catalizador. También se puede usar un lecho fluidizado de catalizador de síntesis en ciertas circunstancias, particularmente en aplicaciones de mayor tamaño, y puede ofrecer ciertas ventajas, como por ejemplo la retirada constante de coque y una selectividad regular en cuanto a la composición del producto. Entre los ejemplos de catalizadores adecuados se incluye una gama bastante amplia de materiales que tienen en común la funcionalidad de ser intercambiadores de iones acídicos y los cuales contienen además un armazón de óxido de alúmino-silicato cristalino sintético. En ciertas realizaciones, puede sustituirse una porción del aluminio en el armazón de óxido de alúmino-silicato cristalino por magnesio, boro, galio y/o titanio. En ciertas realizaciones, puede sustituirse opcionalmente una porción del silicio en el armazón de óxido de alúmino-silicato cristalino por fósforo. Por lo general el catalizador cristalino de alúmino-silicato puede tener una carga aniónica significativa dentro de la estructura del armazón de óxido de alúmino-silicato cristalino que puede equilibrarse, por ejemplo, mediante cationes de elementos seleccionados del grupo H, Li, Na, K ó Cs o el grupo Mg, Ca, Sr ó Ba. Si bien los catalizadores ceolíticos pueden obtenerse comúnmente en forma de sodio, se prefiere una

forma protónica o de hidrógeno (por medio del intercambio de iones con hidróxido de amonio y calcinación subsiguiente) o una forma mixta protónica/sodio. La ceolita también puede modificarse mediante el intercambio de iones con otros cationes de metal alcalino, como por ejemplo Li, K, ó Cs, con cationes de un metal alcalino-terrestre, como por ejemplo Mg, Ca, Sr, o Ba, o con cationes de un metal de transición, como por ejemplo Ni, Cu, Fe, Mn, V, y W o con cationes de un metal terrestre raro como por ejemplo La o Ce. Dicho intercambio de iones subsiguiente puede reemplazar los contraiones de equilibrio de carga, pero más aún, puede reemplazar parcialmente también iones en el armazón de óxido, lo cual conduce a una modificación de la apariencia cristalina y la estructura del armazón de óxido. El alúmino-silicato cristalino o alúmino-silicato cristalino sustituido puede incluir un aluminosilicato cristalino microporoso o mesoporoso, pero, en ciertas realizaciones, puede incluir una ceolita cristalina microporosa sintética, y, por ejemplo, tener la estructura de MFI como por ejemplo ZSM-5. Más aún, el alúmino-silicato cristalino o alúmino-silicato cristalino sustituido, en ciertas realizaciones, puede impregnarse de manera subsiguiente con una solución acuosa de una sal de Mg, Ca, Sr, o Ba, La o Ce. En ciertas realizaciones, las sales pueden ser una sal de haluro, como por ejemplo una sal de bromuro, como por ejemplo $MgBr_2$ ó $CeBr_3$. Opcionalmente, el alúmino-silicato cristalino o alúmino-silicato cristalino sustituido puede con-

tener también entre aproximadamente 0.1 a aproximadamente 1 peso % Pt, aproximadamente 0.1 a 5 peso % Pd, o aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5 peso % Ni en estado metálico. Si bien, dichos materiales son primaria e inicialmente cristalinos, cabe destacar que algunos catalizadores cristalinos pueden sufrir cierta pérdida de cristalinidad o bien debido al intercambio de iones o impregnación inicial o debido al funcionamiento en las condiciones de reacción o durante la regeneración y por ende pueden contener también un carácter amorfo significativo y aún así conservar una actividad significativa y, en algunos casos, mejorada.

El catalizador particular usado en el reactor de síntesis 4 depende, por ejemplo, de los hidrocarburos particulares que se desean. Cuando se desea obtener hidrocarburos que tienen primariamente compuestos aromáticos con escala de gasolina C3, C4 y C5+ y fracciones de hidrocarburo más pesadas, se puede usar un catalizador de ceolita ZSM-5. Cuando se desea producir hidrocarburos que comprenden una mezcla de olefinas y productos C₅+, se puede usar un catalizador de ceolita tipo X o tipo Y o catalizador de ceolita SAPO. Son ejemplos de ceolitas adecuadas la ceolita tipo X, como por ejemplo, ceolita tipo 10-X o tipo Y, si bien pueden usarse otras ceolitas con distintos tamaños de poro y acidez en realizaciones de la presente invención.

La temperatura a la cual se hace funcionar el segundo reactor de síntesis 4 constituye un parámetro impor-

71

tante para determinar la selectividad de la reacción hacia los hidrocarburos que se desean en particular. En los casos en los cuales, por ejemplo, se usa un catalizador de ceolita tipo X o Y o un catalizador de ceolita SA-
5 PO y se desea producir olefinas, el reactor de síntesis 4 puede hacerse funcionar a una temperatura dentro de la gama de aproximadamente 250°C a aproximadamente 500°C. Las temperaturas por encima de aproximadamente 450°C en el reactor de síntesis 4 pueden conducir a aumentos en la
10 producción de hidrocarburos livianos, como por ejemplo metano no deseable y también depósitos de coque, en tanto que las temperaturas más bajas por lo general deberían incrementar los rendimientos de etileno, propileno, butileno e hidrocarburos de peso molecular más alto. En el
15 caso de la reacción de bromuro de alquilo con catalizador de ceolita 10 X, por ejemplo, se cree que también pueden ocurrir reacciones de ciclización de manera que las fracciones C7+ contienen productos aromáticos sustancialmente sustituidos. A temperaturas crecientes cercanas a aproxi-
20 madamente 400° C, por ejemplo, se cree que la conversión de bromuro de metilo debería incrementarse generalmente hacia aproximadamente 90% o un porcentaje superior; sin embargo, la selectividad hacia hidrocarburos C₅+ generalmente debería reducirse ante un aumento de la selectivi-
25 dad hacia productos más livianos, como por ejemplo, olefinas. A temperaturas que exceden aproximadamente 550°C, por ejemplo, se cree que ocurre una alta conversión de metano bromado en metano y coque carbonáceo. En la gama

75

de temperatura ubicada entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 450°C, como un producto secundario de la reacción, probablemente se acumula una cantidad menor de coque en el tiempo durante el desarrollo, lo cual ocasiona una disminución de la actividad del catalizador en el transcurso de una gama de horas, hasta cientos de horas, dependiendo de las condiciones de reacción y la composición del gas de alimentación. A la inversa, las temperaturas ubicadas en el extremo inferior de la gama (por ejemplo, debajo de aproximadamente 300°C), puede contribuir a la formación de coque debido a una velocidad reducida de desorción de productos más pesados del catalizador. Por ende, las temperaturas de funcionamiento dentro de la gama de aproximadamente 250°C a aproximadamente 500°C, pero preferiblemente en la gama de aproximadamente 350°C a aproximadamente 450°C en el reactor de síntesis 4 deberían por lo general equilibrar el aumento de la selectividad de las olefinas deseadas hacia hidrocarburos C₅+ y las velocidades inferiores de desactivación debido a la formación de carbono, contra una conversión más alta por paso, lo cual debería minimizar la cantidad de catalizador, las velocidades de recirculación y el tamaño del equipo necesario.

En los casos en los cuales, por ejemplo, los hidrocarburos deseados son primariamente C₃, C₄, y C₅+ con escala de gasolina y fracciones de hidrocarburos más pesados, el reactor de síntesis 4 puede hacerse funcionar a una temperatura ubicada dentro de la gama de aproximada-

76

mente 150°C a aproximadamente 450°C. Las temperaturas por encima de aproximadamente 300°C en el reactor de síntesis 4 puede conducir a producciones más altas de hidrocarburos livianos, en tanto que las temperaturas inferiores 5 por lo general pueden incrementar rendimientos de hidrocarburos de peso molecular más alto. A modo de ejemplo, en el extremo inferior de la gama de temperaturas con metano bromado que reacciona con catalizador de ceolita ZSM-5 a temperaturas tan bajas como aproximadamente 10 150°C, puede ocurrir una conversión de metano bromado significativa por el orden de aproximadamente 20%, con una alta selectividad hacia hidrocarburos C₅+. En el caso de la reacción de metano bromado con catalizador de ceolita ZSM-5, por ejemplo, también ocurren reacciones de 15 ciclización de modo que las fracciones C₇+ pueden estar compuestas primariamente de productos aromáticos sustituidos. A temperaturas crecientes cercanas a aproximadamente 300°C, por ejemplo, la conversión de metano bromado por lo general debería incrementarse hacia aproximadamen- 20 te 90% o un porcentaje superior; sin embargo, la selectividad hacia hidrocarburos C₅+ puede reducirse en general y la selectividad hacia productos más livianos, particularmente metano no deseable, puede aumentar. De manera sorprendente, normalmente no están presentes componentes 25 de benceno, etano o C₂-C₃ olefina o lo están sólo en cantidades sumamente pequeñas, en el efluente de la reacción, de acuerdo con ciertas realizaciones, como por ejemplo cuando se usa un catalizador ZSM-5 a temperaturas

