

10



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

Division de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

06-101820

21 EXPEDIENTE No

54 TÍTULO

PROCESO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS

DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS

51 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71 SOLICITANTE

MARATHON OIL COMPANY

DOMICILIO

HOUSTON, TEXAS 2799, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74 APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C 438.019 de Usaquén

22 BOGOTÁ, D C,

Cesión Mexico
en 16 11 2006

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Rad: 06-101820- -00000-0000

Fee: 2006-10-09 17:27:53 Dep. 2020 NUECREACIONES

Tra. 11 PATENTE/II

Eve: 379 FASENACIONAL/II

Act 411 PRESENTACION

Folios: 137

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL****SOLICITUD DE:****1**☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☐ Capítulo I.☒ Capítulo II.**2****S LICITANTE
(71)**Nombre: **MARATHON OIL COMPANY**
sociedad constituida y existente bajo las leyes
del estado de Ohio de Estados Unidos de
América.Dirección: 5555 San Felipe,
Houston,
Texas 77056-2799,
Estados Unidos de AméricaDomicilio: Houston,
Texas 77056-2799,
Estados Unidos de América**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3**REPRESENTANTE
AP DERADO**Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 38 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@camvp.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 438.019 T.P 31.929**4****INVENTOR (ES)
(72)**1. **John J. WAYCUILIS**
14902 Quail Farms Road,
Cypress,
Texas 77429
Estados Unidos de América**5****PCT (86)**Solicitud Internacional No. PCT/US2005/012655Fecha: 15 de abril de 2005Publicación Internacional No. WO 2005/104689 A3Fecha: 10 de noviembre de 2005**6****TÍTULO (54)****PROCESO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS EN HIDROCARBUROS
LIQUIDOS****7****Clasificación Internacional (51) C07C 001/000****8****Prioridad**SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US
US

(32) Fecha

16 de abril de 2004
8 de abril de 2005

(31) Número de Solicitud

10/826.885
11/101.886**9****Comprobante de pago No.: 06-73.836****Fecha: 25 de septiembre de 2006**

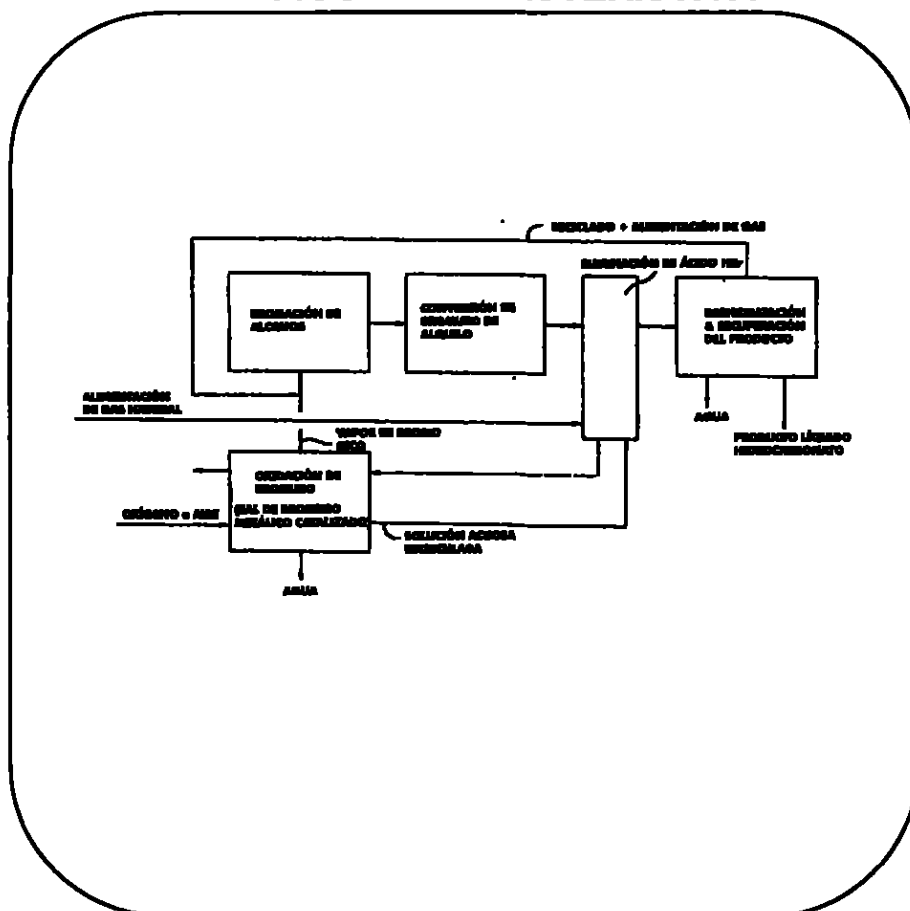
10

Anex s:

- | | |
|-------------------------------------|---|
| ☒ | Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 463.000.00. |
| ☐ | Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. |
| ☒ | 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: EMILIO FERRERO

FIRMA :

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

NNJ

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ **Publicación Internacional WO 2005/104689 A3**

Descripción:

Páginas 37 en el idioma original

Páginas 56 en español

Reivindicaciones: Número (s) 42

Figuras: Número (s) 14

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

3. ☒ **Extracto de publicación.**

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

REPRESENTACION Y PODER

For patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, slogans.

Para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, lemas comerciales.

REPRESENTATION AND
POWER OF ATTORNEY

00729
0565

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

MARATHON OIL COMPANY

of/domiciliado (s) en 539 South Main Street,

Findlay, Ohio 45840 U.S.A.

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23535 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cuando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistír, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiales.

In due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23535 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact of its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Given and signed this / Dado y firmado hoy

March 16, 2000

in/en Littleton, Colorado U.S.A.

Marathon Oil Company

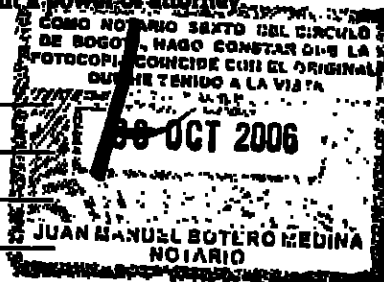
By

Signature

Jack E. Ebel

Chief Patent Counsel

Firma



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los ____ días del mes de _____ de 19 ____
 ante mí, Notario Público de _____
 compareció(eron) personalmente _____

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
 persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
 tiene(n) capacidad legal para otorgarlo.

 Notario Público — Notary Public

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy, ____ de ____ de 19 ____
 compareció(eron) ante mí

a quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documen-
 to en representación de la Sociedad/compañía
 denominada _____

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:*

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que _____
 es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente
 de acuerdo con las leyes de _____

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

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

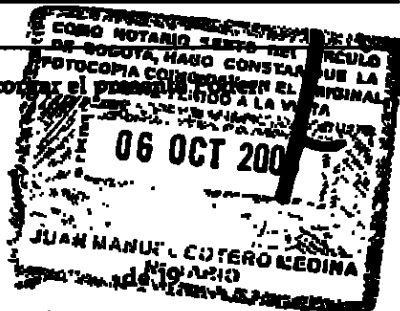
2.4. Que el(los) Sr.(Sras.) _____

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

Ciudad

Estado

Hoy



 Notario Público — Notary Public

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this ____ day of _____
 before me, a Notary Public of _____
 personally appeared _____

to me known, and known to me to be the person(s) who
 executed that foregoing document, and who has(have) legal
 capacity to execute it.

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this 16th day of March, 2000
 appeared before me

Jack E. Ebel
 who(m) I know personally and who(m) signed this document as
 representative(s) of the Corporation/Company
 named Marathon Oil Company

I Certify:

1. That I have seen the following documents:*

Resolution and Certificate of Adoption
 of Amended Articles of Incorporation
 with Certificate of Good Standing
 (10/29/96; 6/25/82).

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That Marathon Oil Company
 is a Corporation/Company legally constituted and in existence
 in accordance with the laws of Ohio

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is
539 South Main Street, Findlay, Ohio 45840

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

2.4. That Mr.(Messrs.) Jack E. Ebel

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

City Littleton

State Colorado

This 16th day of March, 2000

Cynthia M. Sullivan
 Cynthia M. Sullivan

My Commission Expires 7/12/2001

* Documents must be identified with date and origin.



CONSULADO DE COLOMBIA
WASHINGTON, D.C.



No. 1127

EL CONSULADO DE COLOMBIA
CERTIFICA:

Que es auténtica la firma de PATRICK O. HATCHETT.
quien el día 1 DE MAYO DEL 2000
desempeñaba las funciones de OFICIAL DE AUTENTICACIONES DEPARTAMENTO DE ESTADO.
la cual aparece al pie de los documentos anexos relacionados con PODER.

Dado en Washington, D.C. a los DOS (2) días del mes de
MAYO. del año dos mil (2000)

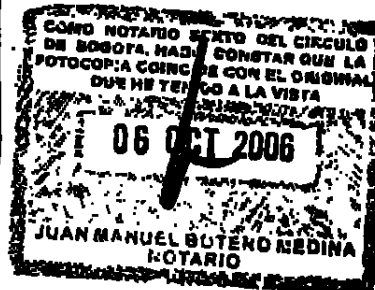
Pagado Impuesto de Timbre 7=

Pagado Derecho Consular 15=

Total 22=

(El Consulado no asume ninguna
responsabilidad por el contenido de los
documentos anexos)

Jaqueline Espitia Arias
JAQUELINE ESPITIA ARIAS
Vicecónsul



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

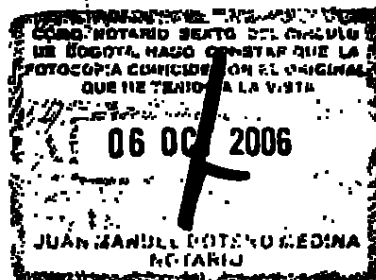
067420

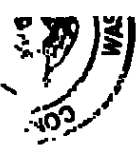
CUYA FIRMA APROBE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2000 MAY 25 P 12:144

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.





United States⁰⁰⁰⁸⁵³²⁶⁻¹ of America

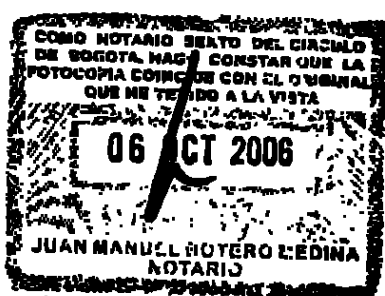


DEPARTMENT OF STATE

To all to whom these presents shall come, Greetings:



I Certify That the document hereunto annexed is under the Seal of the State(s) of Colorado, and that such Seal(s) is/are entitled to full faith and credit.*

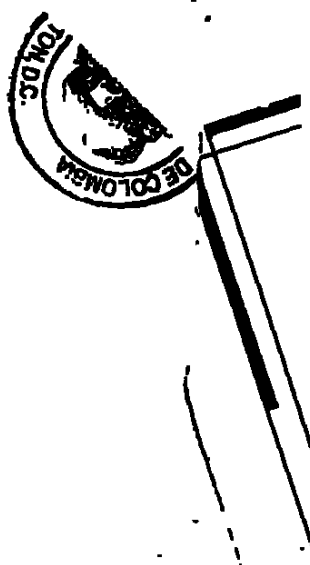


In testimony whereof, I, Madeleine K. Albright, Secretary of State, have hereunto caused the seal of the Department of State to be affixed and my name subscribed by the Assistant Authentication Officer, of the said Department, at the city of Washington, in the District of Columbia, this first day of May, 2000.

Madeleine K. Albright
Secretary of State
By Paul O. Harnett
Assistant Authentication Officer,
Department of State

Issued pursuant to CHD IV, State of
Sept. 13, 1789, 1 Stat. 68-69; 22
USC 2657; 22 USC 2651a; 5 USC
301; 28 USC 1733 et. seq.; 6 USC
1443(f); RULE 44 Federal Rules of
Civil Procedure.

**For the contents of the annexed document, the Department assumes no responsibility*
This certificate is not valid if it is removed or altered in any way whatsoever



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

06 00 2006

JUAN MANUEL B. TIERO MEDINA
NOTARIO



STATE OF COLORADO

DEPARTMENT OF
STATE

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF COLORADO.)SS.

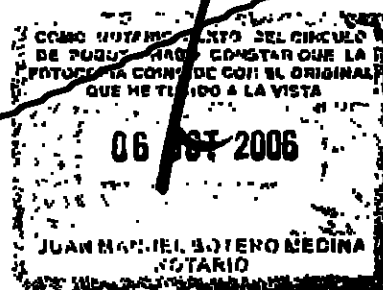
CERTIFICATE

I, D NETTA DAVIDSON, Secretary of State of the State of Colorado, do hereby
certify that

LISA LAWRENCE,

whose name is subscribed to the certificate of the proof or acknowledgment
the annexed instrument and thereon written, was at the time of taking such proof
or acknowledgment a NOTARY PUBLIC duly commissioned, sworn and authorized
by the laws of the State of Colorado to take the same. And I do further certify that
said instrument is executed and acknowledged according to the laws of the State
of Colorado, and the signature and official seal of the aforementioned NOTARY
PUBLIC thereto affixed, are to the best of my knowledge and belief genuine. The
signature of the Notary has been compared with the signature on file in my office.

IN TESTIMONY WHEREOF, I have hereunto set my hand and affixed the Great Seal
of the State of Colorado, at the city of Denver, this 24th Day of April, A.D., 2000.



Donetta Davidson

SECRETARY OF STATE

ACKNOWLEDGMENT

I hereby certify and acknowledge that Cynthia M. Sullivan signed the attached Power of Attorney for Cavalier Abagodos, Colombia.

STATE OF COLORADO)
) ss.
COUNTY OF ARAPAHOE)

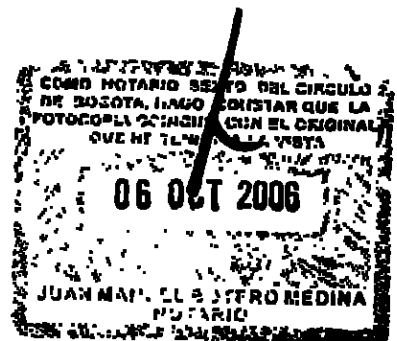
Subscribed and sworn to before me this 16th day of March, 2000 by the above-named Cynthia M. Sullivan to me personally known.



Lisa Lawrence
Notary Public

My commission expires: ..

09/23/2003



9

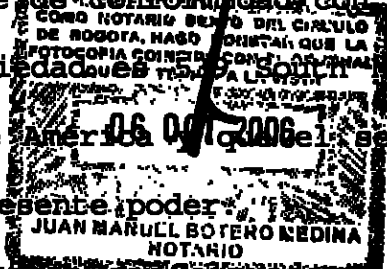
TRADUCCIÓN OFICIAL No. 10.05/06c realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento mediante el cual **MARATHON OIL COMPANY**, domiciliada en 539 South Main Street, Findlay, Ohio 45840, Estados Unidos de América, otorga derechos de representación y poder a los Doctores Emilio Ferrero, tpa. 31929; Gonzalo Perdomo, tpa 831; Luz Clemencia de Páez tpa. 23555 y Germán Cavelier, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4- No. 72-35, Bogotá, Colombia.

Dado y firmado el 16 de marzo de 2000 en Littleton, Colorado, Estados Unidos de América.

Por Firma Ilegible
Firma Jack E. Ebel
Abogado Principal de Patentes

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD) en donde se certifica la firma del señor Jack E. Ebel en el anterior documento en representación de Marathon Oil Company y adicionalmente se certifica que la anterior es una compañía legalmente constituida y existente de conformidad con las leyes de Ohio, que el domicilio de dicha sociedad es 539 South Main Street, Findlay, Ohio 45840, Estados Unidos de América. El señor Jack E. Ebel está autorizado para otorgar el presente poder. Dado y firmado en la ciudad de Littleton, Estado de Colorado el 16 de marzo de 2000.



Firma Ilegible
Cynthia M. Sullivan
Notario Público Mí Comision Vence 7/12/2001

RECONOCIMIENTO

Por el presente certifico y reconozco que Cynthia M. Sullivan firmó el adjunto poder para Cavelier Abogados, Colombia.

ESTADO DE COLORADO)
) Declaración Juramentada
CONDADO DE ARAPAHOE)

Suscrito y juramentado ante mí hoy 16 de marzo de 2000 por la anteriormente mencionada Cynthia M. Sullivan a quién conozco personalmente.

Firma ilegible

Lisa Lawrence
Notario Público

Mi comisión vence: 9/23/2003

ESTADO DE COLORADO

DEPARTAMENTO DE
ESTADO

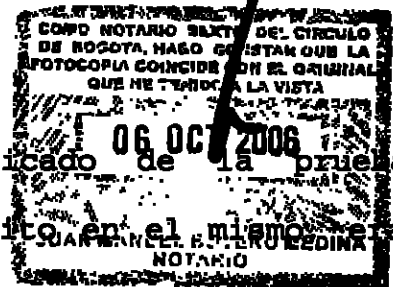
ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA) CERTIFICADO

ESTADO DE COLORADO) DECLARACIÓN JURAMENTADA

Yo, DONETTA DAVIDSON, Secretario de Estado del Estado de Colorado, por el presente certifico que:

LISA LAWRENCE

cuyo nombre está suscrito en el certificado de la prueba o reconocimiento del anexo instrumento y escrito en el mismo, era al momento de tomar dicha prueba o reconocimiento un NOTARIO PÚBLICO debidamente comisionado, juramentado y autorizado por las leyes del Estado de Colorado para tomar los mismos. Y adicionalmente certifico que dicho instrumento ha sido suscrito y reconocido de conformidad con las leyes del Estado de Colorado, y que la firma y sello oficial del anteriormente mencionado NOTARIO PÚBLICO fijado al mismo, son, a



11
mi leal saber y entender, auténticos. La firma del Notario ha sido comparada con la firma en los registros de mi oficina.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, al presente he firmado y fijado el Gran Sello del Estado de Colorado, en la ciudad de Denver, hoy 24 de abril de 2000.

Firma Ilegible
SECRETARIO DE ESTADO

00035326-1

Estados Unidos de América

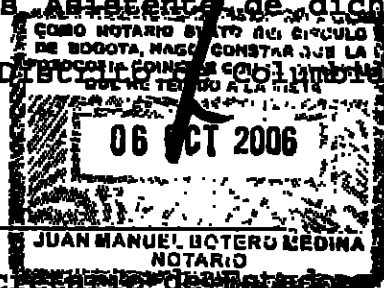
DEPARTAMENTO DE ESTADO

A todos aquellos a quienes los presentes llegaren, Saludos:

Yo Certifico Que el documento anexo al presente se encuentra bajo el Sello del Estado(s) de Colorado y que a dicho(s) Sello(s) se el debe(n) dar plena fe y crédito. *

En testimonio de lo cual, Yo, Madeleine K. Albright, Secretario de Estado, he ordenado que a este documento le sea fijado el sello del Departamento de Estado y que mi nombre sea suscrito por el Oficial de Autenticaciones, Asistente de dicho Departamento, en la ciudad de Washington, D.C., hoy primero de mayo de 2000.

Firma ilegible



JUAN MANUEL BÓTERO MEDINA
NOTARIO
Secretario de Estado

Por Firma ilegible

Asistente del Oficial de Autenticaciones,
Departamento de Estado

Expedido de acuerdo a CHXIV, Estado de
Sept. 15, 1789, 1 Stat. 68-69; 22
USC 2657; 22USC 2651*; 5 USC
301; 28 USC 1733 y siguientes; 8 USC
1443(f); REGLA 44 Reglamentos Federales de
Procedimiento Civil.

• El Departamento no asume responsabilidad por el contenido del anexo documento.

Este certificado no será válido si llega a ser removido alterado de cualquier forma.

Se anexa documento No. 1127 del Consulado de Colombia en Washington D.C. por medio del cual se certifica la firma del señor Patrick O. Hatchet en el anterior documento como Oficial de Autenticaciones del Departamento de Estado.

Dado y firmado el 2 de mayo de 2000 por Jaqueline Espitias Arias, Vicecónsul.

Aparecen varios sellos consulares en los bordes del certificado.

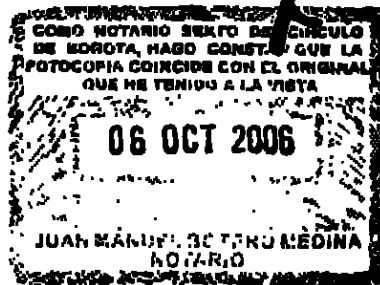
(Respaldo)

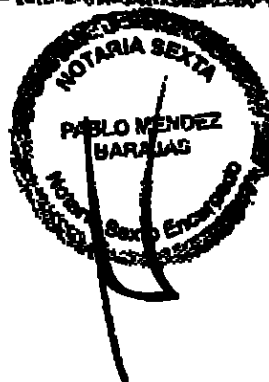
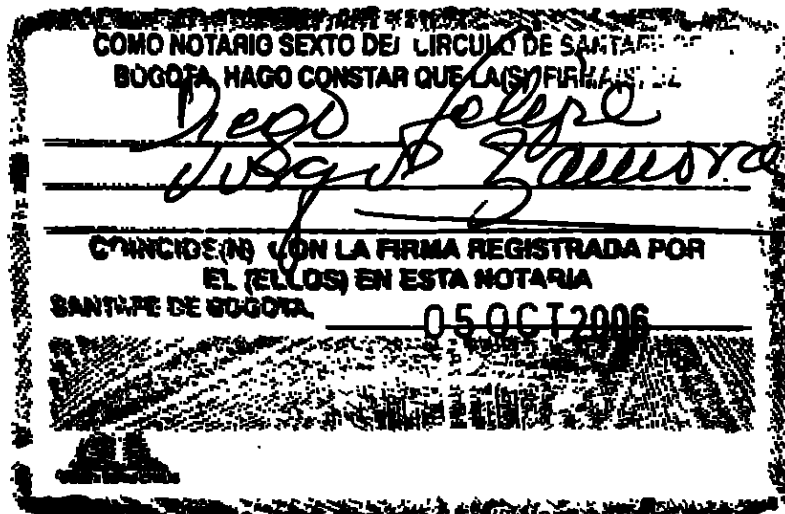
Legalización de la firma anterior por parte del Jefe de Legalizaciones del MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES en Bogotá con el No. 067430 del 25 de mayo de 2000.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ//ID-008161/WPCL002G/COLO 00729-841-001-5

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA





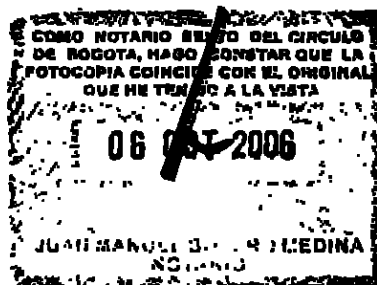
NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2006 OCT -5 P 1:37

JOS
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

498977
Luis Vargas
COPIA PARA ARCHIVO DEL
DOCUMENTO DESEMPLEA
LAS FUNCIONES INDICADAS



(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
10 November 2005 (10.11.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/104689 A3

(51) International Patent Classification: C07C 1/00, 1/20, 15/00

(21) International Application Number: PCT/US2005/012655

(22) International Filing Date: 15 April 2005 (15.04.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10/826,885 16 April 2004 (16.04.2004) US
11/101,886 8 April 2005 (08.04.2005) US(71) Applicant (for all designated States except US):
MARATHON OIL COMPANY [US/US]; 5555 San Felipe, Houston, TX 77056-2799 (US).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): WAYCULLIS, John, J. [US/US]; 14902 Quail Farms Road, Cypress, TX 77429 (US).

(74) Agent: EBEL, Jack, E.; 165 South Union Boulevard, Suite 902, Lakewood, CO 80228 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GH, GI, GM, GR, GU, HK, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

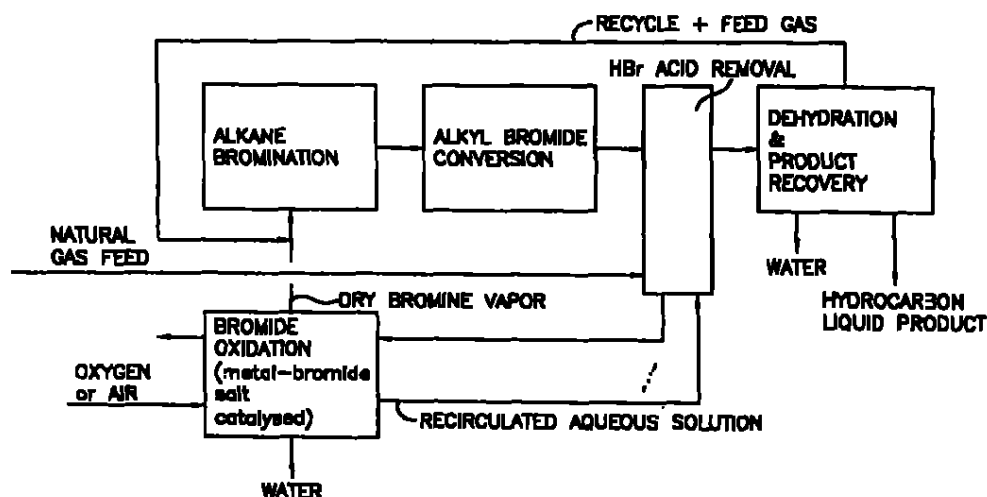
Published:

— with international search report

(88) Date of publication of the international search report:
4 May 2006

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

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



(57) Abstract: A process for converting gaseous alkanes to liquid hydrocarbons wherein a gaseous feed containing alkanes is reacted with a dry bromine vapor to form alkyl bromides and hydrobromic acid vapor. The mixture of alkyl bromides and hydrobromic acid are then reacted over a synthetic crystalline aluminosilicate catalyst, such as a ZSM-5 zeolite, at a temperature of from about 150° C. to about 450° C. so as to form higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid vapor. Propane and butane which comprise a portion of the products may be recovered or recycled back through the process to form additional C₃+ hydrocarbons. Various methods are disclosed to remove the hydrobromic acid vapor from the higher molecular weight hydrocarbons and to generate bromine from the hydrobromic acid for use in the process.

WO 2005/104689 A3

PROCESS FOR CONVERTING GASEOUS ALKANES TO LIQUID HYDROCARBONS

5 REFERENCE TO RELATED PATENT APPLICATION:

This application is a continuation-in-part of copending U.S. patent application serial no. 10/826,885 filed on April 16, 2004 and entitled "Process for Converting Gaseous Alkanes to Liquid Hydrocarbons".

10

BACKGROUND OF THE INVENTION

FIELD OF THE INVENTION:

The present invention relates to a process for converting lower
15 molecular weight, gaseous alkanes to liquid hydrocarbons useful for the production of fuels, and more particularly, to a process wherein a gas containing lower molecular weight alkanes is reacted with a dry bromine vapor to form alkyl bromides and hydrobromic acid which in turn are reacted over a crystalline aluminosilicate catalyst to form liquid hydrocarbons.

20

DESCRIPTION OF RELATED ART:

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

Another use of methane found in natural gas is as feed to processes
35 for the production of methanol. Methanol is made commercially via

conversion of methane to synthesis gas (CO and H₂) at high temperatures (approximately 1000° C.) followed by synthesis at high pressures (approximately 100 atmospheres). There are several types of technologies for the production of synthesis gas (CO and H₂) from methane. Among these are steam-methane reforming (SMR), partial oxidation (POX), autothermal reforming (ATR), gas-heated reforming (GHR), and various combinations thereof. SMR and GHR operate at high pressures and temperatures, generally in excess of 600° C., and require expensive furnaces or reactors containing special heat and corrosion-resistant alloy tubes filled with expensive reforming catalyst. POX and ATR processes operate at high pressures and even higher temperatures, generally in excess of 1000° C. As there are no known practical metals or alloys that can operate at these temperatures, complex and costly refractory-lined reactors and high-pressure waste-heat boilers to quench & cool the synthesis gas effluent are required. Also, significant capital cost and large amounts of power are required for compression of oxygen or air to these high-pressure processes. Thus, due to the high temperatures and pressures involved, synthesis gas technology is expensive, resulting in a high cost methanol product which limits higher-value uses thereof, such as for chemical feedstocks and solvents. Furthermore production of synthesis gas is thermodynamically and chemically inefficient, producing large excesses of waste heat and unwanted carbon dioxide, which tends to lower the conversion efficiency of the overall process. Fischer-Tropsch Gas-to-Liquids (GTL) technology can also be used to convert synthesis gas to heavier liquid hydrocarbons, however investment cost for this process is even higher. In each case, the production of synthesis gas represents a large fraction of the capital costs for these methane conversion processes.

Numerous alternatives to the conventional production of synthesis gas as a route to methanol or synthetic liquid hydrocarbons have been proposed. However, to date, none of these alternatives has attained commercial status for various reasons. Some of the previous alternative prior-art methods, such as disclosed in U.S. Patent Nos. 5,243,098 or 5,334,777 to Miller, teach reacting a lower alkane, such as methane, with a metallic halide to form a

metalous halide and hydrohalic acid which are in turn reduced with magnesium oxide to form the corresponding alkanol. However, halogenation of methane using chlorine as the preferred halogen results in poor selectivity to the monomethyl halide (CH_3Cl), resulting in unwanted by-products such as CH_2Cl_2 and CHCl_3 which are difficult to convert or require severe limitation of conversion per pass and hence very high recycle rates..

Other prior art processes propose the catalytic chlorination or bromination of methane as an alternative to generation of synthesis gas (CO and H_2). To improve the selectivity of a methane halogenation step in an overall process for the production of methanol, U.S. Patent No. 5,998,679 to Miller teaches the use of bromine, generated by thermal decomposition of a metal bromide, to brominate alkanes in the presence of excess alkanes, which results in improved selectivity to mono-halogenated intermediates such as methyl bromide. To avoid the drawbacks of utilizing fluidized beds of moving solids, the process utilizes a circulating liquid mixture of metal chloride hydrates and metal bromides. Processes described in U.S. Patent Nos. 6,462,243 B1, US 6,472,572 B1, and US 6,525,230 to Grosso are also capable of attaining higher selectivity to mono-halogenated intermediates by the use of bromination. The resulting alkyl bromides intermediates such as methyl bromide, are further converted to the corresponding alcohols and ethers, by reaction with metal oxides in circulating beds of moving solids. Another embodiment of U.S. Patent No. 6,525,230 avoids the drawbacks of moving beds by utilizing a zoned reactor vessel containing a fixed bed of metal oxide/metal bromide that is operated cyclically in four steps. These processes also tend to produce substantial quantities of dimethylether (DME) along with any alcohol. While DME is a promising potential diesel engine fuel substitute, as of yet, there currently exists no substantial market for DME, and hence an expensive additional catalytic process conversion step would be required to convert DME into a currently marketable product. Other processes have been proposed which circumvent the need for production of synthesis gas, such as U.S. Patent Nos. 4,655,893 and 4,467,130 to Olah in which methane is catalytically condensed into gasoline-range hydrocarbons via catalytic condensation using superacid catalysts. However, none of these

earlier alternative approaches have resulted in commercial processes.

It is known that substituted alkanes, in particular methanol, can be converted to olefins and gasoline boiling-range hydrocarbons over various forms of crystalline alumino-silicates also known as zeolites. In the Methanol to Gasoline (MTG) process, a shape selective zeolite catalyst, ZSM-5, is used to convert methanol to gasoline. Coal or methane gas can thus be converted to methanol using conventional technology and subsequently converted to gasoline. However due to the high cost of methanol production, and at current or projected prices for gasoline, the MTG process is not considered economically viable. Thus, a need exists for an economic process for the for the conversion of methane and other alkanes found in natural gas to useful liquid hydrocarbon products which, due to their higher density and value, are more economically transported thereby significantly aiding development of remote natural gas reserves. A further need exists for a process for converting alkanes present in natural gas which is relatively inexpensive, safe and simple in operation.

SUMMARY OF THE INVENTION

To achieve the foregoing and other objects, and in accordance with the purposes of the present invention, as embodied and broadly described herein, one characterization of the present invention is a process for converting gaseous alkanes to liquid hydrocarbons. The process comprises reacting a gaseous feed having lower molecular weight alkanes with bromine vapor to form alkyl bromides and hydrobromic acid. The alkyl bromides and hydrobromic acid are reacted in the presence of a synthetic crystalline alumino-silicate catalyst and at a temperature sufficient to form higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid vapor. The hydrobromic acid vapor is removed from the higher molecular weight hydrocarbons by reacting the hydrobromic acid vapor with a metal oxide to form a metal bromide and steam.

In another characterization of the present invention, a process is provided for converting gaseous alkanes to liquid hydrocarbons wherein a

gaseous feed having lower molecular weight alkanes is reacted with bromine vapor to form alkyl bromides and hydrobromic acid. The alkyl bromides and hydrobromic acid are reacted in the presence of a synthetic crystalline alumino-silicate catalyst and at a temperature sufficient to form higher
5 molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid vapor. The hydrobromic acid vapor and the higher molecular weight hydrocarbons are transported to a first vessel having a bed of metal oxide particles, the hydrobromic acid vapor reacting with the bed of metal oxide particles to form metal bromide particles and steam.

10 In still another characterization of the present invention, a process is provided for converting gaseous alkanes to liquid hydrocarbons wherein a gaseous feed having lower molecular weight alkanes is reacted with bromine vapor to form alkyl bromides and hydrobromic acid. The alkyl bromides and hydrobromic acid are reacted in the presence of a synthetic crystalline
15 alumino-silicate catalyst and at a temperature sufficient to form higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid vapor. The hydrobromic acid vapor is removed from said higher molecular weight hydrocarbons by reaction with a metal oxide to form a first metal bromide and steam. The first metal bromide is oxidized with an oxygen containing gas to
20 form bromine vapor. The bromine vapor is reacted a reduced metal bromide to form a second metal bromide.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

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

In the drawings:

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

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

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

FIG. 4 is a graph of methyl bromide conversion and product selectivity for the oligimerization reaction of the process of the present invention as a
5 function of temperature;

FIG. 5 is a graph comparing conversion and selectivity for the example of methyl bromide, dry hydrobromic acid and methane versus only methyl bromide plus methane;

FIG. 6 is a graph of product selectivity from reaction of methyl bromide and dibromomethane vs. product selectivity from reaction of methyl bromide
10 only;

FIG. 7 is a graph of a Paraffinic Olefinic Napthenic and Aromatic (PONA) analysis of a typical condensed product sample of the process of the present invention;

FIG. 8 is a graph of a PONA analysis of another typical condensed product sample of the present invention;
15

FIG. 9A is schematic view of another embodiment of the process of the present invention;

FIG. 9B is a schematic view of the embodiment of the process of the present invention illustrated in FIG. 9A depicting an alternative processing
20 scheme which may be employed when oxygen is used in lieu of air in the oxidation stage;

FIG. 10A is a schematic view of the embodiment of the process of the present invention illustrated in FIG. 9A with the flow through the metal oxide
25 beds being reversed;

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

FIG. 11A is a schematic view of another embodiment of the process of the present invention;
30

FIG. 11B is a schematic view of the embodiment of the process of the present invention illustrated in FIG. 11A depicting an alternative processing

scheme which may be employed when oxygen is used in lieu of air in the oxidation stage;

FIG. 12 is a schematic view of another embodiment of the process of the present invention;

5 FIG. 13 is a schematic view of the embodiment of the process of the present invention illustrated in FIG. 12 with the flow through the metal oxide beds being reversed; and

FIG. 14 is a schematic view of another embodiment of the process of the present invention.

10

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

As utilized throughout this description, the term "lower molecular weight alkanes" refers to methane, ethane, propane, butane, pentane or mixtures thereof. As also utilized throughout this description, "alkyl bromides" refers to mono, di, and tri brominated alkanes. Also, the feed gas in lines 11 and 111 in the embodiments of the process of the present invention as illustrated in FIGS. 2 and 3, respectively, is preferably natural gas which may be treated to remove sulfur compounds and carbon dioxide. In any event, it is important to note that small amounts of carbon dioxide, e.g. less than about 2 mol %, can be tolerated in the feed gas to the process of the present invention.

A block flow diagram generally depicting the process of the present invention is illustrated in FIG. 1, while specific embodiments of the process of the present invention are illustrated in FIGS. 2 and 3. Referring to FIG. 2, a gas stream containing lower molecular weight alkanes, comprised of a mixture of a feed gas plus a recycled gas stream at a pressure in the range of about 1 bar to about 30 bar, is transported or conveyed via line, pipe or conduit 62, mixed with dry bromine liquid transported via line 25 and pump 24, and passed to heat exchanger 26 wherein the liquid bromine is vaporized. The mixture of lower molecular weight alkanes and dry bromine vapor is fed to reactor 30. Preferably, the molar ratio of lower molecular weight alkanes to dry bromine vapor in the mixture introduced into reactor 30 is in excess of

2.5:1. Reactor 30 has an inlet pre-heater zone 28 which heats the mixture to a reaction initiation temperature in the range of about 250° C. to about 400° C.

In first reactor 30, the lower molecular weight alkanes are reacted exothermically with dry bromine vapor at a relatively low temperature in the range of about 250° C. to about 600°C., and at a pressure in the range of about 1 bar to about 30 bar to produce gaseous alkyl bromides and hydrobromic acid vapors. The upper limit of the operating temperature range is greater than the upper limit of the reaction initiation temperature range to which the feed mixture is heated due to the exothermic nature of the bromination reaction. In the case of methane, the formation of methyl bromide occurs in accordance with the following general reaction:



This reaction occurs with a significantly high degree of selectivity to methyl bromide. For example, in the case of bromination of methane with a methane to bromine ratio of about 4.5:1 selectivity to the mono-halogenated methyl bromide is in the range of 90 to 95%. Small amounts of dibromomethane and tribromomethane are also formed in the bromination reaction. Higher alkanes, such as ethane, propane and butane, are also readily brominated resulting in mono and multiple brominated species. If an alkane to bromine ratio of significantly less than about 2.5 to 1 is utilized, selectivity to methyl bromide substantially lower than 90% occurs and significant formation of undesirable carbon soot is observed. It has also been shown that other alkanes such as ethane, propane and butane which may be present in the feed gas to the bromination reactor are readily brominated to form ethyl bromides, propyl bromides and butyl bromides. Further, the dry bromine vapor that is feed into first reactor 30 is substantially water-free. Applicant has discovered that elimination of substantially all water vapor from the bromination step in first reactor 30 substantially eliminates the formation of unwanted carbon dioxide thereby increasing the selectivity of alkane

bromination to alkyl bromides and eliminating the large amount of waste heat generated in the formation of carbon dioxide from alkanes.

The effluent that contains alkyl bromides and hydrobromic acid is withdrawn from the first reactor via line 31 and is partially cooled to a temperature in the range of about 150° C. to about 350° C. in heat exchanger 32 before flowing to a second reactor 34. In second reactor 34, the alkyl bromides are reacted exothermically at a temperature range of from about 150° C. to about 450° C., and a pressure in the range of about 1 to 30 bar, over a fixed bed 33 of crystalline alumino-silicate catalyst, preferably a zeolite catalyst, and most preferably a ZSM-5 zeolite catalyst. Although the zeolite catalyst is preferably used in the hydrogen, sodium or magnesium form, the zeolite may also be modified by ion exchange with other alkali metal cations, such as Li, Na, K or Cs, with alkali-earth metal cations, such as Mg, Ca, Sr or Ba, or with transition metal cations, such as Ni, Mn, V, W, or to the hydrogen form. Other zeolite catalysts having varying pore sizes and acidities, which are synthesized by varying the alumina-to-silica ratio may be used in the second reactor 34 as will be evident to a skilled artisan. In this reactor, the alkyl bromides are oligomerized to produce a mixture of higher molecular weight hydrocarbon products, primarily C₃, C₄ and C₅+ gasoline-range and heavier hydrocarbon fractions, and additional hydrobromic acid vapor.

