

Señor Director
DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003923- -00007-0000

Fecha: 2013-09-12 16:48:59 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Fólíos: 91

Trámite : 077
Evento : 378
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. **11.003.923**
Asunto : Solicitud de patente para: **PROCESO CONTINUO PARA CONVERTIR GAS NATURAL EN HIDROCARBUROS LÍQUIDOS**
Solicitante : **GRT, INC.**
Fecha de solicitud : 17 de enero de 2011

1. Yo, Luz Clemencia DE PÁEZ, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante en el asunto antes indicado, dando alcance al memorial radicado ante su Despacho el 11 de septiembre de 2013 en relación con la respuesta del oficio No. 10304 notificado por fijación en lista el 18 de junio de 2013 y estando dentro del término legal, de acuerdo con el artículo 34 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina me permito presentar un nuevo pliego descriptivo. En particular, en el nuevo pliego descriptivo se realizó la conversión de unidades de presión de conformidad con el Sistema Internacional de Unidades.

2. Puesto que se ha dado respuesta a todas las objeciones formuladas por el Examinador en la acción oficial No. 10304, se solicita atentamente proceder al otorgamiento de la solicitud de patente.

Anexos

- Nuevo pliego descriptivo

Señor Director,

Luz Clemencia De Páez
LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén
T.P.A. No. 23.555

COLO-16676-0841-003-6
MGMVAHAID-251113\WPC16676
No. M-2013-251113\MGM

"EXCELENCIA LEGAL EN UN MUNDO SIN FRONTERAS"

BOGOTÁ - Edificio Siski - Carrera 4 No. 72 - 35 - Tel. (57-1) 347 3611 - Fax (57-1) 211 8650 - Fax in U.S.A: (1-305) 675 7743 - COLOMBIA
MEDELLÍN - San Fernando Plaza - Carrera 43 A No. 1 - 50 - Torre Protección Oficina 652 - Tel: (57-4) 604 4794 Ext. 6729 / 6731 - Fax: (57-4) 604 4731- COLOMBIA

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

PROCESO CONTINUO PARA CONVERTIR GAS NATURAL EN HIDROCARBUROS LÍQUIDOS

Referencia Cruzada a Solicitudes de Patentes Relacionadas

La presente solicitud de patente está basada y reivindica prioridad de la Solicitud de Patente Provisoria Estadounidense N° 61/081.976, presentada el 18 de julio de 2008, de la Solicitud de Patente Provisoria Estadounidense N° 61/082.000, presentada el 18 de julio de 2008, de la Solicitud de Patente Provisoria Estadounidense N° 61/082.115, presentada el 18 de julio de 2008, de la Solicitud de Patente Estadounidense N° 61/082.143, presentada el 18 de julio de 2008, y de la Solicitud de Patente Estadounidense N° 12/496.348, presentada el 1 de julio de 2009 que es una continuación de 11/703.358 presentada el 5 de febrero de 2007, la totalidad del contenido de cada solicitud de patente provisoria y de cada solicitud de patente se incorpora en la presente como referencia.

Campo de la Invención

La invención se relaciona en general con el acoplamiento de carbono-carbono y más, específicamente, con métodos para convertir materiales de partida de hidrocarburos en productos útiles.

Antecedentes de la Invención

Los científicos han buscado durante mucho tiempo formas eficientes de convertir metano y otros hidrocarburos en hidrocarburos de cadena más larga, olefinas, hidrocarburos aromáticos y otros productos. La activación del enlace de CH ha sido el foco de una intensa investigación durante décadas, con resultados variados. Procesos más eficientes pueden crear valor de numerosas maneras, que incluyen facilitar la utilización de materiales de partida de hidrocarburos ubicados en forma remota (tales como gas natural abandonado) a través de la conversión en combustibles y materiales de partida más fáciles de transportar y útiles, y permitir el uso de materiales de partida no costosos (por ejemplo metano y otros hidrocarburos livianos) para productos finales que se suelen fabricar a partir de hidrocarburos superiores.

La Patente Estadounidense N° 6.525.230 revela métodos para convertir alcanos en otros compuestos usando un "reactor de zonas" compuesto de un interior no segregado, hueco que define primera, segunda y tercera zonas. El oxígeno reacciona con bromuro de metal en la primera zona y proporciona bromo; el bromo reacciona con el alcano en la segunda zona y forma bromuro de alquilo y bromuro de hidrógeno; y el bromuro de alquilo reacciona con óxido de metal en la tercera zona y forma el producto correspondiente. En una realización, el flujo de gases a través del reactor puede se puede invertir para convertir el óxido de metal nuevamente en el bromuro de metal y para convertir el bromuro de metal nuevamente en el óxido de metal. El reactor puede esencialmente operarse en un modo cíclico.

Otros procesos pueden incluir un proceso de halogenación oxidativa que produce haluros de alquilo a partir de un alcano, haluro de hidrógeno y, preferentemente, oxígeno, usando un catalizador de haluro de tierras raras o de oxihaluro. También se puede usar un catalizador de haluro de metal para la halogenación oxidativa de alcanos. La halogenación oxidativa, sin embargo, tiene varias esventajas, que incluyen la producción de productos perhalogenados y una cantidad inaceptable de productos de oxidación profunda (CO y CO₂).

Otros procesos incluyen un proceso basado en bromo para convertir alcanos gaseosos en hidrocarburos líquidos. Se pueden usar varios pasos básicos, que incluyen (1) hacer reaccionar bromo con alcanos para producir bromuros de alquilo y ácido bromhídrico (bromación), (2) hacer reaccionar el producto bromuro de alquilo y ácido bromhídrico con un catalizador de aluminio-silicato cristalino y formar hidrocarburos de peso molecular más alto y ácido bromhídrico (acoplamiento), (3) neutralizar el ácido bromhídrico mediante la reacción con una solución acuosa de sales de bromuro de metal oxidado parcialmente (como óxidos/oxibromuros/bromuros de metales) y producir una sal de bromuro de metal y agua en una solución acuosa, o mediante la reacción del ácido bromhídrico con aire sobre un catalizador de bromuro de metal, y (4) regenerar bromo mediante la reacción de la sal de bromuro de metal con oxígeno y producir bromo y una sal oxidada. Los inconvenientes potenciales de los procesos pueden incluir bajas conversiones de metano; espacio-tiempos cortos y el potencial resultante de menos del 100% de conversión en bromo; sobrebromación antieconómica de etano, propano y alcanos superiores, que deriva en la formación de dibromoetano y otros alcanos polibromados, que probablemente formen coque en las condiciones de reacción reveladas; conversiones de bromuro de alquilo comparativamente bajas; la necesidad de separar la corriente de producto hidrocarburo a partir de una corriente de ácido hidrohálico acuoso; y captura insuficiente de halógeno durante la regeneración del catalizador para eliminar el coque que contiene halógeno. Además, el viento propuesto de esta corriente que contiene bromo puede ser tanto económica como ambientalmente inaceptable.

El proceso descrito anteriormente también necesita la operación a temperaturas relativamente bajas para prevenir la selectividad significativa de metano. Uno de los resultados puede ser la conversión incompleta de la especie de bromuro de alquilo y, debido a que el proceso se basa en la separación de corriente para recuperar productos, una cantidad considerable de los bromuros de alquilo convertidos puede salir del proceso con los productos. Esto representa una pérdida inaceptable de bromo (convertido en bromuro de metilo) y una eficiencia de carbono reducida.

La neutralización de ácido bromhídrico mediante la reacción con una solución acuosa de sales de bromuro de metal parcialmente oxidadas y la posterior reacción de las sales de bromuro de metal formadas con oxígeno para producir bromo y una sal oxidada también puede tener numerosas ventajas. En primer lugar, cualquier dióxido de carbono presente puede formar carbonatos en la suspensión, que pueden no ser regenerables. En segundo lugar, la temperatura máxima se puede limitar debido a los aumentos de presión que son intolerables por encima de aproximadamente 200°C, impidiendo así la recuperación completa de halógeno. En tercer lugar, aunque el uso de óxidos de metales activos de reducción y oxidación (por ejemplo, óxidos de V, Cr, Mn, Fe, Co, Ce, y Cu) puede contribuir a la formación de bromo molecular durante la neutralización del ácido

bromhídrico, la conversión de HBr incompleta debido al uso de una sal de bromuro sólida puede a su vez derivar en una pérdida significativa de bromo desde el sistema (en una fase de agua). Siempre que se usó un exceso de aire, la sal de bromuro podría finalmente convertirse en la forma de óxido, deteniendo cualquier otra pérdida de HBr en el descarte de agua.

Para separar el agua del bromo, un proceso puede utilizar la condensación y la separación de fases para producir bromo líquido semiseco y una mezcla de agua/bromo. También se pueden proponer otros medios para separar agua de bromo, tal como usando un gas inerte para raspar el bromo de la fase de agua o usando métodos basados en la adsorción; sin embargo, dichos métodos son mínimamente eficaces y derivan en una pérdida general significativa de halógeno.

Un proceso de oxiclорación puede primero eliminar el agua del HCl (un paso costoso) y luego hace reaccionar HCl con oxígeno e hidrocarburo directamente. Los procesos de oxiclорación se basan en la separación de HCl de los alcanos sin reaccionar y productos hidrocarburos superiores usando la absorción de agua, y la recuperación posterior de HCl anhidro a partir de ácido clorhídrico. Los procesos para la absorción de HCl en agua puede disipar el calor de la absorción poniendo en contacto el gas de HCl con aire ambiente, y también mediante la vaporización de agua. Dichos procesos pueden producir ácido clorhídrico acuoso con una concentración de por lo menos el 35,5% en peso. Otros procesos pueden permitir la recuperación de gas HCl anhidro mediante la destilación extractiva usando una sal de cloruro. Aún otros procesos permiten la producción de HCl gaseoso desde HCl acuoso diluido usando una amina junto con un solvente inmiscible con agua inerte.

Aunque los investigadores han hecho algún progreso en la búsqueda de vías de activación de enlaces de CH más eficientes para convertir gas natural y otros materiales de partida de hidrocarburos en combustibles y otros productos, subsiste una tremenda necesidad de un proceso continuo, económicamente viable y más eficiente.

Resumen

Esta invención se relaciona en general con un acoplamiento de carbono-carbono y, más específicamente con métodos para convertir materiales de partida de hidrocarburos en productos útiles.

Una realización comprende un método que comprende: proporcionar una primera corriente de halógeno que proporciona una primera corriente de alcano; hacer reaccionar por lo menos una parte de la primera corriente de halógeno con por lo menos una parte de la primera corriente de alcano en un primer recipiente de la reacción para formar una primera corriente halogenada; proporcionar una segunda corriente de alcano que comprende C₂ e hidrocarburos superiores; proporcionar una segunda corriente de halógeno; y hacer reaccionar por lo menos una parte de la segunda corriente de halógeno con por lo menos una parte de la segunda corriente de alcano en un segundo recipiente de la reacción para formar una segunda corriente halogenada.

Otra realización comprende un método que comprende: proporcionar una corriente de halógeno; proporcionar una primera corriente de alcano; hacer reaccionar por lo menos una parte de la corriente de halógeno con por lo menos una parte de la primera corriente de alcano para formar una corriente halogenada, en donde la corriente halogenada comprende monohaluros de alquilo, polihaluros de alquilo, y haluro de hidrógeno; y poner en contacto por lo menos una parte de los monohaluros de alquilo con un catalizador de acoplamiento para formar una corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno.

Aun otra realización comprende un método que comprende: proporcionar una corriente de haluro de alquilo; poner en contacto por lo menos una parte de los haluros de alquilo con un catalizador de acoplamiento para formar una corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno; poner en contacto la corriente de producto con una solución acuosa que comprende un haluro de metal para eliminar por lo menos una parte del haluro de hidrógeno de la corriente de producto; separar por lo menos una parte del haluro de metal de la solución acuosa; y calentar el haluro de metal separado para generar un halógeno correspondiente.

Una realización comprende un método que comprende: proporcionar una corriente de haluro de alquilo; poner en contacto por lo menos una parte de los haluros de alquilo con un catalizador de acoplamiento para formar una corriente de producto que comprende un hidrocarburo superior y haluro de hidrógeno; poner en contacto la corriente de producto con un reactivo sólido para eliminar por lo menos una parte del haluro de hidrógeno desde la corriente de producto; y hacer reaccionar el reactivo sólido con una fuente de oxígeno para generar un halógeno correspondiente.

Otra realización comprende un método que comprende: proporcionar una corriente de haluro de alquilo; poner en contacto por lo menos una parte de los haluros de alquilo con un catalizador de acoplamiento para formar una corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno; separar por lo menos una parte de la corriente del haluro de hidrógeno; y poner en contacto el haluro de hidrógeno con oxígeno y una solución acuosa que comprende un metal capaz de formar varios estados de oxidación estable para generar un halógeno correspondiente y agua.

Aún otra realización comprende un sistema que comprende: un reactor de acoplamiento que comprende un catalizador de acoplamiento para recibir una corriente de haluro de alquilo y poner en contacto por lo menos una parte de la corriente de haluro de alquilo con el catalizador de acoplamiento para formar una corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno; una unidad separadora para separar por lo menos una parte de la corriente de producto del haluro de hidrógeno; y un reactor de oxidación que comprende una solución acuosa que comprende un metal capaz de formar estados de oxidación estable para recibir una fuente de oxígeno y por lo menos una parte del haluro de hidrógeno desde la unidad de separador y generar un halógeno correspondiente y agua.

Una realización comprende un método que comprende: proporcionar una corriente de halógeno; proporcionar una corriente de alcano; proporcionar un agente de descoquización; y hacer reaccionar por lo menos una parte de la corriente de halógeno

con por lo menos una parte de la corriente de halógeno en la presencia de un catalizador de halogenación y el agente de descoquización para formar una corriente halogenada.

Otra realización comprende un método que comprende: proporcionar una corriente de fase gaseosa que comprende un haluro elemental; poner en contacto la corriente de fase gaseosa con una salmuera enfriada en la fase líquida, en donde la salmuera enfriada comprende una solución acuosa y una sal; separar el halógeno elemental junto con la salmuera enfriada del resto de la corriente de fase gaseosa que permanece en la fase gaseosa; y separar el haluro elemental de la salmuera enfriada.

Aún otra realización comprende un método que comprende: proporcionar una corriente de haluro de alquilo; poner en contacto por lo menos una parte de los haluros de alquilo con un catalizador de acoplamiento para formar una corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno; separar el haluro de hidrógeno de la corriente de producto; y hacer reaccionar el haluro de hidrógeno con una fuente de oxígeno en la presencia de un catalizador de oxidación para generar un halógeno correspondiente.

Las características y las ventajas de la presente invención serán evidentes para los expertos en el arte. Si bien los expertos en el arte pueden hacer numerosos cambios, dichos cambios están dentro del espíritu de la invención.

Breve descripción de los Dibujos

La Figura 1 es una vista esquemática de una realización de un proceso continuo para convertir metano o gas natural en compuestos químicos hidrocarburos de acuerdo con la invención.

La Figura 2 es una vista esquemática de una realización de un proceso continuo para convertir metano o gas natural en combustibles hidrocarburos de acuerdo con la invención.

La Figura 3 es una vista esquemática de una realización de un proceso continuo para convertir metano o gas natural en combustibles hidrocarburos de acuerdo con la invención.

La Figura 4 es una vista esquemática de un subproceso para reproporcionar polihaluros de acuerdo con una realización alternativa de la invención.

La Figura 5 es una vista esquemática de una realización de un proceso continuo para un reactor de halogenación.

La Figura 6 es una vista esquemática de una realización de una columna de separación de monobromuro, para su uso en la práctica de la invención.

La Figura 7 es una vista esquemática de una realización de un reactor de acoplamiento catalítico con varios lechos catalíticos.

La Figura 8 es otra vista esquemática de una realización de un reactor de acoplamiento catalítico con varios lechos catalíticos.

La Figura 9 es una vista esquemática de una realización de un sistema de destilación extractiva, para su uso en la práctica de la invención.

La Figura 10 es una vista esquemática de una realización de un sistema de absorción de oscilación de temperatura, para su uso en la práctica de la invención.

La Figura 11 es un gráfico que muestra la solubilidad de HBr en agua para una realización de un sistema de absorción, para su uso en la práctica de la invención.

La Figura 12 es una vista esquemática de una realización de un subsistema de separación de productos, para su uso en la práctica de la invención.

La Figura 13 es un gráfico que muestra la capacidad de absorción de un catalizador de NiO para una realización de un sistema de adsorción, para su uso en la práctica de la invención.

La Figura 14 es un diagrama de flujo que muestra una realización de un proceso para crear gránulos de solución-gel.

La Figura 15 es un diagrama de flujo que muestra una realización de un proceso para crear gránulos de coprecipitación.

La Figura 16 es una vista esquemática de una realización de un sistema de oxidación de HBr de fase líquida, para su uso en la práctica de la invención.

La Figura 17 es una vista esquemática de una realización de un subsistema de separación de producto, para su uso en la práctica de la invención.

La Figura 18 es una vista esquemática de una realización de un subsistema de separación de producto, para su uso en la práctica de la invención.

La Figura 19 es una vista esquemática de una realización de un subsistema de separación de producto, para su uso en la práctica de la invención.

La Figura 20 es una vista esquemática de una realización de un subsistema de separación de producto, para su uso en la práctica de la invención.

La Figura 21 es una vista esquemática de una realización de un subsistema de separación de producto, para su uso en la práctica de la invención.

La Figura 22 es un diagrama de bloques simplificado de una realización de un proceso continuo para convertir alcanos en productos hidrocarburos de acuerdo con la invención, en donde el agua se separa de los productos hidrocarburos.

La Figura 23 es un diagrama de bloques simplificado de una realización de un proceso continuo para convertir alcanos en productos hidrocarburos de acuerdo con la invención, en donde el agua se separa después del paso de bromación de alcanos.

La Figura 24 es un diagrama de bloques simplificado de una realización de un proceso continuo para convertir alcanos en productos hidrocarburos de acuerdo con la invención, en donde se usa un cataloreactivo.

La Figura 25 es una vista esquemática de una realización de un proceso continuo para convertir metano o gas natural en productos químicos hidrocarburos de acuerdo con la invención.

La Figura 26 es un diagrama de bloques simplificado de una realización de un proceso continuo para convertir alcanos en productos hidrocarburos de acuerdo con la invención, en donde se usa un agente de captura de cobre y bromo.

La Figura 27 es una vista esquemática de una realización de un proceso continuo para convertir metano o gas natural en productos químicos hidrocarburos de acuerdo con la invención.

La Figura 28 es una vista esquemática de una realización de un proceso continuo para convertir metano o gas natural en productos químicos hidrocarburos de acuerdo con la invención.

La Figura 29 es una vista esquemática de una realización de un proceso continuo para convertir metano o gas natural en productos químicos hidrocarburos de acuerdo con la invención.

La Figura 30 es una vista esquemática de una realización de un proceso continuo para convertir metano o gas natural en compuestos químicos hidrocarburos de acuerdo con una invención usando una configuración de reactor de zona de flujo continua.

La Figura 31 es un gráfico de la conversión de bromobenceno y la producción de benceno en función de del tiempo, para un experimento realizado de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 32 es un gráfico de la eficacia del catalizador en función del tiempo, para un experimento realizado de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 33 es un gráfico de los resultados de acoplamiento de bromuro de metilo en función de la temperatura, para un experimento realizado de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 34 es otro gráfico de los resultados de acoplamiento de bromuro de metilo en función de la temperatura, para un experimento realizado de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 35 es un gráfico de la selectividad de metano en función de un número de ciclos, para un experimento realizado de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 36 es un gráfico de la eficiencia de conversión en función del tiempo de retención, para un experimento realizado de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 37 es un gráfico de la producción de coque, para un experimento realizado de acuerdo con una realización de la invención.

Descripción Detallada

La invención se relaciona en general con el acoplamiento de carbono-carbono y, más específicamente, con métodos para convertir materiales de partida hidrocarburos en productos útiles.

La presente invención proporciona un proceso químico que permite que el gas natural y otros materiales de partida hidrocarburos se conviertan en productos hidrocarburos de peso molecular más alto, usando halógeno molecular para activar enlaces de C-H en el material de partida. De acuerdo con un aspecto de la invención, un proceso continuo para convertir un material de partida de hidrocarburo en uno o más hidrocarburos superiores puede comprender los pasos de (a) formar haluros de alquilo haciendo reaccionar halógeno molecular con un material de partida hidrocarburo (preferentemente un material de partida que contiene metano), en condiciones del proceso suficientes para formar haluros de alquilo y haluro de hidrógeno, mediante lo cual se consume sustancialmente la totalidad del halógeno molecular; (b) poner en contacto los haluros de alquilo reproporcionados con un primer catalizador en las condiciones del proceso suficientes para formar hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno adicional; (c) separar hidrocarburos superiores a partir del haluro de hidrógeno; (d) regenerar halógeno molecular en condiciones del proceso suficientes para formar halógeno molecular y agua; y (e) repetir los pasos (a) a (d) una cantidad de veces deseada.

Estos pasos se pueden llevar a cabo en el orden presentado o, alternativamente, en un orden diferente.

En cada uno de los aspectos y realizaciones de la invención, es desea que los haluros de alquilo del paso (a) puedan ser todos el mismo (por ejemplo 100% de bromometano) o, más generalmente, diferentes (por ejemplo, mezclas de bromometano, dibromometano, dibromoetano, etc). En forma similar, se contempla que los "hidrocarburos superiores" formados en el paso (b) puedan ser todos el mismo (por ejemplo, 100% de isooctano) o, más generalmente, diferentes (por ejemplo, mezclas de compuestos alifáticos y/o aromáticos). Como se utiliza en la presente, el término "hidrocarburo superior" se refiere a hidrocarburos que tienen una cantidad mayor de átomos de carbono que uno o más componentes del material de partida de hidrocarburo, así como hidrocarburos olefínicos que tienen la misma o una mayor cantidad de átomos de carbono que uno o más componentes del material de partida de hidrocarburo.

Por ejemplo, si el material de partida es gas natural, generalmente una mezcla de hidrocarburos livianos, predominantemente metano, con cantidades menores de etano,

propano y butano, y aún cantidades más pequeñas de hidrocarburos de cadena más larga tales como pentano, hexano, etc., el "hidrocarburo(s) superior" producido de acuerdo con la invención puede incluir un hidrocarburo de C_2 o superior, tal como etano, propano, butano, hidrocarburos de C_5+ , hidrocarburos aromáticos, etc. y optativamente etileno, propileno, y/u olefinas más largas. El término "hidrocarburos livianos" (algunas veces abreviado "LHC") se refiere a hidrocarburos de C_1 - C_4 , por ejemplo, metano, etano, propano, etileno, propileno, butanos y butenos, la totalidad de los cuales son normalmente gases a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

Ejemplos no taxativos de materiales de partida hidrocarburos apropiados para su uso en la presente invención incluyen alcanos, por ejemplo, metano, etano, propano y aún alcanos más largos, olefinas, gas natural y otras mezclas de hidrocarburos. En la mayor parte de los casos, el material de partida tiene principalmente carácter alifático. Ciertos procesos de refinería de petróleo producen corrientes de hidrocarburos livianos (así llamados "finales livianos", generalmente una mezcla de hidrocarburo de C_1 - C_3), que pueden usarse con o sin metano agregado como el material de partida hidrocarburo en una realización de la invención.

Los halógenos representativos incluyen bromo (Br_2) y cloro (Cl_2). También está contemplado que se pueda usar flúor y yodo, aunque no necesariamente con resultados equivalentes. Algunos de los problemas asociados con el flúor pueden probablemente enfrentarse usando corrientes diluidas de flúor (por ejemplo, gas flúor transportado por helio, nitrógeno u otro diluyente).

Se espera, sin embargo, que se requieren las condiciones de reacción más vigorosas para que los fluoruros se acoplen y formen hidrocarburos superiores, debido a la resistencia del enlace de catalizador de flúor. En forma similar, los problemas asociados con el yodo (tales como la naturaleza endotérmica de ciertas reacciones de yodo) pueden probablemente enfrentarse realizando reacciones de halogenación y/o acoplamiento a temperaturas y/o presiones más altas. Se prefiere el uso de bromo o cloro. Si bien el bromo y el bromuro de hidrógeno se pueden usar en las descripciones contenidas en la presente, se deberá entender que el cloro, el flúor o el yodo se pueden sustituir a menos que se diga específicamente de otro modo.

Las Figuras 1 y 2 ilustran esquemáticamente dos realizaciones no taxativas de un proceso de acuerdo con la invención, donde la Figura 1 representa un proceso para fabricar compuestos químicos hidrocarburos (por ejemplo, benceno, tolueno, xilenos, otros compuestos aromáticos etc) y la Figura 2 representa un proceso para fabricar hidrocarburos de nivel de combustible, por ejemplo, hidrocarburos que comprenden una cantidad predominante de hidrocarburos alifáticos de C_5 y superiores y (opcionalmente) hidrocarburos aromáticos. La principal diferencia en las dos realizaciones es que el proceso representado en la Figura 2 no tiene la primera unidad de separación (SEP I) y no devuelve la especie polibromada al reactor de bromación para la "reproporción". En el esquema que se muestra en la Figura 2, la cantidad de polibromuros producidos se puede reducir significativamente introduciendo gases livianos en el reactor de bromación. Los polibromuros (a partir de la bromación de metano) pueden reaccionar con los gases livianos para formar monobromoalcanos. Por conveniencia, las figuras representan un

proceso basado en bromo. En realizaciones alternativas de la invención, sin embargo, se puede usar cloro u otros halógenos.

Como se usa en la Figura 1, el gas natural (u otro material de partida de hidrocarburo) y el bromo molecular se pueden transportar por líneas separadas 1, 2 en un reactor de bromación calentado 3 y se deja que reaccionen. Los productos (HBr, bromuros de alquilo, opcionalmente olefinas) y posiblemente hidrocarburos sin reaccionar, salen del reactor y se transportan por una línea 4 en una primera unidad de separación 5 (SEP I), donde los hidrocarburos monobromados y HBr se pueden separar de los hidrocarburos polibromados. Los polibromuros se pueden transportar por la línea 6 de regreso al reactor de bromación, donde pueden pasar por la "reproporción" con metano y/u otros hidrocarburos livianos, que pueden estar presentes en el gas natural y/o se pueden introducir en el reactor de bromación como se describe a continuación.

La reproporción de los polibromuros formados durante la reacción de bromación enriquece la corriente de salida con monobromuros y especies olefinicas, y reduce la cantidad de hidrocarburos polibromados que entran al reactor de acoplamiento. Esto, a su vez, puede reducir la cantidad de coque que se forma durante las reacciones de acoplamiento de carbono-carbono. Para la producción a gran escala de hidrocarburos aromáticos, puede ser posible emplear unidades de separación adicionales, que pueden además purificar la corriente de carga al reactor de acoplamiento separando y reciclando los polibromuros, reduciendo así la cantidad de coque y el requisito de bromo general.

El material de partida de hidrocarburos sin reaccionar, HBr, monobromuros y (opcionalmente) olefinas formadas en el reactor de bromación se pueden transportar por una línea 7, a través del intercambiador de calor 8 y entrar a un reactor de acoplamiento calentado 9, donde los monobromuros (y opcionalmente, cualquier olefina presente) pueden reaccionar en la presencia de un catalizador de acoplamiento para formar hidrocarburos superiores, HBr, hidrocarburos superiores, y (posiblemente) hidrocarburos sin reaccionar y bromuros de alquilo pueden salir del reactor de acoplamiento y se pueden transportar por una línea 10, a través de otro intercambiador de calor 11, y entrar a una unidad de absorción de HBr 12. Se puede introducir agua en la unidad a través de una línea separada 13. Se puede absorber HBr en esta unidad, que puede ser una columna empaquetada u otro dispositivo de contacto de gas y líquido. El efluente, que contiene hidrocarburos líquidos y HBr acuoso, se puede transportar por la línea 14 a un separador de líquido y líquido 15, que separa las fases de los hidrocarburos líquidos de la corriente de HBr acuoso. Los productos hidrocarburos líquidos pueden luego transportarse por una línea 14 a una unidad de limpieza de producto 17 para producir productos finales hidrocarburos.

Después de que el HBr se separa de los productos hidrocarburos y el metano sin reaccionar (y todos los demás hidrocarburos livianos que pueden estar presentes) en la unidad de absorción de HBr, el metano (y otros hidrocarburos livianos, si existieran) se pueden transportar por una línea 18 en una segunda unidad de separación 19 (SEP II), que emplea absorción de oscilación de presión o de temperatura, separación basada en membranas, destilación criogénica (preferible para la producción a gran escala), u otra tecnología de separación adecuada. El metano, y posiblemente otros hidrocarburos livianos, se pueden devolver al reactor de bromación a través de una o más líneas 20, 21.

En la realización mostrada, el metano se puede dirigir a una región o "zona" corriente arriba del reactor de bromación, mientras que otros hidrocarburos livianos se pueden dirigir a una zona intermedia o corriente abajo del reactor (la última para facilitar la reproporción de polibromuros).

La corriente de HBr acuosa que evoluciona desde el separador de líquido y líquido se puede transportar por la línea 22 a una unidad de generación de bromo 23. Oxígeno, aire, o gas enriquecido con oxígeno también se pueden conducir dentro de la unidad a través de una línea separada 24. El bromo se puede regenerar haciendo reaccionar HBr con oxígeno en la presencia de un catalizador adecuado. La corriente resultante puede contener agua, bromo molecular, oxígeno, nitrógeno si se usó aire como la fuente de oxígeno, y posiblemente otros gases.

Esta corriente de producto se puede transportar por la línea 25 a través de un intercambiador de calor 26 en una unidad de vaporización rápida 27, que separa la mayor parte del bromo del agua, oxígeno, nitrógeno y otros gases (si están) que están presentes. El bromo molecular, como un líquido o un vapor y que contiene no más de una traza de H₂O, se puede 27 transportar por una línea 28 a un intercambiador de calor 29, y luego se devuelve al reactor de bromación.

El agua proveniente de la unidad de vaporización rápida que contiene hasta el 3% en peso de bromo molecular se puede enviar con una línea 30 a una unidad de destilación 31, que produce agua como la corriente inferior y el bromo el azeótropo de bromo y agua como un destilado. El destilado se puede devolver a través de una línea 32 de regreso a la unidad de vaporización rápida.

Los productos gaseosos de la unidad de vaporización rápida (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, opcionalmente otros gases, y no más de una cantidad menor o trazas de bromo) se pueden transportar por una línea 33 a una unidad de depuración de bromo 34, que separa el bromo molecular de los demás gases. El bromo recuperado luego puede entonces transportarse por una línea 35 a través de un intercambiador de calor 29 y reintroducirse en el reactor de bromación. La cantidad de bromo que entra al depurador se puede reducir adicionalmente aumentando la cantidad de bromo recuperada en el paso rápido empleando soluciones de salmuera y el enfriamiento de contacto directo para permitir el uso de temperaturas por debajo de 0°C. Los demás gases (por ejemplo, nitrógeno, oxígeno) se pueden ventear a la atmósfera.

En otra realización, que se muestra en la Figura 3, se puede usar un esquema de captura de HBr y oxidación para capturar HBr desde la corriente de productos sin usar la absorción acuosa y regenerar bromo elemental. En esta realización, la corriente de productos que salen del reactor de acoplamiento 49 puede pasar a través de un recipiente 55 que comprende un material de reactivo sólido. El reactivo sólido puede reaccionar con el HBr para formar un bromuro de metal correspondiente y agua, que pueden pasar a través del recipiente junto con los productos hidrocarburos no afectados a partir del reactor de acoplamiento. El bromuro de metal 56 luego se puede poner en contacto con aire u oxígeno 58 para regenerar el material de reactivo sólido original 63 y una corriente de bromo elemental 59, que se puede reciclar para su uso en el reactor de bromación 43.

Diferentes realizaciones y características de los subprocesos individuales y otras mejoras para realizar la invención se describe ahora más detalladamente.