77

de aproximadamente 390°C. Sin embargo, a temperaturas cercanas a aproximadamente 450°C, por ejemplo, puede ocurrir la conversión casi completa de metano bromado en metano y coque carbonáceo. Dentro de la gama de temperatura

5 de funcionamiento de entre aproximadamente 350°C y aproximadamente 420°C, como un producto secundario de la reacción, puede acumularse una cantidad pequeña de carbono en el catalizador en el tiempo durante el funcionamiento, lo cual potencialmente causa una disminución de

10 la actividad del catalizador durante una gama de horas, hasta varios días, dependiendo de las condiciones de reacción y la composición del gas de alimentación. Se cree que temperaturas de reacción más altas (por ejemplo., por encima de aproximadamente 420°C), vinculadas con la formación de metano, favorecen el craqueo térmico de alcanos

15 bromados y la formación de carbono o coque y, por ende, un incremento en la velocidad de desactivación del catalizador. A la inversa, las temperaturas ubicadas en el extremo inferior de la gama (por ejemplo, por debajo de

20 aproximadamente 350°C) pueden contribuir a la formación de coque debido a una velocidad reducida de desorción de productos más pesados del catalizador. Por ende, las temperaturas de funcionamiento dentro de la gama de aproximadamente 150°C. a aproximadamente 450°C, pero preferiblemente en la gama de aproximadamente 350°C a

25 aproximadamente 420° C, y más preferiblemente, en la gama de aproximadamente 370°C a aproximadamente 400°C, en el reactor de síntesis 4 deberían en general equilibrar el

aumento de selectividad de los hidrocarburos C_5+ deseados y velocidades más bajas de desactivación debido a la formación de carbono, contra una conversión más alta por paso, lo cual minimiza la cantidad de catalizador, las velocidades de recirculación y el tamaño del equipo.

El catalizador puede regenerarse periódicamente in situ, mediante el aislamiento del reactor de síntesis 4 del flujo normal del proceso, el vaciado con un gas inerte, por ejemplo, a una presión en una gama de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 5 atm baras a una temperatura elevada en la gama de aproximadamente 400°C a aproximadamente 650°C para retirar material sin reaccionar absorbido por el catalizador, en la medida que sea práctico. Seguidamente, los productos pesados depositados, coque o ambos, pueden oxidarse hasta CO_2 , CO , y H_2O mediante la adición de aire o gas inerte-oxígeno diluido al reactor de síntesis 4, por ejemplo, a una presión en la gama de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 5 atm a una temperatura elevada en la gama de aproximadamente 400°C a aproximadamente 650°C . Los productos de oxidación y aire residual o gas inerte pueden ventilarse desde el reactor de síntesis 4 durante el período de regeneración. Sin embargo, puesto que el gas residual de regeneración puede contener cantidades pequeñas de especies que contienen bromo, así como oxígeno excedente sin reaccionar, el efluente de gas de regeneración puede ser dirigido hacia la porción de oxidación de los procesos, en la cual las especies que contienen bromo pueden ser convertidas

79

en bromo elemental y recuperarse para volverse a usar dentro del proceso.

Según se ilustra en la Figura 1, la corriente de salida de síntesis 18 puede retirarse del reactor de síntesis 4. En general, la corriente de salida de síntesis 18 puede comprender hidrocarburos y el bromuro de hidrógeno adicional generado en el reactor de síntesis 4. La corriente de salida de síntesis 18 puede comprender adicionalmente el bromuro de hidrógeno generado en el reactor de bromación 2. Por ejemplo, la corriente de salida de síntesis 18 puede incluir C3, C4, y C5+ con escala de gasolina e hidrocarburos más pesados, incluidos, por ejemplo, alcanos y aromáticos, así como olefinas, como por ejemplo etileno, propileno y otros semejantes. A modo de ejemplo adicional, la corriente de salida de síntesis 18 puede comprender C3, C4 y C5+ con escala de gasolina y fracciones de hidrocarburo más pesadas, así como bromuro de hidrógeno adicional. En ciertas realizaciones, la fracción C7+ de los hidrocarburos presentes en la corriente de salida de síntesis 18 puede comprender primariamente productos aromáticos sustituidos.

Según se establece anteriormente, el proceso de la Figura 1 incluye además la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 6. En la realización ilustrada, la corriente de salida de síntesis 18 puede introducirse en la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 6. En la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 6, como mínimo una porción del bromuro de hidrógeno presente en la

corriente de salida de síntesis 18 puede separarse de los hidrocarburos. En ciertas realizaciones, un porcentaje mayor que aproximadamente 98% y cercano a 100% del bromuro de hidrógeno puede separarse de los hidrocarburos. Un

5 ejemplo de un proceso adecuado para el uso en la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 6 puede incluir el contacto con la corriente de salida de síntesis 18, la cual puede ser un gas, con un líquido. El bromuro de hidrógeno presente en la corriente de salida de síntesis

10 18 puede disolverse en el líquido y la mezcla puede recuperarse a través de la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 6 por medio de la corriente de alimentación de electrólisis 20. Según se describe con mayor detalle más adelante, la corriente de hidrocarburo 22 que puede com-

15 prender los hidrocarburos puede retirarse de la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 6.

Un ejemplo de un líquido adecuado que se puede usar para depurar el bromuro de hidrógeno de los hidrocarburos incluye agua. En estas realizaciones, el bromuro de

20 hidrógeno se disuelve en el agua y es como mínimo parcialmente ionizado, formando una solución ácida acuosa. Otro ejemplo de un líquido adecuado que se puede usar para depurar el bromuro de hidrógeno de los hidrocarburos incluye una solución acuosa de sal de bromuro de metal

25 parcialmente oxidada que contiene una especie de hidróxido de metal, especies de oxibromuro de metal, especie de óxido de metal o mezclas de los mismos. El bromuro de hidrógeno disuelto en la solución de sal de bromuro de

metal oxidado parcialmente debe neutralizarse para formar sal de bromuro de metal en la corriente de alimentación de electrólisis 20 que puede retirarse de la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 6. Entre los ejemplos
5 de metales adecuados de la sal de bromuro se incluye Fe(III), Cu(II), y Zn(II), puesto que estos metales pueden ser menos costosos y oxidarse a temperaturas inferiores, por ejemplo, las ubicadas en la gama de aproximadamente 120°C a aproximadamente 200°C. Sin embargo, también
10 pueden usarse otros metales que forman sales de bromuro oxidables. En ciertas realizaciones, pueden usarse metales terrestres alcalinos que también pueden formar sales de bromuro e hidróxidos, como por ejemplo Ca(II) o Mg(II).

15 Según se observa anteriormente, la corriente de hidrocarburos 22 que comprende los hidrocarburos puede ser retirada de la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 6. En general, la corriente de hidrocarburos 22 comprende los alcanos sin reaccionar excedentes y los
20 hidrocarburos de los cuales se separó el bromuro de hidrógeno. Según se ilustra en la Figura 1, la corriente de hidrocarburos 22 puede introducirse en la unidad de recuperación de productos 8 para recuperar, por ejemplo, los hidrocarburos C5+ en forma de producto líquido 24. La
25 corriente de producto líquido 24 puede comprender, por ejemplo, C5+ hidrocarburos, incluidos alcanos y productos aromáticos sustituidos. En ciertas realizaciones, la corriente de producto líquido 24 puede comprender olefinas,

como por ejemplo, etileno, propileno y otros semejantes. En ciertas realizaciones, la corriente de producto líquido 24 puede comprender diversos hidrocarburos en la gama de combustibles de gasolina y gas de petróleo licuado, los cuales pueden incluir un contenido aromático sustancial, lo cual incrementa significativamente el octanaje de los hidrocarburos en la escala de combustibles de gasolina. Si bien no aparece ilustrado, en ciertas realizaciones la unidad de recuperación de productos 8 puede incluir deshidratación y recuperación de líquidos. Se puede usar en las realizaciones de la presente invención cualquier método convencional de deshidratación y recuperación de líquidos, como por ejemplo, la absorción de secante de lecho sólido seguida de condensación refrigerada, expansión criogénica o aceite de absorción circulante u otro solvente, como el usado para procesar las corrientes de gas natural o gas de refinería y recuperar hidrocarburos.

