



INVENTARIO

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PCT

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

11-3923

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003923-00000-0000

Fecha: 2011-01-17 11:14:57

Dep. 2020 DIR. NUEVAS CR.

Tra. 11 PATENTE IYI

Eve: 378 FASE NACIONAL I

Act. 411, PRESENTACION

Folios: 1

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO

PROCESO CONTINUO PARA CONVERTIR GAS NATURAL EN

HIDROCARBUROS LIQUIDOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE

GAS REACTION TECHNOLOGIES, INC.

DOMICILIO

SANTA BARBARA, CALIFORNIA, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C., _____

18-05-2011
(FORMA P-10)

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003923-00000-0000

Fecha: 2011-01-17 11:14:57 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 1**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

1

SOLICITUD DE:☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I.☐ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**Nombre: **GAS REACTION
TECHNOLOGIES, INC.**sociedad constituida y existente bajo las
leyes del Estado de Delaware, Estados
Unidos de América.Dirección: 861 Ward Drive,
Santa Barbara,
California 93111,
Estados Unidos de AméricaDomicilio: Santa Barbara,
California,
Estados Unidos de América**IDENTIFICACIÓN**C.C. ☐NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cual

Número

3

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

Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35

Teléfono: 347 36 11

Fax: 211 86 50

E-mail: clientes@caveller.com

Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓNC.C. ☒NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cual

Número 35.456.344 T.P 23.555

4

**INVENTOR (ES)
(72)**1. **Sagar GADEWARD**
5510 Armitos Avenue #27,
Goleta,
California 93117,
Estados Unidos de América3. **Vivek JULKA**
409 Vassar Place,
Fishkill,
New York 12524-4901,
Estados Unidos de América5. **Philip GROSSO**
1201 Squirrel Creek Place,
Auburn,
California 95602,
Estados Unidos de América7. **Saydul Amin SARDAR**
480 Whitman Street #104,
Goleta,
California 93117,
Estados Unidos de América2. **Aihua ZHANG**
785 Camino Del Sur #106,
Santa Barbara,
California 93111,
Estados Unidos de América4. **Eric W. MCFARLAND**
820 Poinsettia Way,
Santa Barbara,
California 93111,
Estados Unidos de América6. **Krishna JANMANCHI**
3974 Via Lucero #19,
Santa Barbara,
California 93110,
Estados Unidos de América8. **Peter STOIMENOV**
442 Ellwood Beach Drive #8,
Goleta,
California 93117,
Estados Unidos de América

	9. Zachary J.A. KOMON 2168 Carol View Drive #103, Cardiff By The Sea, California 92007, Estados Unidos de América	10. Hongfei LIN 5209 Brookside Drive Apt. 108, Madson, Wisconsin 53718, Estados Unidos de América		
	11. Charles Ian CUTLER 1828 Pampas Avenue, Santa Barbara, California 93101, Estados Unidos de América	12. Jihong CHENG 101 Dearborn Place #4, Goleta, California 93117, Estados Unidos de América		
	13. Jean WHEELER 3973 Georgia Street, San Diego, California 92103, Estados Unidos de América	14. Shouli SUN 5046 Birchwood Road, Santa Barbara, California 93111, Estados Unidos de América		
	15. Daniel J. AUERBACH 926 Michigan Avenue, San Jose, California 95125, Estados Unidos de América	16. Michael D. WYRSTA 720 North Alisos, Santa Barbara, California 93103, Estados Unidos de América		
	17. Charles J. CORONELLA 986 Leah Circle, Reno, Nevada 89511, Estados Unidos de América	18. Shawn HUFF 5208 North East 27th Street, Portland, Oregon 97200, Estados Unidos de América		
5	PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/US2009/050955</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2010/009376 A1</u>			
		Fecha: <u>17 de julio de 2009</u> Fecha: <u>21 de enero de 2010</u>		
6	Título (54) <u>PROCESO CONTINUO PARA CONVERTIR GAS NATURAL EN</u> <u>HIDROCARBUROS LÍQUIDOS</u>			
7	Clasificación Internacional (51) <u>C07C 002/000</u>			
8	Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen <u>US</u> <u>US</u> <u>US</u> <u>US</u> <u>US</u>	(32) Fecha <u>18 de julio de 2008</u> <u>18 de julio de 2008</u> <u>18 de julio de 2008</u> <u>18 de julio de 2008</u> <u>1 de julio de 2009</u>	(31) Número de Solicitud <u>61/081,976</u> <u>61/082,000</u> <u>61/082,143</u> <u>61/082,115</u> <u>12/496,348</u>
9	Comprobante de pago No.: <u>11- 284</u> Comprobante de pago No.: <u>11- 285</u> Comprobante de pago No.: <u>11-1601</u> Comprobante de pago No.: <u>11-1683</u> Comprobante de pago No.: <u>11-1726</u> Comprobante de pago No.: <u>11-1727</u>			
		Fecha: <u>3 de enero de 2011</u> Fecha: <u>3 de enero de 2011</u> Fecha: <u>11 de enero de 2011</u> Fecha: <u>11 de enero de 2011</u> Fecha: <u>11 de enero de 2011</u> Fecha: <u>11 de enero de 2011</u>		

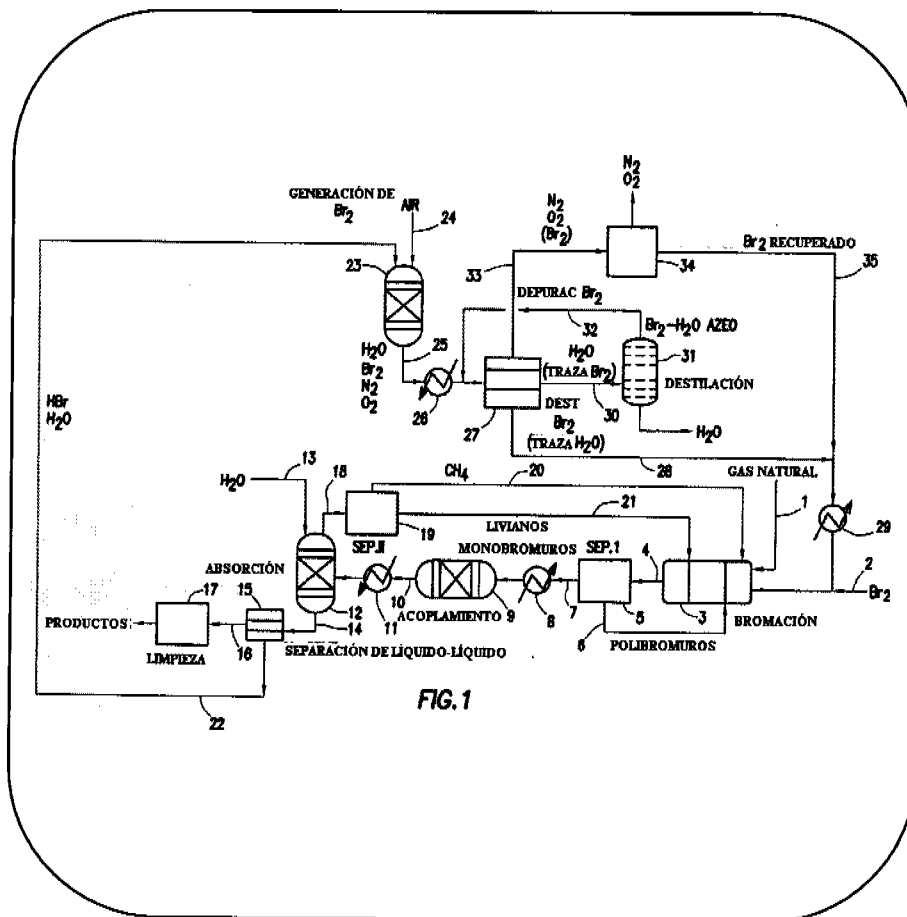
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 571.000.00.
- ☒ Comprobante de pago por 79 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$2.133.000.00.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

FIRMA:

Luz Clemencia de Paez

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

JGG

5

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2010/009376 A1

Descripción:

Páginas 92 en el idioma original

Páginas 206 en español

Reivindicaciones: Número (s) 89

Figuras: Número (s) 36

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

3. ☒ Extracto de publicación.

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



(43) International Publication Date
21 January 2010 (21.01.2010)

(10) International Publication Number
WO 2010/009376 A1

- (51) International Patent Classification:
C07C 2/00 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2009/050955
- (22) International Filing Date:
17 July 2009 (17.07.2009)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
- | | | |
|------------|---------------------------|----|
| 61/081,976 | 18 July 2008 (18.07.2008) | US |
| 61/082,000 | 18 July 2008 (18.07.2008) | US |
| 61/082,143 | 18 July 2008 (18.07.2008) | US |
| 61/082,115 | 18 July 2008 (18.07.2008) | US |
| 12/496,348 | 1 July 2009 (01.07.2009) | US |
- (71) Applicant (for all designated States except US): GAS REACTION TECHNOLOGIES, INC. [US/US]; 861 Ward Drive, Santa Barbara, CA 93111 (US).

[IN/US]; 3974 Via Lucero, #19, Santa Barbara, CA 93110 (US). SARDAR, Saydul, Amin [BD/US]; 480 Whitman Street #104, Goleta, CA 93117 (US). STOIMENOV, Peter [US/US]; 442 Ellwood Beach Drive, #8, Goleta, CA 93117 (US). KOMON, Zachary, J.A. [US/US]; 2168 Carol View Drive, #103, Cardiff By The Sea, CA 92007 (US). LIN, Hongfei [CN/US]; 5209 Brookside Drive, Apt. 108, Madison, WI 53718 (US). CUTLER, Charles, Ian [US/US]; 1828 Pampas Avenue, Santa Barbara, CA 93101 (US). CHENG, Jihong [US/US]; 101 Dearborn Place #4, Goleta, CA 93117 (US). WHEELER, Jean [US/US]; 3973 Georgia Street, San Diego, CA 92103 (US). SUN, Shouli [CN/US]; 5046 Birchwood Road, Santa Barbara, CA 93111 (US). AUERBACH, Daniel, J. [US/US]; 926 Michigan Avenue, San Jose, CA 95125 (US). WYRSTA, Michael, D. [US/US]; 720 North Alisos, Santa Barbara, CA 93103 (US). CORONELLA, Charles, J. [US/US]; 986 Leah Circle, Reno, NV 89511 (US). HUFF, Shawn [US/US]; 5208 North East 27th Street, Portland, OR 97200 (US).

- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): GADEWARD, Sagar [IN/US]; 5510 Armitos Avenue, #27, Goleta, CA 93117 (US). ZHANG, Aihua [CN/US]; 785 Camino Del Sur #106, Santa Barbara, CA 93111 (US). JULKA, Vivek [US/US]; 409 Vassar Place, Fishkill, NY 12524-4901 (US). MCFARLAND, Eric, W. [US/US]; 820 Poinsettia Way, Santa Barbara, CA 93111 (US). GROSSO, Philip [US/US]; 1201 Squirrel Creek Place, Auburn, CA 95602 (US). JANMANCHI, Krishna

(74) Agent: CAREY, Jordan; Baker Botts L.L.P., 910 Louisiana Street, Houston, TX 77002 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,

[Continued on next page]

(54) Title: CONTINUOUS PROCESS FOR CONVERTING NATURAL GAS TO LIQUID HYDROCARBONS

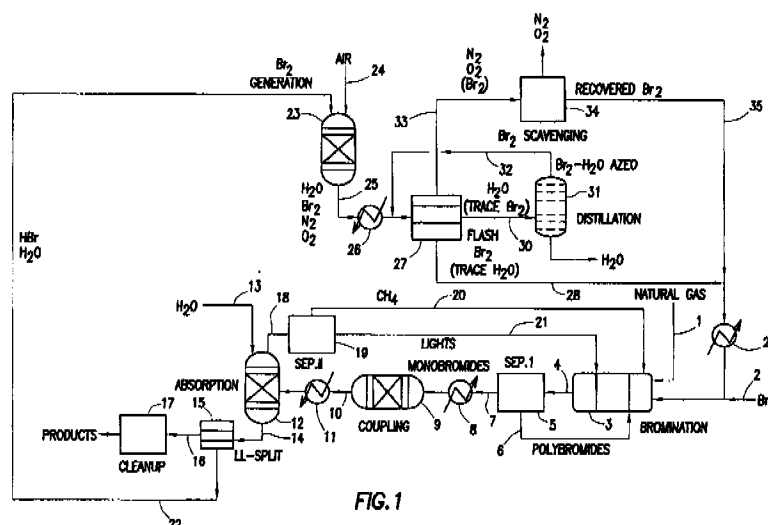


FIG. 1

(57) Abstract: A method comprising: providing a first halogen stream; providing a first alkane stream; reacting at least a portion of the first halogen stream with at least a portion of the first alkane stream in a first reaction vessel to form a first halogenated stream; providing a second alkane stream comprising C₂ and higher hydrocarbons; providing a second halogen stream; and reacting at least a portion of the second halogen stream with at least a portion of the second alkane stream in a second reaction vessel to form a second halogenated stream.



NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

(84) **Designated States** (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,

- with international search report (Art. 21(3))
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))

**CONTINUOUS PROCESS FOR CONVERTING
NATURAL GAS TO LIQUID HYDROCARBONS**

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATION

5 This application is based on and claims priority U.S. Provisional Patent Application No. 61/081,976, filed July 18, 2008, U.S. Provisional Patent Application No. 61/082,000, filed July 18, 2008, U.S. Provisional Patent Application No. 61/082,115, filed July 18, 2008, U.S. Provisional Patent Application No. 61/082,143, filed July 18, 2008, and U.S. Patent Application No. 12/496,348, filed July 1, 2009 which is a continuation of 11/703,358 filed February 5, 2007,
10 the entire contents of each provisional and application are incorporated by reference herein.

FIELD OF THE INVENTION

 This invention generally relates to carbon-carbon coupling and, more particularly, to methods for converting hydrocarbon feedstocks into useful products.

BACKGROUND OF THE INVENTION

15 Scientists have long sought efficient ways to convert methane and other hydrocarbons into longer chain hydrocarbons, olefins, aromatic hydrocarbons, and other products. CH bond activation has been the focus of intense research for decades, with mixed results. More efficient processes may create value in a number of ways, including facilitating the utilization of remotely located hydrocarbon feedstocks (such as stranded natural gas) through conversion into more
20 easily transportable and useful fuels and feedstocks, and allowing the use of inexpensive feedstocks (e.g., methane and other light hydrocarbons) for end products often made from higher hydrocarbons.

 U.S. Pat. No. 6,525,230 discloses methods of converting alkanes to other compounds using a "zone reactor" comprised of a hollow, unsegregated interior defining first, second, and
25 third zones. Oxygen reacts with metal bromide in the first zone to provide bromine; bromine reacts with the alkane in the second zone to form alkyl bromide and hydrogen bromide; and the alkyl bromide reacts with metal oxide in the third zone to form the corresponding product. In one embodiment, the flow of gases through the reactor may be reversed to convert the metal oxide back to metal bromide and to convert the metal bromide back to the metal oxide. The reactor
30 may essentially operated in a cyclic mode.

 Other processes may include an oxidative halogenation process for producing alkyl halides from an alkane, hydrogen halide, and, preferably, oxygen, using a rare earth halide or

oxyhalide catalyst. A metal halide catalyst may also be used for oxidative halogenation of alkanes. Oxidative halogenation, however, has several disadvantages, including the production of perhalogenated products and an unacceptable quantity of deep oxidation products (CO and CO₂).

5 Other processes include a bromine-based process for converting gaseous alkanes to liquid hydrocarbons. Several basic steps may be used, including (1) reacting bromine with alkanes to produce alkyl bromides and hydrobromic acid (bromination), (2) reacting the alkyl bromide and hydrobromic acid product with a crystalline alumino-silicate catalyst to form higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid (coupling), (3) neutralizing the hydrobromic acid by
10 reaction with an aqueous solution of partially oxidized metal bromide salts (as metal oxides/oxybromides/bromides) to produce a metal bromide salt and water in an aqueous solution, or by reaction of the hydrobromic acid with air over a metal bromide catalyst, and (4) regenerating bromine by reaction of the metal bromide salt with oxygen to yield bromine and an oxidized salt. Potential drawbacks of the processes may include low methane conversions; short
15 space-times and the resulting potential for less than 100% bromine conversion; wasteful overbromination of ethane, propane, and higher alkanes, resulting in the formation of dibromomethane and other polybrominated alkanes, which will likely form coke under the disclosed reaction conditions; comparatively low alkyl bromide conversions; the need to separate the hydrocarbon product stream from an aqueous hydrohalic acid stream; and inadequate capture
20 of halogen during the regeneration of the catalyst to remove halogen-containing coke. In addition, the proposed venting of this bromine-containing stream may be both economically and environmentally unacceptable.

The process described above may also requires operation at relatively low temperatures to prevent significant selectivity to methane. One result may be incomplete conversion of alkyl
25 bromide species and, because the process relies on stream splitting to recover products, a considerable amount of unconverted alkyl bromides may leave the process with the products. This represents an unacceptable loss of bromine (as unconverted methyl bromide) and a reduced carbon efficiency.

The neutralization of hydrobromic acid by reaction with an aqueous solution of partially
30 oxidized metal bromide salts and subsequent reaction of the metal bromide salts formed with oxygen to yield bromine and an oxidized salt may also have a number of disadvantages. First, any carbon dioxide present may form carbonates in the slurry, which may not be regenerable. Second, the maximum temperature may be limited due to pressure increases which are intolerable above approximately 200 °C, thus preventing complete recovery of halogen. Third,
35 although the use of redox-active metal oxides (e.g., oxides of V, Cr, Mn, Fe, Co, Ce, and Cu)

may contribute to molecular bromine formation during the neutralization of hydrobromic acid, incomplete HBr conversion due to the use of a solid bromide salt may in turn result in a significant loss of bromine from the system (in the water phase). Provided an excess of air was used, the bromide salt might eventually be converted to the oxide form, stopping any further loss of HBr in the water discard.

To separate water from bromine, a process may utilize condensation and phase separation to produce semi-dry liquid bromine and a water/bromine mixture. Other means for separating water from bromine, such as using an inert gas to strip the bromine from the water phase or using adsorption-based methods have also been proposed; however, such methods are minimally effective and result in a significant overall loss of halogen.

An oxychlorination process may first remove the water from HCl (a costly step) and then reacts the HCl with oxygen and hydrocarbon directly. Oxychlorination processes rely on the separation of HCl from the unreacted alkanes and higher hydrocarbon products by using water absorption, and subsequent recovery of anhydrous HCl from the aqueous hydrochloric acid. Processes for the absorption of HCl in water may dissipate the heat of absorption by contacting the HCl gas with ambient air, and also by the vaporization of water. Such processes may produce aqueous hydrochloric acid with a concentration of at least 35.5 wt %. Other processes may allow for the recovery of anhydrous HCl gas by extractive distillation using a chloride salt. Still other processes allow for the production of gaseous HCl from dilute aqueous HCl using an amine together with an inert water-immiscible solvent.

Although researchers have made some progress in the search for more efficient CH bond activation pathways for converting natural gas and other hydrocarbon feedstocks into fuels and other products, there remains a tremendous need for a continuous, economically viable, and more efficient process.

25

SUMMARY

This invention generally relates to carbon-carbon coupling and, more particularly, to methods for converting hydrocarbon feedstocks into useful products.

An embodiment comprises a method comprising: providing a first halogen stream; providing a first alkane stream; reacting at least a portion of the first halogen stream with at least a portion of the first alkane stream in a first reaction vessel to form a first halogenated stream; providing a second alkane stream comprising C₂ and higher hydrocarbons; providing a second halogen stream; and reacting at least a portion of the second halogen stream with at least a portion of the second alkane stream in a second reaction vessel to form a second halogenated stream.

Another embodiment comprises a method comprising: providing a halogen stream; providing a first alkane stream; reacting at least a portion of the halogen stream with at least a portion of the first alkane stream to form a halogenated stream, wherein the halogenated stream comprises alkyl monohalides, alkyl polyhalides, and hydrogen halide; and contacting at least
5 some of the alkyl monohalides with a coupling catalyst to form a product stream that comprises higher hydrocarbons and hydrogen halide.

Still another embodiment comprises A method comprising: providing an alkyl halide stream; contacting at least some of the alkyl halides with a coupling catalyst to form a product stream comprising higher hydrocarbons and hydrogen halide; contacting the product stream with
10 an aqueous solution comprising a metal halide to remove at least a portion of the hydrogen halide from the product stream; separating at least some of the metal halide from the aqueous solution; and heating the separated metal halide to generate a corresponding halogen.

An embodiment comprises a method comprising: providing an alkyl halide stream; contacting at least some of the alkyl halides with a coupling catalyst to form a product stream
15 comprising higher hydrocarbons and hydrogen halide; contacting the product stream with a solid reactant to remove at least a portion of the hydrogen halide from the product stream; and reacting the solid reactant with a source of oxygen to generate a corresponding halogen.

Another embodiment comprises a method comprising: providing an alkyl halide stream; contacting at least some of the alkyl halides with a coupling catalyst to form a product stream
20 comprising higher hydrocarbons and hydrogen halide; separating at least some of the product stream from the hydrogen halide; and contacting the hydrogen halide with oxygen and an aqueous solution comprising a metal capable of forming multiple stable oxidation states to generate a corresponding halogen and water.

Still another embodiment comprises a system comprising: a coupling reactor comprising
25 a coupling catalyst for receiving an alkyl halide stream and contacting at least a portion of the alkyl halide stream with the coupling catalyst to form a product stream comprising higher hydrocarbons and hydrogen halide; a separator unit for separating at least some of the product stream from the hydrogen halide; and an oxidation reactor comprising an aqueous solution comprising a metal capable of forming multiple stable oxidation states for receiving a source of
30 oxygen and at least a portion of the hydrogen halide from the separator unit and generating a corresponding halogen and water..

An embodiment comprises a method comprising: providing a halogen stream; providing an alkane stream; providing a decoking agent; and reacting at least a portion of the halogen stream with at least a portion of the alkane stream in the presence of a halogenation catalyst and
35 the decoking agent to form a halogenated stream.

12

Another embodiment comprises a method comprising: providing a gas phase stream comprising an elemental halide; contacting the gas phase stream with a chilled brine in the liquid phase, wherein the chilled brine comprises an aqueous solution and a salt; separating the elemental halogen along with the chilled brine from the remainder of the gas phase stream that remains in the gas phase; and separating the elemental halide from the chilled brine.

Still another embodiment comprises a method comprising: providing an alkyl halide stream; contacting at least some of the alkyl halides with a coupling catalyst to form a product stream comprising higher hydrocarbons and hydrogen halide; separating the hydrogen halide from the product stream; and reacting the hydrogen halide with a source of oxygen in the presence of an oxidation catalyst to generate a corresponding halogen.

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

15

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is a schematic view of one embodiment of a continuous process for converting methane or natural gas into hydrocarbon chemicals according to the invention;

FIG. 2 is a schematic view of one embodiment of a continuous process for converting methane or natural gas into hydrocarbon fuels according to the invention;

FIG. 3 is a schematic view of one embodiment of a continuous process for converting methane or natural gas into hydrocarbon fuels according to the invention;

FIG. 4 is a schematic view of a subprocess for reportionating polyhalides according to an alternate embodiment of the invention;

FIG. 5 is a schematic view of one embodiment of a continuous process for a halogenation reactor;

FIG. 6 is a schematic view of one embodiment of a monobromide separation column, for use in the practice of the invention;

FIG. 7 is a schematic view of one embodiment of a catalytic coupling reactor with multiple catalytic beds;

FIG. 8 is another schematic view of one embodiment of a catalytic coupling reactor with multiple catalytic beds;

FIG. 9 is a schematic view of one embodiment of an extractive distillation system, for use in the practice of the invention;

FIG. 10 is a schematic view of one embodiment of a temperature swing absorption system, for use in the practice of the invention;

B

FIG. 11 is a chart showing the solubility of HBr in water for one embodiment of an absorption system, for use in the practice of the invention;

FIG. 12 is a schematic view of one embodiment of a product separation sub-system, for use in the practice of the invention.;

5 FIG. 13 is a chart showing the absorptive capacity of a NiO catalyst for one embodiment of an adsorption system, for use in the practice of the invention;

FIG. 14 is a flow-chart showing one embodiment of a process for creating sol-gel granules;

10 FIG. 15 is a flow-chart showing one embodiment of a process for creating co-precipitation granules;

FIG. 16 is a schematic view of one embodiment of a liquid phase HBr oxidation system, for use in the practice of the invention;

FIG. 17 is a schematic view of one embodiment of a product separation sub-system, for use in the practice of the invention;

15 FIG. 18 is a schematic view of one embodiment of a product separation sub-system, for use in the practice of the invention;

FIG. 19 is a schematic view of one embodiment of a product separation sub-system, for use in the practice of the invention;

20 FIG. 20 is a schematic view of one embodiment of a product separation sub-system, for use in the practice of the invention;

FIG. 21 is a schematic view of one embodiment of a product separation sub-system, for use in the practice of the invention;

25 FIG. 22 is a simplified block diagram of one embodiment of a continuous process for converting alkanes into hydrocarbon products according to the invention, wherein water is separated from hydrocarbon products; and

FIG. 23 is a simplified block diagram of one embodiment of a continuous process for converting alkanes into hydrocarbon products according to the invention, wherein water is separated after the alkane bromination step.

30 FIG. 24 is a simplified block diagram of one embodiment of a continuous process for converting alkanes into hydrocarbon products according to the invention, wherein a cataloreactant is used.

FIG. 25 is a schematic view of one embodiment of a continuous process for converting methane or natural gas into hydrocarbon chemicals according to the invention;

W4

FIG. 26 is a simplified block diagram of one embodiment of a continuous process for converting alkanes into hydrocarbon products according to the invention, wherein a copper bromine capture agent is used;

FIG. 27 is a schematic view of one embodiment of a continuous process for converting methane or natural gas into hydrocarbon chemicals according to the invention;

FIG. 28 is a schematic view of one embodiment of a continuous process for converting methane or natural gas into hydrocarbon chemicals according to the invention;

FIG. 29 is a schematic view of one embodiment of a continuous process for converting methane or natural gas into hydrocarbon chemicals according to the invention;

FIG. 30 is a schematic view of one embodiment of a continuous process for converting methane or natural gas into hydrocarbon chemicals according to the invention using a continuous flow zone reactor configuration;

FIG. 31 is a graph of bromobenzene conversion and benzene yield as a function of time, for an experiment conducted according to one embodiment of the invention; and

FIG. 32 is a graph of catalyst effectiveness as a function of time, for an experiment conducted according to one embodiment of the invention.

FIG. 33 is a graph of methyl bromide coupling results as a function of temperature, for an experiment conducted according to one embodiment of the invention.

FIG. 34 is another graph of methyl bromide coupling results as a function of temperature, for an experiment conducted according to one embodiment of the invention.

FIG. 35 is a graph of methane selectivity as a function of cycle number, for an experiment conducted according to one embodiment of the invention.

FIG. 36 is a graph of conversion efficiency as a function of retention time, for an experiment conducted according to one embodiment of the invention.

FIG. 37 is a graph of coke production, for an experiment conducted according to one embodiment of the invention.

DETAILED DESCRIPTION

This invention generally relates to carbon-carbon coupling and, more particularly, to methods for converting hydrocarbon feedstocks into useful products.

The present invention provides a chemical process that enables natural gas and other hydrocarbon feedstocks to be converted into higher molecular weight hydrocarbon products, using molecular halogen to activate C-H bonds in the feedstock. According to one aspect of the invention, a continuous process for converting a hydrocarbon feedstock into one or more higher hydrocarbons may comprise the steps of (a) forming alkyl halides by reacting molecular halogen

15

with a hydrocarbon feedstock (preferably a feedstock containing methane), under process conditions sufficient to form alkyl halides and hydrogen halide, whereby substantially all of the molecular halogen is consumed; (b) contacting the repropportionated alkyl halides with a first catalyst under process conditions sufficient to form higher hydrocarbons and additional hydrogen halide; (c) separating the higher hydrocarbons from the hydrogen halide; (d) regenerating molecular halogen under process conditions sufficient to form molecular halogen and water; and (e) repeating steps (a) through (d) a desired number of times. These steps can be carried out in the order presented or, alternatively, in a different order.

In each of the aspects and embodiments of the invention, it is intended that the alkyl halides formed in step (a) can be all the same (*e.g.*, 100% bromomethane) or, more typically, different (*e.g.*, mixtures of bromomethane, dibromomethane, dibromochloromethane, etc). Similarly, it is contemplated that the "higher hydrocarbons" formed in step (b) can be all the same (*e.g.*, 100% isooctane) or, more typically, different (*e.g.*, mixtures of aliphatic and/or aromatic compounds). As used herein, the term "higher hydrocarbons" refers to hydrocarbons having a greater number of carbon atoms than one or more components of the hydrocarbon feedstock, as well as olefinic hydrocarbons having the same or a greater number of carbon atoms as one or more components of the hydrocarbon feedstock. For instance, if the feedstock is natural gas--typically a mixture of light hydrocarbons, predominately methane, with lesser amounts of ethane, propane, and butane, and even smaller amounts of longer chain hydrocarbons such as pentane, hexane, etc.--the "higher hydrocarbon(s)" produced according to the invention can include a C₂ or higher hydrocarbon, such as ethane, propane, butane, C₅+ hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, etc., and optionally ethylene, propylene, and/or longer olefins. The term "light hydrocarbons" (sometimes abbreviated "LHCs") refers to C₁-C₄ hydrocarbons, *e.g.*, methane, ethane, propane, ethylene, propylene, butanes, and butenes, all of which are normally gases at room temperature and atmospheric pressure.

Nonlimiting examples of hydrocarbon feedstocks appropriate for use in the present invention include alkanes, *e.g.*, methane, ethane, propane, and even larger alkanes; olefins; natural gas and other mixtures of hydrocarbons. In most cases, the feedstock will be primarily aliphatic in nature. Certain oil refinery processes yield light hydrocarbon streams (so-called "light-ends," typically a mixture of C₁-C₃ hydrocarbons), which may be used with or without added methane as the hydrocarbon feedstock in one embodiment of the invention.

Representative halogens include bromine (Br₂) and chlorine (Cl₂). It is also contemplated that fluorine and iodine may be used, though not necessarily with equivalent results. Some of the problems associated with fluorine may likely be addressed by using dilute streams of fluorine (*e.g.*, fluorine gas carried by helium, nitrogen, or other diluent). It is expected, however, that

more vigorous reaction conditions will be required for alkyl fluorides to couple and form higher hydrocarbons, due to the strength of the fluorine-carbon bond. Similarly, problems associated with iodine (such as the endothermic nature of certain iodine reactions) may likely be addressed by carrying out the halogenation and/or coupling reactions at higher temperatures and/or pressures. The use of bromine or chlorine is preferred. While bromine and hydrogen bromide may be used in the descriptions contained herein, it should be understood that chlorine, fluorine, or iodine may be substituted unless otherwise specifically stated.

FIGS. 1 and 2 schematically illustrate two nonlimiting embodiments of a process according to the invention, with FIG. 1 depicting a process for making hydrocarbon chemicals (e.g., benzene, toluene, xylenes, other aromatic compounds, etc.), and FIG. 2 depicting a process for making fuel-grade hydrocarbons, e.g., hydrocarbons comprising a predominant amount of C₅ and higher aliphatic hydrocarbons and (optionally) aromatic hydrocarbons. The primary difference in the two embodiments is that the process depicted in FIG. 2 lacks the first separation unit (SEP I) and does not return polybrominated species to the bromination reactor for "reproportionation." In the scheme shown in FIG. 2, the amount of polybromides produced may be reduced significantly by introducing light gasses into the bromination reactor. The polybromides (from methane bromination) may react with the light gasses to form monobromoalkanes. For convenience, the figures depict a bromine-based process. In alternate embodiments of the invention, however, chlorine or other halogens may be used.

As shown in FIG. 1, natural gas (or another hydrocarbon feedstock) and molecular bromine may be carried by separate lines 1, 2 into a heated bromination reactor 3 and allowed to react. Products (HBr, alkyl bromides, optionally olefins), and possibly unreacted hydrocarbons, exit the reactor and are carried by a line 4 into a first separation unit 5 (SEP I), where monobrominated hydrocarbons and HBr may be separated from polybrominated hydrocarbons. The polybromides may be carried by a line 6 back to the bromination reactor, where they may undergo "reproportionation" with methane and/or other light hydrocarbons, which may be present in the natural gas and/or introduced to the bromination reactor as described below.

Reproportionation of the polybromides formed during the bromination reaction enriches the outlet stream with monobromides and olefinic species, and reduces the amount of polybrominated hydrocarbons that enter the coupling reactor. This, in turn, may reduce the amount of coke that forms during the carbon-carbon coupling reactions. For large scale production of aromatic hydrocarbons, it may be possible to employ additional separation units, which may further purify the feed stream to the coupling reactor by separating and recycling the polybromides, thereby reducing the amount of coke and the overall bromine requirement.

VA

Unreacted hydrocarbon feedstock, HBr, monobromides, and (optionally) olefins formed in the bromination reactor may be carried by a line 7, through a heat exchanger 8, and enter a heated coupling reactor 9, where the monobromides (and, optionally, any olefins present) may react in the presence of a coupling catalyst to form higher hydrocarbons. HBr, higher hydrocarbons, and (possibly) unreacted hydrocarbons and alkyl bromides may exit the coupling reactor and be carried by a line 10, through another heat exchanger 11, and enter an HBr absorption unit 12. Water may be introduced into the unit through a separate line 13. HBr may be absorbed in this unit, which may be a packed column or other gas-liquid contacting device. The effluent, containing liquid hydrocarbons and aqueous HBr, may be carried by a line 14 to a liquid-liquid splitter 15, which phase-separates liquid hydrocarbons from the aqueous HBr stream. The liquid hydrocarbon products may then be carried by a line 16 to a product clean-up unit 17 to yield final hydrocarbon products.

After HBr is separated from the hydrocarbon products and unreacted methane (and any other light hydrocarbons that may be present) in the HBr absorption unit, the methane (and other light hydrocarbons, if any) may be carried by a line 18 into a second separation unit 19 (SEP II), which employs pressure- or temperature-swing absorption, membrane-based separation, cryogenic distillation (preferable for large scale production), or another suitable separation technology. Methane, and possibly other light hydrocarbons, may be returned to the bromination reactor via one or more lines 20, 21. In the embodiment shown, methane may be directed to an upstream region or "zone" of the bromination reactor, while other light hydrocarbons may be directed to a mid- or downstream zone of the reactor (the latter to facilitate reproporationation of polybromides).

The aqueous HBr stream that evolves from the liquid-liquid splitter may be carried by a line 22 to a bromine generation unit 23. Oxygen, air, or oxygen-enriched gas may also be fed into the unit through a separate line 24. Bromine may be regenerated by reacting HBr with oxygen in the presence of a suitable catalyst. The resulting stream may contain water, molecular bromine, oxygen, nitrogen if air was used as the source of oxygen, and possibly other gases. This product stream may be carried by a line 25 through a heat exchanger 26 into a flash vaporization unit 27, which separates most of the molecular bromine from water, oxygen, nitrogen, and other gases (if any) that are present. Molecular bromine, either as a liquid or vapor and containing no more than a trace of H₂O, may be carried by a line 28 to a heat exchanger 29, and then returned to the bromination reactor.

Water from the flash vaporization unit containing up to about 3 wt % of molecular bromine may be sent by a line 30 to a distillation unit 31, which yields water as the bottoms

18

stream and bromine or bromine-water azeotrope as a distillate. The distillate may be returned through a line 32 back to the flash vaporization unit.

The gaseous products of the flash vaporization unit (e.g., oxygen, nitrogen, optionally other gases, and no more than a minor or trace amount of bromine) may be carried by a line 33 to a bromine scavenging unit 34, which separates molecular bromine from the other gases. The recovered bromine may then be carried by a line 35 through a heat exchanger 29 and reintroduced into the bromination reactor. The amount of bromine entering the scavenger may be further reduced by increasing the amount of bromine recovered in the flash step by employing brine solutions and direct contact cooling to allow the use of temperatures below 0 °C. The other gases (e.g., nitrogen, oxygen) may be vented to the atmosphere.

In another embodiment, shown in Figure 3, an HBr capture and oxidation scheme may be used to capture HBr from the products stream without using aqueous absorption and regenerate elemental bromine. In this embodiment, the products stream exiting the coupling reactor 49 may pass through a vessel 55 containing a solid reactant material. The solid reactant may react with the HBr to form a corresponding metal bromide and water, which may pass through the vessel along with the unaffected hydrocarbon products from the coupling reactor. The metal bromide 56 may then be contacted with air or oxygen 58 to regenerate the original solid reactant material 63 and an elemental bromine stream 59, which can be recycled for use in the bromination reactor 43.

Various embodiments and features of individual subprocesses and other improvements for carrying out the invention will now be described in more detail.

Bromination

Bromination of the hydrocarbon feedstock may be carried out in a fixed bed, fluidized bed, or other suitable reactor, at a temperature and pressure such that the bromination products and reactants are gases, for example, about 1 to about 50 atm, about 150 °C to about 600 °C, more preferably about 400 °C to about 600 °C, even more preferably, about 450 °C to about 515 °C, with a residence time of about 1 to about 60 seconds, more preferably about 1 to about 15 seconds. Higher temperatures tend to favor coke formation, while low temperatures require larger reactors. Using a fluidized bed may offer the advantage of improved heat transfer.

Alkane bromination may be initiated using heat or light, with thermal means being preferred. In one embodiment, the reactor may also contain a halogenation catalyst, such as a zeolite, amorphous alumino-silicate, acidic zirconia, tungstates, solid phosphoric acids, metal oxides, mixed metal oxides, metal halides, mixed metal halides (the metal in such cases being, e.g., nickel, copper, cerium, cobalt, etc.), and/or other catalysts as described, e.g., in U.S. Pat.

19

Nos. 3,935,289 and 4,971,664, which are incorporated herein in their entirety. In an alternate embodiment, the reactor contains a porous or non-porous inert material that provides sufficient surface area to retain coke formed in the reactor and prevent it from escaping. The inert material may also promote the formation of polyhalogenated hydrocarbons, such as tribromopropane. In still another embodiment, both a catalyst and an inert material are provided in the reactor. Optionally, the reactor may contain different regions or zones to allow, in one or more zones, complete conversion of molecular bromine to produce alkyl bromides and hydrogen bromide.

The bromination reaction may also be carried out in the presence of an isomerization catalyst, such as a metal bromide (*e.g.*, NaBr, KBr, CuBr, NiBr₂, MgBr₂, CaBr₂), metal oxide (*e.g.*, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃), or metal (Pt, Pd, Ru, Ir, Rh) to help generate the desired brominated isomer(s). Since isomerization and bromination conditions are similar, the bromination and isomerization may be carried out in the same reactor vessel. Alternatively, a separate isomerization reactor may be utilized, located downstream of the bromination reactor and upstream of the coupling reactor.

In an embodiment, a separate bromination reactor may be used to brominate a light hydrocarbon stream. Light hydrocarbon bromination of C₁-C₅ alkanes with bromine may occur at temperatures ranging from about 150 °C to about 550 °C, with the optimal temperature depending on the alkanes that are present and being brominated. In some embodiments, a polybrominated methane stream from an alkyl polybromide separator may be used to brominate the light hydrocarbon stream in the separate bromination reactor. Light hydrocarbon bromination may proceed more quickly at elevated pressures (*e.g.*, about 2 bar to about 30 bar). Polybromides produced during light bromination may be reportionated to monobromides by allowing longer residence times. Polybromides of C₂-C₅ alkanes may react better and produce less coke in the coupling reactor than the C₁ polybromides.

25 Reproportionation

In some embodiments, a key feature of the invention is the "reproportionation" of polyhalogenated hydrocarbons (polyhalides), *i.e.*, halogenated hydrocarbons containing two or more halogen atoms per molecule. Monohalogenated alkanes (monohalides) created during the halogenation reaction may be desirable as predominant reactant species for subsequent coupling reactions and formation of higher molecular weight hydrocarbons. For certain product selectivities, polyhalogenated alkanes may be desirable. Reproportionation allows a desired enrichment of monohalides to be achieved by reacting polyhalogenated alkyl halides with nonhalogenated alkanes, generally in the substantial absence of molecular halogens, to control the ratio of mono-to-polyhalogenated species. For example, dibromomethane may be reacted

with methane to produce methyl bromide; dibromomethane may be reacted with propane to produce methyl bromide and propyl bromide and/or propylene; and so forth.

Reactive reproporationation may be accomplished by allowing the hydrocarbon feedstock and/or recycled alkanes to react with polyhalogenated species from the halogenation reactor, preferably in the substantial absence of molecular halogen. As a practical matter, substantially all of the molecular halogen entering the halogenation reactor is quickly consumed, forming mono- and polyhalides; therefore reproporationation of higher bromides may be accomplished simply by introducing polybromides into a mid- or downstream region or "zone" of the halogenation reactor, optionally heated to a temperature that differs from the temperature of the rest of the reactor.

Alternatively, reproporationation may be carried out in a separate "reproporationation reactor," where polyhalides and unhalogenated alkanes are allowed to react, preferably in the substantial absence of molecular halogen. FIG. 4 illustrates one such embodiment where, for clarity, only significant system elements are shown. As in FIG. 1, natural gas or another hydrocarbon feedstock and molecular bromine may be carried by separate lines 1, 2 to a heated bromination reactor 3 and allowed to react. Products (*e.g.*, HBr, alkyl bromides) and possibly unreacted hydrocarbons, may exit the reactor and be carried by a line 4 into a first separation unit 5, where monobrominated hydrocarbons and HBr are separated from polybrominated hydrocarbons. The monobromides, HBr, and possibly unreacted hydrocarbons may be carried by a line 7, through a heat exchanger 8, to a coupling reactor 9, and allowed to react, as shown in FIG. 1. The polybromides may be carried by a line 6 to a reproporationation reactor 36. Additional natural gas or other alkane feedstock may also be introduced into the reproporationation reactor, via a line 37. Polybromides may react with unbrominated alkanes in the reproporationation reactor to form monobromides, which may be carried by a line 38 to the coupling reactor 9, after first passing through a heat exchanger.

In another embodiment of the invention (not shown), where the hydrocarbon feedstock comprises natural gas containing a considerable amount of C₂ and higher hydrocarbons, the "fresh" natural gas feed is introduced directly into the reproporationation reactor, and recycled methane (which passes through the reproporationation reactor unconverted) is carried back into the halogenation reactor.

Reproporationation may be thermally driven and/or facilitated by use of a catalyst. Nonlimiting examples of suitable catalysts include metal oxides, metal halides, and zeolites. U.S. Pat. No. 4,654,449, incorporated herein in its entirety, discloses the reproporationation of polyhalogenated alkanes with alkanes using an acidic zeolite catalyst. U.S. Pat. Nos. 2,979,541 and 3,026,361 disclose the use of carbon tetrachloride as a chlorinating agent for methane,

ethane, propane and their chlorinated analogues. All three patents are incorporated by reference herein in their entirety.

Reproportionation of C₁-C₅ alkanes with dibromomethane and/or other polybromides may occur at temperatures ranging from about 350 °C to about 550 °C, with the optimal temperature depending on the polybromide(s) that are present and the alkane(s) being brominated. In addition, reproportionation may proceed more quickly at elevated pressures (e.g., about 2 bar to about 30 bar). By achieving a high initial methane conversion in the halogenation reactor, substantial amounts of di- and tribromomethane may be created; those species may then be used as bromination reagents in the reproportionation step. Using di- and tribromomethane may allow for controlled bromination of C₁-C₅ alkanes to monobrominated C₁-C₅ bromoalkanes and C₂-C₅ olefins. Reproportionation of di- and tribromomethane may facilitate high initial methane conversion during bromination, which may reduce the methane recycle flow rate and enrich the reactant gas stream with C₂-C₅ monobromoalkanes and olefins that couple to liquid products over a variety of catalysts, including zeolites.

In another embodiment of the invention, reproportionation may be carried out without first separating the polyhalides in a separation unit. This may be facilitated by packing the "reproportionation zone" with a catalyst, such as a zeolite, that allows the reaction to occur at a reduced temperature. For example, although propane reacts with dibromomethane to form bromomethane and bromopropane (an example of "reproportionation"), the reaction does not occur at an appreciable rate at temperatures below about 500 °C. The use of a zeolite may allow reproportionation to occur at a reduced temperature, enabling species such as methane and ethane to be brominated in one zone of the reactor, and di-, tri-, and other polybromides to be reproportionated in another zone of the reactor.

Bromine Recovery During Decoking

Inevitably, coke formation will occur in the halogenation and reproportionation processes. If catalysts are used in the reactor(s) or reactor zone(s), the catalysts may be deactivated by the coke; therefore, periodic removal of the carbonaceous deposits may be required. In addition, we have discovered that, within the coke that is formed, bromine may also be found, and it is highly desirable that this bromine be recovered in order to minimize loss of bromine in the overall process, which is important for both economic and environmental reasons.

Several forms of bromides may be present: HBr, organic bromides such as methyl bromide and dibromomethane, and molecular bromine. The invention provides means for recovering this bromine from the decoking process. In one embodiment, a given reactor may be switched off-line and air or oxygen may be introduced to combust the carbon deposits and

22

produce HBr from the residual bromine residues. The effluent gas may be added to the air (or oxygen) reactant stream fed to the bromine generation reactor, thereby facilitating complete bromine recovery. This process may be repeated periodically. In another embodiment, a given reactor may remain operational and bromination and decoking occur simultaneously in the same reactor.

In an embodiment while a given reactor is off-line, the overall process can, nevertheless, be operated without interruption by using a reserve reactor, which may be arranged in parallel with its counterpart reactor. For example, twin bromination reactors and twin coupling reactors may be utilized, with process gasses being diverted away from one, but not both, bromination reactors (or coupling reactors) when a decoking operation is desired. The use of a fluidized bed may reduce coke formation and facilitate the removal of heat and catalyst regeneration.

Another embodiment of the decoking process may involve non-oxidative decoking using an alkane or mixture of alkanes, which may reduce both the loss of adsorbed products and the oxygen requirement of the process.

In still another embodiment of the decoking process, an oxidant such as oxygen, air, or enriched air may be co-fed into the bromination section to convert the coke into carbon dioxide and/or carbon monoxide during the bromination reaction, thus eliminating or reducing the off-line decoking requirement. The reactor configuration may comprise a catalytic bed for the bromination of hydrocarbons followed by a metal bromide bed to capture any unreacted oxygen.

In the embodiment shown in FIG. 5, a bromination reactor capable of being decoked during operation may comprise one or more catalytic zones useful for the bromination of a hydrocarbon with a metal halide catalyst zone located near the center of the reactor. As a hydrocarbon and an elemental halide are introduced into the reactor, the halide may react with the hydrocarbon to form an alkyl halide and some coke on the halogenation catalyst. The oxygen present in the feed to the reactor may react with any coke formed during the halogenation of the hydrocarbons to produce oxidation products (e.g., CO, CO₂, water, etc.). In addition, the oxygen may react with a portion of the hydrocarbons or halogenated hydrocarbons to form oxidation products. Any oxygen reaching the metal halide catalyst zone may react with the metal halide to form a metal oxide and elemental halogen. This halogen may then further react with any unreacted hydrocarbons to form alkyl halides. The reactor may be cyclically operated in a forward and reverse mode to remove coke buildup on any catalyst present in either side of the metal halide zone. The reactor may be a fixed bed reactor, including a vertical fixed bed reactor, a radial bed reactor, or any other suitable fixed bed type reactor.

Appropriate catalyst types for the metal bromide zone may include any active catalyst or solid reactant useful in capturing oxygen and forming an elemental halide, as described in more

23

detail below. The active materials may be either redox active or non-redox active. Suitable materials may include, but are not limited to, oxides or halides of copper, manganese, yttrium, nickel, cobalt, iron, calcium, vanadium, molybdenum, chromium, manganese, zinc, lanthanum, tungsten, tin, indium, bismuth, or combinations thereof. An oxide of these metals may form a metal halide in situ upon exposure to any hydrogen halide generated during the halogenation reaction. In an embodiment, a non-redox active catalyst such as NiO/NiBr₂ may be preferred due to its high bromine capacity and stability at high temperature in the reactor. In an embodiment, a NiBr₂ catalyst may be used in the center of the reactor. This bromination configuration can prevent oxygen break through where Br₂ is generated from a metal bromide (e.g., CuBr₂) for use in the bromination reaction, including use at high pressures. The oxygen flowrate through the reactor may be less than about 5% by volume, or alternatively, less than about 3% by volume during the decoking process. Further, the decoking process may occur periodically to oxidize any built-up coke deposits, or oxygen may be continuously fed to the reactor in a continuous decoking process.

Alkyl Halide Separation

The presence of large concentrations of polyhalogenated species in the feed to the coupling reactor may result in an increase in coke formation. In many applications, such as the production of aromatics and light olefins, it may be desirable to feed only monohalides to the coupling reactor to improve the conversion to products. In one embodiment of the invention, a specific separation step may be added between the halogenation/reproportionation reactor(s) and the coupling reactor.

For example, a distillation column and associated heat exchangers may be used to separate the monobromides from the polybrominated species by utilizing the large difference in boiling points of the compounds. The polybrominated species that are recovered as the bottoms stream may be reproportionated with alkanes to form monobromide species and olefins, either in the bromination reactor or in a separate reproportionation reactor. The distillation column may be operated at any pressure ranging from about 1 atm to about 50 atm. The higher pressures may allow higher condenser temperatures to be used, thereby reducing the refrigeration requirement.

FIG. 6 illustrates one embodiment of a separation unit for separating monobromides from polybrominated species. Alkyl bromides from the bromination reactor may be cooled by passing through a heat exchanger 70, and then provided to a distillation column 71 equipped with two heat exchangers 72 and 73. At the bottom of the column, heat exchanger 72 acts as a reboiler, while at the top of the column heat exchanger 73 acts as a partial condenser. This configuration allows a liquid "bottoms" enriched in polybromides (and containing no more than a minor

24

amount of monobromides) to be withdrawn from the distillation column. The polybromides may be passed through another heat exchanger 74 to convert them back to a gas before they are returned to the bromination reactor (or sent to a separate reproporation reactor) for reproporation with unbrominated alkanes. At the top of the column, partial reflux of the liquid from the reflux drum is facilitated by the heat exchanger 73, yielding a vapor enriched in lighter components including methane and HBr, and a liquid stream comprised of monobromides and HBr (and containing no more than a minor amount of polybromides).

Alternate distillation configurations may include a side stream column with and without a side stream rectifier or stripper. If the feed from the bromination reactor contains water, the bottoms stream from the distillation column will also contain water, and a liquid-liquid phase split on the bottoms stream may be used to separate water from the polybrominated species. Due to the presence of HBr in the water stream, it may be sent to a HBr absorption column or to the bromine generation reactor.

Catalytic Coupling of Alkyl Halides to Higher Molecular Weight Products

The alkyl halides produced in the halogenation/reproporation step may be reacted over a catalyst to produce higher hydrocarbons and hydrogen halide. The reactant feed may also contain hydrogen halide and unhalogenated alkanes from the bromination reactor. According to the invention, any of a number of catalysts may be used to facilitate the formation of higher hydrocarbon products from halogenated hydrocarbons. Nonlimiting examples include non-crystalline aluminosilicates (amorphous solid acids), tungsten/zirconia super acids, sulfated zirconia, zeolites, such as SAPO-34 and its framework-substituted analogues (substituted with, e.g., Ni or Mn), ZSM-5 and its ion-exchanged analogs, and framework substituted ZSM-5 (substituted with Ti, Fe, Ti+Fe, B, or Ga). Preferred catalysts for producing liquid-at-room-temperature hydrocarbons include ion-exchanged ZSM-5 having a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio below about 300, preferably below about 100, and most preferably about 30 or less. Nonlimiting examples of preferred exchanged ions include ions of Ag, Ba, Bi, Ca, Fe, Li, Mg, Sr, K, Na, Rb, Mn, Co, Ni, Cu, Ru, Pb, Pd, Pt, and Ce. These ions can be exchanged as pure salts or as mixtures of salts. The preparation of doped zeolites and their use as carbon-carbon coupling catalysts is described in Patent Publication No. US 2005/0171393 A1, which is incorporated by reference herein in its entirety. In another embodiment, a fluorinated alumina based solid reactant, as described in more detail below, may be used as the catalyst or as a support for a catalytic material useful in the formation of higher hydrocarbon products. Use of a fluorinated alumina may allow for the simultaneous formation of higher hydrocarbons and capture of hydrogen halide formed in the reaction.

25

In one embodiment of the invention a Mn-exchanged ZSM-5 zeolite having a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 30 is used as the coupling catalyst. Under certain process conditions, it can produce a tailored selectivity of liquid hydrocarbon products.

In one embodiment of the invention, a reduced aluminum content ZSM-5 zeolite may be used as a coupling catalyst. Generally, a dealumination treatment of the coupling catalyst may provide benefits such as higher selectivity towards BTX products while maintaining high conversion (> about 99 %). Additionally dealumination may extended the catalyst useful life, may improve short and long term thermal stability, and may also reduce coke generation. Dealumination of a zeolite catalyst may be done by selective treatment of the hydrogen-exchanged zeolite with a compound that specifically reacts with aluminum centers by forming either volatile compounds at high temperature or soluble complexes when treated in an aqueous solution. Examples of dealumination agents may include mineral acids, such as hydrochloric acid (HCl), hydrofluoric acid (HF), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), oxalic acid, malonic acid; overheated water steam (steaming), and exchange reagents (SiCl_4 , $\text{NH}_4[\text{SiF}_6]$, NH_4HF_2 , AlF_3 , trialkyl phosphates, organic phosphites).

Coupling of haloalkanes may be carried out in a fixed bed, fluidized bed, or other suitable reactor, at a suitable temperature (*e.g.*, about 150 °C to about 600 °C, preferably about 275 °C to about 425 °C) and pressure (*e.g.*, about 0.1 atm to about 35 atm) and a residence time (τ) of from about 1 second to about 45 seconds. In general, a relatively long residence time favors conversion of reactants to products, as well as product selectivity, while a short residence time means higher throughput and (possibly) improved economics. It is possible to direct product selectivity by changing the catalyst, altering the reaction temperature, and/or altering the residence time in the reactor. For example, at a moderate residence time of 10 seconds and a moderate temperature of about 350 °C, xylene and mesitylenes may be the predominant components of the aromatic fraction (benzene + toluene + xylenes + mesitylenes; "BTXM") produced when the product of a methane bromination reaction is fed into a coupling reactor packed with a metal-ion-impregnated ZSM-5 catalyst, where the impregnation metal is Ag, Ba, Bi, Ca, Co, Cu, Fe, La, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, or Sr, and the ZSM-5 catalyst is Zeolyst CBV 58, 2314, 3024, 5524, or 8014, (available from Zeolyst International, Valley Forge, Pa.). At a reaction temperature of about 425 °C and a residence time of about 40 seconds, toluene and benzene may be the predominant products of the BTXM fraction. Product selectivity may also be varied by controlling the concentration of dibromomethane produced or fed into the coupling reactor. Removal of reaction heat and continuous decoking and catalyst regeneration using a fluidized bed reactor configuration for the coupling reactor may be anticipated in some facilities.

26

In an embodiment, the coupling reaction may be carried out in a pair of coupling reactors, arranged in parallel. This allows the overall process to be run continuously, without interruption, even if one of the coupling reactors is taken off line for decoking or for some other reason. Similar redundancies can be utilized in the bromination, product separation, halogen generation, and other units used in the overall process.

In some embodiments, the catalytic coupling of alkyl halides to higher molecular weight products may result in the formation of olefins. In these embodiments, the alkyl halides produced in the halogenation / reproporationation step may be reacted over a catalyst to produce higher hydrocarbons and hydrogen halide. The reactant feed may also contain hydrogen halide and unhalogenated alkanes from the bromination reactor. In one embodiment, the coupling reactions take place in a single coupling vessel with a single catalyst system as shown in FIG. 7. In another embodiment two or more catalyst systems are used, each in its own reactor. FIG. 8 illustrates this for two catalyst systems, although more may be used. In another embodiment of the invention (not illustrated), two or more catalysts may be mixed together using a single reaction vessel. For convenience, the drawings illustrate fixed bed reactors. In other embodiments of the invention, the reactor systems may use fixed bed, moving bed, fluidized bed, or any other suitable reactors or combinations of these reactors types.

According to the invention, any of a number of catalysts or a combination of two or three of these catalysts may be used to facilitate the formation of light olefins from halogenated hydrocarbons. Nonlimiting examples include various crystalline silico-alumino-phosphates and alumino silicates, such as SAPO-34 and its framework-substituted analogues (substituted with, e.g., Co, Ni, Mn, Ga or Fe), ZSM-5 and its metal doped analogs (doped with Mg, Ca, Sr, Ba, K, Ag, P, La, or Zn), erionite, ferrierite, ALPO-5, MAPO-36, ZSM-12, ZSM-57, ZSM-23, ZSM-22 and MCM-22. Catalysts for producing light olefins may include SAPO-34, CoSAPO-34 (Co substituted SAPO-34), alkaline earth metal doped ZSM-5 having a loading amount below about 20% in weight, preferably in the range of about 0.5% to about 10%. The synthesis and preparation procedures for these materials are described in the Examples herein.

Coupling of alkyl halides to olefins may be carried out in a fixed bed, moving bed, fluidized bed, or any other suitable reactor, at a suitable temperature (e.g., about 300 °C to about 600 °C, preferably about 400 °C to about 500 °C) and pressure (e.g., about 0.1 atm to about 10 atm.) and a residence time (τ) of from about 0.1 seconds to about 10 seconds. In general, a relatively short residence time may favor conversion of reactants to desired products, as well as improving product selectivity. It may be possible to direct product selectivity by changing the catalyst, altering the reaction temperature, and/or altering the residence time in the reactor. For example, with a ZSM-5 based catalyst (e.g. 5%Mg/8014), at a short residence time (<1 s) and

27

moderate temperature (about 400 °C), propylene is the predominant component of light olefins. With a SAPO-34, at a reaction temperature higher than 450°C, ethylene is the predominant component of the light olefins. Removal of reaction heat and continuous decoking and catalyst regeneration using a fluidized bed reactor configuration for the coupling reactor may be anticipated in some embodiments of the invention.

In other embodiments, the catalytic coupling of alkyl halides to higher molecular weight products may result in the formation of alcohols or oxygenates. In an embodiment, the resulting MeBr may be reacted over a suitable catalyst (e.g., Ca silicate as described in more detail herein) to form alcohols or other oxygenates, generating HBr and H₂O in the process.

In another embodiment, the formation of oxygenates may take place in a single reaction vessel. In this embodiment an aqueous solution of SeO₂ may be used to form alcohols and/or other oxygenates. The use of an aqueous SeO₂ solution is described in more detail below.

In some embodiments, the catalytic coupling of alkyl halides to higher molecular weight products may result in the formation of aromatic compounds such as mesitylene. In one embodiment, a suitable catalyst to form mesitylene may be a modified ZSM-5 catalyst. One example of a suitable modified ZSM-5 catalyst may be a copper oxide (CuO)/zinc oxide (ZnO) modified ZSM-5 catalyst synthesized using a wet-impregnation technique.

One example of a suitable wet-impregnation technique may include using a metal nitrate solution to coat a catalyst support followed by calcining. For example, copper nitrate and zinc nitrate may be dissolved in de-ionized water to form a solution. If necessary, the pH value of the solution may be adjusted by adding a base, such as ammonium hydroxide. A ZSM-5 zeolite catalyst may then be added to the solution and allowed to soak. In some embodiments, the catalyst may soak in the solution for about 24 hours. After the catalyst has been soaked in solution, the excess water may be removed under vacuum and the catalyst may be dried and calcined. The material may be heated to between about 100 °C and about 150 °C for about 12 hours to remove at least some water. The dried material may then be calcinated at about 450 °C to about 850 °C for about 6 hours using a heating rate of about 1°C/min. One example of a suitable modified ZSM-5 catalyst is an about 7% CuO/0.5% ZnO impregnated ZSM-5 catalyst with a silica to aluminum ratio of about 55.

Reduction of Coke in the Catalytic Coupling Reaction

As previously noted, the process of producing higher hydrocarbons using alkyl halides may generate coke (a carbon rich solid residue) as an undesired byproduct on the catalyst and reactor walls. Furthermore, it may reduce productivity due to the need for de-coking on a regular basis. In some embodiments, a Lewis base molecule, such as water, carbon dioxide and carbon

monoxide, may be added to the catalyst to reduce the amount of coke that is generated. It is believed that the Lewis base molecule, such as water, reacts with the most reactive carbocations on the surface of the catalyst preventing the elimination of hydrogen rich fragments and consecutive conversion to coke. In addition, the Lewis base molecule may react with the Lewis acidic sites on the catalyst, thereby preventing them from generating coke. In some embodiments, it may be desirable to continuously supply Lewis base molecules as the adsorption of the Lewis base on the catalytic acidic centers is reversible at the conditions of the reaction. In an embodiment, less than about 15%, or alternatively less than about 10% by weight of the Lewis base may be added to control the formation of coke.