Bromación

La bromación del material de partida de hidrocarburo se puede realizar en un reactor de lecho fijo, de lecho fluidizado u otro reactor adecuado, a una temperatura y presión de manera tal que los productos y reactivos de bromación sean gases, por ejemplo aproximadamente de 101,3 a 5064 kPa, de 150°C a 600°C, más específicamente de 400°C a 600°C, aún más preferentemente, de 450°C a 515°C, con un tiempo de residencia de 1 a 60 segundos, más preferentemente de 1 a 15 segundos. Las temperaturas más altas tienden a favorecer la formación de coque, mientras las temperaturas bajas requieren reactores de mayor tamaño. Usar un lecho fluidizado puede ofrecer la ventaja de una transferencia de calor mejorada.

La bromación de alcanos se puede iniciar usando calor o luz, con medios térmicos que son preferidos. En una realización, el reactor también puede contener un catalizador de halogenación, tal como una zeolita, alumino-silicato amorfo, circonio ácido, tungstato, ácidos fosfóricos sólidos, óxidos de metales, óxidos de metales mezclados, haluros de metales, haluros de metales mezclados (el metal en esos casos es, por ejemplo, níquel, cobre, cerio, cobalto, etc.) y/u otros catalizadores descritos, por ejemplo, en las Patentes Estadounidenses N° 20 3.935.289 y 4.971.664, que se incorporan en la presente en su totalidad. En una realización alternativa, el reactor contiene un material inerte poroso o no poroso que proporciona un área superficial suficiente para retener coque formado en el reactor e impedir que se escape. El material inerte puede promover también la formación de hidrocarburos polihalogenados, tales como tribromopropano. En aún otra realización, tanto un catalizador como un material inerte se proveen en el reactor. Opcionalmente, el reactor puede contener diferentes regiones o zonas para permitir, en una o más zonas, la conversión completa de bromo molecular para producir bromuros de alquilo y bromuro de hidrógeno.

La reacción de bromación también se puede realizar en la presencia de un catalizador de isomerización, tal como un bromuro de metal (por ejemplo, NaBr, KBr, CuBr, NiBr₂, MgBr₂, CaBr₂), óxido de metal (por ejemplo, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃), o metal (Pt, Pd, Ru, Ir, Rh) para contribuir a generar el isómero(s) bromado deseado. Dado que las condiciones de isomerización y bromación son similares, la bromación y la isomerización se pueden realizar en el mismo recipiente del reactor. Alternativamente, se puede utilizar un reactor de isomerización por separado, ubicado corriente abajo del reactor de bromación y corriente arriba del reactor de acoplamiento.

En una realización, se puede usar un reactor de bromación por separado para bromar una corriente de hidrocarburo liviano. La bromación del hidrocarburo liviano de alcanos de C₁-C₅ con bromo puede ocurrir a temperaturas de 150°C a 550°C, la temperatura de óptima depende de los alcanos que están presentes y se broman. En algunas realizaciones, una corriente de metano polibromado proveniente de un separador de polibromuro de alquilo se puede usar para bromar la corriente de hidrocarburos livianos en el reactor de bromación por separado. La bromación de hidrocarburos livianos puede continuar a presiones elevadas (por ejemplo, de 200 kPa a 3000 kPa). Los polibromuros producidos

durante la bromación de hidrocarburos livianos se reproporcionan a monobromuros permitiendo tiempos de residencia más prolongados. Los polibromuros de alcanos de C_2 - C_5 pueden reaccionar mejor y producir menos coque en el reactor de acoplamiento que los polibromuros de C_1 .

Reproporción

En algunas realizaciones, una característica clave de la invención es la "reproporción" de los hidrocarburos polihalogenados (polihaluros), es decir, los hidrocarburos halogenados que contienen dos o más átomos de halógeno por cada molécula. Los alcanos monohalogenados (monohaluros) creados durante la reacción de halogenación pueden ser deseables como especies de reactivos predominantes para las reacciones de acoplamiento posteriores y la formación de hidrocarburos de peso molecular más alto. Para ciertas selectividades de productos, alcanos polihalogenados pueden ser deseables. La reproporción permite que un enriquecimiento deseado de monohaluros se realice haciendo reaccionar haluros de alquilo polihalogenados con alcanos no halogenados, generalmente en la ausencia sustancial de halógenos moleculares, para controlar la relación de la especie mono a polihalogenada. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar dibromometano con metano para producir bromuro de metilo, se puede hacer reaccionar dibromometano con propano para producir bromuro de metilo y bromuro de propilo y/o propileno, etc.

La reproporción reactiva se puede realizar permitiendo que el material de partida de hidrocarburo y/o alcanos reciclados reaccione con especies polihalogenadas desde la reacción de halogenación, preferentemente en la ausencia sustancial de halógeno molecular. Como un material práctico, sustancialmente la totalidad del halógeno molecular que entra al reactor de halogenación se consume rápidamente, formando mono y polihaluros; en consecuencia la reproporción de bromuros superiores se puedan realizar simplemente introduciendo polibromuros en una región o "zona" media o corriente abajo del reactor de halogenación, opcionalmente calentada a una temperatura que difiere de la temperatura del resto del reactor.

Alternativamente, la reproporción se puede realizar en un "reactor de reproporción", donde se deja que reaccionen los polihaluros y los alcanos no halogenados, preferentemente en la ausencia de halógeno molecular. La Figura 4 ilustra una de tales realizaciones donde, para mayor claridad, se muestran solamente elementos significativos del sistema. Como en la Figura 1, el gas natural u otro material de partida de hidrocarburo y bromo molecular se pueden transportar por líneas separadas 1, 2 a un reactor de bromación calentado 3 y se puede permitir que reaccionen. Los productos (por ejemplo, HBr, bromuros de alquilo) y posiblemente hidrocarburos sin reaccionar, pueden salir del reactor y transportarse por la línea 4 en una primera unidad de separación 5, donde los hidrocarburos monobromados y HBr se separan de los hidrocarburos polibromados. Los monobromuros, HBr y posiblemente hidrocarburos sin reaccionar se pueden transportar por la línea 7, a través de un intercambiador de calor 8, a un reactor de acoplamiento 9, y permitir que reaccionen, como se muestra en la Figura 1. Los polibromuros se pueden transportar por una línea 6 a un reactor de reproporción 36. También se puede introducir gas natural adicional u otro material de partida de alcano en el reactor de reproporción, a través de la línea 37. Los polibromuros pueden reaccionar con alcanos no bromados en el reactor de

reproporción para formar monobromuros, que se pueden transportar por una línea 38 al reactor de acoplamiento 9, después del primer paso a través de un intercambiador de calor.

En otra realización de la invención (no se muestra), donde el material de partida de hidrocarburo comprende gas natural que contiene una cantidad considerable de C_2 e hidrocarburos superiores, la carga de gas natural "fresco" se introduce directamente en el reactor de reproporción, y el metano reciclado (que pasa a través del reactor de reproporción sin convertirse) se transporta de regreso al reactor de halogenación.

La reproporción se puede impulsar térmicamente y/o facilitar usando un catalizador. Ejemplos no taxativos de catalizadores adecuados incluyen óxidos de metales, haluros de metales, y zeolitas. La Patente Estadounidense N° 4.654.449, que se incorpora en la presente en su totalidad, revela la reproporción de alcanos polihalogenados con alcanos usando un catalizador de zeolita ácida. Las Patentes Estadounidenses N° 2.979.541 y 3.026.361 revelan el uso del tetracloruro de carbono como un agente de cloración para metano, etano, propano y sus análogos clorados. Las tres patentes se incorporan como referencia en la presente en su totalidad.

La reproporción de alcanos de C_1 - C_5 con dibromometano y/u otros polibromuros puede ocurrir a temperaturas en la gama de 350°C a 550°C , donde la temperatura óptima depende del polibromuro(s) que está presente y el alcano(s) se broma. Además, la reproporción puede avanzar más rápidamente a presiones elevadas (por ejemplo, de 200 kPa a 3000 kPa). Realizando una conversión de metano inicial alta en el reactor de halogenación, se pueden crear cantidades sustanciales de di y tribromometano; esas especies luego se pueden usar como reactivos de bromación en el paso de reproporción. El uso de di y tribromometano puede permitir la bromación controlada de alcanos de C_1 - C_5 a bromoalcanos de C_1 - C_5 monobromados y olefinas de C_2 - C_5 . La reproporción de di y tribromometano puede facilitar la conversión de metano inicial alta durante la bromación, que puede reducir la velocidad de flujo de reciclado de metano y enriquecer la corriente de gas de reactivo con monobromoalcanos de C_2 - C_5 y olefinas que se acoplan a productos líquido sobre una variedad de catalizadores, que incluyen zeolitas.

En otra realización de la invención, la reproporción se puede realizar sin separar primero los polihaluros en una unidad de separación. Esto se puede facilitar empaquetando la "zona de reproporción" con un catalizador, tal como una zeolita, que permite que la reacción ocurra a una temperatura reducida.

Por ejemplo, aunque el propano reaccione con dibromometano para formar bromometano y bromopropano (un ejemplo de "reproporción"), la reacción no ocurre a una velocidad apreciable a una temperatura inferior a 500°C . El uso de una zeolita puede permitir que la reproporción a una temperatura reducida, que permite que las especies tales como metano y etano se brome en una zona del reactor, y di, tri y otros polibromuros se reproporcionen en otra zona del reactor.

Recuperación de Bromo Durante la Descoquización

16

Inevitablemente, la formación de coque ocurre en los procesos de halogenación y reproporción. Si se usan catalizadores en el reactor(es) o la zona(s) del reactor, los catalizadores se pueden desactivar mediante el coque; en consecuencia, puede ser necesaria la remoción periódica de los depósitos carbónicos. Además, hemos descubierto que, dentro del coque que se forme, también se puede encontrar bromo y es altamente deseable que este bromo se recupere para minimizar la pérdida de bromo en el proceso total, que es importante por motivos tanto económicos como ambientales.

Pueden estar presentes varias formas de bromuros: HBr, bromuros orgánicos tales como bromuro de metilo y dibromometano, y bromo molecular. La invención proporciona medios para recuperar este bromo desde el proceso de descoquización. En una realización, un reactor dado se puede conmutar fuera de línea y se puede introducir aire u oxígeno para la combustión de los depósitos de carbono y la producción de HBr desde los residuos de bromo residual iniciales. El gas efluente se puede agregar a la corriente de reactivo de aire (u oxígeno) cargada al reactor de generación de bromo, facilitando así la recuperación de bromo completo. Este proceso se puede repetir periódicamente. En otra realización, un reactor dado puede permanecer operativo y la bromación y la descoquización ocurren simultáneamente en el mismo reactor.

En una realización si bien un reactor dado está fuera de línea, el proceso total puede, de todos modos, operarse sin interrupción usando un reactor de reserva, que se puede disponer en paralelo con su reactor contraparte. Por ejemplo, se pueden utilizar reactores de bromación dobles y reactores de acoplamiento dobles, con gases del proceso que se está desviando de uno, pero no ambos, reactores de bromación (o reactores de acoplamiento) cuando se desea una operación de descoquización. El uso de un lecho fluidizado puede reducir la formación de coque y facilitar la eliminación de calor y la regeneración de catalizador.

Otra realización del proceso de descoquización puede consistir en la descoquización no oxidativa usando un alcano o una mezcla de alcanos, que puede reducir tanto la pérdida de productos adsorbidos como el requisito de oxígeno del proceso.

En aún otra realización del proceso de descoquización, un oxidante tal como oxígeno, aire o aire enriquecido se puede cocargar en la sección de bromación para convertir el coque en dióxido de carbono y/o monóxido de carbono durante la reacción de bromación, eliminando o reduciendo así el requisito de descoquización fuera de línea. Esta configuración del reactor puede comprender un lecho de catalizador para la bromación de hidrocarburos seguido por un lecho de bromuro de metal para capturar todo el oxígeno que no reaccionó.

En la realización que se muestra en la Figura 5, un reactor de bromación que se puede descoquizar durante la operación puede comprender una o más zonas catalíticas útiles para la bromación de un hidrocarburo con una zona de catalizador de haluro de metal ubicada cerca del centro del reactor. Cuando se introducen un hidrocarburo y un haluro elemental en el reactor, el haluro puede reaccionar con el hidrocarburo para formar un haluro de alquilo y algo de coque sobre el catalizador de halogenación. El oxígeno

presente en la carga al reactor puede reaccionar con todo el coque formado durante la halogenación de los hidrocarburos para producir productos de oxidación (por ejemplo, CO, CO₂, agua, etc.). Además, el oxígeno puede reaccionar con una parte de los hidrocarburos o los hidrocarburos halogenados para formar productos de oxidación. Todo el oxígeno que llega a la zona de catalizador de haluro de metal puede reaccionar el haluro de metal para formar un óxido de metal y halógeno elemental. Este halógeno puede entonces reaccionar también con todos los hidrocarburos sin reaccionar para formar haluros de alquilo. El reactor puede operarse cíclicamente en un modo de ida y vuelta para eliminar la formación de coque en cualquier catalizador presente en cualquier lado de la zona de haluro de metal. El reactor puede ser un reactor de lecho fijo, que incluye un reactor de lecho fijo vertical, un reactor de lecho radial, o cualquier otro tipo de reactor de lecho fijo adecuado.

Los tipos de catalizadores apropiados para la zona de bromuro de metal pueden incluir cualquier catalizador activo o reactivo sólido útil en la captura de oxígeno y la formación de un haluro elemental, como se describe más detalladamente a continuación. Los materiales activos pueden ser activo de reducción – oxidación o de no reducción – oxidación. Los materiales adecuados pueden incluir, en forma no taxativa, óxidos o haluros de cobre, magnesio, itrio, níquel, cobalto, hierro, calcio, vanadio, molibdeno, cromo, manganeso, zinc, lantano, tungsteno, estaño, indio, bismuto, o combinaciones de ellos. Un óxido de estos metales puede formar un haluro de metal in situ al exponer a cualquier haluro de hidrógeno generado durante la reacción de halogenación. En una realización, un catalizador activo de no reducción-oxidación tal como NiO/NiBr₂ puede ser preferido debido a su alta capacidad y estabilidad de bromo a temperaturas altas en el reactor. En una realización, se puede usar un catalizador de NiBr₂ en el centro del reactor. Esta configuración de bromación puede prevenir la ruptura de oxígeno donde Br₂ se genera desde un bromuro de metal (por ejemplo, CuBr₂) para su uso en la reacción de bromación, que incluye el uso a altas presiones.

La velocidad de flujo de oxígeno a través del reactor puede ser inferior al 5% en volumen, o alternatively, inferior al 3% en volumen durante el proceso de descoquización. Además, el proceso de descoquización puede ocurrir periódicamente para oxidar todos los depósitos de coque formados, o el oxígeno se puede cargar continuamente al reactor en un proceso de descoquización continua.

Separación de Haluro de Alquilo

La presencia de grandes concentraciones de especies polihalogenadas en la carga del reactor de acoplamiento puede derivar en un aumento en la formación de coque. En muchas aplicaciones, tales como la producción de olefinas aromáticas y livianas, puede ser deseable cargar solamente monohaluros al reactor de acoplamiento para mejorar la conversión en productos. En una realización de la invención, se puede agregar un paso de separación específica entre el reactor(es) de halogenación/reproporción y el reactor de acoplamiento.

Por ejemplo, se pueden usar una columna de destilación e intercambiadores de calor asociados para separar los monobromuros desde las especies polibromadas utilizando la

gran diferencia en los puntos de ebullición de los compuestos. Las especies polibromadas que se recuperan como las corrientes inferiores se pueden reproporcionar con alcanos para formar especies de monobromuro y olefinas, en el reactor de bromación o en un reactor de reproporción por separado. La columna de destilación se puede operar a cualquier presión en la gama de 101,3 kPa a 5065 kPa. Las presiones más altas pueden permitir que se usen temperaturas más altas del condensador, reduciendo así el requisito de refrigeración.

La Figura 6 ilustra una realización de una unidad de separación para separar monobromuros de especies polibromadas.

Los bromuros de alquilo provenientes del reactor de bromación se pueden enfriar pasando a través de un intercambiador de calor 70, y luego se pueden proveer a una columna de destilación 71 equipada con dos intercambiadores de calor 72 y 73. En el fondo de la columna, el intercambiador de calor 72 actúa como un equipo de transferencia calorífica, mientras en la parte superior del intercambiador de calor de columna 73 actúa como un condensador parcial. Esta configuración permite que un "fondo" de líquido enriquecido en polibromuros (y que contiene no más que una cantidad menor de monobromuros) se retire de la columna de destilación. Los polibromuros se pueden pasar a través de otro intercambiador de calor 74 para convertirlos nuevamente en un gas antes de devolverlos al reactor de bromación (o de enviarlos a un reactor de reproporción por separado) para la reproporción con alcanos no bromados. En la parte superior de la columna, el reflujo parcial del líquido desde el tambor de reflujo se facilita mediante el intercambiador de calor 73, que produce un vapor enriquecido en componentes más livianos que incluyen metano y HBr y una corriente líquida compuesta por monobromuros y HBr (y que contiene no más que una cantidad menor de polibromuros).

Otras configuraciones de destilación pueden incluir una columna de corriente lateral con y sin un rectificador o raspador de corriente lateral. Si la carga del reactor de bromación contiene agua, la corriente del fondo de la columna de destilación también contiene agua y un separador de fase de líquido-líquido sobre la corriente de fondo se puede usar para separar agua de las especies polibromadas. Debido a la presencia de HBr en la corriente de agua, se puede enviar a una columna de absorción de HBr o al reactor de generación de bromo.

Acoplamiento de Haluros de Alquilo a Productos de Peso Molecular Más Alto

Los haluros de alquilo producidos en el paso de halogenación/desproporción se pueden hacer reaccionar sobre un catalizador para producir hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno. La carga de reactivo también puede contener haluro de hidrógeno y alcanos no halogenados desde el reactor de bromación. De acuerdo con la invención, se puede usar cualquier cantidad de catalizadores para facilitar la formación de productos hidrocarburos superiores desde hidrocarburos halogenados. Ejemplos no taxativos incluyen aluminosilicatos no cristalinos (ácidos sólidos amorfos), superácidos de tungsteno/circonio, circonio sulfatado, tal como SAPO-34 y sus análogos sustituidos de estructura (sustituidos con, por ejemplo, Ni o Mn), ZSM-5 y sus análogos de intercambio de iones, y ZSM-5 sustituido de estructura (sustituido con Ti, Fe, Ti+Fe, B o Ga). Los catalizadores preferidos para producir hidrocarburos líquidos a temperatura ambiente

incluyen ZSM-5 de intercambio de iones que tiene una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por debajo de 300, preferentemente por debajo de 100, y más preferentemente de 30 o menos. Ejemplos no taxativos de iones intercambiados preferidos incluyen iones Ag, Ba, Bi, Ca, Fe, Li, Mg, Sr, K, Na, Rb, Mn, Co, Ni, Cu, Ru, Pb, Pd, Pt, y Ce. Estos iones se pueden intercambiar como sales puras o como mezclas de sales. La preparación de zeolitas impurificadas y su uso como catalizadores de acoplamiento de carbono-carbono se describe en la Publicación de Patente N° US 2005/0171393 A1, que se incorpora como referencia en la presente en su totalidad. En otra realización, un reactivo sólido de alúmina fluorada, que se describe más detalladamente a continuación, se puede usar como el catalizador o como un soporte para el material catalítico útil en la formación de productos hidrocarburos superiores. El uso de una alúmina fluorada puede permitir la formación simultánea de hidrocarburos superiores y la captura de haluro de hidrógeno formado en la reacción.

En una realización de la invención una zeolita ZSM-5 de intercambio de Mn que tiene una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 se usa como el catalizador de acoplamiento. En ciertas condiciones del proceso, puede producir una selectividad adaptada de productos hidrocarburos líquidos.

En una realización de la invención, una zeolita ZSM-5 de contenido de aluminio reducido se puede usar como un catalizador de acoplamiento. Generalmente, un tratamiento de desaluminación del catalizador de acoplamiento puede proporcionar beneficios tales como selectividad más alta hacia productos de BTX mientras mantiene alta conversión (>99%).

Además, la desaluminación se puede prolongar la vida útil del catalizador, puede mejorar la estabilidad térmica de corto y largo plazo, y también puede reducir la generación de coque. La desaluminación de un catalizador de zeolita se puede realizar mediante el tratamiento selectivo de la zeolita de intercambio de hidrógeno con un compuesto que reacciona específicamente con centros de aluminio formando compuestos volátiles a temperatura ambiente o complejos solubles cuando se trata en una solución acuosa. Ejemplos de agentes de desaluminación pueden incluir ácidos minerales, tales como ácido clorhídrico (HCl), ácido fluorhídrico (HF), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido oxálico, ácido malónico, vapor de agua sobrecalentada (formación de vapor), y reactivos de intercambio (SiCl_4 , $\text{NH}_4[\text{SiF}_6]$, NH_4HF_2 , AlF_3 , fosfato de triálquilo, fosfitos orgánicos).

El acoplamiento de haloalcanos se puede realizar en reactor de lecho fijo, de lecho fluidizado u otro reactor adecuado, a una temperatura (por ejemplo, de 150°C a 600°C, preferentemente de 275°C a 425°C) y presión adecuadas (de 10,13 kPa a 3545,5 kPa) y un tiempo de residencia (τ) de 1 segundo a 45 segundos. En general, un tiempo de residencia relativamente prolongado favorece la conversión de reactivos en productos, así como la selectividad de productos, mientras que un tiempo de residencia más corto implica un rendimiento más alto y (posiblemente) una economía mejorada. Es posible dirigir la selectividad de productos cambiando el catalizador, alterando la temperatura de la reacción, y/o alterando el tiempo de residencia en el reactor. Por ejemplo, en un tiempo de residencia moderado de 10 segundos y a una temperatura moderada de 350°C, xileno y mesitilenos pueden ser los componentes predominantes de la fracción aromática (benceno + tolueno + xilenos + mesitilenos; "BTXM") producida cuando el producto de una

reacción de bromación de metano se carga en un reactor de acoplamiento empaquetado con un catalizador de ZSM-5 impregnado con iones de metales, donde el metal de impregnación es Ag, Ba, Bi, Ca, Co, Cu, Fe, La, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, or Sr, y el catalizador de ZSM-5 es Zeolyst CBV 58, 2314, 3024, 5524, o 8014 (disponible en Zeolyst International, Valley Forge, Pa.). A una temperatura de la reacción de 425°C y un tiempo de residencia de 40 segundos, tolueno y benceno pueden ser los productos predominantes de la fracción de BTXM. La selectividad del producto también se puede variar controlando la concentración de dibromometano producido o cargado en el reactor de acoplamiento. La eliminación del calor de la reacción y la descoquización continua y la regeneración del catalizador usando una configuración del reactor de lecho fluidizado para el reactor de acoplamiento se puede anticipar en algunas instalaciones.

En una realización, la reacción de acoplamiento se puede realizar en un par de reactores de acoplamiento, dispuestos en paralelo. Esto permite que el proceso total se realice en forma continua, sin interrupción, aún si uno de los reactores de acoplamiento se lleva fuera de línea para la descoquización o por algún otro motivo. Se pueden utilizar redundancias similares en la bromación, la separación de productos, la generación de halógeno y otras unidades usadas en el proceso total.

En algunas realizaciones, el acoplamiento catalítico de haluros de alquilo a productos de peso molecular más alto puede derivar en la formación de olefinas. En estas realizaciones, se puede hacer reaccionar a los haluros de alquilo producidos en el paso de halogenación/reproporción sobre un catalizador para producir hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno. La carga de reactivo también puede contener haluro de hidrógeno y alcanos no halogenados desde el reactivo de bromación. En una realización, las reacciones de acoplamiento tienen lugar en un solo recipiente de acoplamiento con un solo sistema de catalizador como se muestra en la Figura 7. En otra realización dos se usan dos o más sistemas de catalizador, cada uno de los cuales en su propio reactor. La Figura 8 ilustra esto para dos sistemas de catalizador, aunque se pueden usar más. En otra realización de la invención (no ilustrada), se pueden mezclar dos o más catalizadores juntos usando un solo recipiente de reacción.

Por conveniencia, los dibujos ilustran reactores de lecho fijo. En otras realizaciones de la invención, los sistemas de reactor pueden usar reactores de lecho fijo, de lecho móvil, de lecho fluidizado, o cualquier otro reactor adecuado o combinaciones de estos tipos de reactores.

De acuerdo con la invención, cualquiera de numerosos catalizadores o una combinación de dos o tres de estos catalizadores se puede usar para facilitar la formación de olefinas livianas a partir de hidrocarburos halogenados.

Ejemplos no taxativos incluyen diferentes sílico-alumino fosfatos y alumino silicatos, tales como SAPO-34 y sus análogos sustituidos de estructura (sustituidos con, por ejemplo, Mg, Ca, Sr, Ba, K, Ag, P, La, o Zn), erionita, ferrierita, ALPO-5, MAPO-36, ZSM-12, ZSM-57, ZSM-23, ZSM-22 y MCM-22. Los catalizadores para producir olefinas livianas pueden incluir SAPO-34, CoSAPO-34 (SAPO-34 no sustituido con Co), ZSM-5 impurificado con metal alcalinotérreo que tiene una cantidad de carga inferior al 20% en peso,

preferentemente en la gama del 0,5% al 10%. Los procedimientos de síntesis y preparación para estos materiales se describen en los Ejemplos de la presente.

El acoplamiento de haluros de alquilo a olefinas se pueden realizar en un reactor de lecho fijo, de lecho móvil, de lecho fluidizado, o cualquier otro reactor adecuado, a una temperatura (por ejemplo de 300°C a 600°C, preferentemente de 400°C a 500°C) y presión adecuadas (por ejemplo, de 10,1 kPa a 1013 kPa) y un tiempo de residencia (τ) de 0,1 segundo a 10 segundos. En general, un tiempo de residencia relativamente corto puede favorecer la conversión de reactivos en productos deseados, así como mejorar la selectividad de productos. Es posible dirigir la selectividad de productos cambiando el catalizador, alterando la temperatura de la reacción, y/o alterando el tiempo de residencia en el reactor.

Por ejemplo, con un catalizador basado en ZSM-5 (por ejemplo, 55% Mg/8014), a un tiempo de residencia corto (<1 segundo) y a una temperatura moderada (400°C), el propileno es el componente predominante de olefinas livianas. Con un SAPO-34, a una temperatura de la reacción superior a 450°C, etileno es el componente predominante de las olefinas livianas. La eliminación del calor de la reacción la descoquización continua y la regeneración de catalizador usando una configuración de reactor de lecho fluidizado para el reactor de acoplamiento se puede anticipar en alguna realizaciones de la invención.

En otras realizaciones, el acoplamiento de catalizador de haluros de alquilo a productos de peso molecular más alto pueden derivar en la formación de alcoholes u oxigenados. En una realización, el MeBr resultante puede reaccionar sobre un catalizador adecuado (por ejemplo, silicato de Ca como se describe más detalladamente en la presente) para formar alcoholes u otros oxigenados, que generan HBr y H₂O en el proceso.

En otra realización, la formación de oxigenados puede tener lugar en un solo recipiente de la reacción. En esta realización una solución acuosa de SeO₂ se puede usar para formar alcoholes y/u otros oxigenados. El uso de una solución acuosa de SeO₂ se describe más detalladamente a continuación.

En algunas realizaciones, el acoplamiento catalítico de haluros de alquilo a productos de peso molecular más alto puede derivar en la formación de compuestos aromáticos tales como mesitileno. En una realización, un catalizador adecuado para formar mesitileno puede ser un catalizador ZSM-5 modificado. Un ejemplo de un catalizador de ZSM-5 modificado adecuado puede ser un catalizador de ZSM-5 modificado de óxido de cobre (CuO)/óxido de zinc (ZnO) sintetizado usando una técnica de impregnación húmeda.

Un ejemplo de una técnica de impregnación húmeda adecuada puede incluir usar una solución de nitrato de metal para recubrir un soporte de catalizador seguido por la calcinación. Por ejemplo, se puede disolver nitrato de cobre y nitrato de zinc en agua desionizada para formar una solución. Si es necesario, el valor del pH de la solución se puede ajustar agregando una base, tal como hidróxido de amonio. Un catalizador de zeolita ZSM-5 se puede agregar entonces a la solución y dejar remojar. En algunas realizaciones, el catalizador puede remojar en la solución durante 24 horas. Después de que se ha remojado el catalizador en la solución, el exceso de agua se puede eliminar

bajo vacío y el catalizador se puede secar y calcinar. El material se puede calentar a una temperatura de entre 100°C y 150°C durante 12 horas para eliminar por lo menos una parte del agua. El material secado luego se puede calcinar a una temperatura de 450°C a 850°C durante 6 horas usando una velocidad de calentamiento de 1°C/minuto. Un ejemplo de un catalizador de ZSM-5 modificado adecuado es un catalizador de ZSM-5 impregnado con 7% de CuO/0,5% de Zn con una relación de sílice a aluminio de 55.

Reducción de Coque en la Reacción de Acoplamiento Catalítico

Como se señaló previamente, el proceso de producción de hidrocarburos superiores usando haluros de alquilo puede generar coque (un residuo sólido rico en carbono) como un subproducto indeseado sobre el catalizador y las paredes del reactor. Además, puede reducir la productividad debido a la necesidad de descoquización en forma regular. En algunas realizaciones, una molécula de base de Lewis, tal como agua, dióxido de carbono y monóxido de carbono, se puede agregar al catalizador para reducir la cantidad de coque que se genera. Se cree que la molécula de base de Lewis, tal como agua, reacciona con las carbonaciones más reactivas sobre la superficie del catalizador que previene la eliminación de fragmentos ricos en hidrógeno y la conversión consecutiva en coque. Además, la molécula de base de Lewis puede reaccionar con sitios ácidos de Lewis sobre el catalizador, impidiendo así que éstos generen coque. En algunas realizaciones, puede ser deseable proveer en forma continua moléculas de base de Lewis ya que la absorción de la base de Lewis sobre los centros ácidos catalíticos es reversible en las condiciones de la reacción. En una realización, se puede agregar menos del 15% o alternativamente menos del 10% en peso de la base de Lewis para controlar la formación de coque.

Separación de Productos hidrocarburos y Recuperación de Halógeno

Los productos de acoplamiento pueden incluir hidrocarburos superiores y HBr. En las realizaciones que se muestran en las Figuras 1 y 2, los productos que salen del reactor de acoplamiento pueden primero enfriarse en un intercambiador de calor y luego enviarse a una columna de absorción. HBr se puede absorber en agua usando una columna empaquetada u otro dispositivo de contacto. El agua de entrada y la corriente de producto se pueden poner en contacto en un flujo co-corriente o contracorriente, donde se prefiere el flujo contracorriente por su eficiencia mejorada. La absorción de HBr se puede realizar en forma sustancialmente adiabática o sustancialmente isotérmica. En una realización, la concentración del ácido bromhídrico después de la absorción está en la gama del 5% al 70% en peso, con una gama preferida del 20% al 50% en peso. La presión de operación puede estar en la gama de 101,3 kPa a 5065 kPa, más preferentemente de 101,3 kPa a 3039 kPa. En el laboratorio, se puede usar una columna de vidrio o una columna revestida con vidrio con empaquetamiento cerámico o de vidrio. En una planta piloto o comercial, se puede utilizar uno o más materiales durables, resistentes a la corrosión, como se describe más detalladamente a continuación.

En una realización de la invención, los productos hidrocarburos se pueden recuperar como un líquido desde la columna de absorción de HBr. Esta corriente de hidrocarburos

líquidos puede separarse en fases de la corriente de HBr acuosa usando un separador de líquido y líquido y enviarse a la unidad de limpieza de productos. En otra realización, los productos hidrocarburos se recuperan de la columna de HBr como una corriente de gas, junto con el metano sin convertir y otros gases livianos. Los productos pueden entonces separarse y recuperarse desde el metano y gases livianos usando cualquiera de numerosas técnicas. Ejemplos no taxativos incluyen tecnologías de destilación, adsorción de oscilación de presión, y separación de membrana.