Como mínimo es posible recuperar una porción del efluente de vapor residual a partir de la unidad de recuperación de productos 8 en forma de corriente de recirculación de alcanos 26. La corriente de recirculación de alcanos 26 puede comprender, por ejemplo, metano y, posiblemente, otros alcanos sin reaccionar de peso molecular inferior. Según se ilustra, la corriente de recirculación de alcanos 26 puede ser recirculada y combinada con la corriente de alimentación de gas 12. En ciertas realizaciones, la corriente de recirculación de alcanos 26 que

se hace recircular puede ser como mínimo 1.5 veces el volumen molar de gas de alimentación. Si bien no aparece ilustrado en la Figura 1, en ciertas realizaciones, otra porción del efluente de vapor residual de la unidad de recuperación de productos 8 se puede usar como combustible para el proceso. Adicionalmente, si bien tampoco aparece ilustrado en la Figura 1, en ciertas realizaciones, otra porción del efluente de vapor residual de la unidad de recuperación de productos 8 puede ser recirculado y usado para diluir la concentración de alcanos bromados que se introduce en el reactor de síntesis 4. En los casos en los cuales se usa para diluir la concentración de alcanos bromados, el efluente de vapor residual por lo general debería hacerse recircular a una velocidad que pueda absorber el calor de reacción de modo que el reactor de síntesis 4 se mantenga a la temperatura de funcionamiento seleccionada, por ejemplo, en la gama de aproximadamente 150°C a aproximadamente 500°C, a objeto de maximizar la conversión contra la selectividad y minimizar la velocidad de desactivación del catalizador debido al depósito de coque carbonáceo. Por ende, la dilución proporcionada por el efluente de vapor que recircula debería permitir la selectividad de bromación en el reactor de bromación 2 a controlar adicionalmente para moderar la temperatura en el reactor de síntesis 4.

Según se establece anteriormente, el bromuro de hidrógeno puede separarse de los hidrocarburos en la unidad de separación de bromuro de hidrógeno 6. Según se

ilustra en la Figura 1, la corriente de alimentación de
electrólisis 20 puede retirarse de la unidad de separa-
ción de bromuro de hidrógeno 6 y suministrarse a la uni-
dad de electrólisis en fase líquida 10. En ciertas reali-
5 zaciones, la corriente de alimentación de electrólisis 20
puede contener agua y el bromuro de hidrógeno separado
disuelto en el mismo. En ciertas realizaciones, la co-
rriente de alimentación de electrólisis 20 puede contener
agua y el bromuro de hidrógeno neutralizado en la forma
10 de una sal de bromuro de metal disuelto en el mismo. La
sal de bromuro de metal puede estar presente en la co-
rriente de alimentación de electrólisis 20, por ejemplo,
en las realizaciones en las cuales el bromuro de hidróge-
no es neutralizado en el líquido usado para depurar el
15 bromuro de hidrógeno de los hidrocarburos.

En la unidad de electrólisis en fase líquida 10, el
bromo puede recuperarse del bromuro de hidrógeno o la sal
de bromuro de metal presente en la corriente de alimenta-
ción de electrólisis 20. Se puede usar energía eléctrica
20 en las realizaciones de electrólisis de bromuro de hidró-
geno, para electrolizar como mínimo una porción del bro-
muro de hidrógeno para formar bromo elemental e hidrógeno
y, en las realizaciones de electrólisis de sal de bromuro
de metal, para electrolizar como mínimo una porción del
25 bromuro de metal para formar el bromo elemental y el me-
tal, ión de metal en el estado reducido o hidróxido de
metal. La presencia de un ión de metal reducible en solu-
ción puede tener la ventaja de reducir el sobrepotencial

catódico requerido, por ende, minimizando los requisitos de potencia en comparación con la electrólisis de ácido acuoso. En la electrólisis de una solución acuosa de ácido hidrocblórico (HCl), se puede usar el proceso Uhde y es
5 posible también adaptar para la electrólisis del ácido hidrobromico acuoso, por ejemplo, el bromuro de hidrógeno disuelto en la corriente de alimentación de electrólisis
20.

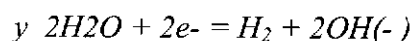
Si bien no aparece ilustrado en la Figura 1, es po-
10 sible incluir una o más celdas de electrólisis en la unidad de electrólisis en fase líquida 10. Las personas capacitadas en la tecnología, con el beneficio de esta revelación, pueden apreciar que las celdas de electrólisis pueden funcionar en paralelo o en serie, de acuerdo con
15 ciertas realizaciones de la presente invención. En las realizaciones de la electrólisis del bromuro de hidrógeno, puede hacerse pasar energía eléctrica a través de la corriente de alimentación de electrólisis 20 que comprende agua y bromuro de hidrógeno disuelto en el mismo con
20 la producción de bromo en el ánodo e hidrógeno en el cátodo de las celdas de electrólisis. En la electrólisis de la sal de bromuro de metal, puede hacerse pasar energía eléctrica a través de la corriente de alimentación de electrólisis 20 que comprende agua y sal de bromuro de
25 metal disuelto en el mismo con la producción de bromo en el ánodo y el metal, ión de metal en el estado reducido o hidróxido de metal en el cátodo de las celdas de electrólisis. Si bien no aparece ilustrado, la energía requerida

para separar el hidrógeno y el bromo puede ser proporcionada por una fuente de alimentación eléctrica.

A modo de ejemplo, la electrólisis del bromuro de hidrógeno puede ocurrir en una solución acuosa de ácido hidrobromico en la ausencia sustancial de un ión de metal, de acuerdo con las siguientes reacciones medias generales que ocurren en los electrodos del ánodo y el cátodo, respectivamente, de las celdas de electrólisis:



A modo de ejemplo adicional, la electrólisis de una sal de bromuro de metal (por ejemplo, $Fe(III)Br_3$) puede ocurrir de acuerdo con las reacciones medias siguientes que ocurren en los electrodos del ánodo y el cátodo, respectivamente, de las celdas de electrólisis:



25 Donde $Fe(+3)$ y $Fe(+2)$ pueden reaccionar adicionalmente con $OH(-)$ para formar hidróxidos de hierro.

Por lo tanto, puede generarse el bromo en la unidad de electrólisis en fase líquida 10, de acuerdo con las rea-

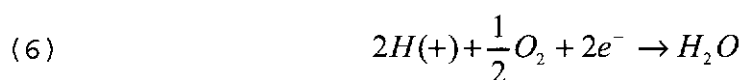
87

lizaciones de la presente invención. La corriente de bromo 14 que comprende el bromo puede ser retirada de la unidad de electrólisis en fase líquida 10 y suministrarse al reactor de bromación 2. Por lo tanto, puede recuperarse
5 se bromuro y recircularlo dentro del proceso, de acuerdo con las realizaciones de la presente invención. Más aún, dependiendo de que el suministro a la unidad de electrólisis en fase líquida sea de bromuro de hidrógeno, sal de bromuro de metal o de ambos, debería generarse también un
10 ión de metal reducido, ión de hidroxilo o hidróxido de metal, un hidrógeno ó dos o más de los anteriores, en la unidad de electrólisis en fase líquida 10. Por lo tanto, la corriente de hidrógeno/ión de metal reducido 28 que comprende el hidrógeno, el ión de metal reducido, el ión
15 de hidroxilo o hidróxido de metal, o dos o más de los anteriores, también puede retirarse de la unidad de electrólisis en fase líquida 10. Entre otros usos, el hidrógeno puede recircular dentro del proceso o aprovecharse en procesos adicionales, como por ejemplo, en la refina-
20 ción de petróleo o en la síntesis química. Además, la corriente de agua 30 que comprende el agua en la cual se electroliza el bromuro de hidrógeno (o la sal de bromuro de metal) puede retirarse también de la unidad de electrólisis en fase líquida 10.

25 En una realización, es posible hacer funcionar una o más de las celdas de electrólisis en la unidad de electrólisis en fase líquida 10 en un modo despolarizado por aire en el cual se hace pasar aire por el cátodo. En las

realizaciones de modo despolarizado por aire, la electrólisis de bromuro de hidrógeno debería producir agua en el cátodo y la electrólisis de sal de bromuro de metal debería producir un hidróxido de metal u óxido de metal en el
 5 cátodo. A modo de ejemplo, la electrólisis del bromuro de hidrógeno en realizaciones del modo despolarizado por aire puede producir agua en el cátodo y despolarizar parcialmente el electrodo de acuerdo con la reacción siguiente:

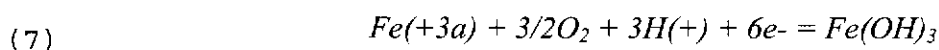
10



Las realizaciones despolarizadas por aire pueden resultar particularmente útiles cuando no existe una necesidad local de hidrógeno. En ciertas realizaciones, pueden usarse dos o más celdas de electrólisis en paralelo con una o más que se hace funcionar con un cátodo despolarizado por aire que produce agua en lugar de hidrógeno.
 15

A modo de ejemplo adicional, la electrólisis de una sal de bromuro de metal (por ejemplo, $Fe(III)Br_3$) en realizaciones del modo despolarizado por aire puede producir hidróxido libre y despolarizar parcialmente el electrodo de acuerdo con la siguiente reacción general:
 20

25



En referencia a la Figura 2, se ilustra un diagrama de bloques ejemplo de un proceso para la producción de

hidrocarburos que incluye electrólisis en fase de vapor para la recuperación del bromo, de acuerdo con una realización de la presente invención. En la realización ilustrada, el proceso incluye el reactor de bromación 2, el
5 reactor de síntesis 4, la unidad de recuperación de productos 8 y la unidad de electrólisis de fase de vapor 32. Según se presenta con mayor detalle más adelante, en ciertas realizaciones, la unidad de electrólisis en fase de vapor 32 se puede usar para electrolizar el bromuro de
10 hidrógeno que se obtiene del proceso, mediante lo cual se realiza la recuperación de bromo. Por lo tanto, es posible recuperar y recircular el bromo dentro del proceso.