10 **Hydrocarbon Product Separation and Halogen Recovery**

The coupling products may include higher hydrocarbons and HBr. In the embodiments shown in FIGS. 1 and 2, products that exit the coupling reactor may first be cooled in a heat exchanger and then sent to an absorption column. HBr may be absorbed in water using a packed column or other contacting device. Input water and the product stream may be contacted either in a co-current or counter-current flow, with the counter-current flow preferred for its improved efficiency. HBr absorption may be carried out either substantially adiabatically or substantially isothermally. In one embodiment, the concentration of hydrobromic acid after absorption ranges from 5 to 70 wt %, with a preferred range of 20 to 50 wt %. The operating pressure may range from about 1 atm to about 50 atm, more preferably from about 1 atm to about 30 atm. In the laboratory, a glass column or glass-lined column with ceramic or glass packing may be used. In a pilot or commercial plant, one or more durable, corrosion-resistant materials, as described in more detail below, may be utilized.

In one embodiment of the invention, the hydrocarbon products may be recovered as a liquid from the HBr absorption column. This liquid hydrocarbon stream may be phase-separated from the aqueous HBr stream using a liquid-liquid splitter and sent to the product cleanup unit. In another embodiment, the hydrocarbon products are recovered from the HBr column as a gas stream, together with the unconverted methane and other light gases. The products may then be separated and recovered from the methane and light gases using any of a number of techniques. Nonlimiting examples include distillation, pressure swing adsorption, and membrane separation technologies.

In some embodiments, the product clean-up unit may comprises or include a reactor for converting halogenated hydrocarbons present in the product stream into unhalogenated hydrocarbons. For example, under certain conditions, small amounts of C₁-C₄ bromoalkanes, bromobenzene, and/or other brominated species may be formed and pass from the coupling

29

reactor to the liquid-liquid splitter 15 and then to the product clean-up unit 17 as shown in FIG.

1. These brominated species may be "hydrodehalogenated" in a suitable reactor. In one embodiment, such a reactor comprises a continuous fixed bed, catalytic converter packed with a supported metal or metal oxide catalyst. Nonlimiting examples of the active component may include copper, copper oxide, palladium, and platinum, with palladium being preferred. Nonlimiting examples of support materials include active carbon, alumina, silica, and zeolites, with alumina being preferred. The reactor may be operated at a pressure of about 0 psi to about 150 psi, preferably from about 0 psi to about 5 psi, and a temperature of about 250 °C to about 400 °C, preferably about 300 °C to about 350 °C, with a GHSV of about 1200 hr⁻¹ to about 60 hr⁻¹, preferably about 240 hr⁻¹. When bromobenzene (e.g.) is passed over such a reactor, it is readily converted to benzene and HBr, with some light hydrocarbons (e.g., C₃-C₇) produced as byproducts. Although carbon deposition (coking) may deactivate the catalyst, the catalyst may be regenerated by exposure to oxygen and then hydrogen at, e.g., 500 °C and 400 °C, respectively.

After HBr is separated from the hydrocarbon products, the unconverted methane may leave with the light gases in the vapor outlet of the HBr absorption unit. In one embodiment of the invention, unconverted methane may be separated from the light gases in a separation unit ("SEP II" in the FIGS.), which operates using pressure or temperature swing adsorption, membrane-based separation, cryogenic distillation (preferable for large-scale production), or some other suitable separation process. Low methane conversions in the bromination reactor may result in the coupling products being carried with the light gases, which in turn may necessitate the recovery of these species from the lights gases. Separation technologies that may be employed for this purpose include, but are not limited to, distillation, pressure or temperature swing adsorption, and membrane-based technologies.

In another aspect of the invention, a process for separating anhydrous HBr from an aqueous solution of HBr is provided. HBr forms a high-boiling azeotrope with water; therefore, separation of HBr from the aqueous solution requires either breaking the azeotrope using an extractive agent or bypassing the azeotrope using pressure swing distillation. FIG. 9 illustrates one embodiment of an extractive distillation unit for separating HBr from water. Water may be extracted in a distillation column 80 and HBr may be obtained as the distillate stream 81. The distillate stream may also contain small amounts of water. In one embodiment, the distillation column 80 is a tray-tower or a packed column. Conventional ceramic packing may be preferred over structured packing. Aqueous bromide salt, such as CaBr₂, may be added at the top of the distillation column, resulting in the extraction of water from aqueous HBr. A condenser may not be required for the column. A reboiler 83 may be used to maintain the vapor flow in the

30

distillation column. The diluted stream of aqueous CaBr_2 82 may be sent to the evaporation section 86, which, optionally has a trayed or packed section. The bottoms stream from the column may be heated before entering the evaporation section. Stream 87 may comprise mostly water (and no more than traces of HBr) and may leave the evaporation section.

5 In one embodiment, HBr may be displaced as a gas from its aqueous solution in the presence of an electrolyte that shares a common ion (Br^- or H^+) or an ion (e.g. Ca^{2+} or SO_4^{2-}) that has a higher hydration energy than HBr. The presence of the electrolyte pushes the equilibrium $\text{HBr}_{\text{aq}} \leftrightarrow \text{HBr}_{\text{gas}}$ towards gas evolution, which may be further facilitated by heating the solution.

Aqueous solutions of metal bromides such as 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 , and BiBr_3 may be used as extractive agents, with aqueous solutions of CaBr_2 , MgBr_2 , KBr, NaBr, LiBr or mixtures thereof being preferred. The bottoms stream of the distillation column may contain a diluted solution of the extracting agent. This stream may be sent to another distillation column or a vaporizer where water may be evaporated and the extracting agent may be concentrated before sending it back to the extractive distillation column. Sulfuric acid may be used as an extracting agent if its reaction with HBr to form bromine and sulfur dioxide may be minimized. Experiments carried out to demonstrate the separation of anhydrous HBr from an aqueous solution of HBr are described in Examples 2 and 3.

In another aspect of the invention shown in Figure 10, a process for separating anhydrous HBr from an aqueous solution of HBr is provided using temperature swing absorption. As described above, HBr may be absorbed from the products stream using an aqueous solution. The effect of temperature on the solubility of HBr in water is shown in Figure 11. The HBr absorption column may use aqueous HBr as the feed such that the overall feed concentration is at least about 48% by weight HBr, and after absorbing HBr, the outlet concentration may be between about 50% and about 80% HBr by weight. In an embodiment, the outlet of the absorption system may be a concentrated aqueous HBr stream with a concentration of at least about 48% HBr by weight, with a preferred concentration between about 55% and about 75% HBr by weight. The concentrated aqueous HBr stream may be sent to the evaporation state for HBr recovery. In an embodiment, the absorption column may be glass lined carbon steel or polymer lined carbon steel. Graphite heat exchangers may be used in the process.

In an embodiment, the absorption column may be a packed column. In another embodiment, a tray column may be used. The absorption column may operate at a temperature of about 150 °C or lower. As a large amount of heat may be generated during HBr absorption, the heat may be removed using an external circulation heat exchanger. The hydrocarbon products may leave in the gas outlet.

31

Higher boiling hydrocarbons may condense and leave with the outlet, where they may be separated using a liquid-liquid phase separator (not depicted in the drawing), since aqueous HBr and hydrocarbons phase separate. At pressures above about 5 atm, the liquid hydrocarbons may be easily separated from light gases and HBr by cooling the stream and using flash separation
5 before introducing the gas into the absorption column. As a general trend, the temperature required for an HBr stripper may increase with pressure. After phase separation, aqueous HBr is sent to a heater where the temperature is increased. The decrease in HBr solubility at this temperature results in HBr removal in the gas phase. In some embodiments, trace amount of water may be removed with the HBr. However, in most cases, measurements in the laboratory
10 did not detect any water present in the HBr vapor. The aqueous HBr may exit the heater/evaporator and may be cooled before recirculation to the absorption column.

In another aspect of the invention, various approaches to product clean-up (separation and/or purification) are provided. A number of bromide species may be present in the unpurified product stream: HBr, organic bromides such as methyl bromide and dibromomethane, and
15 bromo-aromatics. In one embodiment of the invention, hydrocarbon products may be separated from brominated species by passing the product stream over copper metal, NiO, CaO, ZnO, MgO, BaO, or combinations thereof. Preferably, the products may be run over one or more of the above-listed materials at a temperature of from about 25 °C to about 600 °C, more preferably, about 400 °C to about 500 °C. This process may be tolerant of any CO₂ that may be present.

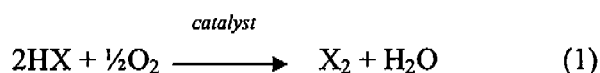
20 In still another embodiment, HBr may be separated from the hydrocarbon products stream using distillation. Since HBr is the largest component in the C-C coupling product stream and has the lowest boiling point (about -67 °C at 1 atm), the distillation process must be performed at a higher pressure. A schematic for the separation system is shown in Figure 12. If the products from coupling are at a lower pressure, they may be compressed to a pressure of
25 about 10 atm or higher and the first column (Col 1) may separate methane and light gases from HBr and higher boiling components. The distillate may consist of a small amount of HBr. The distillate stream is compressed to a pressure of about 15 atm or higher to increase the condenser temperature for the demethanizer (Col 2). The bottoms stream of the demethanizer consists of ethane with a small amount of HBr. The bottom stream from the first column (Col 1) may be
30 sent to a series of distillation columns (Cols. 3 and 4) where HBr may be separated and sent to the bromine generation section (not shown), and the light gases and liquid hydrocarbon products are obtained as the distillate and bottoms, respectively. Compression needs may be reduced if the coupling reactor is operated at a higher pressure. In certain embodiments, the coupling product inlet to the separation system may be at a high pressure of about 15 atm to about 40 atm
35 and hence compression may not be needed downstream.

32

In another embodiment, particularly for large-scale production of hydrocarbons, unconverted methane may be separated from other light hydrocarbons as well as heavier products (e.g., benzene, toluene, etc.) using distillation. For example, in FIGS. 1 and 2, methane and other light hydrocarbons exit the absorption column through a gas outlet and are directed to a separation unit (SEP. II). Any unconverted methyl bromide may be removed with the light gases and may be recycled back to the bromination/reproportionation reactor. Heavier hydrocarbons may be removed as a liquid distillate.

Molecular Halogen Generation

In one embodiment of the invention, catalytic halogen generation may be carried out by reacting hydrohalic acid and molecular oxygen over a suitable catalyst. The general reaction may be represented by equation (1):

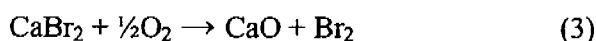
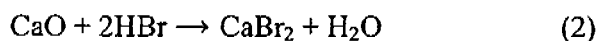


The process may occur at a range of temperatures and mole ratios of hydrohalic acid (HX) and molecular oxygen (O₂), e.g., about 4:1 to about 0.001:1 HX/O₂, preferably about 4:1 (to fit the reaction stoichiometry), more preferably about 3.5:1 (to prevent eventual HBr breakthrough).

Halogen may be generated using pure oxygen, air, or oxygen-enriched gas, and the reaction may be run with a variety of inert nonreacting gases such as nitrogen, carbon dioxide, argon, helium, and water steam being present. Any proportion of these gases may be combined as pure gases or selected mixtures thereof, to accommodate process requirements.

A number of materials have been identified as halogen generation catalysts. It is possible to use one type of catalyst or a combination of any number, configuration, or proportion of catalysts. Oxides, halides, and/or oxy-halides of one or more metals, such as Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Mn, Ce, V, Nb, Mo, Pd, Ta, or W are representative, more preferably Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, or Ce. The most preferable catalysts are oxides, halides, and/or oxy-halides of Cu. These materials may be considered cataloreactants as discussed in more detail below.

Although not bound by theory, the following equations are considered representative of the chemistry believed to take place when such materials are used to catalyze halogen formation:



33

for metal oxides in which the metal does not change oxidation states, and

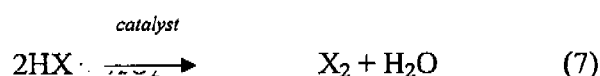


5



for metal oxides in which the metal does change oxidation states. The net reaction for equations (2)+(3) and equations (4)+(5) is equation (7):

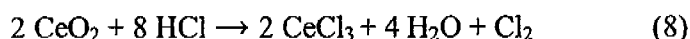
10



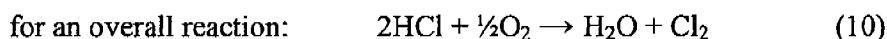
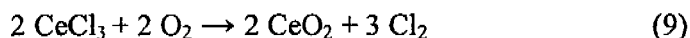
which is equivalent to equation (1).

In one embodiment of the invention, chlorine is used as the halogenating agent, and ceria (CeO₂) is used to catalyze the generation of chlorine from hydrochloric acid. The following equations are considered representative:

15



20



which is also equivalent to equation (1).

25

This use of ceria is quite novel, as it allows essentially complete consumption of HCl. In contrast, previous reactions of metal oxides, HCl, and oxygen have typically yielded HCl/Cl₂ mixtures. Thus, ceria can advantageously be employed as a halogen regeneration catalyst, particularly where chlorine is used for alkane halogenation, with chlorine's attendant lower cost and familiarity to industry.

30

In one embodiment of the invention, the halogen generation catalyst(s) may be supported on porous or nonporous alumina, silica, zirconia, titania or mixtures thereof, or another suitable support. A range of temperatures may be employed to maximize process efficiency, e.g., about 200 °C to about 600 °C, more preferably about 350 °C to about 450 °C.

34

Solid reactant Removal of Hydrogen Halide and Halide Regeneration

In another embodiment, the hydrogen halide generated during catalytic coupling may be separated from the product stream and regenerated using a cataloreactant. A cataloreactant may facilitate carbon-carbon coupling, *e.g.*, hydrocarbon oligomerization or metathesis. The term
5 "cataloreactant" may refer to an inorganic compound that (a) contains at least one metal atom and at least one oxygen atom, and (b) facilitate the production of a higher hydrocarbon. Nonlimiting examples of cataloreactants include zeolites, doped zeolites, metal oxides, mixed metal oxides, metal oxide-impregnated zeolites, and similar materials, mixtures of such materials, as well as any other material described herein for capturing and converting hydrogen
10 halides. Nonlimiting examples of dopants include alkaline-earth metals, such as calcium and magnesium, and their oxides and/or hydroxides. A nonlimiting list of metal oxides may include oxides of copper, magnesium, yttrium, nickel, cobalt, iron, calcium, vanadium, molybdenum, chromium, manganese, zinc, lanthanum, tungsten, tin, indium, bismuth, and mixtures thereof.

Without wishing to be limited by theory, it is believed that a cataloreactant may differ
15 from a true catalyst as it may be converted to a metal halide when exposed to a hydrogen halide. The metal oxide may then be regenerated by treating the metal halide with oxygen or air (preferably at an elevated temperature) to allow at least some of the cataloreactant to be recycled within the process. The cataloreactant may also act as a halogen release and sequestering agent, offering the possibility of obtaining a tunable coupling product distribution. The choice of
20 cataloreactant may allow the product distribution to include the ability to produce oxygenates if desired. The overall chemical cycle may result in water being created as the only byproduct of the reaction. When used solely for hydrogen halide capture, a cataloreactant may be referred to as a solid reactant. Further, the use of a solid reactant for hydrogen halide capture and elemental halide recovery reduces halogen inventory, simplifies the process operations and may reduce the
25 overall capital cost.

In an embodiment, a cataloreactant may be redox or non-redox active. As used herein, the term "non-redox active" may refer to a metal or a metal oxide that has a single, stable oxidation state. For example, a non-redox active metal or metal oxide may include, but is not limited to, Ni, Ca, Mg, or Ba. Non-redox active metals or metal oxides may capture and
30 sequester a hydrogen halide without releasing an elemental halide in the process. For example, equations (2) and (3) presented above demonstrate a non-redox active cataloreactant that may effectively capture a hydrogen halide. As used herein, the term "redox active" may refer to a metal or metal oxide that has more than one stable oxidation state. For example, a redox active metal or metal oxide may include, but is not limited to, Cu, Co, Ce, or Fe. An advantage of
35 using redox active metal oxides is that they may be regenerated at a lower temperature, enabling

35

a substantial decrease in the energy needed in the overall process. Redox active metals or metal oxides may generate elemental halide when used in the hydrogen halide capture and regeneration cycle. For example, equations (4) and (5) presented above demonstrate a redox-active cataloreactant in the context of a bromine based system that may release elemental bromine during the hydrogen bromide capture reaction. The amount of element halogen released, if any, by a redox-active system may depend on the halide used, the conditions of the reactor, and the choice of cataloreactant material.

In an embodiment, a solid reactant may be used to capture and oxidize hydrogen halide. In this embodiment, a stream containing a hydrogen halide may be passed over the solid reactant to generate the corresponding metal halide. The solid reactant may be a redox or non-redox active material. The hydrogen halide capture reaction may be generalized as:

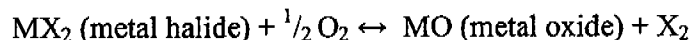


15 for a non-redox active solid reactant.

In an embodiment, the stream containing the hydrogen halide may come from a variety of sources. For example, the hydrogen halide may be generated as a result of an aqueous absorption of the hydrogen halide from the products stream exiting the coupling reactor. Alternatively, the stream containing the hydrogen halide may be the products stream leaving the bromination reactor or the coupling reactor. In still another embodiment, the stream containing the hydrogen halide may have been partially separated from the products stream exiting the coupling reactor. For example, any hydrogen halide may be separated from the products stream along with a methane stream or a light hydrocarbon stream before being passed to a vessel containing a solid reactant. In these embodiments, the solid reactant may be used to capture any hydrogen halide contained within the stream, resulting in a stream that may be essentially free of hydrogen halide.

A solid reactant material that has been converted into a metal halide may be regenerated by treatment with air or oxygen to release an elemental halogen and convert the solid reactant back into the original oxide material. As used herein, the term "air or oxygen" may include any number of oxygen-based or oxygen-containing gas streams. Examples include, without limitation, ordinary air, pure oxygen gas (O₂), oxygen gas containing minor amounts of other gaseous components, dilute streams of oxygen gas in a carrier gas (e.g., helium), oxygen-enriched air, etc. Exposure to air or oxygen may regenerate the metal halide species back into the corresponding metal-oxygen species. Upon regeneration, the elemental halide that is release

may be recycled for use in the bromination reactor or elsewhere in the process. The reaction in the regeneration section may generally be represented as:



5

In an embodiment, the performance characteristics of the solid reactant may be important as well as determine the reactor configuration best suited for a specific application. Important characteristics may include, but are not limited to, a high capacity for holding regenerable bromine, the stability of the bromine capacity over thousands of cycles, and the ability to rapidly
10 neutralize HBr and regenerate the original solid reactant upon contact with air or oxygen.

In an embodiment, the solid reactant materials may be formed by using sol gel formulations, co-precipitation formulations, and wet impregnation, as disclosed herein. In addition, a solid reactant may comprise small amounts of enabling chemicals to enhance the stability of the solid and the rate of bromine regeneration. For example, potassium oxide and
15 yttrium-stabilized zirconium may enhance the stability and reaction rates of the solid reactants during the HBr capture and bromine generation reactions.

The various steps of hydrogen halide capture and release may be carried out in a vessel, container, or reactor at appropriate pressures and temperatures. Factors that may affect the reactor conditions include, but are not limited to, the feedstock or composition of the hydrogen
20 halide stream, the solid reactant composition, the flow rates, and the reactor type. In an embodiment, the reactor may be operated at, or slightly above, atmospheric pressure. In another embodiment, the reactor may be operated at a pressure ranging from about 1 atmosphere to about 200 atmospheres. In an embodiment, the reactor may be operated between about 0 °C to about 600 °C, alternatively between about 200 °C to about 500 °C to facilitate hydrogen halide capture
25 depending on the solid reactant material selected. For example, NiO or CaO may be used to capture HBr at a temperature between about 425 °C and about 500 °C for a non-redox active material based processes, while cobalt oxide or cerium oxide may be used for HBr capture at a temperature between about 300 °C and about 450 °C for a redox active material based process. In an embodiment, the reactor may be operated between about 0 °C to about 650 °C, alternatively
30 between about 200 °C to about 600 °C during halogen oxidation and release. This may regenerate the metal halide species back into the corresponding metal-oxygen species. Upon regeneration, elemental halide will be released, which may be recycled for use in the bromination reactor or elsewhere in the process. For example, NiBr₂ or CaBr₂ may be reacted with air or oxygen at a temperature between about 400 °C and about 600 °C to regenerate
35 bromine in a non-redox active material based process, while cobalt bromide or cerium bromide

may be reacted with air or oxygen at a temperature between about 200 °C and about 550 °C to regenerate bromine in a redox active material based process.

Materials for Hydrogen Halide Removal and Regeneration

In an embodiment of the processes described herein, various materials may act as a catalyst or cataloreactant active material, or a support. In some embodiments, gaseous HBr may be selectively removed from the product stream through the use of a calcium silicate based solid reactant. In this embodiment, as the gaseous HBr is removed from the product stream it may be directly converted to Br₂ in a second step using a suitable oxidant, for example oxygen. Generally, it is desirable that the calcium silicate based solid reactant have a high bromine capacity, *e.g.* greater than 4 mmol Br₂/cm³, cyclically stable over many cycles, be in a form such that it may be used in either fixed, moving, or fluidized bed reactors, and have a minimal environmental, health and safety risk. In one embodiment, a suitable calcium silicate based solid reactant may be synthesized using a wet-impregnation technique. Using the wet-impregnation technique, a metal nitrate may be used to prepare the solid reactant, however any soluble compound would be suitable. In one embodiment, calcium nitrate and ethanol may be mixed in an amount sufficient such that the calcium nitrate dissolves. Additional metal nitrates, such as potassium nitrate, may also be added. The solute may then be combined with a suitable silica material of appropriate particle size. The mixture may then be refluxed at a temperature of approximately 100 °C for approximately three to five hours and then allowed to dry. The dried material may then be heated to 200 °C to remove the NO_x component and then the materials may be calcined at approximately 550°C for six hours at a heating rate of about one to five °C/min.

While calcium silicate based solid reactants suitable for use in the present invention may be prepared in a variety of ways, calcium silicate based solid reactants prepared using the wet-impregnation technique described herein have been tested at neutralization temperatures of 400°C and regeneration temperatures of 500°C for 100 cycles with no apparent loss of capacity, other than an initial break in period of 5-20 cycles. Additionally, calcium silicate based solid reactants prepared by this method may be in a useable form as synthesized (up to ~2mm pellets) and may require no additional binding agent for fixed bed applications. Calcium silicate based solid reactants may provide stable bromine capacities of about 1.5 mmol Br₂/g-solid to about 3 mmol Br₂/g-solid or greater. In some embodiments, the basicity of the calcium silicate based solid reactants may be increased via the addition of alkali metals, which may increase regeneration rates. For example, the addition of potassium in a molar ratio of about 5:20:75 (K:Ca:SiO₂) may increase reaction rates about 5 times when compared with materials with only calcium.

In an embodiment, a nickel oxide (NiO)-based nano-composite may be used as a solid reactant for selective capture of HBr and its subsequent conversion to Br₂. The materials used for the NiO based-nano composite may exhibit high capacity (about 4 mmol Br₂/g or higher), fast Br₂ generation rates, and long term cycle stability. As used herein, the term "cycle stability" is defined to mean that key properties of the solid reactant, such as, but not limited to, capacity, capture and regeneration rates, etc., do not change appreciably as the solid is repeatedly cycled between the oxide and bromide states, as well as between low and high temperature. Various wet-chemical embodiments may be used to synthesize nano-composite solid reactants, including sol-gel, sol-gel coupled with oil-drop, and co-precipitation based methods, as described in more detail below. While these embodiments may be described in terms of NiO-based solid reactants for HBr capture/Br₂ regeneration, the synthesis techniques may also be applicable for other metal oxide based solid reactants. Non-limiting examples include cobalt, copper, calcium, and iron oxides for capture/Br₂ regeneration. In addition, these techniques may also be applicable for regenerable solid reactants for CO₂ removal ($\text{ZnO} \leftrightarrow \text{ZnCO}_3$) and chemical looping combustion (NiO $\leftrightarrow$ Ni).

In another embodiment, gaseous HBr may be selectively removed from the product stream through the use of a fluorinated alumina based materials. A metal oxide doped fluorinated alumina (e.g., FAl_2O_3) may be a stable solid reactant for hydrogen halide capture and elemental halogen regeneration. In some embodiments, a fluorinated alumina material, such as a calcium oxide doped fluorinated alumina, may be used as a cataloreactant for methanol synthesis. As a catalyst FAl_2O_3 may be effective in converting some olefins (e.g., isobutylene) to higher hydrocarbons, and may be used as a catalyst or component of a catalyst for alkyl halide coupling into higher hydrocarbons. Fluorinated alumina materials may exhibit a stable bromine capacity of about 2.0 to about 2.5 mmol Br₂/g for many cycles, for example up to about 500 cycles. The fluorinated alumina materials may exhibit high catalytic activity due to strong interactions between the fluorinated support crystal structure and any additional metals or metal oxides doped or ion exchanged with the material. The presence of fluorine in the material may result in enhanced Lewis acidity which may also account for a high level of catalytic activity. Catalysts or cataloreactants prepared using a fluorinated alumina material may be suitable for use in fixed, moving, and fluidized bed applications.

Additional materials may be used with a fluorinated alumina material to form a catalyst or cataloreactant for use in the production of higher hydrocarbons. For example, NiO and CaO may be supported on a high surface area fluorinated alumina. These materials may be doped with one or more alkali or alkali earth metals, which may increase the elemental halide regeneration rates when these materials are used. While not intending to be limited by theory, it

is believed that unlike an inert support, a fluorinated alumina material may react with an active material (e.g., a metal oxide such as NiO, CaO, etc.) as a consequence of the material's Lewis acidity, which may result in surface immobilization of the active material. The immobilization of the active material may reduce or eliminate sintering, which may lead to catalyst or cataloreactant degradation.

High surface area fluorinated alumina (FAI_2O_3) may be synthesized by impregnating a high surface area alumina with an aqueous solution of ammonium fluoride, which is used as a fluorinating agent. After stirring the mixture for a sufficient amount of time at room temperature, the excess solution may be evaporated. The resulting material may be dried in an oven, followed by calcination under N_2 . Additional materials may then be further added to the fluorinated alumina. For example, nickel nitrate or calcium nitrate may be used to wet impregnate the fluorinate alumina followed by calcining to produce a NiO or CaO doped fluorinated alumina, respectively.

In an embodiment, an active material may comprise less than about 30%, or alternatively, less than about 15% by weight fluorine in an alumina structure. The base alumina may be any suitable alumina and may include, for example, spheres, ellipsoids, toroids, etc. In an embodiment, an alumina sphere about 2 to about 3 millimeters (commercially available as Davicat Al-2750 from W.R. Grace & Co. of Columbia, MD) may be used as the starting material for the synthesis of a fluorinated alumina.

In another embodiment, hydrogen halide generated in the process described herein may be removed using a metal halide salt with a plurality of oxidation states. In an embodiment, the metal may be copper, which may form two stable oxidation states with a halide such as bromine. In an embodiment in which the halogen is bromine, copper may form both CuBr and CuBr_2 . By cycling between the two oxidation states of Cu, a closed recycle loop of bromine may be created wherein bromine is mostly retained as a bromide salt.

In an embodiment, brominated alkyls from the bromination reactor may be coupled by contact with an appropriate catalyst to yield products and HBr. Gases from the coupling reactor may be cooled and contacted with water to absorb HBr and allow the mostly HBr-free coupling products to be sent to product separation and recovery. The aqueous solution of HBr may be contacted with CuBr , which may be recycled from a bromine generation step described below. Air or oxygen may be utilized to facilitate a reaction between HBr and CuBr resulting in the conversion of the CuBr to CuBr_2 and water. In another embodiment, an aqueous solution of $\text{CuBr}/\text{CuBr}_2$ may be used as the absorbent in the contact separation of the coupling reactor products from the HBr.

40

The CuBr_2 , unreacted CuBr solids, and water may be separated using any technique capable of removing solids from an aqueous solution. For example, suitable separation techniques may include, but are not limited to, crystallization or evaporative crystallization followed by filtration or centrifugation. The CuBr_2 crystals, which may still contain water, may be dried at a temperature low enough to avoid bromine release. In an embodiment, the drying temperature may be below about 200 °C. The dried CuBr_2 crystals may then be sent to a bromine generation unit.

In an embodiment, the bromine generation unit may comprise a heating chamber for heating the CuBr_2 to about 275 °C, resulting in the conversion of the CuBr_2 to CuBr and the release of bromine as a vapor. In this embodiment, a carrier gas may be used to remove the bromine generated by the CuBr_2 in the bromine generation unit. In an embodiment, the carrier gas may be methane or any other light hydrocarbon stream. The bromine generation unit products, including bromine and any light hydrocarbons making up the carrier gas, may be separated from the solid CuBr and sent to a bromination reactor where the bromination reaction may be carried out. The bromine generation unit products may be heated in order to raise the temperature of the mixture to the temperature desired in a bromination reactor. The solid CuBr that is generated may be recycled to the HBr capture reactor. In some embodiments, the bromine generation reactor and the bromination reactor may take place in the same vessel.

In another embodiment, the copper bromide based process described above may be used as a scavenging material to capture any hydrogen halide passing to a process stream exiting the process. For example, an aqueous solution or a dry bed of CuBr may be used as a final HBr trap prior to any vent streams leaving the process. Such traps may prevent any HBr from escaping the process and allow the HBr to be subsequently captured and converted to elemental bromine for reuse in the process.

25 **Methods of Preparing Catalysts and Cataloreactants**

Any of the materials useful as coupling catalysts, or even bromination or oxidation catalysts, may be synthesized using a variety of methods. As mentioned above, a NiO based nano-composite (*e.g.*, powder form) solid reactant may be synthesized using a sol-gel based procedure. One example of a typical sol-gel based procedure for the synthesis of nano-composite solid reactant (powder form) is described in Fig. 13. For example, to synthesize a $\text{NiO-K}_2\text{O-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-composite, an aluminum precursor (*e.g.*, aluminum isopropoxide or aluminum tri-sec-butoxide) and zirconium propoxide may be dissolved in isopropanol. The overall concentration of Al(III) may be about 0.6 M (generally controlled in the range of about 0.1 to about 1.0 M). Deionized water may then be added drop-wise. Hydrolysis

41

may occur upon adding the water and may be promoted by stirring at about 60 °C (generally at about 40 to about 90°C) to produce a sol solution. A nickel precursor (e.g., nickel nitrate or chloride), potassium nitrate and yttrium nitrate, all of which are at least partially water soluble, may be dissolved in deionized water with a concentration of about 3.0 M (generally about 1 to about 6 M). The Ni/K/Y solution may be added and the resulting sol solution may then be stirred for approximately 30 minutes with heating when the total volume of the sol solution is reduced by about 30 to about 50% by evaporation. The sol gel may be peptized at 60°C by adding 1 M nitric acid (the amount of the acid may be determined by the molar ratio of protons to Al(III) of about 0.05 to about 0.4), which may result in the formation of a gel. To ensure good mixing of all the cations, the gel mixture may then be further stirred for several hours. The gel may be dried in an oven at about 110°C to about 150 °C, where the exact temperature may depend on the amount of nickel precursor used. The dried material may be calcined at about 450 °C to about 850 °C for about 6 hours using a heating rate of about 1°C/min. The resulting material may have a nominal composition of about 51%NiO-2%K₂O-0.6%Y₂O₃-4.4%ZrO₂-42%AlO₃.

Another method for synthesizing nano-composite solid reactants may utilize sol-gel techniques coupled with oil-drop (e.g., pellet form). One example of this method is described in Fig. 14. For example, in order to synthesize a NiO-AlO₃ nano-composite pellet, nickel nitrate of an appropriate amount may be added and mixed with an aqueous sol of boehmite at 75°C for about 2 hours. Nitric acid may then be added to peptize the sol solution, with pH controlled in the range of about 0 to about 5. A wet gel may be obtained after heating and stirring at about 50°C for another hour. An organic acid such as acrylic acid may also be added to the gel as a polymerization initiator. The wet gel may be dropped into an immiscible paraffin oil layer and spherical shaped granules may form. The granules may pass through the oil layer and fall into an ammonia solution containing a predetermined concentration of nickel nitrate, where they may be aged from about 1 hour to about 5 days. During the aging process, the wet gel granules may become rigid gel particles (e.g., pellets). The solid granules may then be removed and washed with water and ethanol, which may be followed by drying at about 100 °C to about 150 °C. Calcination may be conducted at about 450 °C to about 850 °C for about 6 hours with a heating rate of about 1°C/min.

Fig. 15 illustrates a co-precipitation method, which is yet another example of a method for synthesizing nano-composite solid reactants. For example, in order to synthesize a NiO-AlO₃ nano-composite solid reactant, an aqueous solution of nickel nitrate and aluminum nitrate may be stirred at about 45 °C while an about 5.8% NH₃·H₂O solution may be added drop-wise. The hydroxides of nickel and aluminum may start to precipitate and the final pH may be controlled in the range of about 8 to about 11. The whole solution may then be aged at about 45°C for about

one day before it is filtered. The precipitates may be washed with deionized water and dried at about 100 °C to about 150 °C. The dried powder may then be calcined at about 450 °C to about 750 °C for about 6 hours with a heating rate of about 1°C/min.

5 Examples of other suitable nano-composite solid reactants may include about 30% NiO-Al₂O₃ by sol-gel; about 30% NiO-Al₂O₃ with K doping by sol-gel; about 50% NiO-Al₂O₃ with K and YSZ doping by sol-gel; and about 42% NiO-La₂O₃-Al₂O₃ by co-precipitation.

10 All the above synthesis methods may yield a nano-composite material comprising a metal oxide (*e.g.*, NiO) and one or more additional components (*e.g.*, AlO₃, K, YSZ, or La₂O₃). The main variables in the synthesis procedure may be the different components in the composite and their respective compositions, pH, aging time/temperature, concentration of the metal oxide in the ammonia aging solution, and calcination temperature.

The composition of the metal oxide in the nano-composite has been found to have an important impact on both the capacity of the material as well as its stability. If the composition of the metal oxide is too low, then the material will have a small, but stable capacity (*e.g.*, NiO
15 composition at about 30% results in a stable capacity of about 1 mmol Br₂/g, which may be too small for commercial applications). However, if the composition of the metal oxide is too high, the material may exhibit a high initial capacity, which may start to decrease rapidly with repeated oxide/bromide cycles. (*e.g.*, an about 70% NiO-AlO₃ nano-composite material prepared using a sol-gel synthesis procedure may show an initial capacity of about 7.0 mmol Br₂/g, which
20 may then decrease to about 2 mmol Br₂/g after less than about 250 cycles).

While the exact mechanism by which these nano-composite materials exhibit their desired properties (*e.g.*, cycle stability, fast reaction rates, etc.) as a solid reactant is not known, it is believed that they are due to a combination of the structure of the nano-composite material itself as well as the nature and compositions of the other components within the nano-composite.
25 The near molecular level dispersion of the active metal oxide within the nano-composite material may result in thermodynamic properties that do not favor particle sintering as the material cycles between the oxide and bromide states. In addition, it is also believed that surface reactions between the metal oxide and at least some of the other components may immobilize the metal oxide, thereby preventing, or significantly reducing, loss of surface area due to sintering. For
30 example, NiO-La₂O₃-AlO₃ and NiO-AlO₃ nano-composites exhibit stable capacities of about 4.0 mmol Br₂/g and about 3.0 mmol Br₂/g, respectively, while a NiO-SiO₂ nano-composite may lose capacity quickly as it cycles (*e.g.*, the material has an initial capacity of about 3.0 mmol Br₂/g, but drops to about 1.5 mmol Br₂/g after about 180 cycles it). These trends may hold true even if all three materials are synthesized using a similar techniques and conditions.

93

In addition to impacting the cycle stability of the materials, the other components in the composite may also affect the rate of Br₂ generation. For example, adding alkaline metals (*e.g.*, Li, Na, K and Cs) may significantly increase the Br₂ regeneration rates of NiO nano-composites. Also oxygen-ion conducting compounds have also been found to be effective in enhancing the Br₂ generation rates of these materials. For example, it is believed that Y₂O₃-ZrO₂ in the composite may react in part to form yttria-stabilized-zirconia, YSZ, which may be an oxygen conducting compound.

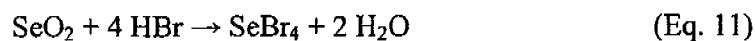
In some embodiments, the nano-composite solid reactants may be encapsulated. It may be desirable to encapsulate a nano-composite to stabilize the particle size and surface area. In one embodiment, encapsulation may be achieved by water-in-oil microemulsion, organic template directing solution evaporation, or Stober-like methods. Factors to be considered when encapsulating a solid reactant include porosity/pore size and void space inside the shell.

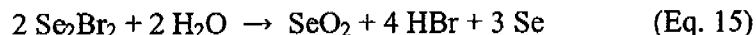
Aqueous Process for Hydrogen Halide Removal and Halide Regeneration

In an embodiment, hydrogen halide may be oxidized to generate a corresponding elemental halide using an aqueous solution with an appropriate catalyst. The catalyst may take advantage of the change in the oxidation state of a material with multiple oxidation states. In various embodiments, the aqueous based process may be described in connection with HBr and Br₂ and the semi-metals Se and Te, but it should be apparent to one skilled in the art that the process is not limited to the described embodiments. Both selenium and tellurium are semi-metals that have several oxidation states including -2, 2, 4 and 6. Additional elements with multiple oxidation states include, without limitation, Cu(II)/Cu(I), Fe(III)/Fe(II), Sb(V)/Sb(III), Mn(IV)/Mn(II), V(V)/V(IV), As(V)/As(III), and Ru(IV)/Ru(III). The following description uses selenium as example although the same description applies to tellurium and the other elements with multiple oxidation states unless noted otherwise.

The aqueous based oxidation process takes advantage of the reduction capability of Se (I) and Se(II) compounds towards oxygen from the air, which may be oxidized to Se(IV). The Se(IV) state is a sufficiently strong oxidizer and may be capable of oxidizing HBr/Br⁻ to elemental bromine. In such a cycle the selenium may shuttle between the two oxidation states and converts the HBr to Br₂ using air or oxygen at relatively mild conditions.

The cycle starts with Se(IV) compound such as SeO₂, which may be in an acidic environment (an acidic environment may enhance the oxidation power of Se(IV)). A first series of reactions (Eq. 11 to Eq. 17) has the net effect of converting HBr into Br₂ and H₂O and converting Se(IV) to Se(II).

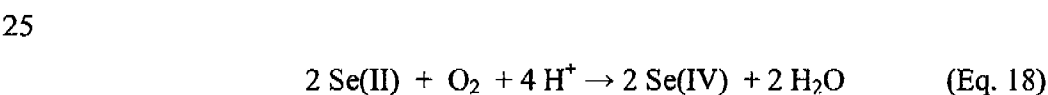




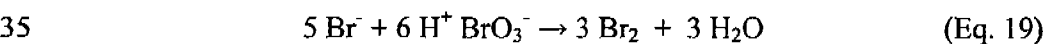
SeBr₄ is an orange red crystalline solid that may dissociate at temperatures exceeding 70 °C yielding Se, Se₂Br₂, SeBr₂, and Br₂. Heating HBr and SeO₂ in a closed vessel above 45 °C may lead to sublimation of SeBr₄ crystals. Similarly, heating in an open container or in the presence of inert pass through gas may result in free Br₂ being liberated along with the other products- metallic selenium, which may appear as a solid powder precipitate upon cooling, and the lower bromides Se₂Br₂ and SeBr₂ observed as refluxing red oily liquid (Se₂Br₂ is dark red, pungent oily liquid which boils at about 225 °C to about 230 °C).

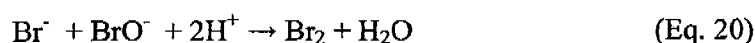
The reaction according to Eq. 11 may take place at approximately room temperature or lower while the remainder of the equations may take place at a temperature ranging from about 65 °C to about 300 °C and a pressure ranging from about 0.1 atm to about 40 atm. At the temperature of the reaction the bromine may be evaporated from the reactor along with water vapor due to the reactions shown in Eq. 12 through Eq. 14. Despite the existence of an HBr-water azeotrope, HBr may not escape the system because practically all of the bromine may be bound as selenium species and the solution may contain relatively low HBr concentrations at or below the azeotropic composition. However, the process may be tolerant to the presence of small amounts of HBr in the vapor phase.

A second series of reactions (eq. 18 – eq. 20) may result in the regeneration of the active Se(IV). This may be done either simultaneously or sequentially with the first set of reactions:



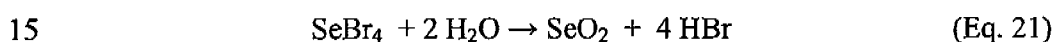
Se(IV) may not oxidize Br₂ to BrO₃⁻. The electrode potential for the Br₂ to BrO₃⁻ reaction is about 1.482 V which is above the oxidation potential of Se(IV)/Se(II). The electrode potential for Br₂/BrO⁻ is about 1.574 V, which may be high enough so that the reaction to hypobromite does not occur. The selenium redox potentials are not as high, making any such oxidation unlikely to occur. Even if generated in small amounts BrO⁻ and BrO₃⁻ may not leave the system due to the following reactions in the acidic environment in the reactor:





These reactions may maintain a low concentration of any selenium oxybromides as they may react as soon as they are formed. The two main products leaving the system may include bromine and water. Under normal operating conditions, these components may leave as vapor. The other components of the reaction mixture may generally be nonvolatile. However, trace components other than bromine and water may appear in the products stream depending on the conditions and type of the reactor.

A benefit of this process is the safety of operation. Although some of the reactants may be volatile and toxic compounds (*e.g.*, SeBr_4 and Se_2Br_2), the hazard may be reduced or eliminated by using a large amount of water in the event of a spill. Water may rapidly change the toxic, volatile bromides to inert solids (Se) and non-volatile aqueous species (*e.g.*, SeO_2). For example, equations 11 and 12 demonstrate the reactions of SeBr_4 and Se_2Br_2 with water.



In an embodiment using iodine and selenium, or iodine and tellurium, the same set of equations may apply (*e.g.*, Eq. 11- Eq. 22), and thus, selenium or tellurium may be used as a catalyst for the oxidation of hydrogen iodide to iodine. In this embodiment, the pressure may range from about 0.1 atm to about 40 atm, while the operating temperature may be lower as HI is a stronger reducing agent. For example, the temperature of the system may range from about 0 °C to about 120 °C. In some embodiments, tellurium and selenium may be used to convert hydrochloric acid to chlorine, though higher temperatures may be required. For example, the temperature may range from about 150 °C to about 500 °C, which may result in the reactions occurring in the gas phase. Such reactions may generally be described by equations 11 through 14. Tellurium may be used as a catalyst for the bromine generation from hydrogen bromide with chemical processes identical to those described for the selenium system above; however the temperatures may be higher than for selenium. In an embodiment that utilizes tellurium to generate bromine from hydrogen bromide, the reaction temperature may range from about 100 °C to about 350 °C.

Figure 16 illustrates a schematic embodiment of a reactor system for the conversion of HBr to Br_2 . In this embodiment, a stream containing HBr 90 and a stream containing air or oxygen 91 may be fed to a reactor 92 containing an aqueous solution of selenium bromide, various oxybromides (*e.g.*, SeOBr_2 , Se_2Br_2 etc.), or any combination thereof. Selenium oxide, if

c/b

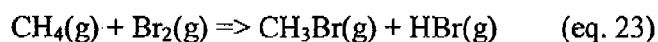
present during the reaction, may be in a slurry phase. Products may be removed from the reactor as a vapor stream. The reactor outlet stream 93 may contain selenium bromide and HBr. Due to the presence of the HBr-water azeotrope and the fact that the boiling point of selenium bromide is higher than either bromine or water, it may be possible to use a reactive distillation system 94 to fractionate the reactor outlet 93 whereby only bromine, water, unconverted oxygen, and nitrogen leave the system in the product mixture 95. The bottoms stream 96 may return any selenium compounds to the reactor 92. In an embodiment, the performance of the system may be improved by changing the feed stage and number of stages of the fractionator 94. In another embodiment, the performance of the system may be improved by adding an additional reboiler, by varying the reflux and reboil ratios, or a combination thereof. The product mixture 95 containing bromine, water, oxygen and nitrogen may be processed using any of the methods disclosed herein.

In another embodiment, any hydrogen halide generated in the coupling reactor may be separated from the coupling products, any unreacted feedstock, and any other inert gases by passing the entire coupling reactor product stream through the aqueous Se catalyst system. In this embodiment, the coupling reactor products stream may be cooled prior to entering the aqueous Se catalyst system to prevent overheating and boiling of the aqueous reaction medium. The HBr may be adsorbed by the aqueous phase and phase separate from any hydrocarbons, including any products and unreacted feedstock. The aqueous Se system enriched in HBr may then be re-circulated back to the bromine generation reactor where it may be converted to bromine. This approach may eliminate the need for a separate HBr/coupling products reactor, thus reducing the overall capital costs. In this embodiment, the aqueous Se system may be oxidized to convert the Se species to highly water soluble H_2SeBr_6 and H_2SeO_3 before being contacted with the coupling reactor product stream. Such oxidation may help prevent transferring any of the Se compounds into the organic phase and contaminating the final product stream.

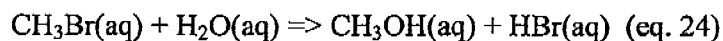
The reactor depicted in FIG. 16 may be a CSTR (continuous stirred tank reactor), however other conventional reactors such as CSTRs in series, PFR (plug flow reactor), packed columns, reactors with multiple inlets and vapor outlets, multiple reactors in series, and other reactor types known to those skilled in the art may also be used.

In another embodiment, the MeBr created in the bromination reaction may be reacted directly in the aqueous oxidation process to Br_2 . This would require operation at mildly acidic conditions. An advantage would be the simplicity of the process.

The process may require three reaction stages characterized by the following equations:



47



First, methane may be brominated (eq. 23). The resulting bromomethane may be fed to a reactor containing water, and hydrolysis to produce methanol may take place (eq. 24). Hydrogen bromide may be produced in both Eq. 23 and Eq. 24. Hydrogen bromide may be oxidized in an aqueous solution by the action of oxygen in the presence of catalytic selenium dioxide (eq. 15)

Thermal bromination of methane proceeds according to (eq. 13). Conversion of methyl bromide to methanol and aqueous HBr (eq. 14) is based on the well known reactivity of alkyl halides towards hydrolysis. In general this reaction may be fast for alkyl bromides at temperatures at about 100 °C and pressures at about 1 to about 10 atm. Eq. 15 may be achieved at about 100 °C through the use of SeO₂ as a catalyst.

Recovery and Recycle of Molecular Halogen

Halogen generation produces both water and molecular halogen. Water may be separated from halogen and removed before the halogen is reacted with the hydrocarbon feedstock. Where the halogen is bromine, a bromine-water, liquid-liquid phase split may be achieved upon condensation of a mixture of these species. For example, in an embodiment, a liquid-liquid flash unit may be used to separate most of the bromine from water, simply and inexpensively. The bromine phase typically contains a very small amount of water, and may be sent directly to the bromination reactor. The water phase, however, may contain 1-3 wt % bromine. However, if air is used in the bromine generation step, nitrogen and unconverted oxygen may be present with the bromine and water stream that enters the flash.

The gas leaving the flash unit primarily consists of nitrogen and unconverted oxygen, but carries with it some bromine and water. The amount of bromine leaving with the vapor phase may depend on the temperature and pressure of the separation unit. The flash may be operated at temperatures ranging from about 0 °C to about 50 °C; however, a lower temperature (*e.g.*, about 2 °C to about 10 °C) is preferred to reduce bromine leaving in the vapor stream. In an embodiment, the operating pressure is about 1 bar to about 50 bar, more preferably about 1 bar to about 30 bar. In an embodiment, the vapor stream may be sent to the bromine scavenging section for bromine recovery, as described below.

Bromine contained in the water-rich phase leaving the liquid-liquid flash may be effectively recovered by distillation. The presently described distillation subprocess may produce bromine or bromine-water azeotrope as a distillate, which may be recycled back to the flash unit or to a hydrogen halide oxidation process, as disclosed herein. The bottoms stream

may consist mainly of water. Bromine may react reversibly with water to form small amounts of HBr and HOBr. In the distillation scheme, therefore, ppm levels of HBr (and/or HOBr) may be present in the bottoms stream. A side-stream rectifier or stripper may be utilized to reduce the bromine content of the bottoms stream to produce a pure water stream. Other alternatives that may reduce the bromine content of the water to below 10 ppm range include, but are not limited to, the addition of acids such as sulfuric acid, hydrochloric acid, and phosphoric acid, in very small quantities to reduce the pH of the water stream. Lowering the pH may drive the HBr and HOBr stream back to bromine and water, thereby substantially reducing the loss of bromine in the water stream. HBr present in the water stream may also be recovered using ion-exchange resins or electrochemical means.

Recovery of All Halogen for Reuse

Various streams in the process may contain some halogen that may be recovered prior to venting or otherwise allowing the stream to exit the process. Such streams may result from separation of the bromine from lighter components such as nitrogen or oxygen. For example, condensation, vapor-liquid separation, gas-solid adsorption/reaction, or any combination thereof may be used to separate residual bromine in a vapor stream from the other components of the stream. The vent streams may be treated in order to recover the halogen prior to venting the other components of the stream. In an embodiment, any scavenging method may be used that is capable of recovering at least some elemental halogen or hydrogen halide from a process stream. For example, a chilled liquid process or a solid scavenging process may be used to recover any halogen.

In an embodiment, the scavenging process may consist of a single pass technique, or a variety of techniques may be used in series. In some embodiments, a general scavenging technique such as a chilled brine process may be used to remove the majority of the halogen in a stream prior to treating the stream with a high capture efficiency scavenging technique such as solid adsorption/reaction. Such an embodiment may allow a high capture efficiency while avoiding an excessive burden on the final bromine adsorption/reaction, which may be the most expensive portion of the scavenging process. To achieve low levels of residual bromine the temperature of the stream being treated may need to be reduced to about 10 °C to about -30 °C. The process stream being cooled may contain a variety of components such as water and bromine, which may freeze under these conditions. Therefore, simple cooling by indirect heat transfer may not suffice due to icing of the heat transfer surface. Such a problem may be overcome by introducing a brine coolant which may directly contact the process stream containing the halogen. Due the low freezing point associated with brines, the use of a brine may

49

enable cooling to the desired temperature. Vaporizing the bromine by heating the brine can then occur, with further heating employed to facilitate concentration (*e.g.*, evaporative concentration) of the brine for re-use. This approach to bromine recovery may be carried out either continuously or in batch mode.

5 In an embodiment, the brine solution may be composed of any salt or combination of salts that is at least partially soluble in an aqueous solution. In an embodiment, suitable salts may include commonly available salts such as NaCl or CaCl₂, or any salt of a halide corresponding to the halogen being recovered from the process stream. For example, if bromine is being recovered from a process stream, NaBr or CaBr₂ may be used to form the brine solution.

10 As used herein, the term brine refers to an aqueous salt solution at, below, or above saturation. This may include salts that are undersaturated or super-saturated, depending on the process conditions. In an embodiment, the brine may have from about 0.1 % to about 60 % by weight salt in an aqueous solution. In another embodiment, the brine may have from about 10 % to about 30 % by weight salt in an aqueous solution. The aqueous solution may include any fluid
15 containing water and may be derived from any source. For example, a water stream generated in the process may be used to form at least a portion of the brine solution.

In an embodiment, the brine solution may be directly contacted with the stream containing the halogen to be recovered. The brine coolant and liquid halogen formed by direct contact cooling may be separated from any other light gases present in the process stream in a
20 vapor-liquid-liquid separator. Liquid from the separator may consist of two phases, a brine phase and the a liquid halogen phase. The liquid halogen phase may join a previously condensed halogen in the process or may be recycled in the process for further purification. The brine phase may be cooled and returned to the direct contact cooling operation.

In another embodiment, if the halogen captured in the direct contact cooler is dissolved in
25 the brine and does not phase separate, then recovery of this halogen may be effected by heating the brine to vaporized the halogen in the brine. The vaporized halogen may be combined with vapor from a halogen generation operation, re-circulated to an upstream process, or any combination thereof.

In an embodiment, the chilled brine process may be operated using a brine with a
30 temperature between about 0 °C and about -30 °C during the direct contact operation. In another embodiment, the chilled brine process may be operated using a brine with a temperature between about -5 °C and about -15 °C during the direct contact operation. Any pressure between about 1 atm to about 50 atm may be used, with a pressure between about 2 atm and about 30 atm being used in some embodiments.

50

In another embodiment, a solid halogen scavenging process may be used, either alone or in combination with a chilled liquid process. Bromine scavenging may be carried out in a bed containing solid CuBr or MnBr₂, either loaded on a support or used in powder form, to capture Br₂ from a gas stream that may also contain H₂O, CO₂, O₂, methane &/or N₂. In one embodiment of the invention, bromine scavenging is performed within a range of temperatures, *e.g.*, from about -10 °C to about 200 °C. When bromine scavenging is complete, molecular bromine may be released from the bed by raising the temperature of the bed to about 220 °C or higher, preferably above about 275 °C. It is important that there be little if any O₂ in the bed during bromine release, as O₂ will oxidize the metal and, over time, reduce the bromine-scavenging capacity of the bed.

Hydrocarbon Product Separation

The processes of the present invention may produce a hydrocarbon product stream that may comprise water. For example, if a cataloreactant process is used to capture and regenerate HBr with the entire product stream passing through the cataloreactant, then water may be produced and pass along with the product stream. Alternatively, in an aqueous based hydrogen halide capture process, the product stream leaving the contact tower may contain water vapor that may be removed prior to passing the product hydrocarbons out of the process for sale. Once any water present in the product stream is removed, a product recovery system may be used to further separate and recycle the hydrocarbon product stream prior to the hydrocarbons leaving the system.

In the product recovery system shown in Fig 17, a product stream 110 leaving a hydrogen halide removal process (*e.g.*, an aqueous absorption process, a solid reactant based capture process, etc.) may be substantially hydrogen halide free. The product stream 110 may be cooled using a heat exchanger 112 and partially condensed in a vessel 114 to yield a vapor phase and two immiscible liquid phases. The two liquid phases may be further separated to yield an aqueous phase stream 116, which may be primarily water with a small amount of dissolved hydrocarbons, and an organic phase stream 118 consisting of higher hydrocarbons.

The aqueous phase stream may exit the process or be utilized for various processes within the system. For example, the water may be used as a water source for another process within the system, such as a water source or makeup water source for an aqueous hydrogen halide absorption process. In another embodiment shown in Fig. 18, some of the water 116 recovered in the product recovery section 108 may be mixed with the coupling product stream in a quench column 142 and recycled to the hydrogen halide capture sub-process (*e.g.*, a solid reactant HBr capture sub-process). In an embodiment, the quench column 142 may be a packed

51

bed, spray tower, or equivalent unit operation. The amount of water recycled may be chosen such that the temperature of the mixed coupling product stream as well as the product gas stream leaving the hydrogen halide capture sub-process, may be above their respective dew points to insure that little to no liquid condensation occurs in the hydrogen halide capture sub-process.

- 5 This embodiment may improve the economics of the entire process by reducing the cooling load in the hydrogen halide capture sub-process and transferring it to the product recovery system. This may result in a process with a lower capital cost as the materials of construction used for the heat transfer surfaces in the solid reactant sub-process may be significantly more expensive than those used in the product recovery system due to the presence of a hydrohalic acid. Further, the
- 10 mixing may reduce the range of the temperature cycling in the hydrogen halide capture sub-process, which may be useful if a solid based reactant process is used in the hydrogen halide capture sub-process.

Referring to Fig. 17, the vapor stream 120 may be primarily composed of light gases such as N₂, methane, and other light hydrocarbons (*e.g.*, C₂, C₃, C₄), and may be saturated with higher

15 hydrocarbons (*e.g.*, C₅+) and water. For embodiments using relatively large gas flowrates in the process, the vapor stream 120 may contain a significant fraction of the total liquid hydrocarbon product (*e.g.*, C₅+. In some embodiments, the vapor stream 120 may then flow to an absorber 122 where a solvent may be used to absorb at least some of the higher hydrocarbons (*e.g.*, C₅+. The solvent may be either a pure non-volatile hydrocarbon (*e.g.*, C₁₂H₂₆, mesitylene (C₉H₁₂),

20 etc.) or a mixture of non-volatile hydrocarbons (*e.g.*, diesel, a mixture of high boiling coupling products, etc.). In addition to absorbing at least some of the C₅ and higher hydrocarbons, the solvent may also absorb some of the C₃ and C₄ hydrocarbons, along with small amounts of the light hydrocarbons and gases. The gas stream 124 leaving the absorber 122 may contain most of the N₂, CH₄, C₂, and potential some C₃ and C₄. Stream 124 may be recycled if the amount of

25 nitrogen is not excessive, or it may be flared, vented, recycled to the solid reactant sub process as a diluent for purposes of mitigating the temperature rise in the reactors, or otherwise used within the system, for example as a fuel stream. The liquid stream from the absorber 126 may pass to a separation sub-system 128, which may comprise one or more distillation sequences for recovering (a) the solvent for recycle to the absorber, (b) any C₃ and C₄ which may be further

30 refined to LPG or recycled to lights bromination; and (c) any liquid hydrocarbon products (*e.g.*, C₅+. While this separation process may be feasible at both low and high pressure, high pressure may be preferred in order to minimizing the solvent flowrate and use cooling water, rather than refrigeration, in any distillation columns condensers.

An embodiment of a product recovery system with a distillation sequence is shown in

35 Fig. 19. In this embodiment, two distillation columns may be used to sequentially recover the

52

light hydrocarbons, the heavy hydrocarbons, and the solvent. In the first column 130 at least some of the light hydrocarbons comprising C₃ and C₄ may be separated as a vapor stream 132. The heavier hydrocarbons, which may have some C₃ and C₄ dissolved therein, may be passed to a second distillation column 136. The second distillation column 136 in this embodiment may
5 separate any remaining product hydrocarbons as a liquid stream 138 and the solvent as a liquid stream 140. The liquid stream comprising the products 138 may be combined with the organic phase stream 118 from the initial separation vessel 114 in the product separation sub-process. The solvent stream 140 from the second distillation column 136 may be recycled back to the absorber 122. Distillation columns 130 and 136 may use a total or partial condenser such that
10 the light hydrocarbon stream 132 and the product hydrocarbon stream 138 and may be either a vapor or liquid depending on the operating conditions. The operating pressures for the two distillation columns are selected so as to minimize the reboiler temperatures, minimize the use of any refrigerants in the column condensers, and maximize the opportunity for energy integration with other sub processes in the system. Using this process and diesel as a solvent, may result in a
15 recovery of about 100% of the C₅+ hydrocarbons, about 50% of C₄, and about 17% of C₃. The resulting overall carbon efficiency may be up to about 60%.

Still another embodiment is shown in Fig. 20. In this embodiment, feedback expansion cooling may be used to obtain a high recovery of the light hydrocarbons. As used herein, the term "high recovery of the light hydrocarbons" may refer to a separation process capable of
20 recovering more than about 60% of the C₄, and more than about 25% of the C₃ in the inlet stream. In this process, the stream 124 may first pass through a dehydration bed (not shown), and then leaving the absorber 122 may be at high pressure. In an embodiment, stream 124 may be at a pressure greater than about 10 atm, or alternatively greater than about 20 atm. This stream 124 may be cooled using a cold process stream in a heat exchanger 144 and phase
25 separated in a separation vessel 146 to yield a liquid stream 157 comprising C₃ and C₄, along with some C₂ and C₁ and a vapor stream 148 containing N₂, CH₄ and C₂ hydrocarbons. The pressure of vapor stream 148 may be reduced from the high pressure to a much lower pressure using an expansion turbine 150, resulting in a significant decrease in the temperature of the stream. In an embodiment, the pressure of stream 148 may be reduced to between about 1 atm to
30 about 5 atm in the expansion turbine 150. The resulting cold gas stream 152 may be used to cool the absorber exit gas stream 124 in the heat exchanger 144. The low pressure stream 154 may then be vented, recycled if the nitrogen content is not excessive, recycled to the solid reactant sub process as a diluent for purposes of mitigating the temperature rise in the reactors, or otherwise used within the process, for example as a fuel stream. The cold liquid stream 157 may
35 also be used to provide some of the cooling required to cool the absorber exit stream 124 in heat

53

exchanger 144. In another embodiment, especially in the case where the amount of the nitrogen in the absorber exit stream is not excessive, the expansion turbine 150 may be replaced by a Joule-Thompson valve. In yet another embodiment, the order of the expansion turbine, or the Joule-Thompson valve, and the separation vessel 146 may be reversed. The feedback cooling mechanism may allow the absorber gas outlet stream 124 to be cooled to a temperature low enough to condense at least some C₃ and C₂, without the use of refrigeration. Using this process, it may be possible to increase the overall recovery of any C₄ hydrocarbons to about 99%, any C₃ to greater than about 95%, and any C₂ to greater than about 30%. The resulting overall carbon efficiency may be up to about 75%.