En algunas realizaciones, la unidad de limpieza de productos puede comprender o incluir un reactor para convertir hidrocarburos halogenados presentes en la corriente de productos en hidrocarburos no halogenados. Por ejemplo, en ciertas condiciones, pequeñas cantidades de bromoalcanos de C_1 - C_4 , bromobenceno y/u otras especies bromadas pueden formarse y pasar desde el reactor de acoplamiento al separador de líquidos y líquidos 15 y luego a la unidad de limpieza de producto 17 como se muestra en la Figura 1. Estas especies bromadas se pueden "hidrodeshalogenar" en un reactor adecuado.

En una de dichas realizaciones, dicho reactor comprende un convertidor catalítico de lecho fijo continuo empaquetado con un catalizador de metal o de óxido de metal con soporte. Ejemplos no taxativos del componente activo pueden incluir cobre, óxido de cobre, paladio, y platino, donde el paladio es preferido. Ejemplos no taxativos de materiales de soporte incluyen carbono activo, alúmina, sílice y zeolitas, donde alúmina es el preferido. El reactor se puede operar a una presión de 0 kPa a 1035 kPa, preferentemente de 0 kPa a 39 kPa, y a una temperatura de 250°C a 400°C, preferentemente de 300°C a 350°C, con un GHSV de 1200 h^{-1} a 60 h^{-1} , preferentemente de 240 h^{-1} . Cuando el bromobenceno (por ejemplo) se pasa sobre dicho reactor, se convierte rápidamente en benceno y HBr, con algunos hidrocarburos livianos (por ejemplo, de C_3 - C_7) producidos como subproductos. Aunque la deposición de carbono (coquización) puede desactivar el catalizador, el catalizador se puede regenerar mediante la exposición a oxígeno y luego a hidrógeno a, por ejemplo, 500°C y 400°C, respectivamente.

Después de que el HBr se separa de los productos hidrocarburos, el metano sin convertir puede salir con los gases livianos en la salida de vapor de la unidad de absorción de HBr. En una realización de la invención, el metano sin convertir se puede separar de los gases livianos en una unidad de separación ("SEP II" en las Figuras), que opera usando la absorción de oscilación de presión o temperatura, la separación basada en membrana, la destilación criogénica (preferible para la producción a gran escala), o algún otro proceso de separación adecuado. Las bajas conversiones de metano en el reactor de bromación pueden derivar en los productos de acoplamiento que se transportan con los gases livianos, que a su vez pueden necesitar la recuperación de estas especies desde los gases livianos. Las tecnologías de separación que se pueden emplear con este propósito incluyen, en forma no taxativa, destilación, adsorción de oscilación de presión o temperatura y tecnologías basadas en membrana.

En otro aspecto de la invención, se provee un proceso para separar HBr anhidro de una solución acuosa de HBr. El HBr forma un azeótropo de alto punto de ebullición con agua; en consecuencia, la separación de HBr de la solución acuosa requiere la rotura del

azeótropo usando un agente de extracción o desviando el azeótropo usando destilación de oscilación de presión. La Figura 9 ilustra una realización de una unidad de destilación extractiva para separar HBr de agua. El agua se puede extraer en una columna de destilación 80 y el HBr se puede obtener como la corriente de destilación 81. La corriente destilada también puede contener pequeñas cantidades de agua. En una realización, la columna de destilación 80 es una torre de bandeja o una columna empaquetada. El empaquetado cerámico convencional puede ser preferido al empaquetado estructurado. La sal de bromuro acuosa, tal como CaBr_2 , se puede agregar en la parte superior de la columna de destilación, que deriva en la extracción de agua desde HBr acuoso. Puede no ser necesario un condensador para la columna. Se puede usar un equipo de transferencia calorífica 83 para mantener el flujo de vapor en la columna de destilación. La corriente diluida de CaBr_2 acuosa 82 se puede enviar a la sección de evaporación 86, que, opcionalmente, tiene una sección con bandeja o empaquetada. La corriente de fondo de la columna se puede calentar antes de ingresar en la sección de evaporación. La corriente 87 puede comprender principalmente agua (y no más que trazas de HBr) y puede salir de la sección de evaporación.

En una realización, el HBr se puede desplazar como un gas desde su solución acuosa en la presencia de un electrolito que comparte un ion común (Br^- o H^+) o un ion (por ejemplo, Ca^{2+} o SO_4^{2-}) que tiene una energía de hidratación más alta que HBr. La presencia del electrolito empuja el equilibrio $\text{HBr}_{\text{ac}} \leftrightarrow \text{HBr}_{\text{gas}}$ hacia la evolución de gas, que se puede facilitar más calentando la solución.

Las soluciones acuosas de bromuros de metales tales como CaBr_2 , MgBr_2 also KBr , NaBr , LiBr , RbBr , CsBr , SrBr_2 , BaBr_2 , MnBr_2 , FeBr_2 , FeBr_3 , CoBr_2 , NiBr_2 , CuBr_2 , ZnBr_2 , CdBr_2 , AlBr_3 , LaBr_3 , YBr_3 , y BiBr_3 se pueden usar como agentes de extracción, donde las soluciones acuosas de CaBr_2 , MgBr_2 , KBr , NaBr , LiBr o mezclas de ellos son preferidas. La corriente de fondo de la columna de destilación puede contener una solución diluida del agente de extracción. Esta corriente se puede enviar a otra columna de destilación o un vaporizador donde se puede evaporar agua y el agente de extracción se puede concentrar antes de enviarlo de regreso a la columna de destilación extractiva. Se puede usar ácido sulfúrico como un agente de extracción si su reacción con HBr para formar bromo y dióxido de azufre se puede minimizar. Los experimentos realizados para demostrar la separación de HBr anhidro de la solución acuosa de HBr se describen en los Ejemplos 2 y 3.

En otro aspecto de la invención que se muestra en la Figura 10, un proceso para separar HBr anhidro de una solución acuosa de HBr se provee usando la absorción de oscilación de temperatura. Como se describió anteriormente, el HBr se puede absorber desde la corriente de productos usando una solución acuosa. El efecto de la temperatura sobre la solubilidad de HBr en agua se muestra en Figura 11. La columna de absorción de HBr puede usar HBr acuoso como la carga de manera tal que la concentración de carga total sea por lo menos el 48% en peso de HBr, y después de absorber HBr, la concentración de salida pueda ser entre el 50% y el 80% de HBr en peso. En una realización, la salida del sistema de absorción puede ser una corriente de HBr acuoso concentrado con una concentración de por lo menos el 48% de HBr en peso, donde la concentración preferida es entre el 55% y el 75% de HBr en peso. La corriente de HBr acuoso concentrado se puede enviar al estado de evaporación para la recuperación de HBr. En una realización, la

columna de absorción puede ser acero de carbono revestido con vidrio o acero de carbono revestido con polímero. Se pueden usar intercambiadores de calor de grafito en el proceso.

En una realización, la columna de absorción puede ser una columna empaquetada. En otra realización, se puede usar una columna de bandeja. La columna de absorción puede operar a una temperatura de 150°C o menor. Como se puede generar una gran cantidad de calor durante la absorción de HBr, el calor se puede eliminar usando un intercambiador de calor de circulación externa. Los productos hidrocarburos pueden salir en la salida de gas.

Los hidrocarburos con punto de ebullición más alto pueden condensarse y salir con la salida, donde se pueden separar usando un separador de fase de líquido y líquido (no se ilustra en el dibujo), ya que el HBr acuoso y la fase de hidrocarburos se separan. A presiones superiores a 506.5 kPa, los hidrocarburos líquidos pueden separarse fácilmente de los gases livianos y de HBr enfriando la corriente y usando la separación rápida antes de introducir el gas en la columna de absorción. Como la tendencia general, la temperatura requerida para un raspador de HBr puede aumentar con la presión. Después de la separación de fases, el HBr acuoso se envía a un calefactor donde la temperatura aumenta. La disminución en la solubilidad de HBr a esta temperatura deriva en la eliminación de HBr en la fase gaseosa. En algunas realizaciones, la cantidad de trazas de agua se puede eliminar con el HBr. Sin embargo, en la mayor parte de los casos, las mediciones en el laboratorio no detectaron ninguna cantidad de agua presente en el vapor de HBr. El HBr acuoso puede salir del calefactor/evaporador y se puede enfriar antes de la recirculación a la columna de absorción.

En otro aspecto de la invención, se proporcionan diferentes enfoques de la limpieza (separación y/o purificación) de productos. Numerosas especies de bromuro pueden estar presentes en la corriente de producto no purificado: HBr, bromuros orgánicos tales como bromuro de metilo y dibromometano, y bromo-aromáticos. En una realización de la invención, los productos hidrocarburos se pueden separar de especies bromadas pasando la corriente de producto sobre metal de cobre, NiO, CaO, ZnO, MgO, BaO, o combinaciones de ellos. Preferentemente, los productos pueden correr sobre uno o más de los materiales enumerados anteriormente a una temperatura de 25°C a 600°C, más preferentemente, de 400°C a 500°C. Este proceso puede ser tolerante de todo el CO₂ que puede estar presente.

En aún otra realización, HBr puede separarse de la corriente de productos hidrocarburos usando la destilación. Como el HBr es el principal componente en la corriente de productos de acoplamiento de C-C y tiene el punto de ebullición más bajo (-67°C a 101,3 kPa), el proceso de destilación se debe realizar a una presión más alta. Un esquema para el sistema de separación se muestra en la Figura 12. Si los productos del acoplamiento están a una presión más baja, se pueden comprimir a una presión de 1013 kPa o más y la primera columna (Col 1) puede separar el metano y los gases livianos del HBr y los componentes con puntos de ebullición más altos. El destilado puede comprender una pequeña cantidad de HBr. La corriente de destilado se comprime a una presión de 1519,5 kPa o más alta para aumentar la temperatura del condensador para el desmetanizador (Col 2). La corriente de fondo del desmetanizador comprende etano con una pequeña

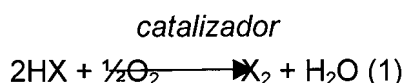
26

cantidad de HBr. La corriente de fondo de la primera columna (Col 1) se puede enviar a una serie de columnas de destilación (Cols. 3 y 4) donde el HBr se puede separar y enviar a la sección de generación de bromo (no se muestra), y los gases livianos y los productos hidrocarburos líquidos se obtienen como el destilado y el fondo, respectivamente. Las necesidades de compresión se pueden reducir si el reactor de acoplamiento se opera a una presión más alta. En ciertas realizaciones, la entrada de productos de acoplamiento al sistema de separación puede ser a una presión alta de 1519,5 kPa a 4052 kPa y por lo tanto, la compresión puede no ser necesaria corriente abajo.

En otra realización, específicamente para la producción a gran escala de hidrocarburos, el metano sin convertir se puede separar de otros hidrocarburos livianos así como productos más pesados (por ejemplo, benceno, tolueno, etc.) usando la destilación. Por ejemplo, en las Figuras 1 y 2, el metano y otros hidrocarburos livianos salen de la columna de absorción a través de una salida de gas y se dirigen a una unidad de separación (SEP II). Todo el bromuro de metilo sin convertir se puede eliminar con gases livianos y se puede reciclar de regreso al reactor de bromación/reproporción. Los hidrocarburos más pesados se pueden eliminar como un destilado líquido.

Generación de Halógeno Molecular

En una realización de la invención, la generación de halógeno catalítico se puede realizar haciendo reaccionar ácido hidrohálico y oxígeno molecular sobre un catalizador adecuado. La reacción general puede estar representada por la ecuación (1):

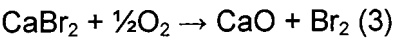
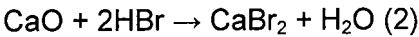


El proceso puede ocurrir a una gama de temperaturas y relaciones molares del ácido hidrohálico (HX) y del oxígeno molecular (O₂), por ejemplo de 4:1 a 0,001:1 HX/O₂, preferentemente de 4:1 (para ajustar la estequiometría de la reacción), más preferentemente de 3,5:1 (para prevenir la ruptura de HBr eventual).

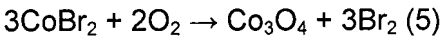
Se puede generar halógeno usando oxígeno puro, aire, o gas enriquecido con oxígeno, y la reacción se puede realizar con una variedad de gases que no reaccionan inertes tales como nitrógeno, dióxido de carbono, argón, helio, y vapor de agua que está presente. Se puede combinar cualquier proporción de estos gases como gases puros o mezclas seleccionadas de ellos, para adaptarse a los requisitos del proceso.

Se han identificado numerosos materiales como catalizadores de generación de halógeno. Es posible usar un tipo de catalizador o una combinación de cualquier cantidad, configuración, o proporción de catalizadores. Óxidos, haluros y/u oxi-haluros de uno o más metales, tales como Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Mn, Ce, V, Nb, Mo, Pd, Ta, o W son representativos, más preferentemente Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, o Ce. Los catalizadores más preferibles son óxidos, haluros, y/u oxi-haluros de Cu. Estos materiales se pueden considerar cataloreactivos como se discute más detalladamente a continuación.

Aunque no estamos obligados por la teoría, las siguientes ecuaciones se consideran representativas de la composición química que se cree que tiene lugar cuando dichos materiales se usan para catalizar la formación de halógeno:

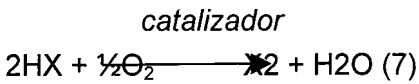


para óxidos de metales en donde el metal no cambia los estados de oxidación, y



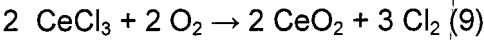
5

para óxidos de metales en los cuales el metal sí cambia estados de oxidación. La reacción neta para las ecuaciones (2)+(3) y las ecuaciones (4)+(5) es la ecuación (7):



que es equivalente a la ecuación (1).

En una realización de la invención, se usa cloro como el agente de halogenación, y bióxido de cerio (CeO_2) para catalizar la generación de cloro desde ácido clorhídrico. Las siguientes ecuaciones se consideran representativas:



para una reacción total: $2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ (10)

que es también equivalente a la ecuación (1).

Este uso de bióxido de cerio es bastante novedoso, ya que permite el consumo esencialmente completo de HCl. En cambio, las reacciones previas de óxidos de metales, HCl, y oxígeno han producido generalmente mezclas de HCl/ Cl_2 . Por lo tanto, el bióxido de cerio se puede emplear ventajosamente como un catalizador de regeneración de halógeno, específicamente donde se usa cloro para la halogenación de alcanos, con menor costo y familiaridad para la industria del cloro.

En una realización de la invención, el catalizador(es) de generación de halógeno puede apoyarse sobre alúmina porosa o no porosa, sílice, circonio, titanio o mezclas de ellos, u otro soporte adecuado. Se puede emplear una gama de temperaturas para maximizar la eficiencia del proceso, por ejemplo, de 200°C a 600°C, más preferentemente de 350°C a 450°C.

Eliminación de reactivos sólidos de Haluro de Hidrógeno y Regeneración de Haluro

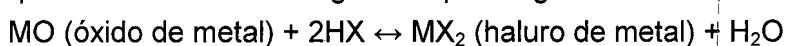
En otra realización, el haluro de hidrógeno generado durante el acoplamiento catalítico puede separarse de la corriente de producto y regenerarse usando un cataloreactivo. Un cataloreactivo puede facilitar el acoplamiento de carbono-carbono, por ejemplo la oligomerización o metatesis de hidrocarburo. El término "cataloreactivo" puede referirse a un compuesto inorgánico que (a) contiene por lo menos un átomo de metal y por lo menos un átomo de oxígeno, y (b) facilita la producción de un hidrocarburo superior. Ejemplos no taxativos de cataloreactivos incluyen zeolitas, zeolitas impurificadas, óxidos de metales, óxidos de metales mezclados, zeolitas impregnadas con óxidos de metales y materiales similares, mezclas de dichos materiales, así como cualquier otro material descrito e la presente para capturar y convertir haluros de hidrógeno. Ejemplos no taxativos de impurificadores incluyen metales alcalinotérreos, tales como calcio y magnesio, y sus óxidos y/o hidróxidos. Un listado no taxativo de óxidos de metales puede incluir óxidos de cobre, magnesio, itrio, níquel, cobalto, hierro, calcio, vanadio, molibdeno, cromo, manganeso, zinc, lantano, tungsteno, estaño, indio, bismuto y mezclas de ellos.

Sin desear quedar limitado por la teoría, se cree que un cataloreactivo puede diferir de un verdadero catalizador en que se puede convertir en un haluro de metal cuando se lo expone a un haluro de hidrógeno. El óxido de metal luego puede regenerarse tratando el haluro de metal con oxígeno o aire (preferentemente a una temperatura elevada) para permitir que por lo menos una parte del cataloreactivo se recicle dentro del proceso. El cataloreactivo también puede actuar como un agente de liberación y secuenciación de halógeno, que ofrece la posibilidad de obtener una distribución de productos de acoplamiento afinables. La elección del cataloreactivo puede permitir que la distribución de productos incluya la capacidad de producir oxigenados si se desea. El ciclo químico total puede derivar en la creación de agua como el único subproducto de la reacción. Cuando se usa exclusivamente para la captura de haluro de hidrógeno, un cataloreactivo se puede denominar reactivo sólido. Además, el uso de un reactivo sólido para la captura de haluro de hidrógeno y la recuperación de haluro elemental reduce el inventario, simplifica las operaciones del proceso y puede reducir el costo de capital total.

En una realización, un cataloreactivo puede ser un activo de reducción-oxidación o de no reducción-oxidación. Como se usa en la presente, el término "activo de no reducción-oxidación" puede referirse a un metal o un óxido de metal que tiene un solo estado de oxidación, estable. Por ejemplo, un metal u óxido de metal activo de no reducción-oxidación puede incluir, en forma no taxativa, Ni, Ca, Mg, o Ba. Los metales u óxidos de metales activos de no reducción oxidación pueden capturar y secuestrar haluro de hidrógeno sin liberar un haluro elemental en el proceso. Por ejemplo, las ecuaciones (2) y (3) presentadas anteriormente demuestran un cataloreactivo activo de no reducción-oxidación que pueden capturar eficazmente un haluro de hidrógeno. Como se usa en la presente, el término "activo de reducción-oxidación" puede referirse a un metal o haluro de metal que tiene más de un estado de oxidación estable. Por ejemplo, un metal u óxido de metal activo de reducción-oxidación puede incluir, en forma no taxativa, Cu, Co, Ce, o Fe. Una ventaja de usar óxidos de metal activos de reducción-oxidación es que pueden regenerarse a una temperatura más baja, permitiendo una reducción sustancial en la energía necesaria en el proceso general. Los metales u óxidos de metales de reducción-oxidación pueden generar haluro elemental cuando se usan en el ciclo de captura y

regeneración de haluro de hidrógeno. Por ejemplo, las ecuaciones (4) y (5) presentadas anteriormente demuestran un cataloreactivo activo de reducción-oxidación en el contexto de un sistema basado en bromo que puede liberar bromo elemental durante la reacción de captura de bromuro de hidrógeno. La cantidad de halógeno elemental liberado, si hubiera, mediante un sistema de activo de reducción-oxidación puede depender del haluro que se use, de las condiciones del reactor y de la elección del material cataloreactivo.

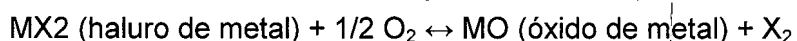
En una realización, se puede usar un reactivo sólido para capturar y oxidar haluro de hidrógeno. En esta realización, una corriente que contiene un haluro de hidrógeno se puede pasar sobre el reactivo sólido para generar el haluro de metal correspondiente. El reactivo sólido puede ser un material activo de reducción-oxidación o de no reducción-oxidación. La captura de haluro de hidrógeno se puede generalizar como:



para un reactivo sólido activo de no reducción-oxidación.

En una realización, la corriente que contiene el haluro de hidrógeno puede provenir de una variedad de fuentes. Por ejemplo, el haluro de hidrógeno puede generarse como resultado de una absorción acuosa del haluro de hidrógeno desde la corriente de productos que sale del reactor de acoplamiento. Alternativamente, la corriente que contiene haluro de hidrógeno puede ser la corriente de productos que sale del reactor de bromación o del reactor de acoplamiento. En aún otra realización, la corriente que contiene el haluro de hidrógeno puede separarse parcialmente de la corriente de productos que sale del reactor de acoplamiento. Por ejemplo, cualquier haluro de hidrógeno se puede separar de la corriente de productos junto con una corriente de metano o una corriente de hidrocarburo liviano antes de ser pasada a un recipiente que contiene un reactivo sólido. En estas realizaciones, el reactivo sólido puede usarse para capturar cualquier haluro de hidrógeno contenido dentro de la corriente, que deriva en una corriente que puede estar esencialmente libre de haluro de hidrógeno.

Un material reactivo sólido que se ha convertido en un haluro de metal puede regenerarse mediante el tratamiento con aire u oxígeno para liberar un halógeno elemental y convertir el reactivo sólido nuevamente en el material óxido original. Como se usa en la presente, el término "aire u oxígeno" puede incluir cualquier miembro de corrientes de gas basado en oxígeno o que contiene oxígeno. Ejemplos incluyen, en forma no taxativa, aire común, gas oxígeno puro (O₂), gas oxígeno que contiene cantidades menores de otros componentes gaseosos, corrientes diluidas de gas oxígeno en un gas portador (por ejemplo, helio), aire enriquecido con oxígeno, etc. La exposición al aire o al oxígeno puede regenerar la especie de haluro de metal nuevamente en la especie de metal y oxígeno correspondiente. Cuando ocurre la regeneración, el haluro elemental que se libera puede reciclarse para su uso en el reactor de bromación o en otro lugar en el proceso. La reacción en la sección de regeneración puede generalmente representarse como:



En una realización, las características de rendimiento del reactivo sólido pueden ser importantes así como determinar la configuración del reactor más adecuado para una aplicación específica. Las características importantes pueden incluir, en forma no taxativa, una alta capacidad de contener bromo regenerable, la estabilidad de la capacidad del

bromo durante miles de ciclos y la capacidad de neutralizar rápidamente el HBr y de regenerar el reactivo sólido original la contacto con el aire o el oxígeno.

En una realización, se pueden formar materiales reactivos sólidos usando formulaciones de gel de solución, formulaciones de co-precipitación, e impregnación húmeda, como se revela en la presente. Además, un reactivo sólido puede comprender cantidades pequeñas de productos químicos preparadores para aumentar la estabilidad del sólido y la velocidad de regeneración de bromo. Por ejemplo, óxido de potasio y circonio estabilizado con itrio pueden aumentar la estabilidad y las velocidades de reacción de los reactivos sólidos durante la captura de HBr y las reacciones de generación de bromo.

Los diferentes pasos de la captura y liberación de haluro de hidrógeno pueden realizarse en un recipiente, envase, o reactor a presiones y temperaturas apropiadas. Los factores que pueden afectar las condiciones de la reacción incluyen, en forma no taxativa, el material de partida o la composición de la corriente de haluro de hidrógeno, la composición del reactivo sólido, las velocidades de flujo y el tipo de reactor. En una realización, el reactor puede operarse a presión atmosférica o ligeramente por encima de ella. En otra realización, el reactor puede operarse a una presión en la gama de 101,3 kPa a 20260 kPa. En una realización, el reactor puede operarse entre 0°C y 600°C, alternativamente, entre 200°C y 500°C para facilitar la captura de haluro de hidrógeno según el material reactivo sólido seleccionado. Por ejemplo, NiO o CaO se puede usar para capturar HBr entre 425°C y 500°C para procesos basados en materiales activos de no reducción-oxidación, mientras que óxido de cobalto u óxido de cerio se pueden usar para la captura de HBr a una temperatura de 300°C a 450°C para un proceso basado en un material activo de reducción-oxidación. En una realización, el reactor se puede operar entre 0°C y 650°C, alternativamente entre 200°C y 600°C durante la oxidación y liberación de halógeno. Esto puede regenerar la especie de haluro de metal nuevamente a la especie de metal-oxígeno correspondiente. Luego de la regeneración, se libera el haluro elemental, que se puede reciclar para su uso en la reacción de bromación o en otro lugar en el proceso. Por ejemplo, NiBr₂ o CaBr₂ puede reaccionar con aire u oxígeno a una temperatura de entre 400°C y 600°C para regenerar bromo en un proceso basado en material activo de reducción-oxidación, mientras que bromuro de cobalto o bromuro de cerio pueden reaccionar con aire u oxígeno a una temperatura de entre 200°C y 55°C para regenerar bromo en un proceso basado en material activo de reducción-oxidación.

Materiales para Eliminación y Regeneración de Haluro de Hidrógeno

En una realización de los procesos descritos en la presente, diferentes materiales pueden actuar como un material activo catalizador o cataloreactivo, o un soporte. En algunas realizaciones, el HBr gaseoso se puede eliminar selectivamente de la corriente de producto a través del uso de un reactivo sólido basado en silicato de calcio. En esta realización, como se elimina el HBr gaseoso de la corriente de producto se puede convertir directamente en Br₂ en un segundo paso usando un oxidante adecuado, por ejemplo oxígeno. Generalmente, es deseable que el reactivo sólido basado en silicato de calcio tenga una alta capacidad de bromo, por ejemplo más de 4 mmol de Br₂/cm³, cíclicamente estable durante muchos ciclos, está en una forma tal que se pueda usar en reactores de lecho fijo, móvil o fluidizado y que tenga un riesgo ambiental, de salud y de seguridad mínimo. En una realización, un reactivo sólido basado en silicato de calcio

adecuado se puede sintetizar usando una técnica de impregnación húmeda. Usando una técnica de impregnación húmeda, se puede usar un nitrato de metal para preparar el reactivo sólido, sin embargo cualquier compuesto soluble sería adecuado. En una realización, nitrato de calcio y etanol se pueden mezclar en una cantidad suficiente de manera tal que el nitrato de calcio se disuelva. También se pueden agregar nitratos de metal adicionales, tales como nitrato de potasio. El soluto se puede combinar entonces con un material de sílice adecuado de tamaño de partículas apropiado. La mezcla luego se refluje a una temperatura de aproximadamente 100°C durante aproximadamente tres a cinco horas y luego se deja secar. El material secado puede entonces calentarse a 200°C para eliminar el componente NO_x y luego los materiales se pueden calcinar a aproximadamente 550°C durante seis horas a una velocidad de calentamiento de 1°C a 5°C/minuto.

Si bien los reactivos sólidos basados en silicato de calcio adecuados para su uso en la presente invención pueden prepararse en una variedad de maneras, los reactivos sólidos basados en silicato de calcio preparados usando la técnica de impregnación húmeda descritos en la presente se han ensayado a temperaturas de neutralización de 400°C y a temperaturas de regeneración de 500°C durante 100 ciclos sin ninguna pérdida aparente de capacidad, diferentes de una rotura inicial en un período de 5-20 ciclos. Además, los reactivos sólidos basados en silicato de calcio preparados mediante este método pueden estar en una forma utilizable como sintetizados (pelotillas de hasta 2 mm) y pueden no requerir ningún agente ligante adicional para aplicaciones de lecho fijo. Los reactivos sólidos basados en silicato de calcio pueden proporcionar capacidades de bromo estable de 1,5 mmol de Br₂/g-sólido a 3 5 mmol de Br₂/g-sólido o más. En algunas realizaciones, el carácter básico de los reactivos sólidos basados en silicato de calcio se puede incrementar a través del agregado de metales alcalinos, que pueden aumentar las velocidades de regeneración. Por ejemplo, el agregado de potasio en una relación molar de 5:20:75 (K:Ca:SiO₂) puede aumentar las velocidades de reacción 5 veces comparada con los materiales con solamente calcio.

En una realización, se puede usar un nano-compuesto basado en óxido de níquel (NiO) como un reactivo sólido para la captura selectiva de HBr y su posterior conversión en Br₂. Los materiales usados para el nano-compuesto basado en NiO pueden presentar alta capacidad (4 mmol de Br₂/g o más alta), velocidades de generación de Br₂ rápidas y estabilidad de ciclos de largo plazo. Como se usa en la presente, por el término "estabilidad de ciclo" se entiende que las propiedades claves del reactivo sólido, tal como, en forma no taxativa, capacidad, velocidades de captura y regeneración, etc, no cambian apreciablemente cuando el sólido se cicla repetidamente entre los estados de óxido y bromuro, así como entre la baja y alta temperatura. Diferentes realizaciones de compuesto químico húmedo se pueden usar para sintetizar reactivos sólidos de nano-compuestos, que incluyen gel de solución, gel de solución acoplado con gotas de aceite, y métodos basados en co-precipitación, como se describe más detalladamente a continuación. Si bien estas realizaciones se pueden describir en términos de reactivos sólidos basados en NiO para la captura de HBr/regeneración de Br₂, las técnicas de síntesis también pueden ser aplicables para otros reactivos sólidos basados en óxidos de metales. Ejemplos no taxativos incluyen óxidos de cobalto, cobre, calcio y hierro para captura/regeneración de Br₂. Además, estas técnicas también pueden ser aplicables para

reactivos sólidos regenerables para eliminación de CO_2 ($\text{ZnO} \leftrightarrow \text{ZnCO}_3$) y combustión de bucle de producto químico ($\text{NiO} \leftrightarrow \text{Ni}$).

En otra realización, el HBr gaseoso se puede eliminar selectivamente de la corriente de producto a través del uso de materiales basados en alúmina fluorada. Una alúmina fluorada impurificada con óxido de metal (por ejemplo, FAI_2O_3) puede ser un reactivo sólido estable para la captura de haluro de hidrógeno y la regeneración de halógeno elemental. En algunas realizaciones, un material de alúmina fluorada, tal como una alúmina fluorada impurificada con óxido de calcio, se puede usar como un cataloreactivo para la síntesis de metanol. Como catalizador FAI_2O_3 puede ser eficaz en la conversión de algunas olefinas (por ejemplo, isobutileno) en hidrocarburos superiores, y se puede usar como catalizador o componente del catalizador para el acoplamiento de haluro de alquilo en hidrocarburos superiores. Los materiales de alúmina fluorada pueden presentar una capacidad de bromo estable de 2,0 a 2,5 mmol de Br_2/g durante muchos ciclos, por ejemplo hasta 500 ciclos. Los materiales de alúmina fluorada pueden presentar alta actividad catalítica debido a las fuertes interacciones entre la estructura cristalina de soporte fluorado y cualquier metal u óxido de metal impurificado adicional o ion intercambiado con el material. La presencia de flúor en el material puede derivar en la acidez de Lewis aumentada que también puede explicar un alto nivel de actividad catalítica. Los catalizadores o cataloreactivos preparados usando un material de alúmina fluorada puede ser adecuado para su uso en aplicaciones de lecho fijo, móvil y fluidizado.

Se pueden usar materiales adicionales con material de alúmina fluorada para formar un catalizador o cataloreactivo para su uso en la producción de hidrocarburos superiores. Por ejemplo, NiO y CaO se pueden apoyar sobre una alúmina fluorada de área superficial alta. Estos materiales se pueden impurificar con uno o más metales alcalinos o alcalinotérreos, que pueden aumentar la regeneración de haluro elemental cuando se usan estos materiales. Si bien no deseamos atarnos a la teoría, creemos que a diferencia de un soporte inerte, un material de alúmina fluorada puede reaccionar con un material activo (por ejemplo, un óxido de metal tal como NiO , CaO , etc.) como consecuencia de la acidez de Lewis del material, que puede derivar en la inmovilización de la superficie del material activo. La inmovilización del material activo puede reducir o eliminar la sinterización, que puede derivar en la degradación del catalizador o cataloreactivo.

La alúmina fluorada de alta área superficial (FAI_2O_3) se puede sintetizar impregnando una alúmina de área superficial alta con una solución acuosa de fluoruro de amonio, que se usa como un agente de fluoración. Después de agitar la mezcla durante una cantidad suficiente a temperatura ambiente, el exceso de solución se puede evaporar. Este material resultante se puede secar en un horno, luego calcinar bajo N_2 . Luego se pueden agregar materiales adicionales a la alúmina fluorada. Por ejemplo, nitrato de níquel o nitrato de calcio se puede usar para la impregnación húmeda de la alúmina fluorada mediante calcinación para producir alúmina fluorada impurificada con NiO o CaO , respectivamente.