Según se ilustra en la Figura 2, la corriente de alimentación de gas 12 que comprende alcanos puede combinarse con la corriente de recirculación 34 y la mezcla
15 obtenida puede introducirse en el reactor de bromación 2. Según se presenta con mayor detalle más adelante, la corriente de recirculación 34 puede comprender alcanos sin reaccionar de peso molecular inferior y bromo recuperado
20 de la unidad de electrólisis en fase de vapor 32. Si bien no aparece ilustrado, puede introducirse también bromo adicional al proceso en forma de corriente de compensación. En el reactor de bromación 2, se pueden hacer reaccionar los alcanos con el bromo para formar alcanos
25 bromados y bromuro de hidrógeno. La corriente bromada 16 puede retirarse del reactor de bromación 2 y suministrarse al reactor de síntesis 4. En general, la corriente

90

bromada 16 retirada del reactor de bromación 2 comprende alcanos halogenados y haluro de hidrógeno.

En el reactor de síntesis 4, los alcanos bromados pueden reaccionar exotérmicamente en presencia de un catalizador para formar hidrocarburos y bromuro de hidrógeno adicional. La corriente de salida de síntesis 18 puede retirarse del reactor de síntesis 4. En general, la corriente de salida de síntesis 18 puede comprender hidrocarburos y el bromuro de hidrógeno adicional generado en el reactor de síntesis 4. La corriente de salida de síntesis 18 puede comprender adicionalmente el bromuro de hidrógeno generado en el reactor de bromación 2.

En la realización ilustrada, la corriente de salida de síntesis 18 puede introducirse en la unidad de recuperación de productos 8 para recuperar, por ejemplo, los hidrocarburos en forma de producto líquido 24. La corriente de producto líquido 24 puede comprender, por ejemplo, C5+ hidrocarburos, incluidos alcanos y productos aromáticos sustituidos. En ciertas realizaciones, la corriente de producto líquido 32 puede comprender olefinas, como por ejemplo, etileno, propileno y otros semejantes. En ciertas realizaciones, la corriente de producto líquido 24 puede comprender diversos hidrocarburos en la gama de combustibles de gasolina y gas de petróleo licuado, los cuales pueden incluir un contenido aromático sustancial, lo cual incrementa significativamente el octanaje de los hidrocarburos en la escala de combustibles de gasolina.

La corriente efluente de vapor 22 de la unidad de recuperación de productos 8 puede suministrarse a la unidad de electrólisis de fase de vapor 32. En ciertas realizaciones, la corriente efluente de vapor 22 puede comprender metano y posiblemente otros alcanos sin reaccionar de peso molecular inferior. Adicionalmente, en la realización ilustrada en la Figura 2, la corriente efluente de vapor 22 puede comprender adicionalmente el bromuro de hidrógeno que estaba presente en la corriente de salida de síntesis 30 que fue introducida en la unidad de recuperación de productos 8. Este bromuro de hidrógeno puede haber sido generado en el reactor de bromación 2 y el reactor de síntesis 4.

En la unidad de electrólisis de fase de vapor 32, puede recuperarse el bromo a partir del bromuro de hidrógeno presente en la corriente efluente de vapor 22. Se puede usar energía eléctrica para electrolizar como mínimo una porción del bromuro de hidrógeno para formar bromo elemental e hidrógeno. La electrólisis del bromuro de hidrógeno puede ocurrir por lo general de acuerdo con las reacciones medias ilustradas previamente en las ecuaciones (2) y (3). Un proceso ejemplo de la electrólisis de fase de vapor de el bromuro de hidrógeno es el que se describe en la Patente Estadounidense No. 5,411,641, revelación que se incorpora en su totalidad al presente documento mediante referencia. Si bien no aparece ilustrado en la Figura 2, puede incluirse una o más celdas de electrólisis en la unidad de electrólisis de fase de va-

por 32. En ciertas realizaciones, pueden hacerse funcionar una o más celdas de electrólisis en la unidad de electrólisis en fase de vapor 32 en modo despolarizado por aire en el cual se hace pasar el aire por el cátodo.

5 En las realizaciones del modo despolarizado por aire, la electrólisis de bromuro de hidrógeno debería producir agua en el cátodo de acuerdo con la reacción media ilustrada por la ecuación (6) anterior. Las realizaciones despolarizadas por aire pueden ser particularmente útiles
10 en los casos en los cuales no existe una necesidad local de hidrógeno. En ciertas realizaciones, pueden usarse dos o más celdas de electrólisis en paralelo con una o más que se hacen funcionar con un cátodo despolarizado por aire que produce agua en lugar de hidrógeno.

15 Por lo tanto, puede recuperarse el bromo en la unidad de electrólisis de fase de vapor 32, de acuerdo con las realizaciones de la presente invención. Se puede retirar la corriente de recirculación 34 de la unidad de electrólisis de fase de vapor 32. La corriente de recir-
20 culación 34 puede comprender, por ejemplo, el bromo recuperado así como metano y potencialmente otros alcanos sin reaccionar de peso molecular inferior que no fueron recuperados en la unidad de recuperación de productos 8. Según se ilustra, es posible la recirculación de la co-
25 rriente de recirculación 34 y su combinación con la corriente de alimentación de gas 12. En ciertas realizaciones, la corriente de recirculación 34 que recircula puede contener alcanos en una cantidad que es como mínimo 1.5

veces el volumen molar de gas de alimentación. Si bien no aparece ilustrado en la Figura 1, en ciertas realizaciones, se puede usar otra porción de la corriente de recirculación 34 como combustible para el proceso. Adicionalmente, si bien tampoco aparece ilustrado en la Figura 1, en ciertas realizaciones, puede hacerse recircular otra porción de corriente de recirculación 34 y usarla para diluir la concentración de alcanos bromados introducida en el reactor de síntesis 4. En los casos en los cuales se usa para diluir la concentración de alcanos bromados, la porción de la corriente de recirculación 34 por lo general debería hacerse recircular a una velocidad que permita absorber el calor de reacción de modo que el reactor de síntesis 4 se mantenga a la temperatura de funcionamiento seleccionada, por ejemplo, en la gama de aproximadamente 150°C a aproximadamente 500°C a objeto de maximizar la conversión contra la selectividad y minimizar la velocidad de desactivación del catalizador debido al depósito de coque carbonáceo. Por ende, la dilución proporcionada por el efluente de vapor que recircula debería permitir la selectividad de bromación en el reactor de bromación 2 a controlar adicionalmente para moderar la temperatura en el reactor de síntesis 4.

Según se observa anteriormente, en la unidad de electrólisis de fase de vapor 32 también debería producirse hidrógeno. Por lo tanto, la corriente de hidrógeno 36 que comprende el hidrógeno también puede ser retirada de la unidad de electrólisis de fase de vapor 32. Entre

94

otros usos, es posible recircular el hidrógeno dentro del proceso o usarlo en procesos adicionales, como por ejemplo, la refinación de petróleo o la síntesis química. En ciertas realizaciones, de haber una o más células de la
5 unidad de electrólisis de fase de vapor 32 que funcionan en un modo despolarizado por aire, el agua producida también puede retirarse de la unidad de electrólisis de fase de vapor 32.

Según se establece anteriormente con respecto a las
10 Figuras 1 y 2, la unidad de electrólisis en fase líquida 10 y la unidad de electrólisis de fase de vapor 32 se puede usar para recuperar bromo del bromuro de hidrógeno, sales de bromuro de metal o una combinación de los mismos, de acuerdo con las realizaciones de la presente invención.
15 Las personas capacitadas en la tecnología, con el beneficio de esta revelación, sabrán reconocer que se puede usar una variedad de diferentes celdas electroquímicas y arreglos de las mismas, de acuerdo con realizaciones de la presente invención para la electrólisis de
20 fase de vapor o de fase líquida del bromuro de hidrógeno. Las figuras 3-5 ilustran celdas de electrólisis que pueden usarse de acuerdo con las realizaciones de la presente invención.