The temperature at which the second reactor 34 is operated is an important parameter in determining the selectivity of the oligomerization reaction to various higher molecular weight liquid hydrocarbon products. It is preferred to operate second reactor 34 at a temperature within the range of about 150° to 450°. Temperatures above about 300° C. in the second reactor result in increased yields of light hydrocarbons, such as undesirable methane, whereas lower temperatures increase yields of heavier molecular weight hydrocarbon products. At the low end of the temperature range, with methyl bromide reacting over ZSM-5 zeolite at temperatures as low as 150° C. significant methyl bromide conversion on the order of 20% is noted, with a high selectivity towards C₆+ products. Also it is noted that methyl bromide appears to be more reactive over a lower temperature range relative to methyl chloride or other substituted methyl compounds such as methanol. Notably,

in the case of the alkyl bromide reaction over the preferred zeolite ZSM-5 catalyst, cyclization reactions also occur such that the C7+ fractions are composed primarily of substituted aromatics. At increasing temperatures approaching 300° C., methyl bromide conversion increases towards 90% or greater, however selectivity towards C₆+ products decreases and selectivity towards lighter products, particularly undesirable methane, increases. Surprisingly, very little ethane or C₂-C₃ olefin components are formed. At temperatures approaching 450° C., almost complete conversion of methyl bromide to methane occurs. In the optimum operating temperature range of between about 300° C and 400° C, as a byproduct of the reaction, a small amount of carbon will build up on the catalyst over time during operation, causing a decline in catalyst activity over a range of hours, up to hundreds of hours, depending on the reaction conditions and the composition of the feed gas. It is believed that higher reaction temperatures above about 400° C, associated with the formation of methane favor the thermal cracking of alkyl bromides and formation of carbon or coke and hence an increase in the rate of deactivation of the catalyst. Conversely, temperatures at the lower end of the range, particularly below about 300° C. may also contribute to coking due to a reduced rate of desorption of heavier products from the catalyst. Hence, operating temperatures within the range of about 150° C. to about 450° C., but preferably in the range of about 300° C. to about 400° C. In the second reactor 34 balance increased selectivity of the desired C₆+ products and lower rates of deactivation due to carbon formation, against higher conversion per pass, which minimizes the quantity of catalyst, recycle rates and equipment size required.

The catalyst may be periodically regenerated in situ, by isolating reactor 34 from the normal process flow, purging with an inert gas via line 70 at a pressure in a range from about 1 to about 5 bar at an elevated temperature in the range of about 400° C. to about 650° C. to remove unreacted material adsorbed on the catalyst insofar as is practical, and then subsequently oxidizing the deposited carbon to CO₂ by addition of air or inert gas-diluted oxygen to reactor 34 via line 70 at a pressure in the range of about 1 bar to about 5 bar at an elevated temperature in the range of about

400° C. to about 650° C. Carbon dioxide and residual air or inert gas is vented from reactor 34 via line 75 during the regeneration period.

The effluent which comprises the higher molecular weight hydrocarbon products and hydrobromic acid is withdrawn from the second reactor 34 via line 35 and is cooled to a temperature in the range of 0 ° C. to about 100° C. in exchanger 36 and combined with vapor effluent in line 12 from hydrocarbon stripper 47, which contains feed gas and residual hydrocarbon products stripped-out by contact with the feed gas in hydrocarbon stripper 47. The combined vapor mixture is passed to a scrubber 38 and contacted with a concentrated aqueous partially-oxidized metal bromide salt solution containing metal hydroxide and/or metal oxide and/or metal oxy-bromide species, which is transported to scrubber 38 via line 41. The preferred metal of the bromide salt is Fe(III), Cu(II) or Zn(II), or mixtures thereof, as these are less expensive and readily oxidize at lower temperatures in the range of about 120° C. to about 180° C., allowing the use of fluoropolymer-lined equipment; although Co(II), Ni(II), Mn(II), V(II), Cr(II) or other transition-metals which form oxidizable bromide salts may be used in the process of the present invention. Alternatively, alkaline-earth metals which also form oxidizable bromide salts, such as Ca (II) or Mg(II) may be used. Any liquid hydrocarbon product condensed in scrubber 38 may be skimmed and withdrawn in line 37 and added to liquid hydrocarbon product exiting the product recovery unit 52 in line 54. Hydrobromic acid is dissolved in the aqueous solution and neutralized by the metal hydroxide and/or metal oxide and/or metal oxy-bromide species to yield metal bromide salt in solution and water which is removed from the scrubber 38 via line 44.

The residual vapor phase containing the higher molecular weight hydrocarbon products that is removed as effluent from the scrubber 38 is forwarded via line 39 to dehydrator 50 to remove substantially all water via line 53 from the vapor stream. The water is then removed from the dehydrator 50 via line 53. The dried vapor stream containing the higher molecular weight hydrocarbon products is further passed via line 51 to product recovery unit 52 to recover propane and butane as desired, but primarily the C₅+ fraction as a liquid product in line 54. Any conventional

method of dehydration and liquids recovery, such as solid-bed desiccant adsorption followed by refrigerated condensation, cryogenic expansion, or circulating absorption oil, as used to process natural gas or refinery gas streams, as will be evident to a skilled artisan, may be employed in the process of the present invention. The residual vapor effluent from product recovery unit 52 is then split into a purge stream 57 which may be utilized as fuel for the process and a recycled residual vapor which is compressed via compressor 58. The recycled residual vapor discharged from compressor 58 is split into two fractions. A first fraction that is equal to at least 2.5 times the feed gas molar volume is transported via line 62 and is combined with dry liquid bromine conveyed by pump 24, heated in exchanger 26 to vaporize the bromine and fed into first reactor 30. The second fraction is drawn off of line 62 via line 63 and is regulated by control valve 60, at a rate sufficient to dilute the alkyl bromide concentration to reactor 34 and absorb the heat of reaction such that reactor 34 is maintained at the selected operating temperature, preferably in the range of about 300° C. to about 400° C. in order to optimize conversion versus selectivity and to minimize the rate of catalyst deactivation due to the deposition of carbon. Thus, the dilution provided by the recycled vapor effluent permits selectivity of bromination in the first reactor 30 to be controlled in addition to moderating the temperature in second reactor 34.

Water containing metal bromide salt in solution which is removed from scrubber 38 via line 44 is passed to hydrocarbon stripper 47 wherein residual dissolved hydrocarbons are stripped from the aqueous phase by contact with incoming feed gas transported via line 11. The stripped aqueous solution is transported from hydrocarbon stripper 47 via line 65 and is cooled to a temperature in the range of about 0° C. to about 70° C. in heat exchanger 46 and then passed to absorber 48 in which residual bromine is recovered from vent stream in line 67. The aqueous solution effluent from scrubber 48 is transported via line 49 to a heat exchanger 40 to be preheated to a temperature in the range of about 100° C. to about 600° C., and most preferably in the range of about 120° C. to about 180° C. and passed to third reactor 16. Oxygen or air is delivered via line 10 by blower or compressor 13 at a pressure in the range of about ambient to about 5 bar to bromine stripper

14 to strip residual bromine from water which is removed from stripper 14 in line 64 and is combined with water stream 53 from dehydrator 50 to form water effluent stream in line 56 which is removed from the process. The oxygen or air leaving bromine stripper 14 is fed via line 15 to reactor 16 which operates at a pressure in the range of about ambient to about 5 bar and at a temperature in the range of about 100° C. to about 600° C., but most preferably in the range of about 120° C. to about 180° C. so as to oxidize an aqueous metal bromide salt solution to yield elemental bromine and metal hydroxide and/or metal oxide and or metal oxy-bromide species. As stated above, although Co(II), Ni(II), Mn(II), V(II), Cr(II) or other transition-metals which form oxidizable bromide salts can be used, the preferred metal of the bromide salt is Fe(III), Cu(II), or Zn(II), or mixtures thereof, as these are less expensive and readily oxidize at lower temperatures in the range of about 120° C. to about 180° C., allowing the use of fluoropolymer-lined equipment. Alternatively, alkaline-earth metals which also form oxidizable bromide salts, such as Ca (II) or Mg(II) could be used.

Hydrobromic acid reacts with the metal hydroxide and/or metal oxide and/or metal oxy-bromide species so formed to once again yield the metal bromide salt and water. Heat exchanger 18 in reactor 16 supplies heat to vaporize water and bromine. Thus, the overall reactions result in the net oxidation of hydrobromic acid produced in first reactor 30 and second reactor 34 to elemental bromine and steam in the liquid phase catalyzed by the metal bromide/metal oxide or metal hydroxide operating in a catalytic cycle. In the case of the metal bromide being Fe(III)Br₃, the reactions are believed to be:

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

The elemental bromine and water and any residual oxygen or nitrogen (if air is utilized as the oxidant) leaving as vapor from the outlet of third reactor 16 via line 19, are cooled in condenser 20 at a temperature in the range of about 0° C. to about 70° C. and a pressure in the range of about ambient to 5 bar to condense the bromine and water and passed to three-phase separator

22. In three-phase separator 22, since liquid water has a limited solubility for bromine, on the order of about 3% by weight, any additional bromine which is condensed forms a separate, denser liquid bromine phase. The liquid bromine phase, however, has a notably lower solubility for water, on the order of less than 0.1%. Thus a substantially dry bromine vapor can be easily obtained by condensing liquid bromine and water, decanting water by simple physical separation and subsequently re-vaporizing liquid bromine.

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

In another embodiment of the invention, referring to FIG. 3, a gas stream containing lower molecular weight alkanes, comprised of mixture of a feed gas plus a recycled gas stream at a pressure in the range of about 1 bar to about 30 bar, is transported or conveyed via line, pipe or conduit 162, mixed with dry bromine liquid transported via pump 124 and passed to heat exchanger 126 wherein the liquid bromine is vaporized. The mixture of lower molecular weight alkanes and dry bromine vapor is fed to reactor 130. Preferably, the molar ratio of lower molecular weight alkanes to dry bromine vapor in the mixture introduced into reactor 130 is in excess of 2.5:1. Reactor 130 has an inlet pre-heater zone 128 which heats the mixture to a reaction initiation temperature in the range of about 250° C. to about 400° C.. In first reactor 130, the lower molecular weight alkanes are reacted exothermically with dry bromine vapor at a relatively low temperature in the range of about 250° C. to about 600° C., and at a pressure in the range of about 1 bar to about 30 bar to produce gaseous alkyl bromides and hydrobromic acid vapors. The upper limit of the operating temperature range is greater than the upper limit of the reaction initiation temperature range to which the feed mixture is heated due to the exothermic nature of the

bromination reaction. In the case of methane, the formation of methyl bromide occurs in accordance with the following general reaction:



5

This reaction occurs with a significantly high degree of selectivity to methyl bromide. For example, in the case of bromine reacting with a molar excess of methane at a methane to bromine ratio of 4.5:1, selectivity to the mono-halogenated methyl bromide is in the range of 90 to 95%. Small amounts of dibromomethane and tribromomethane are also formed in the bromination reaction. Higher alkanes, such as ethane, propane and butane, are also readily brominated resulting in mono and multiple brominated species. If an alkane to bromine ratio of significantly less than 2.5 to 1 is utilized, selectivity to methyl bromide substantially lower than 90% occurs and significant formation of undesirable carbon soot is observed. It has also been shown that other alkanes such as ethane, propane and butane which may be present in the feed gas to the bromination are readily brominated to form ethyl bromides, propyl bromides and butyl bromides. Further, the dry bromine vapor that is feed into first reactor 130 is substantially water-free. Applicant has discovered that elimination of substantially all water vapor from the bromination step in first reactor 130 substantially eliminates the formation of unwanted carbon dioxide thereby increasing the selectivity of alkane bromination to alkyl bromides and eliminating the large amount of waste heat generated in the formation of carbon dioxide from alkanes.

The effluent that contains alkyl bromides and hydrobromic acid is withdrawn from the first reactor 130 via line 131 and is partially cooled to a temperature in the range of about 150° C. to 350° C. in heat exchanger 132 before flowing to a second reactor 134. In second reactor 134, the alkyl bromides are reacted exothermically at a temperature range of from about 150° C. to about 450° C., and a pressure in the range of about 1 bar to 30 bar, over a fixed bed of crystalline alumino-silicate catalyst, preferably a zeolite catalyst, and most preferably a ZSM-5 zeolite catalyst. Although the zeolite

catalyst is preferably used in the hydrogen, sodium or magnesium form, the zeolite may also be modified by ion exchange with other alkali metal cations, such as Li, Na, K or Cs, with alkali-earth metal cations, such as Mg, Ca, Sr or Ba, or with transition metal cations, such as Ni, Mn, V, W, or to the hydrogen
5 form. Other zeolite catalysts having varying pore sizes and acidities, which are synthesized by varying the alumina-to-silica ratio may be used in the second reactor 134 as will be evident to a skilled artisan. In this reactor, the alkyl bromides are oligimerized to produce a mixture of higher molecular weight hydrocarbon products and additional hydrobromic acid vapor.

10 The temperature at which the second reactor 134 is operated is an important parameter in determining the selectivity of the oligimerization reaction to various higher molecular weight liquid hydrocarbon products. It is preferred to operate second reactor 134 at a temperature within the range of about 150° to 450°, but more preferably within the range of about 300 C. to
15 400 C. Temperatures above about 300° C. in the second reactor result in increased yields of light hydrocarbons, such as undesirable methane, whereas lower temperatures increase yields of heavier molecular weight hydrocarbon products. At the low end of the temperature range, methyl bromide reacting over ZSM-5 zeolite at temperatures as low as 150° C.
20 significant methyl bromide conversion on the order of 20% is noted, with a high selectivity towards C₆+ products. Notably, in the case of alkyl bromides reacting over the preferred ZSM-5 zeolite catalyst, cyclization reactions occur such that the C₇+ fractions produced contain a high percentage of substituted aromatics. At increasing temperatures approaching 300° C., methyl bromide
25 conversion increases towards 90% or greater, however selectivity towards C₆+ products decreases and selectivity towards lighter products, particularly undesirable methane, increases. Surprisingly, very little ethane or C₂-C₄ olefin compounds are produced. At temperatures approaching 450° C. almost complete conversion of methyl bromide to methane occurs. In the optimum
30 range of operating temperatures of about 300° C. to 400° C, as a byproduct of the reaction, a small amount of carbon will build up on the catalyst over time during operation, causing a decline in catalyst activity over a range of several hundred hours, depending on the reaction conditions and feed gas

composition. It is observed that higher reaction temperatures above about 400° C favor the thermal cracking of alkyl bromides with formation of carbon and hence increases the rate of deactivation of the catalyst. Conversely, operation at the lower end of the temperature range, particularly below about 300° C may also promote coking, likely to the reduced rate of desorption of hydrocarbon products. Hence, operating temperatures within the range of about 150° C. to 450° C. but more preferably in the range of about 300° C. to 400° C. in the second reactor 134 balance increased selectivity towards the desired products and lower rates of deactivation due to carbon formation, against higher conversion per pass, which minimizes the quantity of catalyst, recycle rates and equipment size required.

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

The effluent which comprises the higher molecular weight hydrocarbon products and hydrobromic acid is withdrawn from the second reactor 134 via line 135, cooled to a temperature in the range of about 0° C. to about 100° C. in exchanger 136, and combined with vapor effluent in line 112 from hydrocarbon stripper 147. The mixture is then passed to a scrubber 138 and contacted with a stripped, recirculated water that is transported to scrubber 138 in line 164 by any suitable means, such as pump 143, and is cooled to a temperature in the range of about 0° C. to about 50° C. in heat exchanger 155. Any liquid hydrocarbon product condensed in scrubber 138 may be skimmed and withdrawn as stream 137 and added to liquid hydrocarbon product 154. Hydrobromic acid is dissolved in scrubber 138 in the aqueous solution which is removed from the scrubber 138 via line 144, and passed to

hydrocarbon stripper 147 wherein residual hydrocarbons dissolved in the aqueous solution are stripped-out by contact with feed gas 111. The stripped aqueous phase effluent from hydrocarbon stripper 147 is cooled to a temperature in the range of about 0° C. to about 50° C. in heat exchanger 146 and then passed via line 165 to absorber 148 in which residual bromine is recovered from vent stream 167.

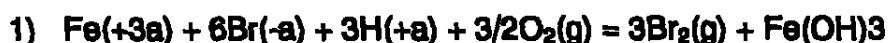
The residual vapor phase containing the higher molecular weight hydrocarbon products is removed as effluent from the scrubber 138 and forwarded to dehydrator 150 to remove substantially all water from the gas stream. The water is then removed from the dehydrator 150 via line 153. The dried gas stream containing the higher molecular weight hydrocarbon products is further passed via line 151 to product recovery unit 152 to recover C₃ and C₄ as desired, but primarily the C₅+ fraction as a liquid product in line 154. Any conventional method of dehydration and liquids recovery such as solid-bed desiccant adsorption followed by, for example, refrigerated condensation, cryogenic expansion, or circulating absorption oil, as used to process natural gas or refinery gas streams, as known to a skilled artisan, may be employed in the implementation of this invention. The residual vapor effluent from product recovery unit 152 is then split into a purge stream 157 that may be utilized as fuel for the process and a recycled residual vapor which is compressed via compressor 158. The recycled residual vapor discharged from compressor 158 is split into two fractions. A first fraction that is equal to at least 2.5 times the feed gas volume is transported via line 162, combined with the liquid bromine conveyed in line 125 and passed to heat exchanger 126 wherein the liquid bromine is vaporized and fed into first reactor 130. The second fraction which is drawn off line 162 via line 163 and is regulated by control valve 160, at a rate sufficient to dilute the alkyl bromide concentration to reactor 134 and absorb the heat of reaction such that reactor 134 is maintained at the selected operating temperature, preferably in the range of about 300° C. to about 400° C. in order to optimize conversion vs. selectivity and to minimize the rate of catalyst deactivation due to the deposition of carbon. Thus, the dilution provided by the recycled vapor

effluent permits selectivity of bromination in the first reactor 130 to be controlled in addition to moderating the temperature in second reactor 134.

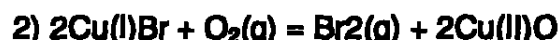
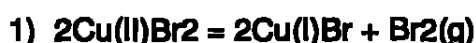
Oxygen, oxygen enriched air or air 110 is delivered via blower or compressor 113 at a pressure in the range of about ambient to about 5 bar to
5 bromine stripper 114 to strip residual bromine from water which leaves stripper 114 via line 164 and is divided into two portions. The first portion of the stripped water is recycled via line 164, cooled in heat exchanger 155 to a temperature in the range of about 20° C. to about 50° C., and maintained at a pressure sufficient to enter scrubber 138 by any suitable means, such as
10 pump 143. The portion of water that is recycled is selected such that the hydrobromic acid solution effluent removed from scrubber 138 via line 144 has a concentration in the range from about 10% to about 50% by weight hydrobromic acid, but more preferably in the range of about 30% to about 48% by weight to minimize the amount of water which must be vaporized in
15 exchanger 141 and preheater 119 and to minimize the vapor pressure of HBr over the resulting acid. A second portion of water from stripper 114 is removed from line 164 and the process via line 156.

The dissolved hydrobromic acid that is contained in the aqueous solution effluent from scrubber 148 is transported via line 149 and is
20 combined with the oxygen, oxygen enriched air or air leaving bromine stripper 114 in line 115. The combined aqueous solution effluent and oxygen, oxygen enriched air or air is passed to a first side of heat exchanger 141 and through preheater 119 wherein the mixture is preheated to a temperature in the range of about 100° C. to about 600° C. and most preferably in the range of about
25 120° C. to about 180° C. and passed to third reactor 117 that contains a metal bromide salt. The preferred metal of the bromide salt is Fe(III), Cu(II) or Zn(II) although Co(II), Ni(II), Mn(II), V(II), Cr(II) or other transition-metals which form oxidizable bromide salts can be used. Alternatively, alkaline-earth metals which also form oxidizable bromide salts, such as Ca (II) or Mg(II) could be
30 used. The metal bromide salt in the oxidation reactor 117 can be utilized as a concentrated aqueous solution or preferably, the concentrated aqueous salt solution may be imbibed into a porous, high surface area, acid resistant inert support such as a silica gel. The oxidation reactor 117 operates at a pressure

In the range of about ambient to about 5 bar and at a temperature in the range of about 100° C. to 600° C., but most preferably in the range of about 120° C. to 180° C.; therein, the metal bromide is oxidized by oxygen, yielding elemental bromine and metal hydroxide, metal oxide or metal oxy-bromide species or, metal oxides in the case of the supported metal bromide salt operated at higher temperatures and lower pressures at which water may primarily exist as a vapor. In either case, the hydrobromic acid reacts with the metal hydroxide, metal oxy-bromide or metal oxide species and is neutralized, restoring the metal bromide salt and yielding water. Thus, the overall reaction results in the net oxidation of hydrobromic acid produced in first reactor 130 and second reactor 134 to elemental bromine and steam, catalyzed by the metal bromide/metal hydroxide or metal oxide operating in a catalytic cycle. In the case of the metal bromide being Fe(III)Br₂ in an aqueous solution and operated in a pressure and temperature range in which water may exist as a liquid the reactions are believed to be:



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



The elemental bromine and water and any residual oxygen or nitrogen (if air or oxygen enriched air is utilized as the oxidant) leaving as vapor from the outlet of third reactor 117, are cooled in the second side of exchanger 141 and condenser 120 to a temperature in the range of about 0° C. to about 70° C. wherein the bromine and water are condensed and passed to three-phase separator 122. In three-phase separator 122, since liquid water has a limited solubility for bromine, on the order of about 3% by weight, any additional bromine which is condensed forms a separate, denser liquid bromine phase.

The liquid bromine phase, however, has a notably lower solubility for water, on the order of less than 0.1%. Thus, a substantially dry bromine vapor can be easily obtained by condensing liquid bromine and water, decanting water by simple physical separation and subsequently re-vaporizing liquid bromine.

5 It is important to operate at conditions that result in the near complete reaction of HBr so as to avoid significant residual HBr in the condensed liquid bromine and water, as HBr increases the miscibility of bromine in the aqueous phase, and at sufficiently high concentrations, results in a single ternary liquid phase.

10 Liquid bromine is pumped from three-phase separator 122 via pump 124 to a pressure sufficient to mix with vapor stream 162. Thus the bromine is recovered and recycled within the process. The residual air, oxygen enriched air or oxygen and any bromine vapor which is not condensed exits three-phase separator 122 and is passed via line 123 to bromine scrubber 148,
15 wherein residual bromine is recovered by dissolution into hydrobromic acid solution stream conveyed to scrubber 148 via line 165. Water is removed from the three-phase separator 122 via line 129 and passed to stripper 114.

The following examples demonstrate the practice and utility of the
20 present invention, but are not to be construed as limiting the scope thereof.

EXAMPLE 1

Various mixtures of dry bromine and methane are reacted homogeneously at temperatures in the range of 459° C. to 491° C at a Gas
25 Hourly Space Velocity (GHSV which is defined as the gas flow rate in standard liters per hour divided by the gross reactor catalyst-bed volume, including catalyst-bed porosity, in liters) of approximately 7200 hr⁻¹. The results of this example indicate that for molar ratios of methane to bromine greater than 4.5:1 selectivity to methyl bromide is in the range of 90 to 95%,
30 with near-complete conversion of bromine.

EXAMPLE 2

FIG. 7 and FIG. 8 illustrate two exemplary PONA analyses of two C₆+ liquid product samples that are recovered during two test runs with methyl bromide and methane reacting over ZSM-5 zeolite catalyst. These analyses show the substantially aromatic content of the C₆+ fractions produced.

EXAMPLE 3

Methyl bromide is reacted over a ZSM-5 zeolite catalyst at a Gas Hourly Space Velocity (GHSV) of approximately 94 hr⁻¹ over a range of temperatures from about 100° C. to about 460° C. at approximately 2 bar pressure. As illustrated in FIG. 4, which is a graph of methyl bromide conversion and product selectivity for the oligomerization reaction as a function of temperature, methyl bromide conversion increases rapidly in the range of about 200° C. to about 350° C. Lower temperatures in the range of about 100° C. to about 250° C. favor selectivity towards higher molecular weight products however conversion is low. Higher temperatures in the range of about 250° C. to about 350° C. show higher conversions in the range of 50% to near 100%, however increasing selectivity to lower molecular weight products, in particular undesirable methane is observed. At higher temperatures above 350° C selectivity to methane rapidly increases. At about 450° C., almost complete conversion to methane occurs.

EXAMPLE 4

Methyl bromide, hydrogen bromide and methane are reacted over a ZSM-5 zeolite catalyst at approximately 2 bar pressure at about 250° C. and also at about 260° C. at a GHSV of approximately 76 hr⁻¹. Comparison tests utilizing a mixture of only methyl bromide and methane without hydrogen bromide over the same ZSM-5 catalyst at approximately the same pressure at about 250° C. and at about 260° C. at a GHSV of approximately 73 hr⁻¹ were also run. FIG. 5, which is a graph that illustrates the comparative conversions and selectivities of several example test runs, shows only a very minor effect due to the presence of HBr on product selectivities. Because

hydrobromic acid has only a minor effect on conversion and selectivity, it is not necessary to remove the hydrobromic acid generated in the bromination reaction step prior to the conversion reaction of the alkyl bromides, in which additional hydrobromic acid is formed in any case. Thus, the process can be substantially simplified.

EXAMPLE 5

Methyl bromide is reacted over a ZSM-5 zeolite catalyst at 230° C. Dibromomethane is added to the reactor. FIG. 6, which is a graph of product selectivity, indicates that reaction of methyl bromide and dibromomethane results in a shift in selectivity towards C₅+ products versus. methyl bromide alone. Thus, these results demonstrate that dibromomethane is also reactive and therefore very high selectivity to bromomethane in the bromination step is not required in the process of the present invention. It has been observed, however, that the presence of dibromomethane increases the rate of catalyst deactivation, requiring a higher operating temperature to optimize the tradeoff between selectivity and deactivation rate, as compared to pure methyl bromide.

EXAMPLE 6

A mixture of 12.1 mol% methyl bromide and 2.8 mol% propyl bromide in methane are reacted over a ZSM-5 zeolite catalyst at 295 C and a GHSV of approximately 260 hr⁻¹. A methyl bromide conversion of approximately 86% and a propyl bromide conversion of approximately 98% is observed.

Thus, in accordance with all embodiments of the present invention set forth above, the metal bromide/metal hydroxide, metal oxy-bromide or metal oxide operates in a catalytic cycle allowing bromine to be easily recycled within the process. The metal bromide is readily oxidized by oxygen, oxygen enriched air or air either in the aqueous phase or the vapor phase at temperatures in the range of about 100° C. to about 600° C. and most preferably in the range of about 120° C. to about 180° C. to yield elemental bromine vapor and metal hydroxide, metal oxy-bromide or metal oxide. Operation at temperatures below about 180° C. is advantageous, thereby

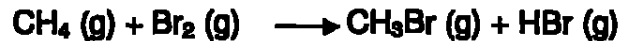
allowing the use of low-cost corrosion-resistant fluoropolymer-lined equipment. Hydrobromic acid is neutralized by reaction with the metal hydroxide or metal oxide yielding steam and the metal bromide.

5 The elemental bromine vapor and steam are condensed and easily separated in the liquid phase by simple physical separation, yielding substantially dry bromine. The absence of significant water allows selective bromination of alkanes, without production of CO₂ and the subsequent efficient and selective oligimerization and cyclization reactions of alkyl bromides to primarily propane and heavier products, the C₆+ fraction of which
10 contains substantial branched alkanes and substituted aromatics. Byproduct hydrobromic acid vapor from the bromination and oligimerization reaction are readily dissolved into an aqueous phase and neutralized by the metal hydroxide or metal oxide species resulting from oxidation of the metal bromide.

15 In accordance with another embodiment of the process of the present invention illustrated in FIG. 9A, the alkyl bromination and alkyl bromide conversion stages are operated in a substantially similar manner to those corresponding stages described with respect to FIGS. 2 and 3 above. More particularly, a gas stream containing lower molecular weight alkanes,
20 comprised of mixture of a feed gas and a recycled gas stream at a pressure in the range of about 1 bar to about 30 bar, is transported or conveyed via line, pipe or conduits 262 and 211, respectively, and mixed with dry bromine liquid in line 225. The resultant mixture is transported via pump 224 and passed to heat exchanger 226 wherein the liquid bromine is vaporized. The mixture of
25 lower molecular weight alkanes and dry bromine vapor is fed to reactor 230. Preferably, the molar ratio of lower molecular weight alkanes to dry bromine vapor in the mixture introduced into reactor 230 is in excess of 2.5:1. Reactor 230 has an inlet pre-heater zone 228 which heats the mixture to a reaction initiation temperature in the range of 250° C. to 400° C. In first reactor 230,
30 the lower molecular weight alkanes are reacted exothermically with dry bromine vapor at a relatively low temperature in the range of about 250° C. to about 600° C., and at a pressure in the range of about 1 bar to about 30 bar to produce gaseous alkyl bromides and hydrobromic acid vapors. The upper

33

limit of the operating temperature range is greater than the upper limit of the reaction initiation temperature range to which the feed mixture is heated due to the exothermic nature of the bromination reaction. In the case of methane, the formation of methyl bromide occurs in accordance with the following
5 general reaction:



This reaction occurs with a significantly high degree of selectivity to methyl bromide. For example, in the case of bromine reacting with a molar excess of
10 methane at a methane to bromine ratio of 4.5:1, selectivity to the mono-halogenated methyl bromide is in the range of 90 to 95%. Small amounts of dibromomethane and tribromomethane are also formed in the bromination reaction. Higher alkanes, such as ethane, propane and butane, are also readily brominated resulting in mono and multiple brominated species. If
15 an alkane to bromine ratio of significantly less than 2.5 to 1 is utilized, selectivity to methyl bromide substantially lower than 90% occurs and significant formation of undesirable carbon soot is observed. It has also been shown that other alkanes such as ethane and propane which may be present in the feed gas to the bromination are readily brominated to form ethyl
20 bromides and propyl bromides. Further, the dry bromine vapor that is feed into first reactor 230 is substantially water-free. Applicant has discovered that elimination of substantially all water vapor from the bromination step in first reactor 230 substantially eliminates the formation of unwanted carbon dioxide thereby increasing the selectivity of alkane bromination to alkyl bromides and
25 eliminating the large amount of waste heat generated in the formation of carbon dioxide from alkanes.

The effluent that contains alkyl bromides and hydrobromic acid is withdrawn from the first reactor 230 via line 231 and is partially cooled to a temperature in the range of about 150° C. to 350° C. In heat exchanger 232
30 before flowing to a second reactor 234. In second reactor 234, the alkyl bromides are reacted exothermically at a temperature range of from about 150° C. to about 450° C., and a pressure in the range of about 1 bar to 30 bar,

over a fixed bed of crystalline alumino-silicate catalyst, preferably a zeolite catalyst, and most preferably a ZSM-5 zeolite catalyst. Although the zeolite catalyst is preferably used in the hydrogen, sodium or magnesium form, the zeolite may also be modified by ion exchange with other alkali metal cations, such as Li, K, Na or Cs, with alkali-earth metal cations, such as Mg, Ca, Sr or Ba, with transition metal cations, such as Ni, Mn, V, W, or to the hydrogen form. Other zeolite catalysts having varying pore sizes and acidities, which are synthesized by varying the alumina-to-silica ratio may be used in the second reactor 234 as will be evident to a skilled artisan. In this reactor, the alkyl bromides are oligomerized to produce a mixture of higher molecular weight hydrocarbon products and additional hydrobromic acid vapor.

The temperature at which the second reactor 234 is operated is an important parameter in determining the selectivity of the oligomerization reaction to various higher molecular weight liquid hydrocarbon products. It is preferred to operate second reactor 234 at a temperature within the range of about 150° C. to about 450° C., but more preferably within the range of about 300° C. to about 400° C. Temperatures above about 300° C. in the second reactor result in increased yields of light hydrocarbons, such as undesirable methane, whereas lower temperatures increase yields of heavier molecular weight hydrocarbon products. At the low end of the temperature range, methyl bromide reacting over ZSM-5 zeolite at temperatures as low as about 150° C. significant methyl bromide conversion on the order of 20% is noted, with a high selectivity towards C₅+ products. Notably, in the case of alkyl bromides reacting over the preferred ZSM-5 zeolite catalyst, cyclization reactions occur such that the C₇+ fractions produced contain a high percentage of substituted aromatics. At increasing temperatures approaching about 300° C., methyl bromide conversion increases towards 90% or greater, however selectivity towards C₅+ products decreases and selectivity towards lighter products, particularly undesirable methane, increases. Surprisingly, very little ethane or C₂-C₄ olefin compounds are produced. At temperatures approaching about 450° C. almost complete conversion of methyl bromide to methane occurs. In the optimum temperature range of about 300° C. to about 400° C., as a byproduct of the reaction, a small amount of carbon will

build up on the catalyst over time during operation, causing a decline in catalyst activity over a range of hours to several hundred hours, depending on the reaction conditions and feed gas composition. It is believed that higher reaction temperatures over about 400 ° C. favor the formation of carbon and hence rate of deactivation of the catalyst. Conversely, operation at the lower end of the temperature range, particularly below about 300° C. may also promote coking, likely to the reduced rate of desorption of hydrocarbon products. Hence, operating temperatures within the range of about 150° C. to about 400° C., but more preferably in the range of about 300° C. to about 400° C., in the second reactor 234 balance increased selectivity towards the desired products and lower rates of deactivation due to carbon formation, against higher conversion per pass, which minimizes the quantity of catalyst, recycle rates and equipment size required.

The catalyst may be periodically regenerated in situ, by isolating reactor 234 from the normal process flow, purging with an inert gas via line 270 at a pressure in the range of about 1 bar to about 5 bar and an elevated temperature in the range of about 400° C. to about 650° C. to remove unreacted material adsorbed on the catalyst insofar as is practical, and then subsequently oxidizing the deposited carbon to CO₂ by addition of air or inert gas-diluted oxygen via line 270 to reactor 234 at a pressure in the range of about 1 bar to about 5 bar and an elevated temperature in the range of about 400° C. to about 650° C. Carbon dioxide and residual air or inert gas are vented from reactor 234 via line 275 during the regeneration period.

The effluent which comprises the higher molecular weight hydrocarbon products and hydrobromic acid is withdrawn from the second reactor 234 via line 235 and cooled to a temperature in the range of about 100° C. to about 600° C. in exchanger 236. As illustrated in FIG. 9A, the cooled effluent is transported via lines 235 and 241 with valve 238 in the opened position and valves 239 and 243 in the closed position and introduced into a vessel or reactor 240 containing a bed 298 of a solid phase metal oxide. The metal of the metal oxide is selected from magnesium (Mg), calcium (Ca), vanadium (V), chromium (Cr), manganese (Mn), iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), or tin (Sn). The metal is selected for the impact of its

physical and thermodynamic properties relative to the desired temperature of operation, and also for potential environmental and health impacts and cost. Preferably, magnesium, copper and iron are employed as the metal, with magnesium being the most preferred. These metals have the property of not only forming oxides but bromide salts as well, with the reactions being reversible in a temperature range of less than about 500° C. The solid metal oxide is preferably immobilized on a suitable attrition-resistant support, for example a synthetic amorphous silica, such as Davicat Grade 57, manufactured by Davison Catalysts of Columbia, Maryland. In reactor 240, hydrobromic acid is reacted with the metal oxide at temperatures below 600° C. and preferably between 300° C. to 450° C. in accordance with the following general formula wherein M represents the metal:



The steam resulting from this reaction is transported together with the high molecular hydrocarbon products in line 244, 218 and 216 via opened valve 219 to heat exchanger 220 wherein the mixture is cooled to a temperature in the range of about 0° C. to about 70° C. This cooled mixture is forwarded to dehydrator 250 to remove substantially all water from the gas stream. The water is then removed from the dehydrator 250 via line 253. The dried gas stream containing the higher molecular weight hydrocarbon products is further passed via line 251 to product recovery unit 252 to recover C₃ and C₄ as desired, but primarily the C₅+ fraction as a liquid product in line 254. Any conventional method of dehydration and liquids recovery such as solid-bed desiccant adsorption followed by, for example, refrigerated condensation, cryogenic expansion, or circulating absorption oil, as used to process natural gas or refinery gas streams, as known to a skilled artisan, may be employed in the implementation of this invention. The residual vapor effluent from product recovery unit 252 is then split into a purge stream 257 that may be utilized as fuel for the process and a recycled residual vapor which is compressed via compressor 258. The recycled residual vapor discharged from compressor 258 is split into two fractions. A first fraction that is equal to at least 1.5 times the feed gas volume is transported via line 262, combined with the liquid bromine and feed gas conveyed in line 225 and passed to heat

exchanger 226 wherein the liquid bromine is vaporized and fed into first reactor 230 in a manner as described above. The second fraction which is drawn off line 262 via line 263 and is regulated by control valve 260, at a rate sufficient to dilute the alkyl bromide concentration to reactor 234 and absorb
5 the heat of reaction such that reactor 234 is maintained at the selected operating temperature, preferably in the range of about 300° C. to about 400° C. in order to optimize conversion vs. selectivity and to minimize the rate of catalyst deactivation due to the deposition of carbon. Thus, the dilution provided by the recycled vapor effluent permits selectivity of bromination in
10 the first reactor 230 to be controlled in addition to moderating the temperature in second reactor 234.

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



In this manner, a dry, substantially HBr free bromine vapor is produced thereby eliminating the need for subsequent separation of water or hydrobromic acid from the liquid bromine. Reactor 246 is operated below 600° C., and more preferably between about 300° C. to about 500° C. The
25 resultant bromine vapor is transported from reactor 246 via line 247, valve 248 and line 242 to heat exchanger or condenser 221 where the bromine is condensed into a liquid. The liquid bromine is transported via line 242 to separator 222 wherein liquid bromine is removed via line 225 and transported via line 225 to heat exchanger 226 and first reactor 230 by any suitable
30 means, such as by pump 224. The residual air or unreacted oxygen is transported from separator 222 via line 227 to a bromine scrubbing unit 223, such as venturi scrubbing system containing a suitable solvent, or suitable solid adsorbant medium, as selected by a skilled artisan, wherein the

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

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

Reactors 240 and 246 may be operated in a cyclic fashion. As illustrated in FIG. 9A, valves 238 and 219 are operated in the open mode to permit hydrobromic acid to be removed from the effluent that is withdrawn from the second reactor 234, while valves 248 and 249 are operated in the
20 open mode to permit air, oxygen enriched air or oxygen to flow through reactor 246 to oxidize the solid metal bromide contained therein. Once significant conversion of the metal oxide and metal bromide in reactors 240 and 246, respectively, has occurred, these valves are closed. At this point, bed 299 in reactor 246 is a bed of substantially solid metal bromide, while bed
25 298 in reactor 240 is substantially solid metal oxide. As illustrated in FIG. 10A, valves 245 and 243 are then opened to permit oxygen, oxygen enriched air or air to flow through reactor 240 to oxidize the solid metal bromide contained therein, while valves 239 and 217 are opened to permit effluent which comprises the higher molecular weight hydrocarbon products and
30 hydrobromic acid that is withdrawn from the second reactor 234 to be introduced into reactor 246. The reactors are operated in this manner until significant conversion of the metal oxide and metal bromide in reactors 246 and 240, respectively, has occurred and then the reactors are cycled back to

44

the flow schematic illustrated in FIG. 9A by opening and closing valves as previously discussed.