Another embodiment of the product recovery sub-process is shown in Fig. 21. In this embodiment, feedback expansion cooling may be used to achieve the products separation without a solvent based absorption sub-process. The high pressure gas stream 156 leaving the flash drum 114 may first pass through a dehydration bed (not shown), and then may be cooled using a heat exchanger 158 and a flash drum 162 to recover a substantial portion of the C₃+ hydrocarbons in the liquid phase. In this embodiment, a network of heat exchangers and flash drums may be used to sequentially cool and separate the hydrocarbons. The plurality of heat exchangers and flash drums may be used to prevent heavy hydrocarbons from crystallizing in heat exchangers. The required cooling for this process may be provided by expansion cooling of the gas stream 166 leaving the heat exchanger/flash network, and optionally the heating and vaporization of the cold liquid stream 164. In the case where the amount of the nitrogen in the absorber exit stream 156 is not excessive, the expansion turbine 168 may be replaced by one or a series of Joule-Thompson valves. In addition, the order of some of the flash drums and the expansion turbine (or Joule Thompson valve) may be reversed. The resulting liquid stream 164 from the feedback expansion cooling process may be distilled in one or more columns to yield a liquid stream 174 comprising a hydrocarbon product (e.g., C₅+) and a vapor stream 176 comprising the LPG stream (e.g., C₃ and C₄).

In an embodiment, the product separation process may utilize some heat integration with other sub-processes in the system. For example, the separation process may not require any external heat as all of the energy required in the process may be provided by other process streams. One source of potential heat may be solid reactant sub-process if it is used to remove the hydrogen halide from the product stream.

Construction of Critical Process Elements with Unique Corrosion-Resistant Materials

Corrosion induced by any halogen-containing process, whether in the condensed phase or the vapor phase, presents a significant challenge in the selection of durable materials for the

54

construction of reactors, piping, and ancillary equipment. Ceramics, such as alumina, zirconia, and silicon carbides, offer exceptional corrosion resistance to most conditions encountered in the process described herein. However, ceramics suffer from a number of disadvantages, including lack of structural strength under tensile strain, difficulty in completely containing gas phase reactions (due to diffusion or mass transport along jointing surfaces), and possibly undesirable thermal transport characteristics inherent to most ceramic materials. Constructing durable, gas-tight, and corrosion resistant process control equipment (*i.e.* shell and tube type heat-exchangers, valves, pumps, etc.), for operation at elevated temperatures and pressures, and over extended periods of time, may likely require the use of formable metals such as Au, Co, Cr, Fe, Nb, Ni, Pt, Ta, Ti, and/or Zr, or alloys of these base metals containing elements such as 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, and/or Zr.

According to one embodiment of the invention, the process and subprocesses described herein may be carried out in reactors, piping, and ancillary equipment that are both strong enough and sufficiently corrosion-resistant to allow long-term continued operation. Selection of appropriate materials of construction depends strongly on the temperature and environment of exposure for each process control component.

Suitable materials for components exposed to cyclic conditions (*e.g.* oxidizing and reducing), as compared to single conditions (oxidizing or reducing), may differ greatly. Nonlimiting examples of materials identified as suitable for exposure to cyclic conditions, operating in the temperature range of from about 150 °C to about 550 °C, include Au and alloys of Ti and Ni, with the most suitable being Al/V alloyed Ti (more specifically Ti Grd-5) and Ni--Cr--Mo alloys with high Cr, low Fe, and low C content (more specifically ALLCOR[®], Alloy 59, C-22, 625, and HX). Nonlimiting examples of materials identified as suitable for exposure to either acid halide to air, or molecular halogen to air cyclic conditions, in the temperature range about 150 °C to about 550 °C, either acid halide to air, or molecular halogen to air include alloys of Fe and Ni, with the most suitable being alloys of the Ni--Cr--Mo, and Ni--Mo families. Nonlimiting examples of materials identified as suitable for single environment conditions, in the temperature range of from about 100 °C to about 550 °C, include Ta, Au, and alloys of Fe, Co, and Ni. For lower temperature conditions (< about 280 °C), suitable polymer linings can be utilized such as PTFE, FEP, and more suitably PVDF. All materials may be used independently or in conjunction with a support material such as coating, cladding, or chemical/physical deposition on a suitable low-cost material such as low-alloy steels.

Additional Process Configurations

FIG. 22 schematically illustrates an alternate mode of operation for a continuous process for converting methane, natural gas, or other alkane feedstocks into higher hydrocarbons. Alkanes may be brominated in the bromination section in the presence of water formed during bromine generation, including recycled water. The bromination products may pass either through a reproporationation reactor or through the reproporationation section of the bromination reactor, where the light gases may be reproporationated to form olefins and alkyl bromides by using the polybromides as brominating agents. The reproporationation products, which include olefins, alkyl monobromides, some polybromides, and HBr, along with any unreacted alkanes, may then be sent to the coupling reactor. The coupling products may be sent to a vapor-liquid-liquid flash. Higher hydrocarbon products may be removed as an organic phase from the vapor-liquid-liquid flash, while aqueous HBr may be removed as the heavier phase. The gas stream from the flash may be sent to a separation system to recover methane and light gases, which may be recycled back to the bromination and reproporationation sections, respectively.

Nitrogen must be removed from the gas recycle stream if air is used as an oxidant in bromine generation. The aqueous HBr stream coming out of the vapor-liquid-liquid flash may be sent to the HBr/water separation system, where water may be recovered. The separation may be carried out in a distillation column, where pure water may be taken out as a distillate and the bottoms stream may be an aqueous solution of HBr (having a higher concentration of HBr than the feed to the distillation column). The aqueous HBr stream may be sent back to the bromine generation section, where bromine may be generated from aqueous HBr in the presence of air or oxygen.

Alternatively, extractive distillation may be used to separate HBr from water. The separated HBr may be sent to the bromine generation reactor and bromine may be generated from aqueous HBr in the presence of air or oxygen. Complete conversion of HBr is not necessary in the bromine generation reactor. Periodic decoking may be carried out for the bromination, reproporationation, and/or coupling reactors, with the bromine-containing decoking product stream being routed to the bromine generation reactor.

Another continuous process alternative is shown in FIG. 23. Alkanes may be brominated in the bromination section in the presence of water formed during bromine generation, including recycled water. The bromination products (which include monobromides and polybromides) may pass through either a reproporationation reactor or the reproporationation section of the bromination reactor, where the light gases may be reproporationated to form alkyl bromides, using the polybromides as brominating agents. The reproporationation products--alkyl monobromides, olefins, a small amount of polybromides, and HBr--and any unreacted alkanes

56

may then be sent to a separation unit where aqueous HBr may be separated from the alkyl bromides. Monobromides in the alkyl bromide stream may be separated from the polybromides. The polybromides may be recycled to the reproporation section where polybromides may react with the recycle gases to form olefins and monobromides.

5 The aqueous HBr separation from the alkyl bromides may be carried out in a distillation column coupled with a liquid-liquid flash. The alkyl bromide stream may contain HBr. The monobromides may be fed into the coupling section, and the products may be sent to a water absorption column where HBr produced in the coupling reactor is removed from the products and unconverted gas. The liquid outlet of the absorption column may be fed to a vapor-liquid-
10 liquid flash separation unit, where higher hydrocarbon products may be removed as an organic phase and aqueous HBr may be removed as the heavier phase. The gas outlet from the absorption column may be sent to a separation system to separate methane from the light gases. The recovered methane may be recycled back to the bromination section, while the light gases may be recycled to the reproporation section.

15 Nitrogen may be separated before the gases are recycled if air is used as an oxidant in bromine generation. The aqueous HBr stream from the vapor-liquid-liquid flash may be combined with the aqueous HBr stream from the alkyl bromide separation section and sent to the HBr/Water separation system. The separation may be carried out in a distillation column, where pure water may be taken out as a distillate and the bottoms stream may be an aqueous solution of
20 HBr having a higher concentration of HBr compared with the feed to the distillation column. The aqueous HBr stream may be sent back to the bromine generation section, where bromine may be generated from aqueous HBr in the presence of air, oxygen or enriched air.

 Alternatively, extractive distillation may be used to separate HBr from water. The separated HBr may be sent to the bromine generation reactor, where bromine may be generated
25 from aqueous HBr in the presence of air, oxygen, or enriched air. Complete conversion of HBr to bromine is not required during bromine generation. Periodic decoking of the bromination, reproporation and coupling reactors may be carried out, with the bromine-containing decoking product stream being routed to the bromine generation reactor.

 Another continuous process configuration is shown in FIG. 3. In this embodiment a non-
30 redox active solid reactant may be used to capture and regenerate the hydrogen halide generated in the halogenation reactor and the coupling reactor. In this embodiment, an alkane feedstock stream 41 may be brominated in a bromination reactor 43. The bromination products 44 may be separated in a separator 45 to allow the monobrominated stream 47 to pass to the coupling reactor 48, while the polybrominated stream 46 may be recycled to a reproporation reactor
35 (not shown) or a reproporation section of the bromination reactor 43. If a separation and

57

reproportionation scheme is used, the light gases may be reproportionated to form olefins and alkyl bromides through the use of the polybrominated species as brominating agents. The reproportionated products, which may include olefins, alkyl monobromides, some polybromides, and HBr, along with any unreacted alkanes, may then be sent to the coupling reactor 48. The coupling reactor products 49 may then be sent to an HBr capture reactor 55 that contains a solid reactant. The solid reactant may capture the HBr by forming a metal bromide corresponding to the metal-oxide solid reactant. The product stream 50 from the HBr capture reactor 55 may be substantially free of HBr and may pass to a products separation unit 51. The product stream 50 may be dehydrated to remove any water 54, such as any water produced during the reaction of the HBr with the solid reactant. The product stream 50 may be further separated to allow methane 53 or other light hydrocarbons to be separated from a heavier products stream 52 and be recycled to the inlet of the process or used as fuel.

The halogen capture process shown in the embodiment depicted in Figure 3 may generate a metal bromide 56. The metal bromide 56 may be regenerated to the original metal oxide solid reactant in a regeneration reactor 57 through the introduction of air or oxygen 58. The air or oxygen 58 may react with the metal bromide 56 entering the regeneration reactor 57 to generate a regeneration products stream 59 containing elemental bromine along with any inert gases contained in the air or oxygen containing stream 58. The regeneration product stream 59 may be separated in a separator 60 in order to remove and any inert gases 61 from the process, such as nitrogen if air is used as the oxygen source. The separator 60 may also result in an elemental bromine stream 62 that may be passed back to the bromination reactor 43 in order to brominate the incoming alkane feedstock 41, recycled hydrocarbons, or any combination thereof. The regenerated metal oxide solid reactant may be transported back to the HBr capture reactor 55 through recycle line 63. The metal bromide conversion to metal oxide and regeneration cycle in the embodiment shown in Figure 3 may be carried out in any type of reactor capable of containing a solid solid reactant material. Reactor configurations that may be used include, but are not limited to, fixed beds, fluidized beds, and moving beds.

In another embodiment, the solid reactant may be contained in three or more alternating fixed bed reactors in parallel (not shown). At any given time, one of the reactors is on-line for hydrogen halide capture/neutralization; one of the reactors is on-line for elemental halide regeneration; while the remaining reactors are offline for purge, and cooling/heating of the fixed bed reactors to the desired capture and regeneration temperatures. In this manner the overall process can be operated continuously without interruption.

In an embodiment illustrated in Figure 3, the coupling reactor 48, which may contain a coupling catalyst, may be carried out in any type of reactor. Reactor configurations that may be

58

used to create higher hydrocarbons include, but are not limited to, fixed beds, fluidized beds, and moving beds. In an embodiment, the coupling reactor 48 may be contained in a plurality of alternating fixed bed reactors (not shown). While a given reactor is off-line for decoking, the overall process can, nevertheless, be operated without interruption by using a reserve reactor, which is arranged in parallel with its counterpart reactor. For example, twin coupling reactors may be utilized, with process gasses being diverted away from one, but not both, reactors.

In an embodiment illustrated in Figure 3, the coupling reactor 48 may be a moving bed reactor or a fluidized bed reactor. In this embodiment, the coupling reactor 48 may receive a regenerated coupling catalyst 64 and contact the regenerated coupling catalyst 64 with a brominated hydrocarbon stream 47. Coke may be produced during the coupling reaction resulting in decreased reactivity of the coupling catalyst. In order to restore the catalytic reactivity of the coupling catalyst, a decoking process may be carried out in a decoking reactor 65 that may receive the coked catalyst stream 68 and air or oxygen 66 to facilitate the removal of the coke from the coupling catalyst. The decoking products stream 67, which may contain bromine, may be routed to the bromine generation reactor 57. The regenerated coupling catalyst 64 may be transported back to the coupling reactor 48 to complete the cycle.

Still another continuous process configuration is shown in Figure 24. In this embodiment, a single reactor may be used to couple the alkyl bromide reactants and capture the HBr generated during the bromination reaction and the coupling reaction. In this embodiment, the catalyst used may act as both a coupling catalyst and solid reactant for capturing HBr, which may be a non-redox active solid reactant. For example, a alumino silicate zeolite catalyst with wet-impregnated metal oxide may be used. In another embodiment, separate materials may be used. For example, a zeolite without a metal oxide may be used to act as a catalyst for coupling and a separate metal oxide doped zeolite may be used to capture HBr. This embodiment may allow the separate materials to incorporated into the reactor as a uniform mixture of the materials, or allow for layering of the materials to form zones within the reactor. In an embodiment in which the reactor is a fluidized bed or moving bed reactor and separate materials are used to couple the alkyl bromides and capture the produced HBr, the particles may be similarly sized to avoid separation of the material into distinct phases during transport or use. The catalyst may regenerated in the regeneration section by oxidation of coke, and the solid reactant may be regenerate to release bromine in the reaction of the metal bromide with air or oxygen.

In the embodiment shown in Figure 24, an alkane feedstock stream 301 may be brominated in a bromination reactor 303. The bromination products 304 may be separated in a separator 305 to allow the monobrominated stream 307 to pass to the coupling reactor 309, while

59

the polybrominated stream 306 may be recycled to a reproporation reactor (not shown) or a reproporation section of the bromination reactor 303. If a separation and reproporation scheme is used, the light gases may be reproporated to form olefins and alkyl bromides through the use of the polybrominated species as brominating agents. The reproporated products, which may include olefins, alkyl monobromides, some polybromides, and HBr, along with any unreacted alkanes, may then be sent to the coupling reactor 362 that may also contain a solid reactant for capturing HBr.

In the embodiment shown in Figure 24, the coupling reactor may also contain a solid reactant for capturing any HBr in the incoming brominated stream and any HBr produced during the coupling reaction. The product stream from the coupling reactor 362 may be substantially free of HBr and may pass to a products separation unit 315. The products may be dehydrated to remove any water 330 contained in the system, such as the water produced during the reaction of the HBr with the solid reactant. The products 314 may be further separated to allow methane 320 or light hydrocarbons to be recycled to the inlet of the process or used as fuel.

In an embodiment in which the coupling reactor also contains a solid reactant for capturing HBr, the coupling reaction may deactivate the coupling catalyst and convert the solid reactant to a metal bromide phase solid reactant. The coupling catalyst may be deactivated due to a number of reasons including, but not limited to, coke formation on the catalyst or within the interstitial space between the catalyst particles.

In order to regenerate the coupling catalyst and the solid reactant, the material may be regenerated in a regeneration reactor 360 through the introduction of air or oxygen 324. The air or oxygen may react with any coke to generate CO₂ along with a number of other combustion products including brominated species, and the metal bromide solid reactant may react to form a metal oxide and elemental bromine. The product stream 358 from the regeneration reactor may be separated in a separator 327 in order to remove and any inert gases 333 from the process, such as nitrogen if air is used as the oxygen source. The CO₂ generated in the regeneration reactor may be removed in separator 327 or may pass through the process to be removed in the products separation reactor 315. The separator 327 may also result in an elemental bromine stream that may be passed back to the bromination reactor 303 in order to brominate the incoming alkane feedstock, recycled hydrocarbons, or any combination thereof.

In the embodiment shown in Figure 24, the coupling reaction, HBr capture reaction, and regeneration reaction cycle may be carried out in any type of reactor capable of containing a solid coupling catalyst and solid reactant material. Reactor configurations that may be used include, but are not limited to, fixed beds, fluidized beds, and moving beds.

60

In another embodiment, the solid reactant may be contained in three or more alternating fixed bed reactors in parallel (not shown). At any given time, one of the reactors is on-line for hydrogen halide capture/neutralization; one of the reactors is on-line for elemental halide regeneration; while the remaining reactors are offline for purge, and cooling/heating of the fixed bed reactors to the desired capture and regeneration temperatures. In this manner the overall process can be operated continuously without interruption.

In an embodiment illustrated in Figure 24, a moving bed reactor configuration or a fluidized bed reactor configuration may be utilized where the solid reactant is cyclically transported from the coupling reactor 362 to the regeneration reactor 360 and back. In this embodiment, the coupling reactor 362 may receive a regenerated material stream 361 comprising a regenerated coupling catalyst, solid reactant, or combination thereof and contact the regenerated material with a brominated hydrocarbon stream 307. The coupling catalyst may be deactivated in the coupling reactor and the solid reactant may be converted to a metal bromide in a reaction with any HBr present. The deactivated coupling catalyst and the metal bromide solid reactant may exit the reactor as a deactivated catalyst stream 359, which may be transported to a regeneration reactor 323 to be regenerated and decoked with an air or oxygen stream 324. After regeneration, a regenerated catalyst stream 361 may be transported back to the coupling reactor 350 to complete the cycle.

In an embodiment shown in Figure 25, a redox active solid reactant material may be used in a process for making higher hydrocarbons. In this embodiment, natural gas or another hydrocarbon feedstock and molecular bromine may be carried by separate lines 401, 402 into a heated bromination reactor 403 and allowed to react. Products (e.g., HBr, alkyl bromides, olefins, etc.), and possibly unreacted hydrocarbons, may exit the reactor and may be carried by a line 404 into a first separation unit 405, where monobrominated hydrocarbons and HBr may be separated from polybrominated hydrocarbons. The products may pass through a heat exchanger 450 between the bromination reactor 403 and the first separation unit 405 depending on the product stream temperature desired in the first separation unit 405. The polybromides may be carried by a line 406 back to the bromination reactor, where they may undergo "reproportionation" with methane and/or other light hydrocarbons, which may be present in the natural gas and/or introduced to the bromination reactor as described below. For large scale production of higher hydrocarbons, additional separation units may be employed, which may further purify the feed stream to the coupling reactor by separating and recycling the polybromides, thereby reducing the amount of coke and the overall bromine requirement.

In reference to Figure 25, unreacted hydrocarbon feedstock, HBr, monobromides, and (optionally) olefins formed in the bromination reactor 403 may be carried by a line 407, through

61

a heat exchanger 408, and enter a heated coupling reactor 409, where at least some of the monobromides (and, optionally, any olefins present) may react in the presence of a coupling catalyst to form higher hydrocarbons. The coupling reactor products stream comprising HBr, higher hydrocarbons, and (possibly) unreacted hydrocarbons and alkyl bromides may exit the coupling reactor and be carried by a line 410, through an optional compressor 452, if required, and enter a products separation train. Any number or type of separation units, which may employ pressure- or temperature-swing adsorption, membrane-based separation, cryogenic distillation that may be preferable for large scale production, or another suitable separation technology, may be used to generate a desired product distribution. Unreacted methane may be separated in a first products separation unit 454 to allow the methane to be recycled to the inlet of the process or used for fuel. A second products separation unit 456 may be employed to separate other light hydrocarbons and HBr from the products stream. One or more additional product separation units as described above may be used to yield final hydrocarbon products.

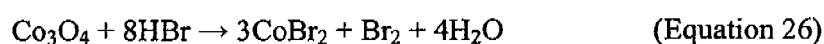
In reference to FIG. 25, the coupling reactor 409 may have a fixed bed, circulating moving bed, or circulating fluidized bed reactor configuration. In an embodiment, a fixed bed configuration (not shown in Figure 25) may be used to perform the coupling reaction. In this embodiment, a plurality of reactors may be used with the brominated product stream 411 being diverted from one reactor while the other may receive air or oxygen to decoke the coupling catalyst. The process flows may then be cycled so that the coupling process may be operated continuously.

In an embodiment shown in Fig. 25, the coupling reactor 409 may be operated using a moving bed reactor configuration or a fluidized bed reactor configuration. In this embodiment, the coupling catalyst may be cyclically transported between the coupling reactor 409 and a decoking reactor 412. In this embodiment, coupling reactor 409 may receive a regenerated coupling catalyst 413 and contact the regenerated coupling catalyst with the brominated products stream 411 to form a coupling reactor products stream 410. The coupling catalyst may form at least some coke during the coupling reaction. The coked coupling catalyst may exit the coupling reactor and be transported to the decoking reactor 412 where air or oxygen 414 may be introduced to decoke at least a portion of the coupling catalyst. A stripping gas stream 416 (e.g., steam, hydrocarbons, etc.) may be introduced into the coked coupling catalyst as it is transported between the coupling reactor 409 and the decoking reactor 412 to remove any hydrocarbons from the coked coupling catalyst prior to the coked coupling catalyst being contacted with a stream containing air or oxygen 414. Gas stripping may be done by a discrete piece of hardware, or it may be part of the pneumatic transport system between zones. The decoking reaction may produce carbon dioxide as any coke and remaining hydrocarbons adsorbed on the coupling

52

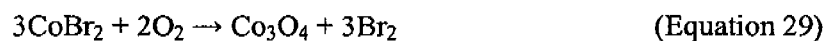
catalyst combusts (*i.e.*, oxidizes). These combustion products may pass out of the decoking reactor 412 along with any inert components of the air or oxygen stream, such as nitrogen if air is used, in a decoking products stream 415. The decoking products stream may be sent to the regeneration reactor 464 or another scrubbing section in order to recover any bromine adsorbed on the coked coupling catalyst. The regenerated coupling catalyst 413 may be transported back to the coupling reactor 409 to complete the cycle. A coupling catalyst vessel 417 may be used to hold the decoked coupling catalyst from the decoking reactor 412 before being transported to the coupling reactor 409. A heat exchanger 418 may be used to heat or cool the coupling catalyst to a desired temperature at which the coupling reaction may occur.

As shown in Figure 25, the HBr and light hydrocarbons may be carried by line 419 into an HBr capture reactor 458 after the HBr and the light hydrocarbons are separated from the hydrocarbon products in the products separation train. The conditions of the HBr capture reactor containing a redox active solid reactant may result in a metal bromide being generated along with bromine, which may react with the light gases to produce alkyl bromides. Using cobalt oxide, a redox active solid reactant, as an example, the following overall reaction occurs during HBr capture:



Alkyl bromides from the HBr capture reactor 458 may pass through a heat exchanger 461, if necessary, before being separated from water by liquid-liquid or liquid-liquid-vapor phase separation 460 and sent to a lights bromination reactor 462, which may also receive additional bromine from line 468. Heat exchanger 463 may be a heater or cooler, as necessary, to bring the stream from the separator 460 to the appropriate temperature for the lights bromination reactor 462. The products of the lights bromination reactor 462 may be combined with the products of the bromination reactor 403 before entering the coupling reactor 409.

As shown in Figure 25, the metal bromide produced in the HBr capture reactor 458 may be regenerated with air or oxygen to regenerate the original solid reactant materials. In an embodiment, the metal bromide may be sent to the bromine regeneration reactor 464, where the following overall reaction occurs:



The products stream 474 from the regeneration reactor may contain bromine and any inert gases contained in the air or oxygen stream 472, such as nitrogen. The products stream 474 may pass through a heat exchanger 476 to cool the stream prior to entering a separator 478. In an embodiment, the bromine may be separated from any other components using liquid-vapor separation, for example, using a flash tank. As the bromine may have a boiling point well below that of other components of the stream, the bromine may condense and form a liquid phase. The liquid phase may be drawn off and passed through a heat exchanger 484 before being routed to the lights bromination reactor 462, the bromination reactor 403, or both. In another embodiment, the liquid bromine may be passed to the reactor and vaporized within the reactor vessels. The vapor stream leaving the liquid vapor separator 478 may pass through a bromine scavenging unit 480 prior to exiting the system. Any bromine recovered in the bromine scavenging unit may be recycled to the system, such as for example passing through line 482 to be combined with the liquid bromine stream for use in the bromination reactors.

A fixed bed, circulating moving bed, or circulating fluidized bed reactor configuration may be used for HBr capture and bromine regeneration. In an embodiment, a fixed bed configuration (not shown in Figure 25) may be used to perform HBr capture and regeneration. In this embodiment, a plurality of reactors may be used with the stream containing the light hydrocarbons and HBr from the products separation train being diverted from one reactor while the other may receive air or oxygen to regenerate the solid reactant. The process flows may then be cycled so that the process may be operated continuously.

In an embodiment shown in Figure 25, a moving bed reactor configuration or a fluidized bed reactor configuration may be utilized where the solid reactant is physically cycled between the HBr capture reactor 458 and the regeneration reactor 464. In this embodiment, an HBr capture reactor 458 may receive a regenerated solid reactant 468 and contact the regenerated solid reactant with the stream containing the light hydrocarbons and HBr 419 from the products separation train. The regenerated solid reactant 468 may be converted to a metal bromide in the HBr capture reactor 458 and may produce water as a byproduct. Any hydrocarbons entering the HBr capture reactor 458 may react with any bromine generated by a redox active solid reactant. The solid reactant that is converted in the HBr capture reactor 458 may exit the HBr capture reactor as a metal bromide stream 470. The metal bromide stream 470 may be transported to a regeneration reactor 464 where air or oxygen 472 may be introduced to regenerate at least a portion of the metal bromide to the original solid reactant. A stripping gas stream 485 may be introduced into the metal bromide as it is transported between the HBr capture reactor 458 and the regeneration reactor 464 to remove any lights or brominated lights from the metal bromide prior to the metal bromide being contacted with a stream containing air or oxygen 472. The

64

regenerated solid reactant stream 468 may be transported back to the HBr capture reactor 458 to complete the cycle. A solid reactant vessel may be used to hold the regenerated solid reactant 468 from the regeneration reactor 464 before being transported to the HBr capture reactor. A heat exchanger 471 may be used to heat or cool the regenerated solid reactant to a desired temperature at which the HBr capture reaction may occur.

In the embodiment shown in Figure 25, a process gas stream may be used pneumatically transport a catalyst or solid reactant stream if a moving bed or fluidized bed reactor design is used. For example, the process gas stream may be a portion of the hydrocarbon stream used as the input into the process. In another embodiment, an inert gas such as nitrogen may be used to transport the catalyst or solid reactant. After the material is transported to the desired location, the process gas stream may be recycled within the process, used as a feed to the process, used as a fuel stream, vented, or any combination thereof.

As shown in Figure 26, the HBr to Br_2 conversion process using copper bromides may be applied to a process for the conversion of alkanes to higher liquid hydrocarbons. In an embodiment, natural gas or another hydrocarbon feedstock may be carried by line 501 into a heated bromine generation reactor 503. Solid CuBr_2 may be carried by line 502 into the bromine generation reactor 503 where it may be heated to about 275 °C or higher to release elemental bromine, resulting in the conversion of the CuBr_2 to CuBr . The bromine generation reactor products may include a vapor stream 504 comprising the entering hydrocarbon feedstock and the elemental bromine and a solids stream 506 comprising CuBr and any unconverted CuBr_2 . The solids stream may pass to a HBr capture reactor, as discussed in more detail below. In an embodiment, the bromine generation reactor 503 may be, without limitation, a moving bed reactor or a fluidized bed reactor.

The vapor stream 504 may pass to a bromination reactor 508 where the hydrocarbon feedstock may be allowed to react with the elemental bromine to form various bromination products including, but are not limited to, HBr, alkyl bromides, olefins, and possibly unreacted hydrocarbons. In an embodiment, a reproporationation scheme may be used with the bromination reactor as described in more detail herein. In this embodiment, The bromination products may exit the reactor and be enter a separation unit where monobrominated hydrocarbons and HBr may be separated from polybrominated hydrocarbons. In some embodiments, the polybromides may be carried back to the bromination reactor, where they may undergo reproporationation with methane, other light hydrocarbons, or a combination thereof, which may be present in the natural gas and/or introduced to the bromination reactor. In another embodiment, a separate reactor may be utilized for bromination of any C_2 or heavier hydrocarbons. In some embodiments, the

bromine generation reactor and the bromination reactor may take place in the same vessel, which may be operated as a moving bed or fluidized bed reactor.

In the embodiment shown in Figure 26, any unreacted hydrocarbon feedstock, HBr, monobromides, and any olefins formed in the bromination reactor may be carried by a line 510 to coupling reactor 512, where the monobromides, olefins, or any combination thereof may react in the presence of a coupling catalyst to form higher hydrocarbons. In an embodiment, a heat exchanger may be used to adjust the temperature of the brominated products stream 510 to a desired inlet temperature to the coupling reactor 512. The coupling reactor products may include HBr, higher hydrocarbons, unreacted hydrocarbons, alkyl bromides, or any combination thereof. The coupling reactor products may exit the coupling reactor 512 and be carried by a line 514 to an HBr separation unit 516. The coupling reactor products may pass through another heat exchanger as necessary to adjust the temperature of the coupling products stream to a desired inlet temperature to the HBr separation unit 516.

HBr may be separated from the hydrocarbons using any suitable separation techniques. In an embodiment, the HBr may be separated from the HBr coupling reactor products using aqueous absorption. In this embodiment, the HBr coupling reactor products may be contacted with an aqueous solution to absorb any HBr in the vapor stream. The resulting substantially HBr-free products stream may pass by line 518 to a products recovery unit, numerous embodiments of which are disclosed herein. In general, any light hydrocarbons contained in the product stream may be separated and directed through line 522. Any recovered methane may be returned to the bromination reactor and other light hydrocarbons may be returned to a light bromination reactor if present. Alternately, the light gases may be added to the downstream zone of the bromination reactor where they may repropionate with polybromides to form the corresponding alkyl bromides. In still another embodiment, the light hydrocarbons may be directed to a fuel line for use in generating any desired energy for the process. A final products stream may be directed through line 524 to pass out of the process.

The aqueous HBr stream leaving the absorber may be carried by a line 526 to an HBr capture reactor. Air or oxygen may be fed into the unit through line 532 and a solid CuBr stream may be fed into the unit through line 506 from the bromine generation reactor 503. HBr may be captured through the reaction of HBr and oxygen with the CuBr to yield CuBr₂ and water. Any inert gases contained in the feed streams, such as N₂ if air is used as the oxygen source, may exit the reactor through vent line 530. The vent line may pass through a scrubbing unit to remove any trace HBr prior to being released from the process. In another embodiment, an aqueous solution of CuBr/CuBr₂ may be utilized as the absorbent in the absorption step. Alternatively, a

68

slurry consisting of CuBr and CuBr₂ crystals in solution saturated with respect to CuBr and CuBr₂ may be used as the absorbent.

The resulting slurry generated in the HBr Capture Reactor 530 may contain CuBr₂, any unreacted CuBr, water, and potentially trace amounts of HBr. The slurry may be subjected to
5 evaporative crystallization or other suitable technique to remove excess water formed in the reaction and to form additional CuBr₂ crystals. Separation of CuBr₂ crystals from the slurry may be accomplished by filtration, centrifugation, or any other suitable solids/liquids separation technique. The evaporated water may pass through line 538 to be used as a contact absorbent in the absorber 516, to pass out of the system, or any combination thereof.

10 The slurry containing the solid phase crystals may pass through line 546 to a dewatering unit to further remove any excess water from the solid phase CuBr and CuBr₂ crystals. The dewater unit may be any type of process capable of removing additional water from the CuBr and CuBr₂ crystals. For example, the dewatering unit may be a filtration unit, a centrifugal separator, or a heating unit capable of thermally driving off the water. The aqueous stream
15 leaving the dewatering unit 544 may be saturated with respect to both CuBr and CuBr₂ and may contain small amounts of solid crystals suspended in the fluid. The aqueous stream 542 may pass back to the crystallizer 536 through line 542. Alternatively the aqueous stream 542 may go to the absorber/stripper 516 and serve as the HBr absorbent.

The CuBr₂ and CuBr crystals, which may still contain water, may be dried in a drying
20 unit 550 at a temperature low enough to avoid bromine release. In an embodiment, the drying temperature may be below about 200 °C. Any remaining water in the CuBr and CuBr₂ crystals may be driven off and leave the system through line 552. The water vapor may pass through a scavenging unit to capture any bromine generated during drying. The dried CuBr₂ crystals may then be sent to a bromine generation unit through line 502.

25 As shown in Figure 27, an aqueous HBr to Br₂ conversion process may be applied to a process for the conversion of alkanes to higher liquid hydrocarbons. In an embodiment, natural gas (or another hydrocarbon feedstock) and molecular bromine may be carried by separate lines 601, 602 into a heated bromination reactor 603 and allowed to react. Bromination products may include, but are not limited to, HBr, alkyl bromides, olefins, and possibly unreacted
30 hydrocarbons. The bromination products may exit the reactor and be carried by a line 604 into a first separation unit 605, where monobrominated hydrocarbons and HBr may be separated from polybrominated hydrocarbons. In some embodiments, the polybromides may be carried by a line 606 back to the bromination reactor, where they may undergo reproporationation with methane and/or other light hydrocarbons, which may be present in the natural gas and/or introduced to the
35 bromination reactor. Light gases such as ethane, propane and butane may be carried by line 621

and may be allowed react with bromine in a light hydrocarbon bromination reactor 615 to produce alkyl halides and HBr.

In the embodiment shown in Figure 27, any unreacted hydrocarbon feedstock, HBr, monobromides, and any olefins formed in the bromination reactor may be carried by a line 607 to coupling reactor 609, where the monobromides, olefins, or any combination thereof may react in the presence of a coupling catalyst to form higher hydrocarbons. In an embodiment, a heat exchanger 608 may be used to adjust the temperature of the brominated products stream 607 to a desired inlet temperature to the coupling reactor 609. The coupling reactor products may include HBr, higher hydrocarbons, unreacted hydrocarbons, alkyl bromides, or any combination thereof. The coupling reactor products may exit the coupling reactor 609 and be carried by a line 610 to an HBr separation unit 612. The coupling reactor products may pass through another heat exchanger 611 as necessary to adjust the temperature of the coupling products stream to a desired inlet temperature to the HBr separation unit 612. HBr can be separated from the hydrocarbons using a number of different methods as previously described herein. For example, HBr may be separate using pressure-swing absorption, temperature-swing absorption, temperature-swing adsorption, membrane-based separation, distillation, or any combination of separation techniques, or another suitable separation technology. Specific descriptions of these technologies are included herein.

The liquid hydrocarbon products may then be carried by a line 16 to a product clean-up unit 613, to yield final hydrocarbon products 617. After HBr is separated from the hydrocarbon products and any light hydrocarbons that may be present in the HBr separation unit 612, the light hydrocarbons may be carried by a line 618 into a second separation unit 619, which may employ pressure- or temperature-swing adsorption, membrane-based separation, cryogenic distillation or any other suitable separation technology. Methane may be returned to the bromination reactor 604 via one or more line 620 and other light hydrocarbons may be returned to the lights bromination reactor 615 via line 621. Alternately, the light gases may be added to the downstream zone of the bromination reactor where they may repropionate with polybromides to form the corresponding alkyl bromides.

The HBr stream that evolves from the HBr separation unit 612 may be carried by a line 622 to a bromine generation unit 623. Air or oxygen may be fed into the unit through line 624. Bromine may regenerated by reacting HBr with oxygen in the presence of a suitable catalyst such as an aqueous solution of selenium bromide or oxybromides (SeOBr_2 , Se_2Br_2 , etc.), as described above.

The resulting stream 625 from bromine generation reactor 623 may contain water, molecular bromine, oxygen, nitrogen, and possibly other gases if air was used as the source of

CB

oxygen. This product stream 625 may be carried through a heat exchanger system 626 into a flash vaporization unit 627, which may separate most of the molecular bromine from water, oxygen, nitrogen, and other gases that are present. Molecular bromine containing no more than a trace of H₂O, either as a liquid or vapor, may be carried by a line 628 to a heat exchanger 629, and then returned to the bromination reactor 603, the lights bromination reactor 615, or both.

Water from the flash vaporization unit (containing up to about 3 % by weight of molecular bromine) may be sent by a line 630 to a distillation unit 631, which may yields water as the bottoms stream and bromine or bromine-water azeotrope as a distillate. The distillate may be returned through a line 632 back to the flash vaporization unit. An embodiment of this invention may utilize pH control in the distillation column 631 to prevent the hydrolysis reaction between water and bromine. The hydrolysis reaction may produce HBr, which may be lost in the bottoms stream of the distillation column in the absence of pH control. A pH of lower than about 3 may be desired to reduce or eliminate the hydrolysis reaction. Conventional acids such as sulfuric acid, hydrochloric acid, or phosphoric acid may be used for pH control.

The gaseous products of the flash vaporization unit may contain no more than a minor or trace amount of bromine and may carried by a line 633 to a bromine scavenging unit 634, which may separate molecular bromine from the other gases. As described above, adsorbents or reactants capable of capturing bromine may be used for bromine scavenging.

Another embodiment of the process for converting gaseous alkanes into liquid hydrocarbons utilizing the conversion of HBr into elemental bromine in the presence of selenium or tellurium is shown in Figure 28. In this process configuration, the operating pressure of the Br₂ generation unit 623 may be greater than the pressure in the bromination reactor 603. As in the previous case, stream 625 from bromine generation reactor 623 may contain water, molecular bromine, oxygen, nitrogen, and possibly other gases if air was used as the source of oxygen. This product stream 625 may be carried through a heat exchanger system 626 into a flash vaporization unit 627, which may separate most of the molecular bromine from water, oxygen, nitrogen, and any other gases that may be present. Liquid molecular bromine, containing no more than a trace of H₂O, may be carried by a line 628 to a heat exchanger 629, and then returned to the bromination reactor. Water from the flash vaporization unit, which may contain up to about 3% by weight of molecular bromine, may be sent by a line 630 to a distillation unit 631, which may yield water as the bottoms stream and bromine or bromine-water azeotrope as a distillate. The distillate may be returned through a line 632 back to the flash vaporization unit.

The gaseous products of the flash vaporization unit may be returned to the bromination reactor 603, the lights bromination reactor 615, or both. In this embodiment, the bromination reactor 603, the polybromide separation unit 605, the lights bromination reactor 615, and the

69

coupling reactor 609 may be the same as in the previous embodiment, except that all product and feed streams, with the exception of stream 606, may also contain N_2 .

The coupling product stream 610, which may contain hydrocarbons, HBr, and N_2 , may be cooled in heat exchanger 611, and then go to the HBr separation unit 612. The HBr separation unit 612 may selectively separate HBr from the other components and transport the HBr via line 622 to the bromine generation unit 623. A number of different methods may be used to achieve the desired separation (*e.g.*, distillation, adsorption, etc.). In some embodiments, temperature swing absorption may be used to separate the HBr from the coupling products stream, as described above.

Stream 718, which may contain only hydrocarbons and N_2 , may be transported to a product recovery unit 719. The product recovery unit 719 may produce a liquid hydrocarbon product stream 616, which may be sent to a product cleanup unit 613 to yield the final hydrocarbon products 617; a light gases stream 621 containing primarily C_3 and C_4 hydrocarbons, which may be further refined to product LPG product or sent to lights bromination unit 615; and a gas stream 736, which may contain N_2 , unconverted CH_4 , and possibly some C_2 and C_3 hydrocarbons. The gas stream 736 may be used as fuel for generating any energy (*e.g.*, heat, electricity, etc.) that may be required for the process.

A number of different methods may be used to achieve the desired separation in the product recovery unit 719. In some embodiments, a heavy organic solvent (either a pure component (*e.g.*, $C_{12}H_{26}$) or a mixture (*e.g.*, diesel)) may be used to absorb all the C_5 and heavier hydrocarbons, along with significant amounts of C_4 and C_3 hydrocarbons present in stream 718. A distillation sequence may then be used to recover the liquid hydrocarbon product and light gases (*e.g.*, C_4 and C_3 hydrocarbons) from the solvent, which may then be recycled to the absorber. Any C_4 and lighter hydrocarbons may be recovered from the gas stream leaving the absorber using techniques such as cryogenic distillation, expansion cooling, absorption, membrane, pressure/temperature swing adsorption, etc.

This embodiment may allow the bromine scavenging unit to be eliminated and allow cooling water, rather than brine or refrigeration, to be used in the flash separation unit 627. However, due to the presence of N_2 , the bromination reactor 603, the polybromide separation unit 605, the lights bromination reactor 615, and the coupling reactor 609 may be larger. This embodiment may be economically attractive for small scale processes such as those producing less than about 3,000 barrels of liquid hydrocarbons per day. In another embodiment, this embodiment may be attractive for processes producing less than about 2,000 barrels per day.

Another embodiment of the process is shown in FIG. 29. Due to the difficulty in obtaining a high purity HBr stream with a high recovery as a result of the VLE behavior of

70

ethane-HBr and HBr-propene, a different separation process may be used to remove HBr from the coupling products stream 610. In this embodiment, the cooled coupling product stream 610, which may contain hydrocarbons and HBr, may be separated to yield a vapor stream 822 containing HBr, C₃, and lighter hydrocarbons; a liquid hydrocarbon stream 616; and a C₄ hydrocarbon stream 818, which may also contain some C₃ as well. A number of different methods may be used to achieve the separation including, but not limited to, distillation, a solvent absorption based process, or both. Stream 822 may be transported to the bromine generation unit 623 where HBr may be converted to Br₂ in the presence of selenium or tellurium, as described above. The light hydrocarbons may pass through the process unreacted. Stream 625 from bromine generation reactor 623 may contain water, molecular bromine, oxygen, nitrogen if air was used as the source of oxygen, and any C₃ and lighter hydrocarbons that entered the bromine generation reactor. The product stream 625 may be carried through a heat exchanger system 626 into a flash vaporization unit 627, which may separate most of the molecular bromine from the water, oxygen, nitrogen, and any light hydrocarbons that may be present. Liquid molecular bromine containing no more than a trace of H₂O may be carried by a line 628 to a heat exchanger 629, and then returned to the bromination reactor 603, the lights bromination reactor 615, or both. Water from the flash vaporization unit containing up to about 3% by weight of molecular bromine may be sent by a line 630 to a distillation unit 631, which may yield water as the bottoms stream and bromine or bromine-water azeotrope as a distillate. The distillate may be returned through a line 632 back to the flash vaporization unit.

The gaseous products of the flash vaporization unit (*e.g.*, oxygen, nitrogen, light hydrocarbons, and no more than a minor or trace amount of bromine) may be carried by a line 633 to a bromine scavenging unit 634, which may separate molecular bromine from any other gases present. Any of the techniques described above may be used for bromine scavenging. The recovered bromine may be carried by a line 365 through a heat exchanger 629 and reintroduced into the bromination reactor 603, the lights bromination reactor 615, or both. The remaining gases, which may include oxygen, nitrogen, and light hydrocarbons, may be transported via line 837 to a separation unit 819, where any hydrocarbons including, but not limited to, C₂, C₃, and heavier hydrocarbons, may be recovered and sent, along with stream 818, to lights bromination reactor 615. The remaining gases including, but not limited to oxygen, nitrogen, methane and some light hydrocarbons, may be used as fuel for generating energy for the process. Any standard separation technology including, but not limited to, distillation, expansion cooling, absorption, membrane, and pressure/temperature swing adsorption, may be used to achieve the desired separation.

71

Continuous Flow Zone Reactor Configurations (CFZR)

In an embodiment that utilizes a solid reactant to capture hydrogen halide, a continuous flow zone reactor (hereinafter CFZR) may be used to carry out the method of converting hydrocarbon feedstocks into useful products. The CFZR comprises of two or more zones in which the solid catalyst particulates (*e.g.*, comprising cataloreactants) may be transported between the zones by gravity, pneumatic conveyance, or any other direct transport means as are known in the art for fluidized or moving bed reactor designs, or any combination thereof. An embodiment of the CFZR is shown in Figure 30 with a plurality of reactor zones. The solid reactant particles may react with hydrogen halide (*e.g.*, HBr) in the hydrogen halide neutralization zone 910 to make water and metal bromide, which may pass along with the products and any inert gases in the outlet stream 912 to a products separation sub-process 914, as described in more detail above. The catalytic solids may leave the neutralization zone as a metal bromide stream 916. In order to prevent hydrogen halide breakthrough in the neutralization zone, the solids flowrate may contain a metal oxide in an amount exceeding the stoichiometric requirement to neutralize the entering hydrogen halide. As a result, the metal bromide stream 916 leaving the hydrogen halide neutralization zone 910 may comprise metal bromide and metal oxide.

As shown in Fig. 30, the metal bromide stream 916 may be heated in a heating zone 918 using any known method for heating a solid particulate. Non-limiting examples may include heat transfer through direct contact with inert gases or by indirect contact through heat transfer tubes in a fluidized bed. The resulting heated metal bromide stream 920 may leave the heating zone 918 and pass into a bromine generation reactor 922. The metal bromide, which may contain some metal oxide, may be contacted with an air or oxygen stream 936 to generate elemental bromine in the bromine generation reactor 922. Any residual hydrocarbons or brominated hydrocarbons adsorbed on the solid catalyst may also be oxidized by contact with air. The combustion products may include CO₂, N₂, and potentially some trace hydrogen halide. These products may pass out of the bromine generation reactor 922 as a bromine stream 924, which may pass to a bromination reactor 926 for use in the formation of alkyl bromides, as described in more detail above. Upon contact with the air or oxygen source, the metal bromide may be converted to a metal oxide for reuse in the process. Depending on the reaction conditions, the metal oxide stream 930 may comprise some solid catalyst as a metal bromide in order to avoid oxygen breakthrough into the bromine stream 924.

The metal oxide stream 930 leaving the bromine generation reactor may be conveyed to a cooling zone 928, where the catalyst may be cooled using any known method for cooling a solid particulate. Non-limiting examples may include heat transfer through direct contact with inert

72

gases or by indirect contact through heat transfer tubes in a fluidized bed. The cooled metal oxide stream 932 may then pass out of the cooling zone 928 and into the hydrogen halide neutralization zone 910 to complete the solid catalyst recycle loop. An optional metal oxide storage vessel 934 may be utilized before or after the cooling zone to store the metal oxide solid reactant prior to metering a desired amount back into the process. In an embodiment utilizing a storage vessel, the storage vessel may be capable of storing the entire amount of metal oxide in the event of a process shutdown.

In the embodiment shown in Fig. 30, both bromine generation reactor 922 and the hydrogen halide neutralization zone 910 may be adiabatic reactors. The HBr neutralization zone 910 may be a dense moving bed or a fluidized bed reactor, or a combination of both. The Bromine regeneration reactor may be either a dense moving bed reactor, a fluidized bed reactor, or a combination of both. The moving bed reactors may be configured with gas flowing upward against the flow of solids, or downward, parallel to the flow of solids. Solid flow from each reactor may be regulated by a looping seal valve, a rotary valve, or by other mechanical means. Although Fig. 30 shows a particular vertical alignment of the zone reactor, other configurations are feasible.

In another embodiment of the CFZR, an additional gas stream (not shown in FIG. 30) may also be added to the neutralization zone 910. This stream may be substantially hydrogen halide free, and may be primarily composed of light gases such as N₂, methane and other light hydrocarbons (e.g., C₂, C₃, and C₄). In addition it may also include water and small amounts of higher hydrocarbons (C₅+). The purpose of this stream is to reduce the temperature rise in the neutralization zone, and this stream may be either added directly to the neutralization zone, or mixed with the feed stream to the neutralization zone. This stream may be external to the system, or it may be an appropriate stream from another part of the system (e.g., an appropriate gas stream in the separation sub-process). This embodiment may improve the economics of the entire process by reducing or eliminating the cooling load in cooling section of the CFZR and transferring it to the product recovery system. This may result in a process with a lower capital cost as the materials of construction used for the heat transfer surfaces in the CFZR may be significantly more expensive than those used in the product recovery system due to the presence of a hydrohalic acid. In addition, this embodiment also decreases the change in the temperature of the catalytic solids as it passes through the different zones of the CFZR, which may in turn increase the overall life of the catalytic solid.

Other embodiments may also be possible. For example, the solid catalytic reactant may remain stationary, while moving the zone from one location to the next, in a continuous loop, in the configuration of a simulated moving bed. In this embodiment, a series of control valves may

73

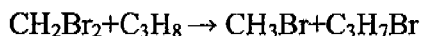
be used to sequentially direct flow from one zone to the next. This has the advantage of near continuous operation without the additional complexity of moving the solids between zones. In a similar manner, the zone reactor may be configured as rotating wheel, in which case the solids may be moved in a dense plug from one location to another in tangential movement. The gases in each zone are fed continuously, while solids are pushed from one zone to the next in a circular pathway around the wheel.

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

EXAMPLE 1

Reproportionation of Dibromomethane with Propane

Methane (11 sccm, 1 atm) was combined with nitrogen (15 sccm, 1 atm) at room temperature via a mixing tee and passed through a room temperature bubbler full of bromine. The $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{Br}_2$ mixture was plumbed into a preheated glass tube at 500 °C, and bromination of the methane took place with a residence time (t_{res}) of 60 seconds, producing primarily bromomethane, dibromomethane, and HBr. The stream of nitrogen, HBr, and partially brominated hydrocarbon was combined with propane (0.75 sccm, 1 atm) in a mixing tee and passed into a second glass reactor tube at 525 °C with a residence time (t_{res}) of 60 s. In the second reactor tube, polybrominated hydrocarbons (e.g., CH_2Br_2 , CHBr_3) react with the propane to produce bromopropanes. The reproportionation is idealized by the following reaction:



As products left the second reactor, they were collected by a series of traps containing 4 M NaOH (which neutralized the HBr) and hexadecane (containing octadecane as an internal standard) to dissolve as much of the hydrocarbon products as possible. Volatile components like methane and propane were collected in a gas bag after the HBr/hydrocarbon traps. All products were quantified by gas chromatography. The results ("Ex. 1") are summarized in Table 1. For comparison, the reactions were also run with two reactors, but without reproportionation with propane ("Control A"), and with only the first reactor and without propane ("Control B").

TABLE 1

<u>Reproportionation of Dibromomethane</u>			
	Ex. 1 (bromination/ reproportionation)	Control A (bromination)	Control B (bromination)
Bromination t_{res}	60	60	60
Reproportionation t_{res}	60	60	0
CH ₄ conversion	40%	47%	45%
CH ₃ Br/(CH ₃ Br +CH ₂ Br ₂)	93%	84%	74%
C ₃ H ₈ conversion	85%	N/A	N/A
Carbon balance	96%	97%	96%

EXAMPLE 2

5

Separation of Anhydrous HBr

20 ml stock HBr aqueous solution were added to 20 g CaBr₂·H₂O followed by heating to 70 °C. A significant evolution of HBr gas was observed (determined by AgNO₃ precipitation and the NH₃ fuming test). The released HBr was not quantified as the reaction was carried out in an open vessel.

10

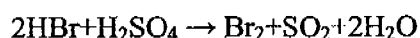
EXAMPLE 3

15

Separation of Anhydrous HBr

Dehydration with H₂SO₄ was attempted by adding a concentrated solution of H₂SO₄ to HBr. Qualitative tests were conducted in which different concentration of H₂SO₄ were added to HBr for determination of the threshold concentration where oxidation of HBr no longer occurs:

20



It was determined that the H_2SO_4 concentration below which no oxidation is apparent is about 70 wt. %. 30 ml 70% H_2SO_4 was added to 30 ml stock HBr azeotrope (48 wt. %) and the mixture was heated to boiling. The HBr content was determined quantitatively by AgNO_3 precipitation and gravimetric determination of AgBr from a solution aliquot at the moment of mixing, after 15 min and after 30 min boiling.

EXAMPLE 4

Metathesis of Brominated Methane Over Selected Catalysts

A series of experiments were conducted in which methane was brominated in a manner substantially the same as or similar to that described in Example 1 (10 sccm methane bubbled through room temperature bromine, followed by passage of the mixture through a reactor tube heated to 500 °C), and the bromination products were then passed over various metal-ion exchanged or impregnated zeolite catalysts, at atmospheric pressure (total pressure), at a temperature of from 350 °C to 450 °C, with a residence time of 40 seconds. Table 2 summarizes the distribution of metathesis products. Catalysts are denoted by metal ion (e.g., Ba, Co, Mn, etc.) and by type of Zeolyst Int'l. zeolite (e.g., 5524, 58, 8014, etc.). The mass (mg) of each product, as well as the total mass of products is given for each run. The abbreviations, B, PhBr, T, X, and M refer to benzene, phenyl bromide, toluene, xylene, and mesitylene, respectively.

TABLE 2

Metathesis of Brominated Methane Over Selected Catalysts							
T (C)	Catalyst	B	PhBr	T	X	M	Total (mg)
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

Metathesis of Brominated Methane Over Selected Catalysts

T (C)	Catalyst	B	PhBr	T	X	M	Total (mg)
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
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

Metathesis of Brominated Methane Over Selected Catalysts

T (C)	Catalyst	B	PhBr	T	X	M	Total (mg)
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
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

Metathesis of Brominated Methane Over Selected Catalysts

T (C)	Catalyst	B	PhBr	T	X	M	Total (mg)
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
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

79

EXAMPLE 5

5

Hydrodehalogenation Of Bromobenzene, And Catalyst Regeneration

A test solution (1.5 ml/hr), which includes 1.9 wt % bromobenzene (PhBr) dissolved in dodecane, diluted by N₂ (1.1 ml/min) was fed into a tubular quartz reactor in which 3.6 g of highly dispersed precious metal catalyst (Pd/Al₂O₃, 0.5 wt %) was loaded. The reaction was carried out at 325 °C with a residence time of 15 s. The reaction effluent was trapped in a bubbler with 8 ml 4M NaOH solution pre-added. The carrier gas as well as the gaseous product were collected in a gas bag. All of the carbon-based products in the gas phase and oil phase in the liquid product were subjected to GC analysis. For the base trap solution, the HBr concentration was measured with an ion-selective electrode. Based on all of these measurements, carbon and bromine balances were calculated.

The experiment was continuously run for over 300 hours until the conversion of PhBr dropped from 100% in the initial 70 hrs to below 30% (FIG. 31). Hydrodebromination of PhBr took place over the catalyst bed with the formation of benzene ("BZ") and HBr as the major products, accompanied with some light hydrocarbons (C₃-C₇) being detected as byproducts, which originated from solvent decomposition. Carbon deposition was recognized as the primary reason for deactivation of the catalyst. The catalyst proved to be re-generable via decoking at 500 °C with O₂ oxidation (5 ml/min) for 10 hrs, followed by H₂ reduction (20 ml/min) at 400 °C for 3 hrs. The regenerated catalyst was identified to be as effective as the fresh catalyst, as confirmed by its ability to catalyze the same hydrodebromination reaction without activity loss in the first 70 hours (FIG. 32).

EXAMPLE 6

The gas flow rate inlet to the HBr absorption process is 700,000 m³/h at a temperature of 50 °C and includes HBr and hydrocarbons. The molar concentration of HBr is more than 70% of the feed mixture. The gas is fed to an absorption column that is cooled externally with liquid recirculation through a heat exchanger. The liquid inlet to the absorption column is an aqueous HBr stream also at a temperature of 50 °C and has a flowrate of 7,600,000 kg/h, with the HBr concentration of 50% by weight. The liquid outlet stream from the HBr absorption column has a flow rate of 10,800,000 Kg/h with a HBr concentration of 65% by weight. The liquid outlet is

then sent to the evaporation section where 3,200,000 kg/h of HBr is recovered by heating the liquid stream to a temperature of 120 °C. The liquid outlet from the evaporator is returned to the absorption column. Two absorption columns are required in the exemplary embodiment, each with a diameter of 8 meters and a height of 8 meters. Packing material can be used in the column to improve the absorption process.

EXAMPLE 7

The gas flow rate inlet to the HBr absorption process is 700,000 m³/h at a temperature of 100 °C and includes HBr and hydrocarbons. The molar concentration of HBr is more than 70% of the HBr and hydrocarbons feed mixture. A distillation scheme is used to separate HBr from hydrocarbons. The distillation system operates at a pressure between 10 atm and 30 atm. A first distillation column separates methane and C₂ from the rest of the components and requires 24 theoretical stages. The condenser duty for this column is 310 MMkcal/h and the condenser temperature is -35 °C. The reboiler duty is 112 MMkcal/h and the reboiler temperature is -7 °C. A second distillation column separates methane from C₂ and HBr. The bottoms stream consists of C₂ with a small amount of HBr. This column requires 18 theoretical stages. The third distillation column separates HBr from other components heavier than HBr. The distillate is HBr with more than 99% purity. This column requires 37 theoretical stages. The condenser duty for the column is 290 MMkcal/h and the condenser temperature is -9 °C. The reboiler duty is 440 MMkcal/h and the reboiler temperature is -36 °C. The fourth distillation column separates light gases from the rest of the components and requires 10 theoretical stages. The condenser duty for this column is 30 MMkcal/h and the condenser temperature is -28 °C. The reboiler duty is 65 MMkcal/h and the reboiler temperature is 233 °C.

EXAMPLE 8

The gas outlet from the coupling reactor has HBr weight fraction of 72%. This stream is cooled down to 29 °C, and vapor-liquid flash separation is used to remove heavy hydrocarbons. The vapor outlet from the flash is at a pressure of 3 atm and a flow rate of 26870 m³/hr. The aq. HBr inlet to the absorption column has 52% HBr by weight and a flow rate of 339512 kg/hr. The concentrated HBr at the bottom of the absorption column has 65% HBr by weight and a flow rate of 471950 kg/hr. Eight stages are required for the absorption column. The concentrated HBr stream is sent to a stripper where the column with six stages operates at a pressure of 15 atm.

81

The reboiler temperature is 187 °C. Dehydrated HBr leaves the top of the stripping column with 99% HBr by weight with 1% water by weight and the bottoms stream of the stripper consists of Aq. HBr with 52% HBr by weight and is returned back to the absorption column.

5

EXAMPLE 9

Bromine Recovery Using Chilled Brine

The test setup consisted of three test vessels that were connected in series. The first contained liquid bromine at 15 °C and atmospheric pressure. The second contained a brine solution consisting of 100 ml of 24.7% by weight NaCl in water. The third vessel contained 30 ml of 4 M NaOH as a bromine trap to capture any bromine passing through the chilled brine vessel. A nitrogen carrier stream was introduced into the bottom of the bromine vessel at 10 sccm and allowed to bubble through the liquid bromine. The bromine partial pressure at this temperature was 0.18 atm. The nitrogen and bromine then passed in series to the bottom of the chilled brine and sodium hydroxide solutions in order to ensure proper gas to liquid contact.

Three tests were conducted using the test setup. The first test was conducted using a chilled brine at a temperature of -5 °C with a bromine flow for 3 hours. The second test used a chilled brine at -10 °C and was conducted for 2.5 hours. The results of the first two absorption tests are shown in Table 3. The last test measured the absorption characteristics of the system over time. This test measured the absorption amounts at six times over a 12 hour absorption run. The results of the 12 hour absorption test are shown in Table 4a. Bromine breakthrough to the NaOH trap increases with time on stream as shown in Table 4b. This is a result of saturating the brine solution with bromine, thereby, reducing the capture capacity of the chilled brine.

25

Table 3

Br₂ Recovery Using Chilled Brine

	Br ₂ Absorbed (g/hr-L)	Br ₂ Distribution (%)
Brine at -5 °C (Trapping for 3 hr)		
Brine	7.6	95.1
NaOH	0.4	4.9
Br Balance (%)		94.5

82

Brine at -10 °C (Trapping for 2.5 hr)		
Brine	7.9	98.5
NaOH	0.1	1.5
Br Balance (%)		92.2

Table 4a

Average Br₂ Recovery Using Chilled Brine

	Br ₂ Absorbed (g/hr-L)	Br ₂ Distribution (%)
Brine at -5 °C (Trapping for 12 hr)		
Brine	7.8	88.1
NaOH	1.1	11.9
Br Balance (%)		101.3

5

Table 4b

Time Dependence of Bromine Breakthrough in Base Trap

Time	Bromine breakthrough Percentage in base Trap
0-2	2.5
2-4	7.5
4-6	9.3
6-8	13.9
8-10	19.6
10-12	19.6

EXAMPLE 10

In this example, 0.5 g SeO₂ was loaded into two bubbler containers. A 3.06 ml 48 wt. % aqueous HBr solution (2.187 g HBr, 4.56 g soln.) was added in the first container, and a 4.08 ml of the same solution (2.917 g HBr, 6.08 g soln.) was added in the second container at room temperature. The samples were submerged in a preheated oil bath at 100 °C. A 3 ml/min. oxygen stream was passed over the containers with the gas leaving the containers passed through 15 ml 4 M NaOH solution that captured all bromine vapors. The NaOH traps were changed every hour and the bromine content was determined by iodometric titration with standard 0.1000 M Na₂S₂O₃. The results are shown in Table 5 below.

10

TABLE 5

Time, h	Sample 1	Sample 2	mol Br/hour(1)	mol Br/hour(2)	mmol Br ₂ /ml*min(1)	mmol Br ₂ /ml*min(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

15

EXAMPLE 11

In this example, 1 g SeO₂ was loaded into two bubbler containers. A 3.06 ml, 62 wt. % aqueous HBr solution was added to the first one (2.915.6 g HBr, 4.7 g soln.), and 3.67 ml of the same solution to the second one (3.645 g HBr, 5.88 g soln.) at room temperature. The samples were submerged in a preheated oil bath at 100 °C. A 3 ml/min. oxygen stream was passed over

the containers with the gas leaving the containers passed through 15 ml 4 M NaOH solution that captured all bromine vapors. The NaOH traps were changed every hour and the bromine content was determined by iodometric titration with standard 0.1000 M Na₂S₂O₃. The results are shown in Table 6 below.