En una realización, un material activo puede comprender menos del 25% o menos del 30%, o alternativamente, menos del 15% en peso de flúor en una estructura de alúmina. La alúmina base puede ser cualquier alúmina adecuada y puede incluir, por ejemplo, esferas, elipsoides, toroides, etc. En una realización, una esfera de alúmina de 2 a 3 milímetros

(comercialmente disponible como Davicat Al-2750 from W.R. Grace & Co. de Columbia, MD) se puede usar como el material de partida para la síntesis de una alúmina fluorada.

En otra realización, el haluro de hidrógeno generado en el proceso descrito en la presente se puede eliminar usando una sal de haluro de metal con una pluralidad de estados de oxidación. En una realización, el metal puede ser cobre, que puede formar dos estados de oxidación estables con un haluro tales como bromo. En una realización en la cual el halógeno es bromo, el cobre puede formar tanto CuBr como CuBr_2 . Mediante la ciclación entre dos estados de oxidación de Cu, se puede crear un bucle de reciclado cerrado de bromo en donde el bromo se retiene principalmente como una sal de bromuro.

En una realización, alquilos bromados del reactor de bromación se pueden acoplar mediante el contacto con un catalizador apropiado para producir productos y HBr . Los gases del reactor de acoplamiento se pueden enfriar y poner en contacto con agua para absorber HBr y permitir que los productos de acoplamiento principalmente libres de HBr se envíen a la separación y recuperación de producto. La solución acuosa de HBr se puede poner en contacto con CuBr , que se puede reciclar desde un paso de generación de bromo que se describe a continuación. Se puede utilizar aire u oxígeno para facilitar una reacción entre HBr y CuBr que deriva en la conversión del CuBr en CuBr_2 y agua. En otra realización, una solución acuosa de $\text{CuBr}/\text{CuBr}_2$ se puede usar como el absorbente en la separación de contacto de los productos del reactor de acoplamiento desde el HBr .

Los sólidos de CuBr_2 , CuBr sin reaccionar y agua se pueden separar usando cualquier técnica capaz de eliminar sólidos de una solución acuosa. Por ejemplo, las técnicas de separación adecuadas pueden incluir, en forma no taxativa, la cristalización o cristalización de evaporación seguida por la filtración o centrifugación. Los cristales de CuBr_2 , que pueden aún contener agua, pueden secarse a una temperatura suficientemente baja para evitar la liberación de bromo. En una realización, la temperatura de secado puede ser inferior a 200°C . Los cristales de CuBr_2 secados pueden entonces enviarse a una unidad de generación de bromo.

En una realización, la unidad de generación de bromo puede comprender una cámara de calefacción para calentar el CuBr_2 a 275°C , que deriva en la conversión del CuBr_2 en CuBr y la liberación de bromo como un vapor. En esta realización, un gas portador puede usarse para eliminar el bromo generado por el CuBr_2 en la unidad de generación de bromo. En una realización, el gas portador puede ser metano o cualquier otra corriente de hidrocarburo liviano. Los productos de la unidad de generación de bromo, que incluyen bromo y cualquier hidrocarburo liviano que compone el gas portador, se pueden separar del CuBr sólido y enviar a un reactor de bromación donde se realizó la reacción de bromación. Los productos de la unidad de generación de bromo pueden calentarse para aumentar la temperatura de la mezcla a la temperatura deseada en un reactor de bromación. El CuBr sólido que se genera se puede reciclar hacia el reactor de captura de HBr . En algunas realizaciones, el reactor de generación de bromo y el reactor de bromación pueden tener lugar en el mismo recipiente.

En otra realización, el proceso basado en bromuro de cobre descrito anteriormente se puede usar como un material depurador para capturar todo el haluro de hidrógeno que pasa a una corriente de proceso que sale del proceso. Por ejemplo, una solución acuosa

o un lecho seco de CuBr se puede usar como una trampa de HBr final antes de que las corrientes de venteo salgan del proceso. Dichas trampas pueden impedir que todo el HBr escape del proceso y permitir que el HBr se capture y se convierta posteriormente en bromo elemental para su reutilización en el proceso.

Métodos de Preparación de Catalizadores y Cataloreactivos

Cualquiera de los materiales útiles como catalizadores de acoplamiento, o aún catalizadores de bromación o de oxidación, se puede sintetizar usando una variedad de métodos. Como se mencionó anteriormente, un reactivo sólido de nano-compuesto basado en NiO (por ejemplo, la forma de polvo) se puede sintetizar usando un procedimiento basado en gel de solución. Un ejemplo de un procedimiento basado en gel de solución típico para la síntesis de reactivo sólido de nano-compuesto (forma de polvo) se describe en la Figura 13. Por ejemplo, para sintetizar un nano-compuesto de NiO-K₂O-Y₂O₃-ZrO₂-Al₂O₃, un precursor de aluminio (por ejemplo, isopropóxido de aluminio o tri-sec-butóxido de aluminio) y propóxido de circonio se pueden disolver en isopropanol. La concentración total de Al(III) puede ser 0,6 M (generalmente controlado en la gama de 0,1 a 1,0 M). Luego se puede agregar agua desionizada gota a gota. La hidrólisis puede ocurrir al agregar y se puede promover agitando a 60°C (generalmente de 40°C a 90°C) para producir una solución sol. Un precursor de níquel (por ejemplo, nitrato o cloruro de níquel), nitrato de potasio y nitrato de itrio, la totalidad de los cuales es por lo menos parcialmente soluble en agua, se puede disolver en agua desionizada con una concentración de 3,0 M (generalmente de 1 a 6 M). La solución de Ni/K/Y se puede agregar y la solución sol luego se puede agitar durante aproximadamente 30 minutos con calentamiento cuando el volumen total de la solución sol se reduce en un 30% al 50% mediante evaporación. El de solución se puede peptizar a 60°C agregando 1 M ácido nítrico (la cantidad del ácido se puede determinar mediante la relación molar de protones a Al(III) de 0,05 a 0,4), que puede derivar en la formación de un gel. Para asegurar la buena mezcla de todos los cationes, la mezcla de gel puede luego agitares adicionalmente durante varias horas. El gel puede secarse en un horno a una temperatura de 110°C a 150°C, donde la temperatura exacta puede depender de la cantidad de precursor de níquel que se use. El material secado se puede calcinar a una temperatura de 450°C a 850°C durante 6 horas usando una velocidad de calentamiento de 1°C/minuto. El material resultante puede tener una composición nominal de 51%NiO-2%K₂O-0.6%Y₂O₃-4.4%ZrO₂-42%AlO₃.

Otro método para sintetizar reactivos sólidos de nano-compuesto puede utilizar técnicas de gel de solución acopladas con gotas de aceite (por ejemplo, la forma de pelotillas). Un ejemplo de este método se describe en la Figura 14. Por ejemplo, para sintetizar una pelotilla de nano-compuesto de NiO-AlO₃, se puede agregar nitrato de níquel de una cantidad apropiada y mezclar con una solución acuosa de boehmita a 75°C durante 2 horas. También se puede agregar ácido nítrico para peptizar la solución sol, con pH controlado en la gama de 0 a Se puede obtener un gel húmedo después de calentar y agitar 50°C durante otra hora. Un ácido orgánico tal como ácido acrílico también se puede agregar al gel como un iniciador de polimerización. El gel húmedo se puede dejar caer en una capa de aceite de parafina inmiscible y se pueden formar gránulos con forma esférica. Los gránulos pueden pasar a través de la capa de aceite y caer en una solución de amoníaco que contiene una concentración predeterminada de nitrato de níquel, donde

se pueden añejar desde 1 hora hasta 5 días. Durante el período de añejamiento, los gránulos de gel húmedo se pueden hacer partículas de gel rígido (por ejemplo, pelotillas). Los gránulos sólidos pueden entonces eliminarse y lavarse con agua y etanol, lo cual puede estar seguido por el secado a una temperatura de 100°C a 150°C. La calcinación se puede realizar a una temperatura de 450°C a 850°C durante 6 horas con una velocidad de calentamiento de 1°C/minuto.

La Figura 15 ilustra un método de co-precipitación, que es aún otro ejemplo de un método para sintetizar reactivos sólidos de nano-compuesto. Por ejemplo, para sintetizar un reactivo sólido de nano-compuesto de NiO-AlO₃, una solución acuosa de nitrato de níquel y nitrato de aluminio se puede agitar a 45°C mientras que un 5,8% de solución de NH₃·H₂O se puede agregar gota a gota. Los hidróxidos de níquel y aluminio pueden empezar a precipitarse y el pH final puede controlarse en la gama de 8 a 11. La solución completa puede entonces añejarse a 45°C durante un día antes filtrarla. Los precipitados se pueden lavar con agua desionizada y secar a una temperatura de 100°C a 150°C. El polvo secado puede entonces calcinarse a una temperatura de 450°C a 750°C durante 6 horas con una velocidad de calentamiento de 1°C/minuto.

Ejemplos de otros reactivos sólidos de nano-compuesto adecuados pueden incluir 30% NiO-Al₂O₃ mediante gel de solución; 30% NiO-Al₂O₃ con impurificación de K con gel de solución; 50% NiO-Al₂O₃ con impurificación de K y YSZ mediante gel de solución; 42% NiO-La₂O₃-Al₂O₃ mediante co-precipitación.

Todos los métodos de síntesis precedentes pueden producir un material de nano-compuesto que comprende un óxido de metal (por ejemplo, NiO) y uno o más componentes adicionales (por ejemplo, AlO₃, K, YSZ, o La₂O₃). Las principales variables en el procedimiento de síntesis pueden ser los componentes diferentes en el compuesto y sus composiciones respectivas, pH, tiempo/temperatura de añejamiento, concentración del óxido de metal en la solución de añejamiento de amoníaco y temperatura de calcinación.

Se ha descubierto que la composición del óxido de metal en el nano-compuesto tiene un impacto importante tanto sobre la capacidad del material como sobre su estabilidad. Si la composición del óxido de metal es demasiado baja, luego el material tiene una capacidad pequeña, pero estable (por ejemplo, la composición de NiO al 30% deriva en una capacidad estable de 1 mmol de Br₂/g, que puede ser demasiado pequeña para las aplicaciones comerciales). Sin embargo, si la composición del óxido de metal es demasiado alta, el material puede presentar una capacidad inicial alta, que puede empezar a reducirse rápidamente con los ciclos de óxido/bromuro repetidos (por ejemplo, un 70% de material de nano-compuesto de NiO-AlO₃ preparado usando un procedimiento de síntesis de gel de solución puede presentar una capacidad inicial de 7,0 mmol de Br₂/g, que puede entonces reducirse a 2 mmol de Br₂/g después de menos de 250 ciclos).

Si bien no se conoce el mecanismo exacto mediante el cual estos materiales de nano-compuesto presentan sus propiedades deseadas (por ejemplo, la estabilidad del ciclo, velocidades de reacción rápidas, etc) como un reactivo sólido, se cree que se deben a una combinación de la estructura del propio material de nano-compuesto así como el carácter y las composiciones de otros componentes dentro del nano-compuesto. La

dispersión de nivel casi molecular del óxido de metal activo dentro del material de nano-compuesto puede derivar en propiedades termodinámicas que no favorecen la sinterización de partículas como los ciclos de materiales entre los estados de óxido y bromuro. Además, también se cree que las reacciones superficiales entre el óxido de metal y por lo menos una parte de los demás componentes pueden inmovilizar el óxido de metal, impidiendo así, o reduciendo significativamente, la pérdida del área superficial debido a la sinterización. Por ejemplo, los nano-compuestos de $\text{NiO-La}_2\text{O}_3\text{-AlO}_3$ y NiO-AlO_3 presentan capacidades estables de 4,0 mmol de Br_2/g y 3,0 mmol de Br_2/g , respectivamente, mientras que un nano-compuesto de NiO-SiO_2 puede perder capacidad rápidamente mientras circula (por ejemplo, el material tiene una capacidad inicial de 3,0 mmol de Br_2/g , pero cae a 1,5 mmol de Br_2/g después de 180 ciclos). Estas tendencias pueden mantenerse verdaderas aún cuando los tres materiales se sintetizan usando técnicas y condiciones similares.

Además de impactar sobre la estabilidad de ciclo de los materiales, los demás componentes en el compuesto pueden afectar también la velocidad de la generación de Br_2 . Por ejemplo, el agregado de metales alcalinos (por ejemplo, Li, Na, K y Cs) puede aumentar significativamente las velocidades de regeneración de Br_2 de nano-compuestos de NiO . También se ha observado que los compuestos que conducen iones de oxígeno son eficaces en el aumento de las velocidades de generación de Br_2 de estos materiales. Por ejemplo, se cree que $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ en el compuesto puede reaccionar en parte para formar circonio estabilizado con itrio, YSZ, que puede ser un compuesto conductor de oxígeno.

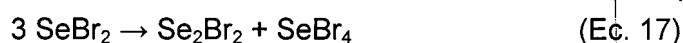
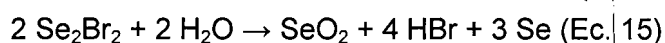
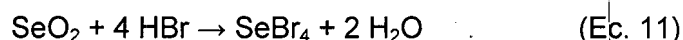
En algunas realizaciones, los reactivos sólidos de nanocompuestos se pueden encapsular. Puede ser deseable encapsular un nano-compuesto para estabilizar el tamaño de las partículas y el área superficial. En una realización, la encapsulación se puede realizar mediante microemulsión de agua en aceite, evaporación de solución que dirige el templado orgánico o métodos similares a Stober. Los factores que se deben considerar cuando se encapsula un reactivo sólido incluyen porosidad/tamaño de poros y espacio hueco dentro de la cápsula.

Proceso Acuoso para Eliminación de Haluro de Hidrógeno y Regeneración de Haluro

En una realización, haluro de hidrógeno se puede oxidar para generar el haluro elemental correspondiente usando una solución acuosa con un catalizador apropiado. El catalizador puede aprovechar el cambio en el estado de oxidación de un material con varios estados de oxidación. En diferentes realizaciones, el proceso de base acuosa se puede describir en relación con HBr y Br_2 y los semimetales Se y Te, pero debería ser evidente para un experto en el arte que el proceso no se limita a las realizaciones descritas. Tanto selenio y telurio son semimetales que tienen varios estados de oxidación que incluyen -2, 2, 4 y 6. Varios elementos con varios estados de oxidación incluyen, en forma no taxativa, Cu(II)/Cu(I) , Fe(III)/Fe(II) , Sb(V)/Sb(III) , Mn(IV)/Mn(II) , V(V)/V(IV) , As(V)/As(III) , y Ru(IV)/Ru(III) . La siguiente descripción usa selenio como ejemplo aunque la misma descripción se aplica a telurio y otros elementos con varios estados de oxidación a menos que se indique de otro modo.

El proceso de oxidación de base acuosa aprovecha la capacidad de reducción de los compuestos Se (I) y Se (II) hacia oxígeno desde el aire, que se puede oxidar hacia Se(IV). El estado de Se(IV) es un oxidante suficientemente resistente y puede ser capaz de oxidar HBr/Br⁻ hacia bromo elemental. En dicho ciclo el selenio puede lanzarse entre los dos estados de oxidación y convierte el HBr en Br₂ usando aire u oxígeno en condiciones relativamente moderadas.

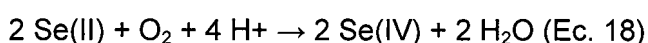
El ciclo se inicia con el compuesto Se(IV) tal como SeO₂, que puede estar en un medio ácido (un medio ácido puede aumentar el poder de oxidación de Se(IV)). Una primera serie de reacciones (Ec. 11 a Ec. 17) tiene el efecto neto de convertir HBr en Br₂ y H₂O y de convertir Se(IV) en Se(I).



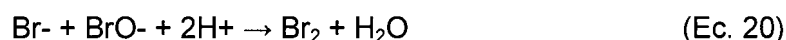
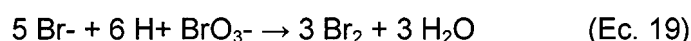
SeBr₄ es un sólido cristalino rojo anaranjado que puede disociarse a una temperatura que excede 70°C que da Se, Se₂Br₂, SeBr₂, y Br₂. El calentamiento de HBr y SeO₂ en un recipiente cerrado por encima de 45°C puede derivar en la sublimación de cristales de SeBr₄. En forma similar, el calentamiento en un envase abierto o en la presencia de gas de pasaje inerte puede derivar en que el Br₂ libre se libere junto con los demás productos, selenio metálico, que puede aparecer como un precipitado en polvo sólido al enfriar, y los bromuros inferiores Se₂Br₂ y SeBr₂ observados como líquido aceitoso rojo en reflujo (Se₂Br₂ es rojo oscuro, líquido aceitoso pungente que tiene un punto de ebullición de 225°C a 230°C).

La reacción de acuerdo con la Ecuación 11 puede tener lugar a aproximadamente la temperatura ambiente o menos mientras que el resto de las ecuaciones pueden tener lugar a una temperatura en la gama de 65°C a 300°C y a una presión en la gama de 10,13 kPa a 4052 kPa. A la temperatura de la reacción el bromo se puede evaporar desde el reactor junto con vapor de agua debido a las reacciones mostradas en la Ecuación 12 a Ecuación 14. A pesar de la existencia de un azeótropo de HBr-agua, el HBr no puede escaparse del sistema debido a que prácticamente la totalidad del bromo se puede unir como especie de selenio y la solución puede contener relativamente bajas concentraciones de HBr en una composición azeotrópica o inferior a azeotrópica. Sin embargo, el proceso puede ser tolerante a la presencia de pequeñas cantidades de HBr en la fase de vapor.

Una segunda serie de reacciones (ecuación 18 – ecuación 20) puede derivar en la regeneración del Se(IV) activo. Esto puede hacerse en forma simultánea o secuencial con el primer grupo de reacciones:

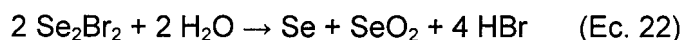


Se(IV) puede no oxidar Br_2 hacia BrO_3^- . El potencial de electrodo para la reacción de Br_2 a BrO_3^- es 1,482 V que es 25 superior al potencial de oxidación de Se(IV)/Se(II). El potencial de electrodo para Br_2/BrO^- es 1,547 V, que puede ser suficientemente alto de manera tal que la reacción hacia hipobromito no ocurra. Los potenciales de reducción-oxidación de selenio no son tan altos, lo cual hace que sea improbable cualquier oxidación. Aun si se genera en cantidades pequeñas BrO^- y BrO_3^- pueden no salir del sistema debido a las siguientes reacciones en el medio ácido en el reactor:



Estas reacciones pueden mantener una baja concentración de cualquier oxibromuro de selenio ya que pueden reaccionar tan pronto como se formen. Los dos productos principales que salen del sistema pueden incluir bromo y agua. En condiciones de operación normales, estos componentes pueden salir como vapor. Los demás componentes de la mezcla de la reacción pueden generalmente ser no volátiles. Sin embargo, los componentes de trazas diferentes de bromo y agua pueden aparecer en la corriente de productos que dependen de las condiciones y del tipo del reactor.

Un beneficio de este proceso es la seguridad de operación. Aunque algunos de los reactivos pueden ser compuestos volátiles y tóxicos (por ejemplo SeBr_4 y Se_2Br_2), el peligro se puede reducir o eliminar usando una gran cantidad de agua en el caso de un derrame. El agua puede cambiar rápidamente los bromuros tóxicos, volátiles hacia sólidos inertes (Se) y especies acuosas no volátiles (por ejemplo, SeO_2). Por ejemplo, las ecuaciones 11 y 12 demuestran las reacciones de SeBr_4 y Se_2Br_2 con agua.



En una realización que usa yodo y selenio, o yodo y telurio, el mismo grupo de ecuaciones se puede aplicar (por ejemplo, la Ecuación 11-Ecuación 22) y por lo tanto, selenio o telurio se puede usar como un catalizador para la oxidación de yoduro de hidrógeno a yodo. En esta realización, la presión puede estar en la gama de 10,1 kPa a 4052 kPa, mientras que la temperatura de operación puede ser más baja ya que HI es un agente de reducción más resistente. Por ejemplo, la temperatura del sistema puede estar en la gama de 0°C a 120°C. En algunas realizaciones, telurio y selenio se pueden usar para convertir ácido clorhídrico en cloro, aunque pueden ser necesarias temperaturas más altas. Por ejemplo, la temperatura está en la gama de 150°C a 580°C, que puede derivar en las reacciones que ocurren en la fase gaseosa. Dichas reacciones pueden generalmente describirse con las ecuaciones 11 a 14. Se puede usar telurio como catalizador para la generación de bromo desde bromuro de hidrógeno con procesos químicos idénticos a aquellos descritos para el sistema de selenio precedente, sin embargo las temperaturas pueden ser más altas que para selenio. En una realización que utiliza telurio para generar bromo desde bromuro de hidrógeno, la temperatura de la reacción puede estar en la gama de 100°C a 350°C.

La Figura 16 ilustra una realización esquemática de un sistema de reacción para la conversión de HBr en Br_2 . En esta realización, una corriente que contiene HBr 90 y una

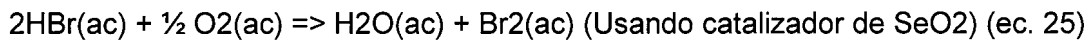
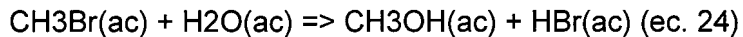
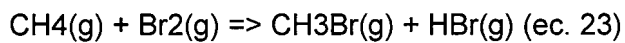
corriente que contiene aire u oxígeno 91 se puede cargar a un reactor 92 que contiene una solución acuosa de bromuro de selenio, diferentes oxibromuros (por ejemplo, SeOBr_2 , Se_2Br_2 etc.), o cualquier combinación de ellos. El óxido de selenio, si está presente durante la reacción, puede estar en una fase de suspensión. Los productos se pueden eliminar del reactor como una corriente de vapor. La corriente de salida del reactor 93 puede contener bromuro de selenio y HBr. Debido a la presencia del azeótropo de HBr-agua y el hecho de que el punto de ebullición de bromuro de selenio sea más alto que bromo o agua, puede ser posible usar un sistema de destilación reactiva 94 para fraccionar la salida del reactor 93 mediante lo cual solamente bromo, agua, oxígeno sin convertir, y oxígeno salen del sistema en la mezcla de productos 95. La corriente de fondo 96 puede devolver cualquier compuesto selenio al reactor 92. En una realización, el rendimiento del sistema se puede mejorar cambiando la etapa de carga y la cantidad de etapas del fraccionador 94. En otra realización, el rendimiento del sistema se puede mejorar agregando un equipo de transferencia calorífica, variando las relaciones de reflujo y transferencia calorífica, o una combinación de ellas. La mezcla de productos 95 que contiene bromo, agua, oxígeno y nitrógeno se puede procesar usando cualquiera de los métodos revelados en la presente.

En otra realización, cualquier haluro de hidrógeno en el reactor de acoplamiento se puede separar de los productos de acoplamiento, cualquier material de partida sin reaccionar, y cualquier otro gas inerte pasando la corriente de producto de reactor de acoplamiento completa a través del sistema de catalizador de Se acuoso. En esta realización, la corriente de productos de reactor de acoplamiento se puede enfriar antes de ingresar al sistema de catalizador de Se acuoso para prevenir el sobrecalentamiento y la ebullición del medio de reacción acuoso. El HBr se puede adsorber mediante la separación de fase acuosa y fase desde cualquier hidrocarburo, que incluye cualquier producto y material de partida sin reaccionar. El sistema de Se acuoso enriquecido en HBr luego se puede recircular de regreso al reactor de generación de bromo donde se puede convertir en bromo. Este enfoque puede eliminar la necesidad para un reactor de productos de acoplamiento/HBr separados, reduciendo por lo tanto los costos de capital totales. En esta realización, el sistema de Se acuoso se puede oxidar para convertir la especie de Se en H_2SeBr_6 y H_2SeO_3 altamente solubles en agua antes de ponerse en contacto con la corriente de producto de reactor de acoplamiento. Dicha oxidación puede contribuir a impedir la transferencia de cualquiera de los compuestos Se en la fase orgánica y contamina la corriente de producto final.

El reactor ilustrado en la Figura 16 puede ser un CSTR (reactor de tanque agitado continuo), sin embargo también se pueden usar otros reactores convencionales tales como CSTR en serie, PFR (reactor de flujo de obturador), columnas empaquetadas, reactores con varias entradas y salidas de vapor, varios reactores en serie, y otros tipos de reactor conocidos para los expertos en el arte.

En otra realización, el MeBr creado en la reacción de bromación puede reaccionar directamente en el proceso de oxidación acuosa a Br_2 . Esto requeriría la operación en condiciones moderadamente ácidas. Una ventaja sería la simplicidad del proceso.

El proceso puede requerir tres etapas de reacción caracterizadas por las siguientes ecuaciones:



En primer lugar, el metano se puede bromar (ecuación 23). El bromometano resultante se puede cargar a un reactor que contiene agua y la hidrólisis para producir metanol puede tener lugar (ecuación 24). El bromuro de hidrógeno se puede producir tanto en la Ecuación 23 como en la Ecuación 24. El bromuro de hidrógeno se puede oxidar en una solución acuosa mediante la acción de oxígeno en la presencia de dióxido de selenio catalítico (ecuación 15).

La bromación térmica de metano avanza de acuerdo con la (ecuación 13). La conversión de bromuro de metilo en metanol y HBr acuoso (ecuación 14) está basada en la reactividad conocida de los haluros de alquilo hacia la hidrólisis. En general esta reacción es rápida para los bromuros de alquilo a temperaturas de 100°C y a presiones de 101,3 KPa a 1013.2 KPa. La ecuación 15 se puede realizar a 100°C a través del uso de SeO₂ como un catalizador.

Recuperación y Reciclado de Halógeno Molecular

La generación de halógeno produce tanto agua como halógeno molecular. El agua se puede separar de halógeno y eliminar antes de que el halógeno reaccione con el material de partida de hidrocarburo. Cuando el halógeno es bromo, una separación de fase de líquido-líquido, de bromo-agua se puede realizar luego de la condensación de una mezcla de estas especies. Por ejemplo, en una realización, una unidad rápida de líquido-líquido se puede usar para separar la mayor parte del bromo del agua, en forma simple y no costosa. La fase de bromo generalmente contiene una cantidad muy pequeña de agua, y se puede enviar directamente al reactor de bromación. La fase de agua, sin embargo, puede contener 1-3% en peso de bromo. Sin embargo, si se usa aire en el paso de generación de bromo, nitrógeno y oxígeno sin convertir pueden estar presentes con la corriente de bromo y agua que entra al destello.

El gas que sale de la unidad de destellos principalmente consiste en nitrógeno y oxígeno sin convertir, pero transporta con él algo de bromo y agua. La cantidad de bromo que sale con la fase de vapor puede depender de la temperatura y de la presión de la unidad de separación. El destello se puede operar a temperaturas en la gama de 0°C a 50°C; sin embargo, se prefiere que una temperatura menor (por ejemplo, de 2°C a 10°C) reduzca el bromo que sale en la corriente de vapor. En una realización, la presión de operación es de 100 KPa a 5000 KPa, más preferentemente de 100 KPa a 3000 KPa. En una realización, la corriente de vapor se puede enviar a la sección de depuración de bromo para la recuperación de bromo, como se describe a continuación.

El bromo contenido en la fase rica en agua que sale del destello de líquido-líquido se puede recuperar eficazmente mediante destilación. El subproceso de destilación descrito

actualmente puede producir bromo o azeótropo de bromo-agua como un destilado; que se puede reciclar nuevamente a la unidad de destello o al proceso de oxidación de haluro de hidrógeno, como se describe en la presente. La corriente de fondo puede consistir principalmente en agua. El bromo puede reaccionar en forma reversible con agua para formar pequeñas cantidades de HBr y HOBr. En el esquema de destilación, en consecuencia los niveles de ppm de HBr (y/o HOBr) pueden estar presentes en la corriente de fondo. Se puede utilizar un rectificador de corriente lateral o raspador para producir una corriente de agua pura. Otras alternativas que pueden reducir el contenido de bromo del agua a la gama inferior a 10 ppm pueden incluir, en forma no taxativa, el agregado de ácidos como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico, en cantidades muy pequeñas para reducir el pH de la corriente de agua. La disminución del pH puede impulsar la corriente de HBr y HOBr de regreso al bromo y al agua, reduciendo sustancialmente así la pérdida de bromo en la corriente de agua. El HBr presente en la corriente de agua también se puede recuperar usando resinas de intercambio de iones o medios electroquímicos.

Recuperación de todo el Halógeno para Reutilización

Diferentes corrientes en el proceso pueden contener algo de halógeno que se puede recuperar antes del venteo o de otro modo que permite que la corriente salga del proceso. Dichas corrientes pueden surgir de la separación del bromo de componentes más livianos tales como nitrógeno u oxígeno. Por ejemplo, la condensación, la separación de vapor y líquido, la adsorción/reacción de gas y sólido, o cualquier combinación de ellos se pueden usar para separar el bromo residual en una corriente de vapor de los demás componentes de la corriente.

Las corrientes de venteo se pueden tratar para recuperar el halógeno antes del venteo de los demás componentes de la corriente. En una realización, se puede usar cualquier método de depuración que es capaz de recuperar por lo menos una parte de halógeno elemental o haluro de hidrógeno desde una corriente del proceso. Por ejemplo, un proceso de líquido enfriado o un proceso de depuración de sólido se puede usar para recuperar halógeno.

En una realización, el proceso de depuración puede consistir 5 en una sola técnica de paso, o se puede usar una variedad de técnicas en serie. En algunas realizaciones, se puede usar una técnica de depuración general tal como un proceso de salmuera enfriada para eliminar la mayor parte del halógeno en una corriente antes de tratar la corriente con una técnica de depuración de alta eficiencia de captura tal como adsorción/reacción de sólido. Dicha realización puede permitir una alta eficiencia de captura mientras que impide una carga excesiva sobre la adsorción/reacción de bromo final, que puede ser la parte más costosa del proceso de depuración. Para realizar los niveles bajos de bromo residual la temperatura de la corriente que se está tratando puede necesitar ser reducida a 10°C a -30°C. La corriente de proceso que se está enfriando puede contener una variedad de componentes tal como agua y bromo, que puede congelarse en estas condiciones. En consecuencia, el enfriamiento simple mediante transferencia calorífica indirecta puede no bastar debido al congelamiento de la superficie de transferencia calorífica. Dicho problema se puede resolver introduciendo un refrigerante de salmuera que se puede poner en contacto directamente con la corriente de proceso que contiene el halógeno. Debido al bajo punto de congelamiento asociado con las salmueras, el uso de una salmuera puede permitir el enfriamiento a la temperatura deseada. La vaporización del

bromo calentando la salmuera puede entonces ocurrir, con mayor calentamiento empelado para facilitar la concentración (por ejemplo, concentración de evaporación) de la salmuera para su reutilización. Este enfoque de la recuperación de bromo se puede realizar continuamente o en un modo discontinuo. En una realización, las sales adecuadas pueden incluir sales comúnmente disponibles tales como NaCl o CaCl₂, o cualquier sal de un haluro que corresponde al halógeno que se recupera de la corriente del proceso. Por ejemplo, si se está recuperando bromo desde una corriente de proceso, NaBr o CaBr₂ se puede usar para formar la solución de salmuera. Como se usa en la presente, el término salmuera se refiere a una solución de sal acuosa a, por debajo o por encima de la saturación. Esto puede incluir sales que están subsaturados o sobresaturados, según las condiciones del proceso. En una realización, la salmuera puede tener del 0,1% al 60% en peso de sal en una solución acuosa. En otra realización, la salmuera puede tener del 10% al 30% en peso de sal en una solución acuosa. La solución acuosa puede incluir cualquier fluido que contiene agua y se puede obtener de cualquier fuente. Por ejemplo, una corriente de agua generada en el proceso se puede usar para formar por lo menos una parte de la solución de salmuera.