When oxygen is utilized as the oxidizing gas transported in via line 210 to the reactor being used to oxidize the solid metal bromide contained therein, the embodiment of the process of the present invention illustrated in FIGS. 9A and 10A can be modified such that the bromine vapor produced from either reactor 246 (FIG. 9B) or 240 (FIG. 10B) is transported via lines 242 and 225 directly to first reactor 230. Since oxygen is reactive and will not build up in the system, the need to condense the bromine vapor to a liquid to remove unreactive components, such as nitrogen, is obviated. Compressor 213 is not illustrated in FIGS. 9B and 10B as substantially all commercial sources of oxygen, such as a commercial air separator unit, will provide oxygen to line 210 at the required pressure. If not, a compressor 213 could be utilized to achieve such pressure as will be evident to a skilled artisan.

In the embodiment of the present invention illustrated in FIG. 11A, the beds of solid metal oxide particles and solid metal bromide particles contained in reactors 240 and 246, respectively, are fluidized and are connected in the manner described below to provide for continuous operation of the beds without the need to provide for equipment, such as valves, to change flow direction to and from each reactor. In accordance with this embodiment, the effluent which comprises the higher molecular weight hydrocarbon products and hydrobromic acid is withdrawn from the second reactor 234 via line 235, cooled to a temperature in the range of about 100° C. to about 500° C. in exchanger 236, and introduced into the bottom of reactor 240 which contains a bed 298 of solid metal oxide particles. The flow of this introduced fluid induces the particles in bed 298 to move upwardly within reactor 240 as the hydrobromic acid is reacted with the metal oxide in the manner as described above with respect to FIG. 9A. At or near the top of the bed 298, the particles which contain substantially solid metal bromide on the attrition-resistant support due to the substantially complete reaction of the solid metal oxide with hydrobromic acid in reactor 240 are withdrawn via a weir or cyclone or other conventional means of solid/gas separation, flow by gravity down line 259 and are introduced at or near the bottom of the bed 299 of solid metal bromide

45-45

particles in reactor 246. In the embodiment illustrated in FIG. 11A, oxygen, oxygen enriched air or air 210 is delivered via blower or compressor 213 at a pressure in the range of about ambient to about 10 bar, transported via line 214 through heat exchanger 215, wherein the oxygen, oxygen enriched air or air is preheated to a temperature in the range of about 100° C. to about 500° C. and introduced into second vessel or reactor 246 below bed 299 of a solid phase metal bromide. Oxygen reacts with the metal bromide in the manner described above with respect to FIG. 9A to produce a dry, substantially HBr free bromine vapor. The flow of this introduced gas induces the particles in bed 299 to flow upwardly within reactor 246 as oxygen is reacted with the metal bromide. At or near the top of the bed 298, the particles which contain substantially solid metal oxide on the attrition-resistant support due to the substantially complete reaction of the solid metal bromide with oxygen in reactor 246 are withdrawn via a weir or cyclone or other conventional means of solid/gas separation, flow by gravity down line 264 and are introduced at or near the bottom of the bed 298 of solid metal oxide particles in reactor 240. In this manner, reactors 240 and 246 can be operated continuously without changing the parameters of operation.

In the embodiment illustrated in FIG. 11B, oxygen is utilized as the oxidizing gas and is transported in via line 210 to reactor 246. Accordingly, the embodiment of the process of the present invention illustrated in FIG. 11A is modified such that the bromine vapor produced from reactor 246 is transported via lines 242 and 225 directly to first reactor 230. Since oxygen is reactive and will not build up in the system, the need to condense the bromine vapor to a liquid to remove unreactive components, such as nitrogen, is obviated. Compressor 213 is not illustrated in FIG. 11B as substantially all commercial sources of oxygen, such as a commercial air separator unit, will provide oxygen to line 210 at the required pressure. If not, a compressor 213 could be utilized to achieve such pressure as will be evident to a skilled artisan.

In accordance with another embodiment of the process of the present invention that is illustrated in FIG. 12, the alkyl bromination and alkyl bromide conversion stages are operated in a substantially similar manner to those

corresponding stages described in detail with respect to FIG. 9A except as discussed below. Residual air or oxygen and bromine vapor emanating from reactor 246 is transported via line 247, valve 248 and line 242 and valve 300 to heat exchanger or condenser 221 wherein the bromine-containing gas is cooled to a temperature in the range of about 30° C. to about 300° C. The bromine-containing vapor is then transported via line 242 to vessel or reactor 320 containing a bed 322 of a solid phase metal bromide in a reduced valence state. The metal of the metal bromide in a reduced valence state is selected from copper (Cu), iron (Fe), or molybdenum (Mo). The metal is selected for the impact of its physical and thermodynamic properties relative to the desired temperature of operation, and also for potential environmental and health impacts and cost. Preferably, copper or iron are employed as the metal, with copper being the most preferred. The solid metal bromide is preferably immobilized on a suitable attrition-resistant support, for example a synthetic amorphous silica, such as Davicat Grade 57, manufactured by Davison Catalysts of Columbia, Maryland. In reactor 320, bromine vapor is reacted with the solid phase metal bromide, preferably retained on a suitable attrition-resistant support at temperatures below about 300° C. and preferably between about 30° C. to about 200° C. in accordance with the following general formula wherein M^2 represents the metal:



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

The gas stream containing lower molecular weight alkanes, comprised of mixture of a feed gas (line 211) and a recycled gas stream, is transported or conveyed via line 262, heat exchanger 352, wherein the gas stream is preheated to a temperature in the range of about 150° C. to about 600° C, valve 304 and line 302 to a second vessel or reactor 310 containing a bed 312 of a solid phase metal bromide in an oxidized valence state. The metal of the metal bromide in an oxidized valence state is selected from copper (Cu), iron (Fe), or molybdenum (Mo). The metal is selected for the impact of its physical and thermodynamic properties relative to the desired temperature of

operation, and also for potential environmental and health impacts and cost. Preferably, copper or iron are employed as the metal, with copper being the most preferred. The solid metal bromide in an oxidized state is preferably immobilized on a suitable attrition-resistant support, for example a synthetic amorphous silica such as Davicat Grade 57, manufactured by Davison Catalysts of Columbia, Maryland. The temperature of the gas stream is from about 150° C. to about 600° C., and preferably from about 200° C. to about 450° C. In second reactor 310, the temperature of the gas stream thermally decomposes the solid phase metal bromide in an oxidized valence state to yield elemental bromine vapor and a solid metal bromide in a reduced state in accordance with the following general formula wherein M² represents the metal:



The resultant bromine vapor is transported with the gas stream containing lower molecular weight alkanes via lines 314, 315, valve 317, line 330, heat exchanger 226 prior to being introduced into alkyl bromination reactor 230.

Reactors 310 and 320 may be operated in a cyclic fashion. As illustrated in FIG. 12, valve 304 is operated in the open mode to permit the gas stream containing lower molecular weight alkanes to be transported to the second reactor 310, while valve 317 is operated in the open mode to permit this gas stream with bromine vapor that is generated in reactor 310 to be transported to alkyl bromination reactor 230. Likewise, valve 306 is operated in the open mode to permit bromine vapor from reactor 246 to be transported to reactor 320, while valve 326 is operated in the open mode to permit residual air or oxygen to be vented from reactor 320. Once significant conversion of the reduced metal bromide and oxidized metal bromide in reactors 320 and 310, respectively, to the corresponding oxidized and reduced states has occurred, these valves are closed as illustrated in FIG. 13. At this point, bed 322 in reactor 320 is a bed of substantially metal bromide in an oxidized state, while bed 312 in reactor 310 is substantially metal bromide in a reduced state. As illustrated in FIG. 13, valves 304, 317, 306 and 326 are closed, and then valves 308 and 332 are opened to permit the gas stream containing lower molecular weight alkanes to be transported or conveyed via

lines 262, heat exchanger 352, wherein gas stream is heated to a range of about 150° C to about 600° C, valve 308 and line, 309 to reactor 320 to thermally decompose the solid phase metal bromide in an oxidized valence state to yield elemental bromine vapor and a solid metal bromide in a reduced state. Valve 332 is also opened to permit the resultant bromine vapor to be transported with the gas stream containing lower molecular weight alkanes via lines 324 and 330 and heat exchanger 226 prior to being introduced into alkyl bromination reactor 230. In addition, valve 300 is opened to permit bromine vapor emanating from reactor 246 to be transported via line 242 through exchanger 221 into reactor 310 wherein the solid phase metal bromide in a reduced valence state reacts with bromine to effectively store bromine as a metal bromide. In addition, valve 316 is opened to permit the resulting gas, which is substantially devoid of bromine to be vented via lines 314 and 318. The reactors are operated in this manner until significant conversion of the beds of reduced metal bromide and oxidized metal bromide in reactors 310 and 320, respectively, to the corresponding oxidized and reduced states has occurred and then the reactors are cycled back to the flow schematic illustrated in FIG. 12 by opening and closing valves as previously discussed.

In the embodiment of the present invention illustrated in FIG. 14, the beds 312 and 322 contained in reactors 310 and 320, respectively, are fluidized and are connected in the manner described below to provide for continuous operation of the beds without the need to provide for equipment, such as valves, to change flow direction to and from each reactor. In accordance with this embodiment, the bromine-containing gas withdrawn from the reactor 246 via line 242 is cooled to a temperature in the range of about 30° C. to about 300° C. in exchangers 370 and 372, and introduced into the bottom of reactor 320 which contains a moving solid bed 322 in a fluidized state. The flow of this introduced fluid induces the particles in bed 322 to flow upwardly within reactor 320 as the bromine vapor is reacted with the reduced metal bromide entering the bottom of bed 322 in the manner as described above with respect to FIG. 12. At or near the top of the bed 322, the particles which contain substantially oxidized metal bromide on the attrition-resistant support due to the substantially complete reaction of the reduced metal

bromide with bromine vapor in reactor 320 are withdrawn via a weir, cyclone or other conventional means of solid/gas separation, flow by gravity down line 359 and are introduced at or near the bottom of the bed 312 in reactor 310. In the embodiment illustrated in FIG. 14, the gas stream containing lower molecular weight alkanes, comprised of mixture of a feed gas (line 211) and a recycled gas stream, is transported or conveyed via line 262 and heat exchanger 352 wherein the gas stream is heated to a range of about 150° C. to about 600° C. and introduced into reactor 310. The heated gas stream thermally decomposes the solid phase metal bromide in an oxidized valence state present entering at or near the bottom of bed 312 to yield elemental bromine vapor and a solid metal bromide in a reduced state. The flow of this introduced gas induces the particles in bed 312 to flow upwardly within reactor 310 as the oxidized metal bromide is thermally decomposed. At or near the top of the bed 312, the particles which contain substantially reduced solid metal bromide on the attrition-resistant support due to the substantially complete thermal decomposition in reactor 310 are withdrawn via a weir or cyclone or other conventional means of gas/solid separation and flow by gravity down line 364 and introduced at or near the bottom of the bed 322 of particles in reactor 310. In this manner, reactors 310 and 320 can be operated continuously with changing the parameters of operation.

The process of the present invention is less expensive than conventional process since it operates at low pressures in the range of about 1 bar to about 30 bar and at relatively low temperatures in the range of about 20 ° C. to about 600 ° C. for the gas phase, and preferably about 20 ° C. to about 180 ° C. for the liquid phase. These operating conditions permit the use of less expensive equipment of relatively simple design that are constructed from readily available metal alloys for the gas phase and polymer-lined vessels, piping and pumps for the liquid phase. The process of the present invention is also more efficient because less energy is required for operation and the production of excessive carbon dioxide as an unwanted byproduct is minimized. The process is capable of directly producing a mixed hydrocarbon product containing various molecular-weight components in the liquefied petroleum gas (LPG) and motor gasoline fuels range that have substantial

aromatic content thereby significantly increasing the octane value of the gasoline-range fuel components.

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

51

1. A process for converting gaseous alkanes to liquid hydrocarbons comprising:
 - reacting a gaseous feed having lower molecular weight alkanes with bromine vapor to form alkyl bromides and hydrobromic acid; and
 - 5 reacting said alkyl bromides and hydrobromic acid in the presence of a synthetic crystalline alumino-silicate catalyst and at a temperature sufficient to form higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid vapor.
2. The process of claim 1 wherein said bromine vapor is substantially dry, thereby avoiding the formation of significant carbon dioxide along with said
- 10 alkyl bromides.
3. The process of claim 1 wherein said gaseous feed is natural gas.
4. The process of claim 3 wherein said natural gas is treated to remove substantially all of the carbon dioxide and sulfur compounds therefrom prior to reacting with said bromine vapor.
- 15 5. The process of claim 1 wherein said temperature is from about 150° C. to about 400° C.
6. The process of claim 5 wherein said temperature is from about 250° C. to about 350° C.
7. The process of claim 1 wherein said crystalline alumino-silicate catalyst
- 20 is a zeolite catalyst.
8. The process of claim 7 wherein said zeolite catalyst is a ZSM-5 zeolite catalyst and said higher molecular weight hydrocarbons contain a C₇+ fraction that is composed primarily of substituted aromatics.
9. The process of claim 8 wherein said ZSM-5 zeolite catalyst is modified
- 25 with at least one modifying cation selected from hydrogen and Group IA alkaline metals, or Group IIA alkaline earth metals.
10. The process of claim 9 wherein said ZSM-5 zeolite catalyst is modified by ion exchange with at least one cation selected from hydrogen, sodium, potassium, cesium, magnesium, calcium or barium.
- 30 11. The process of claim 1 further comprising:
 - removing said hydrobromic acid vapor from said higher molecular weight hydrocarbons by neutralization reaction with an aqueous solution containing reaction products obtained by oxidizing an aqueous

solution containing a metal bromide salt, the metal of said metal bromide salt being selected from Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca or Mg bromide.

12. The process of claim 1 wherein said bromine vapor is produced by oxidizing an aqueous metal bromide salt solution, the metal of said metal bromide salt being selected from Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca, or Mg.

13. The process of claim 1 further comprising:
removing said hydrobromic acid vapor from said higher molecular weight hydrocarbons by dissolution into water forming hydrobromic acid, said hydrobromic acid solution being neutralized by reaction with an aqueous solution containing a metal hydroxide obtained by oxidizing an aqueous metal bromide salt solution with oxygen, the metal of said metal bromide salt being selected from Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca or Mg.

14. The process of claim 1 wherein said hydrobromic acid vapor is removed from said higher molecular weight hydrocarbons by dissolution into water forming hydrobromic acid, said hydrobromic acid solution being vaporized and reacted with a metal oxide, said metal oxide being obtained by oxidizing a metal bromide salt contained on a porous support, the metal of said metal bromide salt being selected from the group Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca or Mg.

15. The process of claim 1 wherein said bromine vapor is produced by oxidizing a metal bromide salt contained on a porous support, the metal of said metal bromide salt being selected from the group Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca, or Mg.

16. The process of Claim 1 wherein said higher molecular weight hydrocarbons contains a C₃, C₄ and C₅+ fractions in admixture with excess lower alkanes, the process further comprising:

dehydrating said higher molecular weight hydrocarbons to a dew point of about -20° C. or less so as to recover said C₅+ fractions as a liquid.

17. The process of claim 16 further comprising:
mixing at least a portion of said C₃ and C₄ fractions with said alkyl bromides and said hydrobromic acid prior to the step of reacting over said synthetic crystalline alumino-silicate catalyst.

53

18. A process for converting gaseous lower molecular weight alkanes to liquid hydrocarbons comprising:
- reacting a gaseous feed containing lower molecular weight alkanes with bromine vapor to form alkyl bromides and hydrobromic acid;
- 5 reacting said alkyl bromides and hydrobromic acid in the presence of a synthetic crystalline alumino-silicate catalyst to form higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid; and
- converting said hydrobromic acid to bromine.
19. The process of claim 18 further comprising:
- 10 dehydrating said higher molecular weight hydrocarbons.
20. The process of claim 18 further comprising:
- recycling said bromine that is converted from said hydrobromic acid to said step of reacting with said gaseous feed, said bromine being recycled as a vapor.
- 15 21. A process for converting gaseous alkanes to liquid hydrocarbons comprising:
- reacting a gaseous feed having lower molecular weight alkanes with bromine vapor to form alkyl bromides and hydrobromic acid;
- reacting said alkyl bromides and hydrobromic acid in the presence of a
- 20 synthetic crystalline alumino-silicate catalyst and at a temperature sufficient to form higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid vapor;
- removing said hydrobromic acid vapor from said higher molecular weight hydrocarbons by reacting said hydrobromic acid vapor with a metal oxide to form a metal bromide and steam.
- 25 22. The process of claim 21 wherein said the metal of said metal oxide is magnesium, calcium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc or tin.
23. The process of claim 22 wherein said metal oxide is supported on a solid carrier.
- 30 24. The process of claim 23 wherein said metal oxide is contained in a bed in a reactor.
25. The process of claim 21 further comprising:
- reacting said metal bromide with an oxygen containing gas to obtain a metal oxide and said bromine vapor.

26. The process of claim 25 wherein said bromine vapor is used in the step of reacting said gaseous feed having lower molecular weight alkanes.

27. A process for converting gaseous alkanes to liquid hydrocarbons comprising:

5 reacting a gaseous feed having lower molecular weight alkanes with bromine vapor to form alkyl bromides and hydrobromic acid;

 reacting said alkyl bromides and hydrobromic acid in the presence of a synthetic crystalline aluminosilicate catalyst and at a temperature sufficient to form higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid vapor; and

10 transporting said hydrobromic acid vapor and said higher molecular weight hydrocarbons to a first vessel having a bed of metal oxide particles, said hydrobromic acid vapor reacting with said bed of metal oxide particles to form metal bromide particles and steam. .

28. The process of claim 27 further comprising:

15 passing an oxygen containing gas through a second vessel having a bed of metal bromide particles to form metal oxide particles and bromine vapor.

29. The process of claim 8 further comprising:

20 transporting said bromine vapor to said step of reacting said gaseous feed.

30. The process of claim 28 wherein after substantially all of said metal oxide particles in said bed in said first reactor have been converted to said metal bromide particles, said process further comprising:

25 passing an oxygen containing gas through said first vessel having a bed of metal bromide particles to form metal oxide particles and bromine vapor.

31. The process of claim 30 further comprising:

 transporting said bromine vapor to said step of reacting said gaseous feed.

30 32. The process of claim 30 wherein after substantially all of said metal bromide particles in said bed in said second vessel have been converted to said metal oxide particles and said bromine vapor, said process further comprising:

55

transporting said hydrobromic acid vapor and said higher molecular weight hydrocarbons to said second vessel, said hydrobromic acid vapor reacting with said metal oxide particles in said second vessel to form metal bromide particles and steam.

5 33. The process of claim 28 further comprising:

concurrently transporting said metal oxide particles from said second vessel to said first vessel and said metal bromide particles from said first vessel to said second vessel.

34. The process of claim 28 wherein said the metal of said metal oxide and
10 said metal bromide is magnesium, calcium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc or tin.

35. A process for converting gaseous alkanes to liquid hydrocarbons comprising:

15 reacting a gaseous feed having lower molecular weight alkanes with bromine vapor to form alkyl bromides and hydrobromic acid;

reacting said alkyl bromides and hydrobromic acid in the presence of a synthetic crystalline alumino-silicate catalyst and at a temperature sufficient to form higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid vapor;

20 removing said hydrobromic acid vapor from said higher molecular weight hydrocarbons by reaction with a metal oxide to form a first metal bromide and steam;

oxidizing said first metal bromide with an oxygen containing gas to form bromine vapor; and

25 reacting said bromine vapor with a reduced metal bromide to form a second metal bromide.

36. The process of claim 35 further comprising:

contacting said second metal bromide with said gaseous feed thereby thermally decomposing said second metal bromide to said bromine vapor and said reduced metal bromide.

30 37. The process of claim 36 wherein said bromine vapor that is generated by thermal decomposition of said second metal bromide and said gaseous feed are reacted to form alkyl bromides and hydrobromic acid.

38. The process of claim 35 wherein said reduced metal bromide is contained in a bed in a third vessel and bromine vapor is reacted with said reduced metal bromide in said third vessel to form a second metal bromide.

5 39. The process of claim 38 wherein after substantially all of said reduced metal bromide in said bed in said third vessel has been converted to second metal bromide, said process further comprising:

contacting said second metal bromide with said gaseous feed thereby thermally decomposing said second metal bromide to said bromine vapor and said reduced metal bromide.

10 40. The process of claim 38 wherein said second metal bromide is contained in a bed in a fourth vessel and said second metal bromide is thermally decomposed in said fourth vessel to said bromine vapor and said reduced metal bromide.

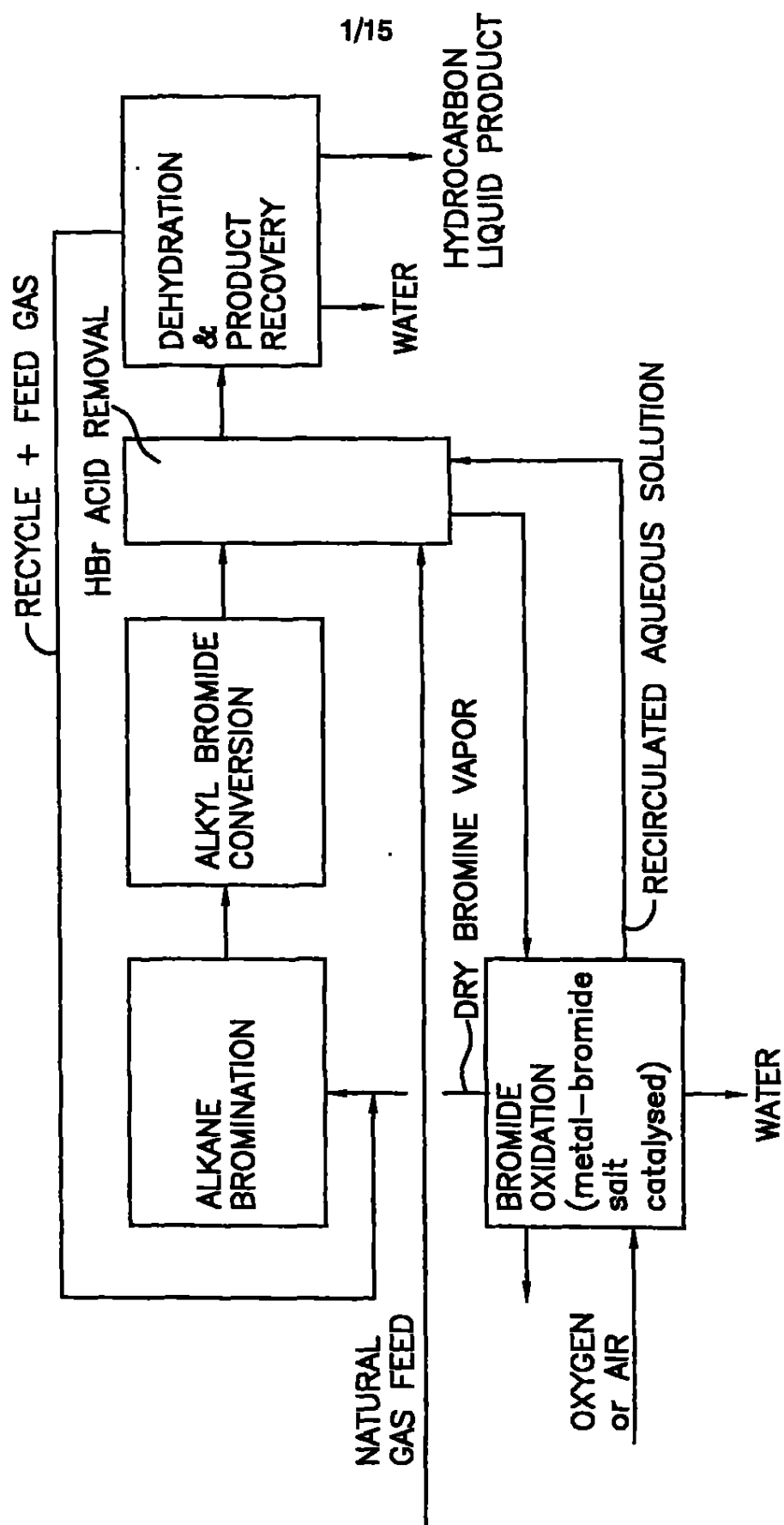
15 41. The process of claim 40 wherein after substantially all of said second metal bromide in said bed in said fourth vessel has been thermally decomposed to said bromine vapor and said reduced metal bromide, said process further comprising:

reacting said bromine vapor and said reduced metal bromide to form a second metal bromide.

20 42. The process of claim 28 further comprising:

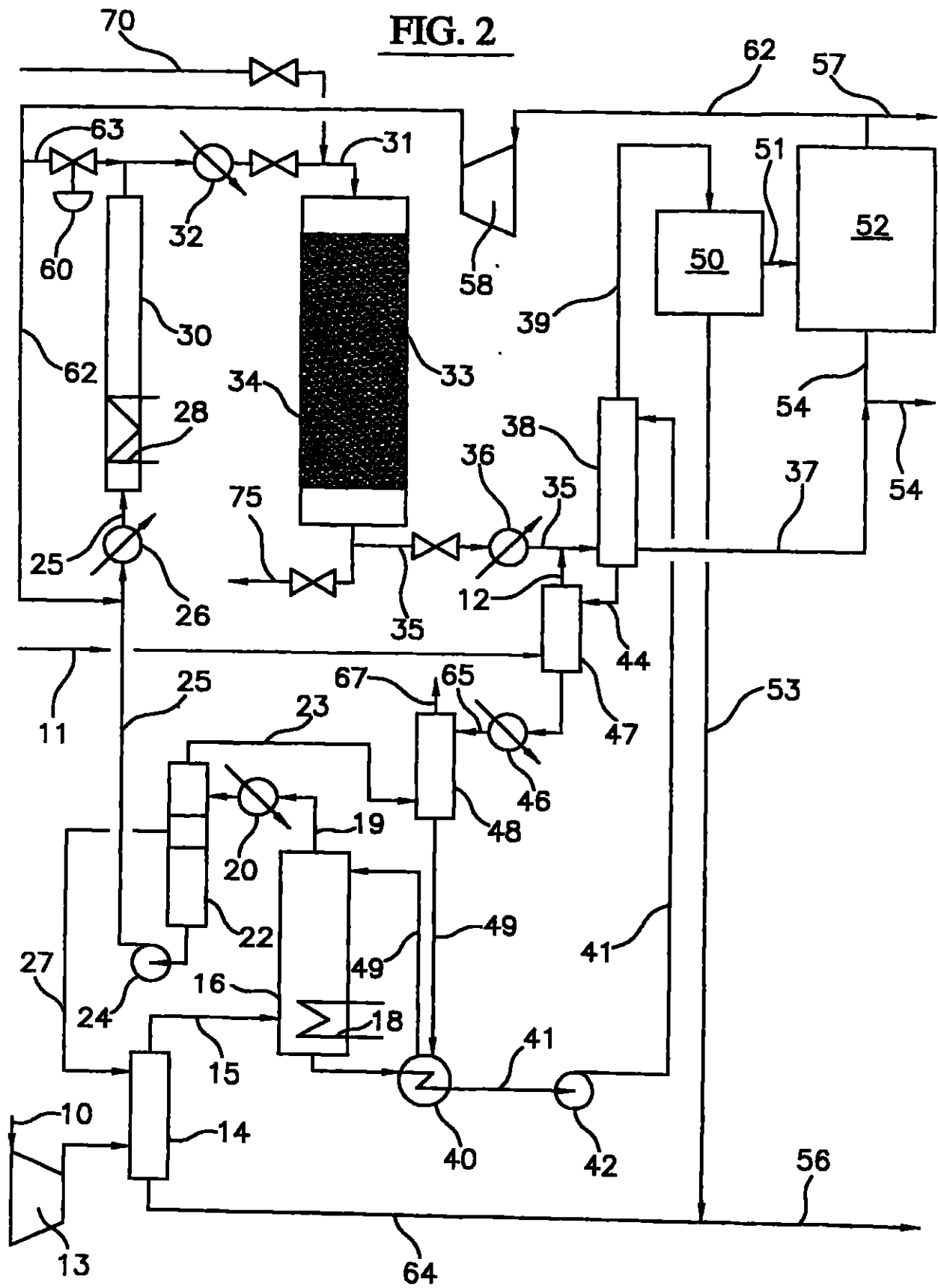
concurrently transporting said second metal bromide from said third vessel to said fourth vessel and said reduced metal bromide from said fourth vessel to said third vessel.

1/15



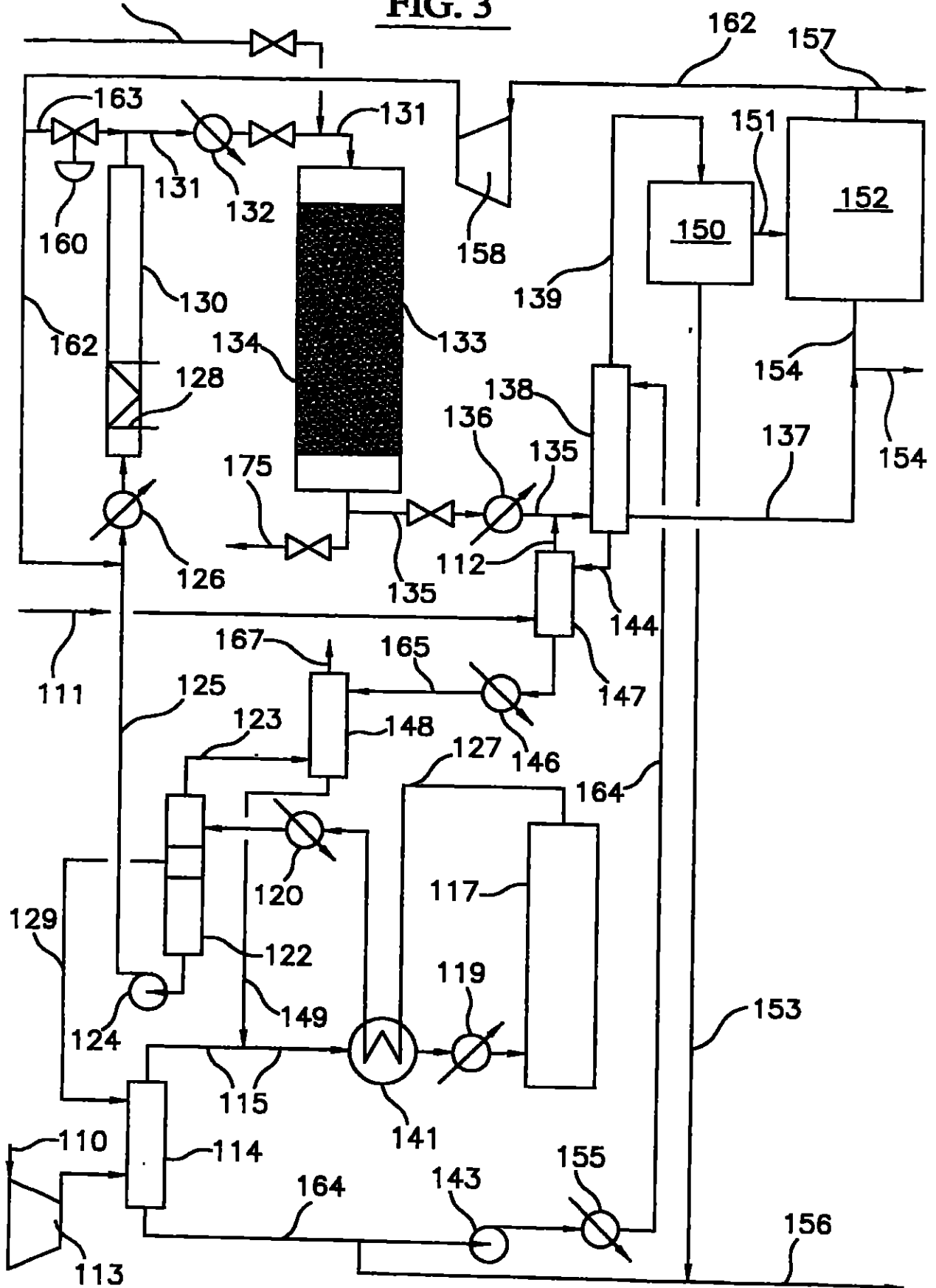
2/15

FIG. 2



3/15

FIG. 3



4/15

FIG. 4

CH₃Br CONVERSION & PRODUCT SELECTIVITY vs. TEMP
ZSM-5 CATALYST GHSV 94 hr⁻¹ CH₃Br 27 mol%

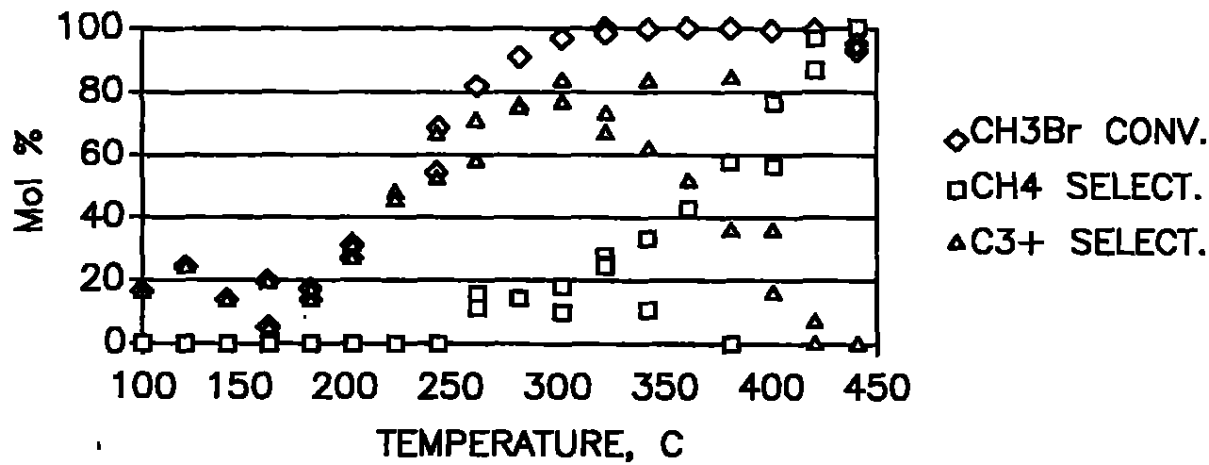
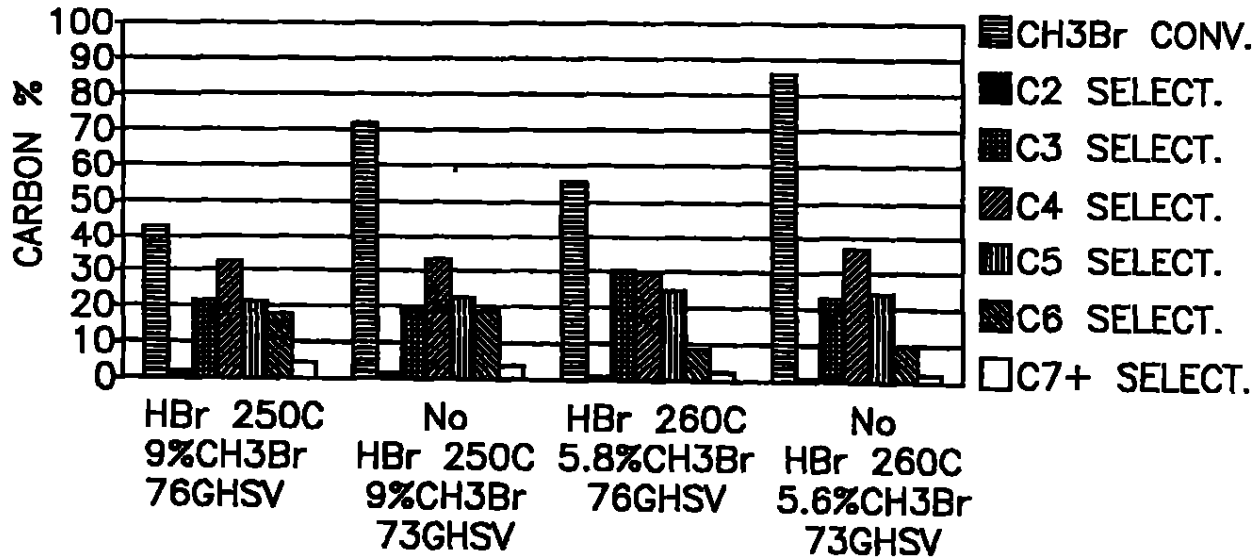


FIG. 5

CH₃Br CONVERSION & PRODUCT SELEVTIVITY
over ZSM-5



5/15

FIG. 6

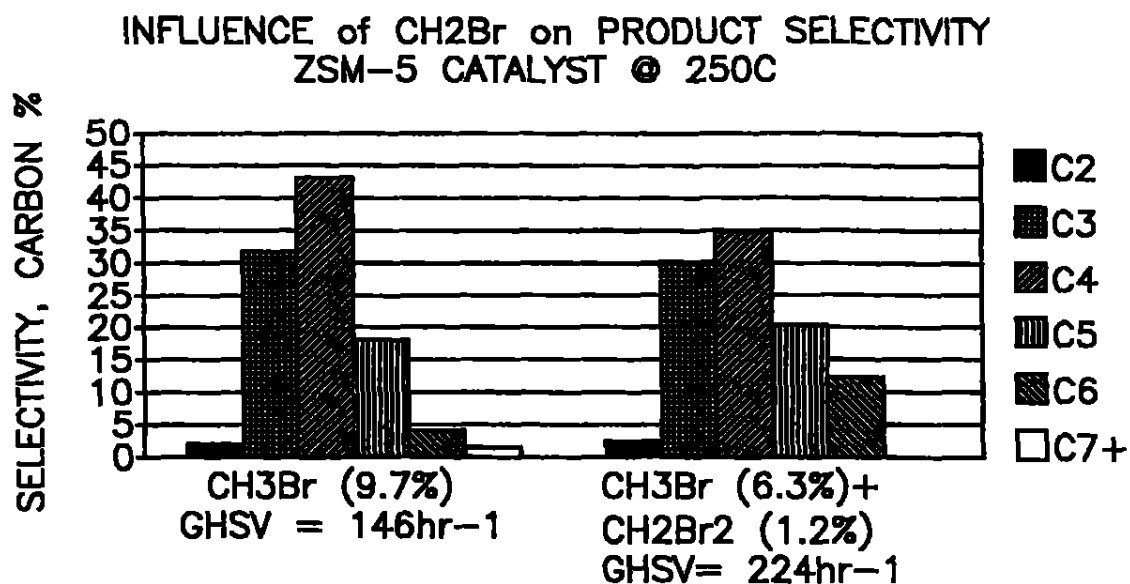
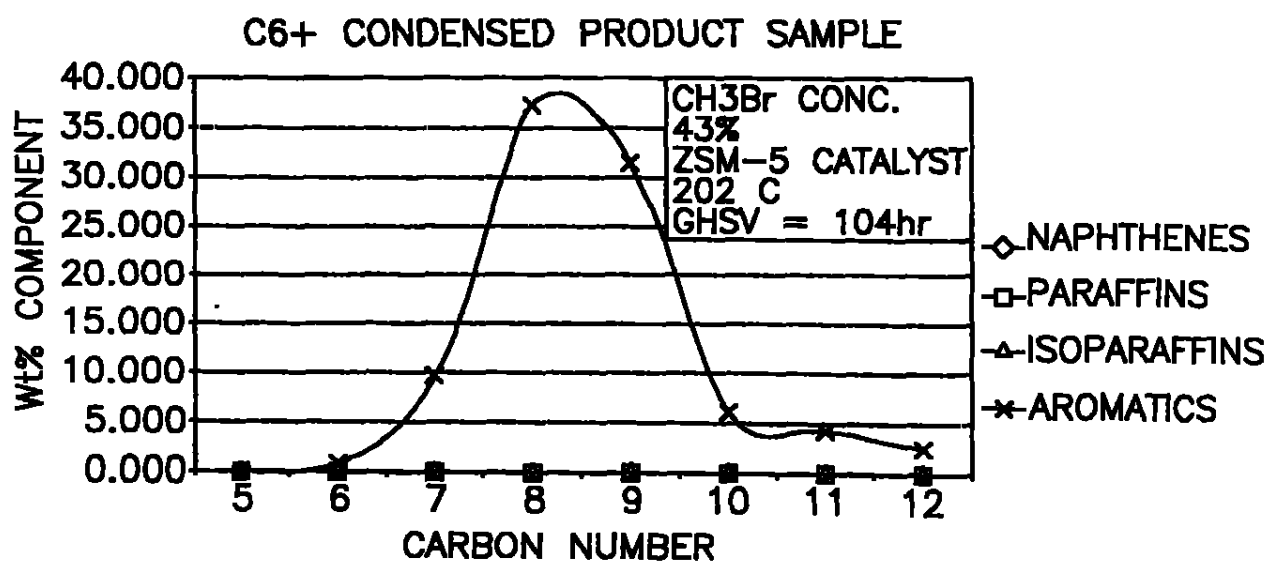