En referencia a la Figura 3, se ilustra un ejemplo
25 de una celda de electrólisis que se puede usar para la recuperación del bromo, de acuerdo con una realización de la presente invención. En la realización ilustrada, la celda de electrólisis 38 incluye el lado de ánodo 40, el

95

lado de cátodo 42 y la membrana transportadora de cationes 44, en el cual el lado de ánodo 40 y el lado de cátodo 42 están dispuestos cada uno en lados opuestos a la membrana transportadora de cationes 44. Entre los ejemplos de membranas adecuadas de transporte de cationes se incluye una membrana catiónica que comprende fluoro o perfluoromonómeros, como por ejemplo un copolímero de dos o más fluoros o perfluoromonómeros, uno de los cuales como mínimo contiene grupos de ácido sulfónico laterales.

Otro ejemplo de una membrana adecuada para el transporte de cationes incluye cerámicas conductoras de protones, como por ejemplo la beta-alúmina. En la realización ilustrada, la corriente de alimentación 46 que comprende, por ejemplo, el bromuro de hidrógeno, puede introducirse a través de un orificio de entrada de la celda de electrólisis 38 por el lado de ánodo 40 de la membrana transportadora de cationes 44. En la celda de electrólisis 38, se puede usar energía eléctrica para reducir moléculas del bromuro de hidrógeno para producir aniones de bromuro y cationes de hidrógeno. Los aniones de bromuro pueden formar bromo por el lado de ánodo 40 de la celda de electrólisis 38. Según se ilustra, los cationes de hidrógeno pueden ser transportados por la membrana transportadora de cationes 44 hacia el lado de cátodo 42 donde los cationes de hidrógeno pueden combinarse con electrones para formar gas hidrógeno. La corriente de hidrógeno 48 y la corriente de bromo 50 pueden retirarse de la celda de electrólisis 38.

9b

En referencia a la Figura 4, se ilustra otro ejemplo de la celda de electrólisis 38 que se puede usar para la recuperación del bromo, de acuerdo con una realización de la presente invención. En la realización ilustrada, la celda de electrólisis 38 se hace funcionar en modo despo-

5 larizado por aire. Según se ilustra, la corriente de oxígeno 50 puede introducirse por el lado de cátodo 42 de la membrana transportadora de cationes 44, de modo que el oxígeno se combina con los cationes de hidrógeno de acuerdo con la reacción media ilustrada por la ecuación

10 (6) anterior para formar agua, la cual puede retirarse de la celda de electrólisis 38 por medio de la corriente de agua 52.

En referencia a la Figura 5, se ilustra otro ejemplo de la celda de electrólisis que se puede usar para la re-

15 cuperación del bromo, de acuerdo con una realización de la presente invención. En la realización ilustrada, la celda de electrólisis 54 alternativa incluye el lado de ánodo 56, el lado de cátodo 58 y la membrana transportadora de aniones 60, donde el lado de ánodo 56 y el lado

20 de cátodo 58 se disponen cada uno en lados opuestos de la membrana transportadora de aniones 60. Un ejemplo de una membrana transportadora de aniones adecuada incluye una membrana saturada de sal fundida. En la realización ilustrada, la corriente de alimentación 46 que comprende, por

25 ejemplo, el bromuro de hidrógeno, puede introducirse a través de un orificio de entrada de la celda de electrólisis alternativa 54 por el lado de cátodo 58 de membrana

97

transportadora de aniones 60. En la celda de electrólisis alternativa 54, se puede usar energía eléctrica para reducir las moléculas de bromuro de hidrógeno para producir aniones de bromuro y cationes de hidrógeno. Por el lado 5 del cátodo 58, los cationes de hidrógeno pueden combinarse con electrones para formar hidrógeno. Según se ilustra, los aniones de bromuro pueden transportarse a través de la membrana transportadora de aniones 60 hacia el lado de ánodo 56 donde los aniones de bromuro pueden combinarse 10 se para producir electrones y formar bromo. La corriente de hidrógeno 48 y la corriente de bromo 50 pueden retirarse de la celda de electrólisis alternativa 54.

En consecuencia, la presente invención ha sido satisfactoriamente adaptada para lograr los fines y ventajas 15 mencionadas así como los inherentes a los mismos. Las realizaciones particulares reveladas anteriormente son únicamente ilustrativas, puesto que la presente invención puede ser modificada y llevada a la práctica de maneras diferentes pero equivalentes para las personas capacitadas 20 en la tecnología que tienen el beneficio de las enseñanzas del presente documento. Además, no se plantean limitaciones con respecto a los detalles de construcción o diseño mostrados en el presente documento, distintos a los descritos en las reivindicaciones siguientes. Se hace 25 evidente, en consecuencia, que las realizaciones ilustrativas particulares reveladas anteriormente pueden ser alteradas o modificadas y que dichas variaciones se considerarán dentro del alcance y el espíritu de la presente in-

vención. En particular, cada gama de valores (con la forma "de aproximadamente a aproximadamente b," o, de manera equivalente, "de aproximadamente a a b," o, de manera equivalente, "de aproximadamente a-b") reveladas en el

5 presente documento se entiende en referencia al conjunto de las partes de un conjunto (el conjunto de todos los conjuntos) de la gama de valores respectiva y establece cada gama abarcada dentro de la gama más amplia de valores. Más aún, los artículos indefinidos "uno o una" según

10 se usa en las reivindicaciones, se definen en el presente documento para significar uno o más de los elementos introducidos. También, los términos en las reivindicaciones tienen su significado claro y común salvo que se indique lo contrario de manera explícita y claramente definida

15 por parte del titular de la patente.

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:

proporcionar una corriente que comprende alcanos halogenados;

5 formar productos de síntesis que comprenden hidrocarburos y bromuro de hidrógeno a partir de reactivos de síntesis que comprenden como mínimo una porción de alcanos halogenados; y

recuperación de como mínimo una porción del bromo;

10 la recuperación comprende electrólisis.

2. El método de la reivindicación 1 el cual comprende además:

formación de los alcanos halogenados mediante la reacción de una corriente de alcano y una corriente de
15 halógeno.

3. El método de la reivindicación 2 en el cual la corriente de alcano puede estar a una presión en la gama de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 100 atm.

4. El método de la reivindicación 2 en el cual la
20 corriente de alcano comprende como mínimo un alcano seleccionado del grupo que consiste en: metano, etano, propano, butano, pentano, gas natural, metano de lecho de carbón, gas natural licuado regasificado, gas derivado de hidratos de gas, gas derivado de clatratos, gas derivado
25 de descomposición anaeróbica de materia orgánica, gas derivado de descomposición anaeróbica de biomasa o alcanos producidos sintéticamente.

100

5. El método de la Reivindicación 2 en el cual la formación de los alcanos halogenados ocurre en presencia de un catalizador.

6. El método de la Reivindicación 1 en el cual la formación de productos de síntesis ocurre a una temperatura en la gama de aproximadamente 150°C a aproximadamente 500°C y a una presión en la gama de aproximadamente 1 atm a 100 atm.

7. El método de la Reivindicación 1 en el cual la electrólisis se realiza en una celda de electrólisis, donde la celda de electrólisis comprende un lado de ánodo, un lado de cátodo y una membrana transportadora de iones, donde el lado de ánodo y el lado de cátodo se disponen cada uno en lados opuestos de la membrana transportadora de iones.

8. El método de la reivindicación 7 en el cual la membrana transportadora de iones comprende una membrana transportadora de cationes, donde la membrana transportadora de cationes comprende como mínimo un material seleccionado del grupo que consiste en: un a fluoromonómero, perfluoromonómero, un copolímero de dos o más fluoro o perfluoromonómeros como mínimo uno de los cuales contiene grupos de ácido sulfónico laterales, una cerámica conductora de protones o un derivado de los mismos.

9. El método de la reivindicación 7 en el cual la membrana transportadora de iones comprende una membrana transportadora de aniones.

10. Un método que comprende:

101

proporcionar una corriente que comprende un haluro de hidrógeno;

convertir como mínimo una porción del haluro de hidrógeno en como mínimo halógeno molecular con el uso de
5 electrólisis en fase gaseosa;

proporcionar una corriente que comprende hidrocarburos; y

formación de productos de halogenación que comprende alcanos halogenados y haluro de hidrógeno mediante la reacción de como mínimo una porción del halógeno molecular
10 con como mínimo una porción de los hidrocarburos.

11. El método de la reivindicación 10 en el cual la formación de los productos de halogenación ocurre a una temperatura ubicada en la gama de aproximadamente 250°C a
15 aproximadamente 600°C y a una presión en la gama de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 100 atm.

12. El método de la reivindicación 10 en el cual la formación de los productos de halogenación ocurre en presencia de un catalizador.

20 13. El método de la reivindicación 12 en el cual el catalizador comprende como mínimo un material catalítico seleccionado del grupo que consiste en: platino, paladio, oxihaluros no soportados de la fórmula FeO_xBr_y , oxihaluros no soportados de la fórmula FeO_xCl_y , TaOF_3 , NbOF_3 ,
25 ZrOF_2 , SbOF_3 .