En una realización, la solución de salmuera se puede poner en contacto directamente con la corriente que contiene el halógeno que se debe recuperar. El refrigerante de salmuera y el halógeno líquido formado mediante el contacto directo se puede separar de cualquier otro gas liviano presente en la corriente de proceso en un separador de vapor-líquido-líquido.

El líquido del separador puede consistir en dos fases, una fase de salmuera y la fase de halógeno líquido. La fase de halógeno líquido puede unir un halógeno condensado previamente en el proceso o puede reciclarse en el proceso para la purificación adicional. La fase de salmuera se puede enfriar y devolver a la operación de enfriamiento de contacto directo.

En otra realización, si el halógeno capturado en el refrigerante de contacto directo se disuelve en la salmuera y no separa las fases, luego la recuperación de este halógeno se puede efectuar calentando la salmuera para vaporizar el halógeno en la salmuera. El halógeno vaporizado se puede combinar con vapor de una operación de generación de halógeno, recircular a un proceso corriente arriba o cualquier combinación de ellos.

En una realización, el proceso de salmuera enfriada se puede 25 operar usando una salmuera con una temperatura de entre 0°C y -30°C durante la operación de contacto directo. En otra realización, el proceso de salmuera enfriada se puede operar usando una salmuera con una temperatura de entre -5°C y -15°C durante la operación de contacto directo. Se puede usar cualquier presión entre 101,3 KPa y 5066,2 KPa, donde una presión de 202,6 KPa y 3039,8 KPa que se está usando en algunas realizaciones.

En otra realización, se puede usar un proceso de depuración de halógeno sólido, solo o en combinación con un proceso de líquido enfriado. La depuración de bromo se puede

realizar en un lecho que contiene CuBr o MnBr_2 sólido, cargado en un soporte o usado en una forma de polvo, para capturar Br_2 desde una corriente de gas que también puede contener H_2O , CO_2 , O_2 , metano y/o N_2 . En una realización de la invención, la depuración de bromo se realiza dentro de una gama de temperaturas, por ejemplo de -10°C a 200°C . Cuando la depuración de bromo es completa, el bromo molecular se puede seleccionar del lecho aumentando la temperatura del lecho a 220°C o más alta, preferentemente superior a 275°C . Es importante que haya poco o nada de O_2 en el lecho durante la liberación de bromo, ya que O_2 oxida el metal y, en el tiempo, reduce la capacidad de depuración de bromo del lecho.

Separación de Productos Hidrocarburos

Los procesos de la presente invención pueden producir una corriente de producto hidrocarburo que puede comprender agua. Por ejemplo, si un proceso de cataloreactivo se usa para capturar y regenerar HBr con la corriente de producto entera que pasa a través del cataloreactivo, luego se puede producir agua y pasar junto con la corriente de producto. Alternativamente, en un proceso de captura de haluro de hidrógeno de base acuosa, la corriente de producto que sale de la torre de contacto puede contener vapor de agua que se puede eliminar antes de pasar los productos hidrocarburos fuera del proceso para la venta. Una vez que toda el agua presente en la corriente de producto se elimina, se puede usar un sistema de recuperación de producto para separar adicionalmente y reciclar la corriente de producto hidrocarburo antes de que el hidrocarburo salga del sistema.

En el sistema de recuperación de producto que se muestra en la Figura 17, una corriente de producto 110 que sale de un proceso de eliminación de haluro de hidrógeno (por ejemplo, un proceso de absorción acuosa, un proceso de captura basado en reactivo sólido, etc) puede estar sustancialmente libre de haluro de hidrógeno. La corriente de producto 110 se puede enfriar usando un intercambiador de calor 112 y condensar parcialmente en un recipiente 114 para producir una fase de vapor y dos fases líquidas inmiscibles. Las dos fases líquidas se pueden separar adicionalmente para producir una corriente de fase acuosa 116, que puede ser principalmente agua con una cantidad pequeña de hidrocarburos disueltos y una corriente de fase orgánica 118 que consiste en hidrocarburos superiores. La corriente de fase acuosa puede salir del proceso o se puede utilizar para diferentes procesos dentro del sistema. Por ejemplo, el agua se puede usar como una fuente de agua para otro proceso dentro del sistema, tal como una fuente de agua o una fuente de agua de constitución para un proceso de absorción de haluro de hidrógeno acuoso. En otra realización que se muestra en la Figura 18, una parte del agua 116 recuperada en la sección de recuperación de producto 108 se puede mezclar con la corriente de producto de acoplamiento en una columna de enfriamiento 142 y reciclar al subproceso de captura de haluro de hidrógeno (por ejemplo, un subproceso de captura de HBr de reactivo sólido). En una realización, la columna de enfriamiento 142 puede ser un lecho empaquetado, una torre de aspersion, u operación de unidad equivalente. La

cantidad de agua reciclada puede elegirse de manera tal que la temperatura de la corriente de producto de acoplamiento mezclada así como la corriente de gas producto

que sale del subproceso de captura de haluro de hidrógeno, pueda estar por encima de sus puntos de rocío respectivos para asegurar que escasa a ninguna condensación de líquido ocurra en el subproceso de captura de haluro de hidrógeno. Esta realización puede mejorar la economía del proceso completo reduciendo la carga de refrigerante en el subproceso de captura de haluro de hidrógeno y transferirla al sistema de recuperación de producto. Esto puede derivar en un proceso con un costo de capital más bajo ya que los materiales de construcción usados para las superficies de transferencia calorífica en el subproceso de reactivo sólido pueden ser significativamente más costosos que aquellos usados en el sistema de recuperación de producto debido a la presencia de un ácido hidrohálico.

Además, la mezcla puede reducir la gama de temperatura que circula en el subproceso de captura de haluro de hidrógeno, que puede ser útil si se usa un proceso de reactivo basado en sólido en el subproceso de captura de haluro de hidrógeno.

Con referencia a la Figura 17, la corriente de vapor 120 puede estar principalmente compuesta de gases livianos tales como N₂, metano, y otros hidrocarburos livianos (por ejemplo, C₂, C₃, C₄), y pueden saturarse con hidrocarburos superiores (por ejemplo, C₅+) y agua. Para realizaciones que usan velocidades de flujo de gas relativamente altas en el proceso, la corriente de vapor 120 puede contener una fracción significativa del producto hidrocarburo líquido total (por ejemplo, C₅+). En algunas realizaciones, la corriente de vapor 120 puede luego fluir a un absorbente 122 donde un solvente 109 se puede usar para absorber por lo menos una parte de los hidrocarburos superiores (por ejemplo, C₅+). El solvente puede ser un hidrocarburo no volátil puro (por ejemplo, C₁₂H₂₆, mesitileno (C₉H₁₂), etc.) o una mezcla de hidrocarburos no volátiles (por ejemplo, diesel, una mezcla de productos de acoplamiento de punto de ebullición alto, etc.).

Además de absorber por lo menos una parte del C₅ e hidrocarburos superiores, el solvente también puede absorber una parte de los hidrocarburos de C₃ y C₄, junto con pequeñas cantidades de los hidrocarburos y gases livianos. La corriente de gas 124 que sale del absorbente 122 puede contener la mayor parte del the N₂, CH₄, C₂, y potencialmente algo de C₃ y C₄. La corriente 124 se puede reciclar si la cantidad de nitrógeno no es excesiva, o se puede inflamar, ventear, reciclar hacia el subproceso de reactivo sólido como diluyente con los propósitos de mitigar el aumento de temperatura en los reactores, o usar de otro modo dentro del sistema, por ejemplo como una corriente de combustible. La corriente líquida del absorbente 126 puede pasar a un subsistema de separación 128, que puede comprender una o más secuencias de destilación para recuperar (a) el solvente para el reciclado al absorbente, (b) cualquier C₃ y C₄ que puede refinarse adicionalmente a LPG o reciclarse a la bromación de livianos; y (c) productos hidrocarburos líquidos (por ejemplo, C₅+). Si bien este proceso de separación puede ser viable a baja y alta presión, la alta presión se puede preferir para minimizar la velocidad de flujo del solvente y usar agua refrigerante, en lugar de refrigeración, en cualquier condensador de columna de destilación.

Una realización de un sistema de recuperación de producto con una secuencia de destilación se muestra en la Figura 19. En una realización, dos columnas de destilación se pueden usar para recuperar en forma secuencial los hidrocarburos livianos, los hidrocarburos pesados y el solvente. En la primera columna 130 por lo menos una parte de los hidrocarburos livianos que comprenden C3 y C4 se pueden separar como una corriente de vapor 132. Los hidrocarburos más pesados, que pueden tener algo de C3 y C4 disueltos en ellos, se pueden pasar a una segunda columna de destilación 136. La segunda columna de destilación 136 en esta realización puede separar cualquier producto remanente hidrocarburo como una corriente líquida 138 y el solvente como una corriente líquida 140. La corriente líquida que comprende los productos 138 se pueden combinar con la corriente de fase orgánica 118 del recipiente de separación inicial 114 en el subproceso de separación de producto. La corriente de solvente 140 de la segunda columna de destilación 136 se puede reciclar de regreso al absorbente 122. Las columnas de destilación 130 y 136 pueden usar un condensador total o parcial de manera tal que la corriente de 111 hidrocarburos livianos 132 y la corriente de productos hidrocarburos 138 y pueden ser un vapor o un líquido según las condiciones de operación. Las presiones de operación para las dos columnas de destilación se seleccionan de manera tal que minimicen las temperaturas del sistema de transferencia calorífica, minimizan el uso de cualquier refrigerante en los condensadores de columna, y minimizan la oportunidad de integración de energía con otros subprocesos en el sistema. El uso de este proceso y diesel como solvente, puede derivar en la recuperación de 100% de los hidrocarburos de C5+, 50% de C4 y 17% de C3. La eficiencia de carbono total resultante puede ser hasta el 60%.

Aún otra realización se muestra en la Figura 20. En esta 15 realización, se puede usar la refrigeración de expansión de realimentación para obtener una alta recuperación de los hidrocarburos livianos. Como se usa en la presente, el término "alta recuperación de los hidrocarburos livianos" puede referirse a un proceso de separación capaz de recuperar más del 60% del C4 y más del 25% del C3 en la corriente de entrada.

En este proceso, la corriente 124 puede primero pasar a través del lecho de deshidratación (no se muestra), y luego la salida del absorbente 122 puede ser a alta presión. En una realización, la corriente 124 puede estar a una presión superior a 1013,2 KPa, o alternativamente superior a 11348,4. Esta corriente 124 puede enfriarse usando una corriente de proceso fría en un intercambiador de calor 144 y separarse en fases en un recipiente de separación 146 para producir una corriente líquida 157 que comprende C3 y C4 junto con algún C2 y C1 y una corriente de vapor 148 que contiene N₂, CH₄ e hidrocarburos de C2. La presión de la corriente de vapor 148 se puede reducir desde la alta presión a una presión mucho más baja usando una turbina de expansión 150, que deriva en una disminución significativa en la temperatura de la corriente. En una realización, la presión de la corriente 148 se puede reducir a entre 101,3 y 506,6 KPa en la turbina de expansión 150. La corriente de gas frío resultante 152 se puede usar para enfriar la corriente de gas de salida del absorbente 124 en el intercambiador de calor 144. La corriente de baja presión 154 se puede ventear, reciclar si el contenido de nitrógeno no es excesivo, reciclar al subproceso de reactivo sólido como un diluyente con los propósitos de mitigar la elevación de temperatura en los reactores, o usarse de otro modo

dentro del proceso, por ejemplo como una corriente de combustible. La corriente líquida fría 157 también puede usarse para proveer una parte de un refrigerante requerido para enfriar la corriente de salida de absorbente 124 en el intercambiador de calor 144. En otra realización, especialmente en el caso en que la cantidad del nitrógeno en la corriente de salida de absorbente no sea excesiva, la turbina de expansión 150 se puede reemplazar por una válvula de Joule-Thompson. En aún otra realización, el orden de la turbina de expansión, o la válvula de Joule-Thompson, y el recipiente de separación 146 se puede invertir. El mecanismo de refrigeración de realimentación puede permitir que la corriente de salida de gas de absorbente 124 se enfríe a una temperatura suficientemente baja para condensar por lo menos algún C1 y C2, sin usar refrigeración. Usando este proceso, puede ser posible aumentar la recuperación total de los hidrocarburos de C4 al 99%, C3 a más del 95% y C2 a más del 30%. La eficiencia de carbono total resultante puede ser hasta el 75%.

Otra realización del subproceso de recuperación de producto se muestra en la Figura 21. En esta realización, la refrigeración de expansión de realimentación se puede usar para obtener la separación de productos sin un subproceso de absorción basado en solvente. La corriente de gas de alta presión 156 que sale del tambor de destello 114 puede primero pasar a través de un lecho de deshidratación (no se muestra) y luego puede enfriarse usando un intercambiador de calor 158 y un tambor de destello 162 para recuperar una parte sustancial de los hidrocarburos de C3+ en la fase líquida. En esta realización, se puede usar una red de intercambiadores de calor y tambores de destello para enfriar y separar en forma secuencial los 114 hidrocarburos. La pluralidad de intercambiadores de calor y tambores de destello se puede usar para impedir que los hidrocarburos pesados se cristalicen en los intercambiadores de calor. La refrigeración requerida para este proceso se puede proveer mediante la refrigeración de expansión de la corriente de gas 166 que sale del intercambiador de calor/red de destellos, y opcionalmente el calentamiento y la vaporización de la corriente líquida fría 164. En el caso de que la cantidad del nitrógeno en la corriente de salida de absorbente 156 no sea excesiva, la turbina de expansión 168 se puede reemplazar con una o una serie de válvulas de Joule-Thompson. Además, el orden de algunos de los tambores de destello y la turbina de expansión (o la válvula de Joule Thompson) se puede invertir. La corriente líquida resultante 164 del proceso de refrigeración de expansión de realimentación se puede destilar en una o más columnas para producir una corriente líquida 174 que comprende un producto hidrocarburo (por ejemplo, C5+) y una corriente de vapor 176 que comprende la corriente de LPG (por ejemplo, C3 y C4).

En una realización, el proceso de separación de producto puede utilizar alguna integración de calor con otros subprocesos en el sistema. Por ejemplo, el proceso de separación puede no requerir ningún calor externo ya que la totalidad de la energía requerida en el proceso puede ser provista por las corrientes del proceso. Una fuente de calor potencial puede ser el subproceso de reactivo sólido si se usa para eliminar el haluro de hidrógeno de la corriente de producto.

Construcción de Elementos de Proceso Críticos con Materiales

Resistentes a la Corrosión Únicos

La corrosión inducida por cualquier proceso que contiene halógenos, ya sea en la fase condensada o en la fase de vapor, presenta un desafío significativo en la selección de materiales durables para la construcción de reactores, tuberías y equipos auxiliares. Los cerámicos, tales como alúmina, circonio, y carburos de silicio, ofrecen resistencia a la corrosión excepcional para la mayor parte de las condiciones encontradas en el proceso descrito en la presente.

Sin embargo, los cerámicos tienen numerosas desventajas, que incluyen la falta de resistencia estructural bajo esfuerzo de tracción, dificultad en la contención completa de las reacciones de fase gaseosa (debido a la difusión o al transporte de masa por superficies de junta) y posiblemente características de transporte térmico indeseables propias de la mayor parte de los materiales cerámicos. La construcción de equipos de control del proceso durables, a prueba de gases y resistentes a la corrosión (es decir intercambiadores de calor de tipo de cápsula y tubo, válvulas, bombas, etc.), para la operación a temperaturas y presiones elevadas, y durante períodos de tiempo prolongados, pueden probablemente requerir el uso de metales formables tales como Au, Co, Cr, Fe, Nb, Ni, Pt, Ta, Ti, y/o Zr, o aleaciones de de estos metales de base que contienen elementos tales como Al, B, C, Co, Cr, Cu, Fe, H, Ha, La, Mn, Mo, N, Nb, Ni, O, P, Pd, S, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, y/o Zr.

De acuerdo con una realización de la invención, el proceso y los subprocesos descritos en la presente se pueden realizar en reactores, tuberías y equipos auxiliares que son tanto suficientemente resistentes como suficientemente resistentes a la corrosión para permitir la operación continua de largo plazo. La selección de materiales de construcción apropiados 15 depende fuertemente de la temperatura y el medio de exposición para cada componente de control del proceso.

Los materiales adecuados para componentes expuestos a condiciones del ciclo (por ejemplo oxidación y reducción), comparados con una sola condición (oxidación o reducción), pueden diferir mucho. Ejemplos no taxativos de materiales identificados como adecuados para la exposición a condiciones cíclicas, operación en la gama de temperaturas de 150°C a 550°C, incluyen Au y aleaciones de Ti y Ni, donde el más adecuado es la aleación de Al/V con Ti (más específicamente Ti 117 Grd-5) y aleaciones de Ni-Co-Mo con contenido alto de Cr, bajo de Fe y bajo de C (más específicamente ALLCOR®, Aleación 59, C-22, 625, y HX). Ejemplos no taxativos de materiales identificados como adecuados para exposiciones a haluro de ácido a aire, o halógeno molecular a condiciones cíclicas del aire, en la gama de temperaturas de 150°C a 550°C, el haluro de ácido a aire, o el halógeno molecular a aire incluyen aleaciones de Fe y Ni, donde las aleaciones más adecuadas son aleaciones de las familias de Ni-Cr-Mo y Ni-Mo. Ejemplos no taxativos de materiales identificados como adecuados para

condiciones del medio únicas, en la gama de temperaturas de 100°C a 550°C, incluyen Ta, Au y aleaciones de Fe, Co y Ni.

40

Para condiciones de temperatura más bajas ($< 280^{\circ}\text{C}$), se pueden utilizar revestimientos poliméricos adecuados tales como PTFE, FEP, y más adecuadamente PVDF. Todos los materiales se pueden usar independientemente o en conjunto con un material de soporte tal como recubrimiento, revestimiento o deposición química/física sobre un material de bajo costo adecuado tal como aceros de baja aleación.

Configuraciones de Proceso Adicionales

La Figura 22 ilustra esquemáticamente un modo alternativo de operación para un proceso continuo para convertir metano, gas natural, u otros materiales de partida en hidrocarburos 118 superiores. Los alcanos se pueden bromar en la sección de bromación en la presencia de agua formada durante la generación de bromo, que incluye agua reciclada. Los productos de la bromación pueden pasar a través de un reactor de reproporción o a través de la sección de reproporción del reactor de bromación, donde los gases livianos se reproporcionan para formar olefinas y bromuros de alquilo usando los polibromuros como agentes de bromación. Los productos de reproporción, que incluyen olefinas, monobromuros de alquilo, algunos polibromuros y HBr, junto con cualquier alcano sin reaccionar, pueden entonces enviarse al reactor de acoplamiento. Los productos de acoplamiento pueden entonces enviarse a un destello de vapor-líquido-líquido. Los productos hidrocarburos superiores se pueden eliminar como una fase orgánica del destello de vapor-líquido-líquido, mientras que el HBr acuoso puede eliminarse como la fase más pesada. La corriente de gas del destello puede enviarse a un sistema de separación para recuperar metano y gases livianos, que se pueden reciclar de regreso a las secciones de bromación y reproporción, respectivamente.

El nitrógeno se debe eliminar de la corriente de reciclado de gas si se usa aire como oxidante en la generación de bromo. La corriente de HBr acuoso que sale del destello de vapor²⁵ líquido-líquido puede enviarse al sistema de separación de 119 HBr/agua, donde se puede recuperar agua. La separación se puede realizar en una columna de destilación, donde el agua pura se puede extraer como un destilado y la corriente de fondo puede ser una solución acuosa de HBr (que tiene una concentración más alta de HBr que la carga de la columna de destilación). La corriente de HBr acuoso puede enviarse de regreso a la sección de generación de bromo, donde el bromo se puede generar desde HBr acuoso en la presencia de aire u oxígeno.

Alternativamente, la destilación extractiva se puede usar para separar HBr de agua. El HBr separado puede enviarse al reactor de generación de bromo y el bromo puede generarse desde HBr acuoso en la presencia de aire u oxígeno. La conversión completa de HBr no es necesaria en el reactor de generación de bromo. La descoquización periódica se puede realizar para la bromación, reproporción, y/o reactores de

acoplamiento, donde la corriente de producto de descoquización que contiene bromo se encamina al reactor de generación de bromo.

Otra alternativa de proceso continuo se muestra en la Figura 23. Los alcanos se pueden bromar en la sección de bromación en la presencia de agua formada durante la generación de bromo, que incluye agua reciclada. Los productos de bromación (que incluyen monobromuros y polibromuros) pueden pasar a través de un reactor de reproporción o de la sección de reproporción del reactor de bromación, donde los gases livianos se pueden reproporcionar para formar bromuros de alquilo, usando los polibromuros como agentes de bromación. Los productos de reproporción-monobromuros de alquilo, olefinas, una cantidad pequeña de polibromuros, y HBr y todos los alcanos sin reaccionar pueden luego enviarse a una unidad de separación donde el HBr acuoso se puede separar de los bromuros de alquilo. Los monobromuros en la corriente de bromuro de alquilo se pueden separar de los polibromuros. Los polibromuros se pueden reciclar hacia la sección de reproporción donde los polibromuros pueden reaccionar con los gases de reciclado para formar olefinas y monobromuros.

La separación de HBr acuoso de bromuros de alquilo se puede realizar en una columna de destilación acoplada con un destello de líquido-líquido. La corriente de bromuro de alquilo puede contener HBr. Los monobromuros pueden cargarse en la sección de acoplamiento, y los productos pueden enviarse a una columna de absorción de agua donde el HBr producido en el reactor de acoplamiento se elimina de los productos y gas sin convertir. La salida de líquido de la columna se puede cargar a una unidad de separación de destello de vaporlíquido-líquido, donde los productos hidrocarburos superiores se pueden eliminar como una fase orgánica y el HBr acuoso se puede eliminar como la fase más pesada. La salida de gas desde la columna de absorción puede enviarse a un sistema de separación para separar metano de los gases livianos. El metano recuperado se puede reciclar de regreso a la sección de bromación, mientras que los gases livianos se pueden reciclar a la sección de reproporción.

El nitrógeno se puede separar antes de que los gases se reciclen si se usa aire como oxidante en la generación de bromo. La corriente de HBr acuoso del destello de vaporlíquido-líquido puede combinarse con la corriente de HBr acuoso de la sección de separación de bromuro de alquilo y enviarse al sistema de separación de HBr-Agua. La separación puede realizarse en una columna de destilación, donde el agua pura se extrae como un destilado y la corriente inferior puede ser una solución acuosa de HBr que tiene una concentración más alta de HBr comparada con la carga a la columna de destilación. La corriente de HBr acuosa puede enviarse de regreso a la sección de generación de bromo, donde el bromo puede generarse desde HBr acuoso en la presencia de aire, oxígeno o aire enriquecido.

Alternativamente, la destilación extractiva puede usarse para separar HBr de agua. El HBr separado se puede enviar al reactor de generación de bromo, donde el bromo se puede

generar desde HBr acuoso en la presencia de aire, oxígeno o aire enriquecido. No es necesaria conversión completa de HBr en bromo durante la generación de bromo. La descoquización periódica de los reactores de bromación, reproporción y acoplamiento se puede realizar, donde la corriente de producto de descoquización que contiene bromo se encamina al reactor de generación de bromo.

Otra configuración de proceso continuo se muestra en la Figura 10 3. En esta configuración se puede usar un reactivo sólido activo no de reducción-oxidación para capturar y regenerar el haluro de hidrógeno generado en el reactor de halogenación y el reactor de acoplamiento. En esta realización, una corriente de material de partida alcano 41 se puede bromar en un reactor de bromación 43. Los productos de la bromación 44 pueden separarse en un separador 45 para permitir que la corriente no bromada 47 pase al reactor de acoplamiento 48, mientras que la corriente polibromada 46 se puede reciclar al reactor de reproporción (no se muestra) o una sección de reproporción del reactor de bromación 43. Si se usa un esquema de separación y reproporción, los gases livianos se pueden reproporcionar para formar olefinas y bromuros de alquilo a través del uso de las especies polibromadas como agentes de bromación. Los productos reproporcionados, que pueden incluir olefinas, monobromuros de alquilo, algunos polibromuros y HBr, junto con alcanos sin reaccionar, pueden entonces enviarse al reactor de acoplamiento 48. Los productos del reactor de acoplamiento 49 pueden entonces enviarse a un reactor de captura de HBr que contiene un reactivo sólido. El reactivo sólido puede capturar el HBr formando un bromuro de metal que corresponde al reactivo sólido de óxido de metal. La corriente de producto del reactor de captura de HBr puede estar sustancialmente libre de HBr y puede pasar a una unidad de separación de productos 51. La corriente de productos 50 puede deshidratarse para eliminar toda el agua, tal como toda el agua producida durante la reacción del HBr con el reactivo sólido. La corriente de producto 50 puede separarse además para permitir que el metano 53 u otros hidrocarburos livianos se separen de una corriente de productos más pesados 52 y se reciclen a la entrada del proceso o se usen como combustible. El proceso de captura de halógeno mostrado en la realización ilustrada en la Figura 3 puede generar un bromuro de metal 56.

El bromuro de metal 56 se puede regenerar al reactivo sólido de óxido de metal original en un reactor de regeneración 57 a través de la introducción de aire u oxígeno 58. El aire u oxígeno 58 puede reaccionar con el bromuro de metal 56 que entra al reactor de regeneración 57 para generar una corriente de productos de regeneración 59 que contiene bromo elemental junto con todos los gases inertes contenidos en la corriente 124 que contiene aire u oxígeno 58. La corriente de producto de regeneración 59 puede separarse en un separador 60 para eliminar todos los gases inertes 61 del proceso, tales como nitrógeno si se usa aire como la fuente de oxígeno. El separador 60 también puede derivar en una corriente de bromo elemental 62 que se puede pasar de regreso al reactor de bromación 43 para bromar el material de partida de alcano entrante 41, hidrocarburos reciclados o cualquier combinación de ellos. El reactivo sólido de óxido de metal regenerado se puede transportar de regreso al reactor de captura de HBr 55 a través de la línea de reciclado 63. La conversión de bromuro de metal en óxido de metal y el ciclo de regeneración en la realización mostrada en la Figura 3 se puede realizar en cualquier tipo de reactor capaz de contener un material de reactivo sólido. Las configuraciones de

los reactores que se pueden usar incluyen, en forma no taxativa, lechos fijos, lechos fluidizados y lechos móviles.

En otra realización, el reactivo sólido puede estar contenido en tres o más reactores de lecho fijo alternados en paralelo (no se muestran). En cualquier momento dado, uno de los reactores está en línea para la captura/neutralización de haluro de hidrógeno, uno de los reactores está en línea para la regeneración de haluro elemental, mientras que los

reactores restantes están fuera de línea para purga, y 125 refrigeración/calentamiento de los reactores de lecho fijo a las temperaturas de captura y regeneración deseadas. De esta manera, el proceso total se puede operar continuamente sin interrupción. En una realización ilustrada en la Figura 3, el reactor de acoplamiento 48, que puede contener un catalizador de acoplamiento, se puede realizar en cualquier tipo de reactor.

Las configuraciones de los reactores que pueden usarse para crear hidrocarburos superiores incluyen, en forma no taxativa, lechos fijos, lechos fluidizados y lechos móviles. En una realización, el reactor de acoplamiento 48 puede estar contenido en una pluralidad de reactores de lecho fijo alternados (no se muestran). Si bien un reactor dado está fuera de línea para la descoquización, el proceso total puede, de todos modos, operarse sin interrupción usando un reactor de reserva, que se dispone en paralelo con su reactor contraparte. Por ejemplo, se pueden utilizar reactores de acoplamiento dobles, con gases de proceso que se desvían desde uno, pero no ambos, reactores.

En una realización ilustrada en la Figura 3, el reactor de acoplamiento 48 puede ser un reactor de lecho móvil o un reactor de lecho fluidizado. En esta realización, el reactor de acoplamiento 48 puede recibir un catalizador de acoplamiento regenerado 64 y poner en contacto el catalizador 126 de acoplamiento regenerado 64 con una corriente de hidrocarburos bromados 47. Se puede producir coque durante la reacción de acoplamiento que deriva en reactividad reducida del catalizador de acoplamiento. Para restaurar la reactividad catalítica del catalizador de acoplamiento, se puede realizar un proceso de descoquización en un reactor de descoquización 65 que puede recibir la corriente de catalizador coquizado 68 y aire u oxígeno 66 para facilitar la eliminación del coque del catalizador de acoplamiento. La corriente de productos de descoquización 67, que puede contener bromo, puede encaminarse al reactor de generación de bromo 57. El catalizador de acoplamiento regenerado 64 se puede transportar de regreso al reactor de acoplamiento 48 para completar el ciclo. Aún otra configuración de proceso continuo se muestra en la Figura 24. En esta realización, se puede usar un solo reactor para acoplar los reactivos de bromuro de alquilo y capturar el HBr generado durante la reacción de bromación y la reacción de acoplamiento. En esta realización, el catalizador usado puede actuar como un catalizador de acoplamiento y como reactivo sólido para capturar el HBr, que puede ser un reactivo sólido de activo de no reducción-oxidación. Por ejemplo, se puede usar un catalizador de zeolita de aluminosilicato con óxido de metal impregnado húmedo. En otra realización, se pueden usar materiales por separado. Por ejemplo, se puede usar una 127 zeolita sin un óxido de metal para actuar como catalizador para el acoplamiento y se puede usar una zeolita impurificada con óxido de metal por separado

52

para capturar HBr. La realización puede permitir que los materiales separados se incorporen en el reactor como una mezcla uniforme de los materiales, o permitir la estratificación de los materiales para formar zonas dentro del reactor. En una realización en la cual el reactor es un reactor de lecho fluidizado o de lecho móvil y se usan materiales separados para acoplar los bromuros de alquilo y capturar el HBr producido, las partículas pueden tener tamaños similares para evitar la separación del material en fases distinguibles durante el transporte o el uso. El catalizador se puede regenerar en la sección de regeneración mediante la oxidación de coque, y el reactivo sólido se puede regenerar para liberar bromo en la reacción del bromuro de metal con aire u oxígeno. En la realización mostrada en la Figura 24, una corriente de material de partida de alcano 301 se broma en un reactor de bromación 303. Los productos de bromación 304 se pueden separar en un separador 305 para permitir que la corriente monobromada 307 pase al reactor de acoplamiento 309, mientras que la corriente polibromada 306 se puede reciclar a un reactor de reproporción (no se muestra) o una sección de reproporción del reactor de bromación 303. Si se usa un 128 esquema de separación y reproporción, los gases livianos se pueden reproporcionar para formar olefinas y bromuros de alquilo a través del uso de las especies polibromadas como agentes de bromación. Los productos reproporcionados, que pueden incluir olefinas, monobromuros de alquilo, algunos polibromuros, y HBr, junto con cualquier alcano sin reaccionar, luego se pueden enviar al reactor de acoplamiento 362 que puede también contener un reactivo sólido para capturar HBr.

En la realización mostrada en la Figura 24, el reactor de acoplamiento puede contener también un reactivo sólido para capturar HBr en la corriente bromada entrante y el HBr producido durante la reacción de acoplamiento. La corriente de producto del reactor de acoplamiento 362 puede estar sustancialmente libre de HBr y puede pasar a una unidad de separación de productos 315. Los productos se pueden deshidratar para eliminar toda el agua 330 contenida en el sistema, tal como el agua producida durante la reacción del HBr con el reactivo sólido. Los productos 314 se pueden separar para permitir que el metano 320 o los hidrocarburos livianos se reciclen a la entrada del proceso o se usen como combustible.

En una realización en la cual el reactor de acoplamiento también contiene un reactivo sólido para capturar HBr, la reacción de acoplamiento puede desactivar el catalizador de acoplamiento y convertir el reactivo sólido en un reactivo sólido de fase de bromuro de metal. El catalizador de acoplamiento se puede desactivar por numerosos motivos que incluyen, en forma no taxativa, la formación de coque sobre el catalizador o dentro del espacio intersticial entre las partículas de catalizador.