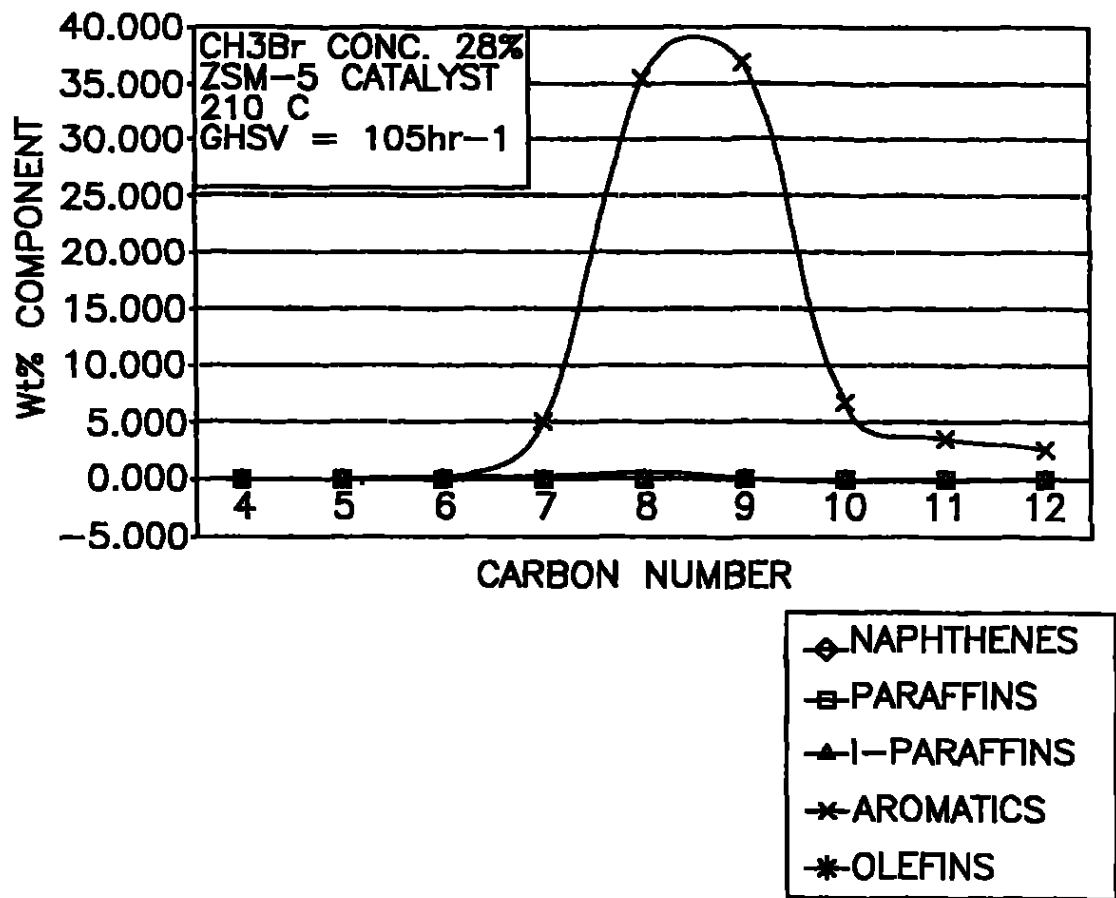
FIG. 7



6/15

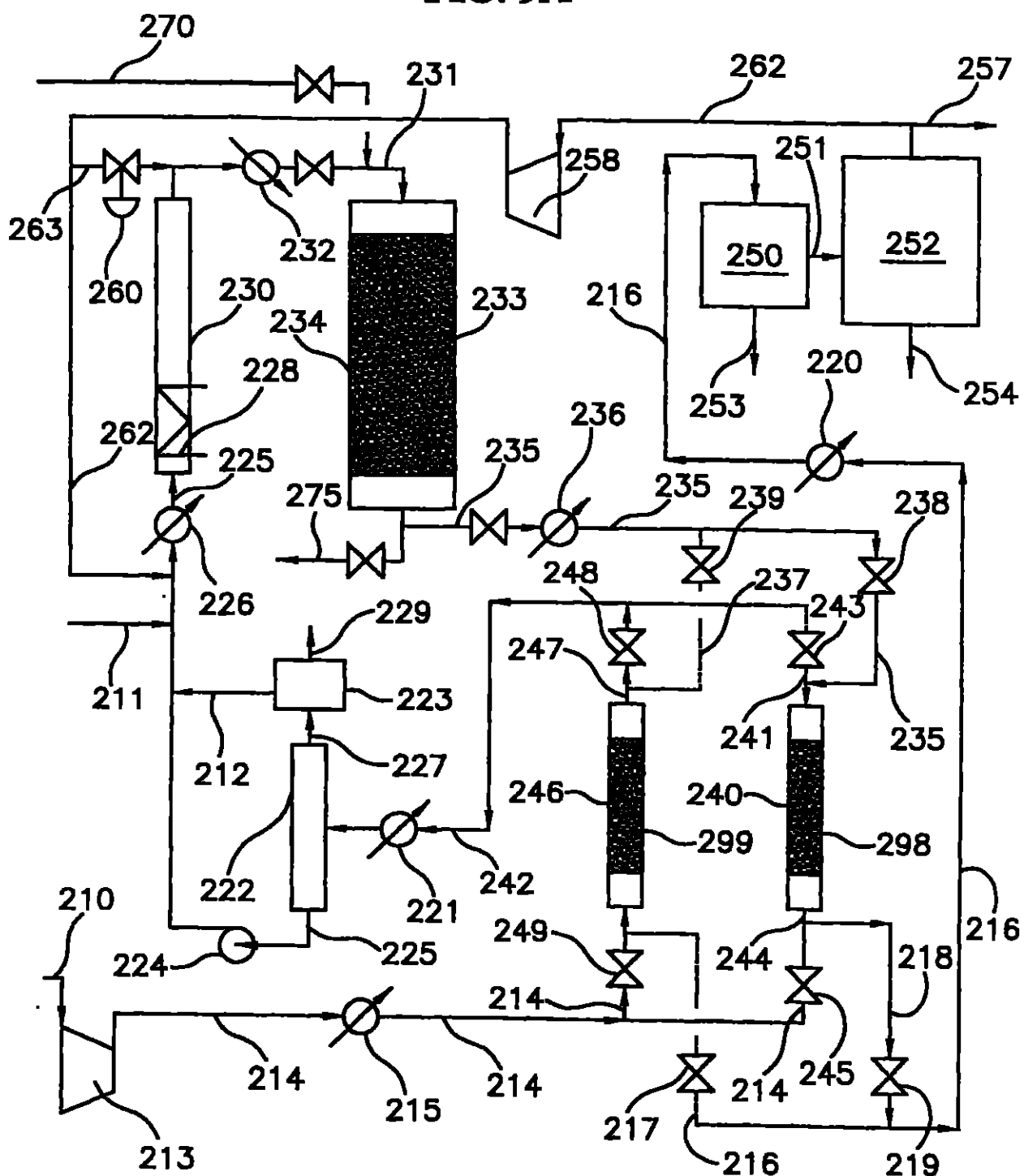
FIG. 8

C6+ CONDENSED PRODUCT SAMPLE



7/15

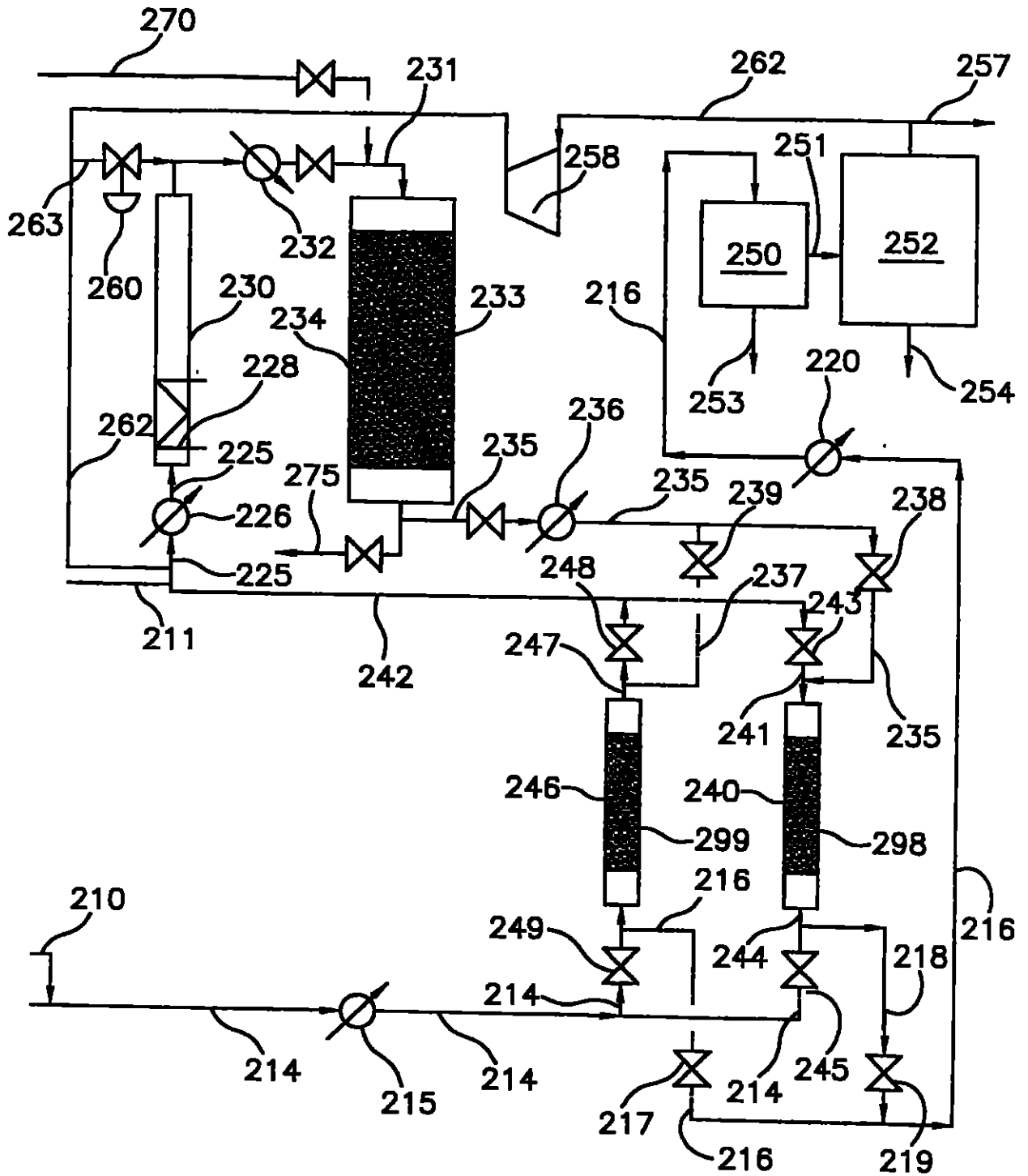
FIG. 9A



64

8/15

FIG. 9B



9/15

FIG. 10A

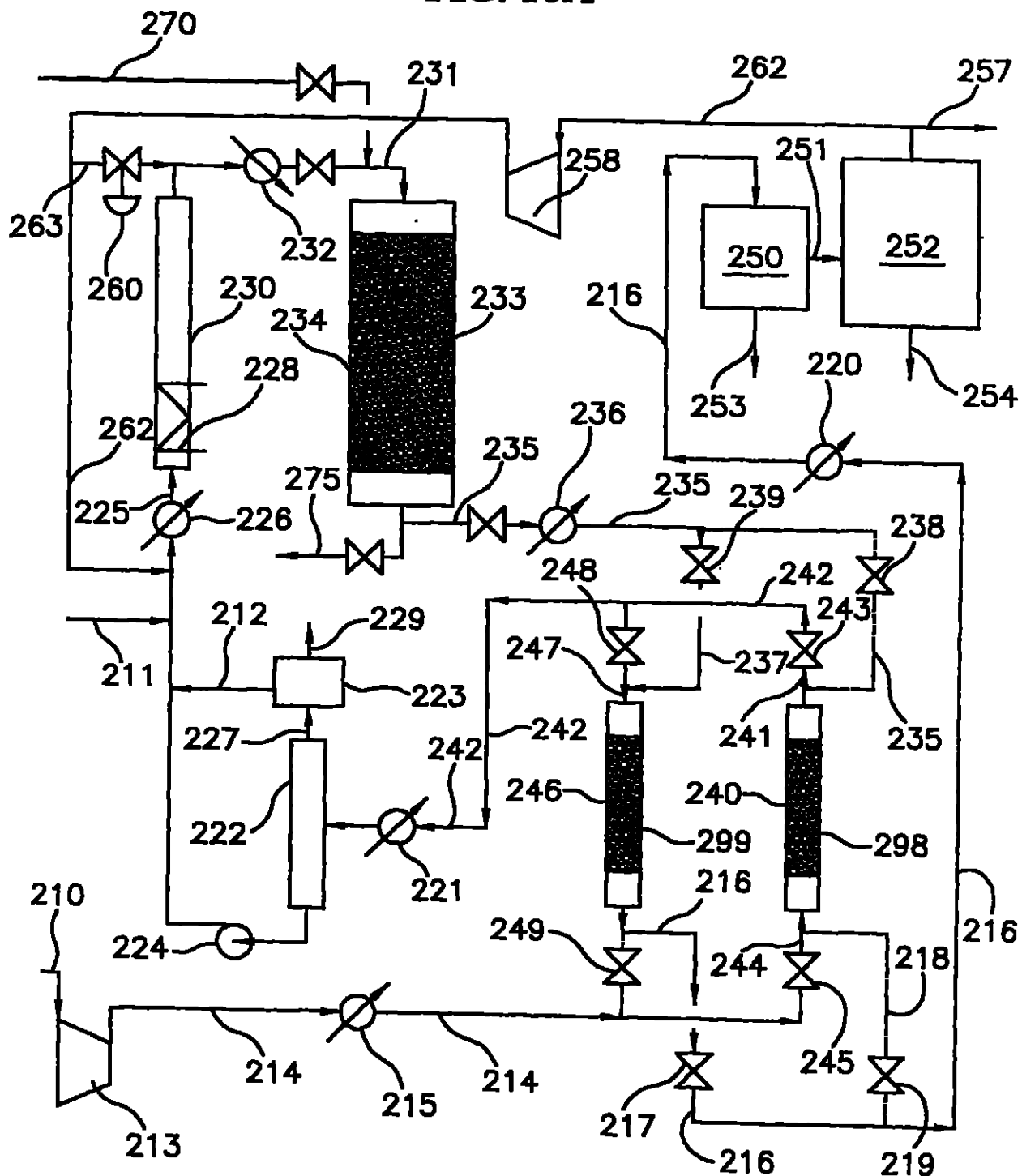
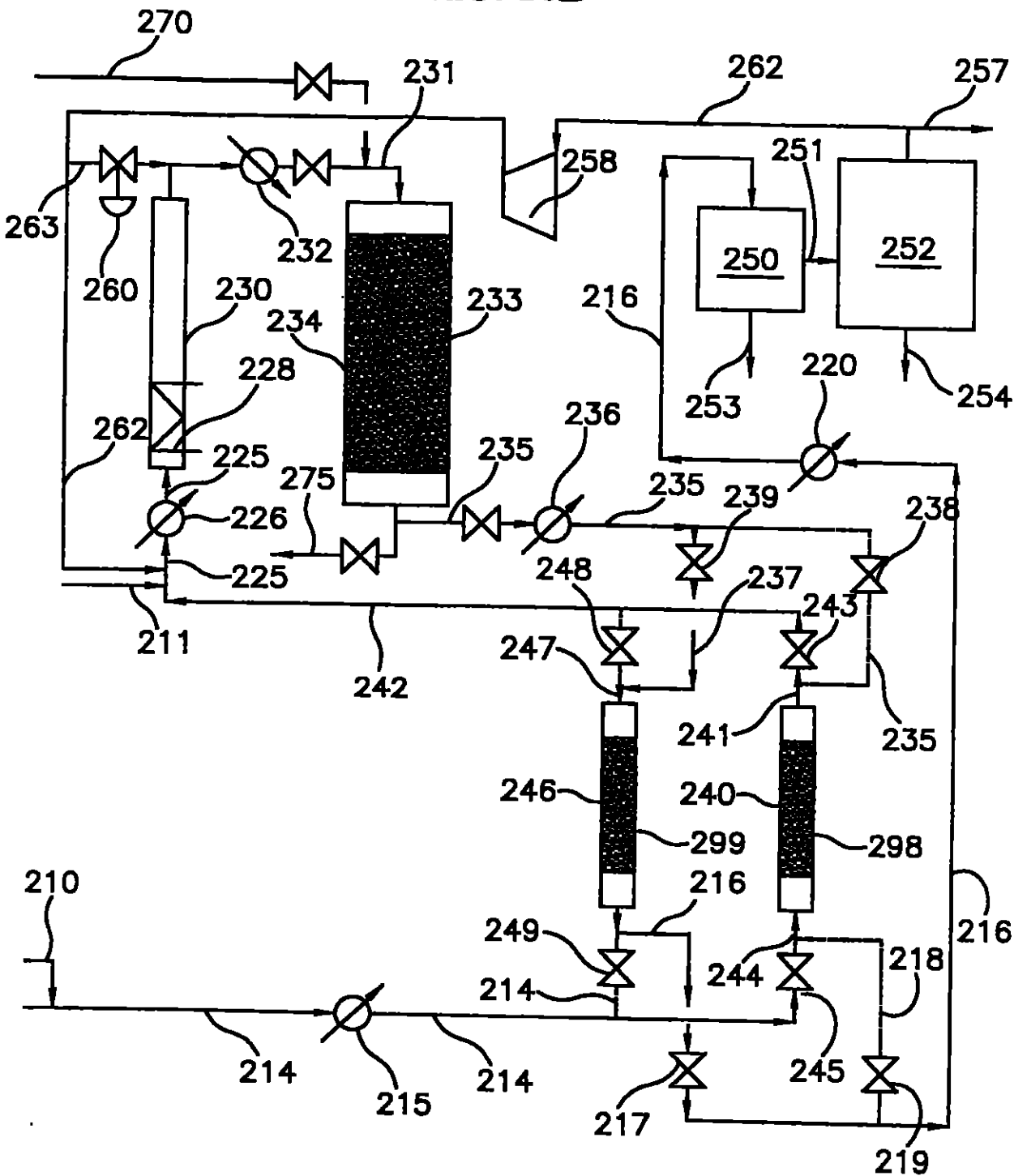
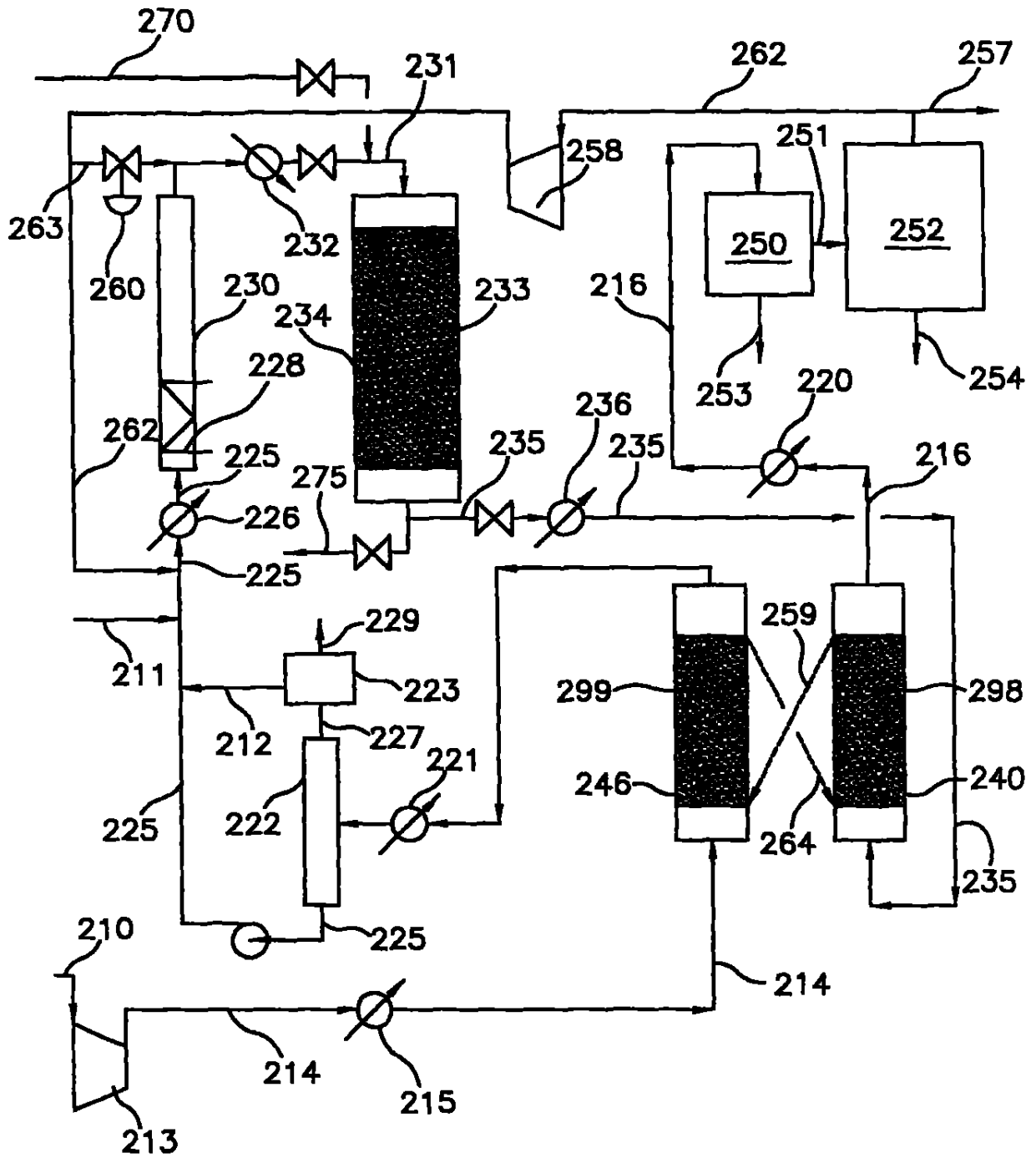


FIG. 10B



11/15

FIG. 11A



12/15

FIG. 11B

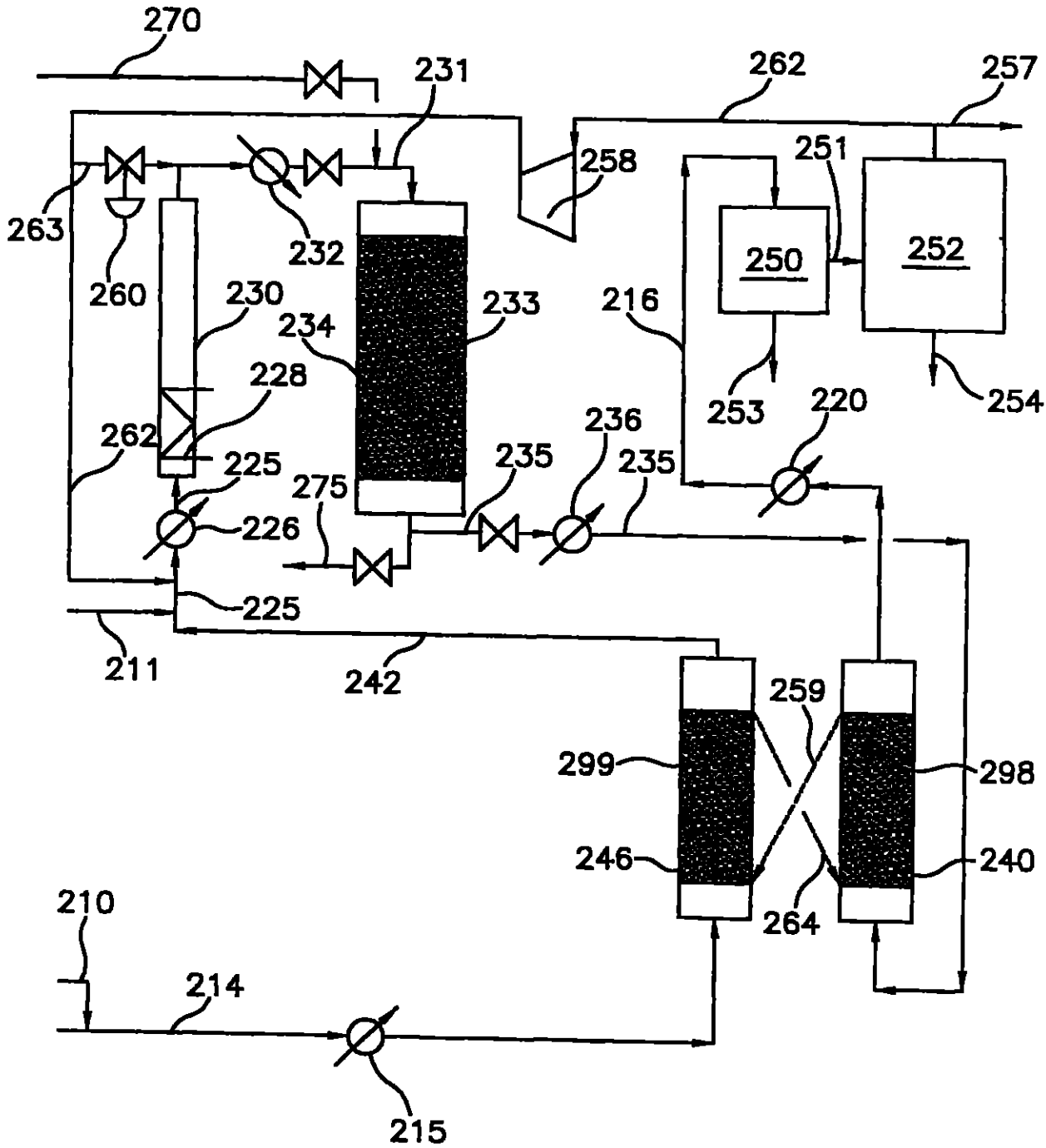
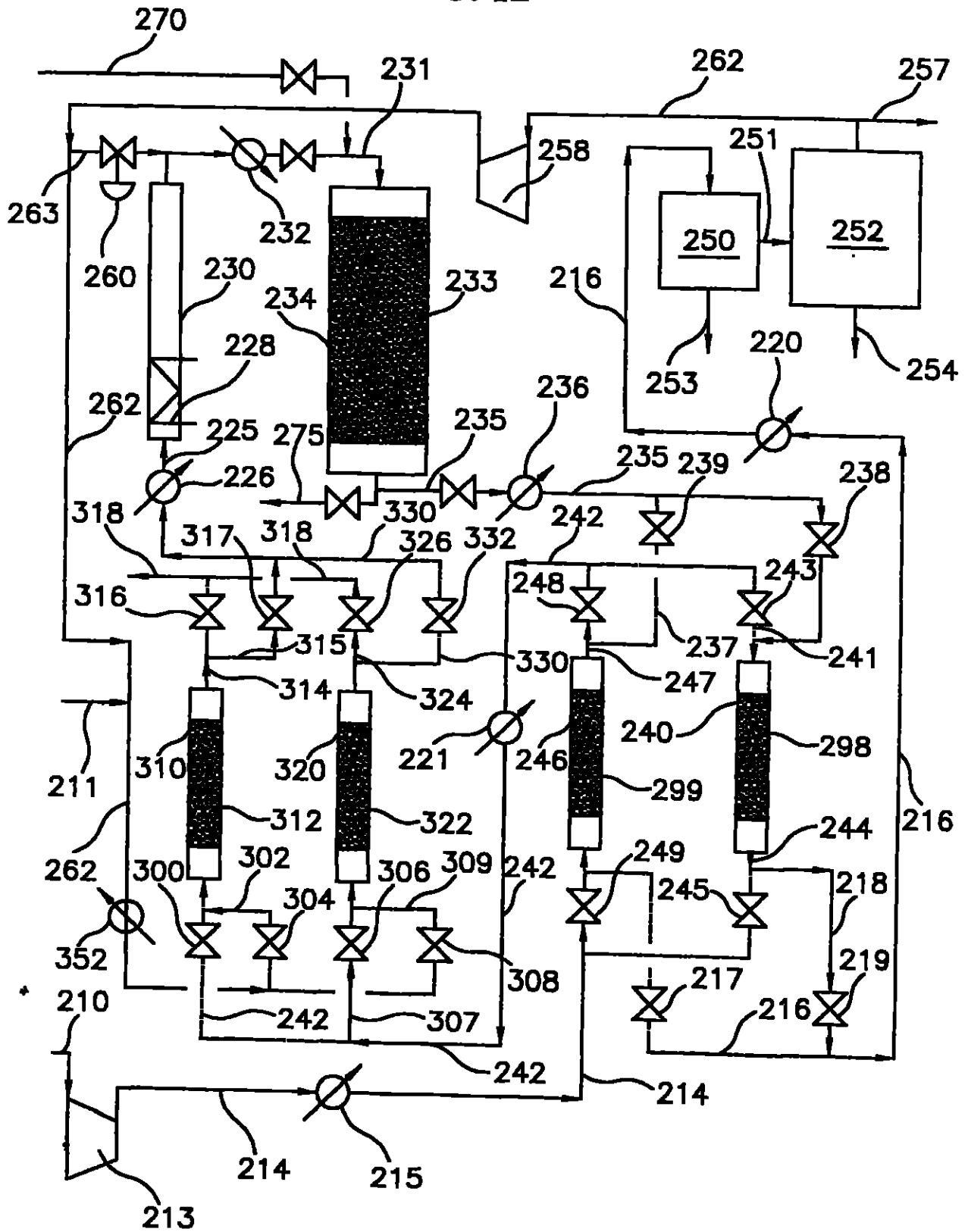


FIG. 12



14/15

FIG. 13

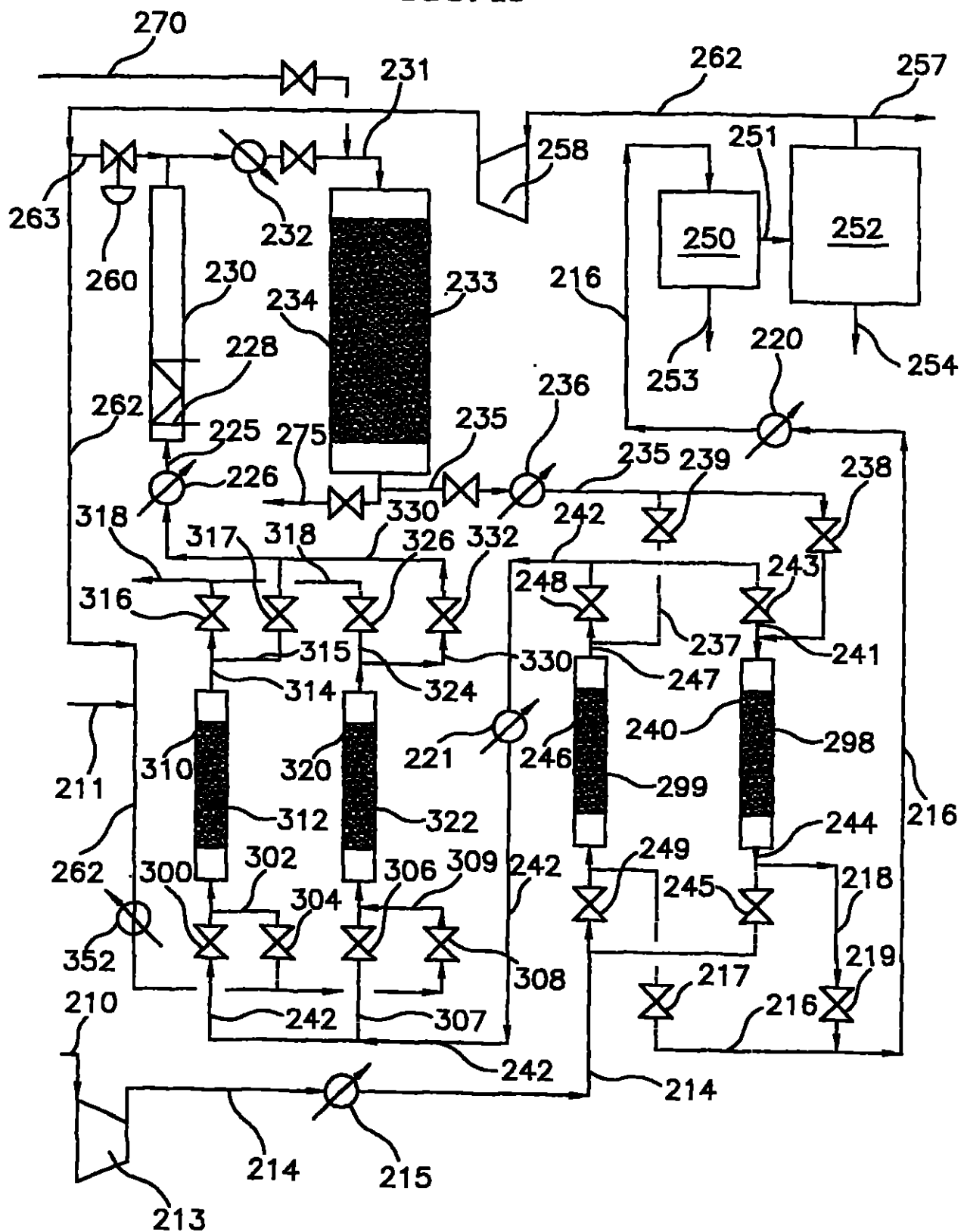
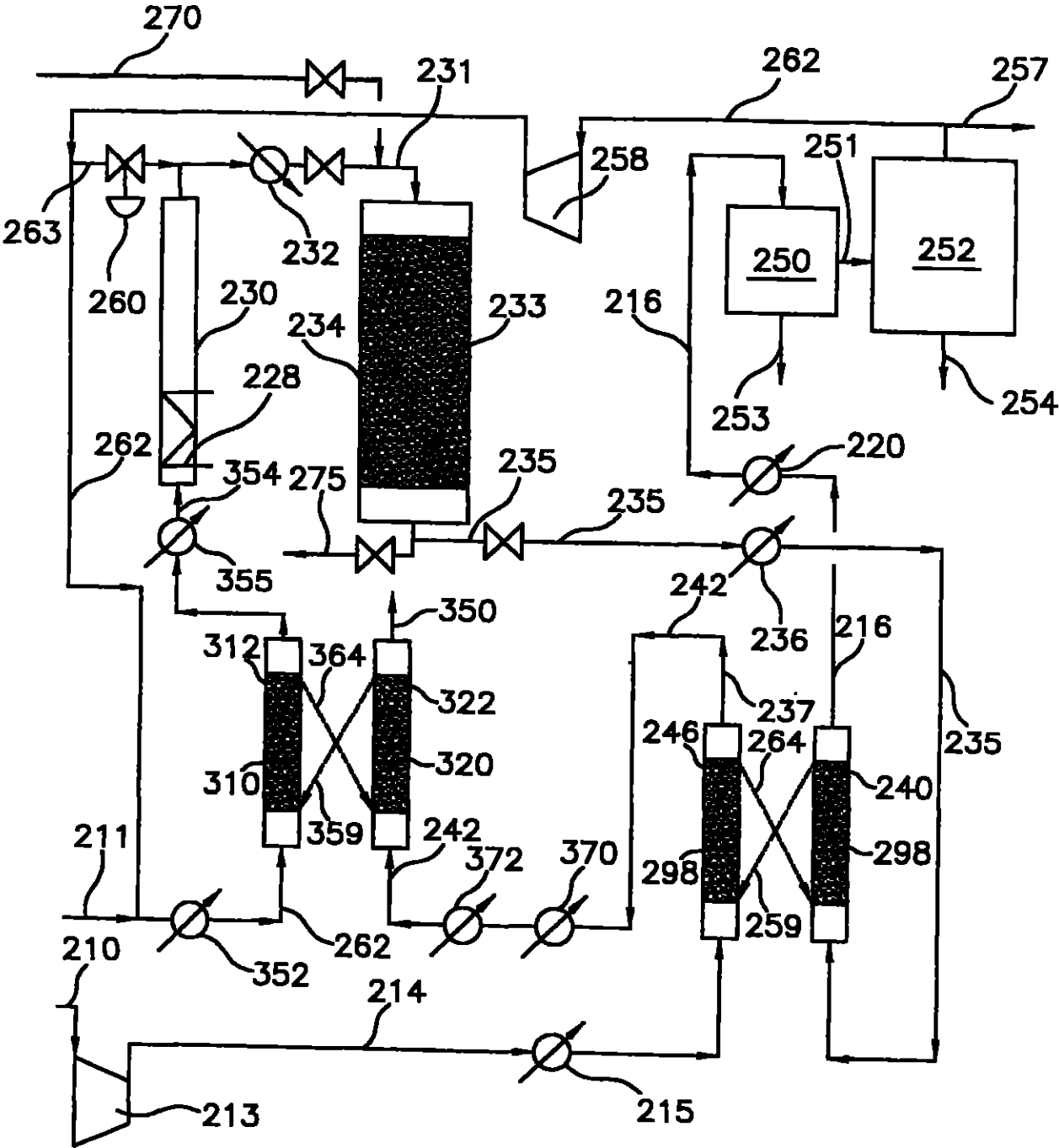


FIG. 14



PROCESO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS EN HIDROCARBUROS LÍQUIDOS

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso para convertir alcanos gaseosos de bajo peso molecular en hidrocarburos líquidos útiles para la producción de combustibles, y más particularmente a un proceso en el cual un gas que contiene alcanos de bajo peso molecular se hace reaccionar con vapor de bromo seco para formar bromuros de alquilo y ácido bromhídrico, que a su vez se hacen reaccionar sobre un catalizador de aluminio silicato cristalino para formar hidrocarburos líquidos.

DESCRIPCION DEL ARTE RELACIONADO:

Se ha descubierto gas natural, compuesto principalmente por metano y otros alcanos livianos, en gran cantidad en todo el mundo. Muchos de los sitios en los cuales se descubrió gas natural están alejados de regiones pobladas, con importante infraestructura de tuberías de gas o demanda de mercado de gas natural. Debido a la baja densidad del gas natural, su transporte como gas por tuberías o como gas comprimido es muy caro. En consecuencia, existen límites prácticos y económicos para la distancia a través de la cual se puede transportar el gas natural en forma de gas. A menudo se usa licuefacción criogénica del gas natural (LNG) para el transporte más económico de gas natural por grandes distancias. Pero este

proceso de LNG es caro y son limitadas las instalaciones de regasificación en unos pocos países equipados para importar LNG.