5

TABLE 6

Time, h	Sample 1	Sample 2	mol	mol	mmol	mmol
			Br/hour(1)	Br/hour(2)	Br ₂ /ml*min(1)	Br ₂ /ml*min(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

EXAMPLE 12

- 10 In this example, 1 g SeO₂ was loaded into two bubbler containers. A 5.12 ml, 68 wt. % aqueous HBr solution was added to the first one (5.83 g HBr, 8.81 g soln.), and 7.16 ml of the same solution to the second one (7.29 g HBr, 12.60 g soln.) at room temperature. The samples were submerged in preheated oil bath at 100 °C. A 3 ml/min. oxygen stream was passed over the containers with the gas leaving the containers passed through 15 ml 4 M NaOH solution that
- 15 captured all bromine vapors. The NaOH traps were changed every hour and the bromine content determined by iodometric titration with standard 0.1000 M Na₂S₂O₃. The results are shown in Table 7 below.

85

TABLE 7

Time, h	Sample 1	Sample 2	mol Br/hour(1)	mol Br/hour(2)	mmol Br ₂ /ml*min(1)	mmol Br ₂ /ml*min(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

EXAMPLE 13

In this example, 1 g SeO₂ was loaded in a bubbler container. A 5 ml, 68 wt. % aqueous HI solution was added to the bubbler container (5.83 g HI, 8.81 g soln.) at room temperature. The sample was submerged in preheated oil bath at 100 °C. A 3 ml/min. oxygen stream was passed over the container with the gas leaving the container passed through 15 ml 4 M NaOH solution that captured all iodine vapors. The NaOH traps were changed every hour and the iodine content determined by titration with standard 0.1000 M Na₂S₂O₃.

10

EXAMPLE 14

In this example, three samples of 20 grams of H-exchanged zeolite was refluxed at 100 °C with 300 mL 0.1 M, 1 M and saturated H₂C₂O₄ (~ 1.15 M) correspondingly for 2 hours. The zeolite was filtered, washed and dried slowly. The resulted ZSM-5 modified materials were exchanged with 0.1 M Mn(NO₃)₂ for at least eight hours, filtered, washed and dried. The three samples were tested for coupling of methyl bromide at 425 °C with a residence time of 3 seconds. The data is summarized in Table 8 shown below.

20

TABLE 8

Catalyst	Benzene/BTX, %	BTX, %	Coke, %	C-Bal. %	[H ₂ C ₂ O ₄], mol/l
----------	----------------	--------	---------	----------	--

Mn3024_0	19.1	39.4	5.4	97.9	N/A
De-Al					
Mn3024_1	25.5	42.4	5.4	94.7	0.1
De-Al					
Mn3024_2	26.7	41.5	5.2	94.6	1.0
De-Al					
Mn3024_3	30.8	40.8	6.5	93.6	1.15

EXAMPLE 15

In this example, the effect of water vapors on the catalytic conversion of methyl bromide conversion to BTX products using conditions typical for a BTX process (425 °C, 0.5 atm. methyl bromide partial pressure, 5 s residence time) were examined. The results are summarized below in Table 9, showing the trend of the coke generated as a function of water added. It is important to note that the products distribution is relatively unchanged by the water addition to the reaction mixture .

10

TABLE 9

T Bubbler (°C)	None	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
% Coke	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

15

EXAMPLE 16

In this example, a modified ZSM-5 catalyst was used to produce mesitylene from methylbromide. 1.0 gram of 7% CuO/0.5% ZnO impregnated ZSM-5 catalyst was loaded into a test cell with operating conditions as follows: a reaction temperature of 400°C, a reaction time of 1 hour, a residence time of 0.8 sec, a flow rate of MeBr vapor of 12.28 sccm, and a total gas flow rate of 25 sccm. The main aromatic products were mesitylene, 49.3 wt%, and xylene, 23.1 wt%. Benzene production was suppressed: 2.5 wt%.

EXAMPLE 17**Catalyst Preparation of SAPO-34 based Catalysts**

A solution of 12.6g of 85% phosphoric acid, 1.6g of 37% HCl and 20.3 g of de-ionized water was added to 27.2 of aluminum isopropoxide in a PE bottle. The bottle was shaken for 1 min, after which 4.0 g of Ludox SM-30 (manufacturer) colloidal silica was added, and the bottle was shaken again for 1 min. Then 56.2 g 35% TEAOH (tetraethylamine hydroxide) and 9.1g water were added and the bottle was shaken for 1 min. The mixture was then transferred to a Teflon-lined autoclave, and left for 48 h under constant agitation at room temperature. The composition of the resulting gel, expressed in terms of the molar ratios, was TEAOH : Al₂O₃ : 0.89 P₂O₅ : 0.3 SiO₂ : 0.2 HCl : 64H₂O. The temperature was then increased to 215°C, and the mixture was heated for 100 h at this temperature. After washing the precipitate with de-ionized water followed by drying at 120°C and calcination at 600°C for 6 h, a powder sample was obtained. The pure SAPO-34 phase (CHA) was identified from XRD measurements. Partial framework substitution with metals such as Co, Ni, Fe, Mn or Ga was conducted by mixing the individual nitrate salt into the starting mixture solution with a molar ratio of metal/Al₂O₃ ~ 0.02.

EXAMPLE 18**Catalyst Preparation of ZSM-5 based catalysts**

Commercially available HZSM-5 materials with different SiO₂/Al₂O₃ ratios purchased from ZEOLYST International were used as the initial materials in this work. A representative example is CBV 8014, abbreviated here as 8014. 8014 is an H-exchanged type ZSM-5 with a SiO₂ / Al₂O₃ ratio of 80. The materials were modified by loading various metals via wet impregnation starting from their salt solutions. The doped or exchanged metals involves Mg, Ca,

88

Sr, Ba, K, Ag, P, La, or Zn and the loading amounts varied in the range of 0.1 to 10% by weight. The metal doped catalysts were further activated by calcination in the temperature range of 500 to 800°C for 6 h prior to use. XRD patterns for the initial material and the ones with metal doped were obtained to verify the compositions. The loading of Mg or Ca slightly affected the peak strengths but did not change the zeolite structures.

EXAMPLES 19

Some non ZSM-5 and non SAPO-34 materials such as ferrierite structure zeolite and a aluminophosphate (AlPO-5) can also be applied in the conversion of CH₃Br to light olefin. These materials are either commercial available or were synthesized in our lab. AlPO-5 was synthesized following the procedure described in IZA website with small modifications. The synthesis procedure is as follows.

- (1) Mix 7g water with 3.84 g 85% phosphoric acid
- (2) Add 2.07 g triethylamine (TEA) drop wise to (1)
- (3) Add 5.23g aluminum isopropoxide to (2) in small amounts at 0°C with intense stirring then stir the mixture at room temperature for 2 h
- (4) Add 0.83g 40% HF (in water) and 89.2 g water to (3), stir for 2 h
- (5) Hydrothermal synthesis at 180°C (preheated oven) for 23 h
- (6) Wash the precipitate with DI water
- (7) Dry the precipitate at 120°C for 10 h
- (8) Calcine the powder at 600°C for 6 h

The XRD measurement confirmed that a pure AFI phase that belongs to AlPO-5 was obtained.

EXAMPLE 20

High Ethylene Mode

High light olefin yields as well as high ethylene/propylene ratios can be achieved by using narrow pore zeolite materials and conducting the reactions at elevated temperature. Two typical results were obtained over SAPO-34 or CoSAPO-34 at 500°C with 2.0 sec residence time and 0.2 atm. partial pressure of CH₃Br. The CH₃Br conversion, combined C₂+C₃ yield (C base), combined ethylene + propylene yield (C base) and ethylene/propylene (weight ratio.) reached

89

91.4%, 61.9%, 58.7% and 1.7 for SAPO-34 with 8.1% coke formation (C base) and 97.9%, 65.6%, 60.2%, 1.7 for CoSAPO-34 with 11.7% coke.

A typical product selectivity and C mole yield for different products obtained from SAPO-34 at 500 °C, 0.2 sec and 0.2 atm CH₃Br are shown in Table 10.

5

TABLE 10
CH₃Br Coupling over SAPO-34 at 500°C, 0.2 sec and 0.2 atm CH₃Br

Catalyst, SAPO-34			
Condition, 500°C, 0.2sec, 0.2 atm CH ₃ Br			
C mol Selectivity, %		C mol Breakdown, %	
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	other 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	coke	8.1
CH ₃ Br conversion, %		91.4	
C ₂ ⁼ /C ₃ ⁼ (wt)		1.67	
C Balance, %		100.3	

10

EXAMPLE 20

High Propylene Mode

High combined light olefin yield and high propylene selectivity was obtained from ZSM-5 based catalyst at relative lower temperature, 400 °C and short residence time, <1 sec. The

catalysts modified by loading alkaline earth metals (e.g. Mg, Ca, Sr or Ba) show excellent performance.

Using a ZSM-5 based catalyst with 5% Mg loading, 5%Mg/8014-750, 98.3% CH₃Br conversion, 54.3% LO yield with ethylene/propylene weight ratio 0.10 were achieved at 400°C with 0.5 sec residence time and 0.1 atm CH₃Br. Much lower coke formation (0.6%) was measured compared with SAPO-34 based materials. The catalyst also showed excellent reproducibility during the test of over 20 cycles. The product selectivity and C mole yield for different products obtained using this catalyst are shown in Table 11.

10

Table 11

CH₃Br Coupling over 5%Mg/8014-750 at 400°C, 0.5 sec and 0.1 atm. CH₃Br

Catalyst, 5%Mg/8014-750			
Condition, 400°C, 0.5sec, 0.1 atm CH ₃ Br			
C mol Selectivity, %		C mol Breakdown, %	
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	other 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	coke	0.6
CH ₃ Br conversion, %		98.3	
C ₂ ⁼ /C ₃ ⁼ (wt)		0.1	
C Balance, %		92.1	

91

EXAMPLE 21

Moderate ethylene mode

High light olefin yield, >50%, flexible ethylene and propylene fractions (ethylene/propylene weight ratio, 0.3 to 1.3) can be achieved either by using SAPO-34 and ZSM-5 based catalysts independently at a wide temperature condition or by using the two types of materials sequentially. Initially, the feed was allowed to contact SAPO-34, where high ethylene/propylene ratio and incomplete CH₃Br conversion (70 - 80%) were achieved, and then let the product gasses pass through the second catalyst bed where highly active ZSM-5 based catalyst was loaded, which substantially consumed all unconverted CH₃Br and produce more propylene than ethylene as a compromise. As a results, a high CH₃Br conversion and acceptable ethylene/propylene fraction can be achieved from this mixed catalyst system. It is expected that this combinational method still has large room for further improvement through optimizing the conditions for the two catalyst beds.

From a sequential mixed catalyst system SAPO-34 B + 5%Sr/8014-750, the CH₃Br conversion, light olefin yield and ethylene/propylene ratios reached 93.3%, 51.7% and 0.7 respectively at 475°C, with 2.1 sec residence time (2.0 sec over SAPO 34-B and 0.1sec over 5%Sr/8014-750) and 0.2 atm CH₃Br.

One typical result obtained from SAPO-34 B + 5%Sr/ZSM-5 are shown in Table 12.

Table 12

CH₃Br Coupling over SAPO-34B + 5%Sr/8014-750 at 475°C, 2.1 sec and 0.2 atm. CH₃Br

Catalyst, SAPO-34B + 5%Sr/8014-750			
Condition, 475°C, 2.1sec, 0.2 atm CH ₃ Br			
C mol Selectivity, %		C mol Breakdown, %	
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	other C ₁ -C ₆	20.4

92

WO 2010/009376		- 85 -	PCT/US2009/050955	
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	coke	7.3	
CH ₃ Br conversion, %		93.3		
C ₂ =/C ₃ = (wt)		0.71		
C Balance, %		100.9		

Table 13 summarizes more results on the three operation modes.

5

Table 13

Summary of the Results for Three Modes of Operation: (1) High ethylene, (2) High Propylene, and (3) Moderate Ethylene

Mode	Catalyst	Temp/		PCH ₃ Br	Conv. %	LO Yield, %	C ₂ =/C ₃ = (wt)	Coke, %	C-Balance, %
		C	(sec) [†]						
High 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
High C ₃ =	5%Mg/ZSM-5	400	0.5	0.1	98.3	54.2	0.1	0.6	95.6
Moderate C ₂ =	SAPO-34	475	2.0	0.2	88.1	54.2	1.3	7.6	99.9
	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
	Mixed Catalyst*	475	2.1	0.2	93.3	51.7	0.7	7.3	100.9

10 * SAPO-34-B + 5%Sr/8014-750 (1.55g + 0.1g)

93

EXAMPLE 22

Ferrierite

A non ZSM-5, non-SAPO-34 materials, with 2-dimensional and 10-ring ferrierite structure was tested under the conditions for coupling reactions. A commercial available ferrierite, CP914 (Zeolyst) with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 55 was tested at 475°C , 0.2 atm CH_3Br with a residence time 15 of 1.0 sec. The catalyst exhibited moderate activity towards the reaction and moderate ethylene selectivity. The CH_3Br conversion, light olefin yield and ethylene/propylene ratio reached 49.8%, 14.8% and 0.89% respectively. The results are shown in Table 14.

10

Table 14

CH_3Br Coupling over Ferrierite at 475°C , 1.0 sec and 0.2 atm. CH_3Br

Catalyst, ferrierite (CP914)			
Condition, 475°C , 1.0sec, 0.2 atm CH_3Br			
C mol Selectivity, %		C mol Breakdown, %	
CH_4	10.9		
C_2H_4	13.9		
C_2H_6	1.1		
C_3H_6	15.8	$\text{C}_2^= + \text{C}_3^=$	14.8
C_3H_8	3.4	other $\text{C}_1\text{-C}_6$	18.0
C_{4-6}	20.7	BTXM+	3.9
BTXM+	7.9	CH_3Br	50.2
RBr	14.9	RBr	7.4
Coke	11.4	coke	5.7
CH_3Br conversion, %		49.8	
$\text{C}_2^=/\text{C}_3^=$ (wt)		0.89	

94

C Balance, % 99.9

EXAMPLE 23

AlPO-5

5 Another non-ZSM-5 and non-SAPO-34 type zeolite, AlPO-5 was synthesized in the lab following a procedure described on IZA website. XRD measurement confirmed the existence of one dimensional AFI structure in our sample. The coupling reaction was conducted at 400°C, 0.2 atm CH₃Br with a residence time of 2 sec. The catalyst gave 8.8% CH₃Br conversion with light olefin yield of 1.2% and ethylene/propylene weight ratio of 0.62. The results are shown in
10 Table 15.

Table 15

CH₃Br Coupling over AlPO-5 at 400°C, 2.0 sec and 0.2 atm CH₃Br

Catalyst, C-H-5			
Condition, 400°C, 2sec, 0.2 atm CH ₃ Br			
C mol Selectivity, %		C mol Breakdown, %	
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	other 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

95

Coke	43.0	coke	2.5
CH ₃ Br conversion, %		8.8	
C ₂ =/C ₃ = (wt)		0.62	
C Balance, %		96.8	

EXAMPLE 24

Effect of Reaction Temperature over SAPO-34

5 The coupling of bromomethane was conducted over SAPO-34 in a temperature range from 400 to 500 °C. It was found that high temperature favors the formation of ethylene and propylene. It was observed that increasing the reaction temperature significantly enhanced CH₃Br conversion, light olefin yield and the ethylene/propylene weight ratio. Coke amount also increased from 4.0% at 400°C to 8.1% at 500°C. At the temperature higher than 475 °C, CH₃Br
10 conversion exceeded 88%, light olefin yield reached 55% or higher and the ethylene/propylene weight ratios were higher than 1. Examining the product selectivity, it was found that high temperature may promote C₄ decomposition, suppresses C₃H₈ and RBr formation and as a result, produces more ethylene and methane while with less C₄ product formation. The results are shown in FIG 33 and Table 16.

15

Table 16

Effect of Reaction Temperature on Product Selectivity over SAPO-34

Catalyst, SAPO-34					
Condition, 2.0sec, 0.2 atm CH ₃ Br					
C mol Selectivity, %					
	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

76

WO 2010/009376

- 89 -

PCT/US2009/050955

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

EXAMPLE 25

Catalyst stability and reproducibility

5 The stability of the catalyst system for at least 10 cycles including reactions has been demonstrated with SAPO-34 catalyst. Reactions were run at 475 °C with 0.2 sec residence time and 0.2 atm. partial pressure CH₃Br. Catalyst regeneration (decoking) was done at 500°C overnight with 5 sccm air. The catalyst showed excellent stability and reproducibility in terms of CH₃Br conversions, light olefin yields, ethylene/propylene ratios, coke amounts etc. The results, as a function of cycle number, are displayed in FIG. 34. No noticeable catalyst decay was observed under these conditions and no structure changes were observed in XRD measurements.

EXAMPLE 26

15 Effect of Residence Time on Product Distribution over 5%Mg/8014

 Using the catalyst of 5%Mg/8014 we investigated the effect of residence time by changing the residence time from 0.1 sec to 5 sec. The data, displayed in FIG. 35 show that short residence time (<1 sec) favors the formation of light olefin while longer residence time lead to more BTX and light alkanes (propane and butanes), which contribute to the major component of "other C₁ - C₆".

EXAMPLE 27**Methanol to Light Olefin Comparison**

Methanol coupling to light olefin (MTO) experiments were also conducted with two GRT catalysts, 5%Mg/8014, and 5%Ca/8014 and a commercially available MTO catalyst (Grace Davison olefin Oultra). Reactions were run at 400°C, 0.1 atm. partial pressure MeOH and a residence time of 0.5 sec. The results are summarized in Table 17. The GRT catalysts have higher combined ethylene+propylene yield.

10

Table 17

Comparison of GRT catalysts and Grace Davison C.A.O.C for Conversion of MeOH to Light Olefins at 400 °C, 0.1 atm. MeOH and 0.5sec

Catalyst	Utilization	$C_2^{=} + C_3^{=}$	$C_2^{=}/C_2$	$C_3^{=}/C_3$
5%Mg/8014	93%	47% (7/40)	100%	97%
5%Ca/8014	87%	51% (3/48)	100%	100%
Olefin Oultra	95%	37% (12/25)	100%	85%

15

EXAMPLE 28

In order to demonstrate the above expected results, a lab scale setup was used for bromination reaction. Typical bromination reaction conditions of about 500 °C, 60 sec residence time, 70 % CH₄ conversion, 1.5 sccm O₂ was run for about 2 hours. The product gasses passed through the Ba(OH)₂ solution to precipitate CO₂ generated during bromination. After the first reaction cycle, the inlet portion of the reactor appears clean, while the portion disposed downstream of the NiBr₂ bed appears to have accumulated coke. The coke deposited downstream of NiBr₂ was decoked in the second cycle by switching feed directions. Here the coke from the bottom portion (the downstream portion in the first run) was collected after removal of the NiBr₂ from the reactor. The measurements of the amount of coke are shown in

98

FIG. 36. The results indicate that most of the coke oxidized in the first cycle during bromination. The total coke measured in this configuration appears to be greater than an empty tube bromination (based case), which may be due to CH_2Br_2 conversion into CO_2 during bromination in the presence of oxygen.

5 The invention has been described with references to various examples and preferred embodiments, but is not limited thereto. Other modifications and equivalent arrangements, apparent to a skilled person upon consideration of this disclosure, are also included within the scope of the invention. With reference to FIG. 1 and FIG. 2, in an alternate embodiment of the invention, the products 25 from the bromine generation reactor are fed directly into the
10 bromination reactor 3. The advantage of such a configuration is in eliminating the bromine holdup needed in the flash unit 27, thereby reducing the handling of liquid bromine. Also, by eliminating the bromine scavenging section including units 26, 27, 31 and 34, the capital cost for the process can be reduced significantly. For energy efficiency, it is desirable to have the outlet of bromine generation be equal to the bromination temperature. For bromine generation, cerium-
15 based catalysts are therefore preferred over copper-based catalysts in this embodiment, since cerium bromide has a higher melting point (722 °C) than copper (I) bromide (504 °C). The presence of oxygen in bromination and coupling reduces the selectivity to the desired products; therefore, the bromine generation reactor must consume all of the oxygen in the feed. In this embodiment, the monobromide separation 5 must be modified to remove water using a liquid-
20 liquid split on the bottoms stream of the distillation column 51. The water removed in the liquid-liquid split contains HBr, which can be removed from water using extractive distillation (see, *e.g.*, FIG. 9), and then recycled back to the bromine generation section.

Therefore, the present invention is well adapted to attain the ends and advantages mentioned as well as those that are inherent therein. The particular embodiments disclosed
25 above are illustrative only, as the present invention may be modified and practiced in different but equivalent manners apparent to those skilled in the art having the benefit of the teachings herein. Furthermore, no limitations are intended to the details of construction or design herein shown, other than as described in the claims below. It is therefore evident that the particular illustrative embodiments disclosed above may be altered or modified and all such variations are
30 considered within the scope and spirit of the present invention. While compositions and methods are described in terms of "comprising," "containing," or "including" various components or steps, the compositions and methods can also "consist essentially of" or "consist of" the various components and steps. All numbers and ranges disclosed above may vary by some amount. Whenever a numerical range with a lower limit and an upper limit is disclosed, any number and
35 any included range falling within the range is specifically disclosed. In particular, every range of

99

values (of the form, "from about a to about b," or, equivalently, "from approximately a to b," or, equivalently, "from approximately a-b") disclosed herein is to be understood to set forth every number and range encompassed within the broader range of values. Also, the terms in the claims have their plain, ordinary meaning unless otherwise explicitly and clearly defined by the

5 patentee. Moreover, the indefinite articles "a" or "an", as used in the claims, are defined herein to mean one or more than one of the element that it introduces. If there is any conflict in the usages of a word or term in this specification and one or more patent or other documents that may be incorporated herein by reference, the definitions that are consistent with this specification should be adopted.

100

What is claimed is:

1. A method comprising:

providing a first halogen stream;

providing a first alkane stream;

5 reacting at least a portion of the first halogen stream with at least a portion of the first alkane stream in a first reaction vessel to form a first halogenated stream;

providing a second alkane stream comprising C₂ and higher hydrocarbons;

providing a second halogen stream; and

10 reacting at least a portion of the second halogen stream with at least a portion of the second alkane stream in a second reaction vessel to form a second halogenated stream.
2. The method of claim 1 wherein the first halogenated stream, the second halogenated stream, or both comprise alkyl monohalides and alkyl polyhalides and further comprising reacting at least a portion of the alkyl polyhalides with an additional alkane stream to create at least some additional alkyl monohalides.
- 15 3. The method of claim 1 further comprising:

contacting at least a portion of the first halogenated stream, the second halogenated stream, or both with a catalyst to form a product stream that comprises higher hydrocarbons and hydrogen halide.
4. The method of claim 3 further comprising:

20 separating the hydrogen halide from the product stream; and

reacting the hydrogen halide with a source of oxygen to regenerate a halogen stream.
5. The method of claim 1 where the first reaction vessel, the second reaction vessel, or both comprise a halogenation catalyst.
- 25 6. The method of claim 5 wherein the halogenation catalyst comprises at least one catalyst selected from the group consisting of: a zeolite, an amorphous alumino-silicate, an acidic

101

zirconia, a tungstate, a solid phosphoric acid, a metal oxide, a mixed metal oxide, a metal halide, and a mixed metal halide.

7. A method comprising:

providing a halogen stream;

5 providing a first alkane stream;

reacting at least a portion of the halogen stream with at least a portion of the first alkane stream to form a halogenated stream, wherein the halogenated stream comprises alkyl monohalides, alkyl polyhalides, and hydrogen halide; and

10 contacting at least some of the alkyl monohalides with a coupling catalyst to form a product stream that comprises higher hydrocarbons and hydrogen halide.

8. The method of claim 7 further comprising:

providing a second alkane stream;

reacting at least a portion of the second alkane stream with at least a portion of the higher alkyl halides to create at least some additional alkyl monohalides; and

15 contacting at least some of the additional alkyl monohalides with the catalyst to form at least some higher hydrocarbons and hydrogen halide.

9. The method of claim 7 further comprising:

separating the hydrogen halide from the product stream; and

20 reacting the hydrogen halide with a source of oxygen to regenerate the halogen stream.

10. The method of claim 7 wherein the coupling catalyst comprises a reduced aluminum content ZSM-5 zeolite.

11. The method of claim 10 further comprising forming the reduced aluminum content ZSM-5 zeolite by contacting a zeolite with a dealumination agent, wherein the
25 dealumination agent comprises at least one material selected from the group consisting of: a mineral acid, hydrochloric acid, hydrofluoric acid, a chelating agent, ethylenediaminetetraacetic

acid, oxalic acid, malonic acid; steam, an exchange reagent, SiCl_4 , $\text{NH}_4[\text{SiF}_6]$, NH_4HF_2 , AlF_3 , a trialkyl phosphates, an organic phosphites, and a combination thereof.

12. The method of claim 7 wherein the the catalyst comprises a plurality of catalytic materials wherein each catalytic material is disposed in a different reaction vessel.

5 13. The method of claim 8 wherein the higher hydrocarbons comprise light olefins.

14. The method of claim 13 wherein the catalyst comprises at least one material selected from the group consisting of: a crystalline silico-alumino-phosphate; an alumino silicate; SAPO-34; a silico-alumino-phosphate substituted with Co, Ni, Mn, Ga, or Fe; a ZSM-5, a ZSM doped with Mg, Ca, Sr, Ba, K, Ag, P, La, or Zn; erionite; ferrierite; ALPO-5; MAPO-36;
10 ZSM-12; ZSM-57; ZSM-23; ZSM-22; MCM-22; and a combination thereof.

15. The method of claim 7 wherein the catalyst comprises a ZSM-5 catalyst modified with mixture comprising copper oxide and zinc oxide, wherein the higher hydrocarbons comprise mesitylene.

16. The method of claim 7 further comprising:
15 providing a Lewis base molecule; and

contacting the Lewis base molecule with the catalyst contemporaneously with the contacting of at least some of the alkyl monohalides with the coupling catalyst to form the product stream.

17. The method of claim 16 wherein the Lewis base molecule is present in an amount
20 less than about 15% by weight of the total feed to the coupling catalyst.

18. A method comprising:
providing an alkyl halide stream;
contacting at least some of the alkyl halides with a coupling catalyst to form a product stream comprising higher hydrocarbons and hydrogen halide;
25 contacting the product stream with an aqueous solution comprising a metal halide to remove at least a portion of the hydrogen halide from the product stream;
separating at least some of the metal halide from the aqueous solution; and

103

heating the separated metal halide to generate a corresponding halogen.

19. The method of claim 18 wherein the metal halide comprises a metal with multiple stable oxidation states.

20. The method of claim 18 wherein the metal halide comprises CuBr or CuBr₂.

5 21. The method of claim 18 wherein the separating the metal halide from the aqueous solution comprises at least one process selected from the group consisting of: crystallization, evaporation, evaporative crystallization, filtration, and centrifugation.

22. The method of claim 18 wherein the the metal halide is separated from the aqueous solution at a temperature below about 200 °C.

10 23. The method of claim 18 wherein the separated metal halide is heated to a temperature above about 275 °C.

24. The method of claim 18 further comprising:

combining the heated metal halide with an aqueous solution to form the aqueous solution comprising a metal halide.

15 25. The method of claim 18 further comprising:

providing an alkane stream; and

contacting the alkane stream and the corresponding halogen to generate the alkyl halide stream.

26. A method comprising:

20 providing an alkyl halide stream;

contacting at least some of the alkyl halides with a coupling catalyst to form a product stream comprising higher hydrocarbons and hydrogen halide;

contacting the product stream with a solid reactant to remove at least a portion of the hydrogen halide from the product stream; and

25 reacting the solid reactant with a source of oxygen to generate a corresponding halogen.

104

27. The method of claim 26 wherein contacting the product stream with a solid reactant and reacting the solid reactant with a source of oxygen occur at different temperatures.

28. The method of claim 26 wherein the solid reactant comprises a calcium silicate.

29. The method of claim 28 wherein the calcium silicate is doped with an alkali
5 metal.

30. The method of claim 26 wherein the solid reactant comprises at least one material selected from the group consisting of: a nickel oxide, a cobalt oxide, a copper oxide, a calcium oxide, an iron oxide, and a combination thereof.

31. The method of claim 30 wherein the solid reactant is synthesized using a sol-gel
10 method, a sol-gel method coupled with oil-drop method, a co-precipitation based method, or a combination thereof.

32. The method of claim 26 wherein the solid reactant comprises a fluorinated alumina.

33. The method of claim 32 wherein the solid reactant comprises an impregnated
15 metal oxide.

34. The method of claim 32 wherein the solid reactant is doped with an alkali or alkali earth metal.

35. The method of claim 32 wherein the solid reactant is formed by contacting an alumina with a fluorinated agent.

20 36. The method of 26 further comprising:

combining an aqueous fluid with the product stream in a quench column to lower the temperature of the product stream prior to contacting the product stream with the solid reactant.

37. The method of 36 wherein the aqueous fluid is water.

25 38. The method of 36 wherein the quench column comprises at least one column type selected from the group consisting of: a packed bed column, and a spray tower.

39. The method of claim 26 further comprising:

105

contacting the products stream with at least a portion of the hydrogen halide removed with an organic solvent to absorb at least some of the higher hydrocarbons; and

separating the organic solvent comprising at least some of the higher hydrocarbons from the higher hydrocarbons.

5 40. The method of claim 39 wherein the organic solvent is contacted with the products stream in an absorber.

 41. The method of claim 39 wherein the organic solvent comprises a non-volatile hydrocarbon.

10 42. The method of claim 41 wherein the non-volatile hydrocarbon comprises at least one hydrocarbon selected from the group consisting of: mesitylene, diesel, a mixture of C₈ and higher hydrocarbons, and a combination thereof.

 43. The method of claim 39 wherein the higher hydrocarbons are separated from the organic solvent in a series of separators to produce a plurality of streams with different hydrocarbon fractions.

15 44. The method of claim 26 wherein the alkyl halide stream further comprises light hydrocarbons.

 45. The method of claim 44 further comprising:

 passing the products stream through an expansion valve, wherein the products stream comprises at least some of the light hydrocarbons, wherein the temperature of the products
20 stream drops during expansion.

 separating any heavier hydrocarbons that condense from the light hydrocarbons.

 46. The method of claim 45 further comprising:

 thermally contacting the separated light hydrocarbons with the products stream in a heat exchanger prior to the products stream passing through the expansion valve.

25 47. A method comprising:

 providing an alkyl halide stream;

106

contacting at least some of the alkyl halides with a coupling catalyst to form a product stream comprising higher hydrocarbons and hydrogen halide;

separating at least some of the product stream from the hydrogen halide; and

5 contacting the hydrogen halide with oxygen and an aqueous solution comprising a metal capable of forming multiple stable oxidation states to generate a corresponding halogen and water.

48. The method of claim 47 wherein the metal capable of forming multiple oxidation states comprises at least one metal selected from the group consisting of: Cu, Fe, Sb, Mn, V, As, Ru, and a combination thereof.

49. The method of claim 47 wherein the aqueous solution has a pH less than about 7.0.

50. The method of claim 47 wherein the contacting of the hydrogen halide, oxygen, and the aqueous solution takes place at a temperature from about 65 °C to about 300 °C.

15 51. The method of claim 47 wherein the contacting of the hydrogen halide, oxygen, and the aqueous solution takes place at a pressure from about 0.1 atm to about 40 atm.

52. The method of claim 47 further comprising separating the corresponding halogen and the water.

20 53. The method of claim 52 wherein the steps of contacting the hydrogen halide with oxygen and an aqueous solution and separating the corresponding halogen and the water both take place in a reactive distillation unit.

54. The method of claim 52 further comprising:

providing an alkane stream;

25 contacting the alkane stream with the separated corresponding halogen to form the alkyl halide stream.

55. A system comprising:

a coupling reactor comprising a coupling catalyst for receiving an alkyl halide stream and contacting at least a portion of the alkyl halide stream with the coupling catalyst to form a product stream comprising higher hydrocarbons and hydrogen halide;

5 a separator unit for separating at least some of the product stream from the hydrogen halide; and

an oxidation reactor comprising an aqueous solution comprising a metal capable of forming multiple stable oxidation states for receiving a source of oxygen and at least a portion of the hydrogen halide from the separator unit and generating a corresponding halogen and water.

10 56. The system of claim 55 wherein the metal capable of forming multiple oxidation states in the oxidation reactor comprises at least one metal selected from the group consisting of: Cu, Fe, Sb, Mn, V, As, Ru, and a combination thereof.

57. The system of claim 55 wherein the aqueous solution in the oxidation reactor has a pH less than about 7.0.

15 58. The system of claim 55 wherein the oxidation reactor is at a temperature from about 65 °C to about 300 °C.

59. The system of claim 55 wherein the oxidation reactor is at a pressure from about 0.1 atm to about 40 atm.

20 60. The system of claim 55 wherein the oxidation reactor comprises at least one reactor type selected from the group consisting of: a continuous stirred tank reactor, a plug flow reactor, a packed column reactor, a fixed bed reactor, and a fluidized bed reactor.

61. The system of claim 55 further comprising a product separator for receiving the products of the oxidation reactor and separating the corresponding halogen and the water.

25 62. The system of claim 55 further comprising a halogenation reactor for receiving a halogen stream and an alkane stream and generating the alkyl halide stream.

63. A method comprising:

providing a halogen stream;

providing an alkane stream;

108

providing a decoking agent; and

reacting at least a portion of the halogen stream with at least a portion of the alkane stream in the presence of a halogenation catalyst and the decoking agent to form a halogenated stream.

5 64. The method of claim 63 further comprising a metal bromide catalyst downstream of the halogenation catalyst.

65. The method of claim 64 further comprising a metal bromide catalyst disposed between two sections of the halogenation catalyst.

10 66. The method of claim 63 wherein the decoking agent comprises at least one agent selected from the group consisting of water, oxygen, and a combination thereof.

67. The method of claim 63 further comprising:

contacting at least a portion of the halogenated stream with a catalyst to form a product stream that comprises higher hydrocarbons and hydrogen halide.

15 68. The method of claim 63 wherein the flow direction of the halogen stream, the alkane stream, and the decoking agent cycles relative to the halogenation catalyst.

20 69. The method of claim 63 wherein the reacting at least a portion of the halogen stream with at least a portion of the alkane stream in the presence of a halogenation catalyst and the decoking agent to form a halogenated stream occurs in a reactor comprising at least one reactor type selected from the group consisting of: a fixed bed reactor, a vertical fixed bed reactor, and a radial bed reactor.

25 70. The method of claim 64 wherein the metal halide catalyst comprises at least one material selected from the group consisting of: copper oxide, mangesium oxide, yttrium oxide, nickel oxide, cobalt oxide, iron oxide, calcium oxide, vanadium oxide, molybdenum oxide, chromium oxide, manganese oxide, zinc oxide, lanthanum oxide, tungsten oxide, tin oxide, indium oxide, bismuth oxide, a copper halide, a mangesium halide, a yttrium halide, a nickel halide, a cobalt halide, an iron halide, a calcium halide, a vanadium halide, a molybdenum halide, a chromium halide, a manganese halide, a zinc halide, a lanthanum halide, a tungsten halide, a tin halide, a indium halide, a bismuth halide, and a combination thereof.

(209)

71. The method of claim 63 wherein the decoking agent comprises less than about 5% by volume of the feed to the reaction.

72. The method of claim 65 further comprising:

separating the hydrogen halide from the product stream; and

5 reacting the hydrogen halide with a source of oxygen to regenerate a halogen stream.

73. The method of claim 67 wherein the halogenation catalyst comprises at least one catalyst selected from the group consisting of: a zeolite, an amorphous alumino-silicate, an acidic zirconia, a tungstate, a solid phosphoric acid, a metal oxide, a mixed metal oxide, a metal halide,
10 and a mixed metal halide.

74. A method comprising:

providing a gas phase stream comprising an elemental halide;

contacting the gas phase stream with a chilled brine in the liquid phase, wherein the chilled brine comprises an aqueous solution and a salt;

15 separating the elemental halogen along with the chilled brine from the remainder of the gas phase stream that remains in the gas phase; and

separating the elemental halide from the chilled brine.

75. The method of claim 74 wherein the elemental halide comprises at least one halide selected from the group consisting of: bromine, chlorine, fluorine, and iodine.

20 76. The method of claim 74 wherein the chilled brine lowers the temperature of the gas phase stream from about 10 °C to about -30 °C.

77. The method of claim 74 wherein the salt is a halide salt and wherein the halide of the halide salt is the same halide as the elemental halogen.

25 78. The method of claim 74 wherein the chilled brine comprises from about 0.1% to about 60% by weight of the salt.

79. The method of claim 74 wherein the elemental halide is separated from the chilled brine by liquid-liquid phase separation.

110

80. The method of claim 74 wherein the elemental halide is separated from the chilled brine by heating the chilled brine to vaporize the elemental halide.

81. The method of claim 74 further comprising:

providing a product stream comprising a hydrogen halide; and

5 contacting the product stream with an oxidation catalyst in the presence of oxygen to generate the gas phase stream comprising an elemental halide and water.

82. The method of claim 74 further comprising:

providing a first alkane stream;

10 reacting at least a portion of the halogen stream with at least a portion of the first alkane stream to form a halogenated stream, wherein the halogenated stream comprises alkyl monohalides, higher alkyl halides, and a hydrogen halide;

providing a second alkane stream; and

reacting at least a portion of the second alkane stream with at least a portion of the higher alkyl halides to create at least some additional alkyl monohalides.

15 83. The method of claim 82 further comprising:

contacting at least some of the alkyl monohalides and at least some of the additional alkyl monohalides with a catalyst to form a product stream that comprises higher hydrocarbons and hydrogen halide.

84. A method comprising:

20 providing an alkyl halide stream;

contacting at least some of the alkyl halides with a coupling catalyst to form a product stream comprising higher hydrocarbons and hydrogen halide;

separating the hydrogen halide from the product stream; and

25 reacting the hydrogen halide with a source of oxygen in the presence of an oxidation catalyst to generate a corresponding halogen.

(11)

85. The method of claim 84 wherein the hydrogen halide is separated from the product stream using temperature swing absorption.

86. The method of claim 85 further comprising:

providing an aqueous hydrogen halide stream;

5 providing an absorption vessel;

providing a separation vessel;

contacting the product stream with the aqueous hydrogen halide stream in the absorption vessel to absorb at least some of the hydrogen halide in the product stream in the aqueous hydrogen halide stream;

10 transferring the aqueous hydrogen halide stream containing at least some of the hydrogen halide to the separation vessel, wherein at least a portion of the hydrogen halide in the aqueous hydrogen halide stream is removed through heating; and

recycling the aqueous hydrogen halide stream to the absorption vessel.

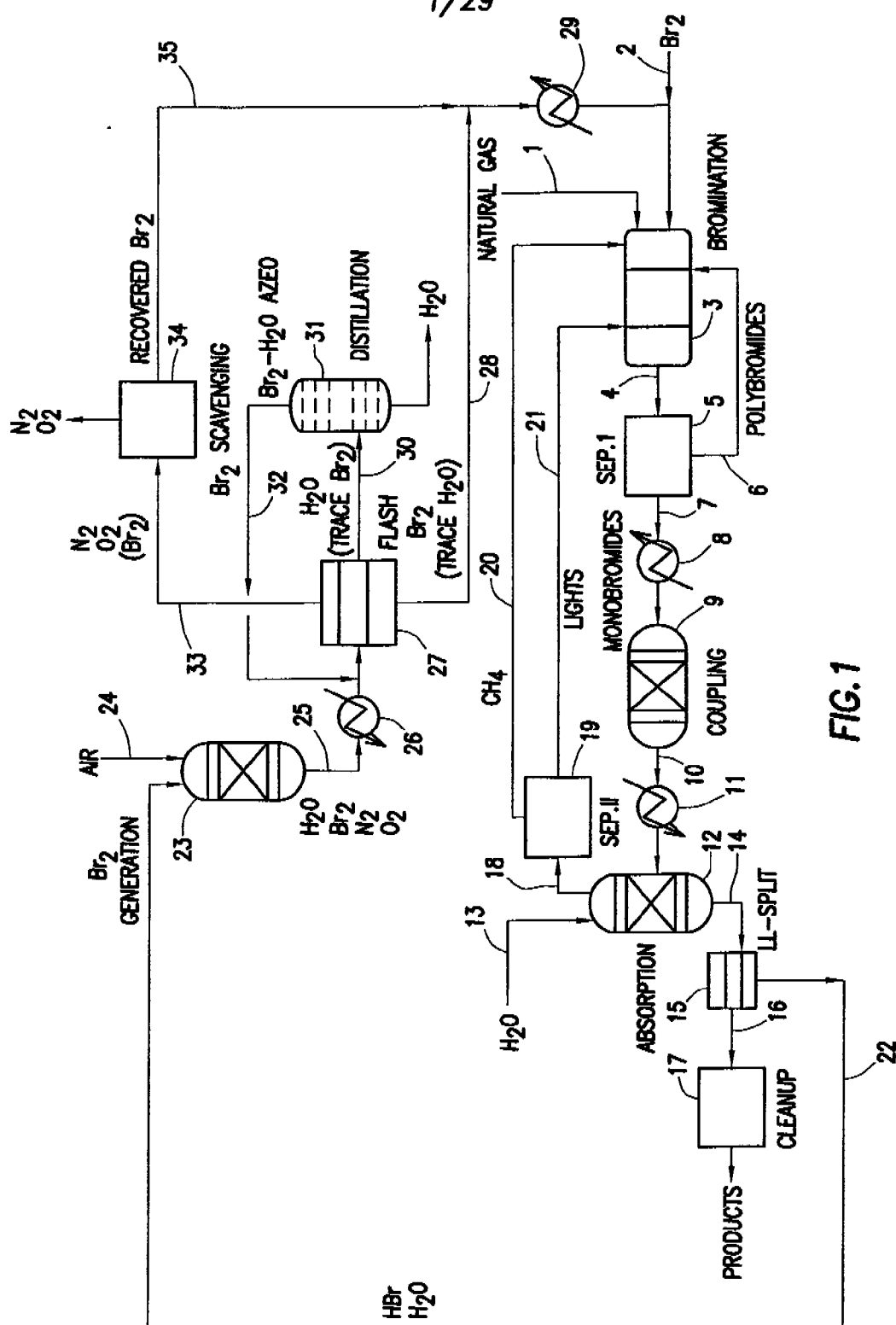
87. The method of claim 86 wherein the aqueous hydrogen halide stream entering the
15 absorption vessel has a hydrogen halide concentration of at least about 48 % by weight.

88. The method of claim 86 wherein the aqueous hydrogen halide stream exiting the absorption vessel has a hydrogen halide concentration from about 50% to about 80% by weight of the aqueous hydrogen halide stream.

89. The method of claim 86 wherein the aqueous hydrogen halide stream is heated in
20 the separation vessel to greater than about 125 °C.

112

1/29



1/3

+

2/29

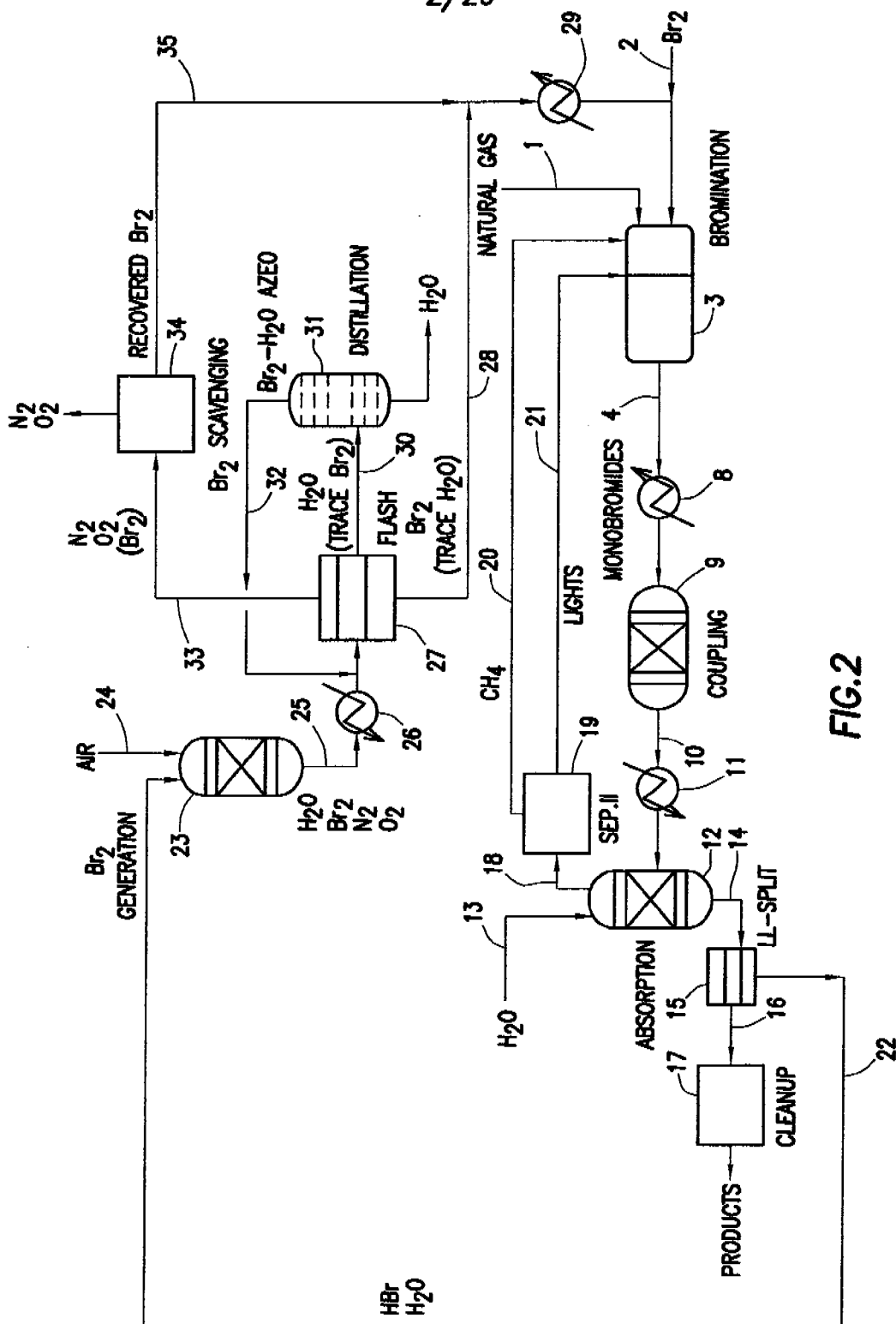


FIG.2

+

111

+

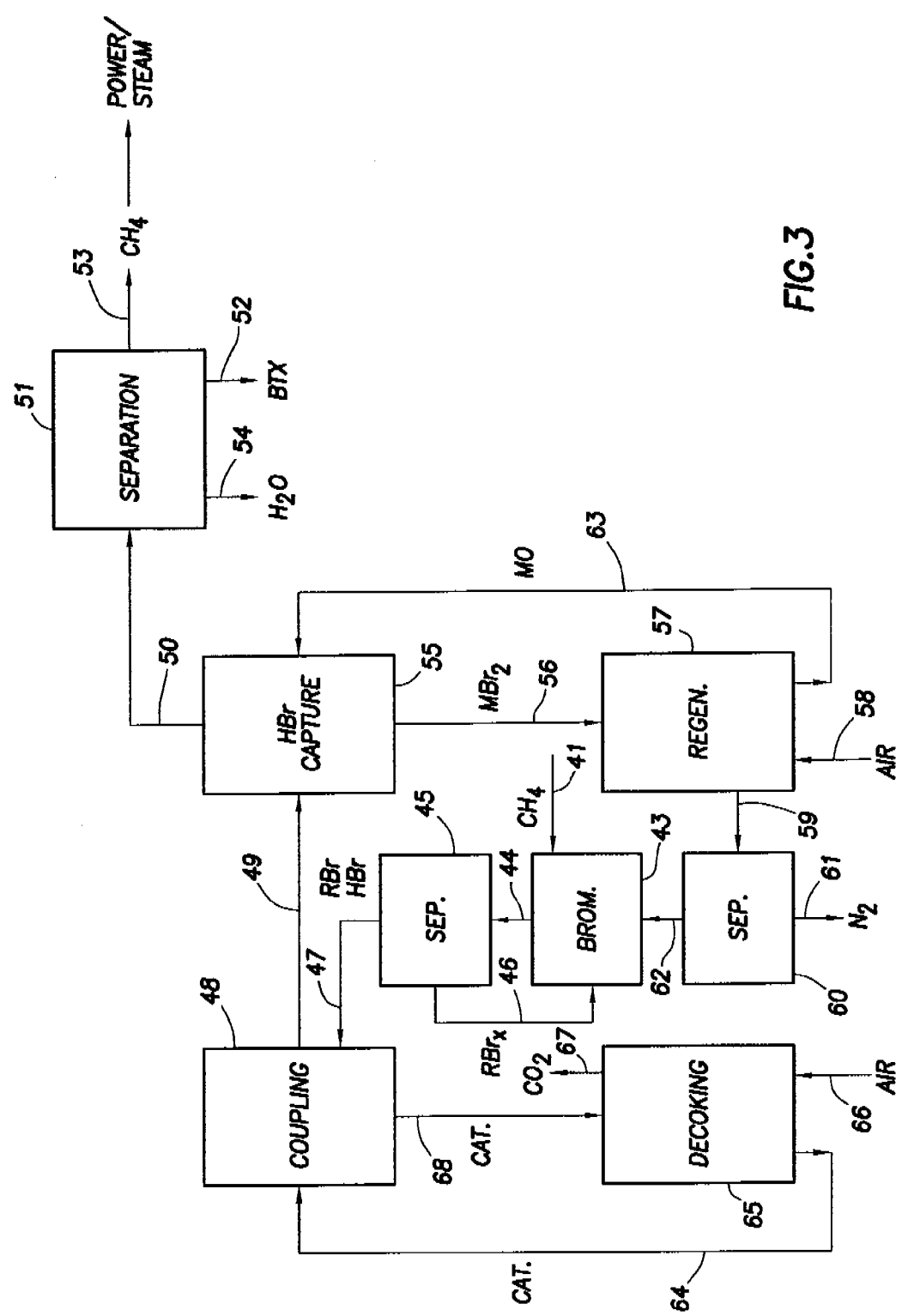


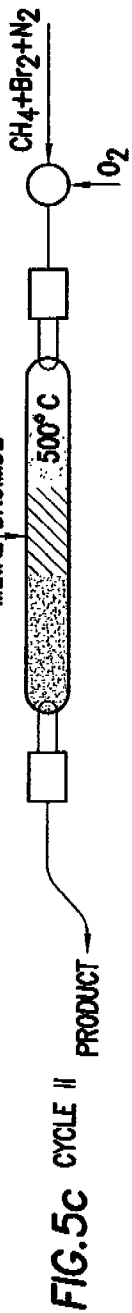
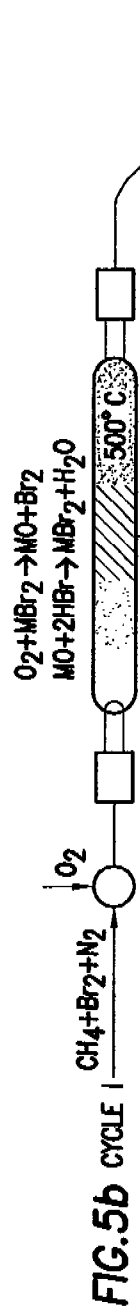
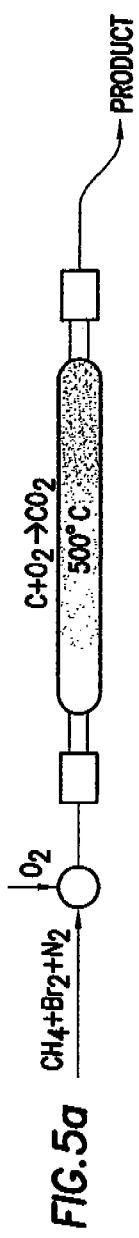
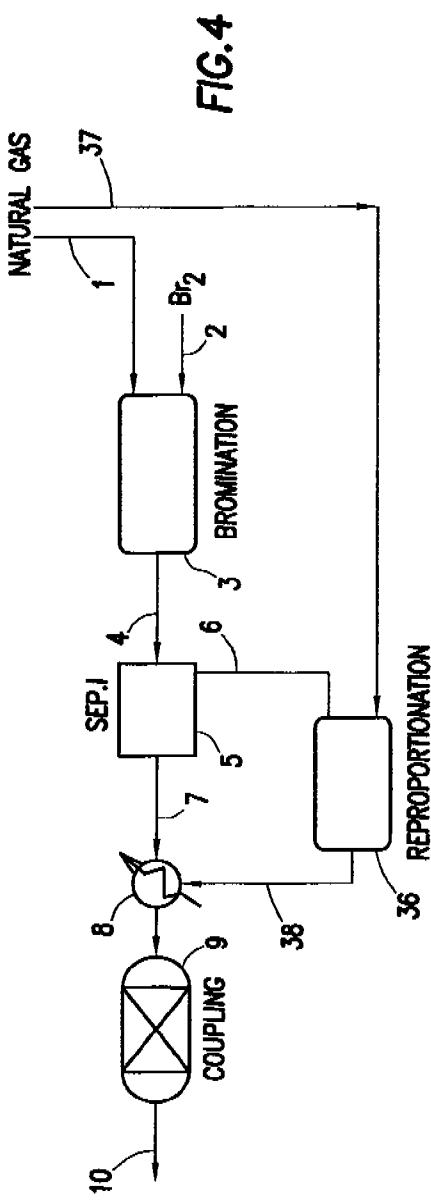
FIG.3