Para regenerar el catalizador de acoplamiento y el reactivo sólido, el material puede regenerarse en un reactor de regeneración 360 a través de la introducción de aire u oxígeno 324. El aire u oxígeno puede reaccionar con todo el coque para generar CO₂ junto con otros numerosos productos de la combustión que incluyen especies bromadas, y el reactivo sólido de bromuro de metal puede reaccionar para formar un óxido de metal

o bromo elemental. La corriente de producto 358 del reactor de regeneración puede separarse en un separador 327 para eliminar todos los gases inertes 333 del proceso, tales como nitrógeno si se usa aire como la fuente de oxígeno.

El CO₂ generado en el reactor de regeneración se puede eliminar en el separador 327 o puede pasar a través del proceso para ser eliminado en el reactor de separación de productos 315. El separador 327 también puede derivar en una corriente de bromo 130 elemental que se puede pasar de regreso al reactor de bromación 303 para bromar el material de partida de alcano entrante, hidrocarburos reciclados o cualquier combinación de ellos.

En la realización mostrada en la Figura 24, la reacción de acoplamiento, la reacción de captura de HBr, y el ciclo de reacción de regeneración se pueden realizar en cualquier tipo de reactor capaz de contener un catalizador de acoplamiento sólido y material reactivo sólido. Las configuraciones de los reactores que se pueden usar incluyen, en forma no taxativa, lechos fijos, lechos fluidizados y lechos móviles.

En otra realización, el reactivo sólido puede estar contenido en tres o más reactores de lecho fijo alternados en paralelo (no se muestran). En cualquier momento dado, uno de los reactores está en línea para la captura/neutralización de haluro de hidrógeno, uno de los reactores está en línea para la regeneración de haluro elemental, mientras que los reactores restantes están fuera de línea para purga, y refrigeración/calentamiento de los reactores de lecho fijo a las temperaturas de captura y regeneración deseadas. De esta manera el proceso completo se puede operar continuamente sin interrupción.

En una realización ilustrada en la Figura 24, se puede utilizar una configuración del reactor de lecho móvil o una configuración de reactor de lecho fluidizado donde el reactivo sólido se transporta en forma cíclica desde el reactor de acoplamiento 362 al reactor de regeneración 360 y de regreso.

En esta realización, el reactor de acoplamiento 362 puede recibir una corriente de material regenerado 361 que comprende un catalizador de acoplamiento regenerado, reactivo sólido, o combinaciones de ellos y poner en contacto el material regenerado con una corriente de hidrocarburo bromado 307. El catalizador de acoplamiento se puede desactivar en el reactor de acoplamiento y el sólido reactivo se puede convertir en un bromuro de metal en una reacción con todo el HBr presente. El catalizador de acoplamiento desactivado y el reactivo sólido de bromuro de metal pueden salir del reactor como una corriente de catalizador desactivado 359, que se puede transportar a un reactor de regeneración 323 que se debe regenerar y decodificar con una corriente de aire u oxígeno 324. Después de la regeneración, una corriente de catalizador regenerada 361 se puede transportar de regreso al reactor de acoplamiento 350 para completar el ciclo.

En una realización que se muestra en la Figura 25, se puede usar un material reactivo sólido activo de reducción-oxidación para fabricar hidrocarburos superiores. En esta realización, 132 gas natural u otro material de partida de hidrocarburo y bromo molecular se pueden transportar por cualquiera de las líneas por separado 401, 402 a un reactor de bromación calentado 403 y dejar reaccionar. Los productos (por ejemplo, HBr, bromuros de alquilo, olefinas, etc.) y posiblemente hidrocarburos sin reaccionar, pueden salir del reactor y pueden transportarse por una línea 404 a una primera unidad de separación 405, donde los hidrocarburos monobromados y HBr se pueden separar de los hidrocarburos polibromados. Los productos pueden pasar a través de un intercambiador de calor 450 entre el reactor de bromación 403 y la primera unidad de separación 405 según la temperatura de la corriente de producto deseada en la primera unidad de separación 405. Los polibromuros se pueden transportar por una línea 406 de regreso al reactor de bromación, donde pueden pasar por "reproporción" con metano y/u otros hidrocarburos livianos, que pueden estar presentes en el gas natural y/o se pueden introducir en el reactor de bromación como se describe a continuación. Para la producción a gran escala de hidrocarburos superiores, se pueden emplear unidades de separación adicionales, que pueden purificar adicionalmente la corriente de carga al reactor de acoplamiento separando y reciclando los polibromuros, reduciendo así la cantidad de coque y el requerimiento de bromo total.

Con referencia a la Figura 25, el material de hidrocarburo sin reaccionar, HBr, monobromuros y (opcionalmente) olefinas formadas en el reactor de bromación 403 se pueden transportar por una línea 407, a través de un intercambiador de calor 408 y entrar a un reactor de acoplamiento calentado 409, donde por lo menos una parte de los monobromuros (y, opcionalmente, las olefinas presentes) pueden reaccionar en la presencia de un catalizador de acoplamiento para formar hidrocarburos superiores. La corriente de productos de reactor de acoplamiento que comprende HBr, hidrocarburos superiores y (posiblemente) hidrocarburos sin reaccionar y bromuros de alquilo puede salir del reactor de acoplamiento y transportarse por una línea 410, a través del compresor opcional 452, si es necesario, y entrar a un tren de separación de productos. Se puede usar cualquier cantidad o tipo de unidades de separación, que pueden emplear absorción de oscilación de presión o temperatura, separación basada en membrana, destilación criogénica que puede ser preferible para la producción a gran escala, u otra tecnología de separación adecuada para generar una distribución de productos deseada.

El metano sin reaccionar se puede separar en una primera unidad de separación de productos 454 para permitir que el metano se recicle a la entrada del proceso o se use para combustible. Se puede emplear una segunda unidad de separación de productos 456 para separar otros hidrocarburos livianos y HBr de la corriente de productos. Se puede usar una o más unidades de separación de productos adicionales descritas anteriormente para producir productos hidrocarburos finales.

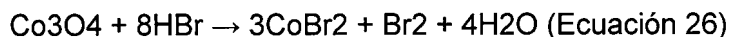
Con referencia a la Figura 25, el reactor de acoplamiento 409 puede tener una configuración de reactor de lecho fijo, de lecho móvil circulante, o de lecho fluidizado circulante. En una realización, una configuración de lecho fijo (no se muestra en la Figura 25) se puede usar para realizar la reacción de acoplamiento. En esta realización, una

pluralidad de secciones se pueden usar con la corriente de producto bromada 411 que se está desviando de un reactor mientras que la otra puede recibir aire u oxígeno para descoquizar el catalizador de acoplamiento. Los flujos del proceso pueden entonces ciclarse de manera tal que el proceso de acoplamiento se pueda operar en forma continua.

En una realización que se muestra en la Figura 25, el reactor de acoplamiento 409 se puede operar usando una configuración de reactor de lecho móvil o una configuración de reactor de lecho fluidizado. En esta realización, el catalizador de acoplamiento se puede transportar en forma cíclica entre el reactor de acoplamiento 409 y un reactor de descoquización 412. En esta realización, el reactor de acoplamiento 409 puede recibir un catalizador de acoplamiento regenerado 413 y poner 135 en contacto el catalizador de acoplamiento regenerado con la corriente de productos bromados 411 para formar una corriente de productos de reactor de acoplamiento 410. El catalizador de acoplamiento puede formar por lo menos algo de coque durante la reacción de acoplamiento. El catalizador de acoplamiento coquizado puede salir del reactor de acoplamiento y ser transportado al reactor de descoquización 412 donde se puede introducir aire u oxígeno 414 para descoquizar por lo menos una parte del catalizador de acoplamiento. Una corriente de gas raspador 416 (por ejemplo, vapor, hidrocarburos, etc.) se puede introducir en el catalizador de acoplamiento coquizado cuando se lo transporta entre el reactor de acoplamiento 409 y el reactor de descoquización 412 para eliminar todos los hidrocarburos del catalizador de acoplamiento coquizado antes de que el catalizador de acoplamiento coquizado sea puesto en contacto con una corriente que contiene aire u oxígeno 414. El raspado de gas se puede hacer con una pieza de hardware discreta o puede formar parte del sistema de transporte neumático entre zonas. La reacción de descoquización puede producir dióxido de carbono cuando el coque y los hidrocarburos restantes adsorbidos sobre el catalizador de acoplamiento se quema (es decir, se oxida). Estos productos de la combustión pueden pasar fuera del reactor de descoquización 412 junto con todos los componentes inertes de la corriente de aire u oxígeno, tal como nitrógeno si se usa, en una corriente 136 de productos de descoquización 415. Las corrientes de productos de descoquización se pueden enviar al reactor de regeneración 464 u otra sección de depuración para eliminar todo el bromo adsorbido sobre el catalizador de acoplamiento coquizado. El catalizador de acoplamiento regenerado 413 puede transportarse de regreso al reactor de acoplamiento 409 para completar el ciclo. Un recipiente de catalizador de acoplamiento 417 se puede usar para contener el catalizador de acoplamiento descoquizado del reactor de descoquización 412 antes de ser transportado al reactor de acoplamiento 409. Un intercambiador de calor 418 se puede usar para calentar o enfriar el catalizador de acoplamiento a una temperatura deseada a la cual puede ocurrir la reacción de acoplamiento.

Como se muestra en la Figura 25, el HBr y los hidrocarburos livianos se pueden transportar por la línea 419 en una reacción de captura de HBr 458 después de que el HBr y los hidrocarburos livianos se separan de los productos hidrocarburos en el tren de separación de productos. Las condiciones del reactor de captura de HBr que contiene un

reactivo sólido activo de reducción-oxidación puede derivar en un bromuro de metal que se genera junto con bromo, que puede reaccionar con los gases livianos para producir bromuros de alquilo. Usando un reactivo sólido activo de reducción 137 oxidación de óxido de cobalto, como un ejemplo, ocurre la siguiente reacción general durante la captura de HBr:



Los bromuros de alquilo del reactor de captura de HBr 458 pueden pasar a través de un intercambiador de calor 461, si ese necesario, antes de ser separados del agua mediante separación de fase líquida-líquida o líquida-líquida-vapor 460 y ser enviados a un reactor de bromación de livianos 462, que también puede recibir bromo adicional de la línea 468.

El intercambiador de calor 463 puede ser un calefactor o refrigerador, según sea necesario, para llevar la corriente del separador 460 a la temperatura apropiada para el reactor de bromación de livianos 462. Los productos del reactor de bromación de livianos 462 se pueden combinar con los productos del reactor de bromación 403 antes de entrar al reactor de acoplamiento 409. Como se muestra en la Figura 25, el bromuro de metal producido en el reactor de captura de HBr 458 puede regenerarse con aire u oxígeno para regenerar los materiales reactivos sólidos originales. En una realización, el bromuro de metal puede enviarse al reactor de regeneración de bromo 464, donde ocurre la siguiente reacción general:



La corriente de productos 474 del reactor de regeneración puede contener bromo y todos los gases inertes contenidos en la corriente de aire u oxígeno 472, tales como nitrógeno. La corriente de productos 474 puede pasar a través de un intercambiador de calor 476 para enfriar la corriente antes de entrar a un separador 478. En una realización, el bromo se puede separar de todo los demás componentes usando separación de líquido-vapor, por ejemplo, usando un tanque de destello.

Como el bromo puede tener un punto de ebullición bien inferior a aquel de otros componentes de la corriente, el bromo puede condensarse y formar una fase líquida. Esta fase líquida puede ser arrastrada y pasada a través de un intercambiador de calor 484 antes de ser encaminada al reactor de bromación de livianos 462, al reactor de bromación 403 o ambos. En una realización, el bromo líquido se puede pasar al reactor y vaporizar dentro de los recipientes del reactor. La corriente de vapor que sale del separador de vapor líquido 478 puede pasar a través de una unidad de depuración de bromo 480 antes de salir del sistema. Todo el bromo recuperado en la unidad de depuración de bromo puede reciclarse al sistema, tal como por ejemplo pasando a través de la línea 482 para ser combinado con la corriente de bromo líquido para su uso en los reactores de bromación.

Una configuración de reactor de lecho fijo, de lecho móvil circulante o de lecho fluidizado circulante se puede usar para la captura de bromo y la regeneración de bromo. En una realización, una configuración de lecho fijo (no se muestra en la Figura 25) se puede usar para realizar la captura y regeneración de HBr. En esta realización, una pluralidad de reactores se puede usar con la corriente que contiene los hidrocarburos livianos y HBr del tren de separación de productos que se está desviando desde un reactor mientras que el otro puede recibir aire u oxígeno para regenerar el reactivo sólido. Los flujos del proceso pueden entonces ser ciclados de manera tal que el proceso se pueda operar continuamente.

En una realización que se muestra en la Figura 25, se puede utilizar una configuración de reactor de lecho móvil o una configuración de reactor de lecho fluidizado donde el reactivo sólido se cicla físicamente entre el reactor de captura de HBr 458 y el reactor de generación 464. En esta realización, un reactor de captura de HBr 458 puede recibir un reactivo sólido regenerado 468 y poner en contacto el reactivo sólido regenerado con la corriente que contiene los hidrocarburos livianos y HBr 419 del tren de separación de productos. El reactivo sólido regenerado 468 puede convertirse a un bromuro de metal en el reactor de captura de HBr 458 y puede producir agua como un subproducto. Cualquier hidrocarburo que entra en el reactor de captura de HBr 458 puede reaccionar con todo el bromo generado por un reactivo sólido activo de reducción-oxidación. El reactivo sólido que se convierte en el reactor de captura de HBr 458 puede salir del reactor de captura de HBr como una corriente de bromuro de metal 470. La corriente de bromuro de metal 470 se puede transportar a un reactor de regeneración 464 donde se puede introducir aire u oxígeno 472 para regenerar por lo menos una parte del bromuro de metal hacia el reactivo sólido original.

Una corriente de gas raspador 485 se puede introducir en el bromuro de metal cuando se lo transporta entre el reactor de captura de HBr 458 y el reactor de regeneración 464 para eliminar todos los livianos y livianos bromados desde el bromuro de metal antes de que el bromuro de metal se ponga en contacto con una corriente que contiene aire u oxígeno 472. La corriente de reactivo sólido regenerado 468 se puede transportar de regreso al reactor de HBr 458 para completar el ciclo. Un recipiente de reactivo sólido se puede usar para contener el reactivo sólido regenerado 468 del reactor de regeneración 464 antes de ser transportado al reactor de captura de HBr. Un intercambiador de calor 471 se puede usar para calentar o enfriar el reactivo sólido regenerado a una temperatura deseada a la cual puede ocurrir la reacción de captura de HBr.

En la realización mostrada en la Figura 25, una corriente de gas de proceso se puede usar para transportar en forma neumática una corriente de catalizador o reactivo sólido si se usa un diseño de reactor de lecho móvil o de lecho fluidizado. Por ejemplo, la corriente de gas de proceso puede ser una parte de la corriente de hidrocarburo usada como la entrada en el proceso. En otra realización, un gas inerte tal como nitrógeno se puede usar para transportar el catalizador o reactivo sólido. Después de que se transporta el material al 10 lugar deseado, la corriente de gas de proceso se puede reciclar dentro del proceso, usar como una carga al proceso,

usar como una corriente de carga, ventear o cualquier combinación de ellos. Como se muestra en la Figura 26, el proceso de conversión de HBr en Br₂ usando bromuros de cobre se puede aplicar a un proceso para la conversión de alcanos en hidrocarburos líquidos superiores. En una realización, el material de partida de gas natural u otro hidrocarburo se puede transportar por la línea 501 a un reactor de generación de bromo calentado 503. CuBr₂ sólido se puede transportar por la línea 502 en el reactor de generación de bromo 503 donde se puede calentar a 275°C o más alta para liberar bromo elemental, que deriva en la conversión del CuBr₂ en CuBr. Los productos del reactor de generación bromo pueden incluir una corriente de vapor 504 que comprende el material de partida de hidrocarburo y el bromo elemental entrantes y una corriente de sólidos 506 que comprende CuBr y todo el CuBr₂ sin convertir.

La corriente de sólidos puede pasar a un reactor de captura de HBr, como se discute más detalladamente a continuación. En una realización, el reactor de generación de bromo 503 puede, en forma no taxativa, ser un reactor de lecho móvil o un reactor de lecho fluidizado. La corriente de vapor 504 puede pasar al reactor de bromación 508 donde el material de partida de hidrocarburo se puede dejar reaccionar con el bromo elemental para formar diferentes productos de bromación que incluyen, en forma no taxativa, HBr, bromuros de alquilo, olefinas y posiblemente hidrocarburos sin reaccionar. En una realización, se puede usar un esquema representativo con el reactor de bromación como se describe más detalladamente a continuación. En esta realización, los productos de la bromación pueden salir del reactor y entrar en una unidad de separación donde los hidrocarburos monobromados y HBr se pueden separar de los hidrocarburos polibromados. En algunas realizaciones, los polibromuros se pueden transportar de regreso al reactor de bromación, donde pueden pasar por la reproporción con metano, otros hidrocarburos livianos, o una combinación de ellos, que pueden estar presentes en el gas natural y/o introducirse en el reactor de bromación. En otra realización, se puede utilizar un reactor por separado de todos los hidrocarburos de C₂ o más pesados. En algunas realizaciones, el reactor de generación de bromo y el reactor de bromación pueden tener lugar en el mismo recipiente, que se puede operar como un reactor de lecho móvil o de lecho fluidizado.

En la realización mostrada en la Figura 26, todo el material de partida de hidrocarburo sin reaccionar, HBr, monobromuros y todas las olefinas formadas en el reactor de bromación se pueden transportar por una línea 510 al reactor de acoplamiento 512 donde los monobromuros, olefinas, o cualquier otra combinación de ellos pueden reaccionar en la presencia de un catalizador de acoplamiento para formar hidrocarburos superiores. En una realización, un intercambiador de calor se puede usar para ajustar la temperatura de la corriente de productos bromados 510 a una temperatura de entrada deseada al reactor de acoplamiento 512. Los productos de reactor de acoplamiento pueden incluir HBr, hidrocarburos superiores, hidrocarburos sin reaccionar, bromuros de alquilo, o cualquier combinación de ellos. Los productos de reactor de acoplamiento pueden salir del reactor de acoplamiento 512 y transportarse por una línea 514 a la unidad de separación de HBr 516. Los productos de reactor de acoplamiento pueden pasar a través de otro intercambiador de calor según sea necesario para ajustar la temperatura de la corriente de productos de acoplamiento a una temperatura de entrada deseada a la unidad de separación de HBr 516. HBr se puede separar de los hidrocarburos usando cualquier

técnica de separación adecuada. En una realización, el HBr se puede separar de los productos de reactor de acoplamiento de HBr usando la absorción acuosa. En esta realización, los productos de reactor de acoplamiento de HBr se pueden poner en contacto con una solución acuosa para absorber todo el HBr en la corriente de vapor. La corriente de productos sustancialmente libre de HBr puede pasar por la línea 518 a una unidad de recuperación de productos, numerosas realizaciones de ella se revelan en la presente. En general, todos los hidrocarburos livianos contenidos en la corriente de productos se pueden separar y dirigir a través de la línea 522. Todo el metano recuperado se puede devolver al reactor de bromación y otros hidrocarburos livianos se pueden devolver a un reactor de bromación de livianos si están presentes.

Alternativamente, los gases livianos se pueden agregar a la zona corriente abajo del reactor de bromación donde se reproporcionan con polibromuros para formar los bromuros de alquilo correspondientes. En aún otra realización, los hidrocarburos livianos se pueden dirigir a una línea de combustible para su uso en la generación de toda la energía deseada para el proceso. Una corriente de productos finales se puede dirigir a través de la línea 524 para pasar fuera del proceso. La corriente de HBr acuoso que sale del absorbente se puede transportar por la línea 526 a un reactor de captura de HBr. Se puede cargar aire u oxígeno en la unidad a través de la línea 532 y una corriente de CuBr sólido se puede cargar en la unidad a través de la línea 506 desde el reactor de generación de bromo 503. Se puede capturar HBr a través de la reacción de HBr y oxígeno con el CuBr para producir CuBr₂ y agua. Todos los gases inertes contenidos en las corrientes de carga, tales como N₂ si se usa aire como la fuente de oxígeno, pueden salir del reactor a través de la línea de venteo 530. La línea de venteo puede pasar a través de una unidad de depuración para eliminar todas las trazas de HBr antes de liberarse del proceso. En otra realización, una solución acuosa de CuBr/CuBr₂ se puede utilizar como el absorbente en el paso de absorción.

Alternativamente, una suspensión que comprende cristales de 20 CuBr y CuBr₂ en solución saturada con respecto a CuBr y CuBr₂ se pueden usar como el absorbente. La suspensión resultante generada en el Reactor de Captura de HBr 530 puede contener CuBr₂, todo el CuBr sin reaccionar, agua y potencialmente cantidades de trazas de HBr. La suspensión se puede someter a cristalización de evaporación u otra técnica adecuada para eliminar el exceso de agua formada en la reacción y para formar cristales de CuBr₂ adicionales. La separación de los cristales de CuBr₂ de la suspensión se puede realizar mediante filtración, centrifugación, o cualquier otra técnica de separación de sólidos/líquidos adecuada. El agua evaporada puede pasar a través de la línea 538 que se debe usar como absorbente de contacto en el absorbente 516, para pasar fuera del sistema, o cualquier combinación de ellos.

La suspensión que contiene los cristales de la fase sólida puede pasar a través de la línea 546 a una unidad corriente abajo para eliminar adicionalmente todo el exceso de agua de los cristales de CuBr y CuBr₂ de la fase sólida. La unidad de 15 desaguado puede ser cualquier tipo de proceso capaz de eliminar agua adicional de los cristales de CuBr y CuBr₂. Por ejemplo, la unidad de desaguado puede ser una unidad de filtración, un separador de centrifugado, o una unidad de calentamiento capaz de impulsar

térmicamente el agua. La corriente acuosa que sale de la unidad de desaguado 544 se puede saturar con respecto tanto a CuBr como CuBr₂ y puede contener pequeñas cantidades de cristales sólidos suspendidos en el fluido. La corriente acuosa 542 puede pasar de regreso al cristalizador 536 a través de la línea 542.

Alternativamente, la corriente acuosa 542 puede ir al absorbente/raspador 516 y servir como el absorbente de HBr. Los cristales de CuBr₂ y CuBr, que pueden aún contener agua, se pueden secar en una unidad de secado 550 a una temperatura suficientemente baja para evitar la liberación de bromo. En una realización, la temperatura de secado puede ser inferior a 200°C. Todo el agua remanente en los cristales de CuBr y CuBr₂ se pueden impulsar fuera y salir del sistema a través de la línea 552. El vapor de agua puede pasar a través de una unidad de depuración para capturar todo el bromo generado durante el secado. Los cristales de CuBr₂ secados pueden entonces enviarse a una unidad de generación de bromo a través de la línea 502.

Como se muestra en la Figura 27, un proceso de conversión de HBr en Br₂ se puede aplicar a un proceso para la conversión de alcanos en hidrocarburos líquidos superiores. En una realización, el gas natural (u otro material de partida de hidrocarburo) y bromo molecular se pueden transportar por líneas por separado 601, 602 en un reactor de brotación calentado 603 y dejar reaccionar. Los productos de brotación pueden incluir, en forma no taxativa, HBr, bromuros de alquilo, olefinas y posiblemente, hidrocarburos sin reaccionar. Los productos de bromación pueden salir del reactor y se pueden transportar por una línea 604 en una primera unidad de separación 605, donde los hidrocarburos monobromados y HBr se pueden separar de los hidrocarburos polibromados. En algunas realizaciones, los polibromuros pueden transportarse por una línea 606 de regreso al reactor de bromación, donde pueden pasar por reproporción con metano y/o otros hidrocarburos livianos, que pueden estar presentes en el gas natural y/o introducir en el reactor de bromación.

Los gases livianos tales como etano, propano y butano se pueden transportar por la línea 621 y se puede dejar reaccionar con bromo en un reactor de bromación de hidrocarburos livianos 615 para producir haluros de alquilo y HBr.

En la realización que se muestra en la Figura 27, todo el material de partida de hidrocarburo sin reaccionar, HBr, monobromuros y todas las olefinas formadas en el reactor de bromación se pueden transportar por la línea 607 al reactor de acoplamiento 609, donde los monobromuros, olefinas y todas las combinaciones de ellos pueden reaccionar en la presencia de un catalizador de acoplamiento para formar hidrocarburos superiores. En una realización, un intercambiador de calor 608 se puede usar para ajustar la temperatura de la corriente de productos bromados 607 a una temperatura de entrada deseada al reactor de acoplamiento 609. Los productos de reactor de acoplamiento pueden incluir HBr, hidrocarburos superiores, hidrocarburos sin reaccionar, bromuros de alquilo, o cualquier combinación de ellos. Los productos de reactor de acoplamiento pueden salir del reactor de acoplamiento 609 y se pueden transportar por la línea 610 a una unidad de separación de HBr 612. Los productos de reactor de acoplamiento pueden pasar a través de otro intercambiador de calor 611 según sea necesario para ajustar la temperatura de la corriente de productos de acoplamiento a una temperatura de entrada deseada a la unidad de separación de HBr 612. HBr se puede separar de los

hidrocarburos usando numerosos métodos diferentes descritos previamente en la presente. Por ejemplo, HBr se puede separar usando absorción de oscilación de presión, absorción de oscilación de temperatura, adsorción de oscilación de temperatura, separación basada en membranas, destilación, o cualquier combinación de técnicas de separación, u otra tecnología de separación adecuada. Las descripciones específicas de estas tecnologías están incluidas en la presente.

Los productos hidrocarburos líquidos pueden entonces transportarse por la línea 16 a una unidad de limpieza de producto 613, para producir productos hidrocarburos finales 617. Después de que HBr se separa de los productos hidrocarburos y todos los hidrocarburos livianos que pueden estar presentes en la unidad de separación de HBr 612, los hidrocarburos livianos pueden transportarse por una línea 618 en la segunda unidad de separación 619, que puede emplear adsorción de oscilación de presión o temperatura, separación basada en membrana, destilación criogénica o cualquier otra 5 tecnología de separación adecuada. Se puede devolver metano al reactor de bromación 604 a través de una o más líneas 620 y otros hidrocarburos livianos se pueden devolver al reactor de bromación livianos 615 a través de la línea 621.

Alternativamente, los gases livianos se pueden agregar a la 10 zona corriente abajo del reactor de bromación donde se pueden reproporcionar con polibromuros para formar los bromuros de alquilo correspondientes. La corriente de HBr que evoluciona desde la unidad de separación de HBr 612 puede transportarse por una línea 622 a una unidad de generación de bromo 623. Se puede cargar aire u oxígeno en la unidad a través de la línea 624. Se puede regenerar bromo haciendo reaccionar HBr con oxígeno en la presencia de un catalizador adecuado tal como una solución acuosa de bromuro u oxibromuro de selenio (SeOBr_2 , Se_2Br_2 , etc.), como se describió anteriormente.

A corriente resultante 625 del reactor de generación de bromo 623 puede contener agua, bromo molecular, oxígeno, nitrógeno, y posiblemente otros gases si se usó aire como la fuente de oxígeno. Esta corriente de productos 625 se puede transportar a través de un sistema de intercambiador de calor 626 en una unidad de vaporización rápida 627, que puede separar la mayor parte del bromo molecular de agua, oxígeno, nitrógeno y otros gases que están presentes. El bromo molecular que contiene no más de una traza de H_2O , como un líquido o vapor, se puede transportar por una línea 628 a un intercambiador de calor 629, y luego se devuelve al reactor de bromación 603, el reactor de bromación de livianos 615, o ambos.

El agua de la unidad de vaporización rápida (que contiene hasta el 3% en peso de bromo molecular) se puede enviar por una línea 630 a una unidad de destilación 631, que puede producir agua como la corriente de fondo y bromo o azeótropo de bromo y agua como un destilado. El destilado puede devolverse a través de una línea 632 a la unidad de vaporización rápida. Una realización de esta invención puede utilizar el control del pH en la columna de destilación 631 para prevenir la reacción de hidrólisis entre agua y bromo.

La reacción de hidrólisis puede producir HBr, que se puede perder en la corriente de fondo de la columna de destilación en la ausencia del control de pH. Se puede desear un pH inferior a 3 para reducir o eliminar la reacción de hidrólisis. Los ácidos convencionales tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, 25 ácido fosfórico se pueden usar para el control del pH.

Los productos gaseosos de la unidad de vaporización rápida pueden contener no más de una cantidad menor o de trazas de bromo y puede transportarse por una línea 633 a una unidad de depuración de bromo 634, que puede separar bromo molecular de los demás gases. Como se describió anteriormente, los adsorbentes o reactivos capaces de capturar bromo se pueden usar para la depuración de bromo.

Otra realización del proceso para convertir alcanos gaseosos en hidrocarburos líquidos utilizando la conversión de HBr en bromo elemental en la presencia de selenio o telurio se muestra en la Figura 28. En esta configuración de proceso, la presión de operación de la unidad de Br₂ 623 puede ser mayor que la presión en el reactor de bromación 603. Como en el caso previo, la corriente 625 del reactor de generación de bromo puede contener agua, bromo molecular, oxígeno, nitrógeno, y posiblemente otros gases si se usó aire como la fuente de oxígeno. Esta corriente de productos 625 se puede transportar a través de un sistema de intercambiador de calor 626 en una unidad de vaporización rápida 627, que puede separar la mayor parte del bromo molecular del agua, oxígeno, nitrógeno y todos los demás gases que pueden estar presentes. El bromo molecular líquido, que contiene no más que una traza de H₂O, se puede transportar por una línea 628 a un intercambiador de calor 629 y luego se puede devolver al reactor de bromación. El agua de la unidad de vaporización rápida, que puede contener hasta el 3% en peso de bromo molecular, puede enviarse por una línea 630 a una unidad de destilación 631, que puede producir agua como la corriente de fondo y bromo o azeótropo de bromo y agua como una destilación. El destilado se puede devolver a través de una línea 632 de regreso a la unidad de vaporización rápida.

Los productos gaseosos de la unidad de vaporización rápida pueden devolverse al reactor de bromación 603, el reactor de bromación de livianos 615, o ambos. En esta realización, el reactor de bromación 603, la unidad de separación de polibromuros 605, el reactor de bromación de livianos 615 y el reactor de acoplamiento 609 pueden ser el mismo que en la realización previa, excepto que todas las corrientes de productos y de carga, con la excepción de la corriente 606, también pueden contener N₂.

La corriente de producto de acoplamiento 610, que puede contener hidrocarburos, HBr y N₂, pueden enfriarse en el intercambiador de calor 611, y luego ir a la unidad de separación de HBr 612. La unidad de separación de HBr 612 puede separar selectivamente HBr de los demás componentes y transportar el HBr a través de la línea 622 a la unidad de generación de bromo 623. Numerosos métodos diferentes se pueden usar para realizar la separación deseada (por ejemplo, destilación, adsorción, etc.). En algunas realizaciones, la absorción de oscilación de temperatura se puede usar para separar el HBr de la corriente de productos de acoplamiento, 5 como se describió anteriormente.

La corriente 719, que puede contener solamente hidrocarburos y N_2 se puede transportar a una unidad de recuperación de producto 719. La unidad de recuperación de producto 719 puede producir una corriente de producto de hidrocarburo líquido 616, que puede enviarse a una unidad de limpieza de producto 613 para producir productos hidrocarburos finales 617; una corriente de gases livianos 621 que contienen principalmente hidrocarburos de C3 y C4, que pueden refinarse adicionalmente para producir el producto LPG o enviarse a la unidad de bromación de livianos 615; y una corriente de gas 736, que puede contener N_2 , CH_4 sin convertir y posiblemente algunos hidrocarburos de C2 y C3. La corriente de gas 736 se puede usar como combustible para generar cualquier energía (por ejemplo, calor, electricidad, etc) que puede ser necesario para el proceso.