El metano hallado en el gas natural también se usa para alimentar los procesos de producción de metanol. El metanol se elabora comercialmente por conversión de metano como gas de síntesis (CO y H_2) a altas temperaturas (aproximadamente 10.000°C) seguido de síntesis a altas presiones (aproximadamente 100 atmósferas). Hay varios tipos de tecnología para la producción de gas de síntesis (CO y H_2) a partir de metano. Entre ellos se incluyen reformación de vapor de metano (SMR), oxidación parcial (POX), reformación autotérmica (ATR), reformación por calentamiento de gas (GHR) y diversas de sus combinaciones. SMR y GHR operan a altas presiones y temperaturas, por lo general superiores a 600°C , y requieren hornos o reactores de alto costo que contienen tubos de aleación especiales, resistentes al calor y a la corrosión, llenos de un catalizador de reformación de alto costo. Los procesos POX y ATR operan a altas presiones y a temperaturas aún mayores, por lo general superiores a 1.000°C . Dado que no se conocen en la práctica metales o aleaciones capaces de operar a estas temperaturas, se requieren complejos y costosos reactores revestidos de material refractario y calderas de calor residual de alta presión para atemperar y enfriar el efluente de gas de síntesis. Además, se requiere significativo costo de capital y gran cantidad de energía para la compresión del oxígeno o aire para estos procesos a alta presión. En consecuencia, debido a las altas temperaturas y presiones requeridas, la tecnología del gas de síntesis es onerosa, por lo que se obtiene un producto metanol de alto costo, que limita sus usos de mayor valor, tales como

alimentaciones químicas y solventes. Además, la producción de gas de síntesis es ineficiente desde los puntos de vista termodinámico y químico, pues produce grandes excesos de calor desaprovechado y dióxido de carbono no deseado, que tiende a reducir la eficiencia de conversión del proceso global. También se puede usar la tecnología Fischer-Tropsch Gas a Líquidos (GTL) para convertir gas de síntesis a hidrocarburos líquidos más pesados, pero el costo de inversión para este proceso es aún más elevado. En cada caso, la producción de gas de síntesis representa una gran fracción de los costos de capital para estos procesos de conversión de metano.

Se han propuesto numerosas alternativas a la producción convencional de gas de síntesis como vía al metanol o los hidrocarburos líquidos sintéticos. Sin embargo, hasta la fecha ninguna de estas alternativas ha alcanzado estado comercial por diversas razones. Algunos de los métodos alternativos del arte previo, tales como los descritos en la patente de los Estados Unidos N° 5.243.098 o 5.334.777 de Miller, enseñan la reacción de un alcano inferior, por ejemplo metano, con un haluro metálico, para formar un haluro metálico y ácido hidrohálico, que a su vez se reduce con óxido de magnesio para formar el alcohol correspondiente. No obstante, la halogenación de metano mediante cloro como halógeno de preferencia da como resultado escasa selectividad respecto del haluro monometílico (CH_3Cl), por lo que se obtienen subproductos no deseados tales como CH_2Cl_2 y CHCl_3 que son difíciles de convertir o requieren severa limitación de conversión por paso, y en consecuencia muy elevadas velocidades de reciclado.

Otros procesos del arte previo proponen la cloración o la bromación catalítica de metano como alternativa para la generación de gas de síntesis (CO y H_2). A fin de mejorar la selectividad de un paso de halogenación de metano en un proceso global para la producción de metanol, la patente de los Estados Unidos N° 5.998.679 de Miller enseña el uso de bromo, generado por la descomposición térmica de un bromuro de metal, para bromar alcanos en presencia de alcanos en exceso, lo cual resulta en una mayor selectividad para los intermediarios monohalogenados, tales como bromuro de metilo. Para evitar las desventajas de utilizar lechos fluidos de sólidos móviles, el proceso utiliza una mezcla de líquido circulante de hidratos de cloruro de metal y bromuros de metal. Los procesos descritos en la patente de los Estados Unidos N° 6.462.243 B1, US 6.472.572 B1, y US 6.525.230 de Grosso también son capaces de alcanzar mayor selectividad para los intermediarios monohalogenados mediante el uso de bromación. Los intermediarios bromuros de alquilo obtenidos, tales como bromuro de metilo se convierten luego en los correspondientes alcoholes y éteres por reacción con óxidos de metal en lechos circulantes de sólidos móviles. Otra forma de realización de la patente de los Estados Unidos N° 6.525.230 evita las desventajas de los lechos móviles mediante el uso de un vaso de reactor de zona que contiene un lecho fijo de óxido de metal/bromuro de metal que se opera cíclicamente en cuatro pasos. Estos procesos también tienden a producir cantidades sustanciales de éter dimetilico (DME) junto con cualquier alcohol. Si bien DME es un promisorio sustituto potencial de combustible para motores diesel, hasta el momento no hay un mercado sustancial para DME, y en consecuencia, se

requeriría un oneroso paso adicional de conversión del proceso catalítico para convertir DME en un producto comercializable. Se han propuesto otros procesos que obvian la necesidad de producir gas de síntesis, por ejemplo la patente de los Estados Unidos N° 4.655.893 y 4.467.130 de Olah, en el cual el metano se condensa catalíticamente a hidrocarburos en el rango de la gasolina por condensación catalítica mediante catalizadores superácidos. Sin embargo, ninguno de estos primeros enfoques alternativos dio como resultado procesos comerciales.

Se sabe que los alcanos sustituidos, en particular metanol, se pueden convertir en hidrocarburos con rango de ebullición de olefinas y gasolina sobre diversas formas de silicato de aluminio cristalino, también denominadas zeolitas. En el proceso de metanol a gasolina (MTG) se usa un catalizador de zeolita selectivo de forma, ZSM-5, para convertir metanol en gasolina. En consecuencia, se puede convertir carbón o gas metano en metanol mediante tecnología convencional y luego convertirlo en gasolina. Sin embargo, debido al elevado costo de la producción de metanol, y a los costos actuales o proyectados de la gasolina, no se considera económicamente viable el proceso MTG. En consecuencia, existe la necesidad de un proceso económico para la conversión de metano y otros alcanos hallados en gas natural en productos hidrocarbonados líquidos que debido a su mayor densidad y valor, se transporten en forma más económica, lo que facilita significativamente el desarrollo de las reservas remotas de gas natural. Además, existe la necesidad de un proceso para convertir alcanos presentes en gas natural que sea de operación relativamente de bajo costo, segura y simple.

SÍNTESIS DE LA INVENCION

Para cumplir lo anterior y otros objetos, y de acuerdo con los objetivos de la presente invención, tal como se llevó a cabo en las formas de realización y se describió con amplitud en la presente, una caracterización de la presente invención en un proceso para convertir alcanos gaseosos en hidrocarburos líquidos. El proceso comprende hacer reaccionar una alimentación gaseosa con alcanos de bajo peso molecular con vapor de bromo, para formar bromuros de alquilo y ácido bromhídrico. Los bromuros de alquilo y el ácido bromhídrico se hacen reaccionar en presencia de un catalizador sintético de silicato de aluminio cristalino y a una temperatura suficiente para formar hidrocarburos de mayor peso molecular y vapor de ácido bromhídrico. Se extrae el vapor de ácido bromhídrico de los hidrocarburos de mayor peso molecular al hacer reaccionar el vapor de ácido bromhídrico con un óxido de metal, para dar bromuro de metal y vapor de agua.

En otra caracterización de la presente invención se provee un proceso para convertir alcanos gaseosos en hidrocarburos líquidos, en donde se hace reaccionar una alimentación gaseosa de alcanos de bajo peso molecular con vapor de bromo para formar bromuros de alquilo y ácido bromhídrico. Se hacen reaccionar los bromuros de alquilo y ácido bromhídrico en presencia de un catalizador sintético de silicato de aluminio cristalino y a una temperatura suficiente para formar hidrocarburos de mayor peso molecular y vapor de ácido bromhídrico. El vapor de ácido bromhídrico y los hidrocarburos de mayor peso molecular se transportan a un primer vaso con un lecho de partículas de óxido metálico, donde el

vapor de ácido bromhídrico reacciona con el lecho de partículas de óxido de metal para formar partículas de bromuro de metal y vapor de agua.

En aún otra caracterización de la presente invención se provee un proceso para convertir alcanos gaseosos en hidrocarburos líquidos, en donde se hace reaccionar una alimentación gaseosa con alcanos de bajo peso molecular con vapor de bromo para formar bromuros de alquilo y ácido bromhídrico. Los bromuros de alquilo y ácido bromhídrico se hacen reaccionar en presencia de un catalizador sintético de silicato de aluminio cristalino y a una temperatura suficiente para formar hidrocarburos de mayor peso molecular y vapor de ácido bromhídrico. El vapor de ácido bromhídrico se extrae de dichos hidrocarburos de mayor peso molecular mediante la reacción con un óxido de metal para formar un primer bromuro de metal y vapor de agua. El primer bromuro de metal se oxida con un gas que contenga oxígeno, a fin de formar vapor de bromo. Se hace reaccionar el vapor de bromo con un bromuro de metal reducido para formar un segundo bromuro de metal.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Los dibujos acompañantes, incorporados a la memoria descriptiva de la que forman parte, ilustran las formas de realización de la presente invención y junto con la descripción sirven para explicar los principios de la invención.

En los dibujos:

La FIG. 1 es un diagrama de flujo en bloque simplificado del proceso de la presente invención;

La FIG. 2 es una vista esquemática de una forma de realización del proceso de la presente invención;

La FIG. 3 es una vista esquemática de otra forma de realización del proceso de la presente invención;

La FIG. 4 es un gráfico de la conversión de bromuro de metilo y la selectividad de producto para la reacción de oligomerización del proceso de la presente invención como función de la temperatura;

La FIG. 5 es un gráfico que compara la conversión y la selectividad para el ejemplo de bromuro de metilo, ácido bromhídrico seco y metano versus sólo bromuro de metilo más metano;

La FIG. 6 es un gráfico de selectividad de producto de la reacción de bromuro de metilo y dibromometano vs. la selectividad de producto de la reacción de bromuro de metilo solo;

La FIG. 7 es un gráfico del análisis parafínico olefínico nafténico y aromático (PONA) de una típica muestra de producto condensado del proceso de la presente invención;

La FIG. 8 es un gráfico de un análisis PONA de otra típica muestra de producto condensado de la presente invención;

La FIG. 9A es una vista esquemática de otra forma de realización del proceso de la presente invención;

La FIG. 9B es una vista esquemática de la forma de realización del proceso de la presente invención ilustrada en la FIG. 9A, que muestra un esquema de procesamiento alternativo que se puede usar cuando se utiliza oxígeno en lugar de aire en el estadio de oxidación;

La FIG. 10A es una vista esquemática de la forma de realización del proceso de la presente invención ilustrado en la FIG. 9A, con flujo inverso a través de los lechos de óxido de metal;

La FIG. 10B es una vista esquemática de la forma de realización del proceso de la presente invención ilustrada en la FIG. 10A, que muestra un esquema de procesamiento alternativo que se puede usar cuando se utiliza oxígeno en lugar de aire en el estadio de oxidación;

La FIG. 11A es una vista esquemática de otra forma de realización del proceso de la presente invención;

La FIG. 11B es una vista esquemática de la forma de realización del proceso de la presente invención ilustrada en la FIG. 11A, que muestra un esquema de procesamiento alternativo que se puede usar cuando se utiliza oxígeno en lugar de aire en el estadio de oxidación;

La FIG. 12 es una vista esquemática de otra forma de realización del proceso de la presente invención;

La FIG. 13 es una vista esquemática de la forma de realización del proceso de la presente invención ilustrada en la FIG. 12, con flujo inverso a través de los lechos de óxido de metal; y

La FIG. 14 es una vista esquemática de otra forma de realización del proceso de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN PREFERIDAS

Tal como se usa en toda esta descripción, el término "alcanos de bajo peso molecular" se refiere a metano, etano, propano, butano, pentano o sus mezclas. Como también se utiliza en toda esta descripción, "bromuros de

alquilo" se refiere a alcanos mono, di y tribromados. Además, el gas de alimentación de las líneas 11 y 111 de las formas de realización del proceso de la presente invención, como se ilustra en las FIGS. 2 y 3, respectivamente, es de preferencia gas natural, que se puede tratar para eliminar los compuestos azufrados y dióxido de carbono. En todo evento es importante observar que se pueden tolerar pequeñas cantidades de dióxido de carbono, p. ej., menos de aproximadamente 2 % en moles, en el gas de alimentación para el proceso de la presente invención.

En la FIG. se ilustra un diagrama de flujo en bloque que muestra en general el proceso de la presente invención, mientras que en las FIG. 2 y 3 se ilustran formas de realización específicas de la presente invención. Respecto de la FIG. 2, se transporta o lleva una corriente de gas que contiene alcanos de bajo peso molecular, compuesto por una mezcla de un gas de alimentación más una corriente de gas reciclado a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bar, a través de una línea, tubería o conducto 62, mezclada con bromo líquido seco transportado por una línea 25 y una bomba 24, y se pasa por un intercambiador de calor 26 en donde se vaporiza el bromo líquido. La mezcla de alcanos de bajo peso molecular y vapor de bromo seco se alimenta al reactor 30. De preferencia, la relación molar entre alcanos de bajo peso molecular y vapor seco de bromo en la mezcla introducida al reactor 30 es superior a 2,5:1. El reactor 30 tiene una zona de entrada de precalentamiento 28 que calienta la mezcla hasta una temperatura de iniciación de reacción en el rango de aproximadamente 250° C a aproximadamente 400° C.

En el primer reactor 30, se hacen reaccionar los alcanos de bajo peso molecular en una reacción exotérmica con vapor seco de bromo a una temperatura relativamente baja en el rango de aproximadamente 250° C a aproximadamente 600° C, y a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bar, para producir bromuros de alquilo gaseosos y vapores de ácido bromhídrico. El límite superior del rango de temperatura operativa es superior al límite superior del rango de temperatura de la iniciación de la reacción, a la cual se calienta la mezcla de alimentación, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de bromación. En el caso del metano, la formación de bromuro de metilo ocurre de acuerdo con la siguiente reacción general:



Esta reacción tiene lugar con un grado significativamente elevado de selectividad para bromuro de metilo. Por ejemplo, en el caso de la bromación de metano con una relación de metano a bromo de aproximadamente 4,5:1, la selectividad para el bromuro de metilo monohalogenado está en el rango de 90 a 95 %. También se forman pequeñas cantidades de dibromometano y tribromometano en la reacción de bromación. Los alcanos superiores tales como etano, propano y butano, también se broman con facilidad, para dar especies monobromadas y multibromadas. Si se utiliza una relación de alcano a bromo significativamente inferior a aproximadamente 2,5 a 1, se observa selectividad para bromuro de metilo sustancialmente inferior al 90 % y

significativa formación de negro de carbón no deseado. También se demostró que puede haber otros alcanos tales como etano, propano y butano en el gas de alimentación del reactor de bromación, que se broman para formar bromuros de etilo, bromuros de propilo y bromuros de butilo. Además, el vapor de bromo seco que se alimenta en el primer reactor 30 es sustancialmente libre de agua. El solicitante descubrió que la eliminación de sustancialmente todo el vapor de agua del paso de bromación en el primer reactor 30 elimina sustancialmente la formación de dióxido de carbono no deseado, por lo que se aumenta la selectividad de la bromación de alcanos a bromuros de alquilo y se elimina la gran cantidad de calor desperdiciado generado en la formación de dióxido de carbono a partir de los alcanos.

El efluente que contiene bromuros de alquilo y ácido bromhídrico se extrae del primer reactor a través de la línea 31 y se enfría parcialmente a una temperatura en el rango de aproximadamente 150° C a aproximadamente 350° C en un intercambiador de calor 32, antes de fluir a un segundo reactor 34. En un segundo reactor 34 se hacen reaccionar los bromuros de alquilo en reacción exotérmica en un rango de temperatura de aproximadamente 150° C a aproximadamente 450° C y una presión en el rango de aproximadamente 1 a 30 bar, sobre un lecho fijo 33 de catalizador de silicato de aluminio cristalino, de preferencia un catalizador de zeolita, y con mayor preferencia un catalizador de zeolita ZSM-5. Si bien de preferencia el catalizador de zeolita se usa en forma de hidrógeno, sodio o magnesio, también se puede modificar la zeolita por intercambio iónico con otros cationes de metales alcalinos, tales como U, Na, K o Cs, con cationes

de metales alcalinotérreos tales como Mg, Ca, Sr o Ba, o con cationes de metales de transición, tales como Ni, Mn, V, W, o con la forma de hidrógeno. Se pueden usar otros catalizadores de zeolita con tamaños de poro y acidez variables, que son sintetizados al variar la relación alúmina a sílice, en el segundo reactor 34, como será evidente para el artesano experto. En este reactor se oligomerizan los bromuros de alquilo, a fin de producir una mezcla de productos de hidrocarburos de mayor peso molecular, en especial fracciones de hidrocarburos en el rango de gasolina de C3, C4 y C5+ y más pesados, y más vapor de ácido bromhídrico.

La temperatura a la cual opera el segundo reactor 34 es un parámetro importante para determinar la selectividad de la reacción de oligomerización para los diversos productos de hidrocarburos líquidos de diversos pesos moleculares superiores. Para operar el segundo 34 se prefiere una temperatura dentro del rango de aproximadamente 150 a 450° C. Las temperaturas superiores a aproximadamente 300° C en el segundo reactor da por resultado mayores rendimientos de hidrocarburos livianos, tales como metano no deseable, mientras que las temperaturas inferiores aumentan los rendimientos de productos de hidrocarburos de mayor peso molecular. En el extremo inferior del rango de temperatura, donde el bromuro de metilo reacciona con zeolita ZSM-5 a temperaturas tan bajas como 150° C, se observa significativa conversión de bromuro de metilo del orden de 20 %, con gran selectividad para productos C5+. También se observó que el bromuro de metilo parece ser más reactivo para un rango de menor temperatura respecto de cloruro de metilo u otros compuestos metilo sustituido tales como metanol. Es notable que en el caso de la reacción con

85

bromuro de alquilo sobre el catalizador de preferencia zeolita ZSM-5, también se pueden producir reacciones de ciclación, de manera tal que las fracciones C_7+ se componen principalmente de aromáticos sustituidos. A temperaturas crecientes cercanas a 300°C , la conversión de bromuro de metilo aumenta hasta cerca del 90 % o superior, si bien la selectividad hacia productos C_5+ disminuye, y la selectividad hacia productos más livianos, en particular el metano indeseable, aumenta. Sorprendentemente, se forma muy poco etano o componentes de olefina C_2 – C_3 . A temperaturas cercanas a 450°C se produce conversión casi completa de bromuro de metilo a metano. En el rango de temperatura de operación óptima de entre aproximadamente 300°C y 400°C como subproducto de la reacción se acumula una pequeña cantidad de carbono sobre el catalizador durante el tiempo de la operación, lo cual causa una disminución de la actividad catalítica durante varias horas, hasta cientos de horas, según las condiciones de la reacción y la composición del gas de alimentación. Se cree que las mayores temperaturas de reacción superiores a aproximadamente 400°C , asociadas con la formación de metano favorecen el cracking térmico de bromuros de alquilo y la formación de carbón o coque y en consecuencia un aumento de la tasa de desactivación del catalizador. Por el contrario, las temperaturas en el extremo inferior del rango, particularmente por debajo de aproximadamente 300°C también pueden contribuir a la formación de coque, debido a una tasa reducida de desorción de productos más pesados desde el catalizador. En consecuencia, la operación entre temperaturas dentro del rango de aproximadamente 150°C a aproximadamente 450°C , pero de preferencia en el rango de

aproximadamente 300° C a aproximadamente 400° C en el segundo reactor 34 equilibra la mayor selectividad de los productos C5+ buscados y las menores tasas de desactivación debido a la formación de carbón con la mayor conversión por pasaje, que minimiza la cantidad de catalizador, tasas de reciclado y tamaño de equipos necesarios.

El catalizador se puede regenerar periódicamente in situ, al aislar el reactor 34 del flujo normal del proceso, purgar con un gas inerte a través de la línea 70 a una presión en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 bar a una temperatura elevada en el rango de aproximadamente 400° C a aproximadamente 650° C para retirar el material que no reaccionó adsorbido sobre el catalizador como ocurre en la práctica, y luego se oxidó el carbón depositado a CO₂ por agregado de aire u oxígeno diluido con gas inerte al reactor 34 por la línea 70 a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 5 bar a una temperatura elevada en el rango de aproximadamente 400° C a aproximadamente 650° C. El dióxido de carbono y el aire residual o gas inerte se elimina por ventilación desde el reactor 34 a través de la línea 75 durante el período de regeneración.

El efluente que comprende los productos de hidrocarburo de alto peso molecular y ácido bromhídrico se retira del segundo reactor 34 a través de una línea 35 y se enfría a una temperatura en el rango de 0° C a aproximadamente 100° C en el intercambiador 36 y se combina con el efluente vapor en la línea 12 desde el separador de hidrocarburos 47, que contiene gas de alimentación y productor de hidrocarburos residuales separados por contacto con el gas de alimentación en el separador de

hidrocarburos 47. La mezcla combinada de vapor se pasa a un extractor de impurezas 38 y se pone en contacto con una solución acuosa concentrada de sal de bromuro de metal parcialmente oxidada que contiene hidróxido de metal y/u óxido de metal y/o especies de oxibromuro de metal, que se transporta al extractor de impurezas 38 a través de la línea 41. El metal preferido de la sal de bromuro es Fe(III), Cu(II) o Zn(II), o sus mezclas, dado que son menos caros y se oxidan con mayor facilidad a menor temperatura en el rango de aproximadamente 120° C a aproximadamente 180° C, permitiendo el uso de equipos revestidos de fluoropolímeros; aunque también se puede usar Co(II), Ni(II), Mn(II), V(II), Cr(II) u otros metales de transición que forman sales de bromuro oxidables en el proceso de la presente invención. Como alternativa, se pueden usar metales alcalinotérreos que también forman sales de bromuro oxidables, tales como Ca (II) o Mg(II). Cualquier producto hidrocarburo líquido condensado en un separador de impurezas 38 se puede retirar la escoria en línea 37 y se agrega al producto de hidrocarburo líquido que sale de la unidad de recuperación del producto 52 en la línea 54. Se disuelve el ácido bromhídrico en la solución acuosa y se neutraliza con especies de hidróxido de metal y/u óxido de metal y/u oxibromuro de metal para dar la sal de bromuro de metal en solución y agua, que se elimina del separador de impurezas 38 a través de la línea 44.

La fase de vapor residual que contiene los productos de hidrocarburos de alto peso molecular eliminada como efluente del separador de impurezas 38 se conduce a través de la línea 39 al deshidratador 50, a fin de eliminar sustancialmente toda el agua a través de

la línea 53 desde la corriente de vapor. Luego se elimina el agua del deshidratador 50 a través de la línea 53. La corriente de vapor seco que contiene los productos de hidrocarburos de alto peso molecular se pasa, además, a través de la línea 51 hasta la unidad de recuperación del producto 52 para recuperar el propano y butano como se desee, pero sobre todo la fracción C_5+ como un producto líquido en la línea 54. Se puede utilizar cualquier método convencional de deshidratación y recuperación de líquidos, tales como absorción en desecante de lecho sólido, seguido de condensación refrigerada, expansión criogénica o aceite de absorción circulante, como se usa en el proceso de las corrientes de gas natural o gas de refinería, como será evidente para el artesano experto en el proceso de la presente invención. El efluente de vapor residual de la unidad de recuperación del producto 52 luego se separa en una corriente de purgado 57 que se puede usar como combustible para el proceso y un vapor residual reciclado que se comprime a través del compresor 58. El vapor residual reciclado que se descarga desde el compresor 58 se divide en dos fracciones. Una primera fracción igual a al menos 2,5 veces el volumen molar del gas de alimentación se transporta a través de la línea 62 y se combina con bromuro líquido seco transportado mediante una bomba 24, se calienta en el intercambiador 26 para vaporizar el bromo y se alimenta en el primer reactor 30. La segunda fracción se extrae de la línea 62 a través de la línea 63 y se regula mediante la válvula de control 60, con una velocidad suficiente para diluir la concentración de bromuro de alquilo al reactor 34 y absorbe el calor de reacción de manera tal que el reactor 34 se mantiene a la temperatura de operación seleccionada, de preferencia en el rango de

aproximadamente 300° C a aproximadamente 400° C, a fin de optimizar la conversión versus la selectividad y minimizar la tasa de desactivación del catalizador debido al depósito de carbono. En consecuencia, la dilución provista por el efluente de vapor reciclado permite controlar la selectividad de la bromación en el primer reactor 30, además de moderar la temperatura en el segundo reactor 34.

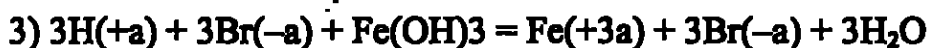
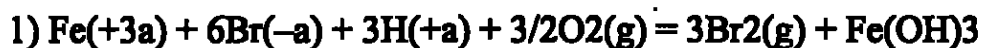
El agua que contiene sal de bromuro de metal en solución, que se extrae del separador de impurezas 38 a través de la línea 44 se pasa al separador de hidrocarburo 47, donde los hidrocarburos disueltos residuales se separan de la fase acuosa por contacto con el gas de alimentación que ingresa, transportado a través de la línea 11. La solución acuosa separada se transporta desde el separador de hidrocarburos 47 a través de la línea 65 y se enfría a una temperatura en el rango de aproximadamente 0° C a aproximadamente 70° C en el intercambiador de calor 46 y luego pasar al absorbente 48, en donde se recupera el bromuro residual de la corriente de ventilación en línea 67. El efluente de la solución acuosa proveniente del separador de impurezas 48 se transporta a través de la línea 49 a un intercambiador de calor 40 para ser precalentado a una temperatura en el rango de aproximadamente 100° C a aproximadamente 600° C, y con mayor preferencia en el rango de aproximadamente 120° C a aproximadamente 180° C y se pasa a un tercer reactor 16. Se suministra oxígeno o aire a través de la línea 10 mediante un ventilador o compresor 13 a una presión en el rango de aproximadamente ambiente a aproximadamente 5 bar al separador de bromo 14 hasta separar el bromo residual del agua, que se extrae del separador 14 a través de la línea 64 y se

90

combina con la corriente de agua 53 desde el deshidratador 50, para formar una corriente de efluente de agua a través de la línea 56, que se extrae del proceso. El oxígeno o el aire que abandona el separador de bromo 14 se alimenta a través de la línea 15 al reactor 16, que opera a una presión en el rango de aproximadamente ambiente a aproximadamente 5 bar y a una temperatura en el rango de aproximadamente 100° C a aproximadamente 600° C, pero con mayor preferencia en el rango de aproximadamente 120° C a aproximadamente 180° C, a fin de oxidar una solución acuosa de sal de bromuro de metal, a fin de dar bromo elemental e hidróxido de metal y/u óxido de metal y/o especies de oxibromuro de metal. Como ya se mencionó, si bien se pueden usar Co(II), Ni(II), Mn(II), V(II), Cr(II) u otros metales de transición que forman sales de bromuro oxidables, el metal de preferencia de la sal de bromo es Fe(III), Cu(II), o Zn(II), o sus mezclas, dado que son de menor costo y se oxidan fácilmente a bajas temperaturas, en el rango de aproximadamente 120° C a aproximadamente 180° C, lo que permite el uso de equipos revestidos por fluoropolímeros. Como alternativa, se pueden usar metales alcalinotérreos que también forman sales de bromo oxidables, tales como Ca (II) o Mg(II).

El ácido bromhídrico reacciona con el hidróxido de metal y/u óxido de metal y/o especies de oxibromuro de metal así formado para volver a dar la sal de bromuro de metal y agua. El intercambiador de calor 18 del reactor 16 provee calor para vaporizar agua y bromo. En consecuencia, las reacciones globales dan por resultado la oxidación neta del ácido bromhídrico producido en el primer reactor 30 y el segundo reactor 34 a bromo elemental y vapor de agua en la fase líquida catalizada por el

bromuro de metal/óxido de metal o hidróxido de metal que opera en un ciclo catalítico. Si el bromuro de metal es Fe(III)Br_3 , se cree que las reacciones son:



El bromo elemental y el agua, y cualquier oxígeno o nitrógeno residual (si se utiliza aire como oxidante) a se extrae como vapor de la salida del tercer reactor 16 a través de la línea 19, se enfrían en el condensador 20 a una temperatura en el rango de aproximadamente 0°C a aproximadamente 70°C y a una presión en el rango de aproximadamente ambiente a 5 bar para condensar el bromo y el agua, y se pasa al separador de tres fases 22. En el separador de tres fases 22, dado que el agua líquida tiene limitada solubilidad para el bromo en el orden de aproximadamente 3 % en peso, cualquier bromo adicional que se condensa forma una fase diferente de bromo líquido más denso. Sin embargo, la fase de bromo líquido tiene solubilidad notablemente inferior para el agua, en el orden de menos de 0,1 %. En consecuencia, se puede obtener con facilidad un vapor de bromo sustancialmente seco, al condensar bromo líquido y agua, se decanta agua por simple separación física y luego se revaporiza el bromo líquido.

Se bombea bromo líquido a través de la línea 25 desde el separador de tres fases 22 a través de la bomba 24 hasta una presión suficiente para mezclarlo con la corriente de vapor 62. En consecuencia, se recupera bromo y se recicla dentro del proceso. El oxígeno o nitrógeno residual,

cualquier vapor de bromo residual no condensado sale del separador de tres fases 22 y se pasa a través de la línea 23 hasta el separador de impurezas de bromo 48, en donde se recupera el bromo residual por solución y reacción con bromuros de metal reducidos en la corriente de solución acuosa de bromuro de metal 65. Se extrae el agua del separador 22 a través de la línea 27 y se introduce en el separador 14.

En otra forma de realización, respecto de la FIG. 3, se transporta o conduce una corriente de gas que contiene alcanos de bajo peso molecular, compuesto por una mezcla de gas de alimentación más una corriente de gas reciclado a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bar, a través de una línea, tubería o conducto 162, mezclado con bromo líquido seco transportado mediante una bomba 124 y se pasa al intercambiador de calor 126 donde se vaporiza el bromo líquido. La mezcla de alcanos de bajo peso molecular y vapor de bromo seco se alimenta a un reactor 130. De preferencia, las relaciones molares entre alcanos de bajo peso molecular y vapor de bromo seco en la mezcla introducida en el reactor 130 son superiores a 2,5:1. El reactor 130 tiene una zona de precalentamiento de entrada 128 que calienta la mezcla hasta una temperatura de iniciación de la reacción en el rango de aproximadamente 250° C hasta aproximadamente 400° C. En el primer reactor 130, se hace reaccionar los alcanos de bajo peso molecular en reacción exotérmica con vapor de bromo seco una temperatura relativamente baja, en el rango de aproximadamente 250° C a aproximadamente 600° C, y a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bar, para producir bromuros de alquilo

gaseosos y vapores de ácido bromhídrico. El límite superior del rango de temperatura de operación es superior al límite superior del rango de temperatura de reacción de iniciación a la cual se calienta la mezcla de alimentación, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de bromación. En el caso de metano, la formación de bromuro de metilo tiene lugar de acuerdo con la siguiente reacción general:



Esta reacción tiene lugar con un grado significativamente superior de selectividad para bromuro de metilo. Por ejemplo, en el caso de bromo que reacciona con un exceso molar de metano en una relación entre metano y bromo de 4,5:1, la selectividad al bromuro de metilo monohalogenado está en el rango del 90 al 95 %. En la reacción de bromación también se forman pequeñas cantidades de dibromometano y tribromometano. También se broman con facilidad los alcanos superiores, tales como etano, propano y butano, para dar especies monobromadas y bromadas múltiples. Si se utiliza una relación entre alcano y bromo significativamente inferior al 2,5 a 1 se produce una selectividad para bromuro de metilo sustancialmente inferior al 90 % y se observa significativa formación de humo de carbón. También se ha demostrado que otros alcanos tales como etano, propano y butano, que se pueden presentar en el gas de alimentación para la bromación, se broman con facilidad para formar bromuros de etilo, bromuros de propilo y bromuros de butilo. Además, el vapor de bromo seco que se alimenta en el primer reactor 130 está sustancialmente libre de

agua. El solicitante descubrió que la eliminación de sustancialmente todo el vapor de agua del paso de bromación en el primer reactor 130 elimina sustancialmente la formación de dióxido de carbono-no deseado, por lo que aumenta la selectividad de la bromación de alcanos para los bromuros de alquilo y elimina la gran cantidad de calor de desecho generado en la formación de dióxido de carbono a partir de alcanos.

El efluente que contiene bromuros de alquilo y ácido bromhídrico se extrae del primer reactor 130 a través de la línea 131 y se enfría parcialmente a una temperatura en el rango de aproximadamente 150° C a 350° C en un intercambiador de calor 132 antes de fluir a un segundo reactor 134. En el segundo reactor 134, se hacen reaccionar los bromuros de alquilo en reacción exotérmica en un rango de temperatura de aproximadamente 150° C a aproximadamente 450° C, y una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a 30 bar, sobre un lecho fijo de catalizador de silicato de aluminio cristalino, de preferencia una zeolita, y con mayor preferencia un catalizador de zeolita ZSM-5. Si bien el catalizador de zeolita se usa de preferencia en forma de hidrógeno, sodio o magnesio, también se puede modificar la zeolita mediante intercambio iónico con otros cationes de metales alcalinos, tales como Li, Na, K o Cs, con cationes de metales alcalinotérreos, tales como Mg, Ca, Sr o Ba, o con cationes de metales de transición, tales como Ni, Mn, V, W, o con otras formas de hidrógeno. En el segundo reactor se pueden usar otros catalizadores de zeolita con distintos tamaños de poro y acidez, que se sintetizan al variar la relación entre alúmina y sílice 134, como será evidente para los artesanos expertos. En este reactor se oligomerizan los

bromuros de alquilo para producir una mezcla de productos de hidrocarburos de alto peso molecular y vapor adicional de ácido bromhídrico.

La temperatura a la cual opera el segundo reactor 134 es un importante parámetro para determinar la selectividad de la reacción de oligomerización para diversos productos de hidrocarburos líquidos de mayor peso molecular. Se prefiere operar el segundo reactor 134 a una temperatura dentro del rango de aproximadamente 150° a 450°, pero con mayor preferencia dentro del rango de aproximadamente 300° C a 400° C. Las temperaturas superiores a aproximadamente 300° C en el segundo reactor dan por resultado mayores rendimientos de hidrocarburos livianos, tales como el indeseable metano, mientras que las temperaturas inferiores aumentan los rendimientos de productos de hidrocarburo de mayor peso molecular. En el extremo inferior del rango de temperatura, con bromuro de metilo que reacciona con zeolita ZSM-5 a temperaturas tan bajas como 150° C se observa significativa conversión de bromuro de metilo en el orden del 20 %, con alta selectividad para los productos C5+. Notablemente, en el caso de bromuros de alquilo que reaccionan sobre el catalizador de zeolita de preferencia ZSM-5, se producen reacciones de ciclación, de manera tal que las fracciones C7+ contengan un elevado porcentaje de aromáticos sustituidos. Con mayores temperaturas cercanas a 300° C, la conversión de bromuro de metilo aumenta hacia 90 % o superior, pero la selectividad para productos C5+ disminuye y la selectividad para productos más livianos, en particular el indeseable metano, aumenta. Sorprendentemente, se produce muy escasa cantidad de compuestos de

etano o olefinas C_2-C_4 . Con temperaturas cercanas a 450°C se produce la conversión casi completa de bromuro de metilo a metano. En el rango óptimo de temperaturas de operación de aproximadamente 300°C a 400°C , como subproducto de la reacción, se deposita una pequeña cantidad de carbono sobre el catalizador con el tiempo durante la operación, lo cual causa disminución de la actividad del catalizador en un rango de varios cientos de horas, según las condiciones de reacción y la composición del gas de alimentación. Se observa que las mayores temperaturas de reacción, por encima de aproximadamente 400°C favorecen el cracking térmico de los bromuros de alquilo con formación de carbono y en consecuencia aumenta la tasa de desactivación del catalizador. Por el contrario, la operación en el extremo inferior del rango de temperatura, en particular por debajo de aproximadamente 300°C también puede promover la formación de coque, con probabilidad de reducir la tasa de desorción de productos de hidrocarburos. En consecuencia, las temperaturas de operación dentro del rango de aproximadamente 150°C a 450°C , sino con mayor preferencia en el rango de aproximadamente 300°C a 400°C en el segundo reactor 134 equilibran la mayor selectividad respecto de los productos deseados y las menores tasas de desactivación debido a la formación de carbón, respecto de la mayor conversión por pasaje, que minimiza la cantidad del catalizador, las tasas de reciclado y el tamaño del equipo requerido.

El catalizador se puede regenerar periódicamente in situ, al aislar el reactor 134 del flujo del proceso normal, purgar con un gas inerte a través de la línea 170 a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 5 bar y una elevada temperatura en el rango de 400°C a

650° C para extraer el material que no reaccionó, adsorbido sobre el catalizador, como en la práctica, y luego se oxida el carbón depositado a CO₂ mediante el agregado de aire u oxígeno diluido con gas inerte a través de una línea 170 hasta el reactor 134, a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 5 bar y una temperatura elevada en el rango de 400° C a 650° C. El dióxido de carbono y el aire residual o gas inerte se eliminan del reactor 134 por ventilación a través de la línea 175 durante el período de regeneración.

El efluente que comprende los productos de hidrocarburos de alto peso molecular y ácido bromhídrico se extrae del segundo reactor 134 a través de la línea 135, se enfría a una temperatura en el rango de aproximadamente 0° C a aproximadamente 100° C en el intercambiador 136, y se combina con el efluente vapor en la línea 112 proveniente del separador de hidrocarburos 147. Luego se pasa la mezcla a un separador de impurezas 138 y se pone en contacto con agua separada y recirculada que se transporta al separador de impurezas 138 en la línea 164 por cualquier medio adecuado, por ejemplo una bomba 143, y se enfría a una temperatura en el rango de aproximadamente 0° C a aproximadamente 50° C en el intercambiador de calor 155. Cualquier producto de hidrocarburo líquido condensado en el separador de impurezas 138 se puede extraer y retirar como corriente 137 y agregar al producto de hidrocarburo líquido 154. El ácido bromhídrico se disuelve en el separador de impurezas 138 en la solución acuosa, que se extrae del separador de impurezas 138 a través de la línea 144, y se pasa al separador de hidrocarburos 147, en donde los hidrocarburos residuales se disuelven en la solución acuosa y se separan

por contacto con el gas de alimentación 111. El efluente de fase acuosa separado del separador de hidrocarburos 147 se enfría a una temperatura en el rango de aproximadamente 0° C a aproximadamente 50° C en un intercambiador de calor 146 y luego se pasa a través de la línea 165 hasta el absorbente 148, en el cual se recupera el bromo residual de la corriente de ventilación 167.