+

115

+

4/29



+

118

+

5/29

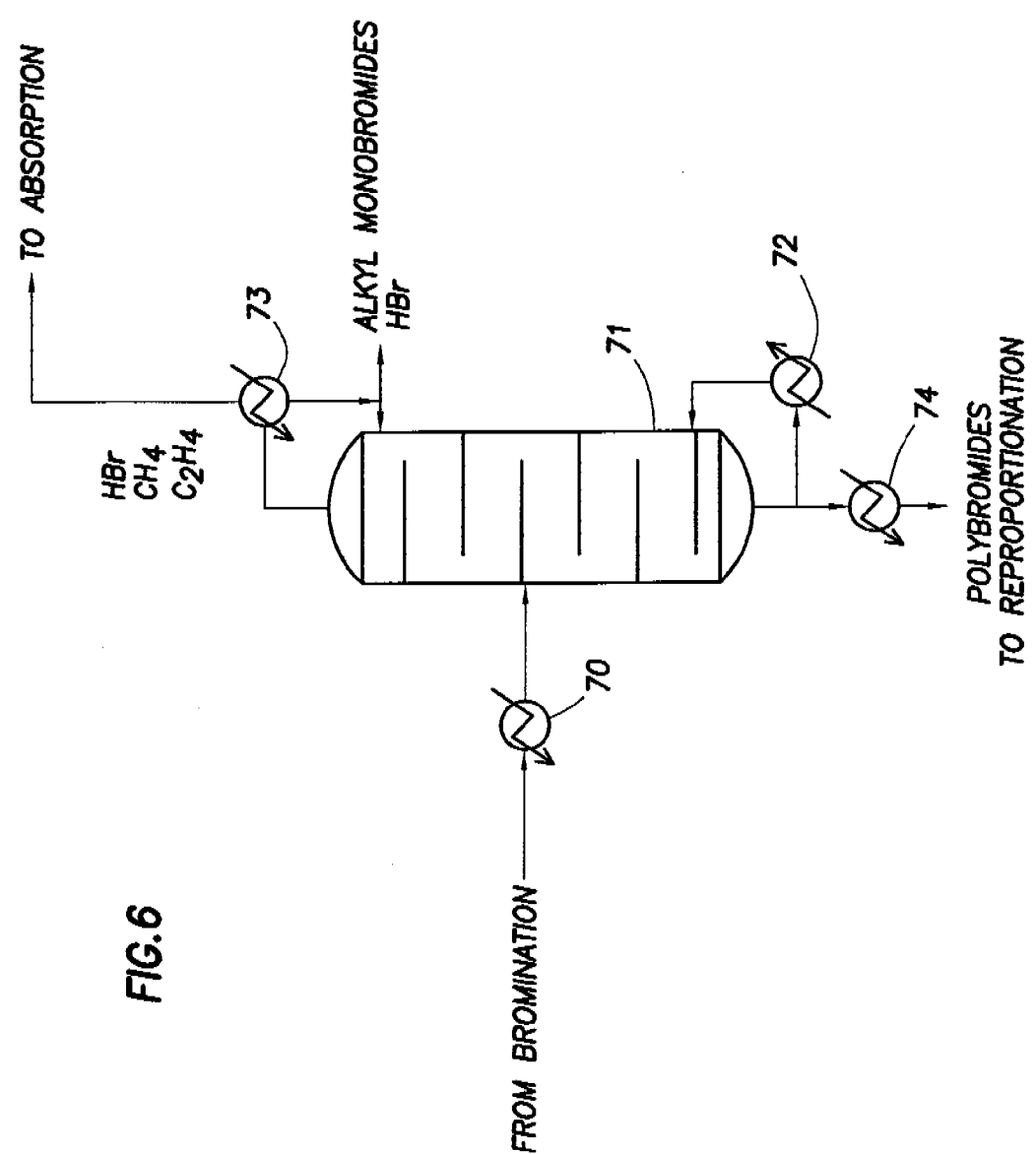


FIG.6

+

1/8

+

6/29

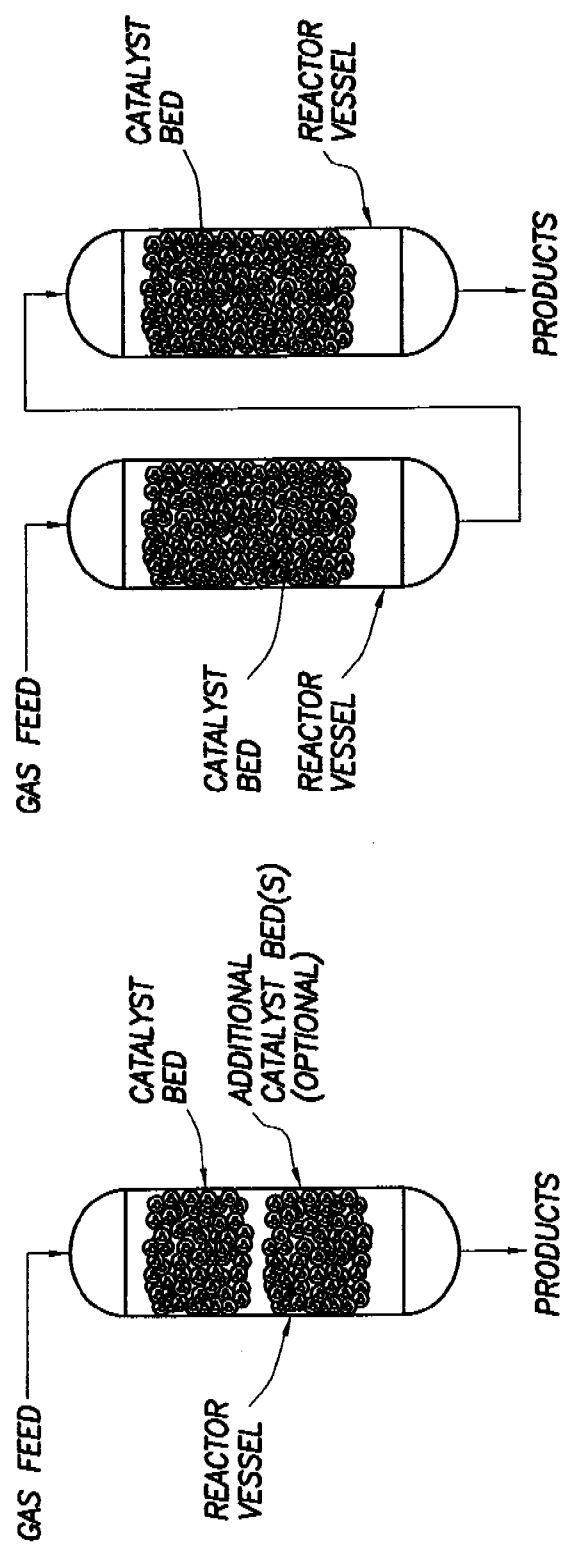


FIG. 8

FIG. 7

+

118

+

7/29

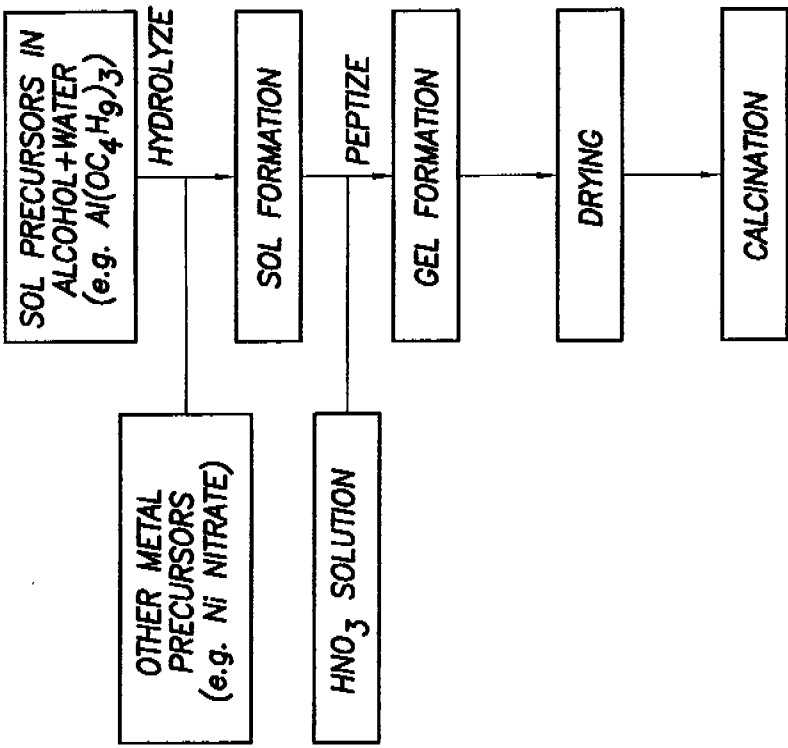


FIG.13

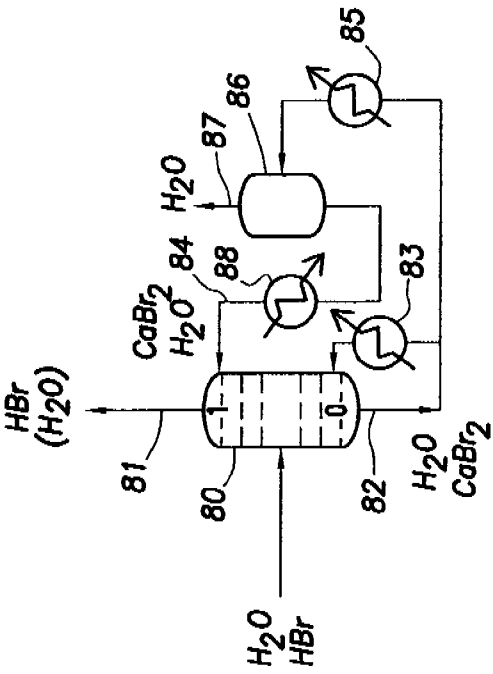


FIG.9

+

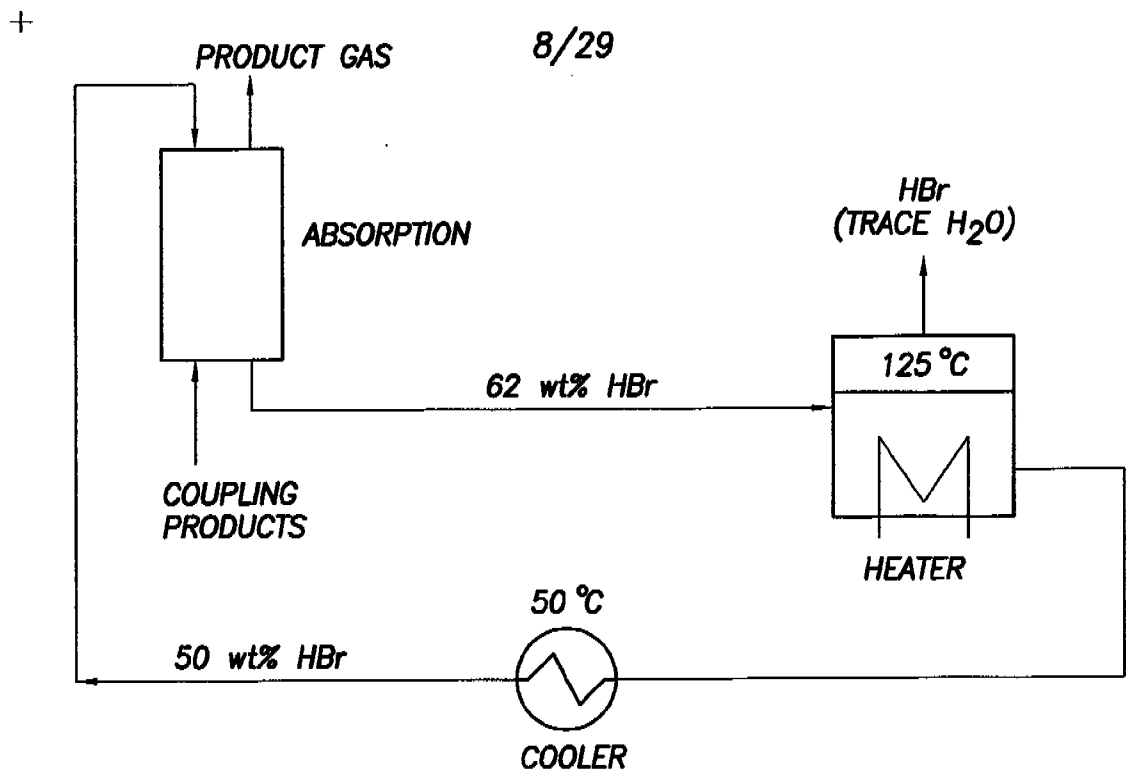


FIG. 10

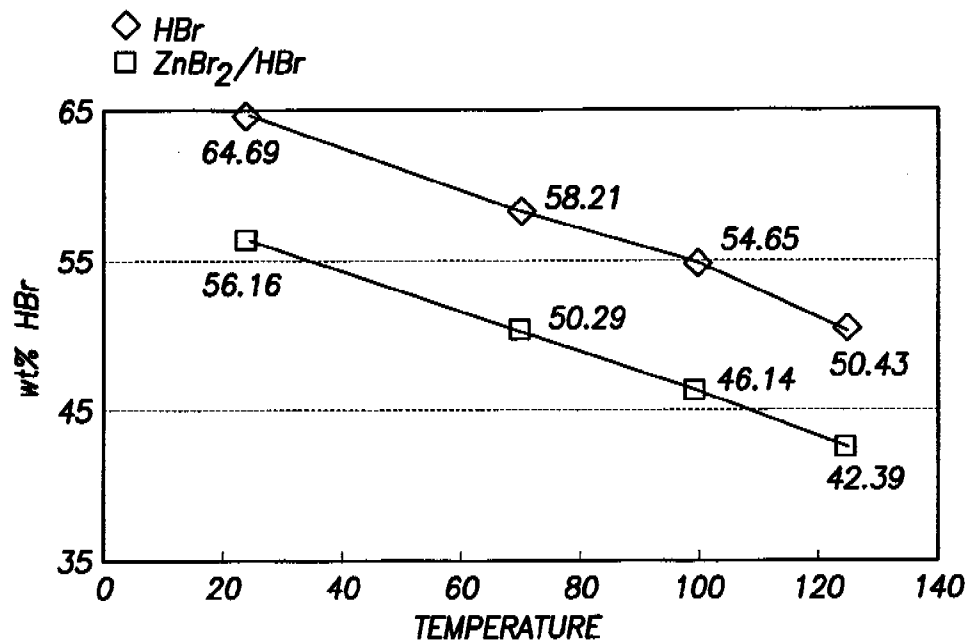


FIG. 11

120

+

9/29

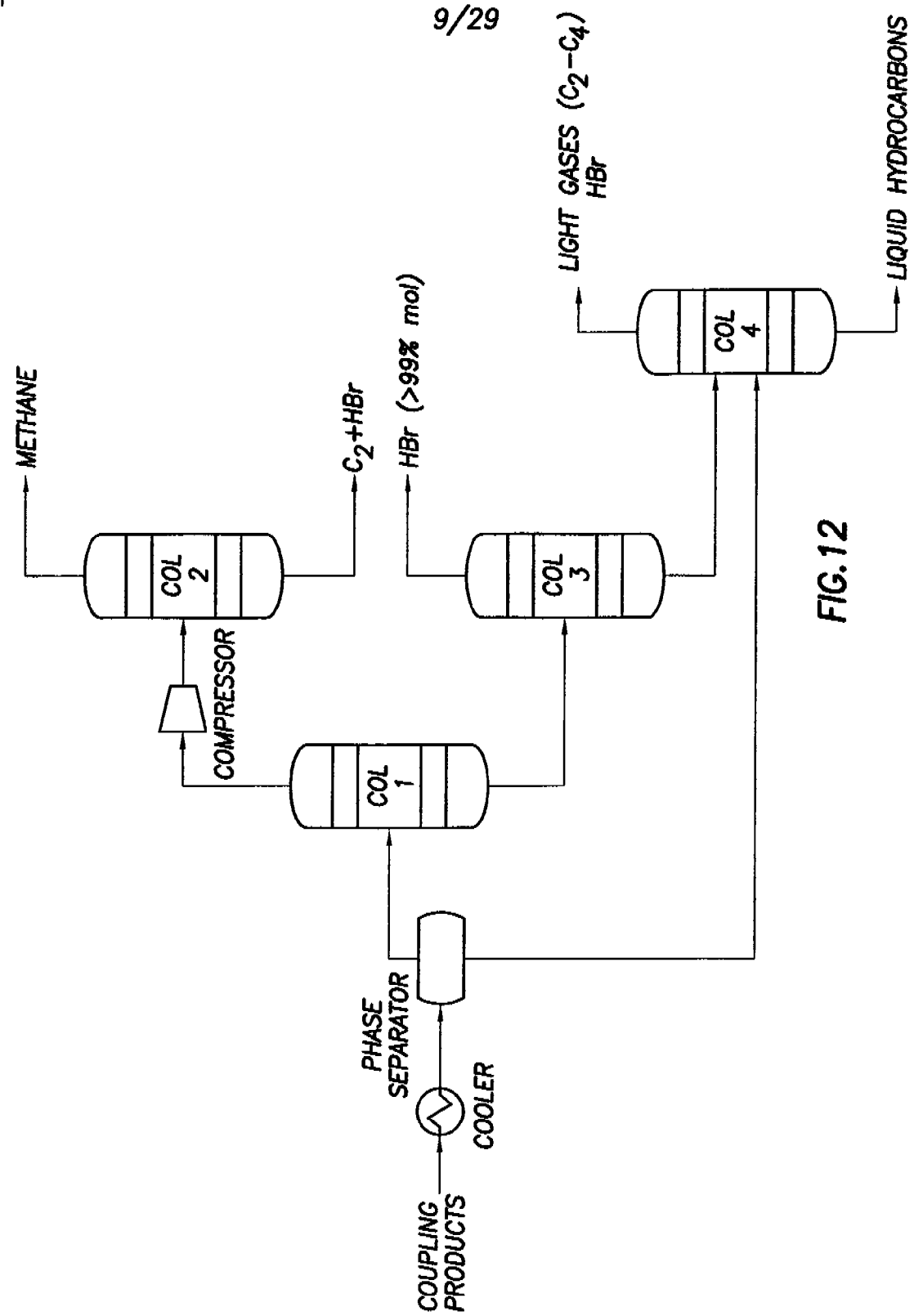


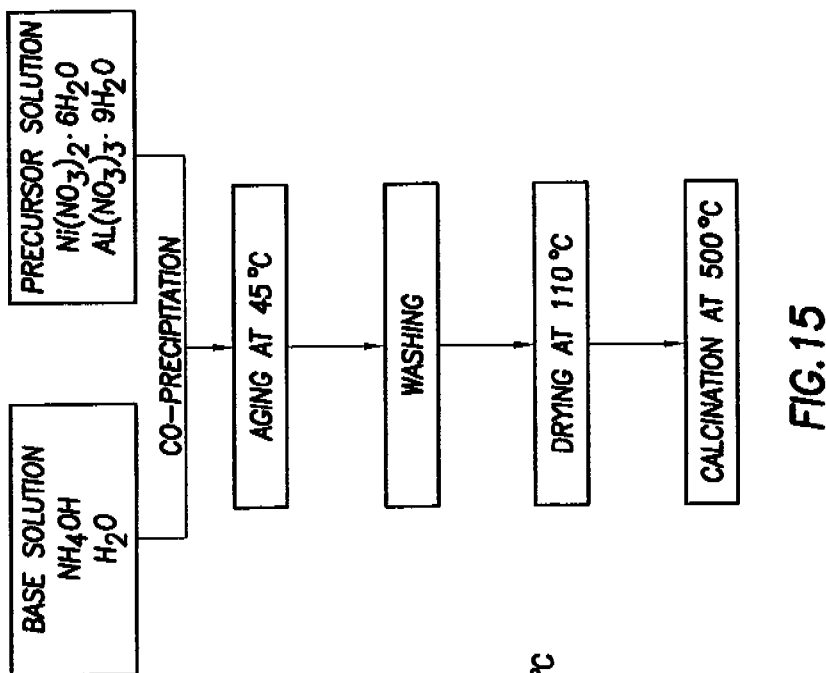
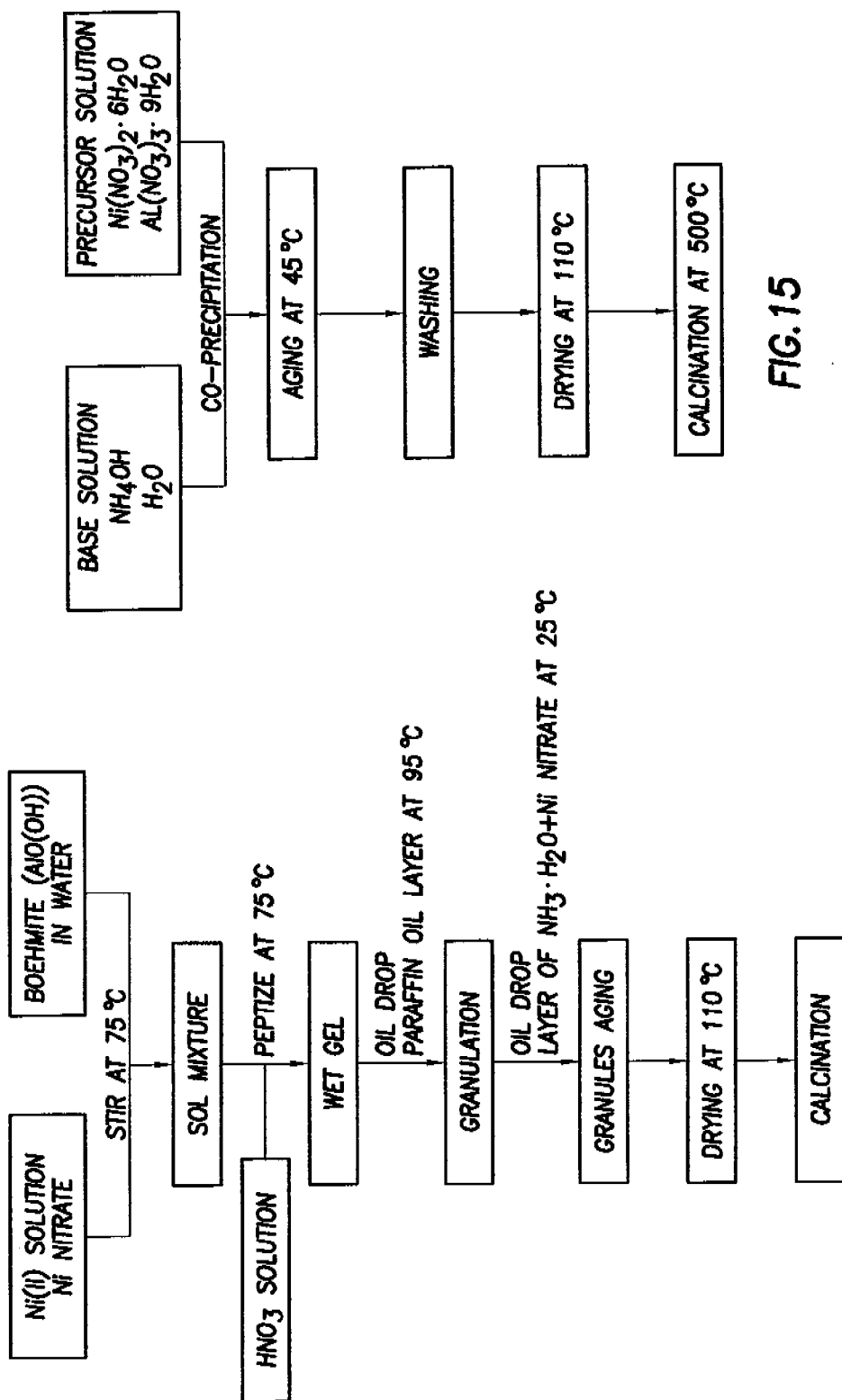
FIG.12

+

121

+

10/29



+

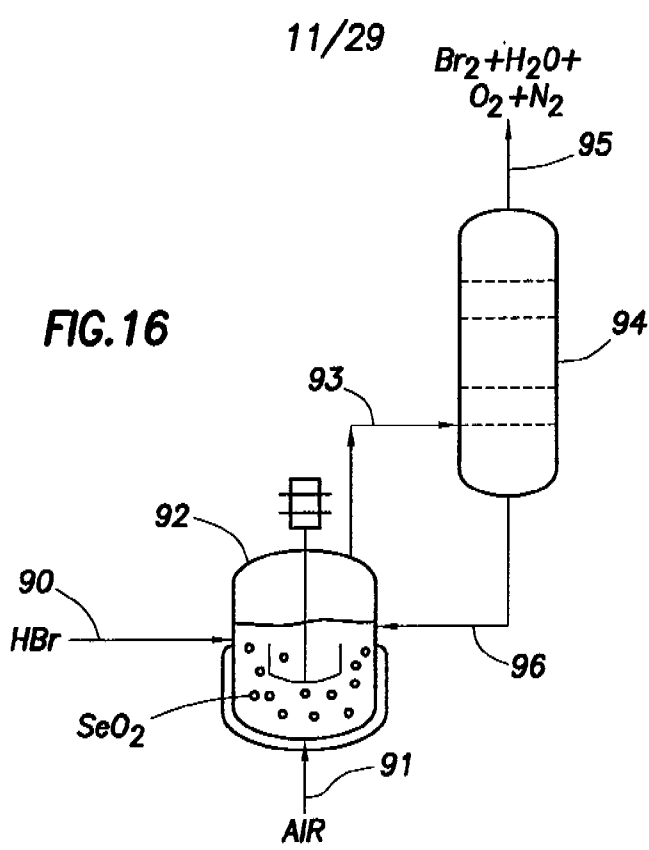


FIG.16

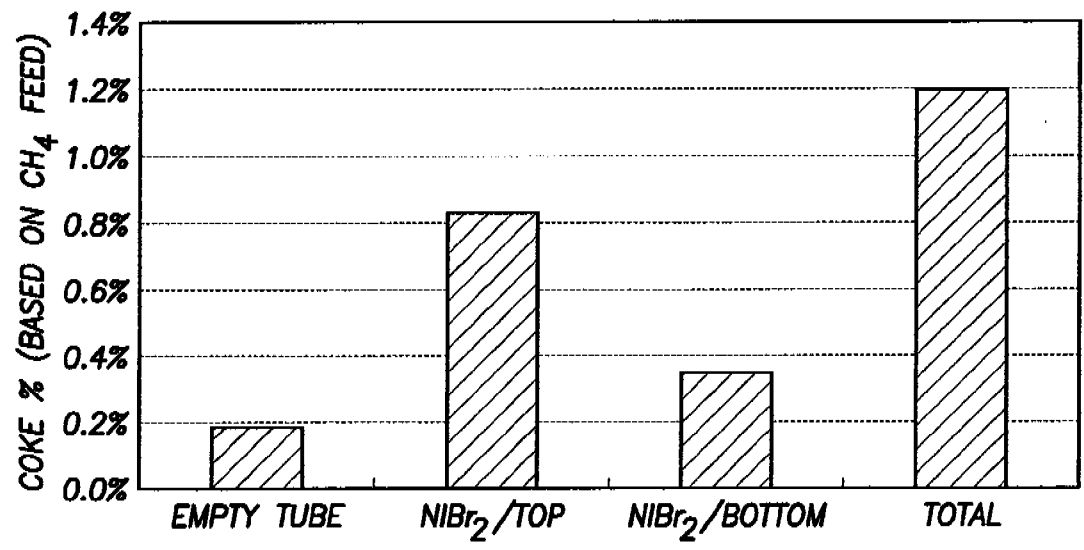


FIG.37

+

+

12/29

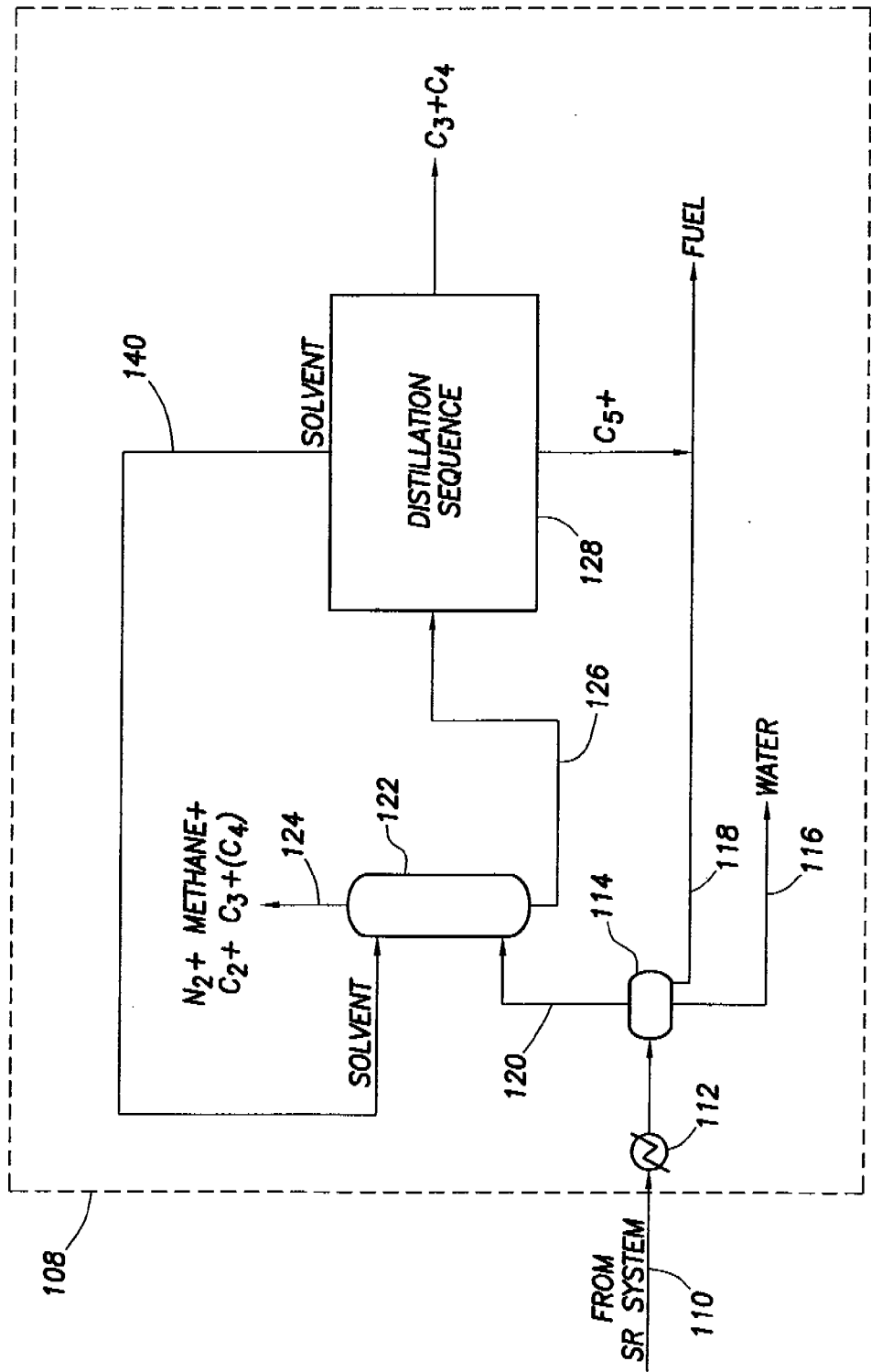


FIG.17

+

124

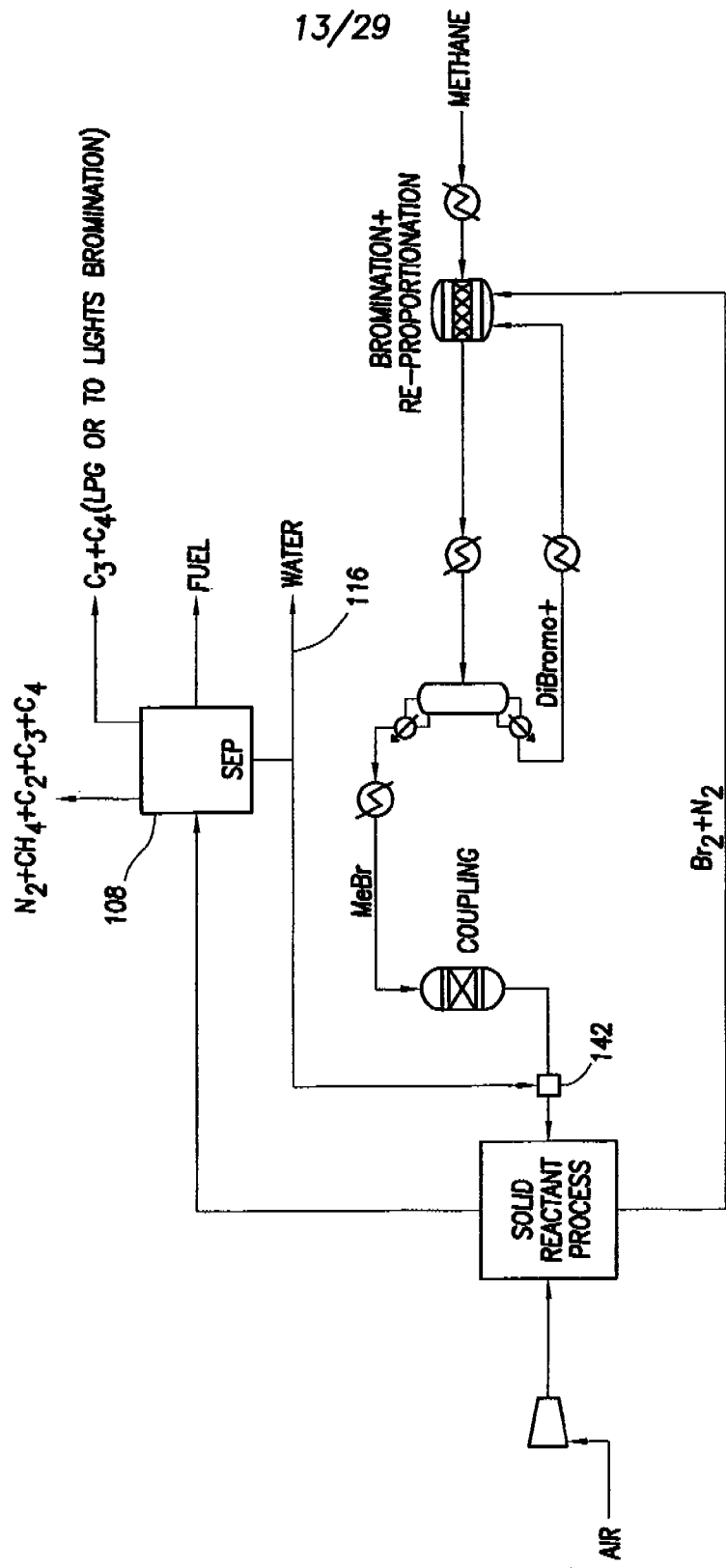


FIG.18

225

+

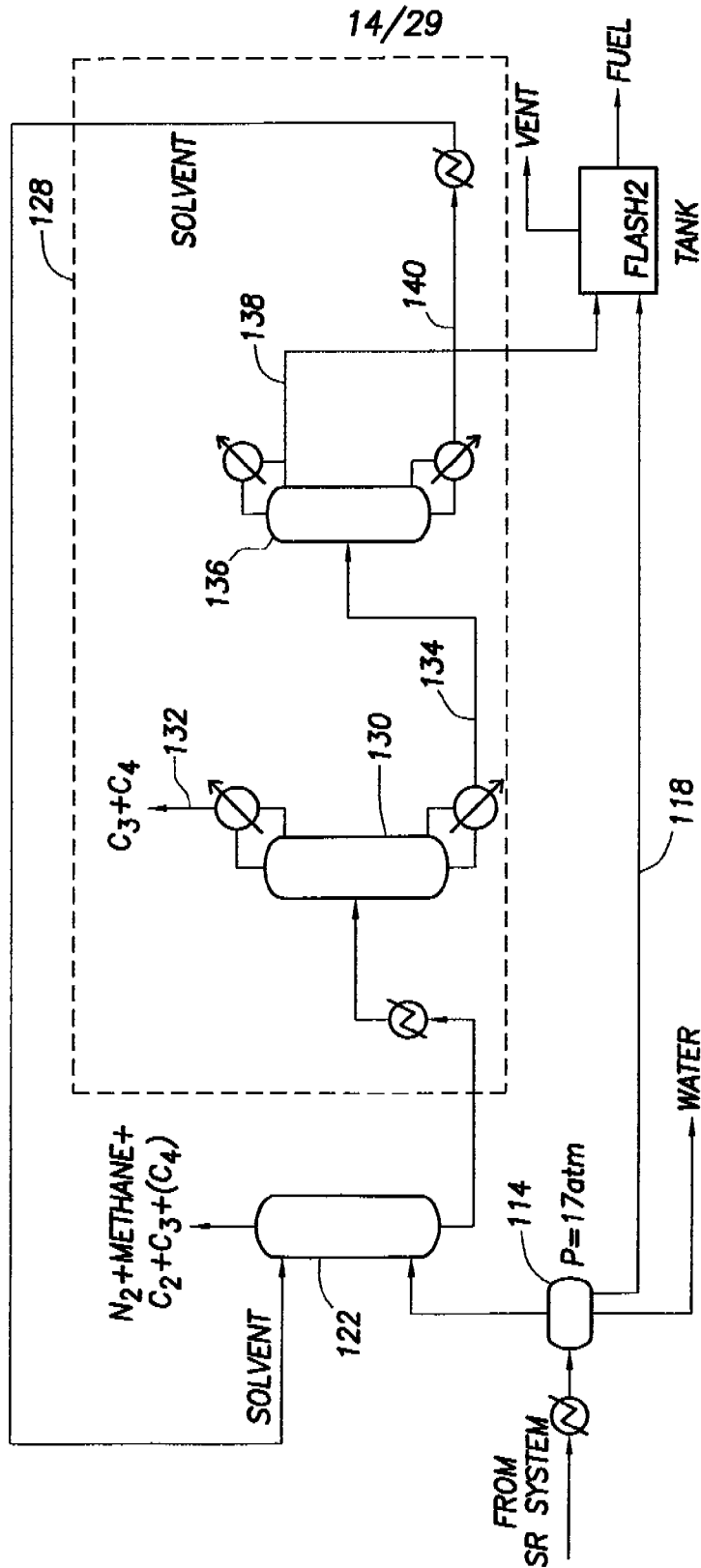
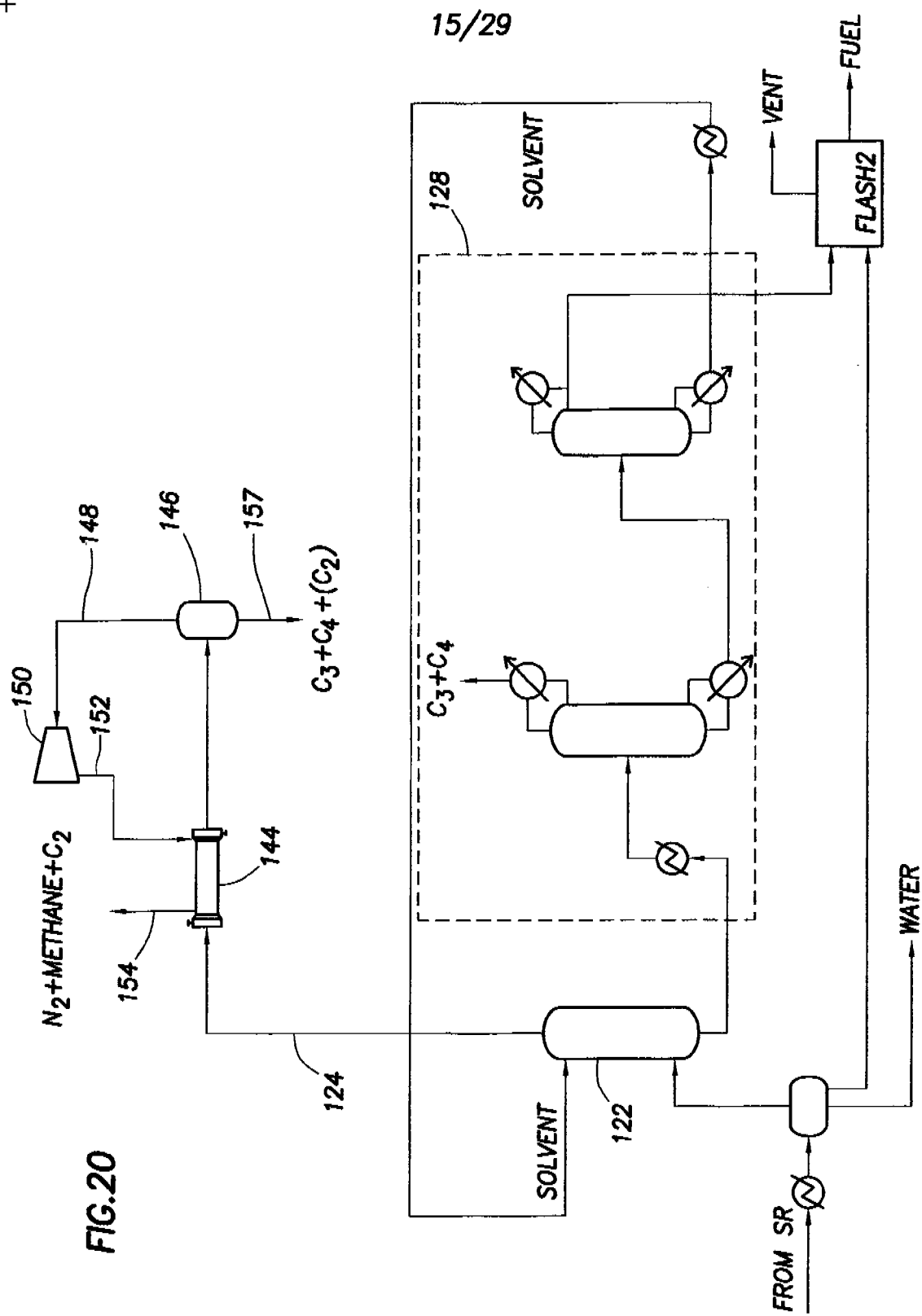


FIG.19

+

126

+



+

127

+

16/29

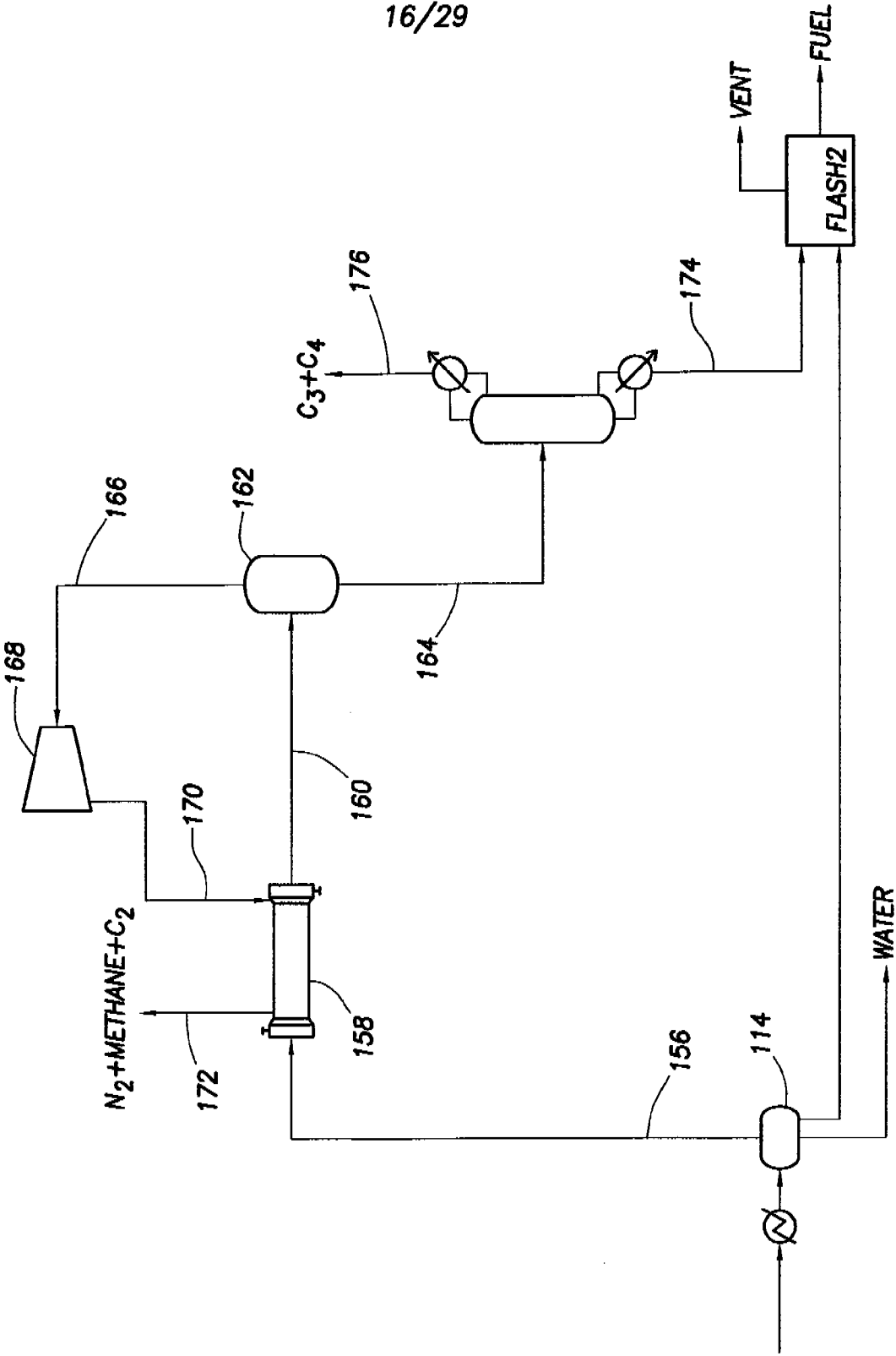


FIG.21

+

128

+

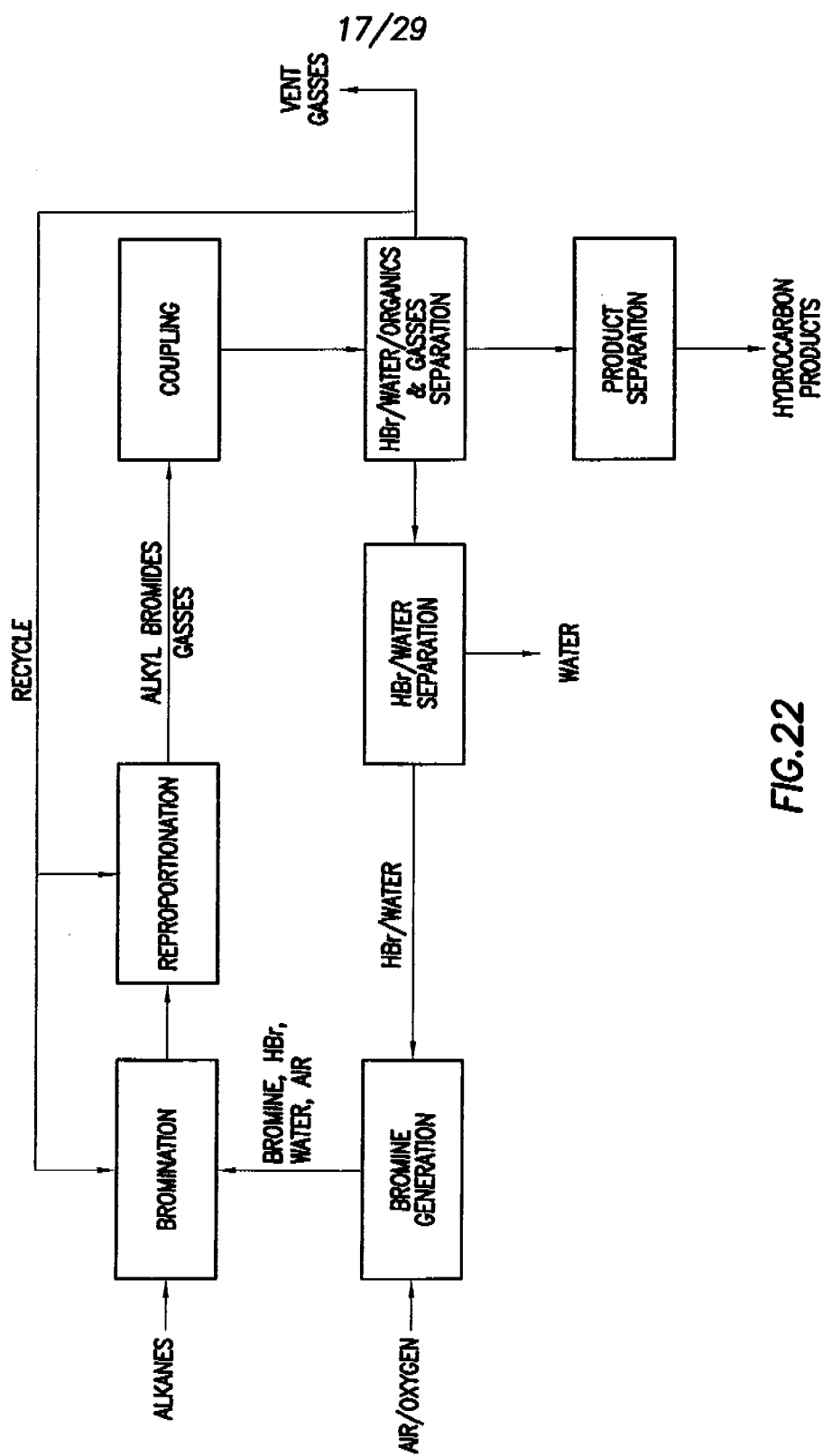


FIG.22

+

129

+

18/29

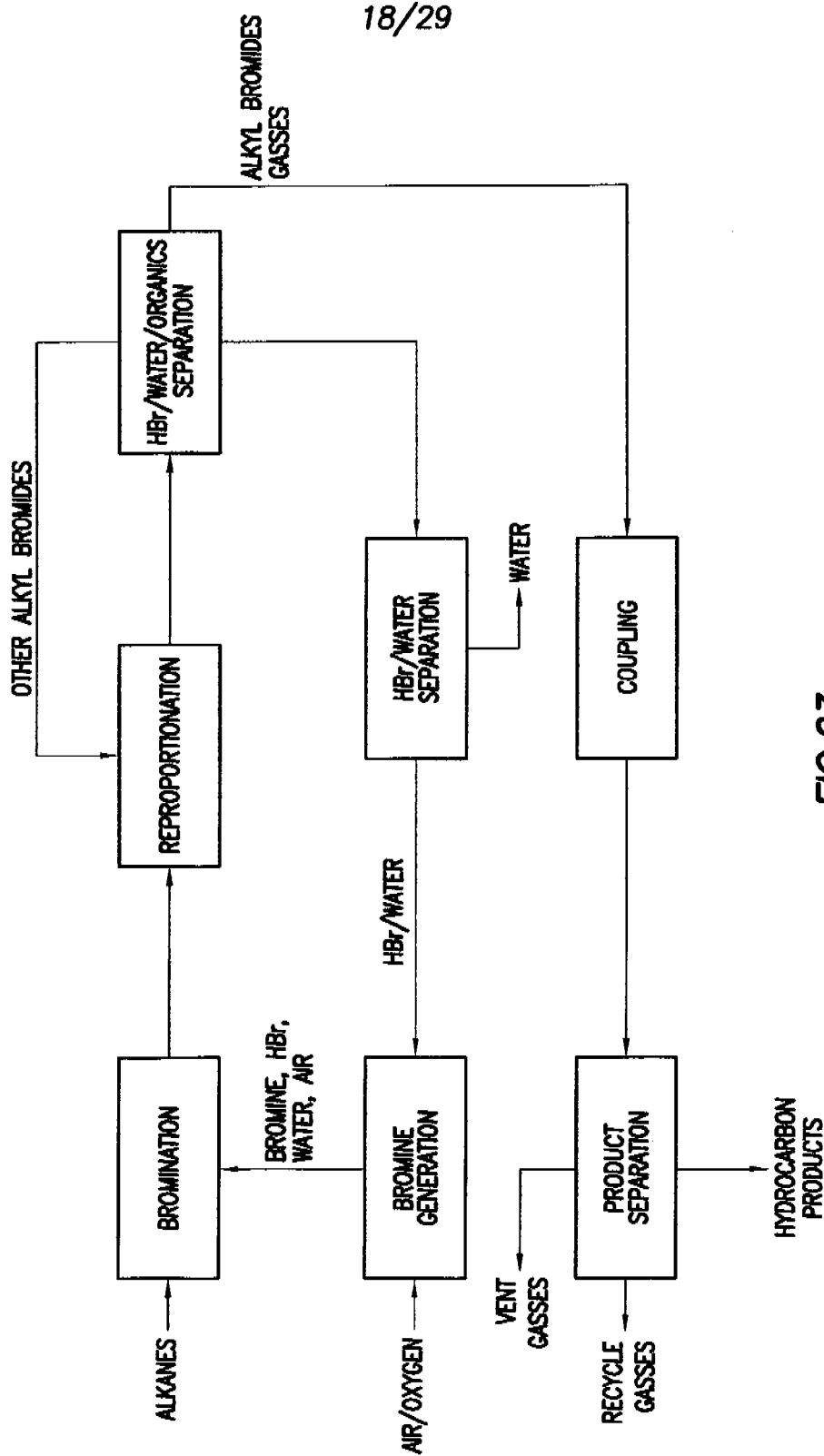


FIG. 23

+

19/29

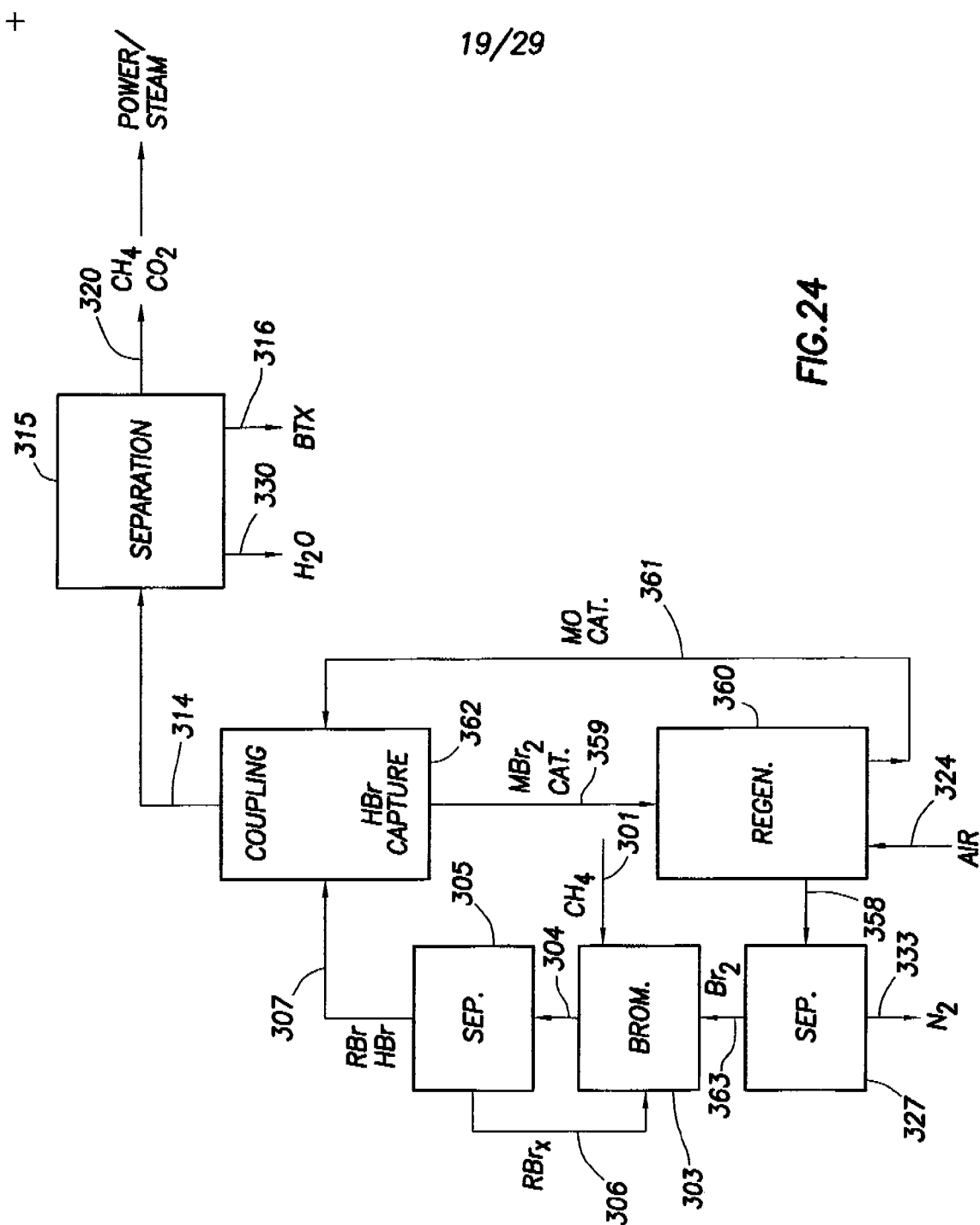


FIG. 24

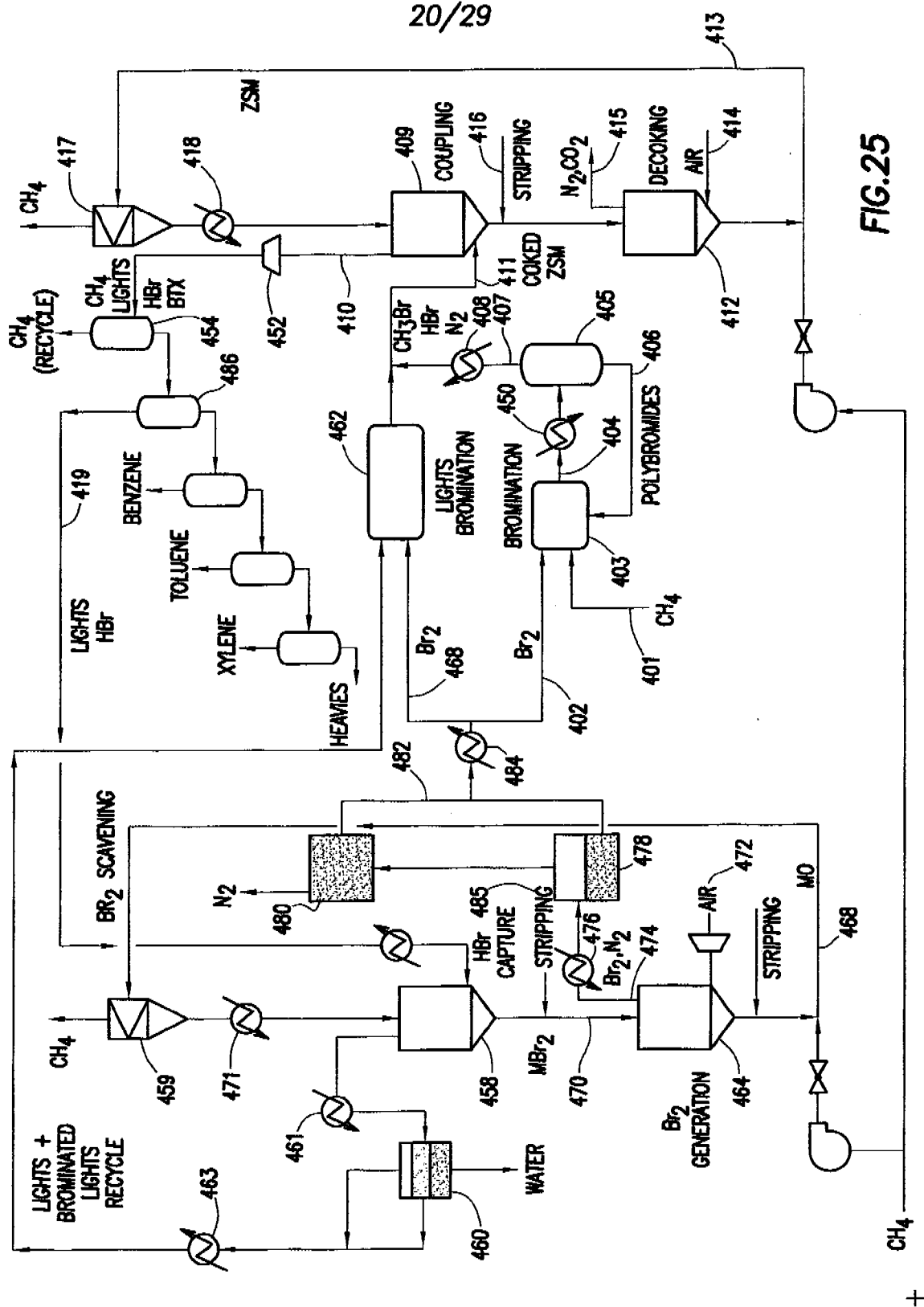


FIG. 25

132

21/29

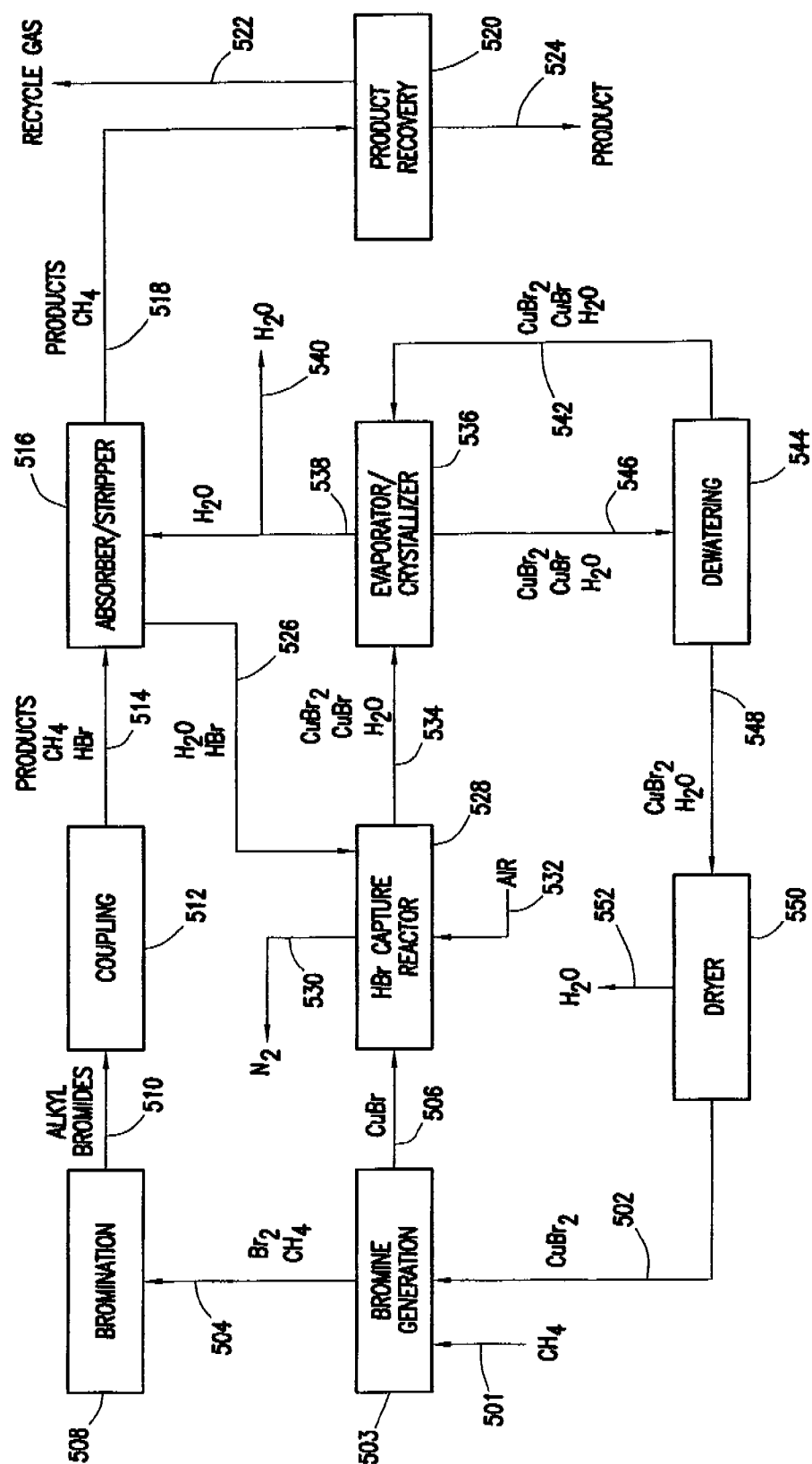
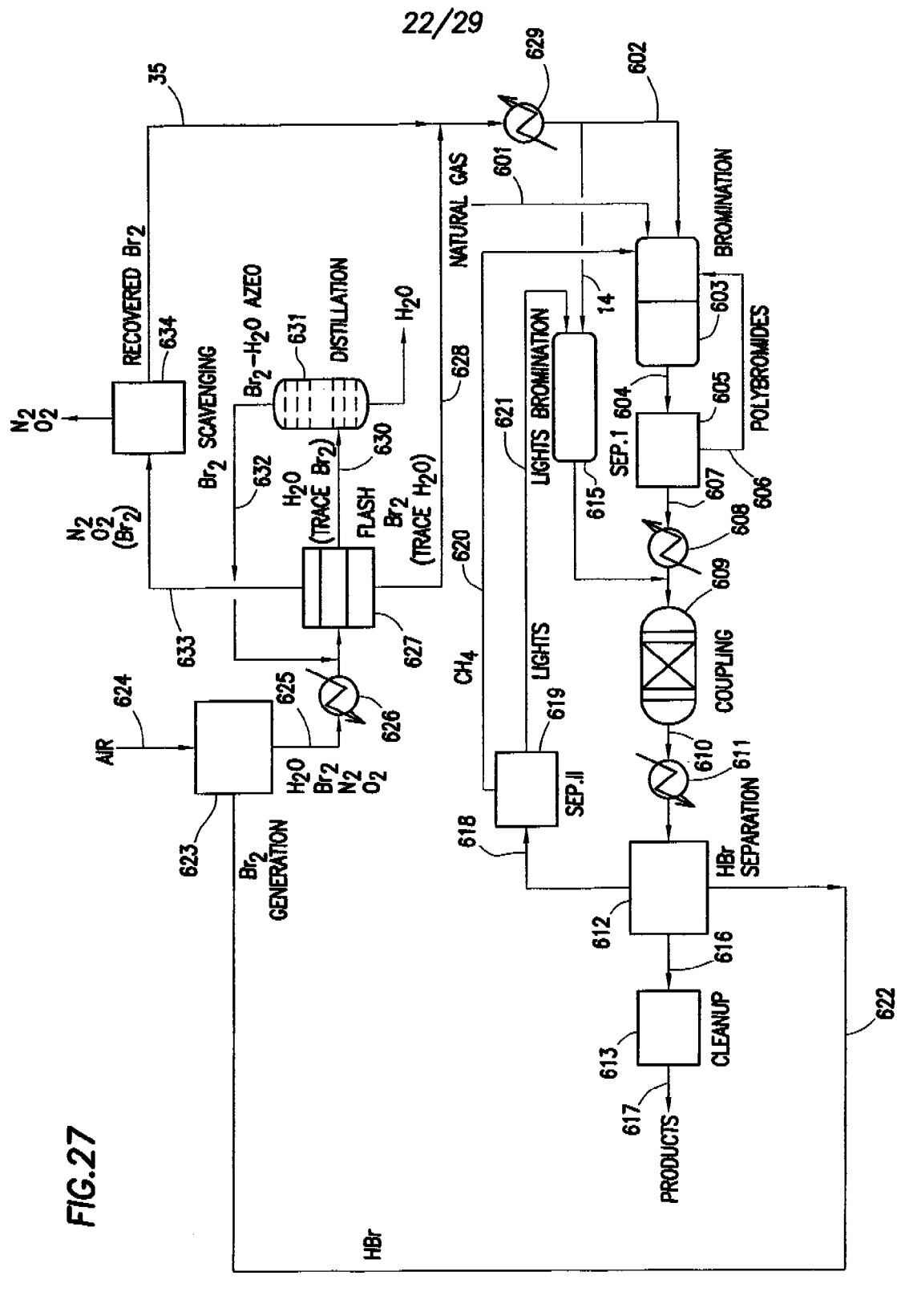


FIG. 26

(33)