14. El método de la reivindicación 10 en el cual la corriente que comprende un haluro de hidrógeno comprende además alcanos de peso molecular inferior.

15. El método de la reivindicación 10 en el cual la electrólisis ocurre en una celda de electrólisis que se hace funcionar in en modo despolarizado por aire.

16. Un método que comprende:

5 proporcionar una corriente que comprende alcanos halogenados;

formar productos de síntesis que comprenden hidrocarburos y haluro de hidrógeno a partir de reactivos de síntesis que comprenden como mínimo una porción de alcanos halogenados;

separación de como mínimo una porción del haluro de hidrógeno de los productos de síntesis; y

conversión de como mínimo una porción del haluro de hidrógeno separado en como mínimo halógeno molecular que trabaja con electrólisis en fase líquida.

17. El método de la reivindicación 16 en el cual la formación de los productos de síntesis ocurren en un reactor de síntesis que comprende un catalizador, en el cual el reactor de síntesis comprende como mínimo un tipo de reactor seleccionado del grupo que consiste en: un reactor de lecho fijo o un reactor de lecho fluidizado.

18. El método de la reivindicación 17 en el cual el catalizador comprende como mínimo un material seleccionado del grupo que consiste en: alúmino-silicatos cristalinos sintéticos, un alúmino-silicato cristalino con como mínimo cierta cantidad del aluminio sustituido con como mínimo cierta cantidad de magnesio, boro, galio, titanio, un alúmino-silicato cristalino con como mínimo cierta

cantidad del silicio sustituido por fósforo, un alúmino-silicato cristalino impurificado con H, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Ni, Cu, Fe, Mn, V, W, La, Ce, una sal de haluro o un alúmino-silicato cristalino que contiene Pt,
5 Pd ó Ni elemental.

19. El método de la reivindicación 17 en el cual el catalizador es potencialmente regenerado.

20. El método de la reivindicación 16 en el cual el haluro de hidrógeno es separado de los productos de síntesis con el uso de una solución acuosa, donde la solución acuosa se usa en la unidad de electrólisis en fase líquida.
10

21. El método de la reivindicación 20 en el cual la solución acuosa comprende como mínimo una especie de sal de haluro de metal seleccionada del grupo que consiste en: a especie de hidróxido de metal, especie de oxihaluro de metal, especie de óxido de metal o un derivado de los mismos.
15

22. El método de la reivindicación 21 en el cual la electrólisis en fase líquida lleva a la formación de una especie de sal de haluro de metal en el cual el metal tiene un estado de oxidación reducida.
20

23. El método de la reivindicación 16 en el cual la electrólisis en fase líquida usa un cátodo despolarizado por aire.
25

24. El método de la reivindicación 21 en el cual la electrólisis en fase líquida usa un cátodo despolarizado

104

por aire, en el cual la electrólisis en fase líquida lleva a la formación de un hidróxido de metal en el cátodo.

105

MÉTODO Y SISTEMA CON BASE DE BROMO PARA CONVERTIR
ALCANOS GASEOSOS EN HIDROCARBUROS LÍQUIDOS CON EL
USO DE ELECTRÓLISIS PARA LA RECUPERACIÓN DE BROMO

5

RESUMEN

En el presente documento se revela una variedad de métodos y sistemas que incluye, en una realización, un método que comprende: proporcionar una corriente que comprende alcanos halogenados; formación de productos de síntesis que comprenden hidrocarburos y bromuro de hidrógeno a partir de reactivos de síntesis que comprenden como mínimo una porción de alcanos halogenados; y la recuperación de como mínimo una porción del bromo; dicha recuperación comprende electrólisis.

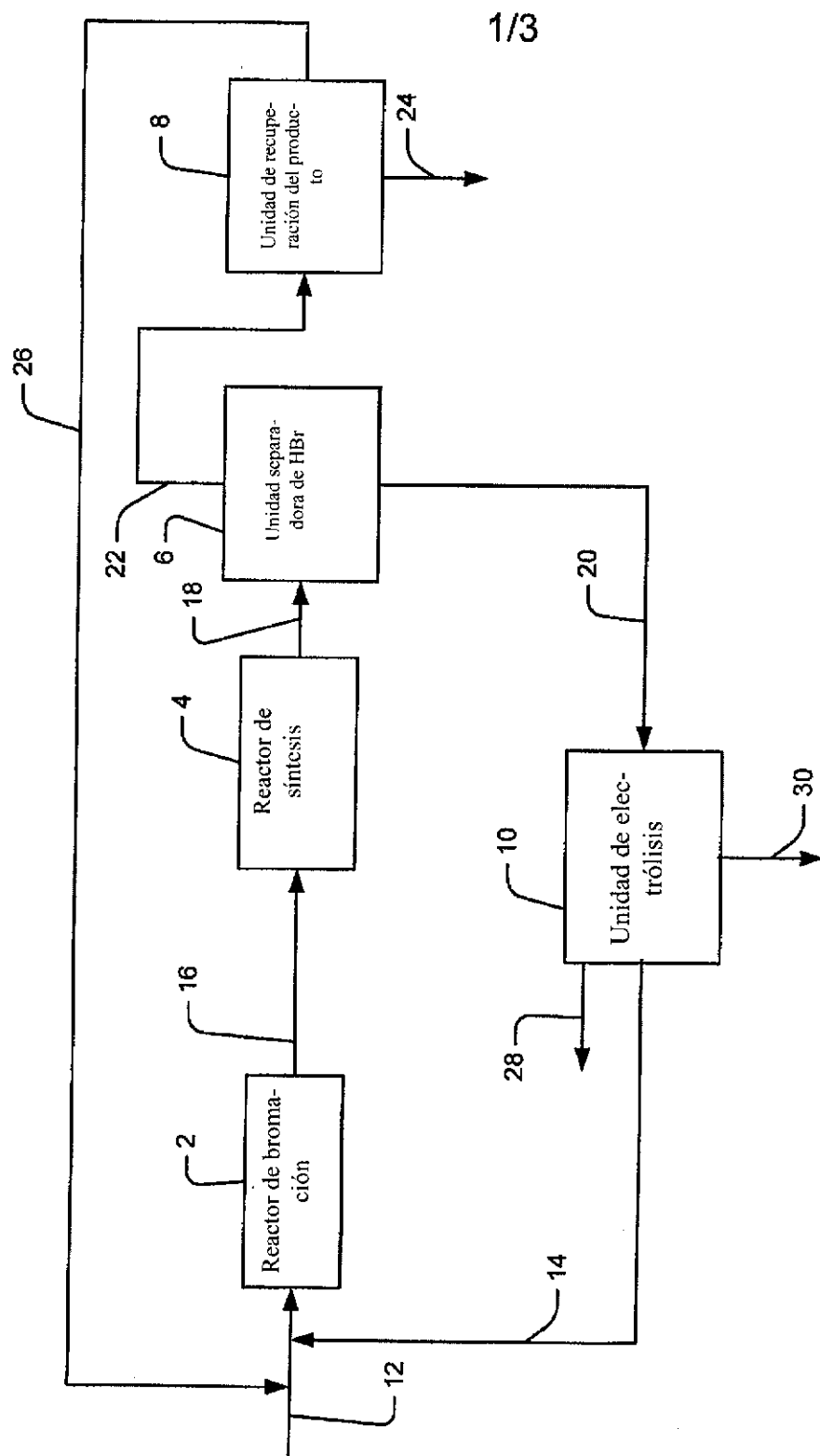


FIG. 1



(27)