La fase de vapor residual que contiene los productos de hidrocarburos de alto peso molecular se extrae como efluente proveniente del separador de impurezas 138 y se envía al deshidratador 150 para extraer sustancialmente toda el agua de la corriente de gas. Luego se extrae el agua del deshidratador 150 a través de la línea 153. La corriente de gas desecado que contiene los productos de hidrocarburos de alto peso molecular luego se pasa a través de la línea 151 a la unidad de recuperación de producto 152 para recuperar C3 y C4 según se desee, pero principalmente la fracción C5+ como producto líquido en la línea 154. Se puede usar cualquier método convencional de deshidratación y recuperación de líquidos, tales como adsorción desecante de lecho sólido seguido, por ejemplo, de condensación refrigerada, expansión criogénica o aceite de absorción circulante, como se usa para procesar corrientes de gas natural o de gas de refinería, como conoce el artesano experto, en la implementación de la presente invención. El efluente de vapor residual proveniente de la unidad de recuperación de producto 152 luego se separa en una corriente de purgado 157 que se puede utilizar como combustible para el proceso y un vapor residual reciclado que se comprime mediante un compresor 158. El vapor residual reciclado que se descarga del compresor 158 se separa en

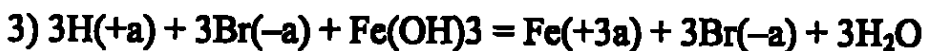
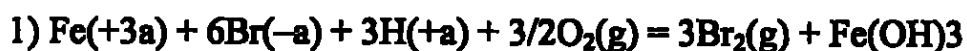
dos fracciones. Una primera fracción igual al menos a 2,5 veces el volumen de gas de alimentación se transporta a través de la línea 162, se combina con el bromo líquido conducido en la línea 125 y se pasa al intercambiador de calor 126, en donde el bromo líquido se vaporiza y se alimenta al primer reactor 130. La segunda fracción se extrae de la línea 162 a través de la línea 163 y se regula mediante una válvula de control 160, a una tasa suficiente para diluir la concentración de bromuro de alquilo para el reactor 134 y absorber el calor de-reacción, de manera tal que el reactor 134 se mantiene en la temperatura de operación seleccionada, de preferencia en el rango de aproximadamente 300° C a aproximadamente 400° C, a fin de optimizar la conversión vs. la selectividad y minimizar la tasa de desactivación del catalizador debido al depósito de carbón. En consecuencia, la dilución provista por el efluente de vapor reciclado permite controlar la selectividad para la bromación en el primer reactor 130, además de moderar la temperatura en el segundo reactor 134.

Se entrega oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire 110 mediante un soplete o compresor 113 a una presión en el rango de aproximadamente ambiente a aproximadamente 5 bar a un separador de bromo 114 para separar el bromo residual del agua que abandona el separador 114 a través de la línea 164 y se divide en dos porciones. La primera porción del agua separada se recicla a través de la línea 164, se enfría en un intercambiador de calor 155 hasta una temperatura en el rango de aproximadamente 20° C a aproximadamente 50° C, y se mantiene a una presión suficiente para entrar en el separador de impurezas 138 por cualquier medio adecuado, por ejemplo una bomba 143. La porción de

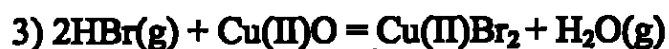
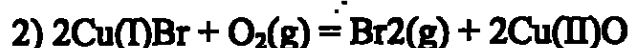
agua reciclada se selecciona de manera tal que el efluente de la solución de ácido bromhídrico extraído del separador de impurezas 138 a través de la línea 144 tenga una concentración en el rango de aproximadamente 10 % a aproximadamente 50 % en peso de ácido bromhídrico, pero con mayor preferencia en el rango de aproximadamente 30 % a aproximadamente 48 % en peso para minimizar la cantidad de agua que se debe vaporizar en el intercambiador 141 y el precalentador 119 y minimizar la presión de vapor de HBr sobre el ácido obtenido. Una segunda porción de agua proveniente del separador 114 se extrae por la línea 164 y se procesa a través de la línea 156.

El ácido bromhídrico disuelto contenido en el efluente de la solución acuosa proveniente del separador de impurezas 148 se transporta a través de la línea 149 y se combina con el oxígeno, el aire enriquecido con oxígeno o el aire que abandona el separador de bromo 114 en la línea 115. La combinación de efluente de solución acuosa y oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire se pasa a un primer lado del intercambiador de calor 141 y a través del precalentador 119 en donde la mezcla se precalienta a una temperatura en el rango de aproximadamente 100° C a aproximadamente 600° C y con mayor preferencia en el rango de aproximadamente 120° C a aproximadamente 180° C, y se pasa a un tercer reactor 117 que contiene una sal de bromuro de metal. El metal de preferencia de la sal de bromuro es Fe(III), Cu(II) o Zn(II), si bien se pueden usar Co(II), Ni(II), Mn(II), V(II), Cr(II) u otros metales de transición que forman sales de bromuro oxidables. Como alternativa se pueden usar metales de alcalinotérreos que también forman sales de bromuro oxidables, tales como Ca(II) o Mg(II). La

sal de bromuro de metal en el reactor de oxidación 117 se puede usar como solución acuosa concentrada o de preferencia, se puede embeber la solución de sal acuosa concentrada en una superficie porosa amplia de un soporte inerte resistente a ácidos, por ejemplo gel de sílice. El reactor de oxidación 117 opera a una presión en el rango de aproximadamente ambiente a aproximadamente 5 bar y a una temperatura en el rango de aproximadamente 100° C a 600° C, pero con mayor preferencia en el rango de aproximadamente 120° C a 180° C; allí, el bromuro de metal es oxidado por oxígeno para dar bromo elemental e hidróxido de metal, óxido de metal o especies de oxibromuro de metal, u óxidos de metal en el caso de la sal de bromuro de metal sostenido que opera a altas temperaturas y bajas presiones en las cuales el agua puede existir, sobre todo, como vapor. En cualquiera de estos casos, el ácido bromhídrico reacciona con hidróxido de metal, o especies de óxido de metal o de oxibromuro de metal y se neutraliza para restablecer la sal de bromuro de metal y dar agua. En consecuencia, las reacciones globales dan por resultado una oxidación neta del ácido bromhídrico producido en el primer reactor 130 y el segundo reactor 134 para dar bromo elemental y vapor de agua, catalizado por el bromuro de metal/hidróxido de metal u óxido de metal que operan en un ciclo catalítico. En el caso de que el bromuro de metal sea Fe(III)Br_2 en solución acuosa y opera en un rango de presión y temperatura en el cual el agua puede existir como líquido, se cree que las reacciones pueden ser:



En el caso de que el bromuro de metal sea Cu(II)Br_2 sostenido en un soporte inerte y operado en condiciones de mayor temperatura y menor presión en las cuales el agua existe principalmente como vapor, se cree que las reacciones son:



El bromo elemental y el agua, y cualquier oxígeno o nitrógeno residual (si se utiliza aire o aire enriquecido con oxígeno como oxidante) que sales como vapor de la salida del tercer reactor 117, se enfrían en el segundo lado del intercambiador 141 y se condensa 120 a una temperatura en el rango de aproximadamente 0°C a aproximadamente 70°C , en donde el bromo y el agua se condensan y pasan a un separador de fases 122. En el separador de tres fases 122, dado que el agua líquida tiene limitada solubilidad para el bromo, en el orden de aproximadamente 3 % en peso, cualquier bromo adicional que se condense forma una fase separada de bromo líquido más denso. No obstante, la fase de bromo líquido tiene una solubilidad en agua notablemente inferior, en el orden de menos del 0,1 %. En consecuencia, se pueden obtener fácilmente un vapor de bromo sustancialmente seco mediante la condensación de bromo líquido y agua, la decantación de agua por simple separación física y la posterior revaporización del bromo líquido. Es importante operar en condiciones que den por resultado la reacción casi completa de HBr, a fin de evitar significativa cantidad residual de HBr del bromo líquido condensado y el agua, a medida que el HBr incrementa la miscibilidad del bromo en la fase

acuosa, y en concentraciones suficientemente elevadas para dar una única fase líquida ternaria.

El bromo líquido se bombea desde el separador de tres fases 122 mediante una bomba 124 a una presión suficiente para mezclar con la corriente de vapor 162. En consecuencia, se recupera el bromo y se recicla dentro del proceso. El aire residual, aire enriquecido con oxígeno u oxígeno, y cualquier vapor de bromo no condensado sale del separador de tres fases 122 y se pasa a través de la línea 123 al separador de impurezas de bromo 148, en donde el bromo residual se recupera por disolución en la corriente de solución de ácido bromhídrico conducida al separador de impurezas 148 a través de la línea 165. Se extrae el agua del separador de tres fases 122 a través de la línea 129 y se pasa al separador 114.

Los siguientes ejemplos demuestran la puesta en práctica y la utilidad de la presente invención, pero no se deben interpretar como limitantes de su alcance.

EJEMPLO 1

Diversas mezclas de bromo seco y metano se hacen reaccionar en forma homogénea a temperaturas en el rango de 459° C a 491° C a una Velocidad de espacio de gas horario [*Gas Hourly Space Velocity* (GHSV, que se define con la velocidad de flujo de gas en litros estándar por hora, dividido por el volumen bruto del lecho catalizador del reactor, incluso la porosidad del lecho catalizador, en litros) de aproximadamente 7.200 h⁻¹. Los resultados de este ejemplo indican que para las relaciones molares de metano a bromo superiores a 4,5:1 la selectividad para bromuro de metilo está en el rango del 90 a 95 %, con conversión casi completa del bromo.

EJEMPLO 2

La FIG. 7 y la FIG. 8 ilustran dos ejemplos de análisis PONA de dos muestras de producto líquido C_6+ recuperados durante dos corridas de prueba con bromuro de metilo y metano que reaccionan sobre catalizador de zeolita ZSM-5. Estos análisis muestran el contenido sustancialmente aromático de las fracciones C_6+ producidas.

EJEMPLO 3

Se hace reaccionar bromuro de metilo sobre catalizador de zeolita ZSM-5 con una velocidad de espacio de gas horario (GHSV) de aproximadamente $94^{h^{-1}}$ por un rango de temperaturas de aproximadamente 100°C a aproximadamente 460°C a aproximadamente 2 bar de presión. Tal como se ilustra en la FIG. 4, que es un gráfico de la conversión de bromuro de metilo conversión y la selectividad de producto para la reacción de oligomerización en función de la temperatura, la conversión de bromuro de metilo aumenta rápidamente en el rango de aproximadamente 200°C a aproximadamente 350°C . Temperaturas inferiores en el rango de aproximadamente 100°C a aproximadamente 250°C favorecen la selectividad respecto de productos de mayor peso molecular, aunque la conversión es baja. Las temperaturas superiores en el rango de aproximadamente 250°C a aproximadamente 350°C muestran mayores conversiones en el rango de 50 % a casi el 100 %, pero incrementan la selectividad a productos de menor peso molecular, en particular se observa metano no deseado. A temperaturas superiores, por encima de 350°C , la selectividad para metano aumenta rápidamente. A aproximadamente 450°C se produce conversión casi completa a metano.

EJEMPLO 4

Se hacen reaccionar bromuro de metilo, bromuro de hidrógeno y metano sobre un catalizador de zeolita ZSM-5 a aproximadamente 2 bar de presión a aproximadamente 250° C y también a aproximadamente 260° C a una GHSV de aproximadamente 76 h⁻¹. También se corrieron pruebas de comparación que utilizan una mezcla de sólo bromuro de metilo y metano, sin bromuro de hidrógeno sobre el mismo catalizador ZSM-5 a aproximadamente la misma presión, a aproximadamente 250° C y a aproximadamente 260° C, con una GHSV de aproximadamente 73 h⁻¹. La FIG. 5 es un gráfico que ilustra las conversiones comparativas y las selectividades de varias corridas de prueba de ejemplo, y sólo muestra un efecto mucho menor debido a la presencia de HBr sobre las selectividades de los productos. Dado que el ácido bromhídrico sólo tiene un efecto menor sobre la conversión y la selectividad, no es necesario extraer el ácido bromhídrico generado en el paso de la reacción de bromación anterior a la reacción de conversión de los bromuros de alquilo, en el cual se forma ácido bromhídrico adicional en cualquier caso. En consecuencia, se puede simplificar sustancialmente el proceso.

EJEMPLO 5

Se hace reaccionar bromuro de metilo sobre un catalizador de zeolita ZSM-5 a 230° C. Se agrega dibromometano al reactor. La FIG. 6, que es un gráfico de selectividad de producto, indica que la reacción de bromuro de metilo y dibromometano produce un cambio en la selectividad hacia los productos C5+ versus bromuro de metilo solo. En consecuencia, estos resultados demuestran que el dibromometano también es reactivo y en

consecuencia no se requiere muy elevada selectividad para bromometano en el paso de bromación del proceso de la presente invención. No obstante, se ha observado que la presencia de dibromometano aumenta la tasa de desactivación del catalizador, y requiere una mayor temperatura de operación para optimizar la compensación entre la selectividad y la tasa de desactivación, comparadas con bromuro de metilo puro.

EJEMPLO 6

Se hace reaccionar una mezcla de 12,1 % en moles de bromuro de metilo y 2,8 % en moles de bromuro de propilo en metano sobre un catalizador de zeolita ZSM-5 a 295° C y una GHSV de aproximadamente 260 h⁻¹. Se observa una conversión de bromuro de metilo de aproximadamente 86 % y una conversión de bromuro de propilo de aproximadamente 98 %.

En consecuencia, de acuerdo con todas las formas de realización antes mencionadas de la presente invención, el bromuro de metal/hidróxido de metal, oxibromuro de metal u óxido de metal opera en un ciclo catalítico que permite el fácil reciclado del bromo en el proceso. El bromuro de metal se oxida con facilidad mediante oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire, ya sea en fase acuosa o en la fase de vapor a temperaturas en el rango de aproximadamente 100° C a aproximadamente 600° C y con mayor preferencia en el rango de aproximadamente 120° C a aproximadamente 180° C para dar vapor de bromo elemental e hidróxido metal, oxibromuro de metal u óxido de metal. La operación a temperaturas inferiores a aproximadamente 180° C es ventajosa, por lo que permite el uso de equipo de bajo costo, resistente a la corrosión y revestido de fluoropolímero. El

ácido bromhídrico se neutraliza por reacción con el hidróxido de metal u óxido de metal para dar vapor de agua y el bromuro de metal.

El vapor de bromo elemental y el vapor de agua se condensan y se separan con facilidad en la fase líquida por simple separación física, para dar bromo sustancialmente seco. La ausencia de agua significativa permite la bromación selectiva de alcanos, sin producción de CO_2 y la posterior oligomerización eficiente y selectiva, y reacciones de ciclación de bromuros de alquilo para dar principalmente propano y productos más pesados, cuya fracción C_5+ contiene sustanciales alcanos ramificados y aromáticos sustituidos. El subproducto vapor de ácido bromhídrico proveniente de la bromación y la reacción de oligomerización se disuelve con rapidez en una fase acuosa y se neutraliza con el hidróxido de metal o especies de óxido de metal provenientes de la oxidación del bromuro de metal.

De acuerdo con otra forma de realización del proceso de la presente invención ilustrada en la FIG. 9A, los estadios de bromación de alquilo y de conversión de bromuro de alquilo se operan de manera sustancialmente similar a los correspondientes estadios descritos respecto de las FIGS. 2 y 3 anteriores. Más particularmente, se transporta o conduce una corriente de gas que contiene alcanos de bajo peso molecular, compuesto por una mezcla de un gas de alimentación y una corriente de gas reciclado a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bar a través de una línea, tubería o conducto 262 y 211, respectivamente, y se mezcla con bromo líquido seco en línea 225. La mezcla obtenida se transporta mediante una bomba 224 y se pasa a un intercambiador de calor

226 en el cual se vaporiza el bromo líquido. La mezcla de alcanos de bajo peso molecular y vapor de bromo seco se alimenta al reactor 230. De preferencia, la relación molar entre alcanos de bajo peso molecular y vapor de bromo seco en la mezcla introducida en el reactor 230 es superior a 2,5:1. El reactor 230 tiene una zona de precalentamiento de estrada 228 que calienta la mezcla hasta una temperatura de inicio de reacción en el rango de 250° C a 400° C. En el primer reactor 230, se hace reaccionar los alcanos de bajo peso molecular en reacción exotérmica con vapor de bromo seco a una temperatura relativamente baja, en el rango de aproximadamente 250° C a aproximadamente 600° C, y a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bar, a fin de producir bromuros de alquilo gaseosos y vapores de ácido bromhídrico. El límite superior del rango de temperatura de operación es superior al límite superior del rango de temperatura de la reacción de iniciación a la cual se calienta la mezcla de alimentación debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de bromación. En el caso del metano, la formación de bromuro de metilo tiene lugar de acuerdo con la siguiente reacción general:



Esta reacción ocurre con un grado significativamente elevado de selectividad para bromuro de metilo. Por ejemplo, en el case de bromo que reacciona con un exceso molar de metano, con una relación de metano a bromo de 4,5:1, la selectividad para el bromuro de metilo monohalogenado está en el rango de 90 a 95 %. También se forman pequeñas cantidades de

dibromometano y tribromometano en la reacción de bromación. Los alcanos superiores tales como etano, propano y butano, también se broman con facilidad para dar especies monobromadas y multibromadas. Si se utiliza una relación alcano a bromo significativamente inferior a 2,5 a 1, se produce selectividad a bromuro de metilo sustancialmente inferior a 90 % y se observa significativa formación de humo de carbón no deseado. También se ha demostrado que otros alcanos tales como etano y propano que pueden estar presentes en el gas de alimentación para la bromación se broman con facilidad para formar bromuros de etilo y bromuros de propilo. Además, el vapor de bromo seco que se alimenta en el primer reactor 230 está sustancialmente libre de agua. El solicitante descubrió que la eliminación de sustancialmente todo el vapor de agua del paso de bromación en el primer reactor 230 sustancialmente elimina la formación de dióxido de carbono no deseado, por lo que se incrementa la selectividad de la bromación de bromuros de alquilo y se elimina gran cantidad de calor de desecho generado en la formación de dióxido de carbono a partir de alcanos.

El efluente que contiene bromuros de alquilo y ácido bromhídrico se extrae del primer reactor 230 a través de la línea 231 y se enfría parcialmente a una temperatura en el rango de aproximadamente 150° C a 350° C en intercambiador de calor 232 antes de fluir a un segundo reactor 234. En el segundo reactor 234, se hace reaccionar los bromuros de alquilo en reacción exotérmica a un rango de temperatura de aproximadamente 150° C a aproximadamente 450° C, y una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a 30 bar, sobre un lecho fijo de catalizador de

silicato de aluminio cristalino, de preferencia un catalizador de zeolita, y con mayor preferencia un catalizador de zeolita ZSM-5. Si bien el catalizador de zeolita se usa de preferencia en forma de hidrógeno, sodio o magnesio, la zeolita también puede estar modificada por intercambio iónico con otros cationes de metales alcalinos tales como Li, K, Na o Cs, con cationes de metales alcalinotérreos, tales como Mg, Ca, Sr o Ba, con cationes de metales de transición, tales como Ni, Mn, V, W, o con la forma de hidrógeno. Se pueden usar otros catalizadores de zeolita con diversos tamaños de poro y acidez, que se sintetizan al variar la relación entre alúmina y silicato, para el segundo reactor 234 como será evidente para un artesano experto. En este reactor se oligomerizan los bromuros de alquilo para producir una mezcla de productos de hidrocarburos de alto peso molecular y vapor adicional de ácido bromhídrico.

La temperatura a la cual opera el segundo reactor 234 es un importante parámetro para determinar la selectividad de la reacción de oligomerización para diversos productos de hidrocarburos líquidos de mayor peso molecular. Se prefiere operar el segundo reactor 234 a una temperatura dentro del rango de aproximadamente 150° C a 450° C, pero con mayor preferencia dentro del rango de aproximadamente 300° C a aproximadamente 400° C. Las temperaturas superiores a aproximadamente 300° C en el segundo reactor dan por resultado rendimientos aumentados de hidrocarburos livianos, tales como el indeseable metano, mientras que las temperaturas inferiores aumentan los rendimientos de productos de hidrocarburos de mayor peso molecular. En el extremo inferior del rango de temperatura se observa que el bromuro de metilo reacciona sobre zeolita

111

ZSM-5 a temperaturas tan bajas como aproximadamente 150° C con significativa conversión de bromuro de metilo en el orden del 20 %, con alta selectividad hacia los productos C₅+. Cabe destacar que en el caso de las reacciones de los bromuros de alquilo sobre el referido catalizador de zeolita ZSM-5, las reacciones de ciclación se producen de manera tal que las fracciones C₇+ producidas contienen un alto porcentaje de aromáticos sustituidos. Con temperaturas crecientes cercanas a aproximadamente 300° C, la conversión de bromuro de metilo aumenta hacia el 90 % o mayor, aunque la selectividad para los productos C₃+ disminuye y aumenta la selectividad hacia productos más livianos, en particular hacia el indeseable metano. Sorprendentemente, se produce muy poco etano o compuestos de olefina C₂-C₄. A temperaturas cercanas a aproximadamente 450° C se produce la conversión casi completa de bromuro de metilo a metano. En el rango de temperatura óptima de aproximadamente 300° C a aproximadamente 400° C, como subproducto de la reacción se acumula una pequeña cantidad de carbono sobre el catalizador durante la operación, al causar una disminución de la actividad del catalizador durante un rango de horas a varios cientos de horas, según las condiciones de la reacción y la composición del gas de alimentación. Se cree que las mayores temperaturas de reacción de aproximadamente 400° C favorecen la formación de carbón y en consecuencia la tasa de desactivación del catalizador. Por el contrario, la operación en el extremo inferior del rango de temperatura, en particular por debajo de aproximadamente 300° C también puede promover la formación de coque, probablemente a la velocidad reducida de la desorción de productos hidrocarburos. En consecuencia, las temperaturas de

operación dentro del rango de aproximadamente 150° C a aproximadamente 400° C, pero con mayor preferencia en el rango de aproximadamente 300° C a aproximadamente 400° C, en el segundo reactor 234 el balance aumenta la selectividad para los productos buscados y disminuye las tasas de desactivación debido a la formación de carbón, contra mayor conversión por pasaje, que minimiza la cantidad del catalizador, las tasas de reciclado y el tamaño de equipo requerido.

El catalizador se puede regenerar periódicamente *in situ*, al aislar el reactor 234 del flujo normal del proceso, purgar con un gas inerte a través de la línea 270 a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 5 bar y a una elevada temperatura en el rango de aproximadamente 400° C a aproximadamente 650° C a fin de extraer el material sin reaccionar adsorbido sobre el catalizador mientras sea práctico, y luego oxidar el carbono depositado a CO₂ por adición de aire u oxígeno diluido con gas inerte a través de la línea 270 al reactor 234 a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 5 bar y una elevada temperatura en el rango de aproximadamente 400° C a aproximadamente 650° C. El dióxido de carbono y el aire residual o gas inerte se eliminan por ventilación del reactor 234 a través de la línea 275 durante el período de regeneración.

El efluente que comprende los productos de hidrocarburos de alto peso molecular y ácido bromhídrico se extrae del segundo reactor 234 a través de la línea 235 y se enfría a una temperatura en el rango de aproximadamente 100° C a aproximadamente 600° C en el intercambiador 236. Tal como se ilustra en la FIG. 9A, el efluente refrigerado se transporta

a través de la líneas 235 y 241 con las válvulas 238 en posición abierta y las válvulas 239 y 243 en posición cerrada y se introduce en un vaso o reactor 240 que contiene un lecho 298 de un óxido de metal de fase sólida. El metal del óxido metálico se selecciona de magnesio (Mg), calcio (Ca), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn) o estaño (Sn). El metal se selecciona por el impacto de sus propiedades físicas y termodinámicas respecto a la temperatura deseada de la operación, y también por los posibles impactos y costos ambientales y de salud. De preferencia se utiliza magnesio, cobre e hierro como metal, donde se prefiere más el magnesio. Estos metales tienen la propiedad de no sólo formar óxidos sino también sales de bromuro, donde las reacciones son reversibles en un rango de temperatura de menos de aproximadamente 500° C. De preferencia, el óxido de metal sólido se inmoviliza sobre un soporte resistente a la atrición adecuado, por ejemplo sílice amorfa sintética, tal como Davicat Grade 57, fabricado por Davison Catalysts of Columbia, Maryland. En el reactor 240 se hace reaccionar el ácido bromhídrico con el óxido metálico a temperaturas inferiores a aproximadamente 600° C y de preferencia entre aproximadamente 300° C a aproximadamente 500° C, de acuerdo con la siguiente fórmula general, en donde M representa el metal:

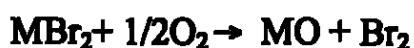


El vapor de agua que resulta de esta reacción se transporta junto con los productos de hidrocarburo de alto peso molecular en la línea 244, 218 y 216 a través de la válvula abierta 219 hasta el intercambiador de calor 220 en donde la mezcla se enfría a una temperatura en el rango de

aproximadamente 0° C a aproximadamente 70° C. Esta mezcla enfriada se conduce al deshidratador 250 para extraer sustancialmente la totalidad del agua proveniente de la corriente de gas. Luego se extrae el agua del deshidratador 250 a través de la línea 253. La corriente de gas seco que contiene los productos de hidrocarburos de alto peso molecular luego se pasa a través de la línea 251 hasta la unidad de recuperación del producto 252 para recuperar C₃ y C₄ según se desee, pero sobre todo la fracción C₅+ en un producto líquido en línea 254. Cualquier método convencional de deshidratación y de recuperación de líquidos tal como una absorción de disecante de lecho sólido seguido, por ejemplo, de condensación refrigerada, expansión criogénica o aceite de absorción circulante, tal como se usa para procesar corriente de gas natural o de gas de refinería, como es conocido por un artesano experto, se puede usar para la implementación de la presente invención. El efluente de vapor residual proveniente de la unidad de recuperación de producto 252 luego se separa en una corriente para purgar 257 que se puede utilizar como combustible para el proceso y un vapor residual de reciclado que se comprime mediante el compresor 258. El vapor residual reciclado descargado desde el compresor 258 se separa en dos fracciones. Una primera fracción igual al menos a 1,5 veces el volumen del gas de alimentación se transporta a través de la línea 262, combinado con el bromo líquido y el gas de alimentación conducido en línea 225 y se pasa a un intercambiador de calor 226 en donde el bromo líquido se vaporiza y se alimenta en el primer reactor 230 en una forma como la antes descrita. La segunda fracción que extrae de la línea 262 a través de la línea 263 y se regula mediante una válvula de control 260, a

una velocidad suficiente para diluir la concentración de bromuro de alquilo en el reactor 234 y absorbe el calor de reacción de manera tal que el reactor 234 se mantiene a la temperatura de operación seleccionada, de preferencia en el rango de aproximadamente 300° C a aproximadamente 400° C, a fin de optimizar la conversión vs. la selectividad y minimizar la tasa de desactivación del catalizador debido al depósito de carbón. En consecuencia, la dilución provista por el efluente de vapor reciclado permite controlar la selectividad de la bromación en el primer reactor 230 además de moderar la temperatura en el segundo reactor 234.

El oxígeno, el aire enriquecido con oxígeno o el aire 210 es provisto mediante soplete o compresor 213 a una presión en el rango de aproximadamente ambiente a aproximadamente 10 bar para bromo a través de la línea 214, la línea 215 y la válvula 249 a través del intercambiador de calor 215, en donde el oxígeno, el aire enriquecido con oxígeno o el aire se precalienta a una temperatura en el rango de aproximadamente 100° C a aproximadamente 500° C en un segundo vaso o reactor 246 que contiene un lecho 299 de un bromuro de metal de fase sólida. El oxígeno reacciona con el bromuro de metal de acuerdo con la siguiente reacción general, en donde M representa el metal:



De esta manera se produce un vapor de bromo seco sustancialmente libre de HBr, así producido para eliminar la necesidad para la posterior separación de agua o ácido bromhídrico a partir del bromo líquido. El reactor 246 se opera a menos de 600° C, y con mayor preferencia entre aproximadamente 300° C a aproximadamente 500° C. El vapor de bromo

obtenido se transporta desde el reactor 246 a través de la línea 247, la válvula 248 y la línea 242 hasta el intercambiador de calor o el condensador 221 en donde el bromo se condensa en líquido. El bromo líquido se transporta a través de la línea 242 hasta un separador 222 en donde el bromo líquido se extrae a través de la línea 225 y se transporta a través de la línea 225 hasta el intercambiador de calor 226 y el primer reactor 230 mediante cualquier medio adecuado, por ejemplo una bomba 224. El aire residual o el oxígeno que no reaccionó se transporta desde el separador 222 a través de la línea 227 hasta una unidad de separador de impurezas de bromo 223, tal como un sistema de separador de impurezas de Venturi que contiene un solvente adecuado, o un medio adsorbente sólido adecuado, como lo seleccione un artesano experto, en donde se captura el resto del bromo. El bromo capturado se desorbe del solvente separador de impurezas o adsorbente por calentamiento u otro medio adecuado y el consecuente bromo recuperado se transporta a través de la línea 212 a la línea 225. El aire u oxígeno limpio de impurezas se elimina por ventilación a través de la línea 229. De esta manera se extraen nitrógeno y cualquier otro componente sustancialmente no reactivo del sistema de la presente invención y por lo tanto no permitido ingresar en la porción del proceso que contiene hidrocarburos; también se evita la pérdida de bromo al medio circundante.

Una ventaja de extraer el HBr mediante la reacción química de acuerdo con la presente forma de realización, en lugar de por simple solubilidad física, consiste en la degradación sustancialmente completa del HBr a niveles bajos con elevadas temperaturas del proceso. Otra ventaja

definida es la eliminación de agua proveniente del bromo extraído, con lo cual se elimina la necesidad de separar las fases de bromo y agua, y de separar el bromo residual de la fase de agua.

Los reactores 240 y 246 se pueden operar en forma cíclica. Tal como se ilustra en la FIG. 9A, se operan las válvulas 238 y 219 en el modo abierto, a fin de permitir la extracción de ácido bromhídrico del efluente que se extrae del segundo reactor 234, mientras que se operan las válvulas 248 y 249 en modo abierto para permitir el flujo de aire, aire enriquecido con oxígeno u oxígeno a través del reactor 246, a fin de oxidar el bromuro de metal sólido que contiene. Una vez producida la conversión significativa del óxido de metal y el bromuro de metal en los reactores 240 y 246, respectivamente, se cierran estas válvulas. En este punto, el lecho 299 del reactor 246 es un lecho sustancialmente de bromuro de metal sólido, mientras que el lecho 298 en el reactor 240 es sustancialmente óxido de metal sólido. Tal como se ilustra en la FIG. 10A, luego las válvulas 245 y 243 se abren para permitir el flujo de oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire a través del reactor 240, a fin de oxidar el bromuro de metal sólido que contiene, mientras se abren las válvulas 239 y 217 para permitir que se retire el efluente que comprende los productos de hidrocarburos de alto peso molecular y ácido bromhídrico del segundo reactor 234 y se introduzca en el reactor 246. Los reactores se operan de esta manera hasta que se haya producido la significativa conversión del óxido de metal y el bromuro de metal en los reactores 246 y 240, respectivamente, y entonces se vuelven a ciclar los reactores en el flujo esquemático ilustrado en la FIG. 9A, al abrir y cerrar las válvulas como ya se indicó.

Cuando se utiliza oxígeno como gas oxidante transportado a través de la línea 210 hasta el reactor usado para oxidar el bromuro de metal sólido contenido en él, la forma de realización del proceso de la presente invención ilustrada en las FIG. 9A y 10A se puede modificar de manera tal que el vapor de bromo producido de cualquiera de los reactores 246 (FIG. 9B) o 240 (FIG. 10B) se transporta a través de las líneas 242 y 225 directamente hasta el primer reactor 230. Dado que el oxígeno es reactivo y no se acumula en el sistema, se obvia la necesidad de condensar el vapor de bromo a líquido para extraer componentes no reactivos, tales como nitrógeno. El compresor 213 no se ilustra en las FIG. 9B y 10B dado que sustancialmente todas las fuentes comerciales de oxígeno, tales como una unidad comercial separadora de aire, proveen oxígeno a la línea 210 con la presión requerida. De no ser así, se puede utilizar un compresor 213 para obtener dicha presión como será evidente para un artesano experto.

En la forma de realización de la presente invención ilustrada en la FIG. 11A, los lechos de partículas de óxido de metal sólido y las partículas de bromuro de metal sólido contenidas en los reactores 240 y 246, respectivamente, se fluidifican y se conectan de la manera descrita más adelante, a fin de proveer a la operación continua de los lechos sin necesidad de proporcionar un equipo, por ejemplo válvulas, para cambiar la dirección del flujo desde y hacia cada reactor. De acuerdo con esta forma de realización, el efluente que comprende los productos de hidrocarburos de alto peso molecular y ácido bromhídrico se extrae del segundo reactor 234 a través de la línea 235, se enfría a una temperatura en el rango de aproximadamente 100° C a aproximadamente 500° C en un intercambiador

236, y se introduce en el fondo de un reactor 240 que contiene un lecho 298 de partículas de óxido de metal sólido. El flujo de este fluido introducido induce a las partículas del lecho 298 a moverse hacia arriba dentro del reactor 240 a medida que el ácido bromhídrico reacciona con el óxido de metal de la manera antes descrita, respecto de la FIG. 9A. En la parte superior del lecho 298 se extraen las partículas que contienen bromuro de metal sustancialmente sólido en el soporte resistente a la atrición debido a la reacción sustancialmente completa del óxido de metal sólido con ácido bromhídrico en un reactor 240, a través de un vertedor o ciclón u otro medio convencional para la separación de sólidos/gases, se hace fluir por gravedad por la línea 259 y se introduce cerca del fondo del lecho 299 de las partículas de bromuro de metal sólido del reactor 246. En la forma de realización ilustrada en la FIG. 11A, se entrega oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire 210 mediante un soplete o compresor 213 a una presión en el rango de aproximadamente ambiente a aproximadamente 10 bar, transportado a través de la línea 214 hasta el intercambiador de calor 215, en donde el oxígeno, el aire enriquecido con oxígeno o el aire se precalientan a una temperatura en el rango de aproximadamente 100° C a aproximadamente 500° C y se introduce a un segundo vaso o reactor 246 debajo del lecho 299 de bromuro de metal de fase sólida. El oxígeno reacciona con bromuro de metal de la manera antes descrita, respecto de la FIG. 9A para producir vapor de bromo seco sustancialmente libre de HBr. El flujo de este gas introducido induce a las partículas del lecho 299 a fluir hacia arriba dentro del reactor 246, a medida que el oxígeno reacciona con el bromuro de metal. En la parte superior del lecho 298 se extraen las

partículas que contienen sustancialmente óxido de metal sólido en el soporte resistente a la atrición debido a la reacción sustancialmente completa del bromuro de metal sólido con oxígeno en el reactor 246 mediante un vertedor o ciclón u otro medio convencional de separación de sólido/gas, se deja fluir por gravedad por la línea 264 y se introduce en la parte inferior del lecho 298 de partículas de óxido de metal sólido en el reactor 240. De esta manera se pueden operar los reactores 240 y 246 en forma continua, sin cambiar los parámetros de operación.

En la forma de realización ilustrada en la FIG. 118, se utiliza oxígeno como gas oxidante y se transporta a través de la línea 210 hasta el reactor 246. En consecuencia, la forma de realización del proceso de la presente invención ilustrada en la FIG. 11A se modifica de manera tal que el vapor de bromo producido en el reactor 246 se transporta a través de las líneas 242 y 225 directamente hasta el primer reactor 230. Dado que el oxígeno es reactivo y no se acumula en el sistema se obvia la necesidad de condensar el vapor bromo a líquido, a fin de eliminar los componentes que no reaccionaron, tales como nitrógeno. El compresor 213 no se ilustra en la FIG. 118 dado que sustancialmente todas las fuentes comerciales de oxígeno, tales como una unidad de separación de aire comercial, provee oxígeno a la línea 210 a la presión requerida. De no ser así, se puede usar un compresor 213 para obtener esta presión, como será obvio para un artesano experto.

De acuerdo con otra forma de realización del proceso de la presente invención, ilustrada en la FIG. 12, los estadios de la bromación de alquilo y la conversión de bromuro de alquilo se operan en forma sustancialmente

similar a los estadios correspondientes descritos en detalle respecto de la FIG. 9A, salvo como se analiza más adelante. El aire u oxígeno residual y el vapor de bromo que emanan del reactor 246 son transportados a través de la línea 247, la válvula 248, y la línea 242 y la válvula 300 hasta el intercambiador de calor o condensador 221, en donde el gas que contiene bromo se enfría a una temperatura en el rango de aproximadamente 30° C a aproximadamente 300° C. El vapor que contiene bromo luego se transporta a través de la línea 242 al vaso o reactor 320 que contiene un lecho 322 de un bromuro de metal de fase sólida en un estado de valencia reducido. El metal del bromuro de metal en estado de valencia reducido se selecciona de cobre (Cu), hierro (Fe) o molibdeno (Mo). El metal se selecciona por el impacto de sus propiedades físicas y termodinámicas respecto de la temperatura de operación deseada, y también por los posibles impactos y costo sobre el ambiente y la salud. De preferencia, se utilizan cobre y hierro como metal, donde cobre es el de mayor preferencia. El bromuro de metal sólido se inmoviliza de preferencia sobre un soporte resistente a la atrición adecuado, por ejemplo una sílice amorfa sintética, tal como Davicat Grade 57, fabricado por Davison Catalysts of Columbia, Maryland. En el reactor 320 se hace reaccionar el bromo vapor con el bromuro de metal de fase sólida, de preferencia retenido sobre un soporte resistente a la atrición adecuado a temperaturas por debajo de aproximadamente 300° C y de preferencia entre aproximadamente 30° C y aproximadamente 200° C, de acuerdo con la siguiente fórmula general, en donde M² representa el metal:



De esta manera, se almacena el bromo como un segundo bromuro de metal, es decir $2M^2Br_{n+1}$, en el reactor 320, mientras que el vapor obtenido, que contiene aire u oxígeno residual se elimina por ventilación del reactor 320 a través de la línea 324, la válvula 326 y la línea 318.

La corriente de gas que contiene alcanos de bajo peso molecular, compuesta de la mezcla de gas de alimentación (línea 211) y una corriente de gas reciclado, se transporta o conduce a través de la línea 262, el intercambiador de calor 352, en donde la corriente de gas se precalienta a una temperatura en el rango de aproximadamente $150^{\circ}C$ a aproximadamente $600^{\circ}C$, la válvula 304 y la línea 302 a un segundo vaso o reactor 310 que contiene un lecho 312 de un bromuro de metal de fase sólida en un estado de valencia oxidado. El metal del bromuro de metal en estado de valencia oxidado se selecciona de cobre (Cu), hierro (Fe), o molibdeno (Mo). El metal se selecciona por el impacto de sus propiedades físicas y termodinámicas respecto de la temperatura de operación deseada, y también por los posibles impactos y costos sobre el medio ambiente y la salud. De preferencia, se emplean cobre o hierro como el metal, donde cobre es el de mayor preferencia. El bromuro de metal sólido en estado oxidado se inmoviliza de preferencia sobre un soporte resistente a la atrición adecuado, por ejemplo una sílice amorfa sintética tal como Davicat Grade 57, fabricado por Davison Catalysts de Columbia, Maryland. La temperatura de la corriente de gas es de aproximadamente $150^{\circ}C$ a aproximadamente $600^{\circ}C$, y de preferencia de aproximadamente $200^{\circ}C$ a aproximadamente $450^{\circ}C$. En el segundo reactor 310, la temperatura de la corriente de gas descompone térmicamente el bromuro de metal de fase

sólida en un estado de valencia oxidado, para dar vapor de bromo elemental y un bromuro de metal sólido en estado reducido de acuerdo con la siguiente fórmula general, en donde M^2 representa el metal:



El bromo vapor obtenido se transporta con la corriente de gas que contiene alcanos de bajo peso molecular a través de las líneas 314, 315, la válvula 317, la línea 330, el intercambiador de calor 226 antes de ser introducido al reactor de bromación de alquilo 230.