+

FIG.27



+

134

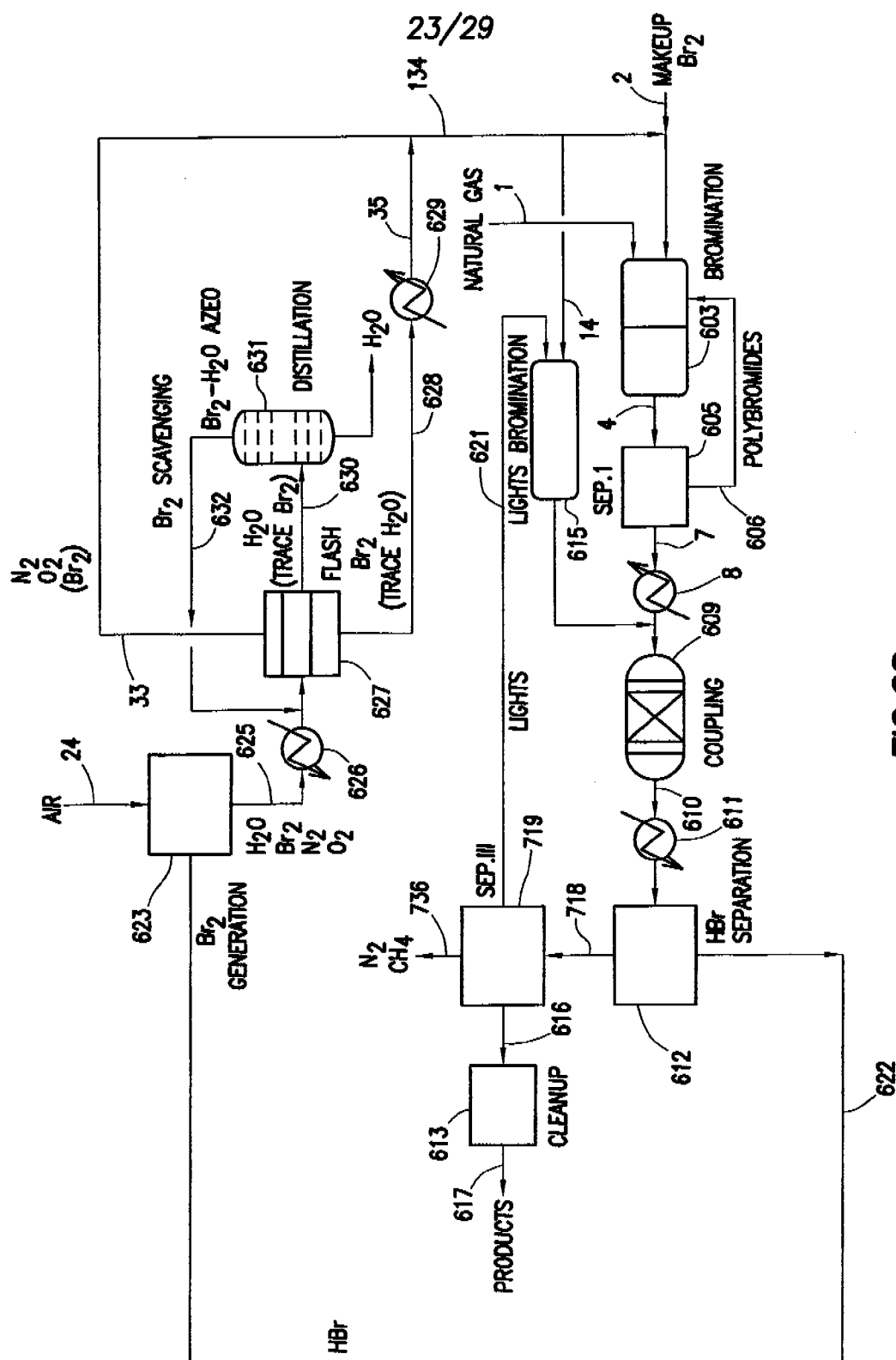
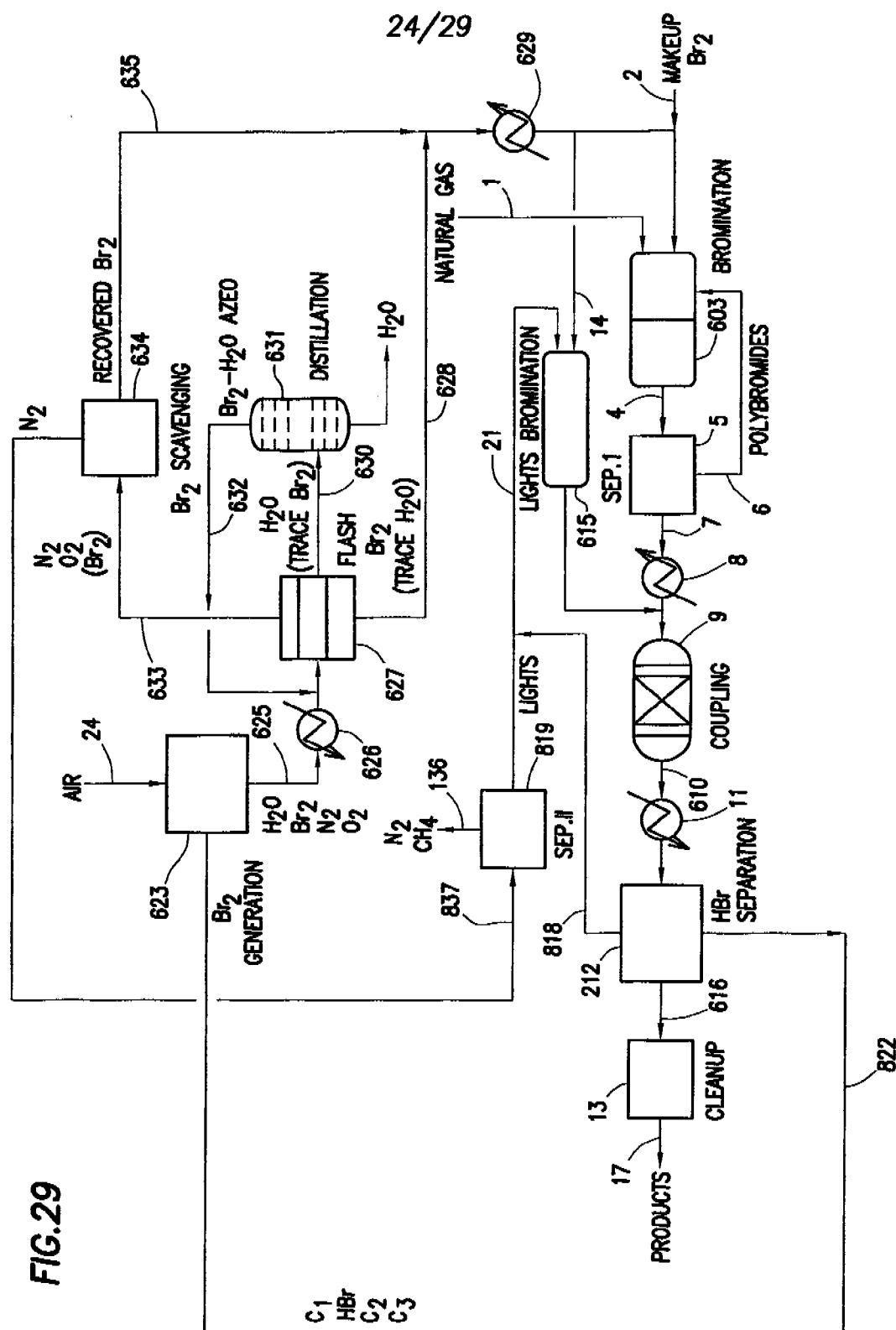


FIG. 28

135

FIG. 29



+

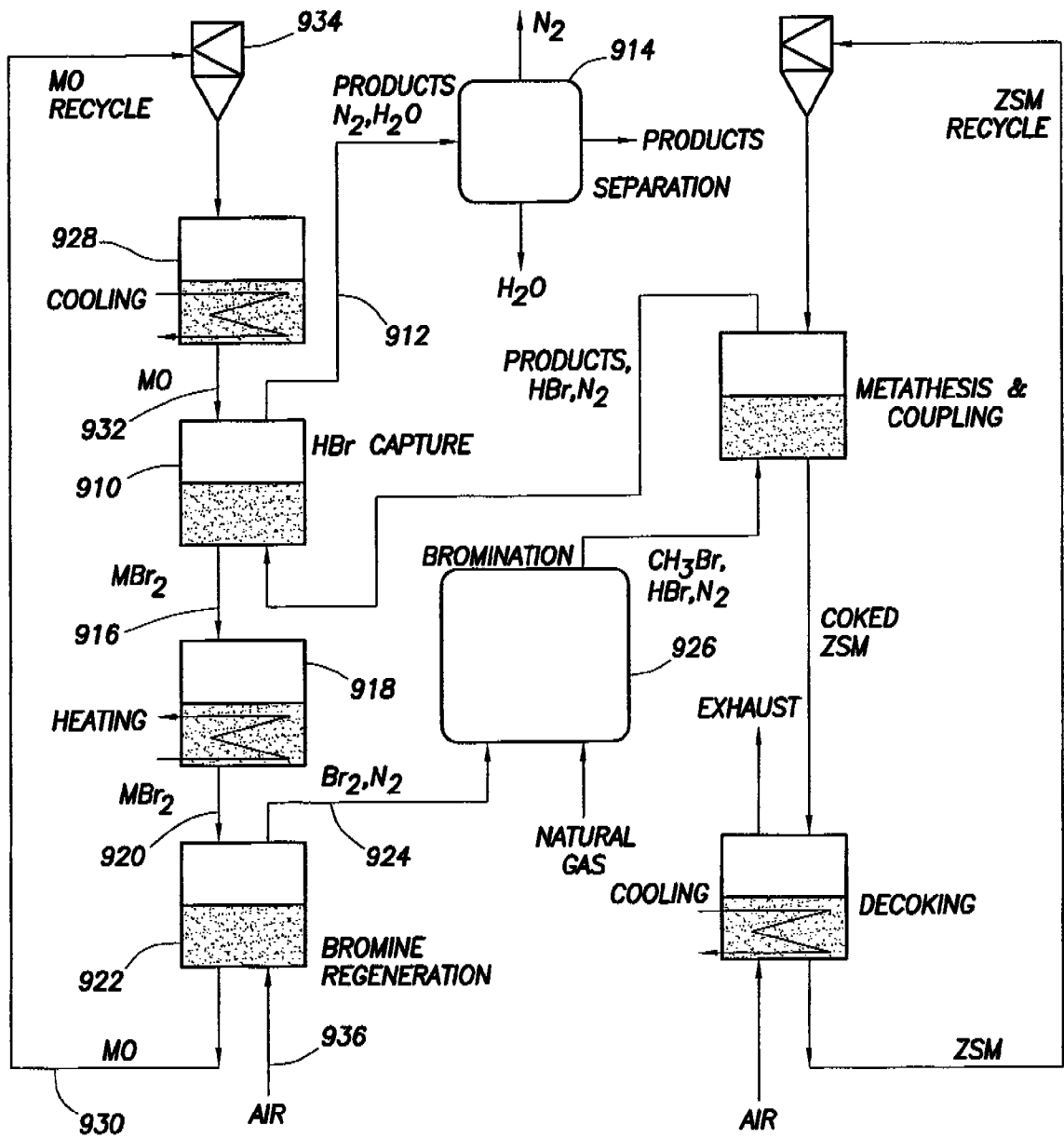


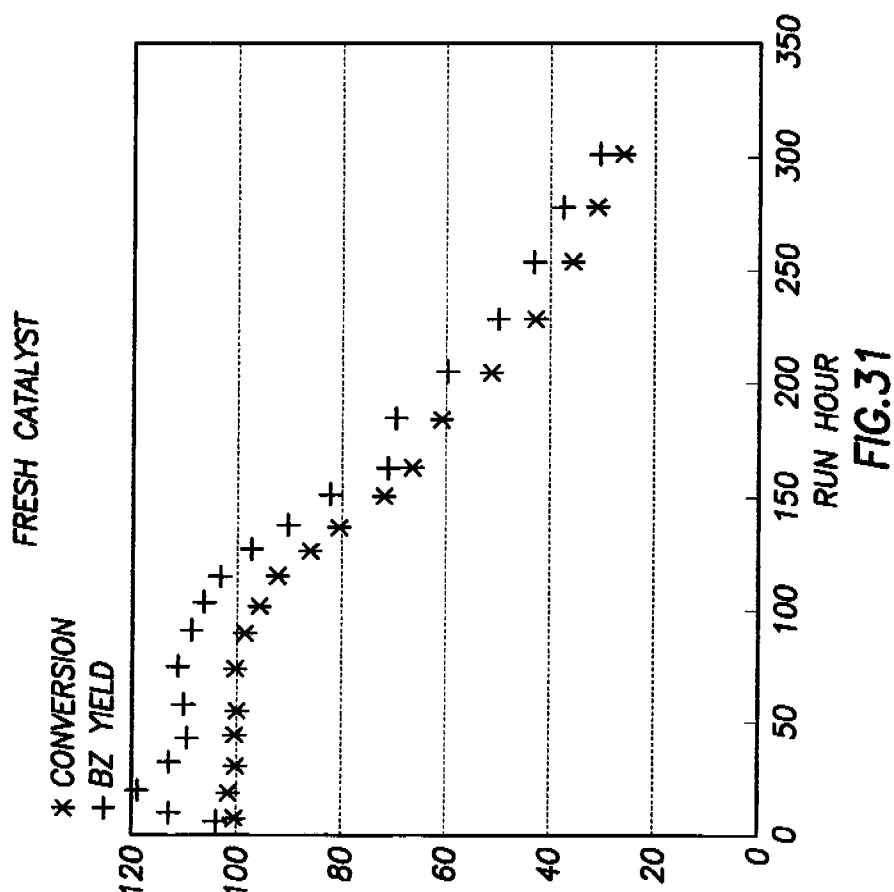
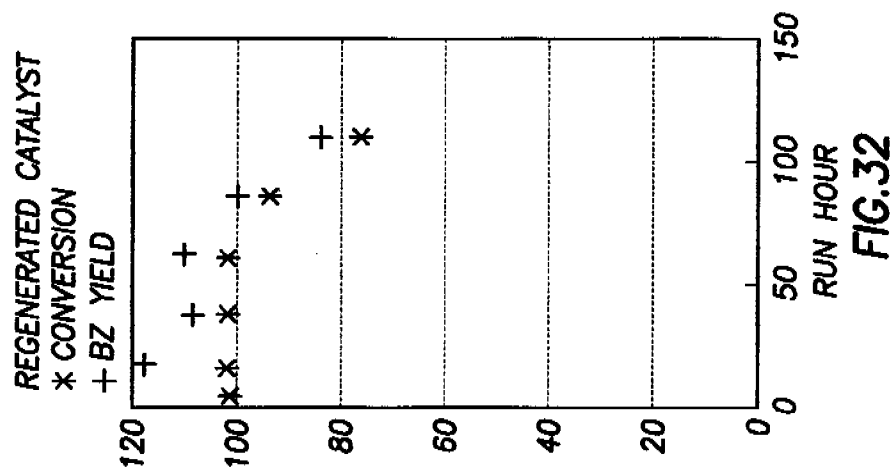
FIG.30

+

137

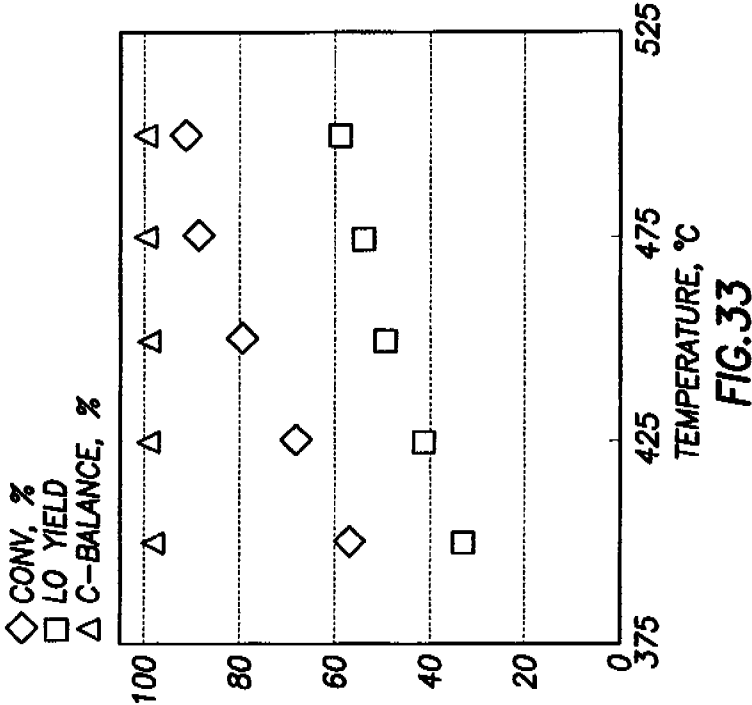
+

26/29

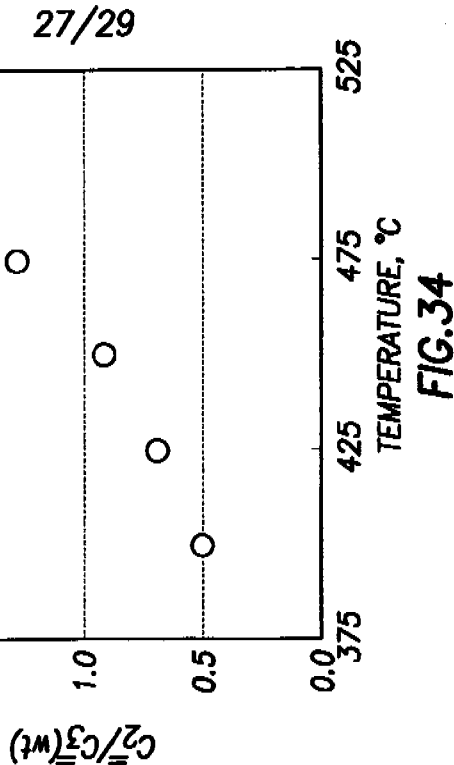


+

+



+



39

+

28/29

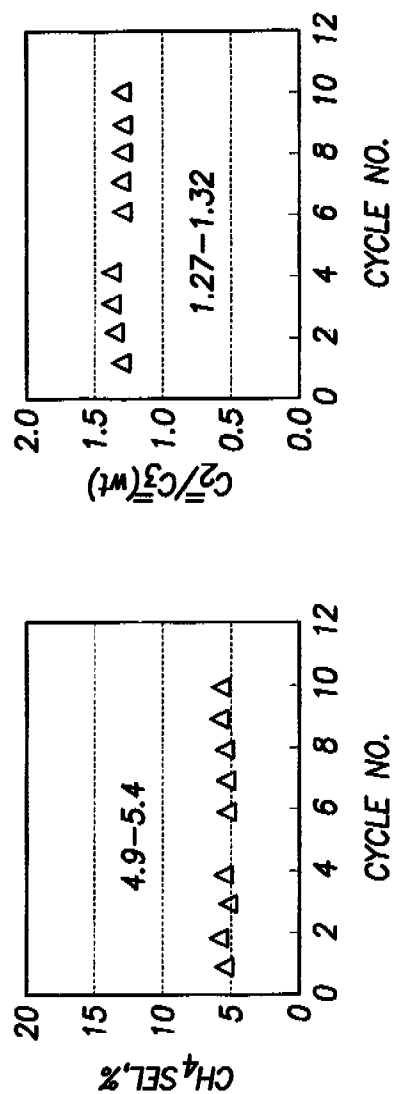
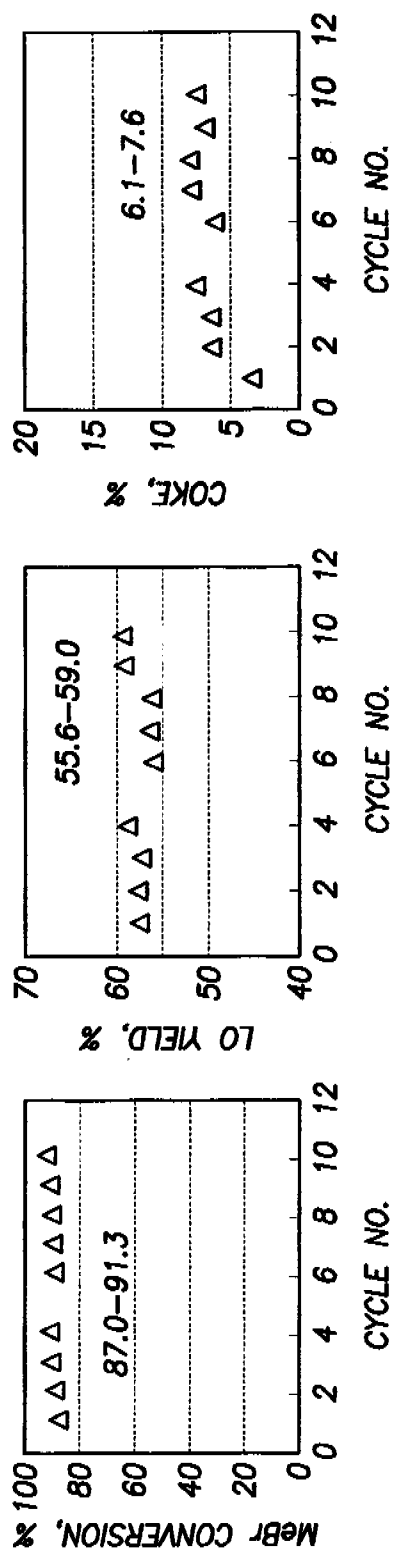


FIG.35

+

140

+

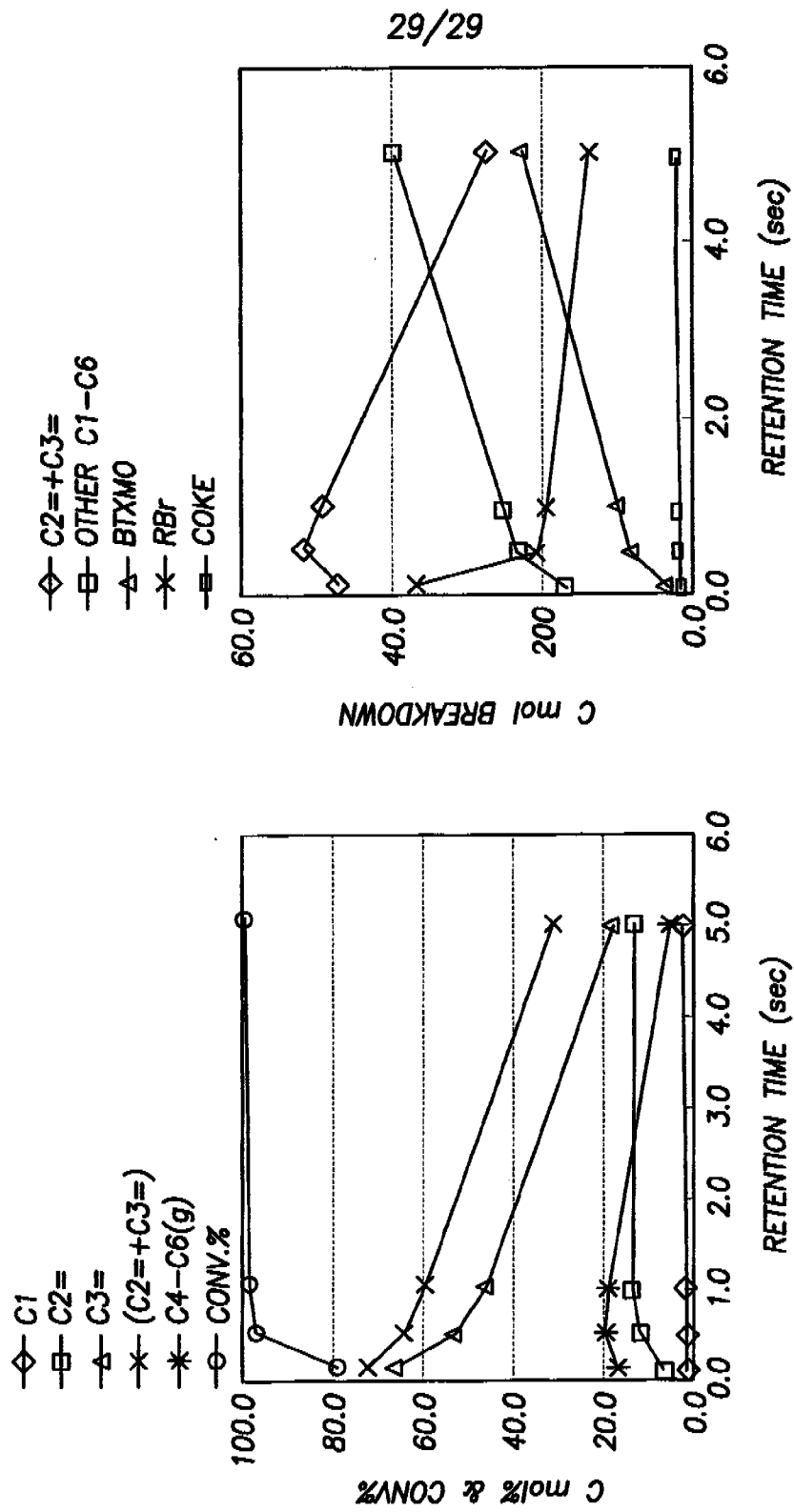


FIG.36

+

141

**PROCESO CONTINUO PARA CONVERTIR GAS NATURAL EN HIDROCARBUROS
LÍQUIDOS**

Referencia Cruzada a Solicitudes de Patentes Relacionadas

5

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.

20 **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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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
5 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
10 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 desventajas,
15 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
20 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
25 catalizador de alumino-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
5 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
10 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
15 métodos son mínimamente eficaces y derivan en una pérdida general significativa de halógeno.

Un proceso de oxícloración puede primero eliminar el agua del HCl (un paso costoso) y luego hace reaccionar HCl con oxígeno
20 e hidrocarburo directamente. Los procesos de oxícloración 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
25 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
- 5 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.
- 10 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
- 15 viable y más eficiente.

Resumen

Esta invención se relaciona en general con un acoplamiento de

20 carbono-carbono y, más específicamente con métodos para convertir materiales de partida de hidrocarburos en productos útiles.

Una realización comprende un método que comprende:

25 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
5 halogenada; proporcionar una segunda corriente de alcano que comprende C_2 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
10 recipiente de la reacción para formar una segunda corriente halogenada.

Otra realización comprende un método que comprende: proporcionar una corriente de halógeno; proporcionar una
15 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
20 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
5 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
10 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
15 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
20 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:
25 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
- 5 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.
- 10 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
- 15 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
- 20 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.

151

- 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
5 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.
- 10 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;
15 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.
- 20 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
25 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.

- 5 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.

10 **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.

15

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.

- 20 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.

- 5 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
10 práctica de la invención.

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

15

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

- 20 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.

- 5 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
10 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
15 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.
20

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

155

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.

- 5 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
10 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
15 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.

20

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.

156

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.

5

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.

10

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.

15

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.

20

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.

- 5 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
10 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
15 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
20 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
25 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.

5

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.

10

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.

15 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
20 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.

5

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
10 enlaces de C-H en el material de partido. 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
15 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
20 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
25 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.

- 5 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
- 10 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
- 15 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.
- 20 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,
- 25 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.

10

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

25

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

5 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

10 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

15 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

20 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

25 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.

5

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 empacitada 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

168

- 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).
- 10 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
- 15 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
- 20 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 H_2O , se puede

163

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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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 luego se puede poner en contacto con aire u oxígeno para regenerar el material de reactivo sólido original y una corriente de bromo elemental, que se puede reciclar para su uso en el reactor de bromación.

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

20

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

25

tal que los productos y reactivos de bromación sean gases, por ejemplo aproximadamente de 1 a 50 atmósferas, 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.

10

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, tungstatos, 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° 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

25

130

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
5 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
10 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
15 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.

20

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
25 temperatura de óptima depende de los alcanos que están

(71)

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 2 bares a 30 bares). 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

15

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

25

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.

10

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.

15
20

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

134

transportar por una línea 38 al reactor de acoplamiento 9, después del primer paso a través de un intercambiador de calor.

5 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
10 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
15 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
20 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.

1755

La reproporción de alcanos de C_1-C_5 con dibromometano y/u otros polibromuros puede ocurrir a temperaturas en la gama de $350^{\circ}C$ a $550^{\circ}C$, donde la temperatura óptima depende del polibromuro(s) que está presente y el alcano(s) se bromo.

5 Además, la reproporción puede avanzar más rápidamente a presiones elevadas (por ejemplo, de 2 bares a 30 bares). 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
10 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
15 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.

20

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
25 permite que la reacción ocurra a una temperatura reducida. Por

SJS

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
5 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.

10 **Recuperación de Bromo Durante la Descoquización**

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
15 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
20 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
25 dibromometano, y bromo molecular. La invención proporciona

137

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.

178

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.

5

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.

15

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

139

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
5 realización, un catalizador activo de no reducción-oxidación tal como NiO/NiBr_2 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 NiBr_2 en el centro del reactor. Esta configuración de bromación
10 puede prevenir la ruptura de oxígeno donde Br_2 se genera desde un bromuro de metal (por ejemplo, CuBr_2) 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 alternativamente, inferior al
15 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.

20

Separación de Haluro de Alquilo

La presencia de grandes concentraciones de especies polihalogenadas en la carga del reactor de acoplamiento puede
25 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
5 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
10 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
15 o en un reactor de reproporción por separado. La columna de destilación se puede operar a cualquier presión en la gama de 1 atmósfera a 50 atmósferas. Las presiones más altas pueden permitir que se usen temperaturas más altas del condensador, reduciendo así el requisito de refrigeración.

20

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
25 calor 70, y luego se pueden proveer a una columna de

182

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

10 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

15 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).

20

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

25 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

(84)

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

5 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

10 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

15 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.

20 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.

1785

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.

10 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

15 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

20 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

25 temperatura (por ejemplo, de 150°C a 600°C , preferentemente de

1786

275°C a 425°C) y presión adecuadas (de 0,1 atmósfera a 35 atmósferas) 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

J 85

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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 reactivo de bromación. En una realización, las reacciones de

188

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 5 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 0,1 atmósfera a 10 atmósferas) 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.

5

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.

15 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.

20

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

25

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.

5

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 remojarse 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

5

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.

10

15 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

20 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

25 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

5 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 1 atmósfera a 50 atmósferas, más preferentemente de 1 atmósfera a 30 atmósferas. 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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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 psi a 150 psi, preferentemente de 0 psi a 5 psi, 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 C₃-C₇) 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
5 (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
10 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.

15 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
20 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
25 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 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

5 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

10 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

15 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

20 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

25 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 5 atmósferas, 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 detectó 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.

10 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 1 atmósfera), el proceso de destilación se debe

15 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 10 atmósfera o más y la primera columna (Col 1) puede separar el metano y los gases livianos del HBr y los

20 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 15 atmósferas o más alta para aumentar la temperatura del condensador para el desmetanizador (Col 2). La corriente de fondo del

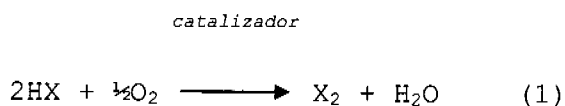
25 desmetanizador comprende etano con una pequeña cantidad de

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 15 atmósferas a 40 atmósferas 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
5 hidrohálico y oxígeno molecular sobre un catalizador adecuado. La reacción general puede estar representada por la ecuación (1):



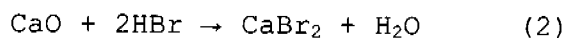
10

El proceso puede ocurrir a una gama de temperaturas y relaciones molare del ácido hidrohálico (HX) y del oxígeno molecular (O₂), por ejemplo de 4:1 a 0,001:1 HX/O₂,
15 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
20 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,
25 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
5 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,
10 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
15 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:

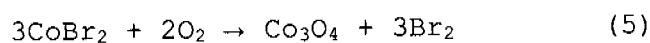
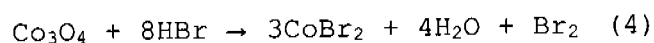


20



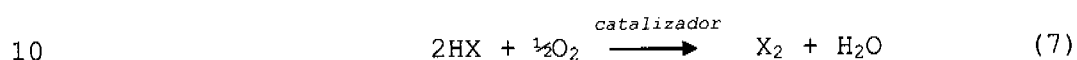
para óxidos de metales en donde el metal no cambia los estados de oxidación, y

205



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):

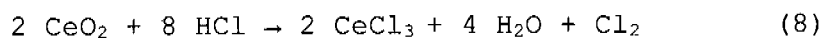


10

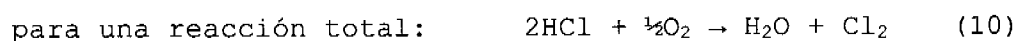
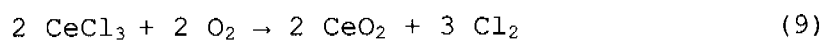
que es equivalente a la ecuación (1).

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:

15



20



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/Cl₂. 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.

10

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 20 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-

25

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 en 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

5 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

10 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.

15 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

20 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)

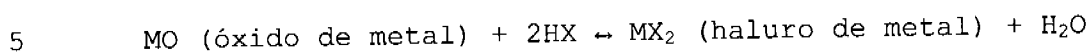
25 presentadas anteriormente demuestran un cataloreactivo activo

209

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:



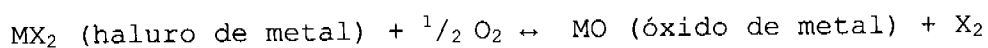
para un reactivo sólido activo de no reducción-oxidación.

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

241

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 (O_2), 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

213

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 1 atmósfera a 200 atmósferas. En una realización, el

5 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

10 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

15 600°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

20 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

5 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
10 calentarse a 200°C para eliminar el componente NOx 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.

15 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
20 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
25 estar en una forma utilizable como sintetizados (pellotillas

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
10 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
15 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
20 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
25 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 CO₂ (ZnO $\leftrightarrow$ ZnCO₃) y combustión de bucle de producto químico (NiO $\leftrightarrow$ 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, FeAl₂O₃) 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 FAl_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.

10

La alúmina fluorada de alta área superficial (FAl_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 30%, o alternativamente, menos del 15% en peso de flúor en

25

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
5 entre HBr y CuBr que deriva en la conversión del CuBr en CuBr₂ y agua. En otra realización, una solución acuosa de CuBr/CuBr₂ se puede usar como el absorbente en la separación de contacto de los productos del reactor de acoplamiento desde el HBr.

10 Los sólidos de CuBr₂, 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
15 filtración o centrifugación. Los cristales de CuBr₂, 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 CuBr₂ secados pueden entonces enviarse
20 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 CuBr₂ a 275°C, que deriva en la conversión del CuBr₂ en CuBr y la
25 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.

223

Métodos de Preparación de Catalizadores y Cataloreactivos

Cualquiera de los materiales útiles como catalizadores de
5 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.
10 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 $\text{NiO-K}_2\text{O-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, un
precursor de aluminio (por ejemplo, isopropóxido de aluminio o
15 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
20 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
25 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
5 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
10 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
15 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-
20 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
25 apropiada y mezclar con una solución acuosa de boehmita a 75°C

225

durante 2 horas. También se puede agregar ácido nítrico para peptizar la solución sol, con pH controlado en la gama de 0 a 5. Se puede obtener un gel húmedo después de calentar y agitar a 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 $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$, 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 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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
5 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.

10 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.

15

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
20 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.

25

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
5 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
10 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).
15 Estas tendencias pueden mantenerse verdaderas aún cuando los tres materiales se sinteticen usando técnicas y condiciones similares.

Además de impactar sobre la estabilidad de ciclo de los
20 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
25 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

5 conductor de oxígeno.

En algunas realizaciones, los reactivos sólidos de nano-compuestos se pueden encapsular. Puede ser deseable encapsular un nano-compuesto para estabilizar el tamaño de las partículas

10 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

15 porosidad/tamaño de poros y espacio hueco dentro de la cápsula.

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

20

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

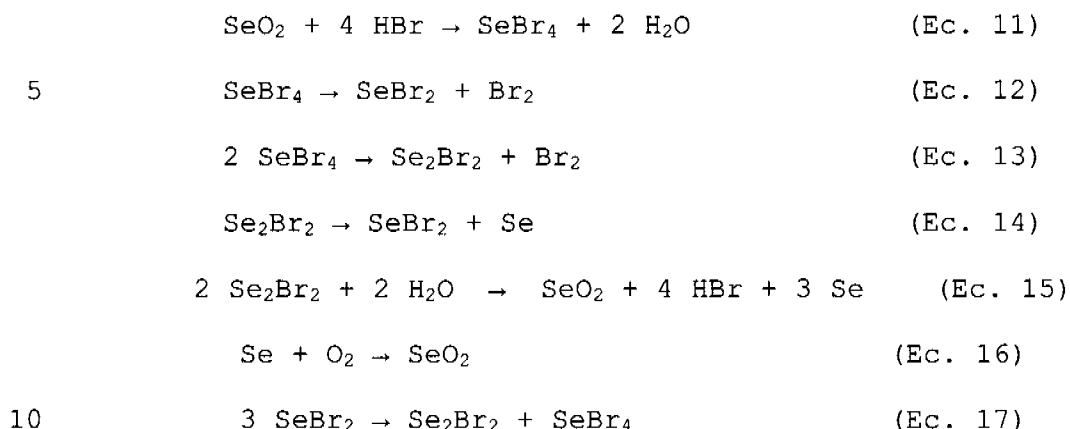
25 material con varios estados de oxidación. En diferentes

realizaciones, el proceso de base acuosa se puede describir e
relación con HBr y Br₂ 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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 el poder de oxidación de Se(IV)). Una primera serie de

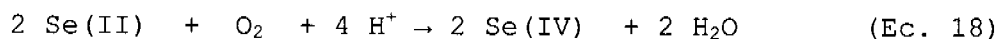
reacciones (Ec. 11 a Ec. 17) tiene el efecto neto de convertir HBr en Br₂ y H₂O y de convertir Se(IV) en Se(I).



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).

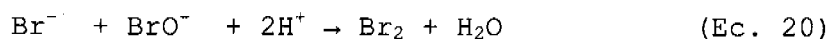
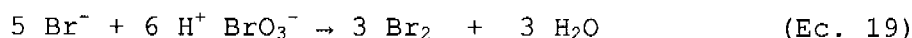
La reacción de acuerdo con la Ecuación 11 puede tener lugar a aproximadamente la temperatura ambiente o menos mientras que el resto de las ecuaciones pueden tener lugar a una temperatura en la gama de 65°C a 300°C y a una presión en la gama de 0,1 atmósfera a 40 atmósfera. A la temperatura de la reacción 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 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:



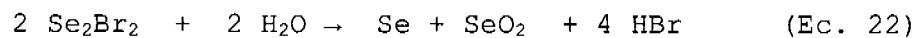
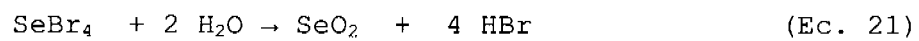
10

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

25

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.



10 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
15 en la gama de 0,1 atmósfera a 40 atmósferas, 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
20 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
25 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
5 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 Br₂. En esta
10 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, SeOBr₂, Se₂Br₂ etc.), o cualquier combinación de ellos. El óxido de selenio, si está
15 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
20 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
25 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
5 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.

10

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
15 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 el sistema de catalizador de Se acuoso para prevenir el sobrecalentamiento y la ebullición del medio de reacción
20 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
25 se puede convertir en bromo. Este enfoque puede eliminar la

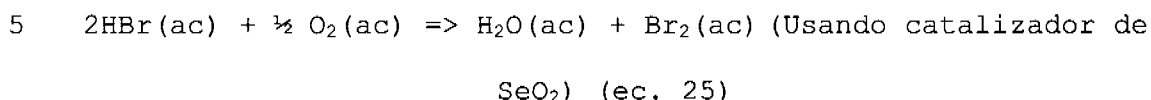
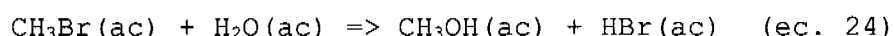
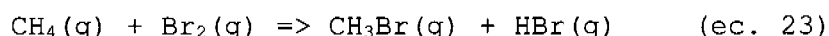
necesidad para un reactor de productos de acoplamiento/HBr separados, reduciendo por lo tanto los costos de capital totales. En esta realización, el sistema de Se acuoso se puede oxidar para convertir la especie de Se en H_2SeBr_6 y H_2SeO_3 altamente solubles en agua antes de ponerse en contacto con 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.

10

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
10 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
15 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
20 conocida de los haluros de alquilo hacia la hidrólisis. En general esta reacción ser rápida para los bromuros de alquilo a temperaturas de 100°C y a presiones de 1 atmósfera a 10 atmósferas. 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
5 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-
10 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
15 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
20 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,
25 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 1 bar a 50 bares, más preferentemente de 1 bar a 30 bares. En una realización, la corriente de vapor se puede enviar a la
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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
5 recuperar usando resinas de intercambio de iones o medios electroquímicos.

Recuperación de todo el Halógeno para Reutilización

10 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
15 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
20 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 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
5 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
10 disponibles tales como NaCl o CaCl_2 , 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 CaBr_2 se puede usar para formar la solución de salmuera. Como se usa en la
15 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
20 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
25 lo menos una parte de la solución se 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 separado 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 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 es puede operar usando una salmuera con una temperatura de entre -5°C y -15°C durante la operación de contacto directo. Se puede usar
5 cualquier presión entre 1 atmósfera y 50 atmósferas, donde una presión de 2 atmósferas y 30 atmósferas que se está usando en algunas realizaciones.

En otra realización, se puede usar un proceso de depuración de
10 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 dede una corriente de gas que también puede contener H_2O , CO_2 , O_2 ,
15 metano y/o N_2 . En una realización de la invención, la depuración de bromo se realiza dentro de uan 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
20 220°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.

25 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

5 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

10 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

15 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

20 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

25 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.

15

Con referencia a la Figura 17, la corriente de vapor 120 puede estar principalmente compuesta de gases livianos tales como N_2 , metano, y otros hidrocarburos livianos (por ejemplo, C_2 , C_3 , C_4), y pueden saturarse con hidrocarburos superiores (por ejemplo, C_5+) 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, C_5+). En algunas realizaciones, la corriente de vapor 120 puede luego fluir a un absorbente 122 donde un solvente

25

se puede usar para absorber por lo menos una parte de los hidrocarburos superiores (por ejemplo, C_5+). El solvente puede ser un hidrocarburo no volátil puro (por ejemplo, $C_{12}H_{26}$, mesitileno (C_9H_{12}), 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 C_5 e hidrocarburos superiores, el solvente también puede absorber una parte de los hidrocarburos de C_3 y C_4 , 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 N_2 , CH_4 , C_2 , y potencialmente algo de C_3 y C_4 . 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 C_3 y C_4 que puede refinarse adicionalmente a LPG o reciclarse a la bromación de livianos; y (c) productos hidrocarburos líquidos (por ejemplo, C_5+). 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.

5

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

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
5 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
10 la recuperación de 100% de los hidrocarburos de C_5+ , 50% de C_4 y 17% de C_3 . 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
20 del 60% del C_4 y más del 25% del C_3 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
25 superior a 10 atmósferas, o alternativamente superior a 20

atmósferas. 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 C_3 y C_4 junto con algún C_2 y C_1 y una corriente de vapor 148 que contiene N_2 , CH_4 e hidrocarburos de C_2 . 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 1 atmósfera y 5 atmósferas 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
5 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 C_1 y C_2 , sin usar refrigeración. Usando este proceso, puede ser posible aumentar la recuperación total de los
10 hidrocarburos de C_4 al 99%, C_3 a más del 95% y C_2 a más del 30%. La eficiencia de carbono total resultante puede ser hasta el 75%.

Otra realización del subproceso de recuperación de producto se
15 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
20 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 C_3+ en la fase líquida. En esta realización, se puede usar una red de intercambiadores de calor y tambores
25 de destello para enfriar y separar en forma secuencial los

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
5 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
10 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
15 164 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, C_5+) y una corriente de vapor 176 que comprende la corriente de LPG (por ejemplo, C_3 y C_4).

20

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
25 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.

5 **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
5 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
10 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),
20 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
25 adecuado es la aleación de Al/V con Ti (más específicamente Ti

257

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. Para condiciones de temperatura más bajas (< 280°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.

20

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

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 vapor-líquido-líquido puede enviarse al sistema de separación de

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

5 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.

10

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

15 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.

20

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

25 incluyen monobromuros y polibromuros) pueden pasar a través de

260

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.

15 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 vapor-líquido-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
5 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
10 bromo. La corriente de HBr acuoso del destello de vapor-líquido-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
15 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
20 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
25 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
5 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
15 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
20 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
25 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 55 que contiene un reactivo sólido. El reactivo sólido puede capturar
5 el HBr formando un bromuro de metal que corresponde al reactivo sólido de óxido de metal. La corriente de producto 50 del reactor de captura de HBr 55 puede estar sustancialmente libre de HBr y puede pasar a una unidad de separación de productos 51. La corriente de productos 50 puede deshidratarse
10 para eliminar toda el agua 54, 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
15 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
20 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
25 junto con todos los gases inertes contenidos en la corriente

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
5 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
10 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
15 reactivo sólido 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
20 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
25 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 total se puede operar continuamente sin interrupción.

- 5 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,
- 10 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,
- 15 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.

20

- 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
- 25 acoplamiento regenerado 64 y poner en contacto el catalizador

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.

15 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

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 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

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
5 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.

10

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
15 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
20 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.

10

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

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.

5

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.

25

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,

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 adsorción 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

274

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.

5 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
10 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
15 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
20 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
25 recibir un catalizador de acoplamiento regenerado 413 y poner

275

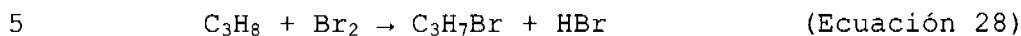
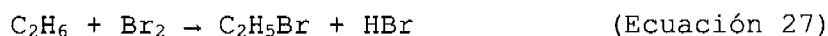
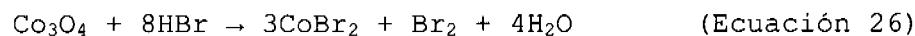
en contacto el catalizador de acoplamiento regenerado con la corriente de productos bromados 411 para formar una corriente de productos de reactor de acoplamiento 410. El catalizador de acoplamiento puede formar por lo menos algo de coque durante la reacción de acoplamiento. El catalizador de acoplamiento 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

276

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 5 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 10 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.

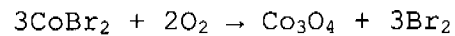
15 Como se muestra en la Figura 25, el HBr y los hidrocarburos livianos se pueden transportar por la línea 419 en una reacción de captura de HBr 458 después de que el HBr y los hidrocarburos livianos se separan de los productos hidrocarburos en el tren de separación de productos. Las 20 condiciones del 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-

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.

20 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
25 la siguiente reacción general:



(Ecuación 29)

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.

279

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
5 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
10 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.

15 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
20 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
productos. El reactivo sólido regenerado 468 puede convertirse
25 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 es convertido 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.

5 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.

15 Como se muestra en la Figura 26, el proceso de conversión de HBr en Br_2 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
20 transportar por la línea 501 a un reactor de generación de bromo calentado 503. CuBr_2 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 CuBr_2 en CuBr . Los
25 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 CuBr_2 sin convertir. La corriente de sólidos puede pasar a un reactor de captura de
- 5 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.
- 10 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
- 15 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
- 20 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
- 25 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 C_2 o más pesados. En algunas realizaciones, el reactor de generación de bromo y el reactor de bromación pueden tener
5 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
10 todas las olefinas formadas en el reactor de 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
15 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,
20 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
25 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.

- 5 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
- 10 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,
- 15 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.
- 20 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
- 25 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.

- 5 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
- 10 de bromo 503. Se puede capturar HBr a través de la reacción de HBr y oxígeno con el CuBr para producir CuBr_2 y agua. Todos los gases inertes contenidos en las corrientes de carga, tales como N_2 si se usa aire como la fuente de oxígeno, pueden salir del reactor a través de la línea de venteo 530. La línea de
- 15 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

25 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 CuBr_2 adicionales. La separación de los cristales de CuBr_2 de la suspensión se puede
5 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.

10

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 CuBr_2 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 CuBr_2 . 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
20 corriente acuosa que sale de la unidad de desaguado 544 se puede saturar con respecto tanto a CuBr como CuBr_2 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.

287

Alternativamente, la corriente acuosa 542 puede ir al absorbente/raspador 516 y servir como el absorbente de HBr.

Los cristales de CuBr_2 y CuBr , que pueden aún contener agua, se
5 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 CuBr_2
se pueden impulsar fuera y salir del sistema a través de la
10 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 CuBr_2 secados pueden entonces enviarse
a una unidad de generación de bromo a través de la línea 502.

15 Como se muestra en la Figura 27, un proceso de conversión de
HBr en Br_2 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
20 líneas por separado 601, 602 en un reactor de bromación
calentado 603 y dejar reaccionar. Los productos de bromación
pueden incluir, en forma no taxativa, HBr, bromuros de
alquilo, olefinas y posiblemente, hidrocarburos sin
reaccionar. Los productos de bromación pueden salir del
25 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,

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 Br_2 623 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 H_2O , 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

componente puro (por ejemplo, $C_{12}H_{26}$) o una mezcla (por ejemplo, diesel)) se puede usar para absorber todos los hidrocarburos de C_5 y más pesados, junto con cantidades significativas de hidrocarburos de C_4 y C_3 presentes en la corriente 718. Una
5 secuencia de destilación puede entonces usarse para recuperar el producto hidrocarburo líquido y gases livianos (por ejemplo, hidrocarburos de C_4 y C_3) del solvente, que luego se pueden reciclar hacia el absorbente. Todos los hidrocarburos de C_4 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
15 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
20 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.

296

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
5 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
10 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
15 desolvente, o ambos. La corriente 822 se puede transportar a la unidad de generación de bromo 623 donde HBr se puede convertir en Br₂ 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
20 del reactor de 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
25 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 cualquier hidrocarburo liviano que puede estar presente. El bromo molecular líquido que contiene no más de una traza de H_2O

5 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

10 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.

15 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

20 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

25 615, 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, C_2 , C_3 e hidrocarburos más pesados, se pueden recuperar y enviar, 5 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 10 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.

15 **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 20 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 25 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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 sólido. Ejemplos no taxativos pueden incluir la transferencia

300

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

5 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

10 bromado adsorbido sobre el catalizador sólido puede también oxidarse mediante el contacto con el aire. Los productos de combustión pueden incluir CO_2 , N_2 y potencialmente alguna traza de haluro de hidrógeno. Estos productos pueden pasar fuera del reactor de generación de bromo 922, como una corriente de

15 bromo 924, que puede pasar a un reactor de bromación 926 para 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

20 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 es 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 es 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.

20

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

25

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
5 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
10 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
15 sustancialmente libre de haluro de hidrógeno, y puede estar principalmente compuesta por gases livianos tales como N_2 , metano y otros hidrocarburos livianos (por ejemplo, C_2 , C_3 y C_4). Además, también puede incluir agua y pequeñas cantidades de hidrocarburos livianos (C_5+). El objetivo de esta corriente
20 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
25 parte del sistema (por ejemplo, una corriente de gas apropiada

303

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

304

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
5 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

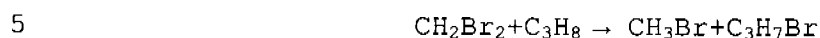
Reproporción de Dibromometano con Propano

15

Metano (11 sccm, 1 atmósfera) se combinó con nitrógeno (15 sccm, 1 atmósfera) a temperatura ambiente a través de una T de mezcla y se pasó a través de un burbujeador lleno de bromo. La mezcla de $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{Br}_2$ se bombeó en un tubo de vidrio a 500°C y
20 la bromación del metano tuvo lugar con un tiempo de residencia (" t_{res} ") 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, 1 atmósfera) en una T de mezcla y se pasó
25 a un segundo tubo de reactor de vidrio a 525°C con un tiempo

305

de residencia ("t_{res}") 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
10 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
15 ("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

<u>Reproporción de Dibromometano</u>			
	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 20 g de CaBr₂H₂O y luego se calentó a 70°C. Se observó una evolución

305

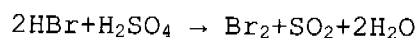
significativa de gas HBr (determinada por el ensayo de precipitación de AgNO₃ y de humo de NH₃). El HBr liberado se cuantificó cuando la reacción se realizó en el recipiente abierto.

5

EJEMPLO 3

Separación de HBr Anhidro

La deshidratación con H₂SO₄ se intentó agregando una solución
10 concentrada de H₂SO₄ a HBr. Se realizaron ensayos cualitativos en los cuales diferentes concentraciones de H₂SO₄ se agregaron a HBr para la determinación de la concentración umbral donde ya no ocurre la oxidación de HBr.



15

Se determinó que la concentración de H₂SO₄ por debajo de la cual no es evidente ninguna oxidación es el 70% en peso. Se agregaron 30 ml de 70% H₂SO₄ a 30 ml de azeótropo de HBr (48% en peso) y la mezcla se calentó hasta el punto de ebullición.
20 El contenido de HBr se determinó en forma cuantitativa mediante precipitación de AgNO₃ 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.

25

EJEMPLO 4

Metatesis de Metano Bromado sobre Catalizadores Seleccionados

Se realizaron una serie de experimentos en los cuales se bromó
5 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
10 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
15 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 msaa (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,
20 xileno y mesitileno, respectivamente.

309

TABLA 2

Metatesis de Metano Bromado sobre Catalizadores							
Seleccionados							Total
T (C)	Catalizador	B	PhBr	T	X	M	(mg)
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

310

<u>Metatesis de Metano Bromado sobre Catalizadores</u>							
<u>Seleccionados</u>							Total
T (C)	Catalizador	B	PhBr	T	X	M	(mg)
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

311

Metatesis de Metano Bromado sobre CatalizadoresSeleccionados

T (C)	Catalizador	B	PhBr	T	X	M	Total (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

3121

Metatesis de Metano Bromado sobre CatalizadoresSeleccionados

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**

5 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
10 325°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
15 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.

20

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 hidrodeshalogenación de PhBr tuvo lugar sobre el lecho de
25 catalizador con la formación de benceno ("BZ") y HBr como los

productos principales, acompañados con algunos hidrocarburos livianos (C_3-C_7) 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

5 desactivación del catalizador. El catalizador demostró ser regenerable a través de la descoquización a 500°C con oxidación de O_2 (5 ml/minuto) durante 10 horas, seguida por la reducción de H_2 (20 ml/minuto) a 400°C durante 3 horas. El catalizador reconocido se identificó que fue tan eficaz como

10 el catalizador fresco, confirmado por su capacidad de catalizar la misma reacción de hidrodeshidrobromación sin pérdida de actividad en las primeras 70 horas (Figura 32).

EJEMPLO 6

15

La entrada de velocidad de flujo de gas al proceso de absorción de HBr es $700.000 \text{ m}^3/\text{hora}$ 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

20 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 $7.600.000 \text{ kg/hora}$, con una

25 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 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.
- 10 El material de empaquetado se puede usar en la columna para mejorar el proceso de absorción.

EJEMPLO 7

- 15 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
- 20 hidrocarburos. El sistema de destilación opera a una presión de entre 10 atmósferas y 30 atmósferas. 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
- 25 condensador es -35°C. El trabajo del equipo de transferencia

318

calorífica es 112 MMkcal/hora y la temperatura del equipo de transferencia calorífica es -7°C . Una segunda columna de destilación separa metano de C_2 y HBr. La corriente de fondo comprende C_2 con una pequeña cantidad de HBr. Esta columna
5 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
10 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
15 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 .

20

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 3 atmósferas 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 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 15 atmósferas. 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.

15

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

25

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 0,18 atmósfera. 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.
10 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
15 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 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 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 Na₂S₂O₃ 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

5

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

5

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.

10

15

EJEMPLO 14

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

5 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

10 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	19,1	39,4	5,4	97,9	N/A
De-Al					
Mn3024_1	25,5	42,4	5,4	94,7	0,1
De-Al					
Mn3024_2	26,7	41,5	5,2	94,6	1,0
De-Al					
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, 0,5 atmósfera 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
% C ₂ -C ₆	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.

15

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 TEOH : Al_2O_3 : 0,89
5 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 temperatura ambiente. 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
10 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.

15

EJEMPLO 18

Preparación de Catalizador de catalizadores basados en ZSM-5

Los materiales HZSM-5 disponibles comercialmente con
20 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 (AlPO-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. AlPO-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 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
- 5 (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
- 10 (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 AlPO-5.

15

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 0,2 atmósfera de presión parcial de

20

25 CH₃Br. La conversión de CH₃Br, el rendimiento de C₂+C₃ (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 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 0,2 atmósfera de CH₃Br se muestran en la Tabla 10.

10

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

5

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, 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 0,1 atmósfera 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.

5

Tabla 11

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

10

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

5 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
15 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
20 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 0,2 atmósfera de CH₃Br. Un resultado típico obtenido a partir de SAPO-34 B + 5%Sr/ZSM-5 se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12

10 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	

335

C ₂ ⁼ /C ₃ ⁼ (peso)	0,71
Resto de C, %	100,9

La Tabla 13 resume más resultados en los tres modos de operación.

Tabla 13

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

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

326

or
mezclado*

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

EJEMPLO 22

Ferrierita

5 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 a 475°C, 0,2 atmósfera de CH₃Br con un tiempo de
10 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
15 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

- 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, 0,2 atmósfera de
- 10 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	

5

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

10

3351

aumentó significativamente la conversión de CH_3Br , 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 CH_3Br 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 C_4 , suprime la formación de C_3H_8 y RBr y como resultado, produce más etileno y metano mientras que menos formación de producto de C_4 . Los resultados se muestran en la Figura 33 y en la Tabla 16.

Tabla 16

15 Efecto de Temperatura de Reacción sobre Selectividad del Producto sobre SAPO-34

Catalizador, SAPO-34					
Condición, 2,0 seg, 0,2 atmósfera CH_3Br					
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_2H_4	19,4	24,3	29,7	34,4	40,2
C_2H_6	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0
C_3H_6	39,3	35,9	32,5	27,1	24,1

340

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

5 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 0,2 atmósfera 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,
15 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

5 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
10 residencia más prolongado deriva en más BTX y alcanos livianos
(propano y butanos), que contribuye al principal componente de
"otro C₁-C₆".

EJEMPLO 27

15 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
20 (Grace Davison olefin Oultra). Se realizaron reacciones a
400°C, 0,1 atmósfera 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%

5

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 NiBr₂ se descoquizó en el segundo ciclo

10

15

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 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 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 5 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

345

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

5 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

10 "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

15 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 forma

20 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

25 de otro modo el titular de la patente. Además, los artículos

346

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
5 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.

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:
Proporcionar una primera corriente de halógeno;
5 Proporcionar 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 reacción para formar una primera corriente halogenada;
10 Proporcionar una segunda corriente de alcano que comprende hidrocarburos de C_2 y 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
15 corriente de alcano en un segundo recipiente de reacción para formar una segunda corriente halogenada.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la primera corriente halogenada, la segunda corriente halogenada,
20 o ambas comprenden monobromuros de alquilo y polihaluros de alquilo y que además comprende hacer reaccionar por lo menos una parte de los polihaluros de alquilo con una corriente de alcano adicional para crear por lo menos algunos monohaluros de alquilo adicionales.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende:

Poner en contacto por lo menos una parte de la primera corriente halogenada, la segunda corriente halogenada, o ambas
5 con un catalizador para formar una corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, que además comprende:

10 Separar el haluro de hidrógeno de la corriente de producto; y
Hacer reaccionar el haluro de hidrógeno con una fuente de oxígeno para regenerar una corriente de halógeno.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el
15 primer recipiente de la reacción, el segundo recipiente de la reacción, o ambos comprenden un catalizador de halogenación

6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el catalizador de halogenación comprende por lo menos un
20 catalizador seleccionado del grupo formado por: una zeolita, un aluminosilicato amorfo, un circonio ácido, un tungsteno, un ácido fosfórico sólido, un óxido de metal, un óxido de metal mezclado, un haluro de metal, y un haluro de metal mezclado.

7. 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
5 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
10 alquilo con un catazizador de acoplamiento para formar una
corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores y
haluro de hidrógeno.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, que además
15 comprende:

Proporcionar una segunda corriente de alcano;

Hacer reaccionar por lo menos una parte de la segunda
corriente de alcano con por lo menos una parte de los haluros
de alquilo superiores para crear algunos monohaluros de
20 alquilo adicionales; y

Poner en contacto por lo menos una parte de los monohaluros de
alquilo adicionales con el catalizador para formar por lo
menos algunos hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 7, que además comprende:

Separar el haluro de hidrógeno de la corriente de producto; y

Hacer reaccionar el haluro de hidrógeno con una fuente de
5 oxígeno para regenerar la corriente de halógeno.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el catalizador de acoplamiento comprende una zeolita de ZSM-5 con contenido de aluminio reducido.

10

11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, que además comprende formar la zeolita ZSM-5 con contenido de aluminio reducido poniendo en contacto una zeolita con un agente de desaluminación, en donde el agente de desaluminación comprende
15 por lo menos un material seleccionado del grupo formado por:
un ácido mineral, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, un agente quelante, ácido etilendiaminotetraacético, ácido oxálico, ácido malónico, vapor, un reactivo de intercambio, SiCl_4 , $\text{NH}_4[\text{SiF}_6]$, NH_4HF_2 , AlF_3 , fosfatos de trialquilo, fosfitos
20 orgánicos y una combinación de ellos.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el catalizador comprende una pluralidad de materiales catalítico en donde dicho material catalítico está dispuesto en un
25 recipiente de reacción diferente.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde los hidrocarburos superiores comprenden olefinas livianas.