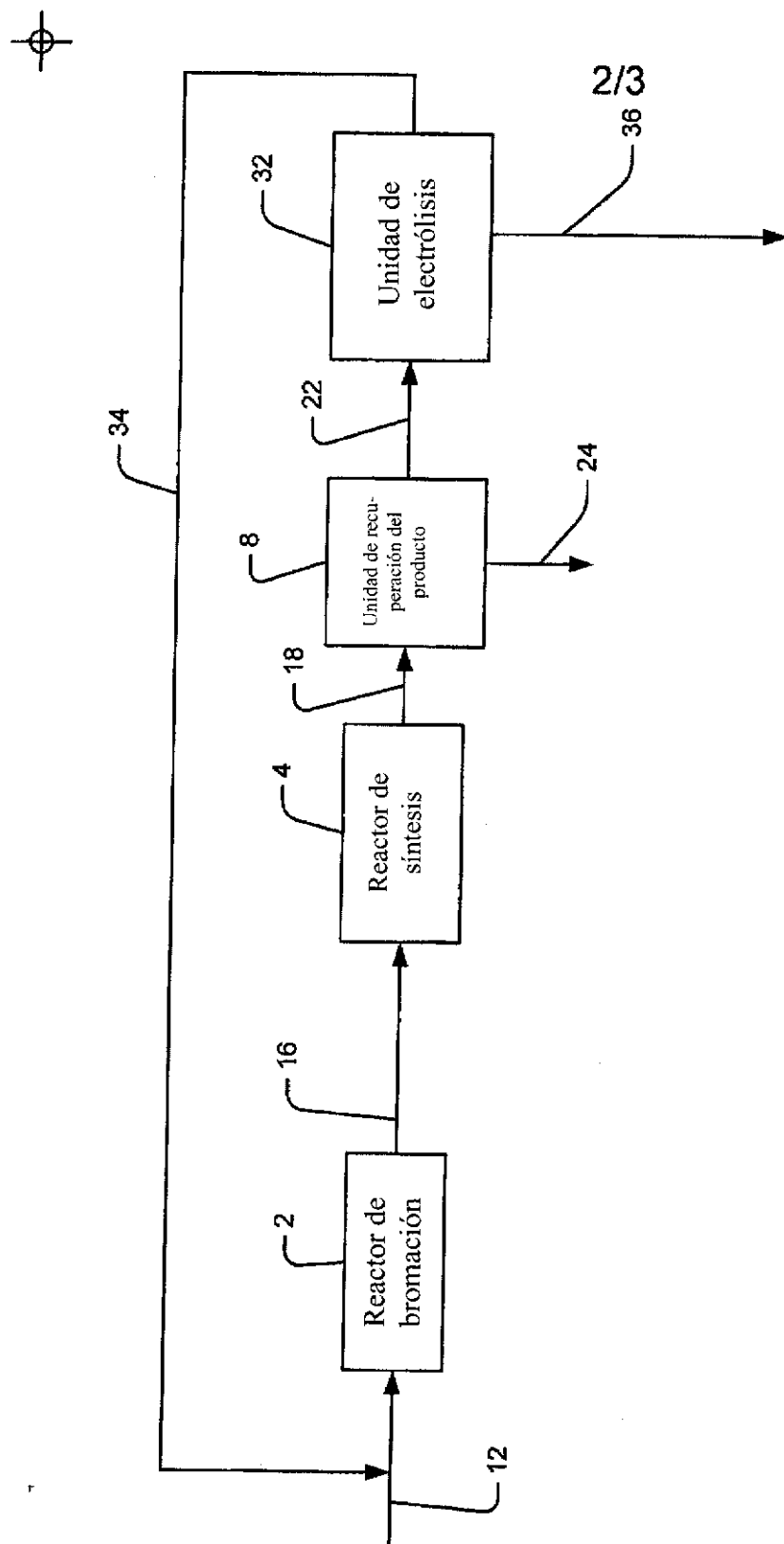
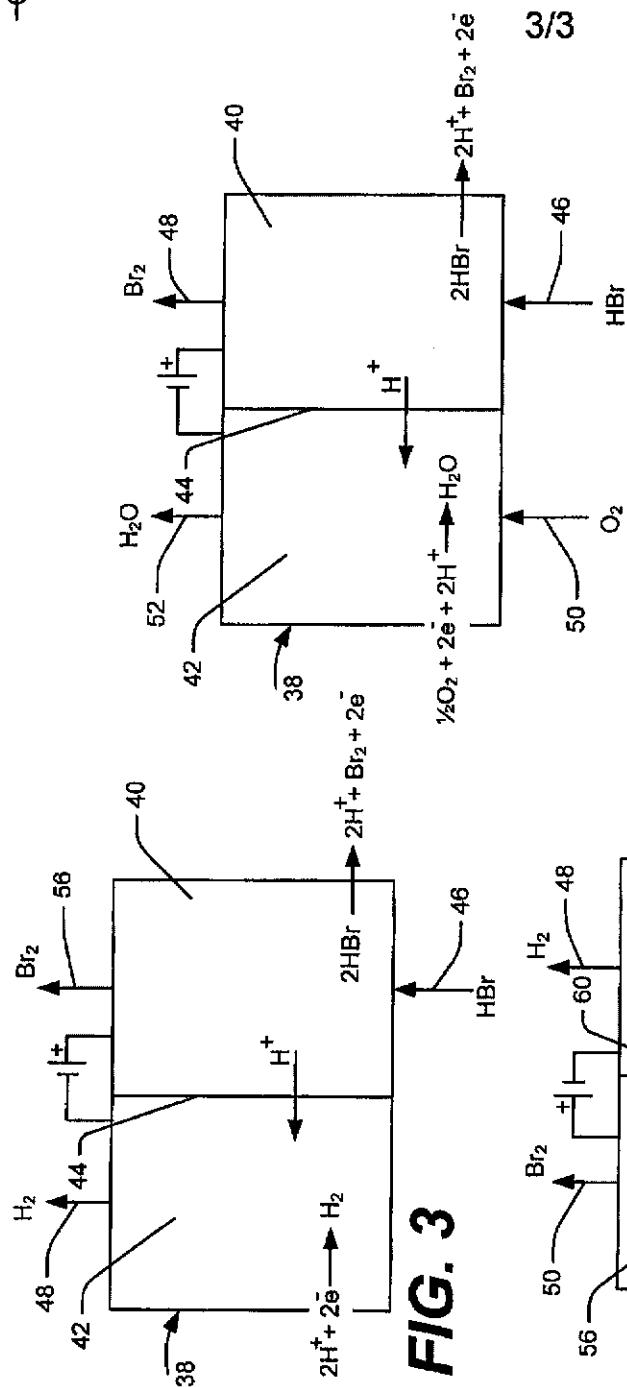
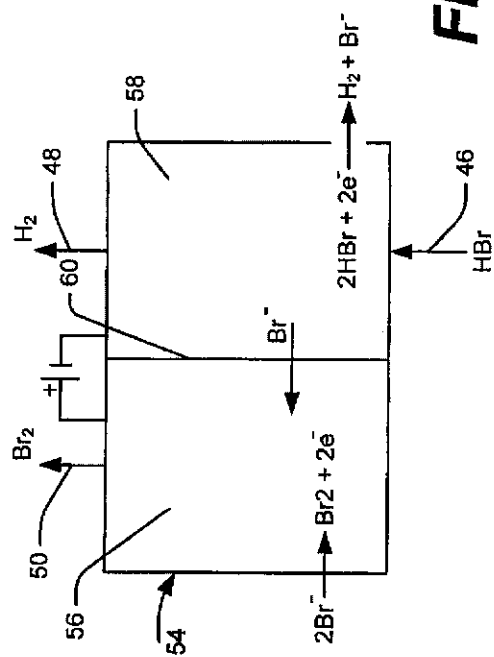


FIG. 2



3/3

FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 09/47162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C07C 17/00 (2009.01) USPC - 585/324; 585/408; 204/194 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 17/00 (2009.01) USPC ? 585/324; 585/408; 204/194 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched 585/\$, 204/\$ (text search - see terms below) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PubWEST(USPT,PGPB,EPAB,JPAB); Google Patent; Google Scholar. Search Terms: halogenation, fluorination, or fluorination, fluorination, chlorination, bromination, hydrogen, hydrobromic, bromide, alkane, methane, ethane, propane, butane, pentane, recover, retrieve, product, electrolysis, chlathrate, anaerobic, organic, matter.												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
Y	US 2006/0100469 A1 (Waycuilis) 11 May 2006 (11.05.2006) Entire document, especially para [0010]-[0012], [0029]-[0036], [0040]	1-24										
Y	US 4,105,755 A (Darnell et al.) 8 August 1978 (08.08.1978) Entire document, especially col 5, in 29-66	1-9, 16-24										
Y	US 6,368,490 B1 (Gestermann) 9 April 2002 (09.04.2002) Entire document, especially Col 1, in 61-65 and col 2, in 33-51.	10-15										
Y	US 7,161,050 B2 (Sherman et al.) 9 January 2007 (09.01.2007) Entire document, especially col 6, in 25-35; col 9, in 60-65; and col 10 in 15-20.	5, 12 and 13										
Y	US 5,928,488 A (Newman) 27 July 1999 (27.07.1999) Entire document, especially col 3, in 30-43; col 5, in 11-20; col 8, in 56-65 and col 9, in 7-10	7-9										
Y	US 4,191,618 A (Coker et al.) 4 March 1980 (04.03.1980) Entire document, especially col 2, in 10-42; col 7, in 1-4; col 8, in 1-4 and col 13, in 15-23	15, 23 and 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 17 July 2009 (17.07.2009)		Date of mailing of the international search report 29 JUL 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										

(21) N° de solicitud:					(51) Int Cl: C07C 017/000	
22) Fecha de solicitud:					(71) Solicitante(s) MARATHÓN GTF TECHNOLOGIY, LTD.	
(30) Prioridad	(31)	Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País
		61/061,475		13/06/2008		US
		12/477,307		03/06/2009		US
					(72) Inventor(es) JOHN J. WAYCULIS	
					(74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	
(85)	Fecha limite inicio fase nacional: 13/01/2011				(87) Publicación internacional	
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT				Fecha: 17/12/2009	
	Fecha de presentación de la solicitud: 12/06/2009				N° publicación: WO 2009/152408 A1	
	No. de solicitud PCT/US2009/047162					
(54) Titulo: MÉTODO Y SISTEMA CON BASE DE BROMO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS EN HIDROCARBUROS LÍQUIDOS CON EL USO DE ELECTRÓLISIS PARA LA RECUPERACIÓN DE BROMO						