Los reactores 310 y 320 se pueden operar en forma cíclica. Tal como se ilustra en la FIG. 12, se opera la válvula 304 en modo abierto, a fin de permitir el transporte de la corriente de gas que contiene alcanos de bajo peso molecular hasta el segundo reactor 310, mientras que la válvula 317 se opera en modo abierto a fin de permitir el transporte de esta corriente de gas con vapor de bromo generada en el reactor 310 hasta el reactor de bromación de alquilo 230. De modo similar, se opera la válvula 306 en modo abierto para permitir el transporte del vapor de bromo proveniente del reactor 246 hasta el reactor 320, mientras se opera la válvula 326 en el modo abierto a fin de permitir la ventilación del aire u oxígeno residual desde el reactor 320. Una vez que se haya producido significativa conversión del bromuro de metal reducido y del bromuro de metal oxidado en los reactores 320 y 310, respectivamente, hasta los correspondientes estados oxidado y reducido, estas válvulas se cierran como se ilustra en la FIG. 13. En este punto, el lecho 322 del 320 es un lecho de sustancialmente bromuro de metal en un estado oxidado, mientras que el lecho 312 del reactor 310 es sustancialmente bromuro de metal en estado reducido. Tal

como se ilustra en la FIG. 13, las válvulas 304, 317, 306 y 326 están cerradas, y las válvulas 308 y 332 se abren para permitir el transporte o conducción de la corriente de gas que contiene alcanos de bajo peso molecular a través de la línea 262, el intercambiador de calor 352, en donde la corriente de gas se calienta a un rango de aproximadamente 150° C a aproximadamente 600° C, la válvula 308 y la línea 309 hasta el reactor 320, a fin de descomponer térmicamente el bromuro de metal de fase sólida en un estado de valencia oxidado, para dar vapor de bromo elemental y bromuro de metal sólido en estado reducido. También se abre la válvula 332 a fin de permitir el transporte del vapor bromo obtenido con la corriente de gas que contiene alcanos de bajo peso molecular a través de las líneas 324 y 330 y el intercambiador de calor 226, antes de introducirlo al reactor de bromación de alquilos 230. Además, se abre la válvula 300 para permitir el transporte de vapor bromo que emana del reactor 246 a través de la línea 242 por intercambiador 221 y hasta el reactor 310, en donde el bromuro de metal de fase sólida en un estado de valencia reducido reacciona con el bromo a fin de almacenarlo en forma efectiva como bromuro de metal. Además, se abre la válvula 316 para permitir la ventilación del gas obtenido, sustancialmente privado de bromo, a través de las líneas 314 y 318. Los reactores se operan de esta forma hasta obtener significativa conversión de los lechos de bromuro de metal reducido y bromuro de metal oxidado en los reactores 310 y 320, respectivamente, hasta los correspondientes estados oxidados y reducidos, y entonces se vuelven a ciclar los reactores al flujo esquemático que se ilustra en la FIG. 12, al abrir y cerrar las válvulas como ya se analizó.

125 135

En la forma de realización de la presente invención ilustrada en la FIG. 14, los lechos 312 y 322 contenidos en los reactores 310 y 320, respectivamente, se hacen fluidos y se conectan de la manera descrita más adelante, a fin de proporcionar la operación continua de los lechos, sin necesidad de proveer equipos, por ejemplo válvulas, para cambiar la dirección del flujo desde y hacia cada reactor. De acuerdo con esta forma de realización, el gas que contiene bromo extraído del reactor 246 a través de la línea 242 se enfría a una temperatura en el rango de aproximadamente 30° C a aproximadamente 300° C en los intercambiadores 370 y 372, y se introduce en la parte inferior del reactor 320 que contiene un lecho sólido en movimiento 322 en estado fluido. El flujo de este fluido introducido induce el flujo hacia arriba de las partículas del lecho 322 dentro del reactor 320 a medida que el vapor de bromo reacciona con el bromuro de metal reducido que ingresa en la parte inferior del lecho 322 de la manera antes descrita, respecto de la FIG. 12. En la parte superior del lecho 322, las partículas que contienen sustancialmente bromuro de metal oxidado en el soporte resistente a la atrición, debido a la reacción sustancialmente completa del bromuro de metal reducido con vapor de bromo en el reactor 320 se extraen mediante un vertedor, ciclón u otro medio convencional de separación de sólidos/gases, fluye por gravedad por la línea 359 y se introduce en la parte inferior del lecho 312 del reactor 310. En la forma de realización ilustrada en la FIG. 14, la corriente de gas que contiene alcanos de bajo peso molecular, compuesta por una mezcla de gas de alimentación (línea 211) y una corriente de gas reciclado, se transporta o conduce a través de la línea 262 y el

26

intercambiador de calor 352, en donde la corriente de gas se calienta hasta un rango de aproximadamente 150° C a aproximadamente 600° C y se introduce en el reactor 310. La corriente de gas-caliente descompone térmicamente el bromuro de metal de fase sólida en un estado de valencia oxidado presente al entrar en la parte inferior del lecho 312, a fin de dar vapor de bromo elemental y bromuro de metal sólido en estado reducido. El flujo de este gas introducido induce el flujo hacia arriba de las partículas del lecho 312 dentro del reactor 310, a medida que el bromuro de metal oxidado se descompone térmicamente. En la parte superior del lecho 312 se extraen las partículas que contienen sustancialmente bromuro de metal sólido reducido en el soporte resistente a la atrición, debido a la descomposición térmica sustancialmente completa en el reactor 310, mediante un vertedor o ciclón, u otro medio convencional de separación de gases/sólidos y el flujo por gravedad por la línea 364, y se introduce en la parte inferior del lecho 322 de las partículas en el 310. De esta manera se pueden operar los reactores 310 y 320 en forma continua, al cambiar los parámetros de operación.

El proceso de la presente invención es menos oneroso que el proceso convencional, dado que opera a bajas presiones en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bar y a temperaturas relativamente bajas en el rango de aproximadamente 20° C a aproximadamente 60° C para la fase de gas, y de preferencia de aproximadamente 20° C a aproximadamente 180° C para la fase líquida. Estas condiciones de operación permiten el uso de equipos de menor costo, de diseño relativamente simple, construido de aleaciones metálicas de fácil

acceso para la fase gaseosa y vasos, tuberías y bombas revestidos en polímeros para la fase líquida. El proceso de la presente invención también es más eficiente, dado que se requiere menos energía para la operación y se minimiza la producción de exceso de dióxido de carbono como subproducto no deseado. El proceso tiene capacidad para producir directamente un producto de hidrocarburos mixto que contiene componentes con diversos pesos moleculares en el rango de combustibles de gas de petróleo licuado (LPG) y gasolina para motores con sustancial contenido aromático, por lo que aumenta significativamente el valor de octanos de los componentes de combustible del rango de gasolina.

Si bien se han descrito y mostrado las formas de realización anteriores de preferencia de la invención, se entiende que se pueden hacer alternativas y modificaciones, tales como las sugeridas u otras, que se incluyen en el alcance de la invención.

1. Un proceso para convertir alcanos gaseosos a hidrocarburos líquidos que comprende:

Reacción de una alimentación gaseosa que tiene alcanos de mas bajo peso molecular con vapor de bromo para formar bromuros de alquil y ácido bromhídrico; y

Reacción de dichos bromuros de alquil y ácido bromhídrico en la presencia de un catalizador de aluminosilicato cristalino sintético y a una temperatura suficiente para formar hidrocarburos de mas alto peso molecular y vapor de ácido bromhídrico.

2. El proceso de la reivindicación 1 donde dicho vapor de bromo esta sustancialmente seco, en consecuencia evitando la formación dióxido de carbón significativa conjuntamente con los bromuros de alquil mencionados.
 3. El proceso de la reivindicación 1 donde la alimentación gaseosa mencionada es gas natural.
 4. El proceso de la reivindicación 3 donde el gas natural mencionado es tratado para remover de él sustancialmente todos los compuestos de azufre y dióxido de carbono antes de reaccionarlo con el vapor de bromo mencionado.
 5. El proceso de la reivindicación 1 donde la temperatura mencionada es de cerca de 150 °C a cerca de 400 °C.
 6. El proceso de la reivindicación 5 donde la temperatura mencionada es de cerca de 250 °C a cerca de 350 °C.
-

7. El proceso de la reivindicación 1 donde el catalizador de aluminosilicato cristalino mencionado es un catalizador de zeolita.
8. El proceso de la reivindicación 7 donde el catalizador de zeolita mencionado es una catalizador de zeolita ZSM-5 y los hidrocarburos de mas alto peso molecular contiene una fracción C_{7+} que esta compuesta primordialmente de sustituyentes aromáticos.
9. El proceso de la reivindicación 8 donde el catalizador de zeolita ZSM-5 está modificado con al menos un catión modificador seleccionado de hidrógeno y metales alcalinos del grupo IA, o metales de tierras alcalinas del Grupo IIA.
- 10.El proceso de la reivindicación 9 donde el catalizador de zeolita ZSM-5 está modificado por un ión de intercambio con al menos un catión seleccionado de hidrógeno, sodio, potasio, cesio, magnesio, calcio o bario.
- 11.El proceso de la reivindicación 1 incluyendo además.

Remoción del vapor de ácido bromhídrico de dichos hidrocarburos de mas alto peso molecular por una reacción de neutralización con una solución acuosa que contiene productos de reacción obtenidos por oxidación de una solución acuosa que contiene una sal de bromuro de metal, el metal de dicha sal de bromuro de metal es seleccionado de bromuro Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca o Mg.

- 12.El proceso de la reivindicación 1 donde dicho vapor de bromo es producido por oxidación de una solución acuosa de sal de bromuro de metal, el metal de dicha sal de bromuro de metal es seleccionado de Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca o Mg

13.El proceso de la reivindicación 1 incluyendo además

Remoción del vapor de ácido bromhídrico de dichos hidrocarburos de mas alto peso molecular por disolución en agua formando ácido bromhídrico, tal solución de ácido bromhídrico es neutralizada por una reacción con una solución acuosa que contiene un hidróxido de metal obtenido por oxidación de una solución acuosa de sal de bromuro de metal con oxígeno, el metal de dicha sal de bromuro de metal es seleccionado de Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca o Mg.

14.El proceso de la reivindicación 1 donde dicho vapor de ácido bromhídrico es removido de los hidrocarburos de mas alto peso molecular mencionados por disolución en agua formando ácido bromhídrico, la solución de ácido bromhídrico mencionada es evaporada y reaccionada con un óxido de metal, dicho óxido de metal es obtenido por oxidación de una sal de bromuro de metal contenida en un soporte poroso, el metal de dicha sal de bromuro de metal es seleccionado del grupo de Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca o Mg.

15.El proceso de la reivindicación 1 donde dicho vapor de bromo es producido por oxidación de una sal de bromuro de metal contenida en un soporte poroso, el metal de dicha sal de bromuro de metal es seleccionado del grupo de Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca o Mg.

16.El proceso de la reivindicación 1 donde dichos hidrocarburos de mas alto peso molecular contienen fracciones C₃, C₄ y C₅⁺ mezcladas con alcanos mas bajos de exceso, el proceso comprende además:

Deshidratar los hidrocarburos de mas alto peso molecular mencionados a un punto de condensación de cerca de -20°C , o menos de tal manera de recobrar la fracción C_5^{+} mencionada como un líquido.

17.El proceso de la reivindicación 16 comprende además:

Mezclar al menos una porción de dichas fracciones C_3 y C_4 con el bromuro de alquil mencionado y el ácido bromhídrico mencionado antes del paso de reacción sobre el catalizador de aluminosilicato cristalino sintético.

18.Un proceso para convertir alcanos de mas bajo peso molecular a hidrocarburos líquidos que comprende:

Reacción de una alimentación gaseosa que contiene alcanos de bajo peso molecular con vapor de bromo para formar bromuros de alquil y ácido bromhídrico;

Reacción de dichos bromuros de alquil y ácido bromhídrico en la presencia de un catalizador de aluminosilicato cristalino sintético para formar hidrocarburos de mas alto peso molecular y vapor de ácido bromhídrico, y

Conversión de dicho ácido bromhídrico a bromo.

19.El proceso de la reivindicación 18 incluyendo además:

Deshidratación de los hidrocarburos de más alto peso molecular mencionados.

20.El proceso de la reivindicación 18 incluyendo además:

Reciclado del bromo mencionado que es convertido del ácido bromhídrico al paso mencionado de reacción con una alimentación gaseosa, tal bromo es reciclado como un vapor.

21. Un proceso para convertir alcanos gaseosos a hidrocarburos líquidos que comprende:

Reacción de una alimentación gaseosa que contiene alcanos de bajo peso molecular con vapor de bromo para formar bromuros de alquil y ácido bromhídrico;

Reacción de dichos bromuros de alquil y ácido bromhídrico en la presencia de un catalizador de aluminosilicato cristalino sintético y a una temperatura suficiente para formar hidrocarburos de mas alto peso molecular y vapor de ácido bromhídrico;

Remoción del vapor de ácido bromhídrico mencionado de los hidrocarburos de mas alto peso molecular mencionados por reacción del mencionado vapor de ácido bromhídrico con un óxido de metal para formar un bromuro de metal y vapor.

22. El proceso de la reivindicación 21, donde el metal mencionado de dicho óxido de metal es magnesio, calcio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc o estaño.

23. El proceso de la reivindicación 22, donde el óxido de metal mencionado es soportado sobre un vehículo sólido.

24.El proceso de la reivindicación 23, donde el óxido de metal mencionado es contenido en un lecho en un reactor.

25.El proceso de la reivindicación 21 incluyendo además:

Reacción de dicho bromuro de metal con un gas que contiene oxígeno para obtener un óxido de metal y el vapor de bromo mencionado.

26.El proceso de la reivindicación 25 donde dicho vapor de bromo es usado en el paso de reacción de la alimentación gaseosa que contiene alcanos de mas bajo peso molecular.

27.Un proceso para convertir los alcanos gaseosos a hidrocarburos líquidos que incluye:

Reacción de una alimentación gaseosa que contiene alcanos de bajo peso molecular con vapor de bromo para formar bromuros de alquil y ácido bromhídrico;

Reacción de dichos bromuros de alquil y ácido bromhídrico en la presencia de un catalizador de aluminosilicato cristalino sintético y a una temperatura suficiente para formar hidrocarburos de mas alto peso molecular y vapor de ácido bromhídrico; y

Trasporte de dicho vapor de ácido bromhídrico y de los hidrocarburos de mas alto peso molecular mencionados a un primer recipiente que tiene un lecho de partículas de óxido de metal, dicho vapor de ácido bromhídrico reacciona con el lecho de partículas de óxido de metal mencionado para formar partículas de bromuro de metal y vapor.

28.El proceso de la reivindicación 27 incluyendo además:

Paso de un gas que contiene oxígeno a través de un segundo recipiente que tiene un lecho de partículas de bromuro de metal para formar partículas de óxido de metal y vapor de bromo.

29.El proceso de la reivindicación 8 que incluye además

Trasporte del vapor de bromo dicho al paso mencionado de reaccionar con el alimentador gaseoso dicho.

30.El proceso de la reivindicación 28 donde después de que sustancialmente todas las partículas de óxido de metal mencionadas en el lecho referido en el primer recipiente han sido convertidas a las partículas de bromuro de metal dichas, dicho proceso incluye además:

Pasar un gas que contiene oxígeno a través de dicho primer recipiente que tiene un lecho de partículas de bromuro de metal para formar partículas de óxido de metal y vapor de bromo.

31.El proceso de la reivindicación 31 que comprende además:

Trasporte de dicho vapor de bromo al primer paso mencionado de reacción con la alimentación gaseosa dicha.

32.El proceso de la reivindicación 30 donde después de que sustancialmente todas las partículas de bromuro de metal mencionadas en el lecho referido en el segundo recipiente mencionado han sido convertidas a partículas del óxido de metal referido y al vapor de bromo dicho, dicho proceso incluye además:

Trasporte del vapor de ácido bromhídrico mencionado y de los hidrocarburos de mas alto peso molecular referidos al segundo recipiente indicado, dicho

vapor de ácido bromhídrico reacciona con las partículas de óxido de metal en el segundo recipiente para formar partículas de bromuro de metal y vapor.

33.El proceso de la reivindicación 28 incluye además:

Transportar al mismo tiempo las partículas de óxido de metal referidas del segundo recipiente mencionado al primer recipiente indicado y las partículas de bromuro de metal mencionadas del primer recipiente indicado al segundo recipiente referido.

34.El proceso de la reivindicación 28 donde el metal mencionado del óxido de metal referido y del bromuro de metal mencionado es magnesio, calcio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc o estaño.

35.Un proceso para convertir alcanos gaseosos a hidrocarburos líquidos que incluye:

Reacción de una alimentación gaseosa que contiene alcanos de bajo peso molecular con vapor de bromo para formar bromuros de alquil y ácido bromhídrico;

Reacción de dichos bromuros de alquil y ácido bromhídrico en la presencia de un catalizador de aluminosilicato cristalino sintético y a una temperatura suficiente para formar hidrocarburos de mas alto peso molecular y vapor de ácido bromhídrico; y

Remover dicho vapor de ácido bromhídrico de los hidrocarburos de más alto peso molecular mencionados mediante reacción con un óxido de metal para un primer bromuro de metal y vapor;

Oxidar dicho primer bromuro de metal con un gas que contiene oxígeno para formar vapor de bromo; y

Reaccionar dicho vapor de bromo con un bromuro de metal reducido para formar un segundo bromuro de metal.

36.El proceso de la reivindicación 35 que comprende además:

Contactar el segundo bromuro de metal mencionado con la alimentación gaseosa referida de ese modo descomponiendo térmicamente el segundo bromuro de metal mencionado al vapor de bromo referido y al bromuro de metal reducido mencionado.

37.El proceso de la reivindicación 36 donde el vapor de bromo mencionado que es generado por descomposición térmica del segundo bromuro de metal referido y la alimentación gaseosa referida son reaccionados para formar bromuros de alquil y ácido bromhídrico.

38.El proceso de la reivindicación 35 donde dicho bromuro de metal reducido es contenido en un lecho en un tercer recipiente y vapor de bromo es reaccionado con dicho bromuro de metal reducido en el tercer recipiente referido para formar un segundo bromuro de metal.

39.El proceso de la reivindicación 38 donde después de que sustancialmente todo el bromuro de metal reducido mencionado en el lecho indicado en el tercer recipiente mencionado ha sido convertido a un segundo bromuro de metal, dicho proceso incluye además:

Contactar dicho segundo bromuro de metal con la alimentación de gas referida de este modo descomponiendo térmicamente el segundo bromuro de metal dicho al vapor de bromo mencionado y al referido bromuro de metal reducido.

40.El proceso de la reivindicación 38 donde el segundo bromuro de metal es contenido en un lecho en un cuarto recipiente y el segundo bromuro de metal mencionado es descompuesto térmicamente en dicho cuarto recipiente a vapor de bromo y al bromuro de metal reducido.

41.El proceso de la reivindicación 40 donde después de que sustancialmente toda el segundo bromuro de metal mencionado en dicho lecho en el cuarto recipiente indicado ha sido térmicamente descompuesto al vapor de bromo referido y al bromuro de metal reducido mencionado, dicho proceso incluye además:

Reacción de dicho vapor de bromo y dicho bromuro de metal reducido para formar un segundo bromuro de metal.

42.El proceso de la reivindicación 38 incluyendo además:

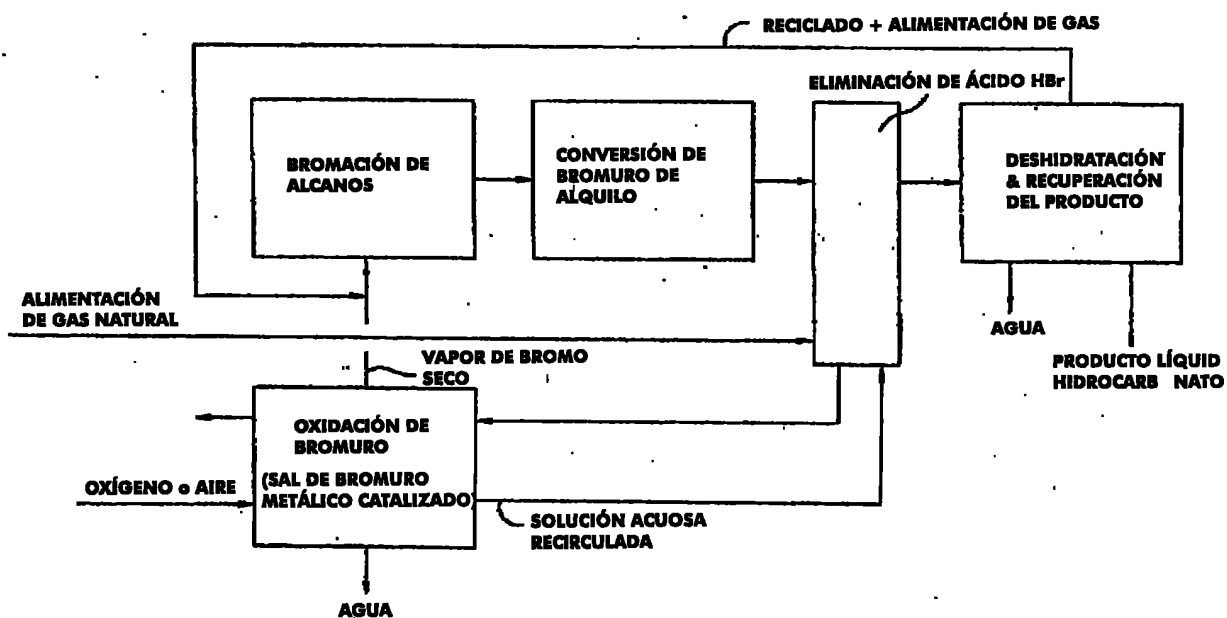
Trasporte al mismo tiempo del segundo bromuro de metal mencionado del tercer recipiente indicado al cuarto recipiente mencionado y del bromuro de metal reducido dicho del cuarto recipiente mencionado al tercer recipiente referido.

RESUMEN

PROCESO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS EN HIDROCARBUROS LÍQUIDOS

Un proceso para convertir alcanos gaseosos en hidrocarburos líquidos, en donde una alimentación gaseosa que contiene alcanos se hace reaccionar con un vapor seco de bromo, para formar bromuros de alquilo y vapor de ácido bromhídrico. La mezcla de bromuros de alquilo y ácido bromhídrico luego se hace reaccionar sobre un catalizador de silicato de aluminio cristalino sintético, tal como zeolita ZSM-5, a una temperatura de aproximadamente 150° C a aproximadamente 450° C, para formar hidrocarburos de mayor peso molecular y vapor de ácido bromhídrico. El propano y el butano que comprenden una porción de los productos se pueden recuperar o reciclar mediante el proceso para formar hidrocarburos C₅+ adicionales. Se describen diversos métodos para extraer el vapor de ácido bromhídrico a partir de hidrocarburos de mayor peso molecular y generar bromo a partir de ácido bromhídrico para su uso en el proceso.