14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el
5 catalizador comprende por lo menos un material seleccionado del grupo formado por: un sílico-alumino-fosfato cristalino, un alumino silicato, SAPO-34; a silico-alumino-fosfato sustituido con Co, Ni, Mn, Ga, o Fe; un ZSM-5, un ZSM impurificado con Mg, Ca, Sr, Ba, K, Ag, P, La, o Zn; erionita;
10 ferrierita; ALPO-5; MAPO-36; ZSM-12; ZSM-57; ZSM-23; ZSM-22; MCM-22; y una combinación de ellos.

15. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el catalizador comprende un catalizador de ZSM-5 modificado con
15 una mezcla que comprende óxido de cobre y óxido de zinc, en donde los hidrocarburos superiores comprenden mesitileno.

16. El método de acuerdo con la reivindicación 7, que además comprende:

20 Proporcionar una molécula de base de Lewis, y
Poner en contacto la molécula de base de Lewis con el catalizador contemporáneamente con el contacto de por lo menos una parte de los monohaluros de alquilo con el catalizador de acoplamiento para formar una corriente de producto.

17. El método de acuerdo con la reivindicación 16, en donde la molécula de base de Lewis está presente en una cantidad menor que el 15% en peso de la carga total al catalizador de acoplamiento.

5

18. 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

10 corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores y haluro;

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

15 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.

20

19. El método de acuerdo con la reivindicación 18, en donde el haluro de metal comprende un metal con varios estados de oxidación estables.

353

20. El método de acuerdo con la reivindicación 18, en donde el haluro de metal comprende CuBr o CuBr_2 .
21. El método de acuerdo con la reivindicación 18, en donde la
5 separación del haluro de metal de la solución acuosa comprende por lo menos un proceso seleccionado del grupo formado por cristalización, evaporación, cristalización de evaporación, filtración y centrifugación.
- 10 22. El método de acuerdo con la reivindicación 18, en donde el haluro de metal se separa de la solución acuosa a una temperatura inferior a 200°C .
- 15 23. El método de acuerdo con la reivindicación 18, en donde el haluro de metal separado se calienta a una temperatura de 275°C .
24. El método de acuerdo con la reivindicación 18, que además comprende:
- 20 Combinar el haluro de metal calentado con una solución acuosa para formar la solución acuosa que comprende un haluro de metal.
- 25 25. El método de acuerdo con la reivindicación 18, que además comprende:

Proporcionar una corriente de alcano; y

Poner en contacto la corriente de alcano y el halógeno correspondiente para generar la corriente de haluro de alquilo.

5

26. 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
10 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 de la corriente de producto; y

15 Hacer reaccionar el reactivo sólido con una fuente de oxígeno para generar un halógeno correspondiente.

27. El método de acuerdo con la reivindicación 26, en donde el contacto con la corriente de producto con un reactivo sólido y
20 la reacción del reactivo sólido con una fuente de oxígeno ocurren a temperaturas diferentes.

28. El método de acuerdo con la reivindicación 26, en donde el reactivo sólido comprende un silicato de calcio.

25

29. El método de acuerdo con la reivindicación 28, en donde el silicato de calcio se impurifica con un metal alcalino.

30. El método de acuerdo con la reivindicación 26, en donde el
5 reactivo sólido comprende por lo menos un material seleccionado del grupo formado por óxido de níquel, óxido de cobre, óxido de calcio, óxido de hierro y una combinación de ellos.

10 31. El método de acuerdo con la reivindicación 30, en donde el reactivo sólido se sintetiza usando un método de gel de solución, un método de gel de solución acoplado con un método de gotas de aceite, un método basado en co-precipitación, o una combinación de ellos.

15

32. El método de acuerdo con la reivindicación 26, en donde el reactivo sólido comprende una alúmina fluorada.

33. El método de acuerdo con la reivindicación 32, en donde el
20 reactivo sólido comprende un óxido de metal impregnado.

34. El método de acuerdo con la reivindicación 32, en donde el reactivo sólido está impurificado con un metal alcalino o alcalinotérreo.

25

35. El método de acuerdo con la reivindicación 32, en donde el reactivo sólido se forma mediante el contacto de una alúmina con un agente fluorado.

- 5 36. El método de acuerdo con la reivindicación 26, que además comprende:

Combinar un fluido acuoso con la corriente de producto en una columna de enfriamiento para disminuir la temperatura de la corriente de producto antes del contacto de la corriente de
10 producto con el reactivo sólido.

37. El método de acuerdo con la reivindicación 36, en donde el fluido acuoso es agua.

- 15 38. El método de acuerdo con la reivindicación 36, e ndonde la columna de enfriamiento comprende por lo menos un tipo de columna seleccionado del grupo formado por una columna de lecho empaquetado y una torre de bandeja.

- 20 39. El método de acuerdo con la reivindicación 26, que además comprende:

Poner en contacto la corriente de productos con por lo menos una parte del haluro de hidrógeno eliminado con un solvente orgánico para absorber por lo menos una parte de los
25 hidrocarburos superiores; y

Separar el solvente orgánico que comprende por lo menos una parte de los hidrocarburos superiores de los hidrocarburos superiores.

5 40. El método de acuerdo con la reivindicación 39, en donde el solvente orgánico se pone en contacto con la corriente de productos en un absorbente.

41. El método de acuerdo con la reivindicación 39, en donde el
10 solvente orgánico comprende un hidrocarburo no volátil.

42. El método de acuerdo con la reivindicación 41, en donde el hidrocarburo no volátil comprende por lo menos un hidrocarburo seleccionado del grupo formado por: mesitileno, diesel, una
15 mezcla de hidrocarburos de C_8 y superiores y una combinación de ellos.

43. El método de acuerdo con la reivindicación 39, en donde los hidrocarburos superiores se separan del solvente orgánico
20 en una serie de separadores para producir una pluralidad de corrientes con diferentes fracciones de hidrocarburos.

44. El método de acuerdo con la reivindicación 26, en donde la corriente de haluro de alquilo también comprende hidrocarburos
25 livianos.

45. El método de acuerdo con la reivindicación 44, que además comprende:

Pasar la corriente de productos a través de una válvula de expansión, en donde la corriente de productos comprende por lo
5 menos algunos de los hidrocarburos livianos, en donde la temperatura de la corriente de productos cae durante la expansión;

Separar todos los hidrocarburos más pesados que se condensan desde los hidrocarburos livianos.

10

46. El método de acuerdo con la reivindicación 45, que además comprende:

Poner en contacto en forma térmica los hidrocarburos livianos separados con la corriente de productos en un intercambiador
15 de calor antes de que la corriente de productos pasen a través la válvula de expansión.

47. Un método que comprende:

Proporcionar una corriente de haluro de alquilo;

20 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 de productos
25 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 estables para generar un halógeno correspondiente y agua.

5

48. El método de acuerdo con la reivindicación 47, en donde el metal capaz de formar varios estados de oxidación comprende por lo menos un metal seleccionado del grupo formado por Cu, Fe, Sb, Mn, V, As, Ru, y una combinación de ellos.

10

49. El método de acuerdo con la reivindicación 47, en donde la solución acuosa tiene un pH inferior a 7,0.

50. El método de acuerdo con la reivindicación 47, en donde el
15 contacto del haluro de hidrógeno, oxígeno, y la solución acuosa tiene lugar a una temperatura de 65°C a 300°C.

51. El método de acuerdo con la reivindicación 47, en donde el
contacto del haluro de hidrógeno, oxígeno, y la solución
20 acuosa tiene lugar a una presión de 0,1 atmósfera a 40 atmósferas.

52. El método de acuerdo con la reivindicación 47, que además comprende separar el halógeno correspondiente y el agua.

25

53. El método de acuerdo con la reivindicación 52, en donde los pasos de poner en contacto el haluro de hidrógeno con oxígeno y una solución acuosa y separación del halógeno correspondiente y el agua tienen lugar ambos en una unidad de
5 destilación reactiva.

54. El método de acuerdo con la reivindicación 52, que además comprende:

Proporcionar una corriente de alcano;

10 Poner en contacto la corriente de alcano con el halógeno correspondiente separado para formar la corriente de haluro de alquilo.

55. Un sistema que comprende:

15 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 del haluro de alquilo de la corriente de haluro de alquilo con el catalizador de acoplamiento para formar una corriente de producto que
20 comprende hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno;

Un unidad de separación 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 varios estados de oxidación
25 estables para recibir una fuente de oxígeno y por lo menos una

parte del haluro de hidrógeno de la unidad de separación y generar un halógeno correspondiente y agua.

56. El sistema de acuerdo con la reivindicación 55, en donde
5 el metal capaz de formar varios estados de oxidación en el reactor de oxidación comprende por lo menos un metal seleccionado del grupo formado por Cu, Fe, Sb, Mn, V, As, Ru, y combinaciones de ellos.
- 10 57. El sistema de acuerdo con la reivindicación 55, en donde la solución acuosa en el reactor de oxidación tiene un pH inferior a 7,0.
58. El sistema de acuerdo con la reivindicación 55, en donde
15 el reactor de oxidación está a una temperatura de 65°C a 300°C.
59. El sistema de acuerdo con la reivindicación 55, en donde el reactor de oxidación está a una presión de 0,1 atmósfera a
20 40 atmósferas.
60. El sistema de acuerdo con la reivindicación 55, en donde el reactor de oxidación comprende por lo menos un tipo de reactor seleccionado del grupo formado por: un reactor de
25 tanque agitado continuo, un reactor de flujo de plu, un

reactor de columna empaquetada, un reactor de lecho fijo y un reactor de lecho fluidizado.

61. El sistema de acuerdo con la reivindicación 55, que además
5 comprende un separador de producto para recibir los productos del reactor de oxidación y separar el halógeno correspondiente y el agua.

62. El sistema de acuerdo con la reivindicación 55, que además
10 comprende un reactor de halogenación para recibir una corriente de halógeno y una corriente de alcano y generar la corriente de haluro de alquilo.

63. Un método que comprende:

15 Proporcionar una corriente de halógeno;
Proporcionar una corriente de alcano;
Proporcionar un agente de descoquización; y
Hacer reaccionar una parte de la corriente de halógeno con por lo menos una parte de la corriente de alcano en la presencia
20 de un catalizador de halogenación y el agente de descoquización para formar una corriente halogenada.

64. El método de acuerdo con la reivindicación 63, que además comprende un catalizador de bromuro de metal corriente abajo
25 del catalizador de halogenación.

65. El método de acuerdo con la reivindicación 64, que además comprende un catalizador de bromuro de metal dispuesto entre dos secciones del catalizador de halogenación.

5 66. El método de acuerdo con la reivindicación 65, en donde le agente de descoquización comprende por lo menos un agente seleccionado del grupo formado por agua, oxígeno y una combinación de ellos.

10 67. El método de acuerdo con la reivindicación 65, que además comprende:

Poner en contacto por lo menos una parte de la corriente halogenada con un catalizador para formar una corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores y haluro de

15 hidrógeno.

68. El método de acuerdo con la reivindicación 63, en donde la dirección de flujo de la corriente de halógeno, la corriente de alcano, y el agente de descoquización circula en relación
20 con el catalizador de halogenación.

69. El método de acuerdo con la reivindicación 63, en donde la reacción de por lo menos una parte de la corriente de halógeno con por lo menos una parte de la corriente de alcano en la
25 presencia de un catalizador de halogenación y el agente de

descoquización para formar una corriente halogenada ocurre en un reactor que comprende por lo menos un tipo de reactor seleccionado del grupo formado por reactor de lecho fijo, reactor de lecho fijo vertical, y reactor de lecho radial.

5

70. El método de acuerdo con la reivindicación 64, en donde el catalizador de haluro de metal comprende por lo menos un material seleccionado del grupo formado por: óxido de cobre, óxido de magnesio, óxido de itrio, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de hierro, óxido de calcio, óxido de vanadio, óxido de molibdeno, óxido de cromo, óxido de manganeso, óxido de zinc, óxido de lantano, óxido de tungsteno, óxido de estaño, óxido de indio, óxido de bismuto, haluro de cobre, haluro de magnesio, haluro de itrio, haluro de níquel, haluro de cobalto, haluro de hierro, haluro de calcio, haluro de vanadio, haluro de molibdeno, haluro de cromo, haluro de manganeso, haluro de zinc, haluro de lantano, haluro de tungsteno, haluro de estaño, haluro de indio, haluro de bismuto y combinaciones de ellos.

20

71. El método de acuerdo con la reivindicación 63, en donde el agente de descoquización comprende menos del 5% en volumen de la carga a la reacción.

365

72. El método de acuerdo con la reivindicación 65, que además comprende:

Separar el haluro de hidrógeno de la corriente de producto; y

Hacer reaccionar el haluro de hidrógeno con una fuente de
5 oxígeno para regenerar una corriente de halógeno.

73. El método de acuerdo con la reivindicación 67, en donde el catalizador de halogenación comprende por lo menos un catalizador seleccionado del grupo formado por una zeolita, un
10 alumino-silicato amorfo, un circonio ácido, un tungtato, un ácido fosfórico sólido, un óxido de metal, un óxido de metal mezclado, un haluro de metal y un haluro de metal mezclado.

74. Un método que comprende:

15 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;

20 Separar el halógeno elemental junto con la salmuera enfriada del resto de la corriente de fase gaseosa que queda en la fase gaseosa; y

Separar el haluro elemental de la salmuera enfriada.

75. El método de acuerdo con la reivindicación 74, en donde el haluro elemental comprende por lo menos un haluro seleccionado del grupo formado por bromo, cloro, flúor y yodo.
- 5 76. El método de acuerdo con la reivindicación 74, en donde la salmuera enfriada disminuye la temperatura de la corriente de fase gaseosa de 10°C a -30°C.
77. El método de acuerdo con la reivindicación 74, en donde la
- 10 sal es una sal de haluro y en donde el haluro de la sal de haluro es el mismo haluro que el halógeno elemental.
78. El método de acuerdo con la reivindicación 74, en donde la salmuera enfriada comprende del 0,1% al 60% en peso de la sal.
- 15 79. El método de acuerdo con la reivindicación 74, en donde el haluro elemental se separa de la salmuera enfriada mediante separación de fase de líquido y líquido.
- 20 80. El método de acuerdo con la reivindicación 74, en donde el haluro elemental se separa de la salmuera enfriada calentando la salmuera enfriada para vaporizar el haluro elemental.
81. El método de acuerdo con la reivindicación 74, que además
- 25 comprende:

367

Proporcionar una corriente de producto que comprende un haluro de hidrógeno; y

Poner en contacto la corriente de producto con un catalizador de oxidación en la presencia de oxígeno para generar la
5 corriente de fase gaseosa que comprende un haluro elemental y agua.

82. El método de acuerdo con la reivindicación 74, que además comprende:

10 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, haluros

15 de alquilo superiores y un haluro de hidrógeno;

Proporcionar una segunda corriente de alcano; y

Hacer reaccionar por lo menos una parte de la segunda corriente de alcano con por lo menos una parte de los haluros de alquilo superiores para crear por lo menos algunos

20 monohaluros de alquilo adicionales.

83. El método de acuerdo con la reivindicación 82, que además comprende:

Poner en contacto por lo menos una parte de los monohaluros de alquilo y por lo menos una parte de los monohaluros de alquilo
25

adicionales con un catalizador para formar una corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno.

5 84. 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

10 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.

15

85. El método de acuerdo con la reivindicación 84, en donde el haluro de hidrógeno se separa de la corriente de producto usando absorción de oscilación de temperatura.

20 86. El método de acuerdo con la reivindicación 85, que además comprende:

Proporcionar una corriente de haluro de hidrógeno acuosa;

Proporcionar un recipiente de absorción;

Proporcionar un recipiente de separación;

Poner en contacto la corriente de producto con la corriente de haluro de hidrógeno acuosa en el recipiente de absorción para absorber por lo menos una parte del haluro de hidrógeno en la corriente de producto en la corriente de haluro de hidrógeno
5 acuosa;

Transferir la corriente de haluro de hidrógeno acuosa que contiene por lo menos una parte del haluro de hidrógeno al recipiente de separación, en donde por lo menos una parte del haluro de hidrógeno de la corriente de haluro de hidrógeno
10 acuosa se elimina mediante calentamiento; y

Reciclar la corriente de haluro de hidrógeno acuosa al recipiente de absorción.

87. El método de acuerdo con la reivindicación 86, en donde la
15 corriente de haluro de hidrógeno acuosa que entra al recipiente de absorción tiene una concentración de haluro de hidrógeno de por lo menos el 48% en peso.

88. El método de acuerdo con la reivindicación 86, en donde la
20 corriente de haluro de hidrógeno acuosa que sale del recipiente de absorción tiene una concentración de haluro de hidrógeno del 50% al 80% en peso de la corriente de haluro de hidrógeno acuosa.

370

230

89. El método de acuerdo con la reivindicación 86, en donde la corriente de haluro de hidrógeno acuosa se calienta en el recipiente de separación a más de 125°C.

5

371

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Un método que comprende proporcionar una primera corriente de halógeno, proporcionar una primera corriente de alcano, hacer
5 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 reacción para formar una primera corriente halogenada; proporcionar una segunda corriente de alcano que comprende hidrocarburos de C_2 y
10 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 reacción para formar una segunda corriente halogenada.

372

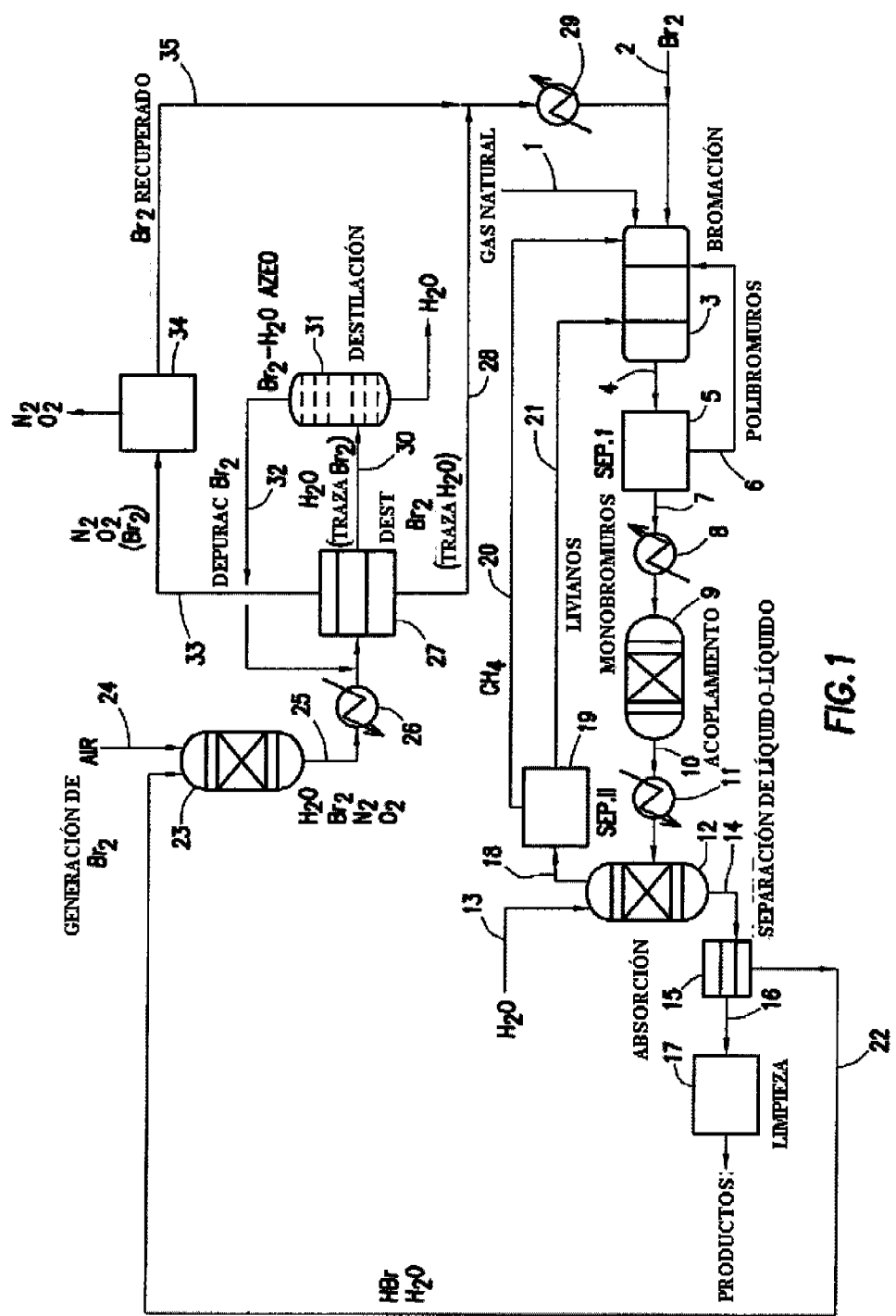


FIG. 1

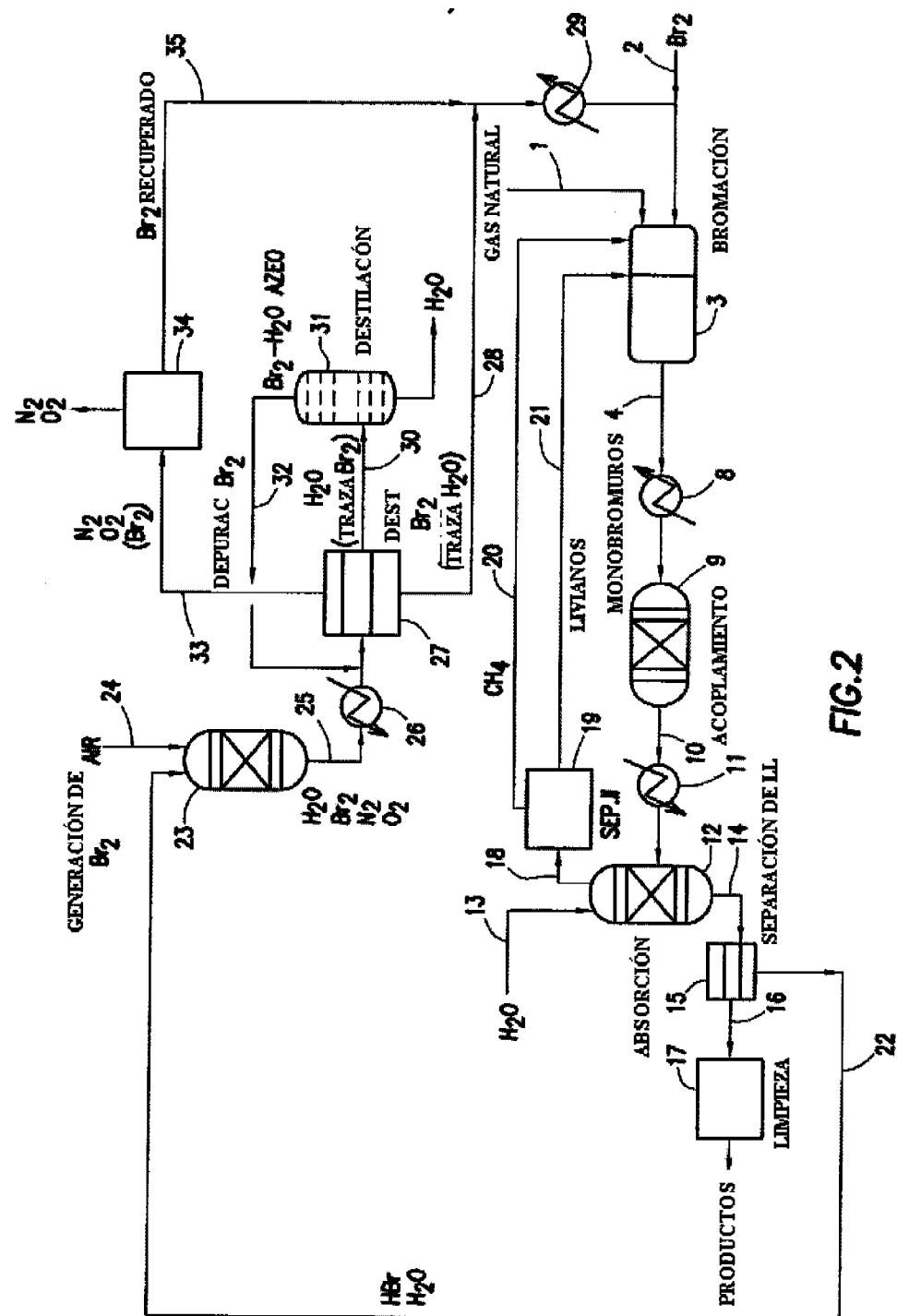
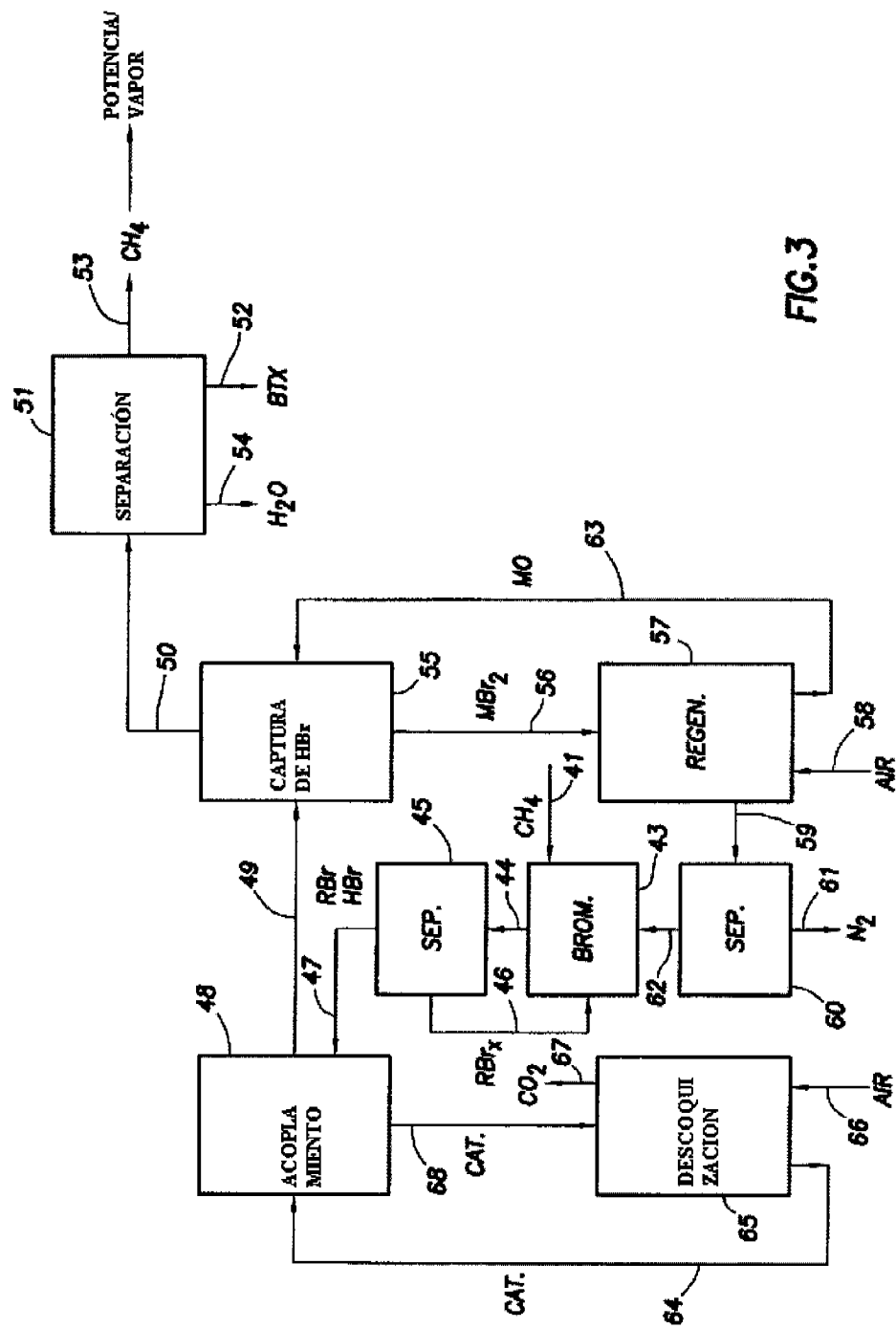
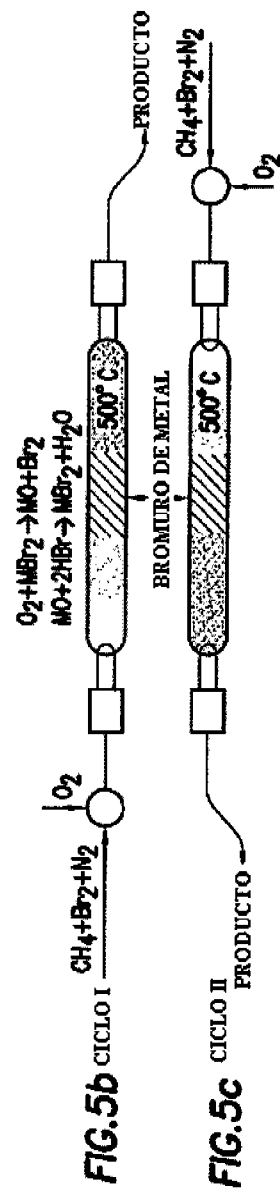
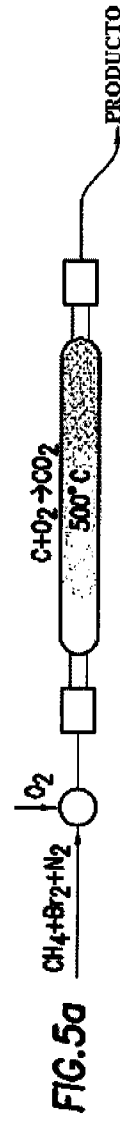
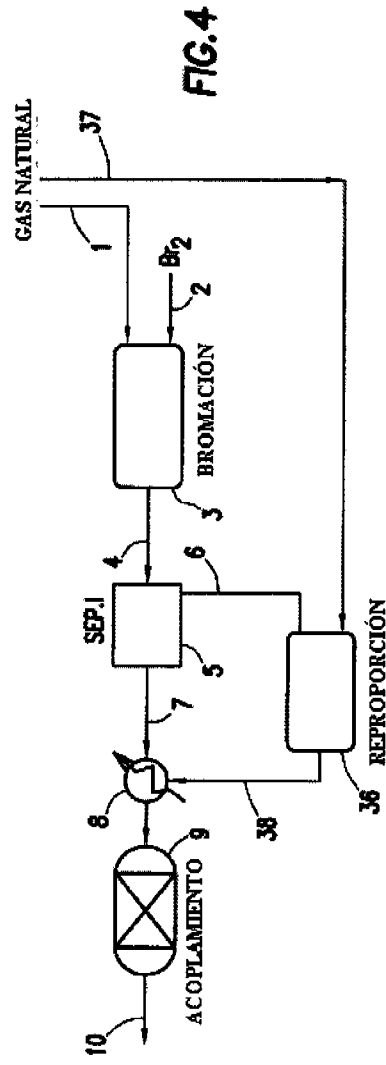


FIG.2





378

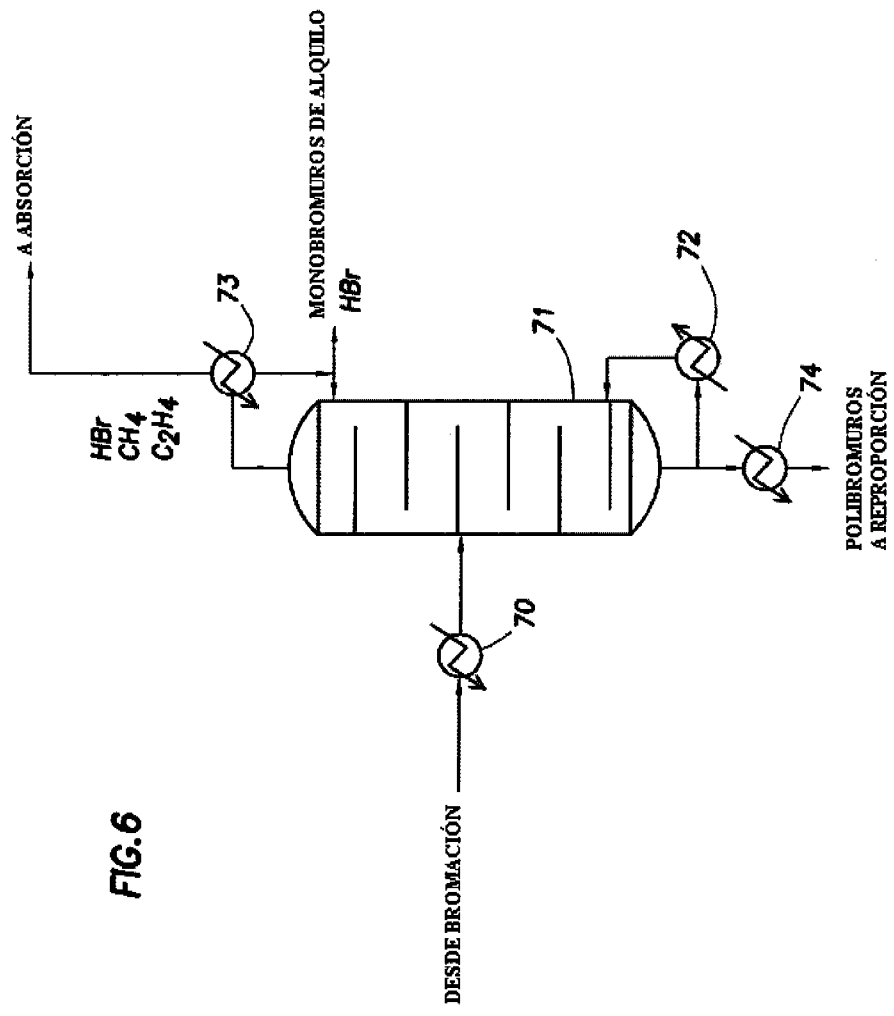


FIG. 6

377

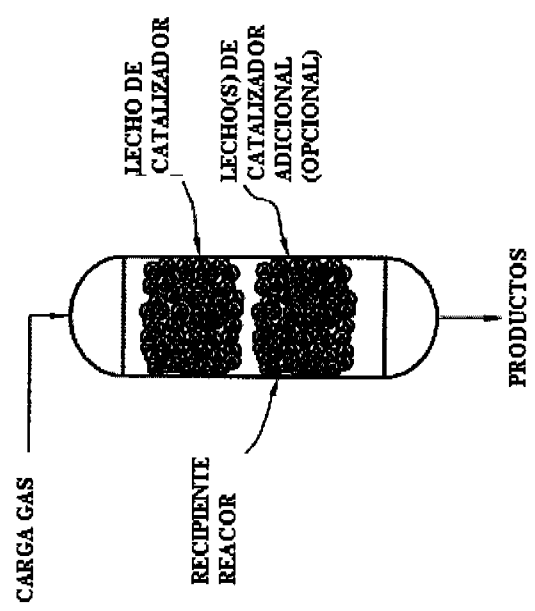


FIG. 7

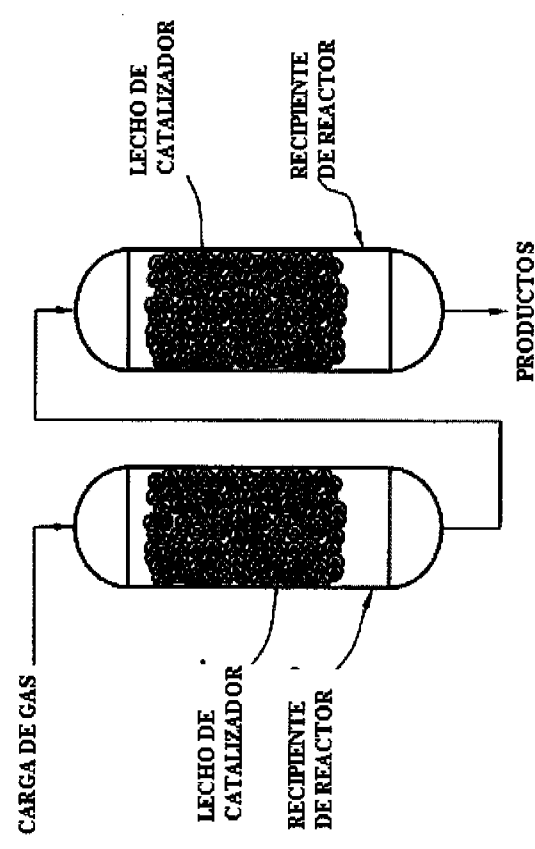


FIG. 8

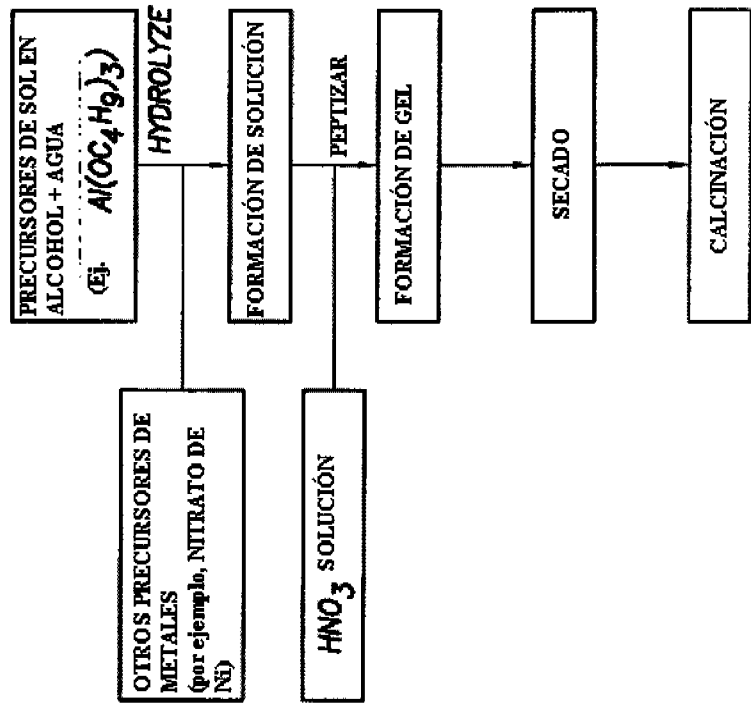


FIG.13

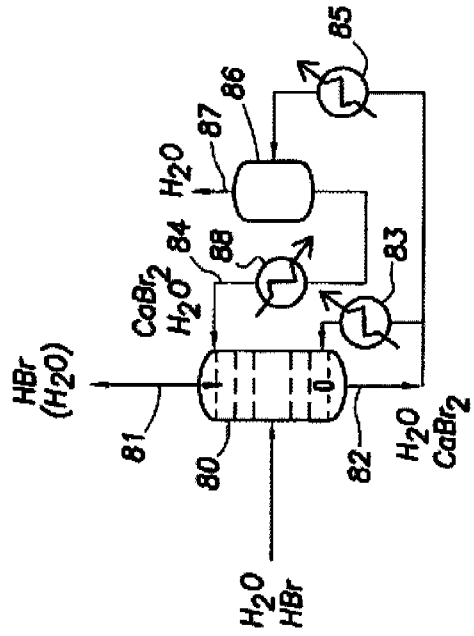


FIG.9

379

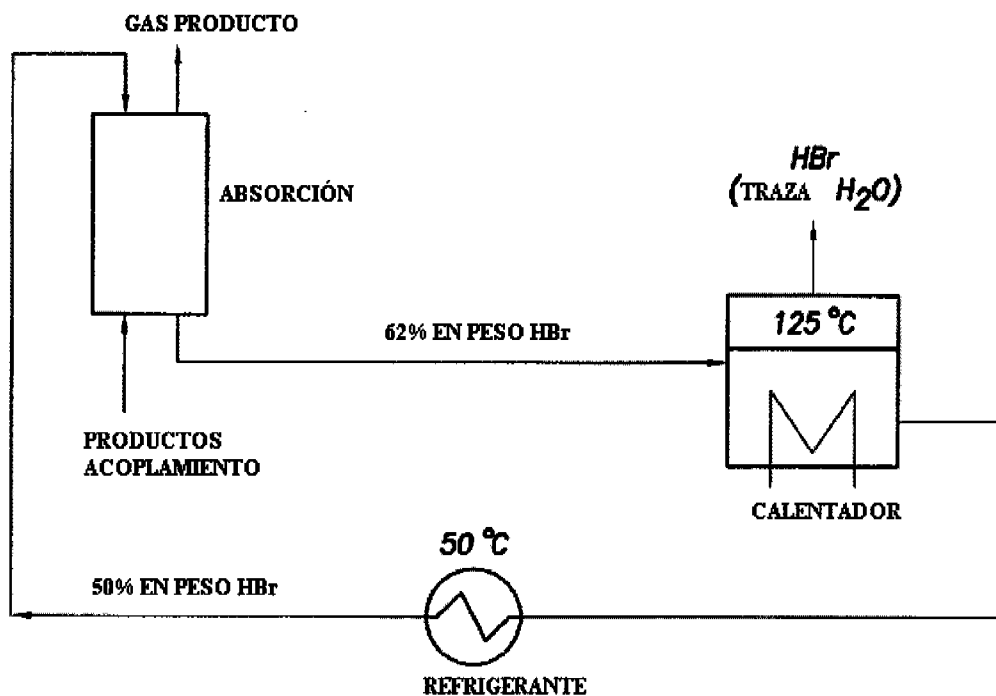


FIG.10

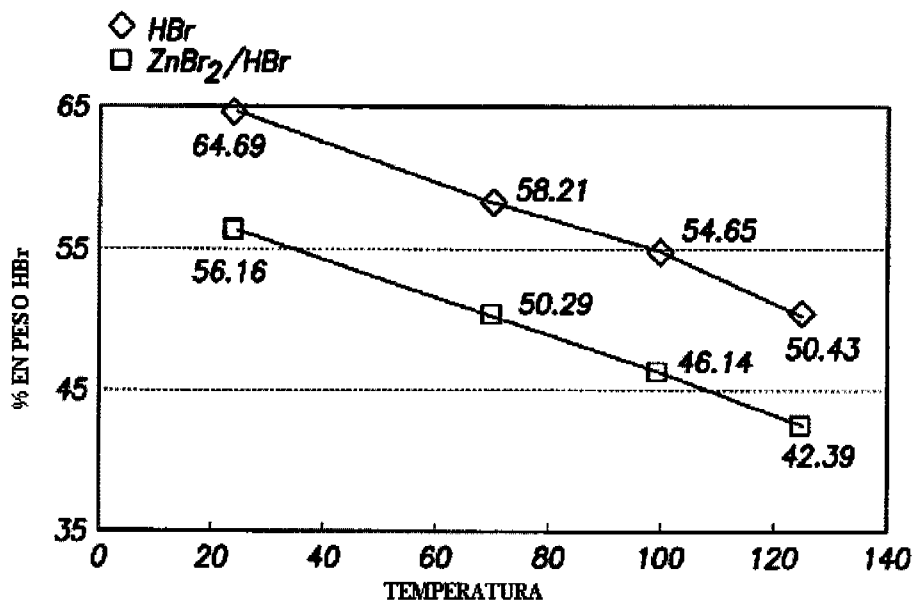


FIG.11

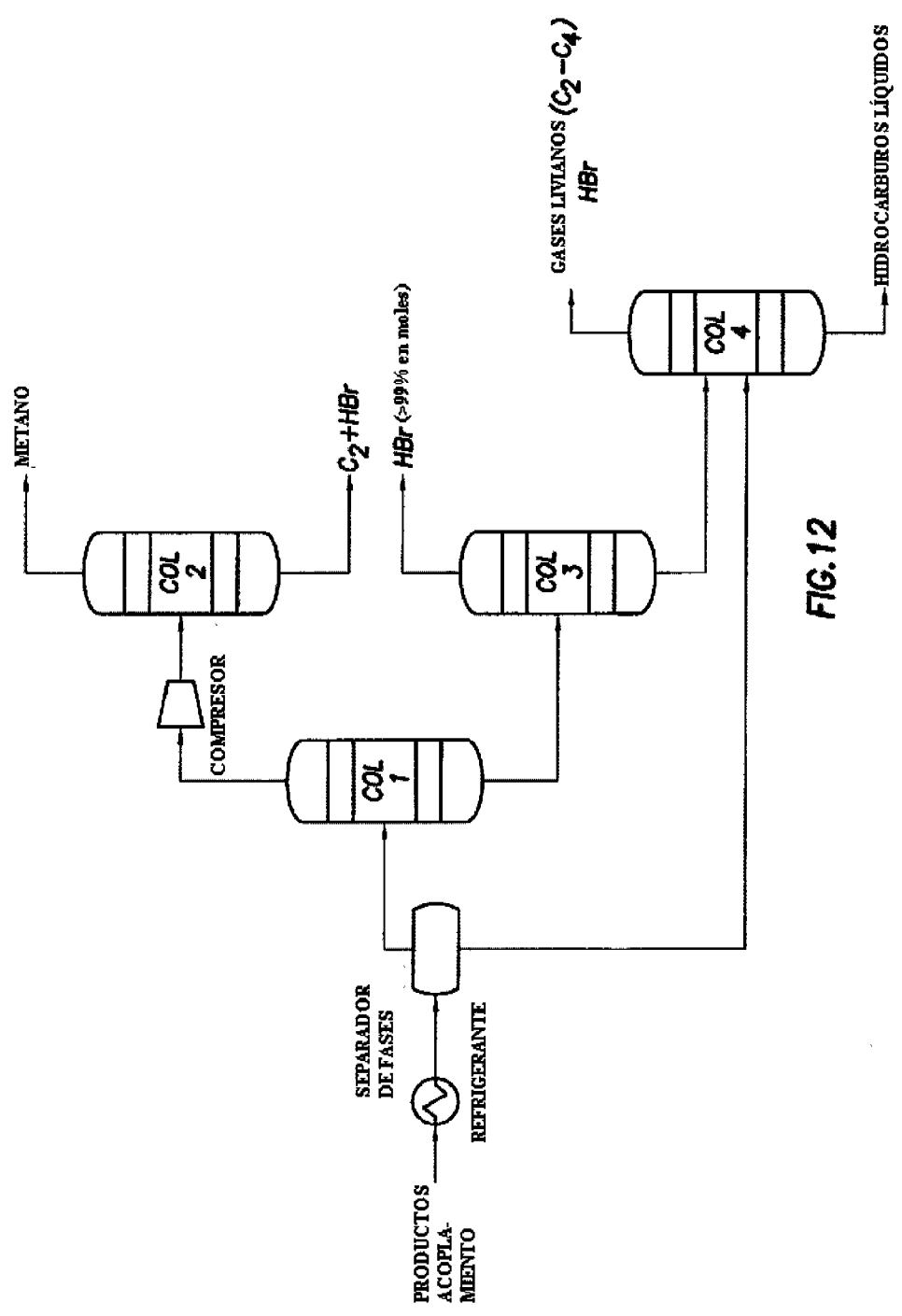


FIG. 12

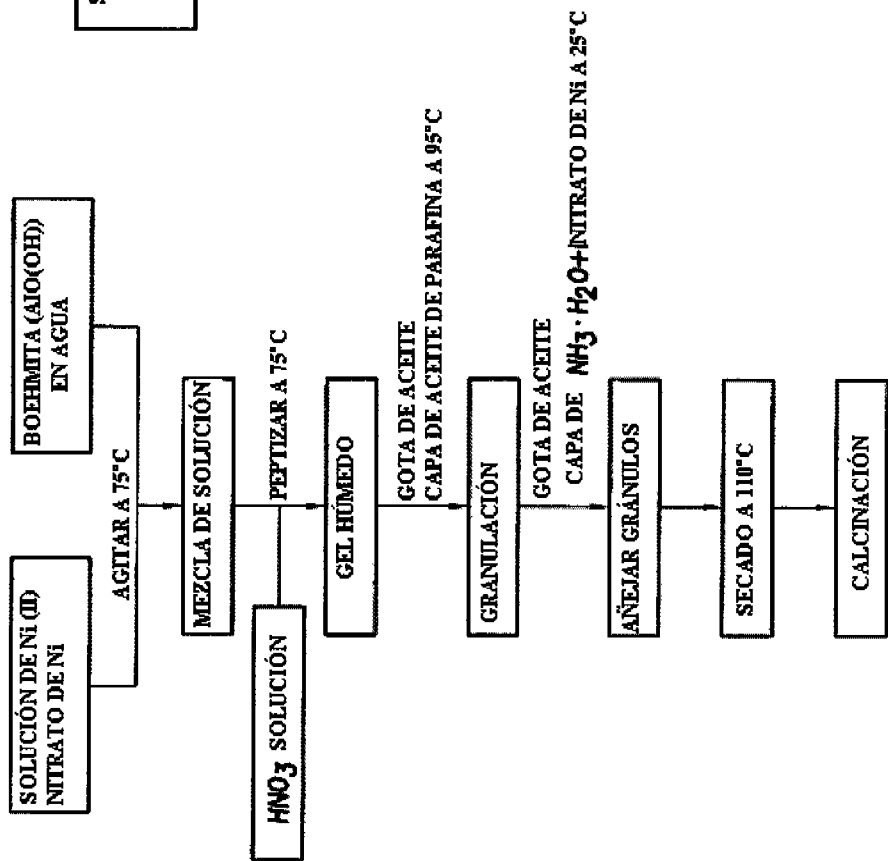


FIG. 14

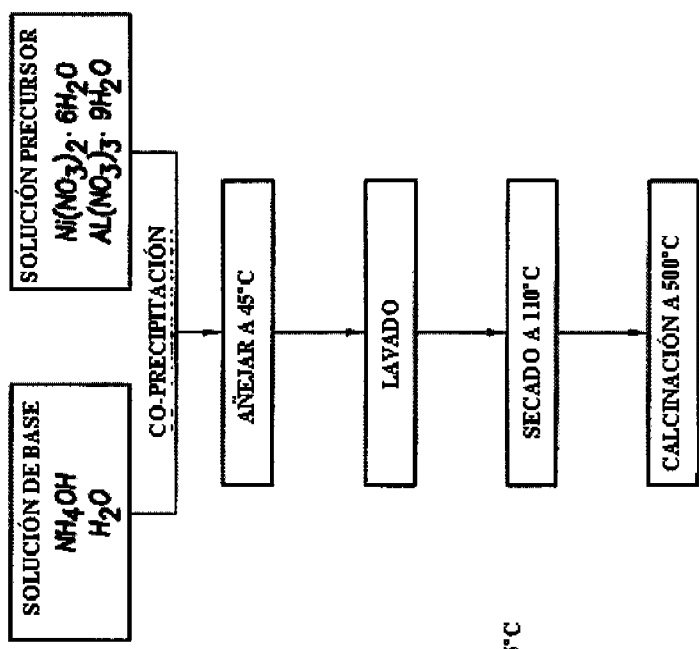


FIG. 15

382

FIG.16

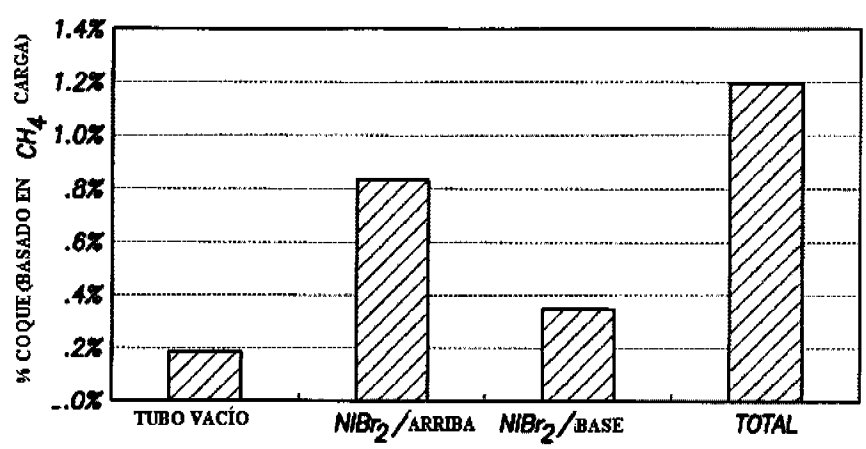
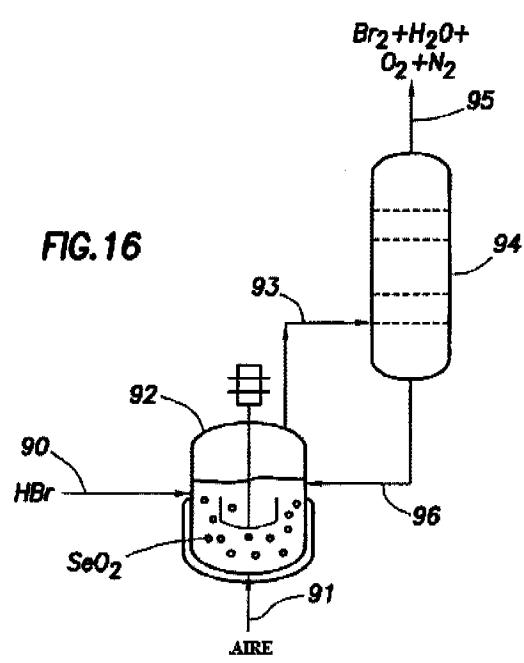


FIG.37

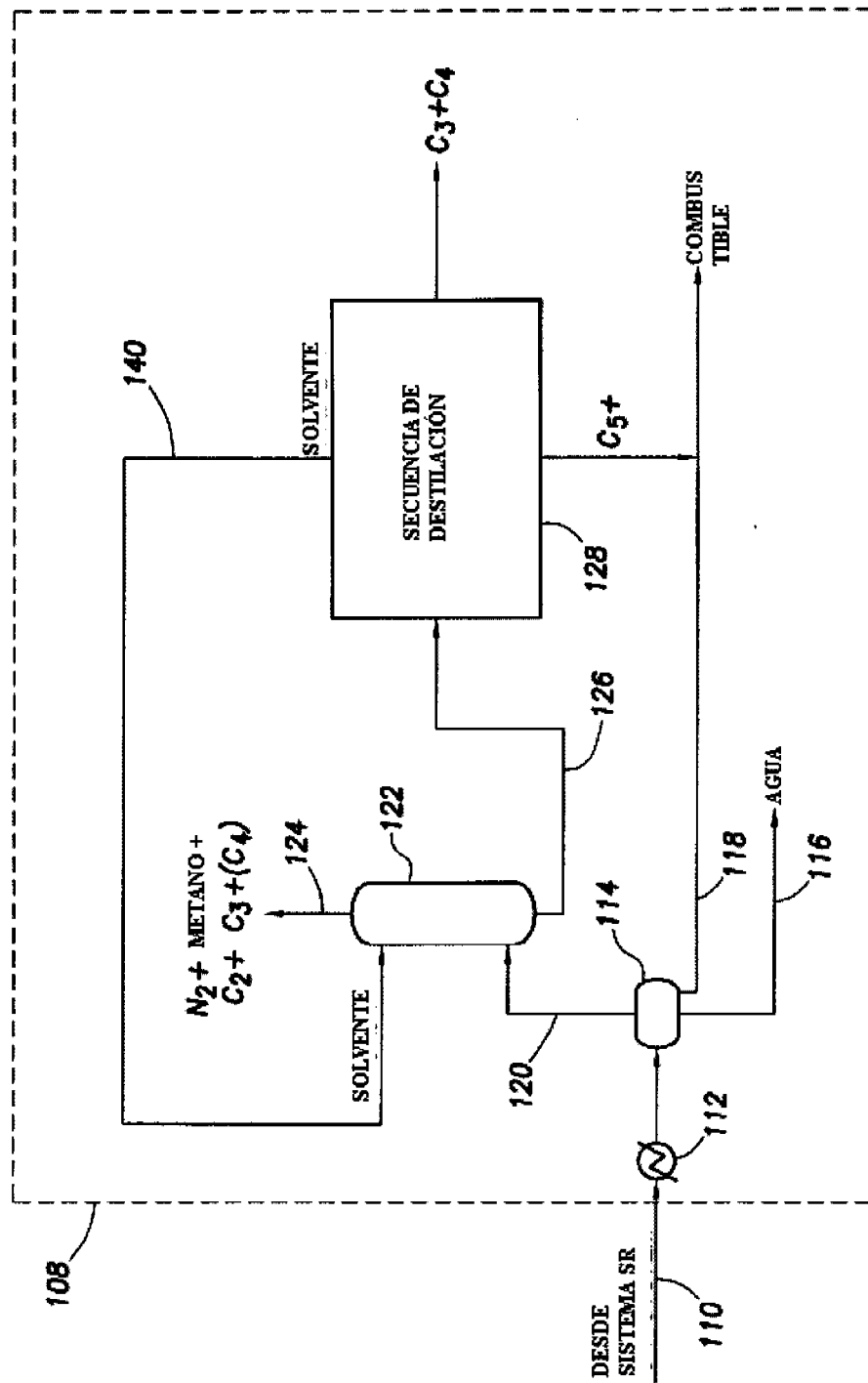


FIG.17

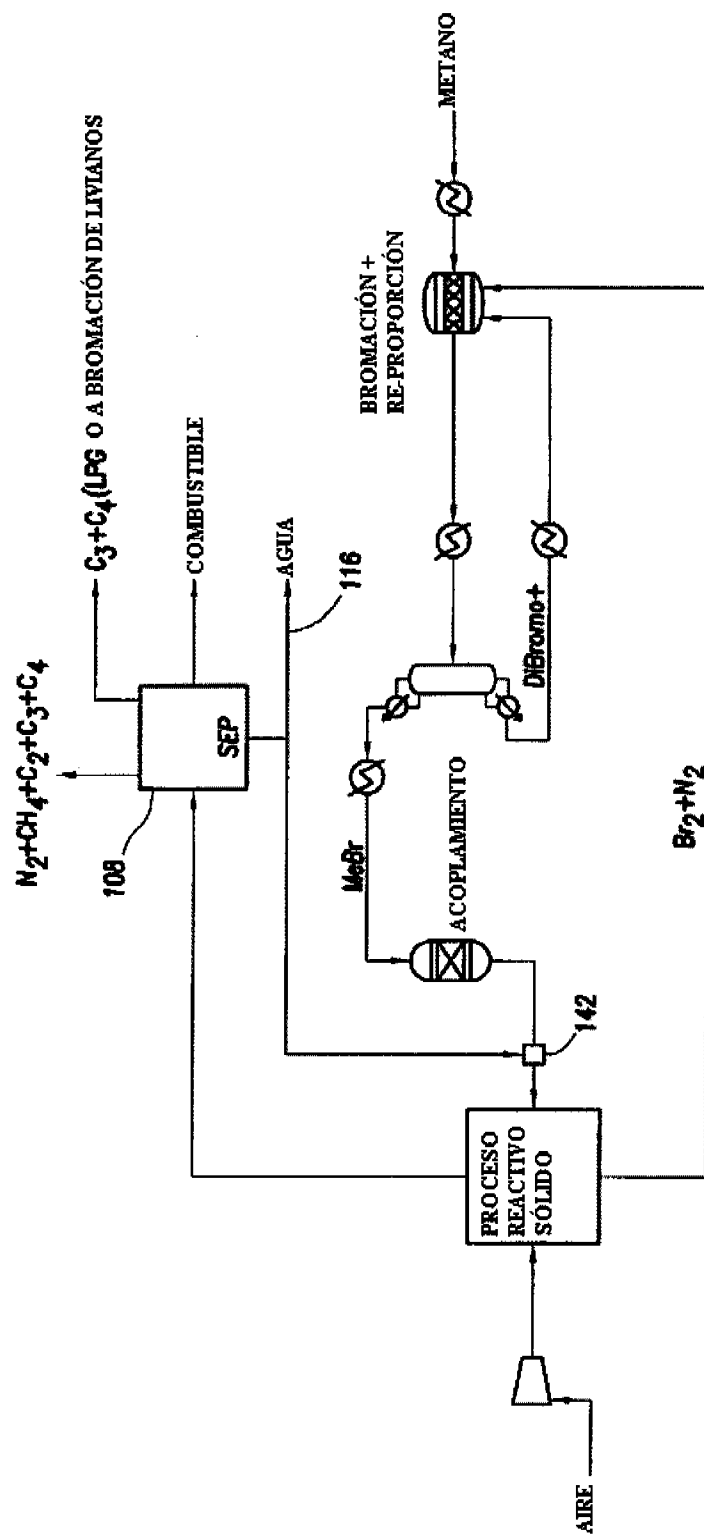


FIG.18

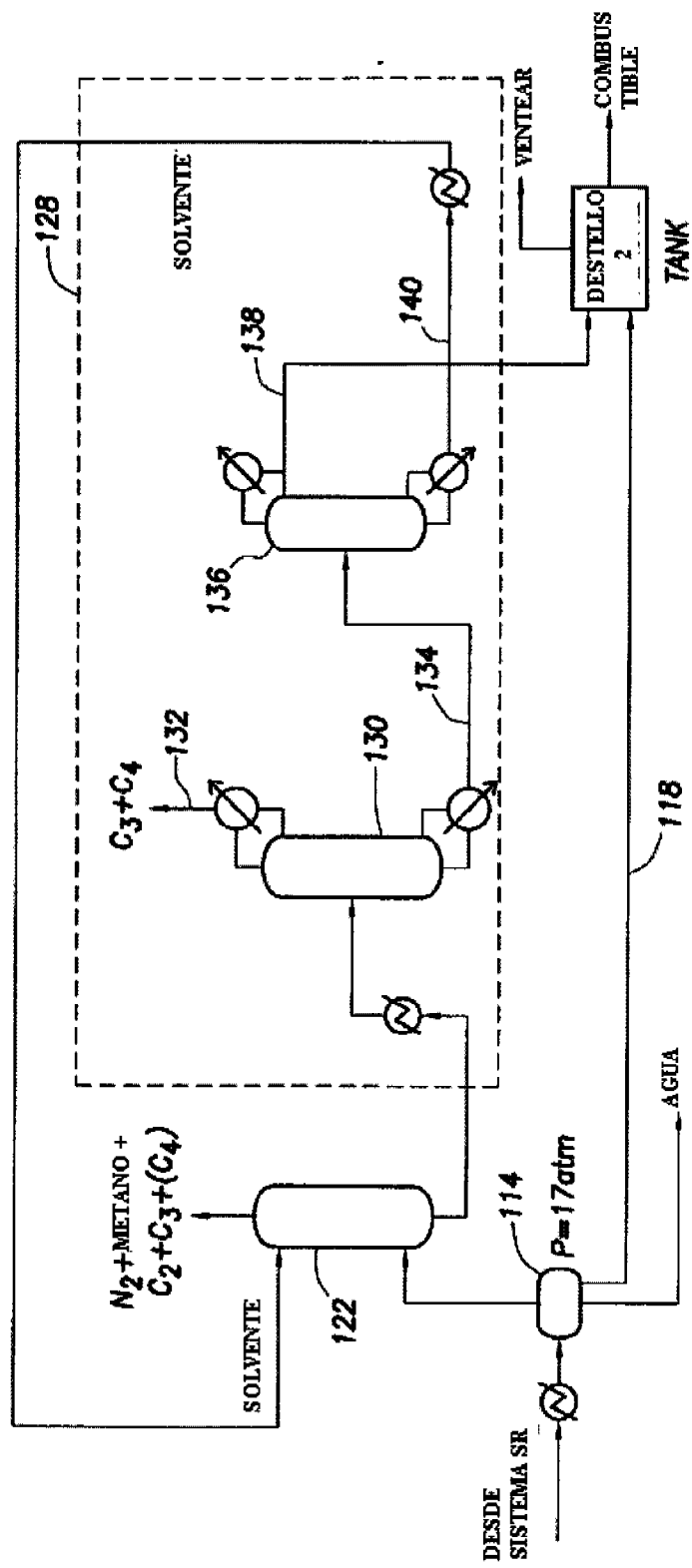
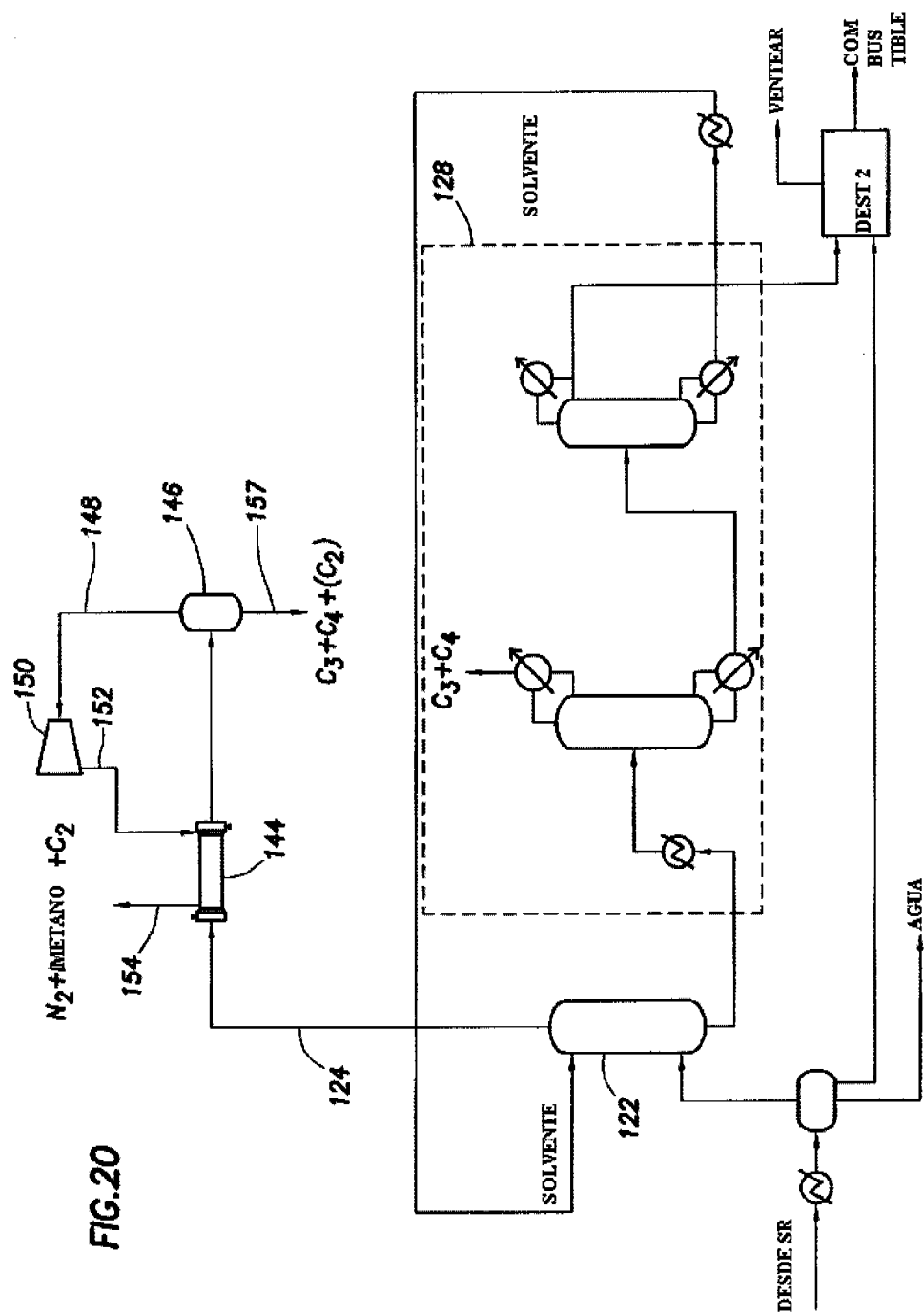