Se pueden usar numerosos métodos diferentes para obtener la separación deseada en la unidad de recuperación de producto 719. En algunas realizaciones, un solvente orgánico pesado (un 155 componente puro (por ejemplo, $C_{12}H_{26}$) o una mezcla (por ejemplo, diesel)) se puede usar para absorber todos los hidrocarburos de C5 y más pesados, junto con cantidades significativas de hidrocarburos de C4 y C3 presentes en la corriente 718. Una secuencia de destilación puede entonces usarse para recuperar el producto hidrocarburo líquido y gases livianos (por ejemplo, hidrocarburos de C4 y C3) del solvente, que luego se pueden reciclar hacia el absorbente. Todos los hidrocarburos de C4 o superiores se pueden recuperar desde la corriente de 10 gas que sale del absorbente usando técnicas tales como destilación criogénica, enfriamiento de expansión, absorción, membrana, adsorción de oscilación de presión/temperatura, etc.

Esta realización puede permitir que la unidad de depuración de bromo se elimine y permitir enfriar agua, en lugar de salmuera o refrigeración, que se debe usar en la unidad de separación rápida 627. Sin embargo, debido a la presencia de N_2 , el reactor de bromación 603, la unidad de separación de

polibromuro 605, el reactor de bromación de livianos 615, y el reactor de acoplamiento 609 puede ser de mayor tamaño. Esta realización puede ser económicamente atractiva para procesos a pequeña escala tales como aquellos que producen menos de 3.000 barriles de hidrocarburos líquidos por día. En otra realización, esta realización puede ser atractiva para 25 procesos que producen menos de 2.000 barriles por día.

Otra realización del proceso se muestra en la Figura 29.

Debido a la dificultad de obtener una corriente de HBr de alta pureza con una recuperación alta como resultado del comportamiento de VLE del etano- HBr y HBr -propano, se puede usar un proceso diferente para eliminar HBr de la corriente de productos de acoplamiento 610. En esta realización, la corriente de productos de acoplamiento enfriada 610, que puede contener hidrocarburos y HBr , se puede separar para producir una corriente de vapor 822 que contiene HBr , hidrocarburos de C3 y más livianos, una corriente de hidrocarburos líquidos 616 y una corriente de hidrocarburo de C4 818, que también puede contener algo de C3. Se pueden usar numerosos métodos diferentes para lograr la separación que incluyen, en forma no taxativa, destilación, un proceso basado en la absorción desolvente, o ambos. La corriente 822 se puede transportar a la unidad de generación de bromo 623 donde HBr se puede convertir en Br_2 en la presencia de selenio o telurio, como se describió anteriormente. Los hidrocarburos livianos pueden pasar a través del proceso sin reaccionar. La corriente 625 del reactor de

64

generación de bromo 623 puede contener agua, bromo molecular, oxígeno, nitrógeno si se usó aire como la fuente de oxígeno, y cualquier hidrocarburo de C2 y más liviano que ingresaron en el reactor de generación de bromo. La corriente de producto 625 se puede transportar a través a través de un sistema de intercambiador de calor 626 en una 157 unidad de vaporización rápida 627, que puede separar la mayor parte del bromo molecular del agua, oxígeno, nitrógeno y cualquier hidrocarburo liviano que puede estar presente. El bromo molecular líquido que contiene no más de una traza de H₂O se puede transportar por una línea 628 a un intercambiador de calor 629, y luego se devuelve al reactor de bromación 603, el reactor de bromación de livianos 615, o ambos. El agua de la unidad de vaporización rápida que contiene hasta un 3% en peso de bromo molecular se puede enviar por una línea 630 a una unidad de destilación 631, que puede producir agua como la corriente inferior y bromo o azeótropo de bromo y agua como un destilado. El destilado se puede devolver a través de una línea 632 de regreso a la unidad de vaporización rápida.

Los productos gaseosos de la unidad de vaporización rápida (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, hidrocarburos livianos, y no más que una cantidad menor o traza de bromo) se pueden transportar por la línea 633 a una unidad de depuración de bromo 634, que puede separar el bromo molecular de todos los demás gases presentes. Cualquiera de las técnicas descritas anteriormente se puede usar para la depuración de bromo. El bromo recuperado se puede transportar por una línea 365 a través de un intercambiador de calor 629 y reintroducir en el reactor de bromación 603, el reactor de bromación de livianos 615, o ambos. Los gases restantes, que pueden incluir oxígeno, nitrógeno, e hidrocarburos livianos, se pueden transportar a través de la línea 837 a una unidad de separación 819, donde cualquier hidrocarburo que incluye, en forma no taxativa, C₂, C₃ e hidrocarburos más pesados, se pueden recuperar y enviar, junto con la corriente 818, al reactor de bromación de livianos 615. Los gases restantes que incluyen, en forma no taxativa, oxígeno, nitrógeno, metano y algunos hidrocarburos livianos, se pueden usar como combustible para generar energía para el proceso. Cualquier tecnología de separación estándar que incluye, en forma no taxativa, destilación, refrigeración de expansión, absorción, membrana y adsorción de oscilación de presión/temperatura, se puede usar para lograr la separación deseada.

Configuraciones de Reactores de Zonas de Flujo Continuas

(CFZR)

En una realización que utiliza un reactivo sólido para capturar haluro de hidrógeno, se puede usar un reactor de zona de flujo continua (en adelante CFZR) para realizar el método de convertir materiales de partida hidrocarburos en productos útiles. El CFZR comprende dos o más zonas en las cuales los particulados de catalizador sólido (por ejemplo, que comprenden cataloreactivos) se pueden transportar entre las zonas mediante gravedad, transporte neumático, o cualquier otro medio de transporte directo conocido en el arte para diseños de reactores de lecho fluidizado o móvil, o cualquier combinación de ellos. Una realización del CFZR se muestra en la Figura 30 con una pluralidad de zonas del reactor. Las partículas de reactivo sólido pueden reaccionar con haluro de hidrógeno (por ejemplo, HBr) en la zona de neutralización de haluro de hidrógeno 910 para fabricar agua y bromuro de metal, que puede pasar junto con los

productos y todos los gases inertes de la corriente de salida 912 a un subproceso de separación de productos 914, como se describió más detalladamente anteriormente. Los sólidos catalíticos pueden salir de la zona de neutralización como una corriente de bromuro de metal 916. Para prevenir la ruptura de haluro de hidrógeno en la zona de neutralización, la velocidad de flujo de los sólidos puede contener un óxido de metal en una cantidad que excede el requisito estequiométrico para neutralizar el haluro de hidrógeno entrante. Como resultado, la corriente de bromuro de metal 916 que sale de la zona de neutralización de haluro de hidrógeno 910 puede comprender bromuro de metal y óxido de metal. Como se muestra en la Figura 30, la corriente de bromuro de metal 916 puede calentarse en una zona de calentamiento 918 usando cualquier método conocido para calentar un particulado sólido. Ejemplos no taxativos pueden incluir la transferencia de calor a través del contacto directo con gases inertes o mediante el contacto indirecto a través de tubos de transferencia de calor en un lecho fluidizado. La corriente de bromuro de metal calentado resultante 920 puede tener la zona de calentamiento 918 y pasar a un reactor de generación de bromo 922. El bromuro de metal, que puede contener óxido de metal, se puede poner en contacto con una corriente de aire u oxígeno 936 para generar bromo elemental en el reactor de generación de bromo 922. Cualquier hidrocarburo o hidrocarburo bromado adsorbido sobre el catalizador sólido puede también oxidarse mediante el contacto con el aire. Los productos de combustión pueden incluir CO₂, N₂ y potencialmente alguna traza de haluro de hidrógeno. Estos productos pueden pasar fuera del reactor de generación de bromo 922, como una corriente de bromo 924, que puede pasar a su uso en la formación de bromuros de alquilo, como se describió más detalladamente anteriormente. Al contacto con el aire o la fuente de oxígeno, el bromuro de metal se puede convertir en un óxido de metal para la reutilización en el proceso. Según las condiciones de la reacción, la corriente de óxido de metal 930 puede comprender algún catalizador sólido como bromuro de metal para evitar la ruptura de oxígeno en la corriente de bromo 924.

La corriente de óxido de metal 930 que tiene el reactor de generación de bromo se puede transportar a una zona de refrigeración 928, donde el catalizador se puede enfriar usando cualquier método conocido para enfriar un particulado sólido. Ejemplos no taxativos pueden incluir transferencia de calor a través del contacto directo con gases inertes o mediante el contacto indirecto a través de tubos de transferencia de calor en un lecho fluidizado. La corriente de óxido de metal enfriada 932 puede entonces pasar fuera de la zona de refrigeración 928 y dentro de la zona de neutralización de haluro de hidrógeno 910 para completar el bucle de reciclado. Un recipiente de almacenamiento de óxido de metal opcional 934 se puede utilizar antes o después de la zona de refrigeración para almacenar el reactivo sólido de óxido de metal antes de medir una cantidad deseada de regreso al proceso. En una realización que utiliza un recipiente de almacenamiento, el recipiente de almacenamiento puede ser capaz de almacenar la cantidad completa de óxido de metal en el caso de una parada del proceso.

En la realización que se muestra en la Figura 30, tanto el reactor de generación de bromo 922 como la zona de neutralización de haluro de hidrógeno 910 pueden ser reactores adiabáticos. La zona de neutralización de HBr 910 puede ser un reactor de lecho móvil denso o de lecho fluidizado, o una combinación de ambos. El reactor de regeneración de

bromo puede ser un reactor de lecho móvil denso, un reactor de lecho fluidizado, o una combinación de ambos. Los reactores de lecho móvil pueden configurarse con gas que fluye hacia arriba contra el flujo de sólidos, hacia abajo, paralelo al flujo de sólidos. El flujo de sólidos desde cada reactor se puede regular con una válvula de sello de bucle, una válvula giratoria, o cualquier otro medio mecánico. Aunque la Figura 30 muestra una alineación vertical particular del reactor de zonas, otras configuraciones también son viables. En otra realización del CFZR, una corriente de gas adicional (no se muestra en la Figura 30) también se puede agregar a la zona de neutralización 910. Esta corriente puede estar sustancialmente libre de haluro de hidrógeno, y puede estar principalmente compuesta por gases livianos tales como N₂, metano y otros hidrocarburos livianos (por ejemplo, C₂, C₃ y C₄). Además, también puede incluir agua y pequeñas cantidades de hidrocarburos livianos (C₅+). El objetivo de esta corriente es reducir el aumento de temperatura en la zona de neutralización y esta corriente se puede agregar directamente

a la zona de neutralización o mezclarse con la corriente de carga a la zona de neutralización. Esta corriente puede ser externa al sistema o puede ser una corriente apropiada de otra parte del sistema (por ejemplo, una corriente de gas apropiada en el subproceso de separación). Esta realización puede mejorar la economía del proceso completo reduciendo o eliminando la carga de refrigerante en la sección de refrigeración del CFZR y transferirla al sistema de recuperación de producto. Esto puede derivar en un proceso con menor costo de capital ya que los materiales de construcción usados para las superficies de transferencia de calor del CFZR pueden ser significativamente más costosas que aquellas usadas en el sistema de recuperación de producto debido a la presencia de un ácido hidrohálico. Además, esta realización también reduce el cambio en la temperatura de los sólidos catalíticos ya que pasa a través de las diferentes zonas del CFZR, que pueden a su vez aumentar la duración total del sólido catalítico.

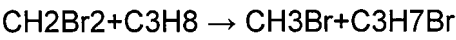
Otras realizaciones también son posibles. Por ejemplo, el reactivo sólido catalítico puede permanecer estacionario, mientras se mueve la zona desde un lugar al siguiente, en un bucle continuo, en la configuración de un lecho móvil estándar. En esta realización, un serie de válvulas de control pueden usarse para dirigir en forma secuencial el flujo de una zona a la siguiente. Esto tiene la ventaja de la operación casi continua sin la complejidad adicional de mover los sólidos entre zonas. En una forma similar, el reactor de zonas se puede configurar como una rueda móvil, en cuyo caso los sólidos se pueden mover en el obturador denso desde un lugar a otro en el movimiento tangencial. Los gases en cada zona se cargan en forma continua, mientras que los sólidos son empujados desde una zona a la siguiente en un camino circular alrededor de la rueda.

Para facilitar una mejor comprensión de la presente invención, se dan los siguientes ejemplos de ciertos aspectos de algunas realizaciones. De ninguna manera es debe interpretar que los 10 siguientes ejemplos limitan, o definen el alcance de la invención.

EJEMPLO 1

Reproporción de Dibromometano con Propano Metano (11 sccm, 101,3 kPa) se combinó con nitrógeno (15 sccm, 101,3 kPa) a temperatura ambiente a través de una T de mezcla y se pasó a través de un burbujeador lleno de bromo. La mezcla de CH₄/N₂/Br₂ se

bombeó en un tubo de vidrio a 500°C y la bromación del metano tuvo lugar con un tiempo de residencia (“tres”) de 60 segundos, que produjo principalmente bromometano, dibromometano, y HBr. La corriente de nitrógeno, HBr, e hidrocarburo parcialmente bromado se combinó con propano (0,75 sccm, 101,3 kPa) en una T de mezcla y se pasó a un segundo tubo de reactor de vidrio a 525°C con un tiempo de residencia (“tres”) de 60 segundos. En el segundo tubo de reactor, los hidrocarburos polibromados (por ejemplo, CH₂Br₂, CHBr₃) reaccionan con el propano para producir bromopropanos. La reproporción se idealiza mediante la siguiente reacción:



Cuando los productos salieron del segundo reactor, se recogieron mediante una serie de trampas que contienen 4M NaOH (que neutralizó el HBr) y hexadecano (que contiene octadecano como material estándar) para disolver tantos productos hidrocarburos como fue posible. Los componentes volátiles como metano y propano se recogieron en una bolsa de gas después de las trampas de HBr/hidrocarburo. Todos los productos se cuantificaron mediante cromatografía de gas. Los resultados (“Ej. 1”) se resumen en la Tabla 1. Para la comparación, las reacciones también se realizaron con dos reactores, pero sin reproporción con propano (“Control A”) y con solamente el primer reactor y sin propano (“Control B”).

TABLA 1			
Reproporción de Dibromometano			
	Ej. 1	Control A	Control B
	(bromación/ reproporción)	(brominación)	(brominación)
t _{res} de	60	60	60
Brominación			
t _{res} de	60	60	0
reproporción			
Conversión de	40%	47%	45%
CH ₄			
CH ₃ Br/(CH ₃ Br	93%	84%	74%
+CH ₂ Br ₂)			
Conversión de	85%	N/A	N/A
C ₃ H ₈			
Resto de	96%	97%	96%
carbono			

EJEMPLO 2

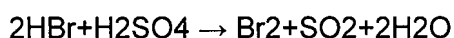
Separación de HBr Anhidro

5 20 ml de solución acuosa de material HBr se agregaron a 20g de $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y luego se calentó a 70°C . Se observó una evolución significativa de gas HBr (determinada por el ensayo de precipitación de AgNO_3 y de humo de NH_3). El HBr liberado se cuantificó cuando la reacción se realizó en el recipiente abierto.

EJEMPLO 3

Separación de HBr Anhidro

La deshidratación con H_2SO_4 se intentó agregando una solución concentrada de H_2SO_4 a HBr. Se realizaron ensayos cualitativos en los cuales diferentes concentraciones de H_2SO_4 se agregaron a HBr para la determinación de la concentración umbral donde ya no ocurre la oxidación de HBr.



Se determinó que la concentración de H_2SO_4 por debajo de la cual no es evidente ninguna oxidación es el 70% en peso. Se agregaron 30 ml de 70% H_2SO_4 a 30 ml de azeótropo de HBr (48% en peso) y la mezcla se calentó hasta el punto de ebullición.

El contenido de HBr se determinó en forma cuantitativa mediante precipitación de AgNO_3 y determinación gravimétrica de AgBr desde una alícuota de solución en el momento de la mezcla después de 15 minutos y después de 30 minutos de ebullición.

EJEMPLO 4

Metatesis de Metano Bromado sobre Catalizadores Seleccionados

Se realizaron una serie de experimentos en los cuales se bromó metano en una forma sustancialmente igual o similar a la descrita en el Ejemplo 1 (10 sccm de metano burbujearon a través de bromo a temperatura ambiente, seguido por el pasaje de la mezcla a través de un tubo de reactor calentado a 100°C) y los productos de la bromación luego se pasaron sobre catalizadores de zeolita impregnada o con intercambio de iones de metales, a presión atmosférica (presión total), a una temperatura de 350°C a 450°C , con un tiempo de residencia de 40 segundos. La Tabla 2 resume la distribución de los productos de la metatesis. Los catalizadores están denotados por ion de metal (por ejemplo, Ba, Co, Me, etc) y por tipo de zeolita de Zeolyst Int'l (por ejemplo, 5524, 58, 8014, etc.).

La masa (mg) de dicho producto, así como la masa total de productos se da para cada ciclo. Las abreviaturas, B, PhBr, T, X, y M se refieren a benceno, bromuro de fenilo, tolueno, xileno y mesitileno, respectivamente.

TABLA 2

<u>Metatesis de Metano Bromado sobre Catalizadores</u>							
<u>Seleccionados</u>							Total (mg)
T (C)	Catalizador	B	PhBr	T	X	M	
350	Ba 5524	0,25	0	0,96	2,58	3,14	6,93
350	Ba 58	0,31	0	1,48	3,2	3,11	8,11
350	Ba 8014	0,3	0	1,3	2,87	3,15	7,6
350	Ca 58	0,2	0	0,81	2,44	3,09	6,53
350	Co 2314	1,22	0,02	3,05	2,18	0,56	7,04
350	Co 3024	0,36	0	2,06	4,21	3,47	10,1
350	Co 58	0,2	0	1,05	2,91	3,34	7,5
350	Mg 3024	0,31	0	1,53	3,59	3,89	9,32
350	Mg 58	0,28	0	1,41	3,3	3,43	8,42
350	Mn 2314	1,07	0,03	2,86	2,26	0,65	6,86
350	Mn 3024	0,53	0	2,92	4,8	3,02	11,27
350	Mn 58	0,17	0	0,88	2,7	3,62	7,37
350	Ni 2314	1,12	0,05	2,94	2,44	0,74	7,29
350	Ni 3024	0,61	0	2,82	3,85	2,13	9,41
375	Ba 5524	0,32	0	1,32	2,82	2,57	7,04
375	Ba 58	0,4	0	1,84	2,93	2,4	7,57
375	Ba 8014	0,32	0	1,23	2,84	2,95	7,34
375	Ca 58	0,2	0	0,96	2,55	2,93	6,64
375	Co 3024	0,47	0	2,3	3,52	2,18	8,48

<u>Metatesis de Metano Bromado sobre Catalizadores</u>							
<u>Seleccionados</u>							Total (mg)
T (C)	Catalizador	B	PhBr	T	X	M	
375	Co 58	0,3	0	1,54	2,83	2,42	7,1
375	Mg 3024	0,37	0	1,81	3,26	2,78	8,22
375	Mg 58	0,34	0	1,67	3,04	2,74	7,8
375	Mn 3024	0,62	0	2,91	3,9	2,17	9,59
375	Mn 58	0,22	0	1,18	2,71	2,83	6,94
375	Pd 2314	1,54	0	3,1	1,83	0,37	6,85
400	Ba 5524	0,46	0	2,37	4,16	2,95	9,94
400	Ba 58	0,7	0	3,15	3,91	2,7	10,47
400	Ba 8014	0,38	0	1,57	3,81	3,77	9,53
400	Ca 58	0,41	0	1,89	3,43	2,81	8,54
400	Co 3024	0,78	0	3,42	4,14	2,26	10,6
400	Co 58	0,62	0	2,71	3,36	2,31	8,99
400	Mg 3024	0,76	0	3,26	4,11	2,64	10,76
400	Mg 58	0,71	0	3,04	3,74	2,59	10,08
400	Mn 3024	0,98	0	4,1	4,38	2,06	11,52
400	Mn 58	0,48	0	2,26	3,44	2,64	8,82
400	Ni 3024	0,81	0	3,15	3,35	1,72	9,04
400	Pb 2314	1,2	0,03	3,25	3,27	1,2	8,94
400	Pb 3024	1,07	0,04	2,77	3,63	1,66	9,17
400	Pd 2314	2,44	0	3,16	1,22	0,18	7,01

21

<u>Metatesis de Metano Bromado sobre Catalizadores</u>							
<u>Seleccionados</u>							Total
T (C)	Catalizador	B	PhBr	T	X	M	(mg)
400	Sr 2314	2,13	0,01	4,05	2,29	0,46	8,94
400	Sr 3024	1,93	0,05	4,03	2,67	0,65	9,32
425	Ag 3024	2,79	0,02	4,16	1,78	0,29	9,04
425	Ag 8014	3,09	0,02	3,52	1,09	0,16	7,88
425	Ba 5524	0,54	0	2,67	3,67	2,33	9,22
425	Ba 58	0,79	0	3	2,94	1,75	8,48
425	Bi 2314	3,13	0,03	4,47	1,61	0,23	9,48
425	Co 2314	3,39	0,03	4,34	1,59	0,25	9,6
425	Co 3024	1,07	0	3,42	2,79	1,09	8,38
425	Cu 2314	2,89	0,02	4,74	2,13	0,37	10,15
425	Li 5524	1,51	0,04	3,31	3,27	1,12	9,24
425	Mg 3024	0,99	0	3,28	2,85	1,37	8,48
425	Mg 58	0,81	0	2,62	2,16	1,11	6,7
425	Mn 3024	1,22	0	3,9	3,01	1,14	9,27
425	Mo 2314	3,06	0,04	4,02	1,46	0,24	8,82
425	Ni 3024	0,97	0	3,38	2,85	1,32	8,51
425	Sr 3024	2,53	0,02	4,36	2,22	0,43	9,56
450	Ag 3024	3,84	0,02	4,27	1,36	0,18	9,67
450	Bi 2314	3,9	0,01	3,59	0,67	0,06	8,23
450	Ca 2314	3,64	0,02	4,1	1	0,16	8,92

22

<u>Metatesis de Metano Bromado sobre Catalizadores</u>							
<u>Seleccionados</u>							
T (C)	Catalizador	B	PhBr	T	X	M	Total (mg)
450	Co 2314	4,12	0,01	3,77	0,77	0,08	8,75
450	Cu 2314	3,65	0	4,3	1,1	0,14	9,19
450	Fe 2314	4,42	0,02	3,43	0,74	0,09	8,69
450	Fe 3024	3,61	0,01	2,96	0,63	0,08	7,28
450	Fe 5524	3,99	0,03	3,63	0,85	0,11	8,6
450	La 2314	3,48	0,01	3,81	0,87	0,12	8,29
450	Li 8014	1,74	0,02	2,61	2,67	0,84	7,89
450	Mg 2314	4,2	0,02	3,84	0,76	0,1	8,92
450	Mn 2314	3,78	0,02	3,9	0,88	0,12	8,7
450	Mo 2314	3,88	0,01	3,26	0,58	0,06	7,79
450	Ni 2314	4,39	0,01	3,12	0,44	0,03	8
450	Pb 2314	2,58	0,01	4,68	2,31	0,45	10,02
450	Pb 3024	2,08	0,01	4,44	2,87	0,7	10,1
450	Pb 5524	1,89	0,02	3,58	2,71	0,73	8,93
450	Pd 2314	4,03	0	1,58	0,14	0	5,76
450	Sr 2314	3,71	0	4,78	1,68	0,21	10,39
450	Sr 3024	2,51	0,01	3,76	1,61	0,26	8,14

EJEMPLO 5

Hidrodeshalogenación de Bromobenceno, y Regeneración de Catalizador

Una solución de ensayo (1,5 ml/hora), que incluye 1,9% de bromometano (PhBr) disuelto en dodecano, diluido por N₂ (1,1 ml/minuto) se cargó en un reactor de cuarzo tubular en el cual se cargaron 3,6 g de catalizador de metal precioso altamente dispersado (Pd/Al₂O₃, 0,5% en peso). La reacción se realizó a 325°C con un tiempo de residencia de 15 segundos. El efluente de la reacción se atrapó en un burbujeador con 8 ml de 4M solución de NaOH agregada previamente. El gas portador así como el producto gaseoso se recogieron en una bolsa de gas. La totalidad de los productos basados en carbono en la fase gaseosa y en la fase de aceite en el producto líquido se sometieron al análisis de GC. Para la solución de trampa de base, la concentración de HBr se midió con un

electrodo selectivo de iones. Basado en la totalidad de estas mediciones, se calcularon los equilibrios de carbono y bromo.

El experimento se corrió continuamente durante 300 horas hasta que la conversión de PhBr cayó del 100% en las 70 horas iniciales a por debajo del 30% (Figura 31). La hidrodeshbromación de PhBr tuvo lugar sobre el lecho de catalizador con la formación de benceno ("BZ") y HBr como los productos principales, acompañados con algunos hidrocarburos livianos (C3-C7) que se están detectando como subproductos, que se originan en la descomposición de solvente. La deposición de carbono se reconoció como el principal motivo para la desactivación del catalizador. El catalizador demostró ser regenerable a través de la descoquización a 500°C con oxidación de O₂ (5 ml/minuto) durante 10 horas, seguida por la reducción de H₂ (20 ml/minuto) a 400°C durante 3 horas. El catalizador reconocido se identificó que fue tan eficaz como el catalizador fresco, confirmado por su capacidad de catalizar la misma reacción de hidrodeshbromación sin pérdida de actividad en las primeras 70 horas (Figura 32).

EJEMPLO 6

La entrada de velocidad de flujo de gas al proceso de absorción de HBr es 700.000 m³/hora a una temperatura de 50°C e incluye HBr e hidrocarburos. La concentración molar de HBr es más del 70% de la mezcla de carga. El gas se carga a una columna de absorción que se enfría externamente con recirculación de líquido a través de un intercambiador de calor. La entrada de líquido a la columna de absorción es una corriente de HBr acuosa también a una temperatura de 50°C y tiene una velocidad de flujo de 7.600.000 kg/hora, con una concentración de HBr del 50% en peso. La corriente de salida de líquido desde la columna de absorción de HBr tiene una velocidad de flujo de 10.800.000 Kg/hora con una concentración de HBr del 65% en peso. La salida de líquido luego se envía a la sección de evaporación donde 3.200.000 kg/hora de HBr se recupera calentando la corriente de líquido a una temperatura de de 120°C. La salida de líquido desde el evaporador se devuelve a la columna de absorción. Se necesitan dos columnas de absorción en el ejemplo de realización, cada una de las cuales con un diámetro de 8 metros y una altura de 8 metros.

El material de empaquetado se puede usar en la columna para mejorar el proceso de absorción.

EJEMPLO 7

La entrada de velocidad de flujo del gas al proceso de absorción de HBr es 700.000 m³/hora a una temperatura de 100°C e incluye HBr e hidrocarburos. La concentración molar de HBr es más del 70% de la mezcla de carga de HBr e hidrocarburos.

Se usa un esquema de destilación para separar HBr de hidrocarburos. El sistema de destilación opera a una presión de entre 1013,2 KPa y 3039,8 KPa. Una primera columna de destilación separa metano y C₂ del resto de los componentes y necesita 24 etapas teóricas. El trabajo del condensador para esta columna es 310 MMkcal/hora y la temperatura del condensador es -35°C. El trabajo del equipo de transferencia calorífica es 112 MMkcal/hora y la temperatura del equipo de transferencia calorífica es -7°C. Una segunda columna de destilación separa metano de C₂ y HBr. La corriente de fondo

comprende C2 con una pequeña cantidad de HBr. Esta columna necesita 18 etapas teóricas. La tercera columna de destilación separa HBr de otros componentes más pesados que HBr. El destilado es HBr con más del 99% de pureza. Esta columna necesita 37 etapas teóricas. El trabajo del condensador para la columna es 290 MMkcal/hora y la temperatura del condensador es -9°C . El trabajo del equipo de transferencia calorífica es 440 MMkcal/hora y la temperatura del equipo de transferencia calorífica es -36°C . La cuarta columna de destilación separa los gases livianos del resto de los componentes y necesita 10 etapas teóricas. El trabajo del condensador para esta columna es 30 MMkcal/hora y la temperatura del condensador es -28°C .

El trabajo del equipo de transferencia calorífica es 65 MMkcal/hora y la temperatura del equipo de transferencia calorífica es 233°C .

EJEMPLO 8

La salida de gas del reactor de acoplamiento tiene una fracción de peso de HBr del 72%. Esta corriente se enfría a 29°C y la separación rápida de vapor y líquido se usa para 25 eliminar hidrocarburos pesados. La salida de vapor del destello es a una presión de 304 KPa y una velocidad de flujo de 26870 m³/hora. La entrada de HBr acuoso a la columna de absorción tiene un 52% de HBr en peso y una velocidad de flujo de 339512 kg/hora. El HBr concentrado en el fondo de la 5 columna de absorción tiene un 65% de HBr en peso y una velocidad de flujo de 471950 kg/hora. Se necesitan ocho etapas para la columna de absorción. La corriente de HBr concentrada se envía a un raspador donde la columna con seis etapas operan a una presión de 1519,9. La temperatura del equipo de transferencia calorífica es 187°C . El HBr deshidratado sale de la parte superior de la columna con 99% de HBr en peso con 15 de agua en peso y la corriente del fondo del raspador comprende HBr acuoso con 52% de HBr en peso y se devuelve de regreso a la columna de absorción.

EJEMPLO 9

Recuperación de Bromo Usando Salmuera Enfriada La instalación del ensayo consistió en tres recipientes de ensayo que se conectaron en serie. El primero contenía bromo líquido a 15°C y a presión atmosférica. El segundo contenía una solución de salmuera que comprende 100 ml de 24,7% en peso de NaCl en agua. El tercer recipiente contenía 30 ml de 4 M NaOH como una trampa de bromo para capturar todo el bromo que pasa a través del recipiente de salmuera enfriada. Se introdujo una corriente de nitrógeno en el fondo del recipiente de bromo a 10 sccm y se dejó burbujear a través del bromo líquido. La presión parcial de bromo a esta temperatura fue 18,23 kPa. El nitrógeno y el bromo luego pasaron en 5 serie al fondo de las soluciones de salmuera enfriada e hidróxido de sodio para asegurar el contacto de gas con líquido correcto. Se realizaron tres ensayos usando la instalación del ensayo. El primer ensayo se realizó usando una salmuera enfriada a una temperatura de -5°C con un flujo de bromo durante 3 horas. El segundo ensayo usó una salmuera enfriada a -10°C y se realizó durante 2,5 horas. Los resultados de los primeros dos ensayos de absorción se muestran en la Tabla 3. El último ensayo midió las características de absorción del sistema en el tiempo.

Este ensayo midió las cantidades de absorción a seis tiempos durante un ciclo de absorción de 12 horas. Los resultados del ensayo de absorción de 12 horas se muestran

en la Tabla 4a. La ruptura de bromo a la trampa de NaOH aumenta con el tiempo 20 sobre la corriente como se muestra en la Tabla 4b. Éste es el resultado de la saturación de la solución de salmuera con bromo, reduciendo así la capacidad de captura de la salmuera enfriada.

Tabla 3
Recuperacion de Br₂ Usando Salmuera Enfriada

Br ₂ Absorbido (g/h-L)		Distribución de Br ₂ (%)
Salmuera a -5 °C (Trampa durante 3 h)		
Salmuera	7,6	95,1
NaOH	0,4	4,9
Resto de Br (%)		94,5
Salmuera a -10 °C (Trampa durante 2,5 h)		
Salmuera	7,9	98,5
NaOH	0,1	1,5
Resto de Br (%)		92,2

Tabla 4a
Recuperación Promedio de Br₂ Usando Salmuera Enfriada

	Br ₂ Absorbido (g/h-L)	Distribución de Br ₂ (%)
Salmuera a -5 °C (Trampa durante 12 h)		
Salmuera	7,8	88,1
NaOH	1,1	11,9
Resto de Br (%)		101,3

Table 4b

Dependencia del Tiempo de la Ruptura de
Bromo en la Trampa de Base

Tiempo	Porcentaje de Ruptura de Bromo en Trampa de Base
0-2	2,5
2-4	7,5
4-6	9,3
6-8	13,9
8-10	19,6
10-12	19,6

EJEMPLO 10

En este ejemplo 0,5 g de SeO_2 se cargó en dos recipientes de burbujeadores. 3,06 ml de 48% en peso de solución de HBr 5 acuoso (2,187 g de HBr, 4,56 g de solución) se agregó en el primer recipiente, y 4,08 ml de la misma solución (2,917 g de HBr, 6,08 g de solución) se agregó en el segundo recipiente a temperatura ambiente. Las muestras se sumergieron en un baño de aceite precalentado a 100°C . Una corriente de oxígeno a 3 10 ml/minuto se pasó sobre los recipientes donde el gas que salió de los recipientes pasó a través de 15 ml de 4M solución de NaOH que capturó todos los vapores de bromo. Las trampas de NaOH se cambió todas las horas y el contenido de bromo se determinó mediante titulación yodométrica con 0,1000 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ estándar. Los resultados se muestran en la Tabla 5 a continuación.