Reivindicación(es):

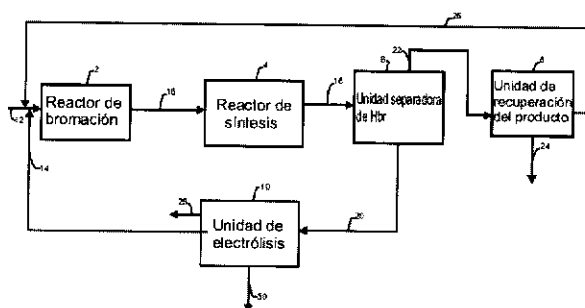
- Un método que comprende:
proporcionar una corriente que comprende alcanos halogenados;
formar productos de síntesis que comprenden hidrocarburos y bromuro de hidrógeno a partir de reactivos de síntesis que comprenden como mínimo una porción de alcanos halogenados; y
recuperación de como mínimo una porción del bromo; la recuperación comprende electrólisis.
- El método de la reivindicación 1 el cual comprende además:
formación de los alcanos halogenados mediante la reacción de una corriente de alcano y una corriente de halógeno.
- El método de la reivindicación 2 en el cual la corriente de alcano puede estar a una presión en la gama de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 100 atm.
- El método de la reivindicación 2 en el cual la corriente de alcano comprende como mínimo un alcano seleccionado del grupo que consiste en: metano, etano, propano, butano, pentano, gas natural, metano de lecho de carbón, gas natural licuado regasificado, gas derivado de hidratos de gas, gas derivado de clatratos, gas derivado de descomposición anaeróbica de materia orgánica, gas derivado de descomposición anaeróbica de biomasa o alcanos producidos sintéticamente.
- El método de la Reivindicación 2 en el cual la formación de los alcanos halogenados ocurre en presencia de un catalizador.
- El método de la Reivindicación 1 en el cual la formación de productos de síntesis ocurre a una temperatura en la gama de aproximadamente 150°C a aproximadamente 500°C y a una presión en la gama de aproximadamente 1 atm a 100 atm.
- El método de la Reivindicación 1 en el cual la electrólisis se realiza en una celda de electrólisis, donde la celda de electrólisis comprende un lado de ánodo, un lado de

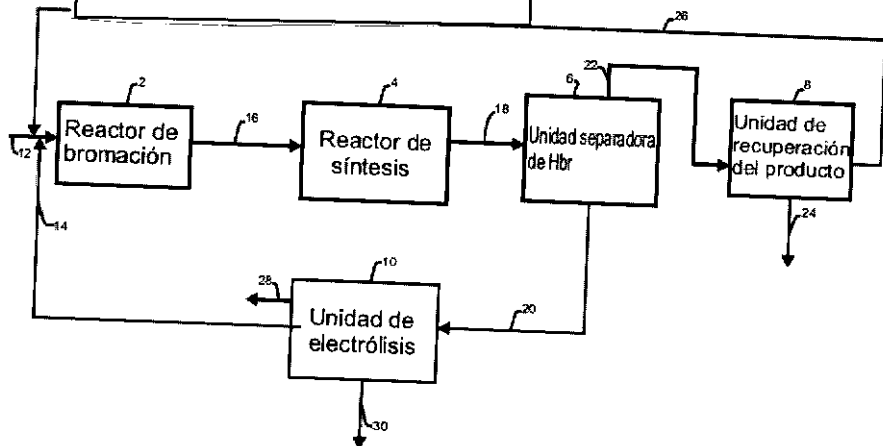
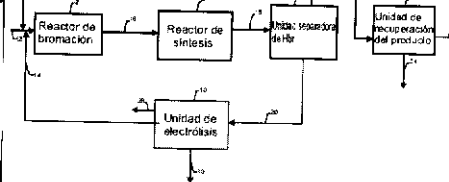
cátodo y una membrana transportadora de iones, donde el lado de ánodo y el lado de cátodo se disponen cada uno en lados opuestos de la membrana transportadora de iones.

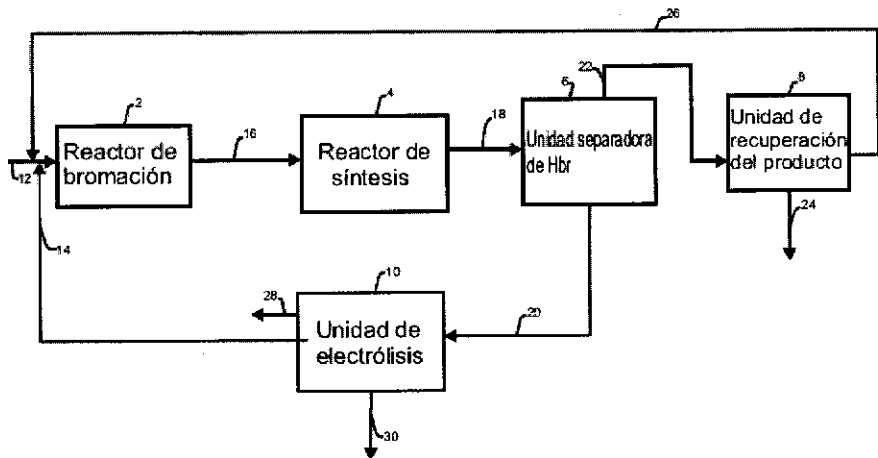
8. El método de la reivindicación 7 en el cual la membrana transportadora de iones comprende una membrana transportadora de cationes, donde la membrana transportadora de cationes comprende como mínimo un material seleccionado del grupo que consiste en: un a fluoromonómero, perfluoromonómero, un copolímero de dos o más fluoro o perfluoromonómeros como mínimo uno de los cuales contiene grupos de ácido sulfónico laterales, una cerámica conductora de protones o un derivado de los mismos.

9. El método de la reivindicación 7 en el cual la membrana transportadora de iones comprende una membrana transportadora de aniones.

10. Un método que comprende:
proporcionar una corriente que comprende un haluro de hidrógeno;
convertir como mínimo una porción del haluro de hidrógeno en como mínimo halógeno molecular con el uso de electrólisis en fase gaseosa;
proporcionar una corriente que comprende hidrocarburos; y
formación de productos de halogenación que comprende alcanos halogenados y haluro de hidrógeno mediante la reacción de como mínimo una porción del halógeno molecular con como mínimo una porción de los hidrocarburos.







112

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002895-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:17:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

SEMPRE HAY UN PATENTE...
...

...

...	...	...	...	...	...	...
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

...

...

...	...	...
-----	-----	-----

...	...	...
-----	-----	-----

...

...

...

COL: 17154-841-002-5

...

113

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002895- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:17:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

COLO: 17154- 841-002-5

114

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002895-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:17:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eje: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

FORMA PRESENTACION DE LA PATENTE

FORMA PRESENTACION DE LA PATENTE

FORMA PRESENTACION DE LA PATENTE

FORMA PRESENTACION DE LA PATENTE

FORMA PRESENTACION DE LA PATENTE

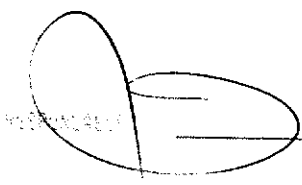
FORMA PRESENTACION DE LA PATENTE

FORMA PRESENTACION DE LA PATENTE

FORMA PRESENTACION DE LA PATENTE

FORMA PRESENTACION DE LA PATENTE

FORMA PRESENTACION DE LA PATENTE



COLO: 17154-841-002-5

FORMA PRESENTACION DE LA PATENTE

115

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-002895- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:17:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

115 - 2011/01/13

RECIBO OFICIAL DE DATA Y TIEMPO
FECHA: 13/01/2011

115 - 2011/01/13

EMPRESA	CONCEPTO	VALOR	FECHA	TIPO	ESTADO
INDUSTRIAS AEROPAC	CONSEJO DE LA INDUSTRIA AEROPAC	1.000.000	13/01/2011	AN	RECIBIDO

115 - 2011/01/13

FECHA	RECEPCION	TOTAL
13/01/2011	1.000.000	1.000.000

FORMULARIO SOLICITUD

1. PRESENTE: DE FOL. DE PATENTE DE PA

501.000.000
501.000.000

90% DISEÑOS PATENTADOS Y 10% REVEN

RESPONSABLE

001001 17154-841-002-5

RECIBO DE DATA APLICADO AL EXPEDIENTE No.



No. 11-002895-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 11:17:11 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eje: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

5

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	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 2895
	Solicitud internacional	PCT/US2009/047162
	Fecha inicio fase nacional	13/01/2011
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	12490
	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)

adpall