FIG. 1



2065181

140
20614

FIG. 2

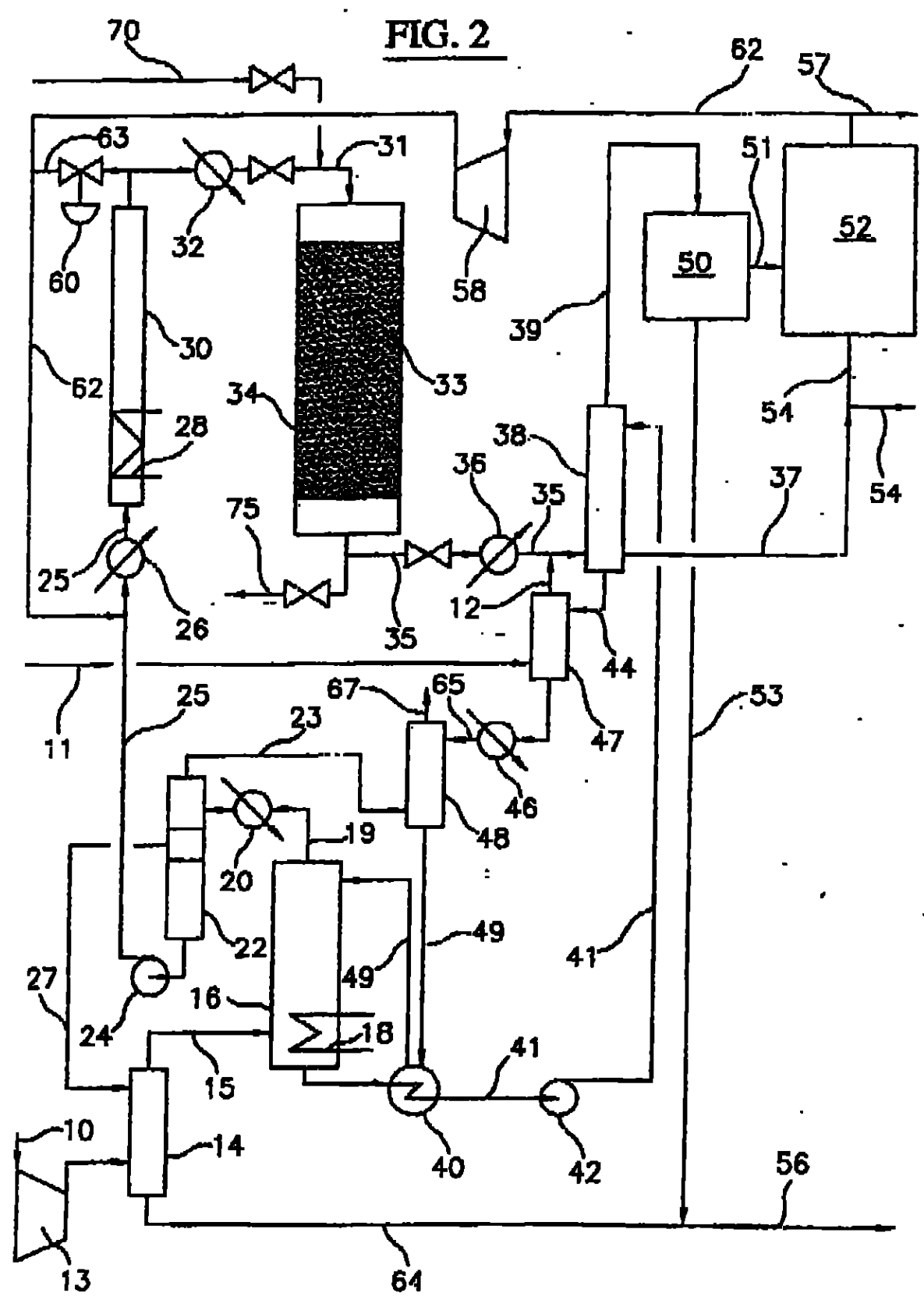


FIG. 3

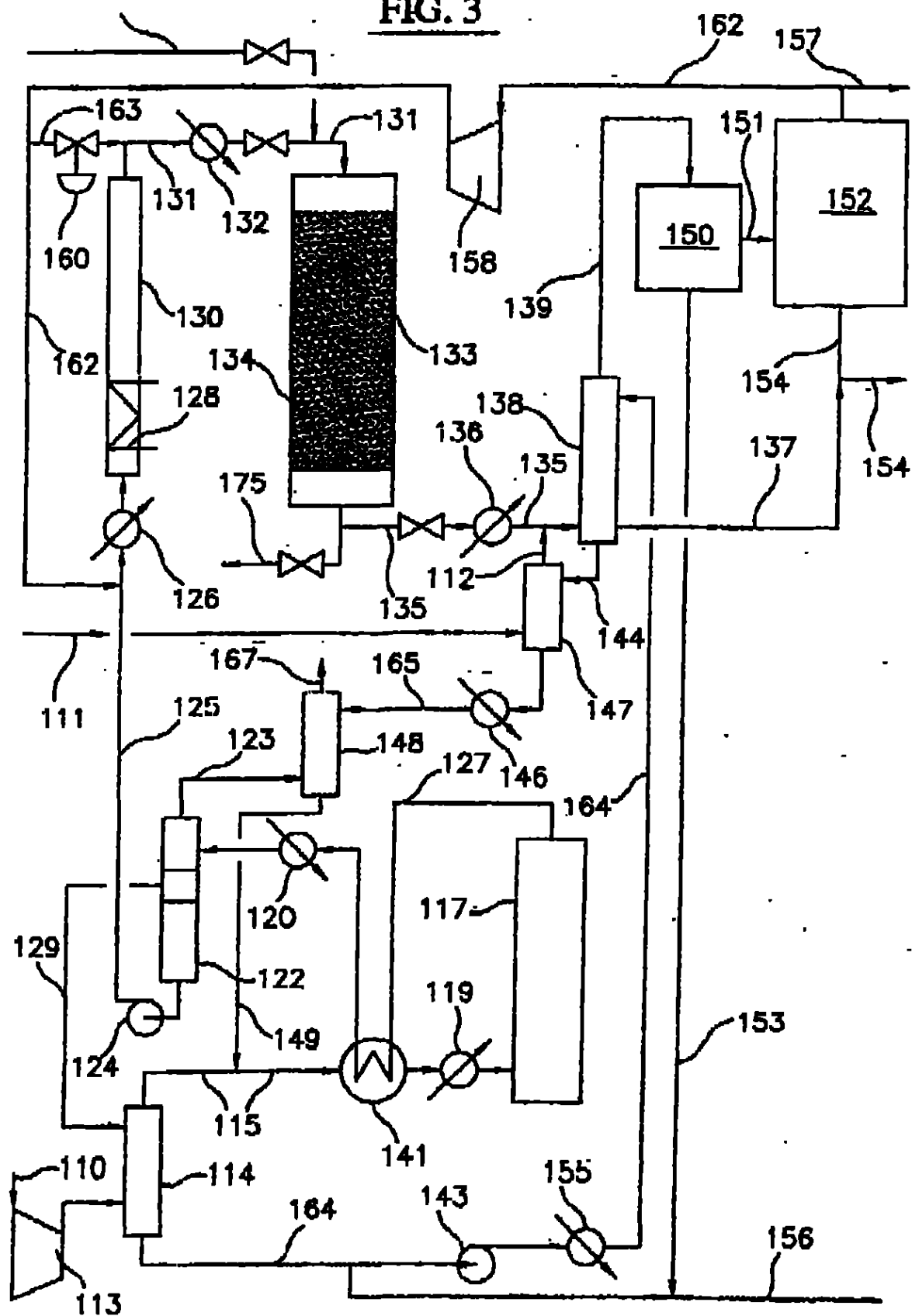


FIG. 4

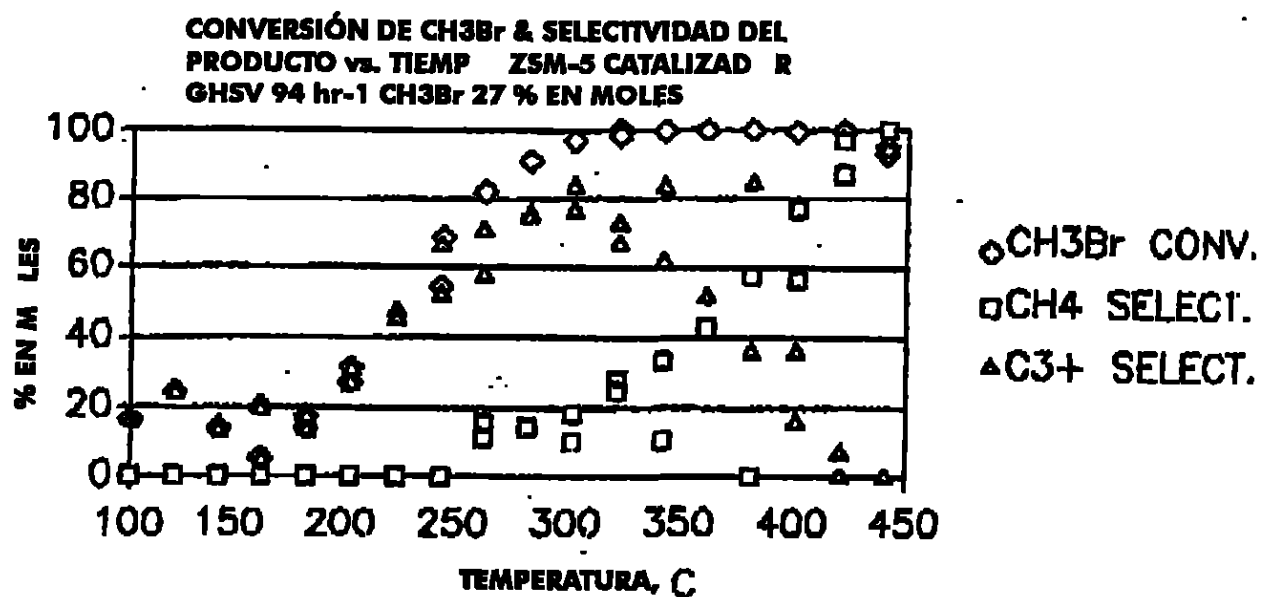


FIG. 5

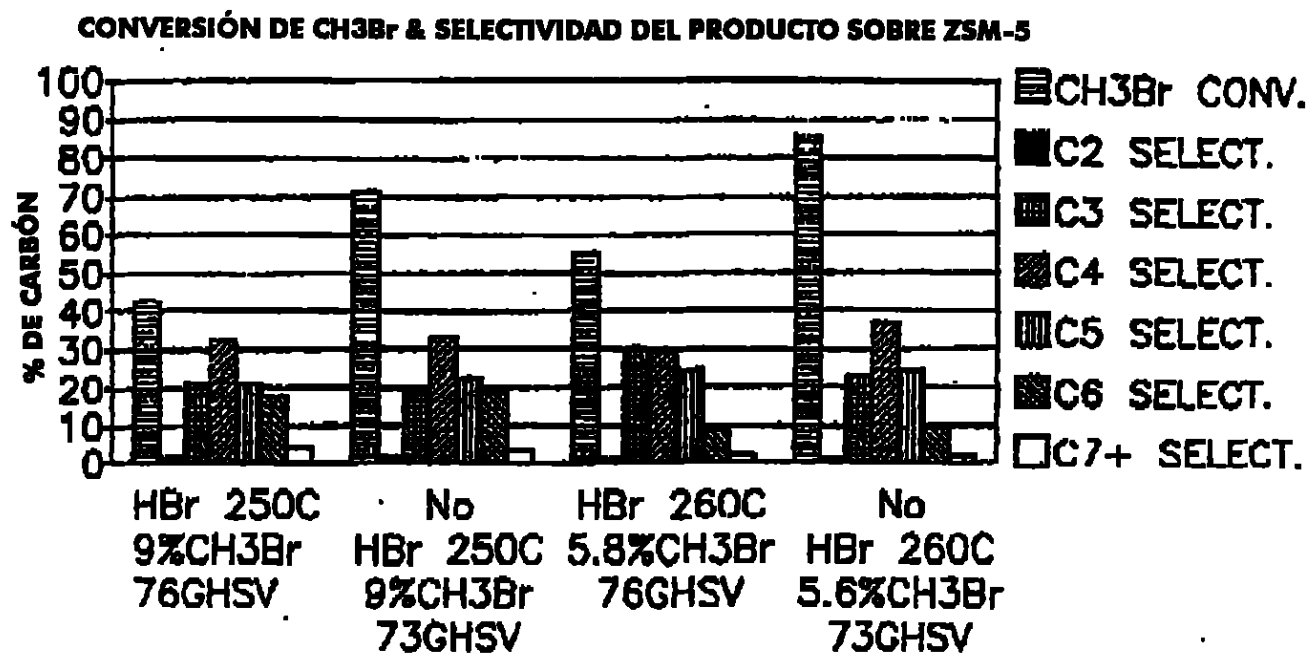


FIG. 6

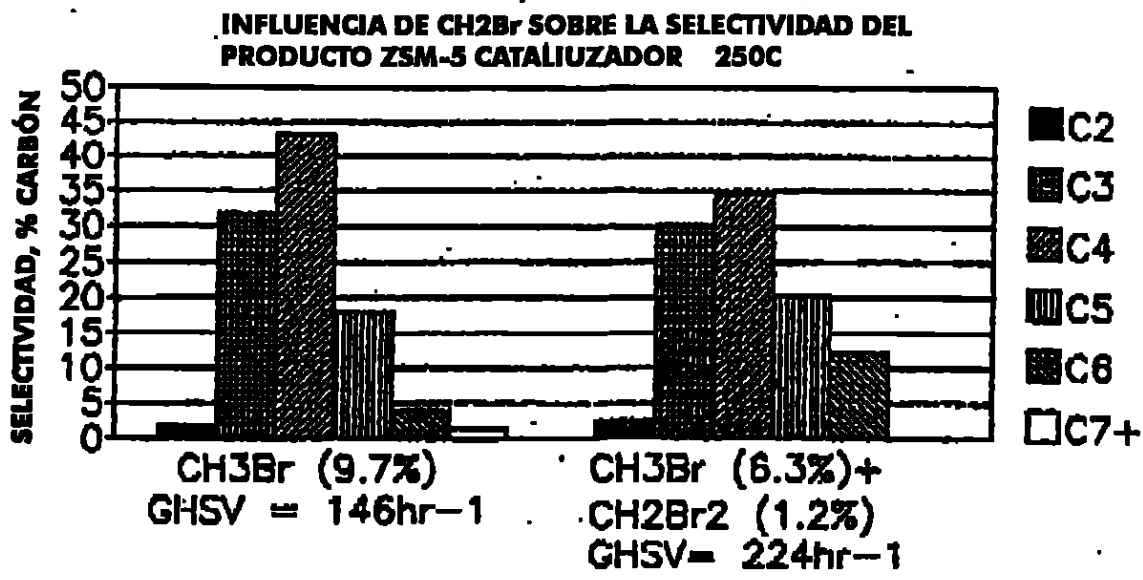


FIG. 7

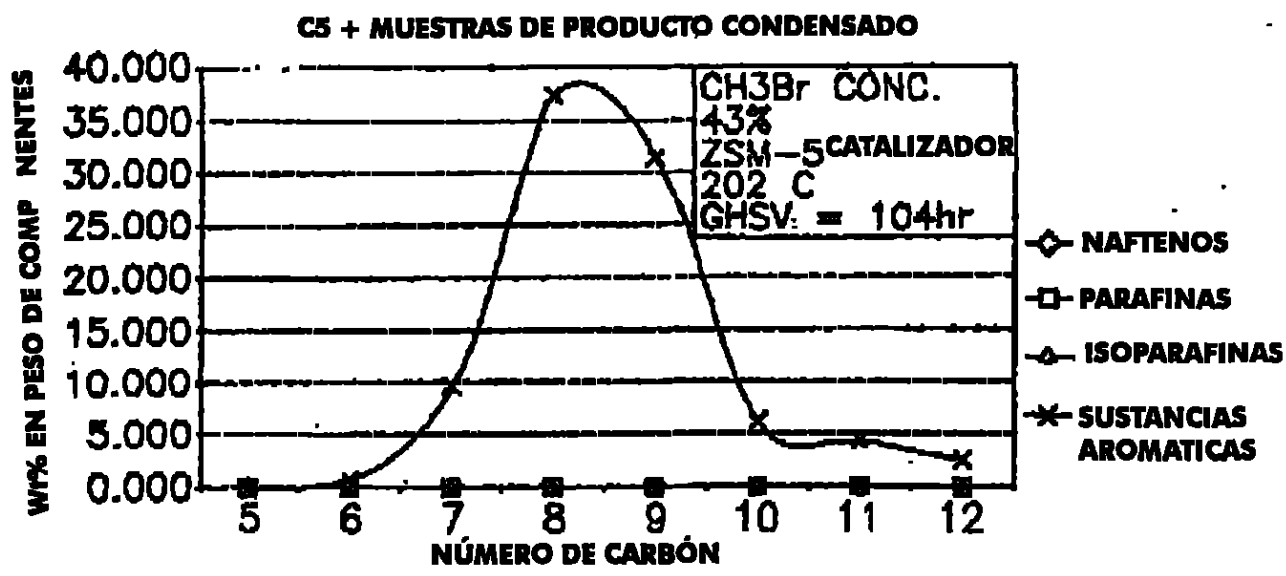


FIG. 8

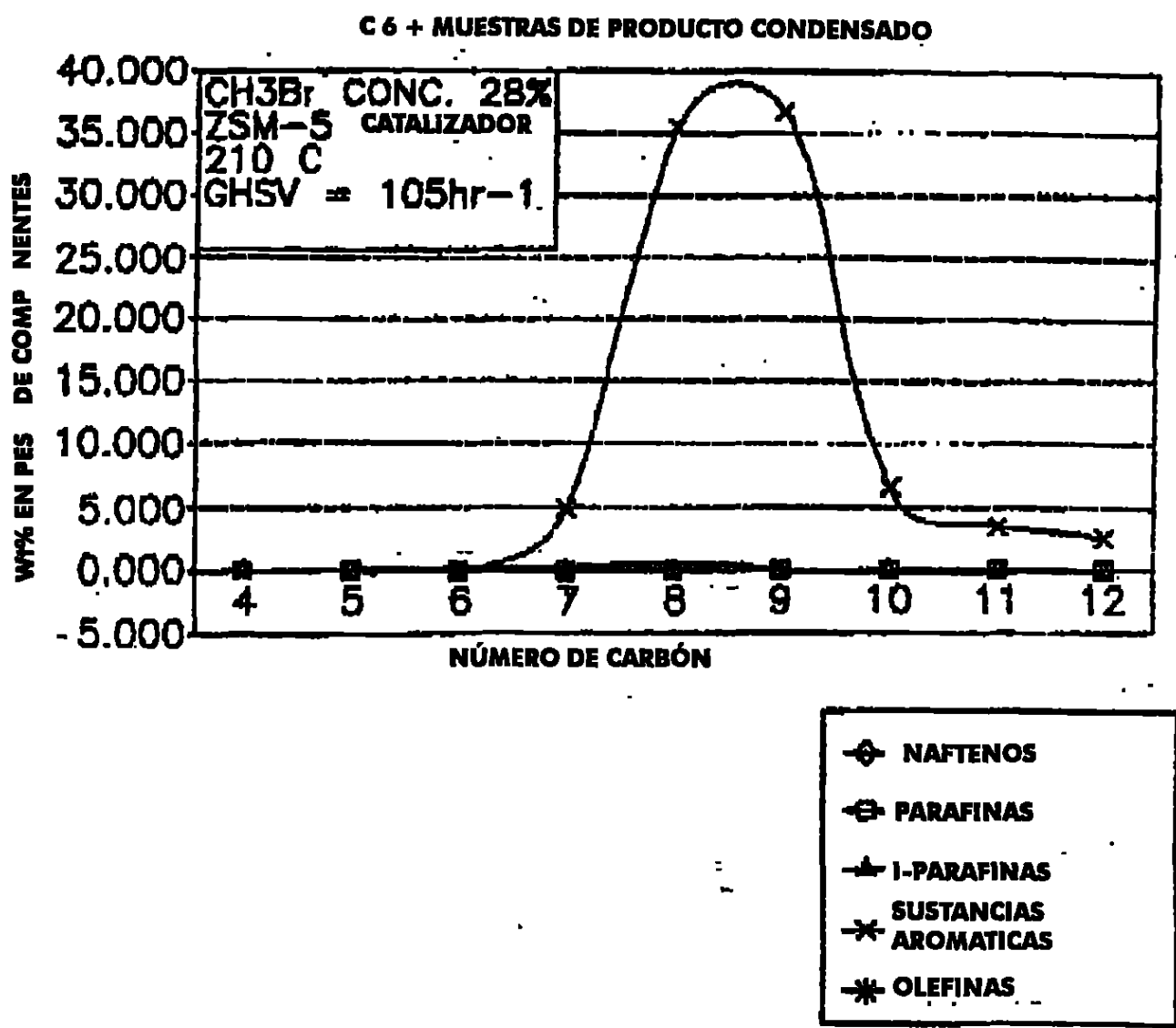


FIG. 9A

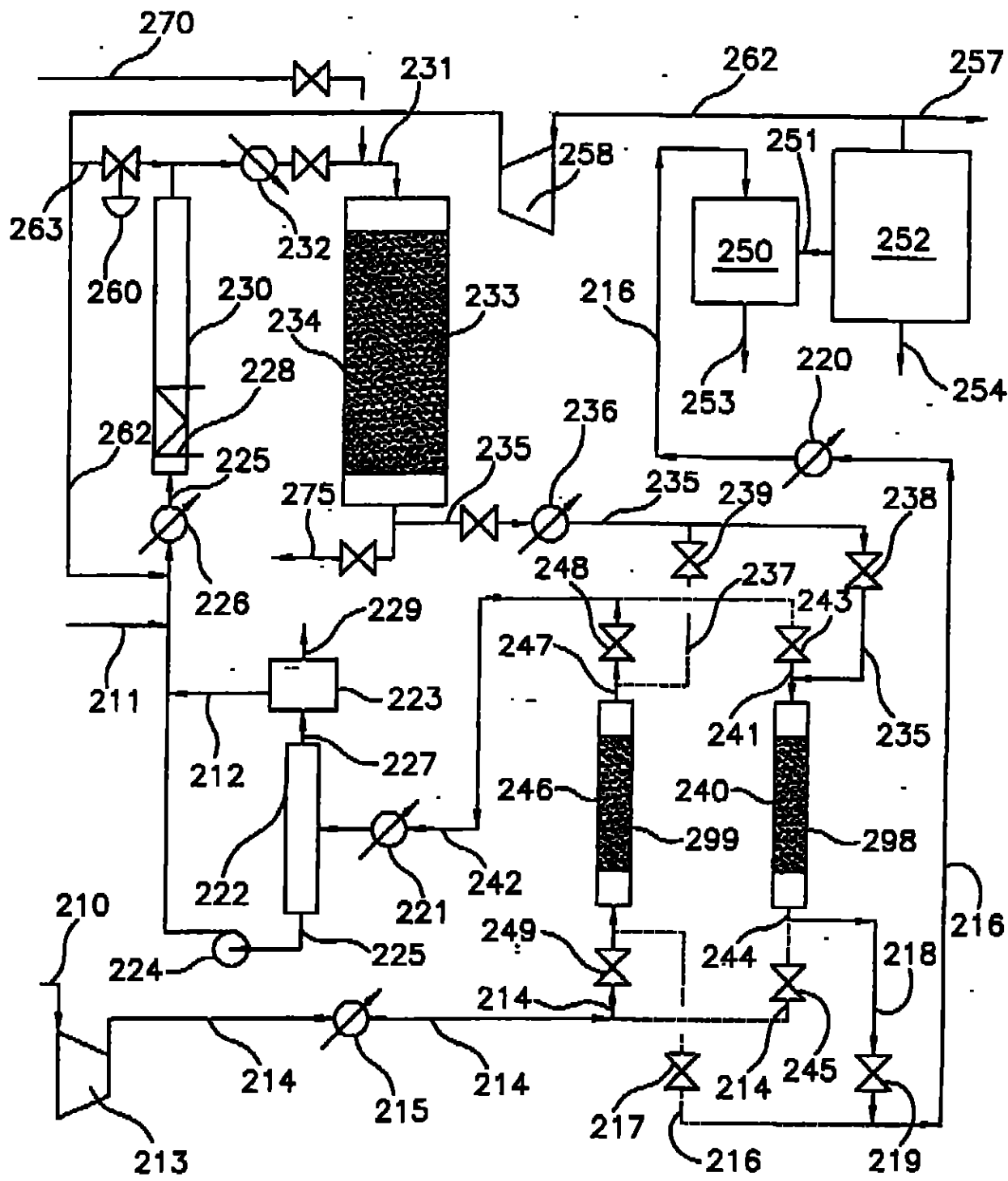


FIG. 9B.

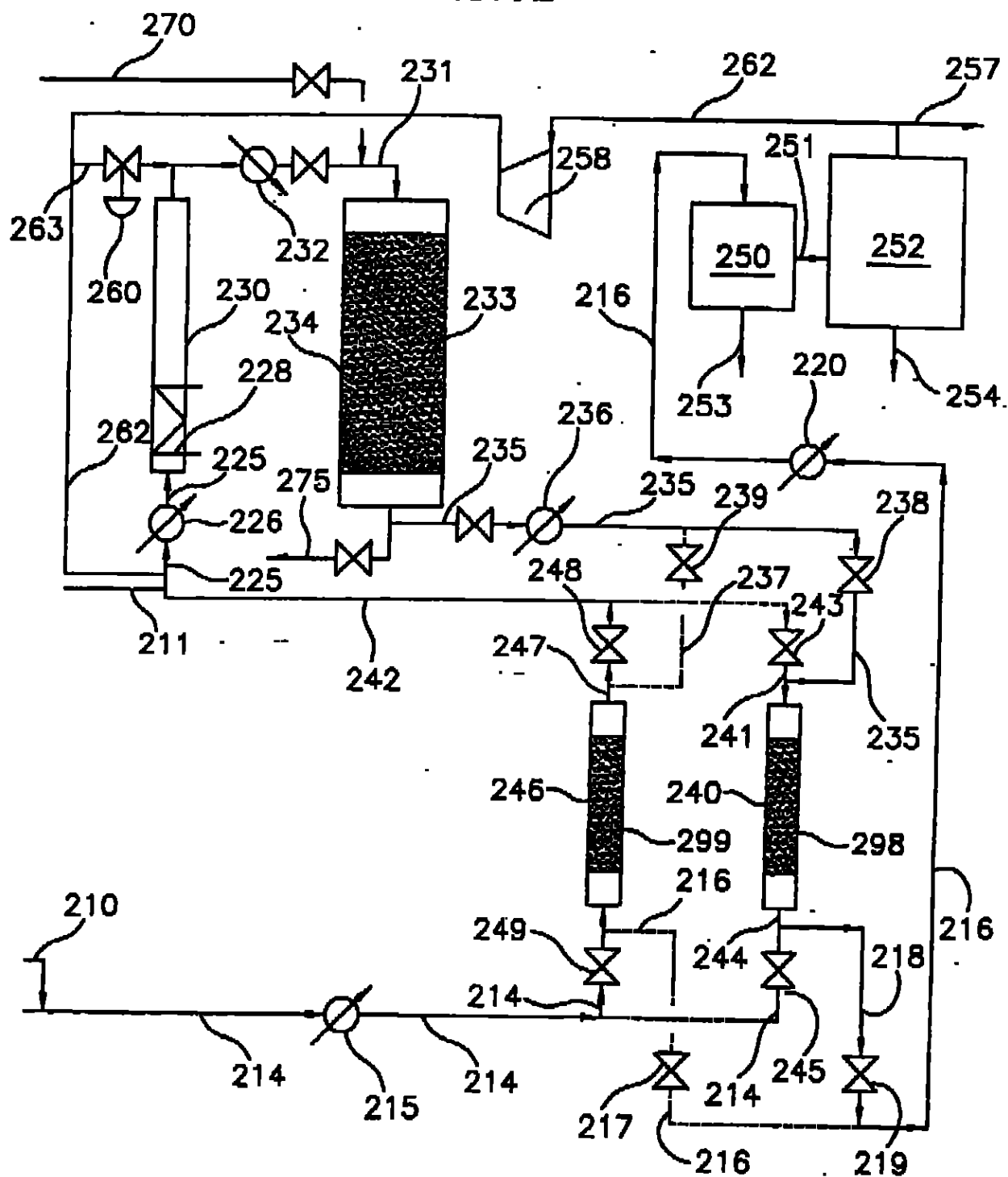
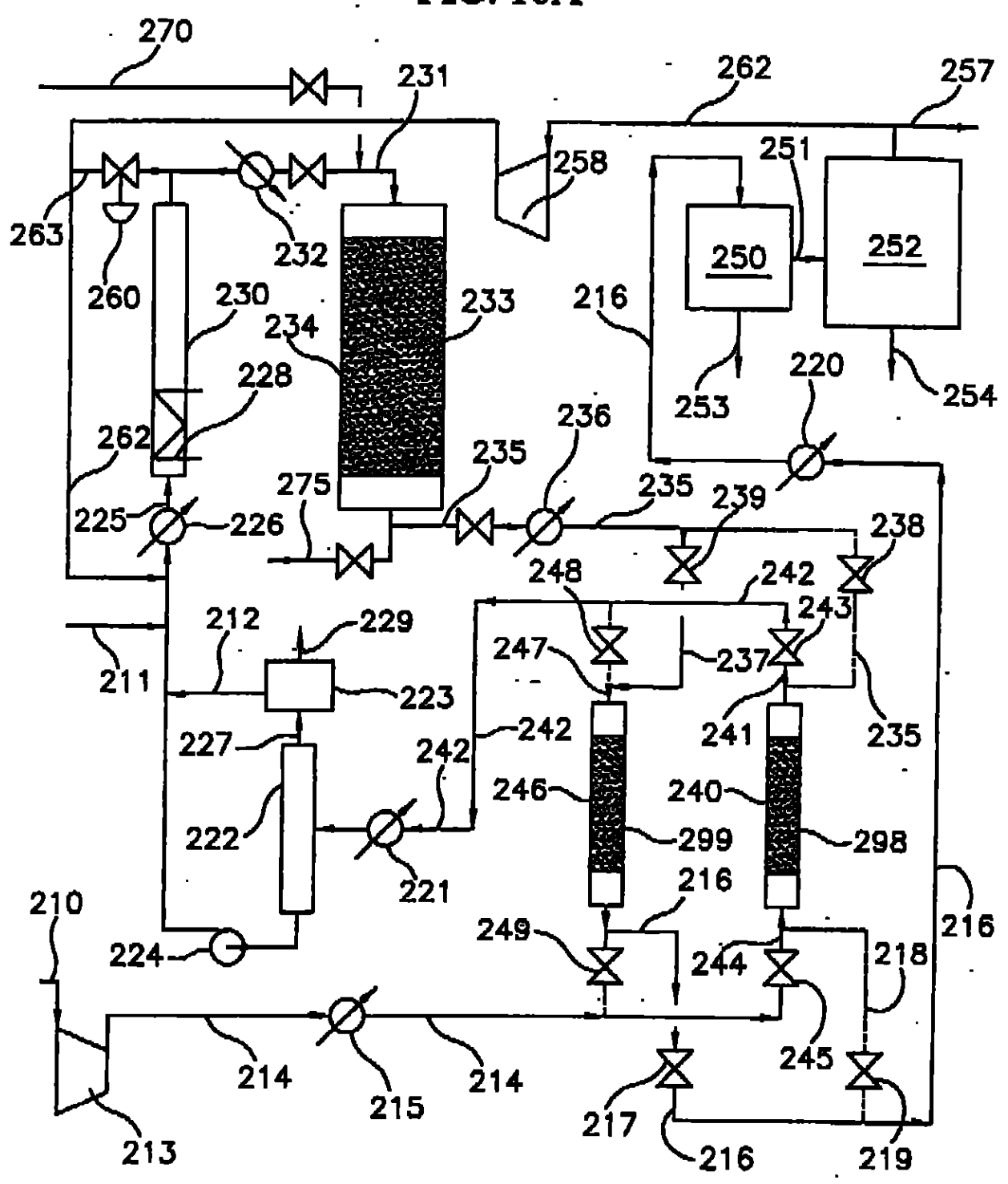


FIG. 10A



148
2065

FIG. 10B

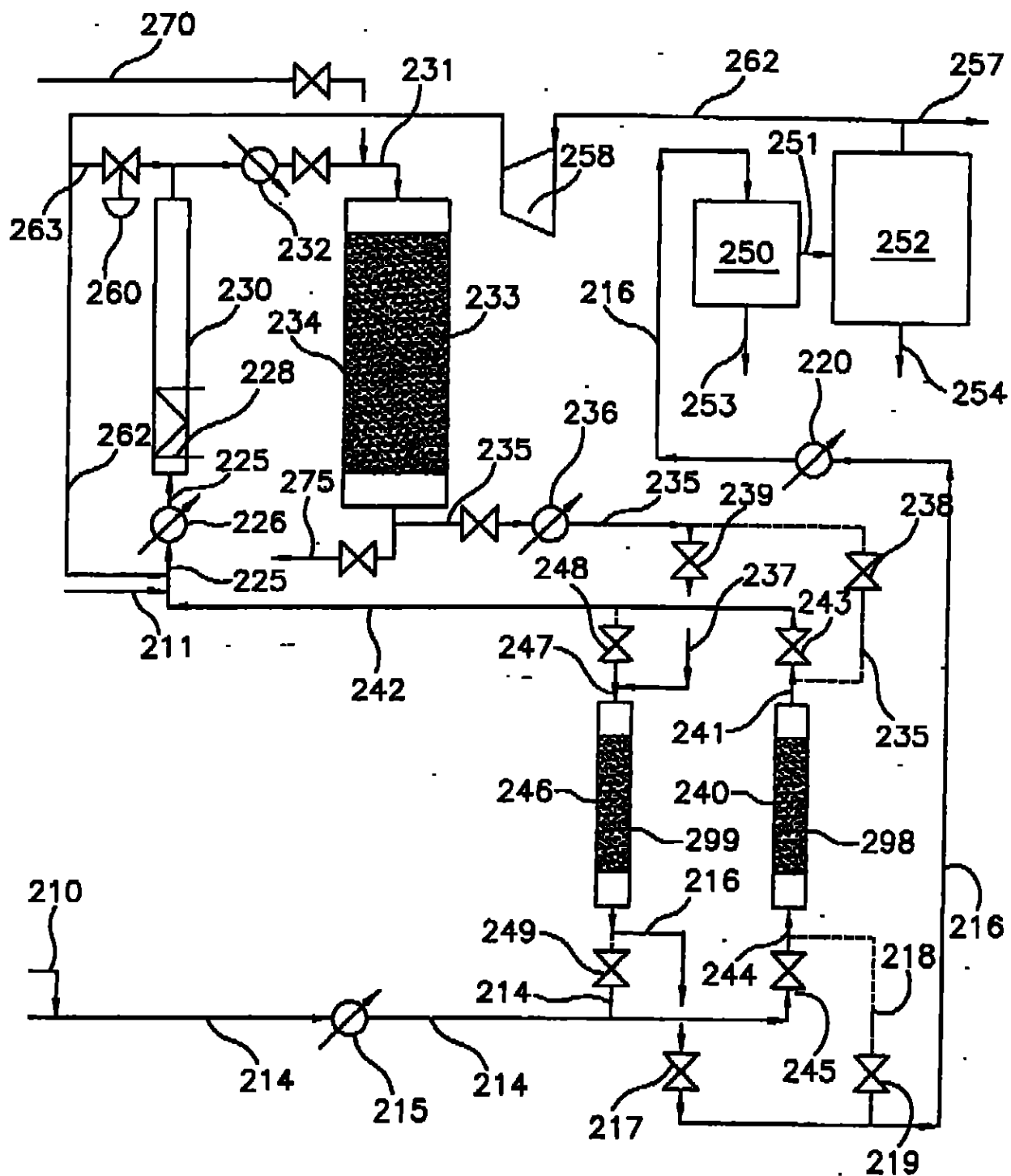


FIG. 11A

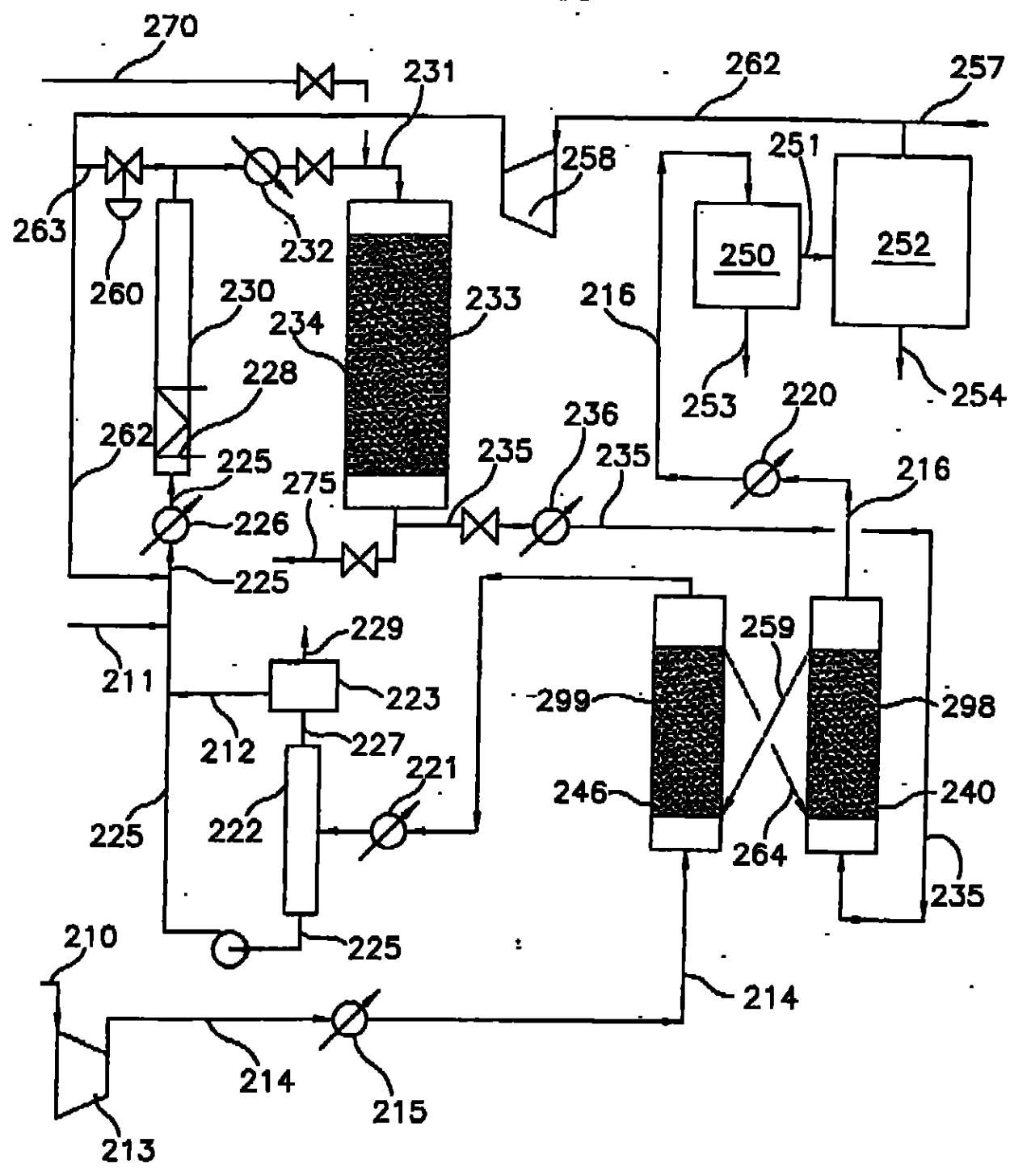


FIG. 11B

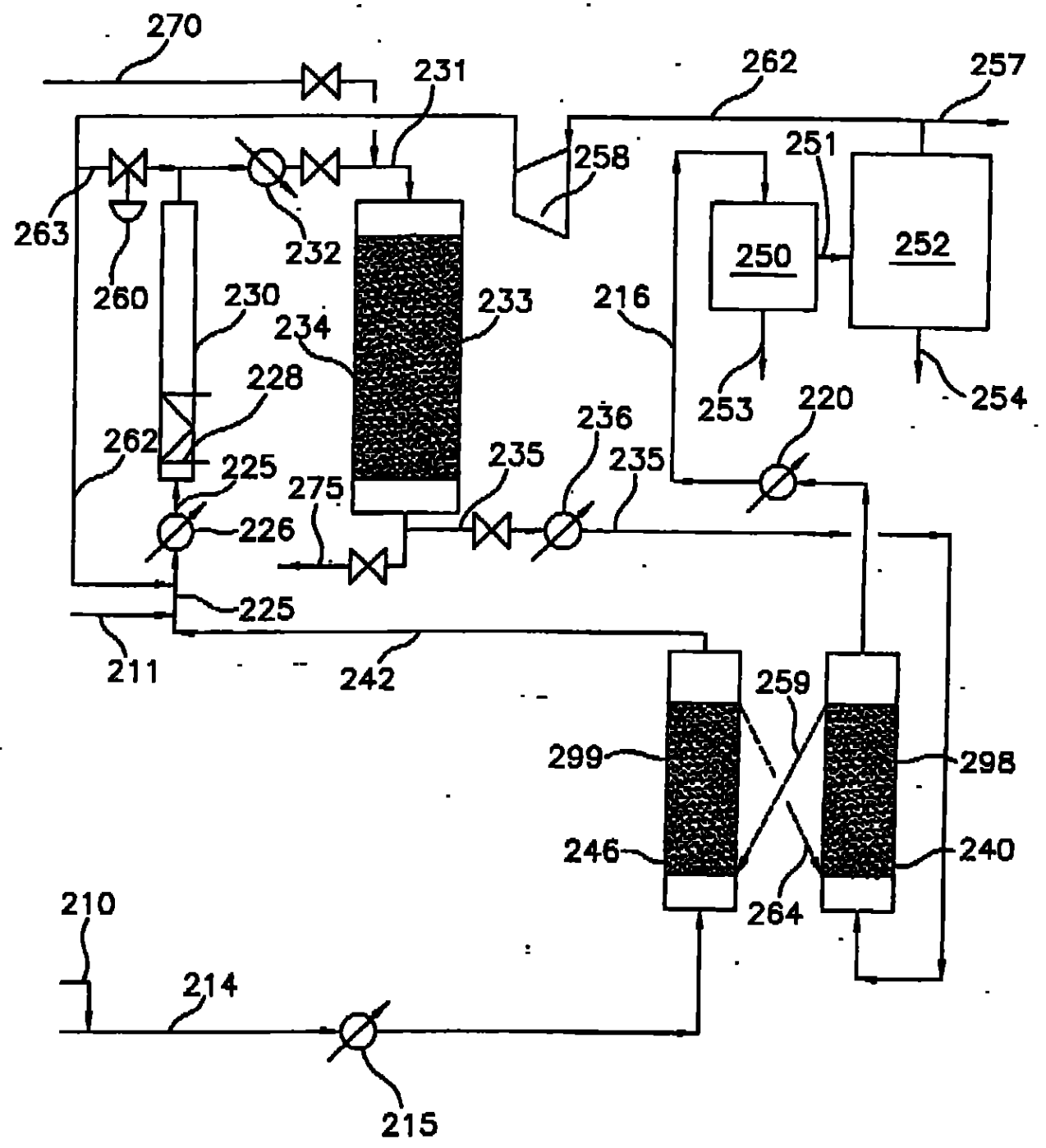


FIG. 13

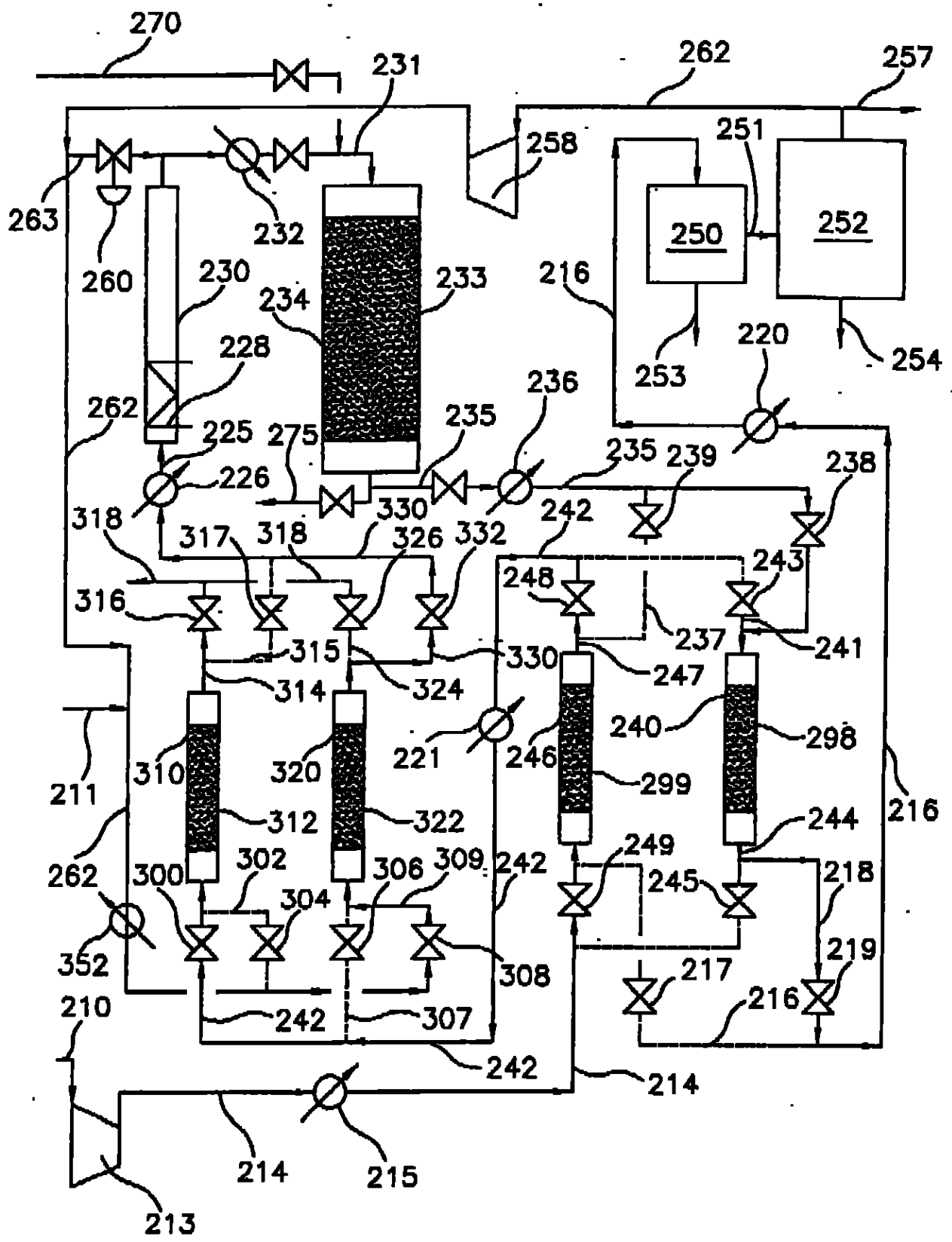
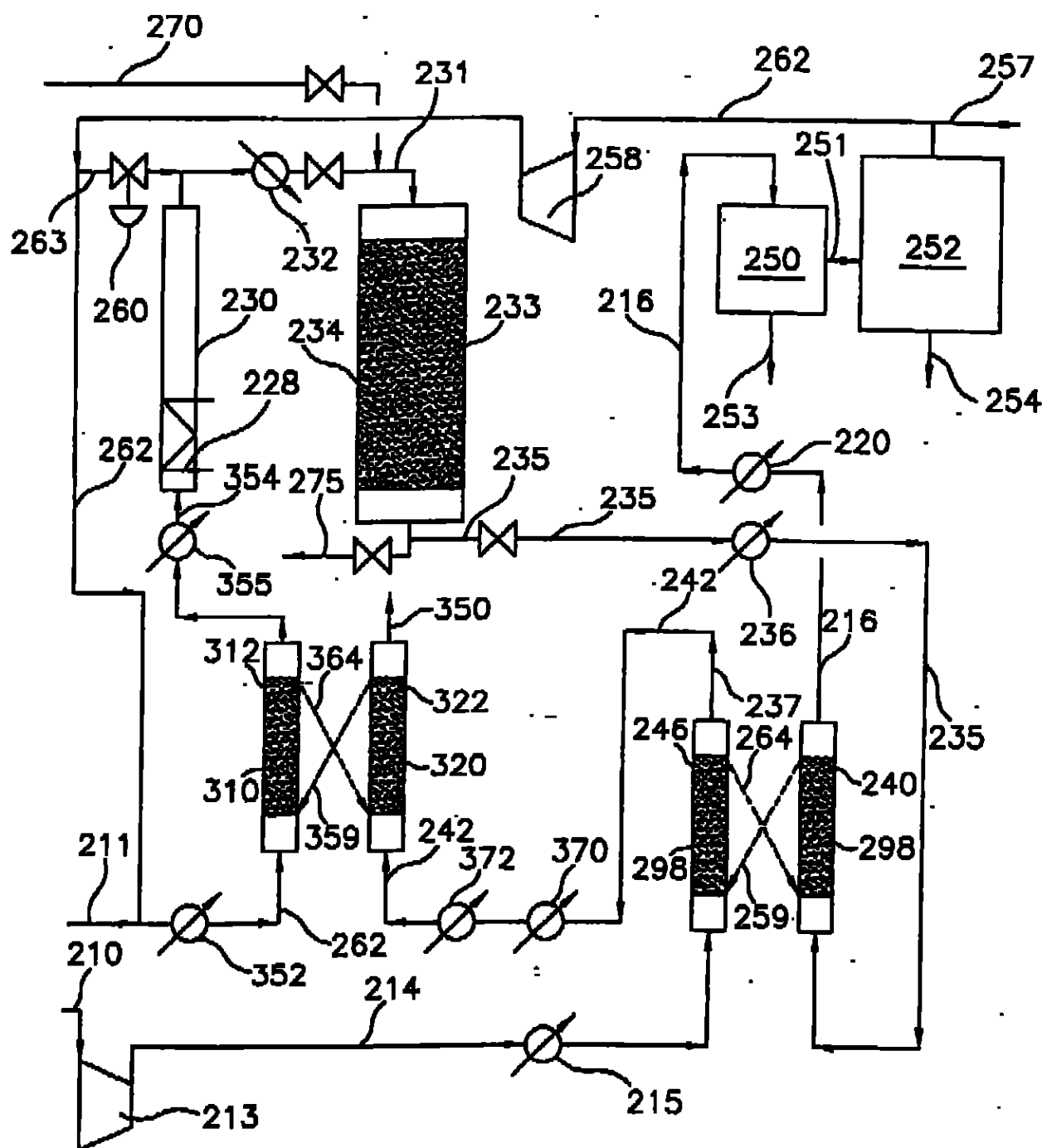


FIG. 14



154

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US05/12453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C07C 1/00, 1/20, 1/500 US CL : 585/408, 359, 469, 642, 733 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) U.S. : 585/408, 359, 469, 642, 733 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)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US 4,793,843 A (BAXI et al) 5 January 1989 (03.01.1989), see entire patent.</td> <td>1-42</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5,087,786 A (NUBEL et al) 11 February 1992 (11.02.1992), see entire patent.</td> <td>1-42</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	US 4,793,843 A (BAXI et al) 5 January 1989 (03.01.1989), see entire patent.	1-42	A	US 5,087,786 A (NUBEL et al) 11 February 1992 (11.02.1992), see entire patent.	1-42			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	US 4,793,843 A (BAXI et al) 5 January 1989 (03.01.1989), see entire patent.	1-42												
A	US 5,087,786 A (NUBEL et al) 11 February 1992 (11.02.1992), see entire patent.	1-42												
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.														
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Special categories of cited documents</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"X" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but added to substantiate the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"W" earlier application or patent published on or after the international filing date</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention appears to be encompassed or must be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may have doubts on priority date(s) or which is difficult to obtain the published date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"T" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, each combination being relevant to a patent claimed in the art</td> </tr> <tr> <td>"O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"G" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Special categories of cited documents		"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but added to substantiate the principle or theory underlying the invention	"W" earlier application or patent published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention appears to be encompassed or must be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"L" document which may have doubts on priority date(s) or which is difficult to obtain the published date of another citation or other special reason (as specified)	"T" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, each combination being relevant to a patent claimed in the art	"O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"G" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Special categories of cited documents														
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but added to substantiate the principle or theory underlying the invention													
"W" earlier application or patent published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention appears to be encompassed or must be considered to involve an inventive step when the document is taken alone													
"L" document which may have doubts on priority date(s) or which is difficult to obtain the published date of another citation or other special reason (as specified)	"T" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, each combination being relevant to a patent claimed in the art													
"O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"G" document member of the same patent family													
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report												
19 September 2005 (19.09.2005)		10 NOV 2005												
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1480 Alexandria, Virginia 22313-1480 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer Oliver Chalkreis Telephone No. (771)-272-1700												

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCTd3	
(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) No. Prioridad (32) Fecha (33) País 10/826,885 16/04/04 US 11/101,886 08/04/05 US		(51) Int Cl: C07C 001/000 (71) Solicitante(s) MARATHON OIL COMPANY (72) Inventor(es) JOHN J. WAYCULIS (74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 13/11/2006 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 15/04/2005 No. de solicitud PCT/US2005/012655		(87) Publicación internacional Fecha: 10/11/2005 N° publicación: WO 2005/104689 A3	
(54) Título: PROCESO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS EN HIDROCARBUROS LIQUIDOS			

REIVINDICACIONES

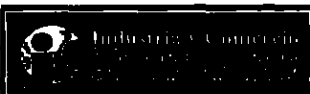
- Un proceso para convertir alcanos gaseosos a hidrocarburos líquidos que comprende:

Reacción de una alimentación gaseosa que tiene alcanos de mas bajo peso molecular con vapor de bromo para formar bromuros de alquil y ácido bromhídrico; y

Reacción de dichos bromuros de alquil y ácido bromhídrico en la presencia de un catalizador de aluminosilicato cristalino sintético y a una temperatura suficiente para formar hidrocarburos de mas alto peso molecular y vapor de ácido bromhídrico.

- El proceso de la reivindicación 1 donde dicho vapor de bromo esta sustancialmente seco, en consecuencia evitando la formación dióxido de carbón significativa conjuntamente con los bromuros de alquil mencionados.
- El proceso de la reivindicación 1 donde la alimentación gaseosa mencionada es gas natural.

- El proceso de la reivindicación 3 donde el gas natural mencionado es tratado para remover de él sustancialmente todos los compuestos de azufre y dióxido de carbono antes de reaccionarlo con el vapor de bromo mencionado.



FORMATO DE DIGITALIZACION
RELACION DE ANEXOS



Royni
Technologies S.A.
República Bolivariana de Venezuela

156

Expediente No		06101820	No de Folio
Item		No de unidades	
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA		
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA		
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO	1	
10	OTROS:		
Observaciones: Acta Final			

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-101820- -00000-0000
Fec: 2006-10-09 17:27:53 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTEIYII
Eve: 379 FASENACIONALII
Act 411 PRESENTACION Folios: 157

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 900176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 73,836
FECHA : SEPTIEMBRE 25 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	48872311	25/09/2006	44,980,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
	TOTAL :	\$ 463,000.

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE :

Cdo 00729-84100-5

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de 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 ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de 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 ☐

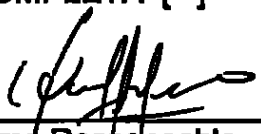
INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐


Firma Responsable

Fecha Oct 9/06

Carrera 13 No 27-00 Piso 5 7 y 10
Conmutador 3 82 08 40
Fax. 350 52 20
E-mail info@alc.gov.co
www.alc.gov.co
Bogotá D C Colombia

154

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
MARATHON OIL COMPANY

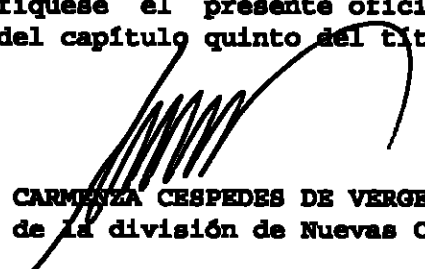
REFERENCIA	Radicación No.	6 101820
	Solicitud internacional	PCT/US2005/012655
	Fecha inicio fase nacional	16/11/2006
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	00014282

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. Si fuere el caso, el solicitante debe adjuntar la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT.
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. (Art. 26-k) Decisión 486.

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.

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


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 11 DIC. 2006
adpall