



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-039674- -00002-0000

Fecha 2009-02-03 16:13:32 Dep. 2020 NUECREACION
 Tra. 11 PATENTE Y TIT. Ene. 378 FASE NACIONAL
 Act. 329 CTO INFORMACION Folios: 48

FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES 2000-10

1	SOLICITUD DE: ☐ Corrección de Error Material ☒ Modificación a una solicitud	
2 SOLICITANTE	Nombre: MARATHON OIL COMPANY sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Ohio, Estados Unidos de America Dirección: 5555 San Felipe Houston Texas 77056-2799 Estados Unidos de America Teléfono: 546 09 70 E-mail: clientes@camyp.com Fax: 249 40 70 Domicilio: Houston Texas 77056-2799 Estados Unidos de America	IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: Emilio FERRERO Dirección: Carrera 4ª No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 E-mail: cavelier@cavelier.com Fax: 217 92 11 Domicilio: Bogotá, Colombia	IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: 438.019 TP 31.929
4 Número de expediente: <u>09039674</u> Clase: <u>C07C.002/000</u> Título del Invento: PROCESO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A OLEFINAS E HIDROCARBUROS LIQUIDOS		
5 Descripción de la corrección o modificación solicitada: Presento copia de la traducción a español del capítulo descriptivo de la patente solicitada, en el cual se han incluido algunas modificaciones. Presento asimismo nuevo capítulo reivindicatorio con un total de 29 reivindicaciones para que sean tenidas en cuenta al momento de efectuarse el examen de patentabilidad en este asunto.		
6 Comprobantes de pago Nos. <u>09-2938, 09-3125 y 09-3142</u> Fecha: <u>Enero 14 de 2009</u>		
7 Anexos: ☒ Comprobante de pago de la tasa por el valor de la solicitud de modificación ☐ Poderes, si fuere el caso ☐ Certificado de existencia y representación legal, cuando el solicitante sea persona jurídica		
8 NOMBRE: <u>EMILIO FERRERO</u> FIRMA: C.C. <u>438.019 de Usaquén T.P.A. 31.929</u>		

PROCESO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A OLEFINAS E HIDROCARBUROS LÍQUIDOS

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso para convertir alcanos gaseosos de menor peso molecular a olefinas que resultan útiles como monómeros e intermediarios en la producción de sustancias químicas, tales como aditivos para lubricantes y combustibles, e hidrocarburos de peso molecular mas alto, y mas particularmente, a un proceso en donde un gas que contiene alcanos con peso molecular más bajo se reacciona con un vapor de bromo seco para formar bromuros de alquilo y ácido bromhídrico que a su vez se reaccionan sobre un catalizador de aluminosilicato cristalino para formar olefinas e hidrocarburos de peso molecular mas alto.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

El gas natural que se encuentra compuesto fundamentalmente de metano y otros alcanos livianos se ha descubierto en grandes cantidades en todo el mundo. Muchos de los lugares en los cuales se ha descubierto gas natural se encuentran alejados de las regiones pobladas las cuales presentan una significativa infraestructura de gasoducto o demanda de mercado para gas natural. Debido a la baja densidad del gas natural, el transporte del mismo en forma gaseosa por el gasoducto o como gas comprimido en recipientes resulta costoso. Por consiguiente, existen límites prácticos y económicos con respecto a la distancia sobre la cual se puede transportar gas natural en forma gaseosa. La licuación criogénica del gas natural (LNG) ("GNL" en idioma español) se utiliza frecuentemente para transportar de manera económica gas natural en distancias largas. Sin embargo este proceso LNG resulta costoso y existen limitadas

instalaciones de re-gasificación en solamente pocos países que se encuentran equipados para importar LNG.