FIG. 19

FIG.20



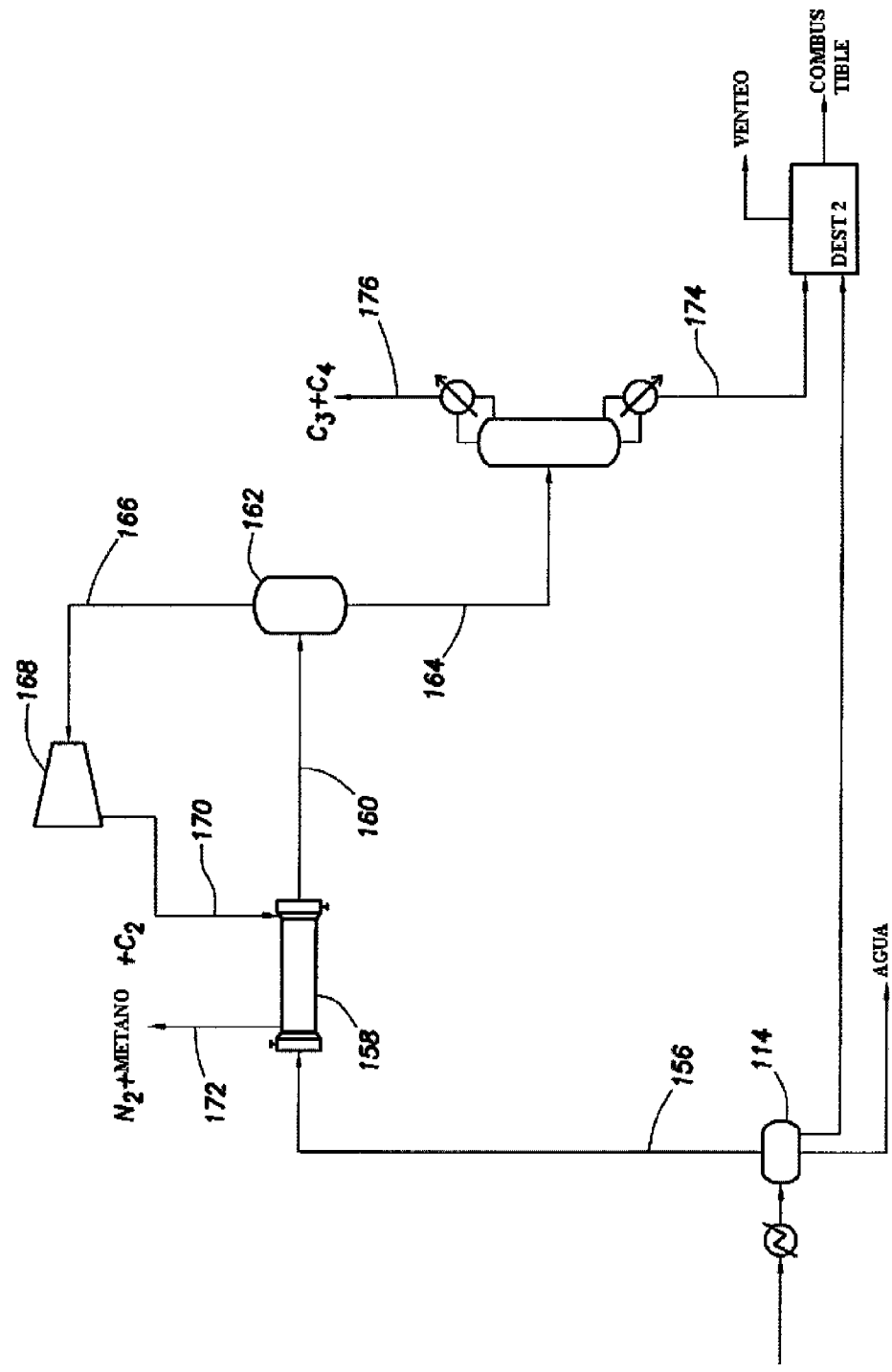


FIG.21

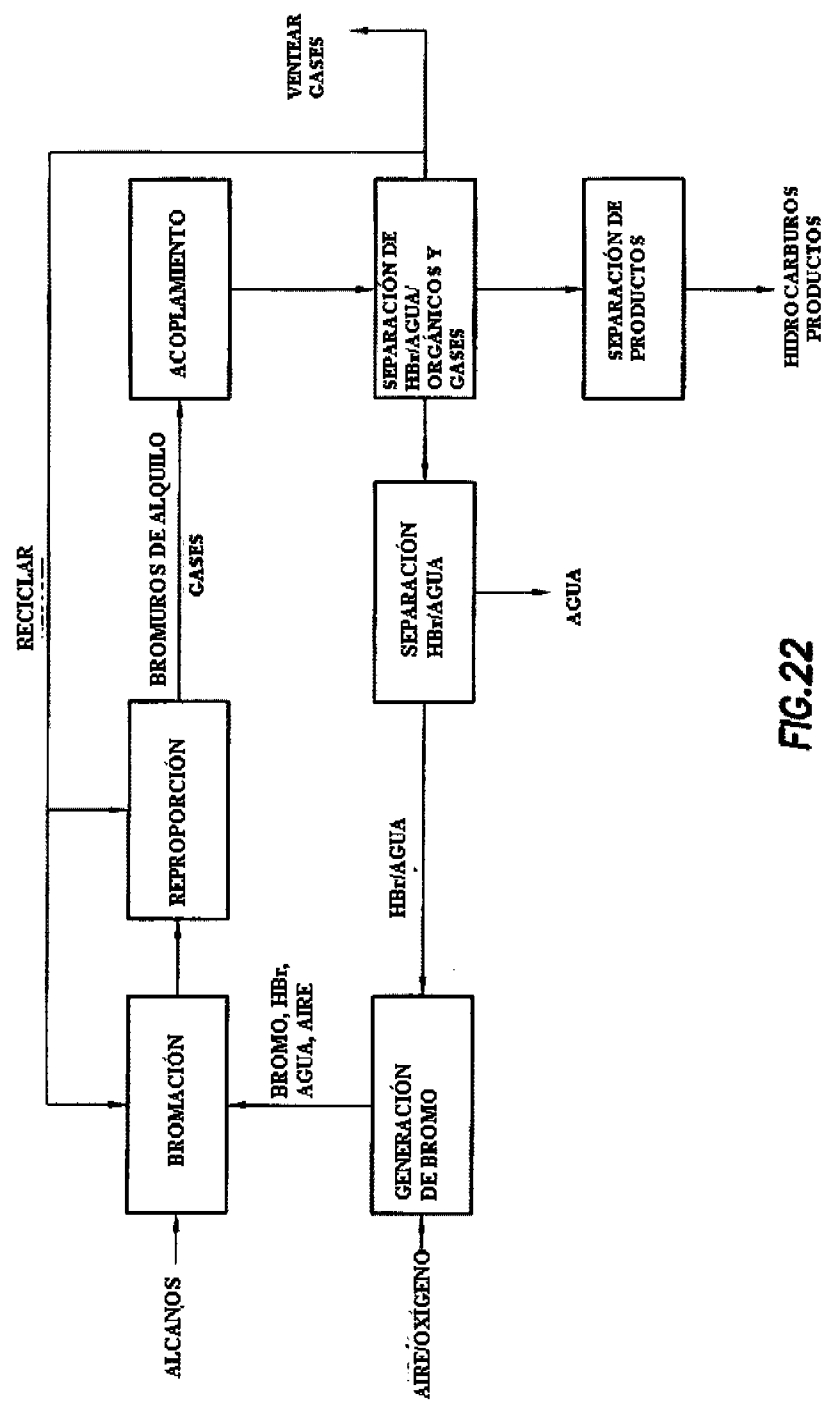


FIG.22

389

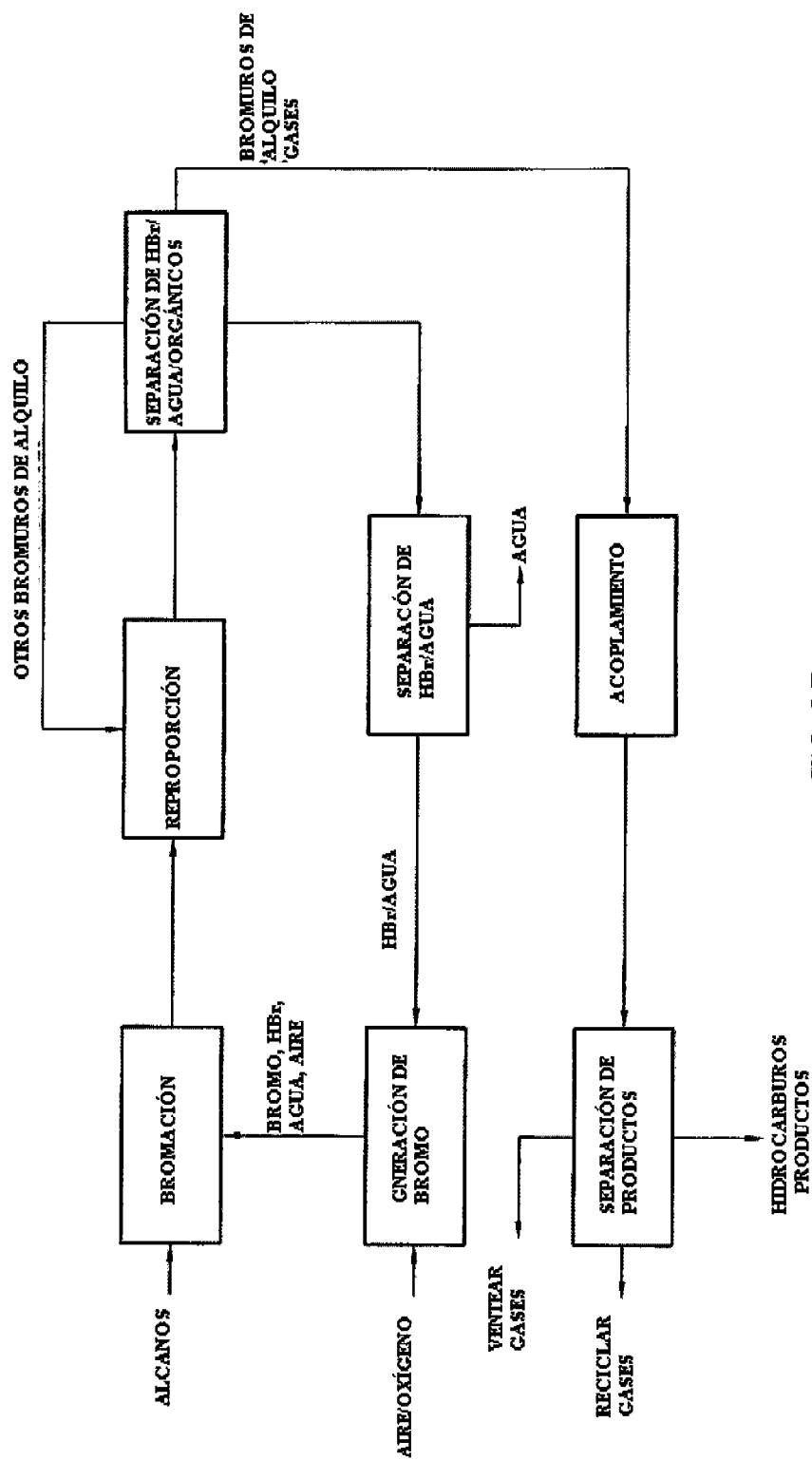


FIG.23

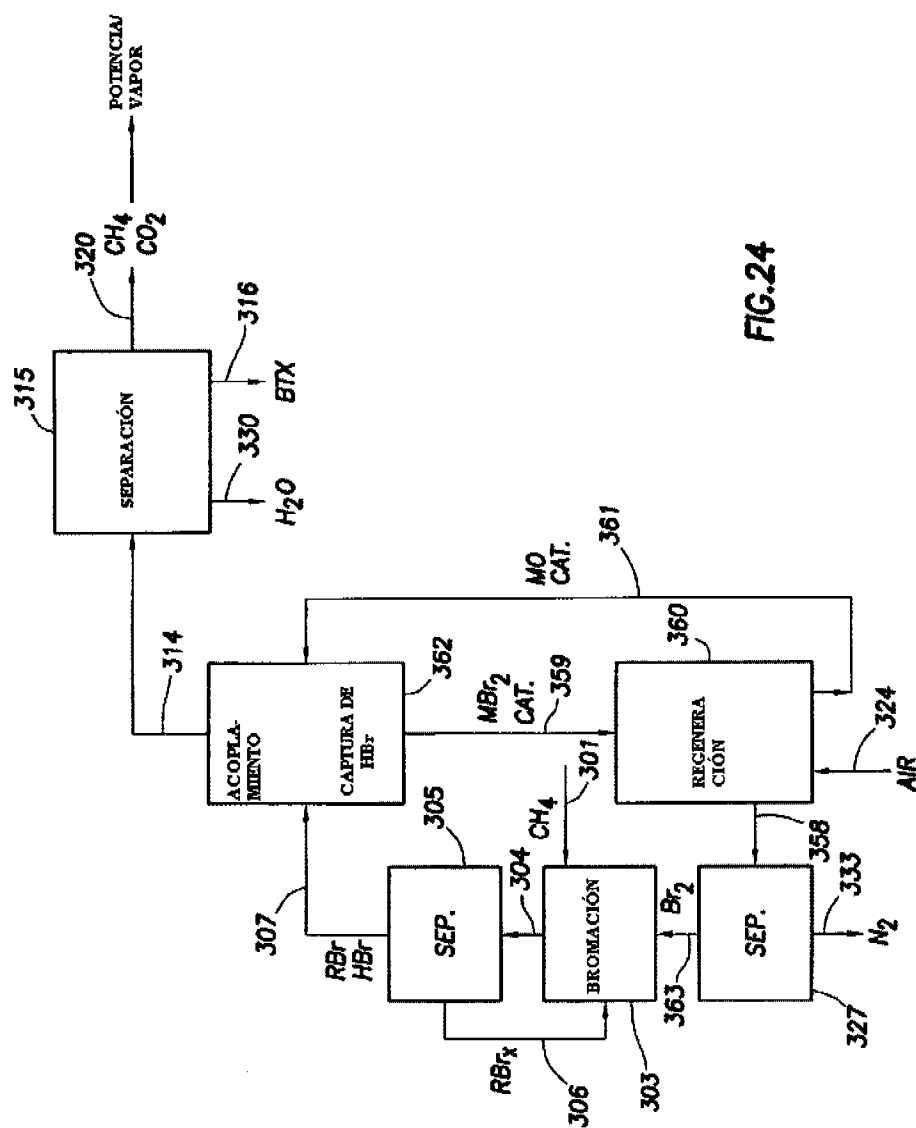


FIG. 24

+

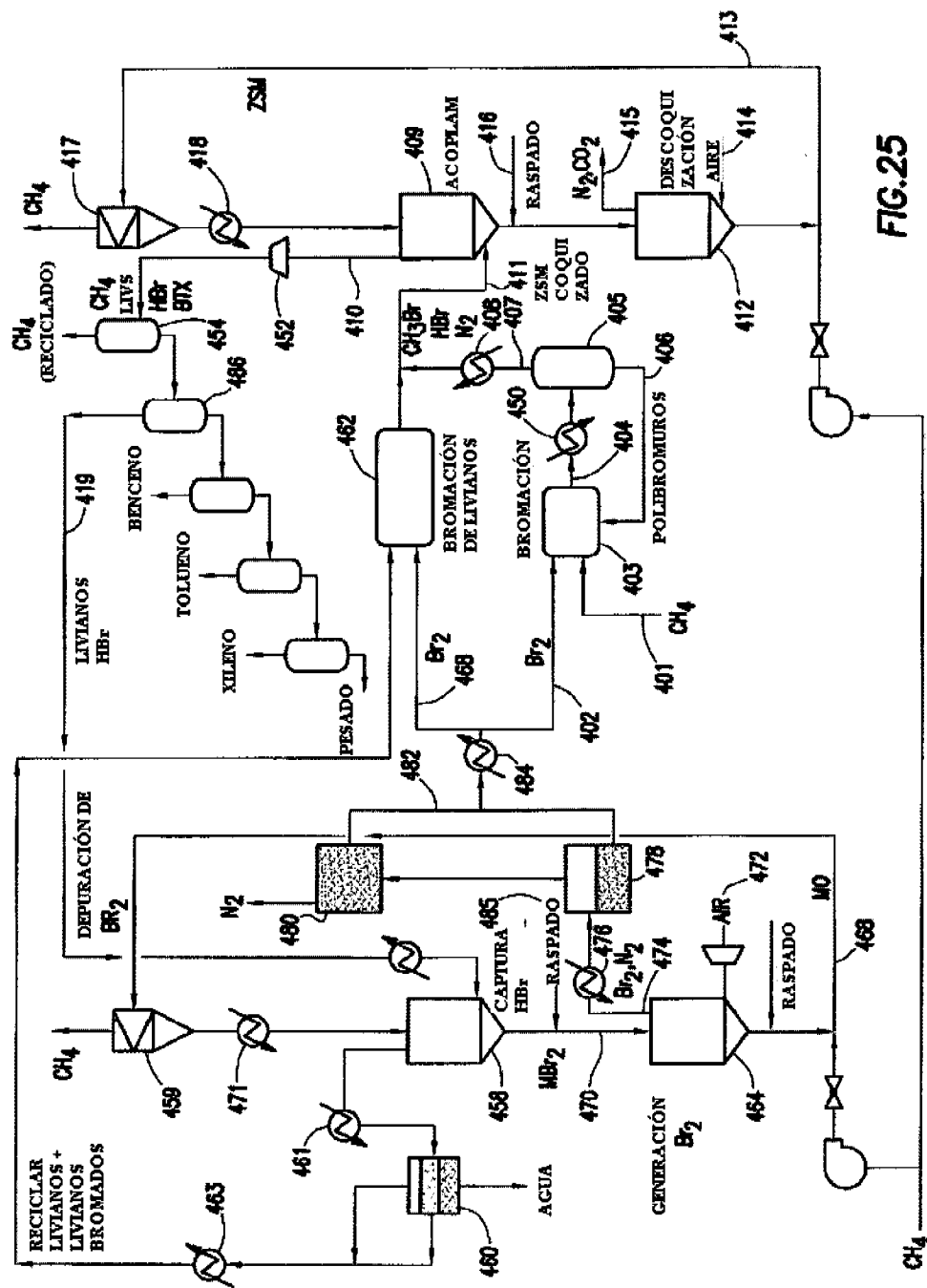


FIG. 25

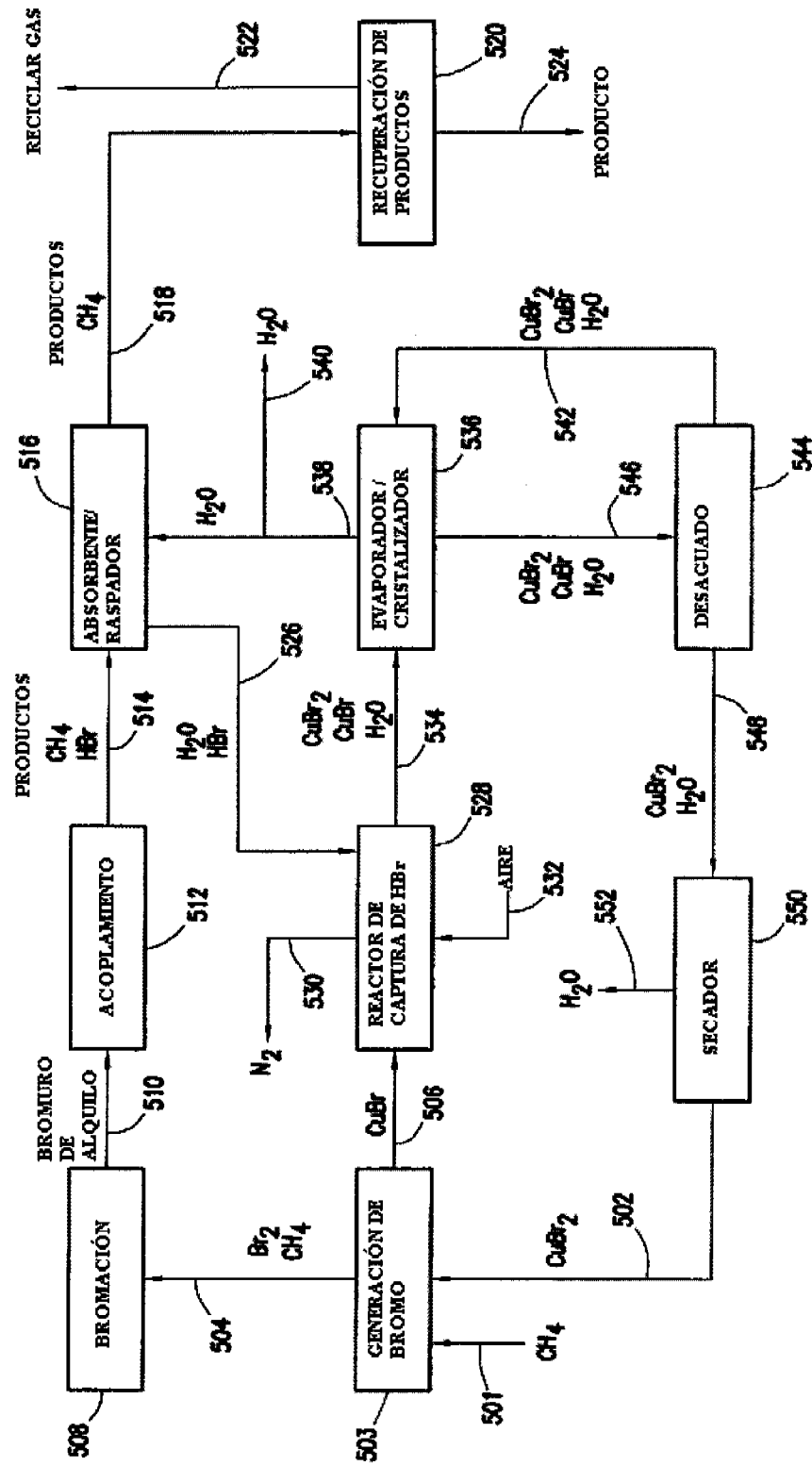


FIG.26

394

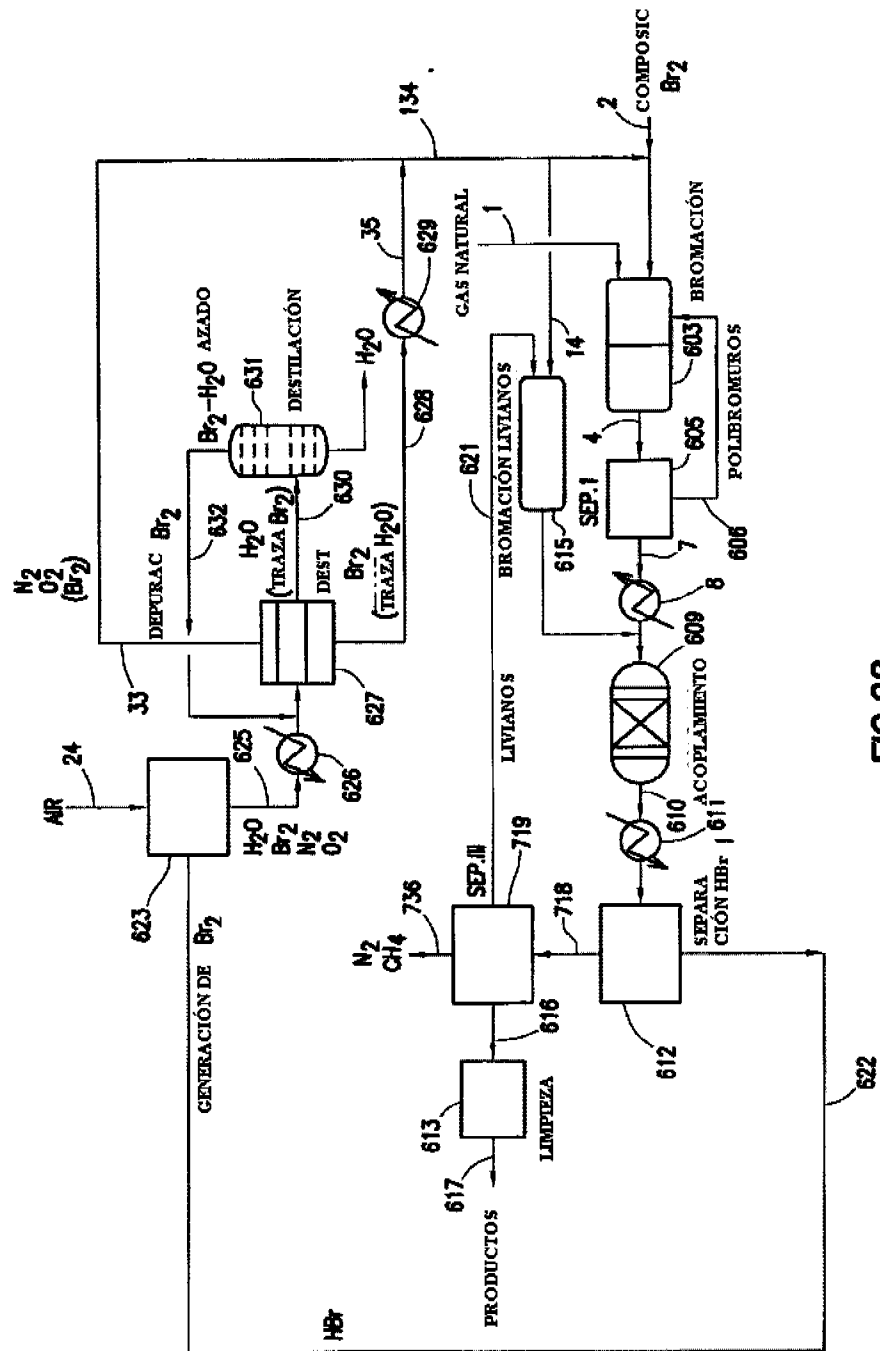


FIG. 28

396

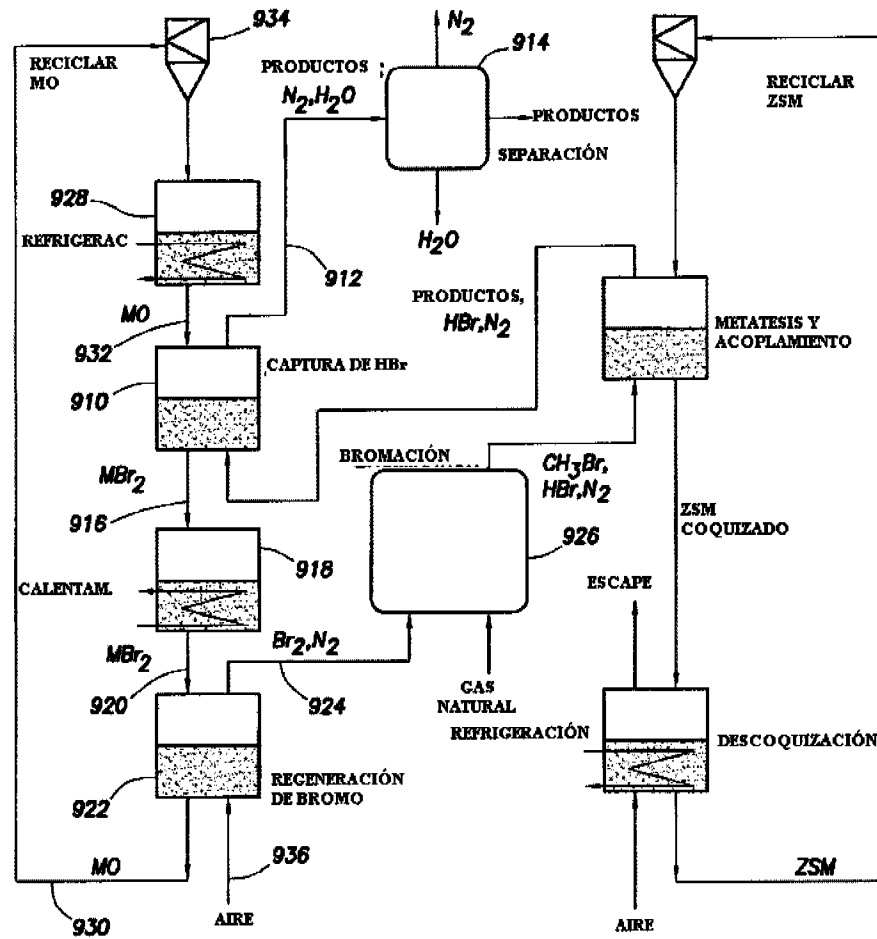


FIG. 30

CATALIZADOR FRESCO

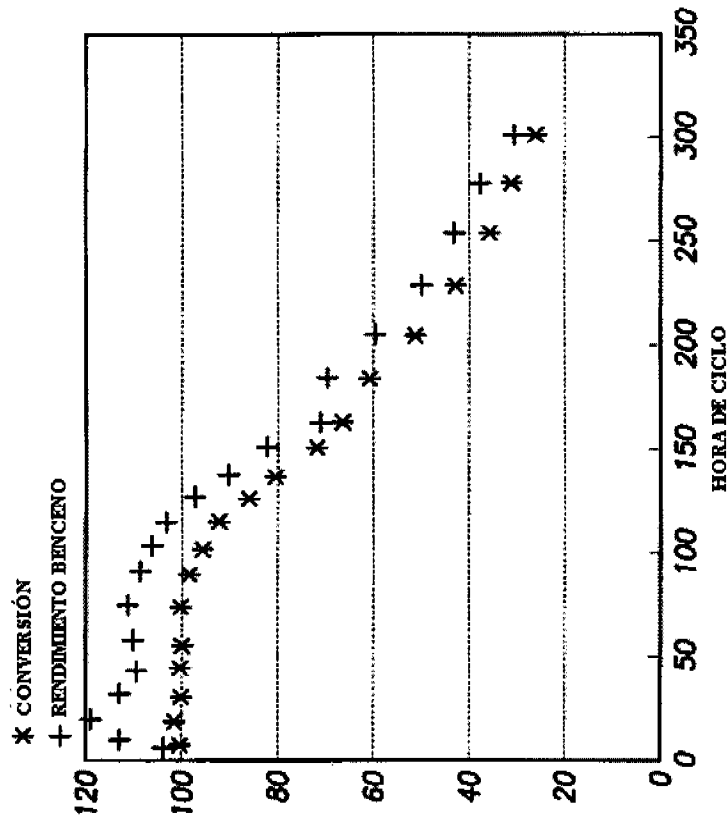


FIG.31

CATALIZADOR REGENERADO

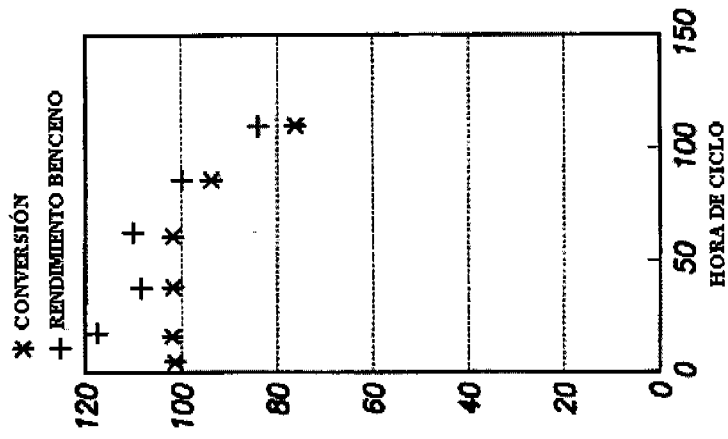
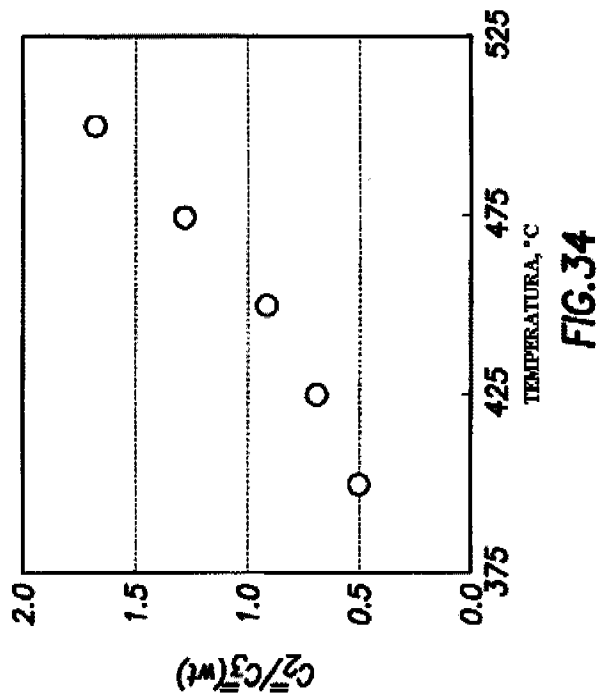
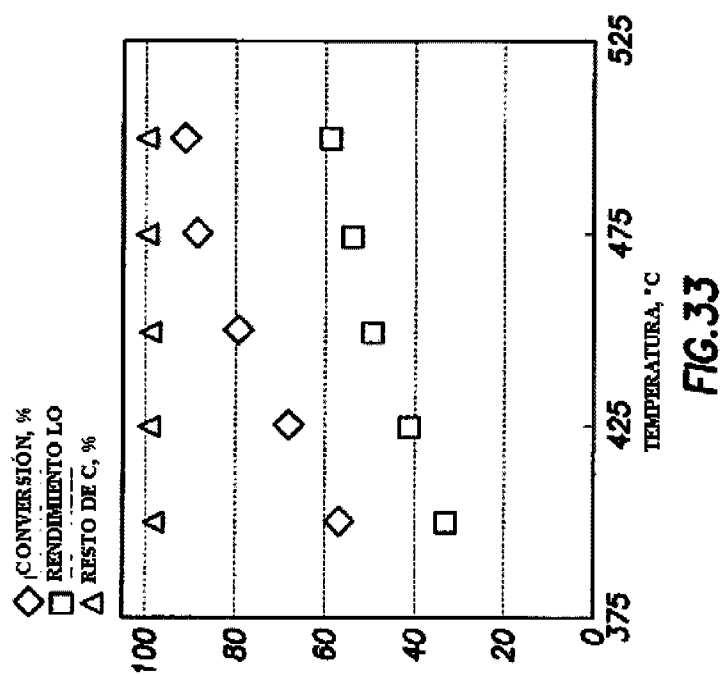


FIG.32



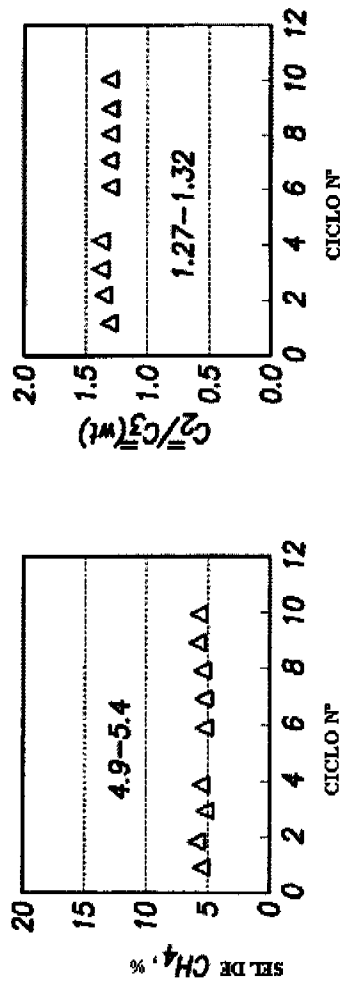
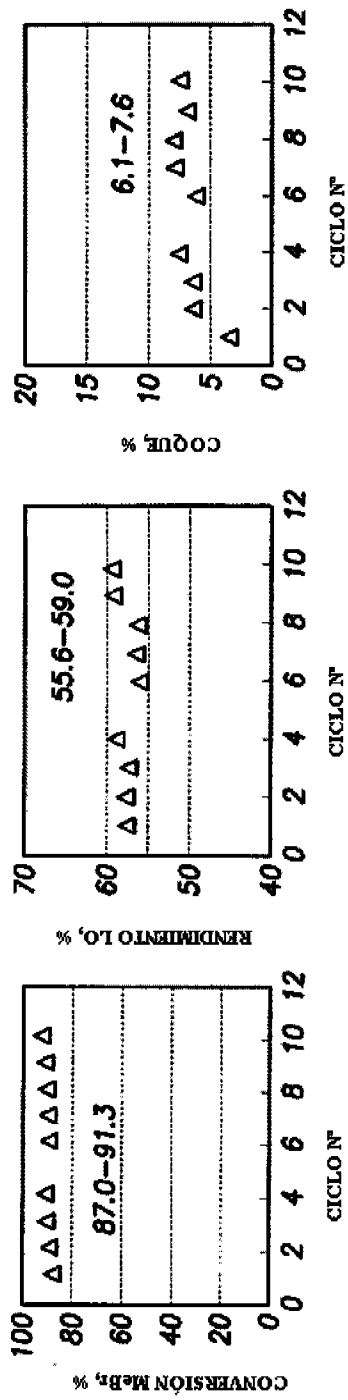


FIG.35

400

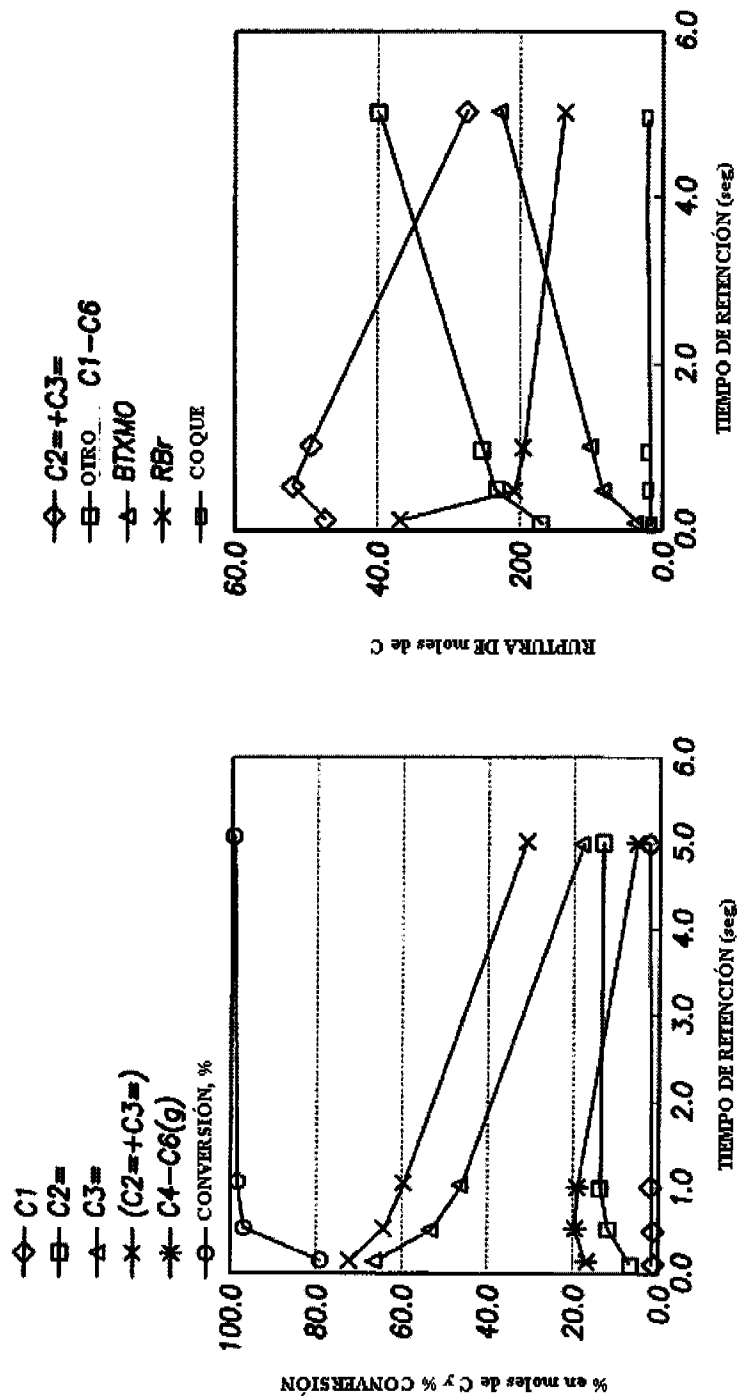


FIG.36

401

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 09/50955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C07C 2/00 (2009.01) USPC - 585/16 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) USPC: 585/16 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Electronic Databases Searched: USPTO WEST (PGPUB, EPAB, JPAB, USPT, Google. Search Terms Used: diesel or absorber, natural gas, coupling reactor, metal halide, zeolite or alumina or acidic or polyhalide or metal oxide, halogenation catalyst		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X — Y	US 2007/0238909 A1 (Gadewar et al.) 11 October 2007 (11.10.2007) entire document especially abstract; figure 1; para [0012]; [0013]-[0014]; [0025]-[0026]; [0033]; [0040]; [0041]; [0044]; [0048]; [0053]; [0058]; [0061]; [0062]; [0063]; [0064]; [0067]; [0069]; [0070]-[0073]; [0074]; [0077]; [0078]; [0079]; [0081]; [0083]; [0086]; [0087]; [0088]; [0089]; [0094]-[0095]	7-17, 47-83 1-6, 18-46 and 84-89
Y	US 5,087,786 A (Nubel et al.) 11 February 1992 (11.02.1992) especially figure 1; reactors 12 and 14; col 7, ln 05-20	1-6
Y	US 3,976,447 A (Merchant et al.) 24 August 1976 (24.08.1976) especially col 1, ln 10-36	18-20, 22-46 and 84-89
Y	US 3,894,927 A (Kane et al.) 15 July 1975 (15.07.1975) especially abstract	21
Y	US 6,053,007 A (Victory et al.) 25 April 2000 (25.04.2000) especially col 9, ln 48-63; col 11, ln 31-42; col 7, ln 55-62; col 8, ln 14-19; col 8, ln 09-18	45-46
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 November 2009 (02.11.2009)		Date of mailing of the international search report 13 NOV 2009
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

402

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 09/50955

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(please see continuation in next supplemental box)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US 09/50955

lack of unity: box III

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group I: claims 1-6; directed to a method of providing a first halogen stream; providing a first alkane stream; reacting at least a portion of the first halogen stream with at least a portion of the first alkane stream in a first reaction vessel to form a first halogenated stream; providing a second alkane stream comprising C2 and higher hydrocarbons; providing a second halogen stream; and reacting at least a portion of the second halogen stream with at least a portion of the second alkane stream in a second reaction vessel to form a second halogenated stream.

Group II: claims 7-17; directed to a method of method comprising: providing a halogen stream; providing a first alkane stream; reacting at least a portion of the halogen stream with at least a portion of the first alkane stream to form a halogenated stream, wherein the halogenated stream comprises alkyl monohalides, alkyl polyhalides, and hydrogen halide; and contacting at least some of the alkyl monohalides with a coupling catalyst to form a product stream that comprises higher hydrocarbons and hydrogen halide.

Group III: claims 18-25; directed to a method of a method comprising: providing an alkyl halide stream; contacting at least some of the alkyl halides with a coupling catalyst to form a product stream comprising higher hydrocarbons and hydrogen halide; contacting the product stream with an aqueous solution comprising a metal halide to remove at least a portion of the hydrogen halide from the product stream; separating at least some of the metal halide from the aqueous solution; and heating the separated metal halide to generate a corresponding halogen.

Group IV: claims 26-46 and 84-89; directed to a method comprising: providing an alkyl halide stream; contacting at least some of the alkyl halides with a coupling catalyst to form a product stream comprising higher hydrocarbons and hydrogen halide; contacting the product stream with a solid reactant to remove at least a portion of the hydrogen halide from the product stream; and reacting the solid reactant with a source of oxygen to generate a corresponding halogen.

Group V: claims 47-62; directed to method and a system comprising: providing an alkyl halide stream; contacting at least some of the alkyl halides with a coupling catalyst to form a product stream comprising higher hydrocarbons and hydrogen halide; separating at least some of the product stream from the hydrogen halide; and contacting the hydrogen halide with oxygen and an aqueous solution comprising a metal capable of forming multiple stable oxidation states to generate a corresponding halogen and water.

Group VI: claims 63-73; directed to a method comprising: providing a halogen stream; providing an alkane stream; a decoking agent; and reacting at least a portion of the halogen stream with at least a portion of the alkane stream in the presence of a halogenation catalyst and the decoking agent to form a halogenated stream.

Group VII: claims 74-83; directed to a method comprising: providing a gas phase stream comprising an elemental halide; contacting the gas phase stream with a chilled brine in the liquid phase, wherein the chilled brine comprises an aqueous solution and a salt; separating the elemental halogen along with the chilled brine from the remainder of the gas phase stream that remains in the gas phase; and separating the elemental halide from the chilled brine.

The inventions listed as Groups I-VII do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

Group I does not include contacting at least some of the alkyl halides with a coupling catalyst to form a product stream that comprises higher hydrocarbons and hydrogen halide of Groups II, III, IV and V.

Groups IV and V do not include providing a halogen stream of Groups I, II, VI and VII.

Groups II, III, IV, V, VI and VII do not include the inventive concept providing a second alkane stream comprising C2 and higher hydrocarbons; providing a second halogen stream; and reacting at least a portion of the second halogen stream with at least a portion of the second alkane stream in a second reaction vessel to form a second halogenated stream. of Group I.

Groups I, II, IV, V, VI and VII do not include the inventive concept of separating at least some of the metal halide from the aqueous solution; and heating the separated metal halide to generate a corresponding halogen of Group III.

Groups I, II, III, V, VI and VII do not include the inventive concept of reacting the solid reactant with a source of oxygen to generate a corresponding halogen of Group IV.

Groups I, II, III, IV, VI and VII do not include the inventive concept of contacting the hydrogen halide with oxygen and an aqueous solution comprising a metal capable of forming multiple stable oxidation states to generate a corresponding halogen and water of Group V.

Groups I, II, III, IV, V and VII do not include the inventive concept of a decoking agent of Group VI.

Groups I, II, III, IV, V and VI do not include the inventive concept of a chilled brine of Group VII.

(please see continuation in next supplemental box)

404

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 09/50955

lack of unity: box III

The common feature of groups I, II, VI and VII of providing an elemental halogen is taught by US 2007/0238909 A1 to Gadewar et al. (hereinafter 'Gadewar') published 11 October 2007 (para [0025]). The common feature of groups I, II, and VI of providing an alkane stream and reacting the alkane stream with elemental halogen to produce a halogenated stream is taught by Gadewar (para [0025]). The common feature of groups II, III, IV and V of contacting at least an alkyl halide with a coupling catalyst to form a product stream that comprises higher hydrocarbons and hydrogen halide is taught by Gadewar (para [0025]). The common feature of groups III, IV and V of separating at least some of the product stream from the hydrogen halide is taught by Gadewar (para [0025]); therefore the common feature is not an improvement over the prior art.

None of these technical features are common to the other groups, nor do they correspond to a special technical feature in the other groups. Therefore, unity of invention is lacking.

(21) N° de solicitud:				(51) Int Cl:	C07C 002/000
22) Fecha de solicitud:				(71) Solicitante(s)	GAS REACTION TECHNOLOGIES, INC.
(30) Prioridad	(31)	Prioridad	(32)	Fecha	(33) País
		61/081,976		18/07/2008	US
		61/082,000		18/07/2008	US
		61/082,143		18/07/2008	US
		61/082,115		18/07/2008	US
		12/496,348		01/07/2009	US
				(72) Inventor(es)	SAGAR GADEWARD Y OTROS
				(74) Apoderado:	LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
(85)	Fecha limite inicio fase nacional: 18/02/2011				
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT				
	Fecha de presentación de la solicitud: 17/07/2009				
	No. de solicitud PCT/US2009/050955				
(87)	Publicación internacional				
	Fecha: 21/01/2010				
	N° publicación: WO 2010/009376 A1				
(54) Título: PROCESO CONTINUO PARA CONVERTIR GAS NATURAL EN HIDROCARBUROS LÍQUIDOS					

Reivindicación(es):

1. Un método que comprende:
Proporcionar una primera corriente de halógeno;
Proporcionar 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 reacción para formar una primera corriente halogenada;
Proporcionar una segunda corriente de alcano que comprende hidrocarburos de C2 y 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 reacción para formar una segunda corriente halogenada.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la primera corriente halogenada, la segunda corriente halogenada, o ambas comprenden monobromuros de alquilo y polihaluros de alquilo y que además comprende hacer reaccionar por lo menos una parte de los polihaluros de alquilo con una corriente de alcano adicional para crear por lo menos algunos monohaluros de alquilo adicionales.

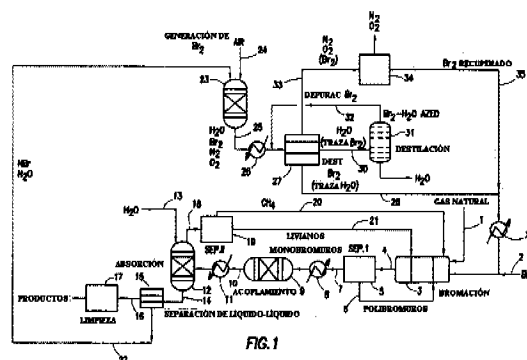
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende:
Poner en contacto por lo menos una parte de la primera corriente halogenada, la segunda corriente halogenada, o ambas con un catalizador para formar una corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, que además comprende:
Separar el haluro de hidrógeno de la corriente de producto; y
Hacer reaccionar el haluro de hidrógeno con una fuente de oxígeno para regenerar una corriente de halógeno.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el primer recipiente de la reacción, el segundo recipiente de la reacción, o ambos comprenden un catalizador de halogenación.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el catalizador de halogenación comprende por lo menos un catalizador seleccionado del grupo formado por: una zeolita, un aluminosilicato amorfo, un circonio ácido, un tungsteno, un ácido fosfórico sólido, un óxido de metal, un óxido de metal mezclado, un haluro de metal, y un haluro de metal mezclado.

7. 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.



407

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

17 * 300174099-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 11 - 284
FECHA : ABRIL 3 DE 2011

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003923- -00000-0000

Fecha: 2011-01-17 11:14:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 1

***** D E B I T O *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PAGO	VAL. PAGO
CANILLER ASOCADOS	CONFIRMACION	BANCO DE BOGOTA	061250227	19017004	03/01/2011	10,000,000.00

***** C R E D I T O *****

PART. IDENTIFICAD	CONCEPTO	TOTAL CREDITO
1 50005-01-03 CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICAR	12 MARCAS Y LEYER (COMERCIALES)	111,000.00
	TOTAL :	111,000.00

SOL: CINCO DIEZ Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO 18033-891-001-2

408

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

MIT: 20013-0014-2

PERIODO PARCIAL DE CADUCIDAD : 11 - 285
FECHA : ENERO 3 DE 2011

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003923- -00000-0000

Fecha: 2011-01-17 11:14:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 1

***** COMISION *****

DEPOSITANTE	TIPO PASO	VALOR	CUENTA	NO. PASO	VALOR PASO	VALOR PASO
AVELIER A9084001	COMISIONACION	84000	06/05/181	00000000	84000	84000,00

***** CONCEPTO *****

CONCEPTO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1. 50015-01-03 CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	12. MARCAS Y LEMAS COMERCIALES	114,000,00
		114,000,00

BOA: CIENTO DIEZ Y OCHO MIL PESOS


RESPONSABLE _____

RECIBO DE CADA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

060 18033 - 841-001-2

409

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 001601

Bogotá D.C., 11 de 2011 - 16:59:01

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391989636	11/01/2011	21.378.000.00
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391989640	11/01/2011	34.212.000.00

*** Conceptos Pagados ***

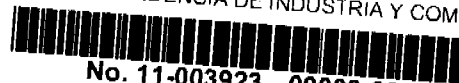
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE	27.000.00	27.000.00
				\$27.000.00

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003923- -00000-0000

Fecha: 2011-01-17 11:14:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 1

Colo 18033-841-001-2

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 11 de 2011 - 16:59:06

410

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 001683

Bogotá D.C., 11 de 2011 - 16:59:01

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR.PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391989636	11/01/2011	21.378.000.00
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391989640	11/01/2011	34.212.000.00

*** Conceptos Pagados ***

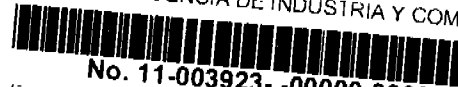
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00	571.000.00
				\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003923-00000-0000

Fecha: 2011-01-17 11:14:57
Fra. 11 PATENTE IYI
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONAL
Folios: 1

6060 18033-841-001-2

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 11 de 2011 - 16:59:11

411

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 001726

Bogotá D.C., 11 de 2011 - 16:59:01

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

RE

***** Soporte del Pago *****

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391989636	11/01/2011	21.378.000.00
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391989640	11/01/2011	34.212.000.00

***** Conceptos Pagados *****

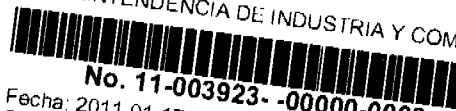
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	1614 TASA ANUAL AÑOS 17 a 20 PARA MANTENIMIENTO DE PATENTE D	935.000.00	935.000.00
				<u>\$935.000.00</u>

SON: NOVECIENTOS TREINTA Y CINCO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003923-00000-0000

Fecha: 2011-01-17 11:14:57

Tra. 11 PATENTE IYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR. NUEVAS CR

Eve: 378 FASE NACIONAL I

Folios: 1

0000 18033-841-001-2

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Líneas: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 11 de 2011 - 16:59:13

412

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 001727

Bogotá D.C., 11 de 2011 - 16:59:01

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

RE

***** Soporte del Pago *****

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391989636	11/01/2011	21.378.000.00
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391989640	11/01/2011	34.212.000.00

***** Conceptos Pagados *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	1614 TASA ANUAL AÑOS 17 a 20 PARA MANTENIMIENTO DE PATENTE D	935.000.00	935.000.00
				\$935.000.00

SON: **NOVECIENTOS TREINTA Y CINCO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003923- -00000-0000

Fecha: 2011-01-17 11:14:57 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 378 FASE NACIONAL I
Act. 411 PRESENTACION Folios: 1

606 18033 - 841 - 001 - 2

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 11 de 2011 - 16:59:13



No. 11-003923-00000-0000

ES

Fecha: 2011-01-17 11:14:57
Tra. 11 PATENTEIYI
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 1

PATENTE DE INVENCION ☐MODELO ☐

Art.33 Decisión 486/00

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

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

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

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

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

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

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



Bogotá D.C.,
2020

413
414

Doctor(a)
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA
Apoderado(a) y/o Representante de
GAS REACTION TECHNOLOGIES, INC.

REFERENCIA	Radicación No.	11 003923
	Solicitud internacional	PCT/US2009/050955
	Fecha inicio fase nacional	18/02/2011
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

05442

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

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.
2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

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

Continúa en la página siguiente...



Continuación radicado No: 11 003923

415

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

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

JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 25 MAR 2011
adpa11