TABLA 5

Tiempo, h	Muestra 1	Muestra 2	mol	mol	mmol	mmol
			Br/hora	Br/hora	Br ₂ /ml*min	Br ₂ /ml*min
			(1)	(2)	(1)	(2)
1	7,6	6,97	0,00076	0,000697	0,002069717	0,001424
2	7,82	5,4	0,000782	0,00054	0,00212963	0,001103
3	4,35	2,78	0,000435	0,000278	0,001184641	0,000568
4	3,92	7	0,000392	0,0007	0,001067538	0,00143
5	4,3	5,5	0,00043	0,00055	0,001171024	0,001123
6	3,28	4,58	0,000328	0,000458	0,000893246	0,000935
7	3,7	5,09	0,00037	0,000509	0,001007625	0,00104

EJEMPLO 11

En esta realización, 1 g de SeO₂ se cargó en dos recipientes de burbujeador. 3,06 ml, 62% en peso de solución de HBr acuoso se agregó al primero (2,915,6 g de HBr, 4,7 g de solución) y 3,67 ml de la misma solución al segundo (3,645 g de HBr, 5,88 g de solución) a temperatura ambiente. Las muestras se sumergieron en un baño de aceite precalentado a 100°C. Una corriente de oxígeno a 3 ml/minuto se pasó sobre los recipientes con el gas que sale de los recipientes pasó a través de 15 ml de 4 M solución de NaOH que capturó todos los vapores de bromo. Las trampas de NaOH se cambiaron cada hora y el contenido de bromo se determinó mediante titulación yodométrica con 0,1000 M Na₂S₂O estándar. Los resultados se muestran en la Tabla 6 siguiente.

TABLA 6

Tiempo, h	Muestra 1	Muestra 2	mol	mol	mmol	mmol
			Br/hora	Br/hora	Br ₂ /ml*min	Br ₂ /ml*min
			(1)	(2)	(1)	(2)
1	16,8	20	0,00168	0,002	0,004667	0,004505
2	16,24	17,58	0,001624	0,001758	0,004511	0,003959
3	12,65	15	0,001265	0,0015	0,003514	0,003378
5	15,89	16,7	0,001589	0,00167	0,004414	0,003761

EJEMPLO 12

En este ejemplo, 1 g de SeO₂ se cargó en dos recipientes de burbujeador. 5,12 ml, 68% en peso de solución de HBr acuoso se agregó al primero (5,83 g de HBr, 8,81 g de solución) y 7,16 ml de la misma solución al segundo (7,29 g de HBr, 12,60 g de solución) a temperatura ambiente. Las muestras se sumergieron en un baño de aceite precalentado a 100°C. Una corriente de oxígeno a 3 ml/minuto se pasaron sobre los recipientes con el

gas que sale de los recipientes que pasó a través de 15 ml y 4M solución de NaOH que capturó todos los vapores de bromo.

Las trampas de NaOH se cambiaron cada hora y el contenido de bromo se determinó mediante titulación yodométrica con 0,1000 M Na₂S₂O₃ estándar. Los resultados se muestran en la Tabla 7 siguiente.

TABLE 7

Tiempo, h	Muestra 1	Muestra 2	mol	mol	mmol	mmol
			Br/hora	Br/hora	Br ₂ /ml*min	Br ₂ /ml*min
			(1)	(2)	(1)	(2)
1	45,6	53,63	0,00456	0,005363	0,0076	0,006242
2	28,05	55,9	0,002805	0,00559	0,004675	0,006506
3	16,13	33,2	0,001613	0,00332	0,002688	0,003864
4	15,2	22,31	0,00152	0,002231	0,002533	0,002597

EJEMPLO 13

En este ejemplo, 1 g de SeO₂ se cargó en un recipiente de burbujeador. Se agregaron 5 ml, 68% en peso de solución de HI acuosa al recipiente de burbujeador (5,83 g HI, 8,81 g de solución) a temperatura ambiente. La muestra se sumergió en un baño de aceite precalentado a 100°C. Una corriente de oxígeno a 3 ml/minuto se pasó sobre el contenido con el gas que sale del recipiente pasó a través de 15 ml de 4 M solución de NaOH que capturó todos los vapores de yodo. Las trampas de NaOH se cambiaron cada hora y el contenido de yodo se determinó mediante titulación con 0,1000 M Na₂S₂O₃ estándar.

EJEMPLO 14

En este ejemplo, tres muestras de 20 gramos de zeolita con intercambio de H se refluyó a 100°C con 30 ml de 0,1 M, 1 M y H₂C₂O₄ saturado (1,15 M) correspondientemente durante 2 horas.

La zeolita se filtró, se lavó y se secó lentamente. Los materiales modificados de ZSM-5 resultantes se intercambiaron con 0,1 M Mn(NO₃)₂ durante por lo menos ocho horas, se filtraron, se lavaron y se secaron. Las tres muestras se ensayaron para el acoplamiento de bromuro de metilo a 425°C con un tiempo de residencia de 3 segundos. Los datos se resumen en la Tabla 8 que se muestra a continuación.

TABLA 8

Catalizador	Resto				
	Benceno/BTX, %	BTX, %	Coque, %	de C [H ₂ C ₂ O ₄], %	mol/l
Mn3024_0 De-Al	19,1	39,4	5,4	97,9	N/A
Mn3024_1 De-Al	25,5	42,4	5,4	94,7	0,1
Mn3024_2 De-Al	26,7	41,5	5,2	94,6	1,0
Mn3024_3	30,8	40,8	6,5	93,6	1,15

EJEMPLO 15

En este ejemplo, se examinó el efecto de vapores de agua sobre la conversión catalítica de la conversión de bromuro de metilo en productos BTX usando condiciones típicas para un proceso de BTX (425°C, 50,65 kPa de presión parcial de bromuro de metilo, tiempo de residencia de 5 segundos). Los resultados se resumen a continuación en la Tabla 9, que muestra la tendencia del coque generado en función del agua agregada. Es importante señalar que la distribución de productos se intercambia relativamente agregando agua a la mezcla de la reacción.

TABLA 9

T de Burbujeador (°C)	Ninguno	0	10	19	36	58
% H ₂ O	0,0	0,3	0,6	1,0	2,9	8,3
% C Bal	100	98,2	103,4	100,1	107,5	105,9
% MeBr Conv.	99,0	99,3	99,4	99,2	99,3	99,2
% Coque	7,4	6,7	5,5	6,3	4,8	4,5
% BTX	35,8	36,6	34,8	34,3	32,8	32,2
% B/BTX	19,6	21,3	20,8	19,0	18,4	16,1
% C2-C6	41,5	42,3	45,3	45,1	49,8	50,4
% MDN+	13,5	13,2	13,4	13,0	11,4	11,5

EJEMPLO 16

En este ejemplo, un catalizador de ZSM-5 modificado se usó para producir mesitileno desde bromuro de metilo. 1,0 gramo de catalizador de ZSM-5 impregnado con 7% CuO/0,5% ZnO impregnated ZSM-5 se cargó en una celda de ensayo con las siguientes condiciones de operación: una temperatura de la reacción de 400°C, un tiempo de residencia de 1 hora, un tiempo de residencia de 0,8 segundo, una velocidad de flujo de vapor de MeBr de 12,28 sccm y una velocidad de flujo de gas total de 25 sccm. Los productos aromáticos principales fueron mesitileno, 49,3% en peso y xileno, 23,1% en peso. La producción de benceno se suprimió: 2,5% en peso.

EJEMPLO 17

Preparación de Catalizador de Catalizadores basados en SAPO-14 Una solución de 12,6 g de 85% de ácido fosfórico, 1,6 g de 37% de HCl y 20,3 g de agua desionizada se agregó a 27,2 de isopropóxido de aluminio en un frasco de PE. El frasco se agitó durante 1 minuto, después de lo cual se agregaron 4,0 g de sílice coloidal Ludox SM-30 (fabricante), y el frasco se se agitó nuevamente durante 1 minuto. Luego, se agregaron 56,2 g de 35% TEAOH (hidróxido de tetraetilamina) y 9,1 g de agua y el frasco se agitó durante 1 minuto. La mezcla luego se transfirió a un autoclave revestido con Teflón y se dejó durante 48 horas bajo agitación constante a temperatura ambiente. La composición del gel resultante, expresada en términos de las relaciones molares, fue TEAOH : Al_2O_3 : 0,89 P_2O_5 : 0,3 SiO_2 : 0,2 HCl : $64\text{H}_2\text{O}$. La temperatura luego se aumentó a 215°C y la mezcla se calentó durante 10 horas a esta temperatura. Después de lavar el precipitado con agua desionizada se dejó secando a 120°C y la calcinación a 600°C durante 6 horas, se obtuvo una muestra de polvo. La fase de SAPO-34 puro (CHA) se identificó a partir de mediciones de XRD. La sustitución de estructura parcial con metales tales como Co, Ni, Fe, Mn o Ga se realizó mezclando la sal de nitrato individual en la solución de mezcla de partida con una relación molar de metal/ Al_2O_3 0,02.

EJEMPLO 18

Preparación de Catalizador de catalizadores basados en ZSM-5 Los materiales HZSM-5 disponibles comercialmente con diferentes relaciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ comprados a ZEOLYST International se usaron como los materiales iniciales en este trabajo. Un ejemplo representativo es CBV 8014, abreviado aquí como 8014. 8014 es un ZSM-5 con intercambio de H con una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80. Los materiales se modificaron 25 cargando diferentes metales a través del inicio de impregnación húmeda desde sus soluciones de sal. Los metales impurificados o intercambiados comprenden Mg, Ca, Sr, Ba, K, Ag, P, La, o Zn y las cantidades de carga variaron en la gama del 0,1% al 10% en peso. Los catalizadores impurificados con metal se activaron adicionalmente mediante calcinación a la gama de temperaturas de 500°C a 800°C durante 6 horas antes de su uso. Los patrones de XRD para el material inicial y aquellos con metal impurificado se obtuvieron para verificar las composiciones. La carga de Mg o Ca afectó ligeramente las resistencias de pico pero no cambiaron las estructuras de las zeolitas.

EJEMPLO 19

Algunos de los materiales ZSM-5 y no SAPO-34 tales como zeolita de estructura de ferrierita y un aluminofosfato (AIPO-5) también se pueden aplicar en la conversión de CH_3Br a olefina liviana. Estos materiales están comercialmente disponibles o se sintetizaron en nuestro laboratorio. AIPO-5 se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito en el sitio web de IZA con pequeñas modificaciones. El procedimiento de síntesis es el siguiente:

- (1) Mezclar 7g de agua con 3,84 g de 85% ácido fosfórico
- (2) Agregar 2,07 g de trietilamina (TEA) gota a 25 gota a (1)
- (3) Agregar 5,23g de isopropóxido de aluminio a (2) en cantidades pequeñas a 0°C con agitación intensa luego agitar la mezcla a temperatura ambiente durante 2 horas
- (4) Agregar 0,83g de 40% HF (en agua) y 89,2 g de agua a (3), agitar durante 2 horas
- (5) Síntesis Hidrotérmica a 180°C (horno precalentado) durante 23 horas
- (6) Lavar el precipitado con agua desionizada
- (7) Secar el precipitado a 120°C durante 10 horas
- (8) Calcinar el polvo a 600°C durante 6 horas

La medición de XRD confirmó que se obtuvo una fase de AFI pura que pertenece a AIPO-5.

EJEMPLO 20

Modo con Alto contenido de Etileno

Se pueden obtener altos rendimientos de olefina liviana así como las relaciones altas de etileno/propileno usando materiales de zeolita pura estrechos y realizando las reacciones a temperatura elevada. Se obtuvieron dos resultados típicos sobre SAPO-34 o CoSAPO-34 a 500°C con 2,0 segundos de tiempo de residencia y 20,26 kPa de presión parcial de CH_3Br . La conversión de CH_3Br , el rendimiento de C_2+C_3 (base de C), el rendimiento de etileno + propileno combinados (base de C) y etileno/propileno (relación en peso) alcanzaron 91,4%, 61,9%, 58,7% y 1,7 para SAPO-34 con 8,1% de formación de coque (base de C) y 97,9%, 65,6%, 60,2%, 1,7 para CoSAPO-34 con 5 11,7% de coque.

Una selectividad de producto típica y el rendimiento de moles de C para diferentes productos obtenidos de SAPO-34 a 500°C , 0,2 segundo y 20,26 kPa de CH_3Br se muestran en la Tabla 10.

02

TABLA 10

Acoplamiento de CH₃Br sobre SAPO-34 a 500°C, 0,2 seg y 0,2 atm
de CH₃Br

Catalizador, SAPO-34			
Condición, 500°C, 0,2 seg, 0,2 atm de CH ₃ Br			
Selectividad de moles de C, %		Ruptura de moles de C, %	
CH ₄	8,2		
C ₂ H ₄	40,2		
C ₂ H ₆	1,0		
C ₃ H ₆	24,1	C ₂ = + C ₃ =	58,7
C ₃ H ₈	2,4	otro C ₁ -C ₆	16,5
C ₄₋₆	6,5	BTXM+	3,4
BTXM+	3,7	CH ₃ Br	8,6
RBr	5,1	RBr	4,7
Coke	8,9	coque	8,1

Conversión de CH ₃ Br, %	91,4
C ₂ =/C ₃ = (peso)	1,67
Resto de C, %	100,3

EJEMPLO 20

Modo de Alto Contenido de Propileno

El alto rendimiento de olefina liviana combinada y la alta selectividad de propileno se obtuvo a partir de catalizador basado en ZSM-5 a una temperatura relativamente menor, 400°C y tiempo de residencia breve, <1 segundo. Los catalizadores modificados mediante la carga de metales alcalinotérreos (por ejemplo, Mg, Ca, Sr o Ba) muestran un rendimiento excelente.

Usando un catalizador basado en ZSM-5 con 5% de carga de Mg, 15 5%Mg/8014-750, 98,3% conversión de CH₃Br, 54,3% LO rendimiento con una relación de peso de etileno/propileno de 0,10 se obtuvieron a 400°C con 0,5 segundos de tiempo de residencia y 10,1 kPa de CH₃Br. Se midió una formación de coque mucho más baja (0,6%) comparada con materiales basados en SAPO-34. El catalizador también mostró excelente reproducibilidad durante el ensayo de más de 20 ciclos. La selectividad del

producto y el rendimiento de moles de C para diferentes productos obtenidos usando este catalizador se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11

Acoplamiento de CH₃Br sobre %Mg/8014-750 a 400°C, 0,5 segundo y 0,1 atmósfera de CH₃Br

Catalizador, 5%Mg/8014-750			
Condición, 400°C, 0,5 segundo, 0,1 atmósfera de CH ₃ Br			
Selectividad de moles de C, %		Ruptura de moles de C, %	
CH ₄	0,0		
C ₂ H ₄	4,8		
C ₂ H ₆	0,0		
C ₃ H ₆	50,5	C ₂ ⁼ + C ₃ ⁼	54,3
C ₃ H ₈	0,0	otro C ₁ -C ₆	16,5
C ₄₋₆	29,3	BTXM+	3,4
BTXM+	7,7	CH ₃ Br	1,8
RBr	6,9	RBr	6,8
Coke	0,6	coque	0,6
Conversión de CH ₃ Br, %		98,3	
C ₂ ⁼ /C ₃ ⁼ (peso)		0,1	
Resto de C, %		92,1	

EJEMPLO 21

Modo de Etileno Moderado

Se puede obtener un alto rendimiento de olefina liviana, >50%, fracciones de etileno y propileno flexibles (relación de peso de etileno/propileno, 0,3 a 1,3) usando catalizadores basados en SAPO-34 y ZSM-3 independientemente en una condición de 10 temperatura amplia o usando los dos tipos de materiales en forma secuencial. Inicialmente, la carga se dejó poner en contacto con SAPO-34, donde se obtuvieron alta relación de etileno/propileno y conversión de CH₃Br incompleta (70%-80%), y luego se dejó que los

gases productos pasaran a través del segundo lecho de catalizador donde se cargó catalizador basado en ZSM-5 altamente activo, que consumió sustancialmente todo el CH₃Br sin convertir y producen más propileno y etileno como un compromiso. Como resultado, se puede obtener una alta conversión de CH₃Br y una fracción de etileno/propileno aceptable de este sistema de catalizador mezclado. Se espera que este método de combinación aún tenga gran espacio para un mayor mejoramiento a través de la optimización de las condiciones para los dos lechos de catalizador.

Desde un sistema de catalizador mezclado secuencial SAPO-34 B + 5%Sr/8014-750, la conversión de CHBr, el rendimiento de olefina liviana y las relaciones de etileno/propileno alcanzaron 93,3%, 51,7% y 0,7 respectivamente a 475°C, con 2,1 segundos de tiempo de residencia (2,0 segundos sobre SAPO 34-B y 0,1 segundo sobre 5%Sr/8014-750) y 20,26 kPa de CH₃Br.

Un resultado típico obtenido a partir de SAPO-34 B + 5%Sr/ZSM-5 se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12

Acoplamiento de CH₃Br sobre SAPO-34B + 5%Sr/8014-750 a 475°C,
2,1 seg y 0,2 atmósfera de CH₃Br

Catalizador, SAPO-34B + 5%Sr/8014-750			
Condición, 475°C, 2,1 seg, 0,2 atmósfera de CH ₃ Br			
Selectividad de moles de C, %		Ruptura de moles de C, %	
CH ₄	7,3		
C ₂ H ₄	22,8		
C ₂ H ₆	0,7		
C ₃ H ₆	32,1	C ₂ ⁼ + C ₃ ⁼	51,3
C ₃ H ₈	3,0	otro C ₁ -C ₆	20,4
C ₄ -6	10,7	BTXM+	8,6
BTXM+	9,2	CH ₃ Br	6,6
RBr	6,3	RBr	5,9
Coke	7,8	coque	7,3
Conversión de CH ₃ Br, %		93,3	

es

$C_2^= / C_3^=$ (peso)	0,71
Resto de C, %	100,9

Tabla 13

Resumen de Resultados para Tres Modos de Operación: (1) Alto etileno, (2) Alto Propileno, y (3) Etileno Moderado

Modo	Catalizador	Temp /C	(seg) ^r	PCH ₃ B r	Conv. %	LO	$C_2^= / C_3^=$	Coq ue,	Resto de C,
						Rend, %	(p)	%	%
Alto $C_2^=$	SAPO-34	500	2,0	0,2	91,4	58,7	1,7	8,1	100,3
	CoSAPO-34	500	2,0	0,2	97,9	60,2	1,7	11,7	100,4
Alto $C_3^=$	5%Mg/ZSM-5	400	0,5	0,1	98,3	54,2	0,1	0,6	95,6
	SAPO-34	475	2,0	0,2	88,1	54,2	1,3	7,6	99,9
Moderado $C_2^=$	Co-SAPO-34	450	2,0	0,2	96,2	50,6	1,0	10,8	98,3
	CoSAPO-34	475	2,0	0,2	96,8	58,4	1,3	9,9	99,8
	Catalizador	475	2,1	0,2	93,3	51,7	0,7	7,3	100,9

or

mezclado*

- SAPO-34-B + 5%Sr/8014-750 (1,55g + 0,1g)

EJEMPLO 22

Ferrierita

Materiales no ZSM-5, no SAPO-34, con estructura de ferrierita bidimensional y de 10 anillos se ensayó en las condiciones para reacciones de acoplamiento. Una ferrierita comercial disponible, CP914 (Zeolyst) con una relación de SiO₂/Al₂O₃ de 55 se ensayó

60

a 475°C, 20,26 kPa de CH₃Br con un tiempo de residencia 15 de 1,0 segundo. El catalizador presentó actividad moderada hacia la reacción y selectividad de etileno moderada. La conversión de CH₃Br, el rendimiento de la olefina liviana y la relación de etileno/propileno alcanzaron 49,8%, 14,8% y 0,89% respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14

Acoplamiento de CH₃Br sobre Ferrierita a 475°C, 1,0 segundo y
0,2 atmósfera de CH₃Br

Catalizador, ferrierita (CP914)			
Condición, 475°C, 1,0 seg, 0,2 atmósfera de CH ₃ Br			
Selectividad de moles de C, %		Ruptura de moles de C, %	
CH ₄	10,9		
C ₂ H ₄	13,9		
C ₂ H ₆	1,1		
C ₃ H ₆	15,8	C ₂ = + C ₃ =	14,8
C ₃ H ₈	3,4	otro C ₁ -C ₆	18,0
C ₄₋₆	20,7	BTXM+	3,9
BTXM+	7,9	CH ₃ Br	50,2
RBr	14,9	RBr	7,4
Coke	11,4	coque	5,7
Conversión de CH ₃ Br, %		49,8	
C ₂ =/C ₃ = (peso)		0,89	
Resto de C, %		99,9	

EJEMPLO 23

AIPO-5

Otra zeolita de tipo no ZSM-5 y no SAP-34, AIPO-5 se sintetizó en el laboratorio siguiendo un procedimiento descrito en el sitio web de IZA. La medición de XRD confirmó la existencia de una estructural de AFI unidimensional en un ejemplo. La reacción de acoplamiento se realizó a 400°C, 20,26 kPa de CH₃Br con un tiempo de residencia de 2 segundos. El catalizador dio 8,8% de conversión de CH₃Br con un rendimiento de olefina liviana del 1,2% y una relación de peso de etileno/propileno de 0,62. Los resultados se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15
 Acoplamiento de CH₃Br sobre AlPO-5 a 400°C, 2,0 segundos y 0,2 atmósfera de CH₃Br

Catalizador, C-H-5			
Condición, 400°C, 2 seg, 0,2 atmósfera de CH ₃ Br			
Selectividad de moles de C, %		Ruptura de moles de C, %	
CH ₄	13,7		
C ₂ H ₄	7,9		
C ₂ H ₆	0,0		
C ₃ H ₆	12,8	C ₂ = + C ₃ =	1,2
C ₃ H ₈	0,0	otro C ₁ -C ₆	1,1
C ₄ -6	5,9	BTXM+	0,9
BTXM+	15,4	CH ₃ Br	94,3
RBr	1,2	RBr	0,1
Coke	43,0	coque	2,5
Conversión de CH ₃ Br, %		8,8	
C ₂ =/C ₃ = (peso)		0,62	
Resto de C, %		96,8	

EJEMPLO 24

Efecto de Temperatura de Reacción sobre SAPO-34

El acoplamiento de bromometano se realizó sobre SAPO-34 en una gama de temperatura de 400°C a 500°C. Se observó que la alta temperatura favorece la formación de etileno y propileno. Se observó que el aumento de la temperatura de la reacción aumentó significativamente la conversión de CH₃Br, el rendimiento de olefina liviana y la relación de peso de etileno/propileno. La cantidad de coque también aumentó del 4,0% a 400°C al 8,1% a 500°C. A la temperatura superior a 476°C, la conversión de CH₃Br excedió el 88%, el rendimiento de olefina liviana alcanzó 55% o más y las relaciones de etileno/propileno fueron superiores a 1. Examinando la selectividad del producto, se observó que la alta temperatura puede promover la descomposición de C₄, suprime la formación de C₃H₈ y RBr y como resultado, produce más etileno y metano mientras que menos formación de producto de C₄. Los resultados se muestran en la Figura 33 y en la

Tabla 16.

23

Tabla 16					
Efecto de Temperatura de Reacción sobre Selectividad del					
Producto sobre SAPO-34					
Catalizador, SAPO-34					
Condición, 2,0 seg, 0,2 atmósfera CH ₃ Br					
	Selectividad de moles de C, %				
	400°C	425°C	450°C	475°C	500°C
CH ₄	1,3	2,1	3,2	4,8	8,2
C ₂ H ₄	19,4	24,3	29,7	34,4	40,2
C ₂ H ₆	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0
C ₃ H ₆	39,3	35,9	32,5	27,1	24,1
C ₃ H ₈	7,0	5,2	4,8	3,6	2,4
C ₄₋₆	14,0	13,3	10,4	9,6	6,5
BTXM+	2,8	4,4	3,7	3,1	3,7
RBr	8,9	9,1	9,2	7,9	5,1
Coke	7,0	5,3	5,9	8,6	8,9

EJEMPLO 25

Estabilidad y Reproducibilidad del Catalizador

La estabilidad del sistema de catalizador para por lo menos 10 ciclos que incluyen reacciones se ha demostrado con un catalizador de SAPO-34. Las reacciones se realizaron a 475°C con 0,2 segundo de tiempo de residencia y 20,26 kPa de presión parcial de CH₃Br. La regeneración de catalizador 10 (descoquización) se hizo a 500°C toda la noche con 5 sccm de aire. El catalizador mostró excelente estabilidad y reproducibilidad en términos de conversiones de CH₃Br, rendimientos de olefina liviana, relaciones de etileno/propileno, cantidades de coque, etc. Los resultados, en función de la cantidad de ciclos, se muestran en la Figura 34. No se observó ninguna decadencia de catalizador visible en estas condiciones y no se observó ningún cambio de estructura en las mediciones de XRD.

EJEMPLO 26

Efecto del Tiempo de Residencia sobre la Distribución de

Productos sobre 5%Mg/8014

Usando el catalizador de 5%Mg/8014 investigamos el efecto del tiempo de residencia cambiando el tiempo de residencia de 0,1 segundo a 5 segundos. Los datos, que se muestran en la Figura 35, muestran que el tiempo de residencia corto (<1 segundo) favorece la formación de olefina liviana mientras el tiempo de residencia más prolongado deriva en más BTX y alcanos livianos (propano y butanos), que contribuye al principal componente de "otro C1-C6".

EJEMPLO 27

Comparación de Metanol con Olefina Liviana

También se realizaron experimentos de acoplamiento de metanol a olefina liviana con dos catalizadores de GRT, 5%Mg/8014, y 5%Ca/8014 y un catalizador de MTO disponible comercialmente (Grace Davison olefin Oultra). Se realizaron reacciones a 400°C, 10,13 kPa de presión parcial de MeOH y un tiempo de residencia de 0,5 segundo. Los resultados se resumen en la Tabla 17. Los catalizadores de GRT tienen un rendimiento de etileno-propileno combinado más alto.

Tabla 17

Comparación de catalizadores de GRT y Grace Davison C.A.O.C para Conversión de MeOH con Olefinas Livianas a 400°C, 0,1 atmósfera de MeOH y 0,5 segundo

Catalizador	Utilización	C ₂ ⁼ + C ₃ ⁼	C ₂ ⁼ /C ₂	C ₃ ⁼ /C ₃
5%Mg/8014	93%	47% (7/40)	100%	97%
5%Ca/8014	87%	51% (3/48)	100%	100%
Olefina Oultra	95%	37% (12/25)	100%	85%

EJEMPLO 28

Para demostrar los resultados esperados anteriormente, se usó

una instalación de escala de laboratorio para la reacción de bromación. Las condiciones de bromación típicas de 500°C, 60 segundos de tiempo de residencia, 70% de conversión de CH₄, 1,5 sccm de O₂ se realizó durante 2 horas. Los gases de producto pasaron a través de la solución de Ba(OH)₂ para precipitar CO₂ generado durante la bromación. Después del primer ciclo de reacción, la parte de entrada del reactor parece limpia, mientras que la parte dispuesta corriente abajo del lecho de NiBr₂ parece tener coque

acumulado. El coque depositado corriente abajo de NiBr_2 se descoquizó en el segundo ciclo conmutando direcciones de carga. Aquí el coque de la parte inferior (la parte corriente abajo en el primer ciclo) se recogió después de la eliminación del NiBr_2 del reactor. Las mediciones de la cantidad de coque es muestran en la Figura 36. Los 5 resultados indican que la mayor parte del coque oxidado en el primer ciclo durante la bromación. El coque total medido en esta configuración parece ser mayor que una bromación de tubo vacío (caso basado), que se puede deber a la conversión de CH_2Br_2 en CO_2 durante la bromación en la presencia de oxígeno.

La invención se ha descrito con referencia a diferentes ejemplos y realizaciones preferidas, pero no se limita a ellos. Otras modificaciones y disposiciones equivalentes, evidentes para un experto en el arte al considerar esta invención, también están incluidas dentro del alcance de la invención. Con referencia a la Figura 1 y a la Figura 2, en una realización alternativa de la invención, los productos 25 del reactor de generación de bromo se cargan directamente en el reactor de bromación 3. La ventaja de dicha configuración es que elimina la contención de bromo necesaria en la unidad de destellos 27, reduciendo así la manipulación del bromo líquido. Además, eliminando la sección de depuración de bromo que incluye las unidades 26, 27, 31 y 34, el costo de capital para el proceso se puede reducir significativamente. Para la eficiencia de energía, es deseable que la salida de generación de bromo sea igual a la temperatura de bromación. Para la generación de bromo, los catalizadores basados en cerio en consecuencia son preferidos a los catalizadores basados en cobre en esta realización, ya que el bromuro de cerio tiene un punto de fusión más alto (722°C) que el bromuro de cobre (I) (504°C). La presencia de oxígeno en la bromación y el acoplamiento reduce la selectividad de los productos deseados; en consecuencia, el reactor de generación de bromo debe consumir la totalidad del oxígeno en la carga. En esta realización, la separación de monobromuro debe modificarse para eliminar agua usando una separación de líquido y líquido sobre la corriente de fondo de la columna de destilación 51. El agua eliminada en la separación de líquido y líquido contiene HBr , que se puede eliminar del agua usando la destilación extractiva (véase, por ejemplo, la Figura 9) y luego se puede reciclar nuevamente a la sección de generación de bromo.

En consecuencia, la presente invención se adapta bien para alcanzar los fines y ventajas mencionados así como aquellos que son propios de ella. Las realizaciones particulares reveladas anteriormente son sólo ilustrativas, ya que la presente invención se puede modificar y practicar en formas diferentes pero evidentes para los expertos en el arte que tienen el beneficio de las enseñanzas de la presente. Además, no se desea ninguna limitación de los detalles de construcción o diseño mostrados en la presente, excepto lo descrito en las reivindicaciones siguientes. En consecuencia es evidente que las realizaciones ilustrativas particulares reveladas anteriormente se pueden alterar o modificar y todas esas variaciones se consideran dentro del alcance y espíritu de la presente invención. Si bien las composiciones y los métodos se describen en términos de "que comprende", "que contiene" o "que incluye" diferentes componentes o pasos, las composiciones y los métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diferentes componentes y pasos. Todos los números y gamas revelados anteriormente pueden variar en alguna magnitud. Siempre que se revele la gama numérica con un límite inferior y un límite superior, cualquier número y cualquier gama que está dentro de la gama se revela específicamente. En particular, todas las gamas de valores (de la forma, "desde a hasta b", o, en forma equivalente, "desde aproximadamente a hasta b", o, en

91

forma equivalente, "desde aproximadamente a-b") que se revelan en la presente se debe entender que expone todos los números y gamas comprendidos dentro de la gama de valores más amplia. Además, los términos en las reivindicaciones tienen su definición simple, común a menos que lo defina en forma explícita y clara de otro modo el titular de la patente. Además, los artículos indefinidos "un" o "una", como se usan en las reivindicaciones, se define en la presente que significa uno o más de uno del elemento que se introduce. Si existe algún conflicto en los usos de una palabra o término en esta memoria descriptiva y una o más patentes u otros documentos que se pueden incorporar en la presente como referencia, se deberán adoptar las definiciones que coinciden con la presente memoria descriptiva.