Otro uso del metano hallado en el gas natural es como alimentación para procesos para la producción de metanol. Metanol se elabora comercialmente mediante la conversión de metano a gas de síntesis (CO y H_2) a altas temperaturas (aproximadamente 1000°C) seguido por síntesis a altas presiones (aproximadamente 100 atmósferas). Existen varios tipos de tecnologías para la producción de gas de síntesis (CO y H_2) a partir del metano. Entre los mismos se encuentra la reformación a vapor de agua-metano (SMR), oxidación parcial (POX), reformación auto termal (ATR), reformación calentada por gas (GHR), y varias combinaciones de esto. SMR y GHR operan a altas presiones y temperaturas, generalmente en exceso de 600°C ., y requieren reactores u hornos muy costosos que contienen tubos de aleación resistentes a la corrosión y al calor rellenos con catalizador de reformación muy costoso. Los procesos POX y ATR operan a altas presiones y a temperaturas aun más altas, generalmente en exceso de 1000°C . Como no existen aleaciones o metales prácticos conocidos que puedan operar a estas temperaturas, se requieren reactores revestidos con refractarios y calderas de calor inútil de alta presión complejos y costosos para extinguir y enfriar el efluente del gas de síntesis. Asimismo, se requiere un costo de capital significativo y grandes cantidades de potencia para la compresión de oxígeno o aire a estos procesos de alta presión. De este modo, debido a las altas temperaturas y presiones involucradas, la tecnología del gas de síntesis es costosa, resultando en un producto de metanol de alto costo lo cual limita los usos de mayor valor del mismo, tales como materias de bases químicas y solventes. Además, la producción del gas de síntesis resulta termodinámicamente y químicamente ineficiente, produciendo grandes excesos de calor desperdiciado y dióxido de carbón no deseado, lo cual tiende a disminuir la eficacia de la conversión del proceso global. La tecnología de Fischer-Tropsch Líquidos-a-gas (GTL) también se puede utilizar para convertir gas de síntesis a hidrocarburos líquidos más pesados, sin embargo el costo de la inversión para este proceso es aun más alto. En cada caso, la producción del gas de síntesis representa una importante fracción de los costos de capital para estos procesos de conversión de metano.

Se han propuesto numerosas alternativas a la producción convencional del gas de síntesis como una vía al metanol o hidrocarburos líquidos sintéticos. Sin embargo, a la fecha, por diversas razones, ninguna de estas alternativas ha alcanzado un estado comercial. Algunos de los métodos previos alternativos de la técnica anterior, tales como los que se revelan en la Patente de los EEUU No 5,243,098 o 5,334,777 a Miller, enseñan reaccionar un alcano inferior, tal como metano, con un haluro metálico para formar un haluro metaloso y ácido hidrohálico los cuales a su vez se reducen con óxido de magnesio para formar el correspondiente alcohol. Sin embargo, la halogenación de metano utilizando cloro como el halógeno preferido resulta en una selectividad pobre al haluro de monometilo (CH_3Cl), resultando en sub-productos no deseados tales como CH_2Cl_2 y CHCl_3 , los cuales resultan difíciles de convertir o requieren una severa limitación de conversión por pase y por lo tanto velocidades de reciclado muy altas.

Otros procesos de la técnica anterior proponen la clorinación catalítica o la brominación de metano como una alternativa a la generación de gas de síntesis (CO y H_2). Para mejorar la selectividad de un paso de halogenación de metano en un proceso global para la producción de metanol, la Patente de los EEUU No 5,998,679 a Miller enseña el uso del bromo, generado por descomposición térmica de un bromuro de metal, para brominar alcanos en presencia de alcanos en exceso, lo cual resulta en una selectividad mejorada a compuestos intermedios mono-halogenados tales como bromuro de metilo. Para evitar las desventajas de utilizar lechos fluidizados de sólidos móviles, el proceso utiliza una mezcla líquida circulante de hidratos de cloruro de metal y bromuros de metal. Los procesos que se describen en las Patentes de los EEUU Nos 6,462,243 B1, US 6,472,572 B1 y US 6,525,230 a Grosso también resultan capaces de alcanzar una mayor selectividad a compuestos intermedios mono-halogenados mediante el uso de la brominación. Los compuestos intermedios de bromuros de alquilo resultantes tales como bromuro de metil, se convierten además a los alcoholes y éteres correspondientes, mediante la reacción con óxidos de metal en lechos circulantes de sólidos móviles. Otra realización de la Patente de los EEUU No 6,525,230 evita las desventajas de lechos móviles utilizando un recipiente reactor de zona que contiene un lecho fijo de óxido de metalbromuro de metal que se opera cíclicamente en cuatro etapas. Estos procesos también tienden a producir

cantidades substanciales de éter de dimetilo (DME) conjuntamente con cualquier alcohol. Si bien el DME es un potencial y prometedor sustituto de combustible para motores diesel, actualmente no existe un mercado substancial para DME, y por lo tanto se requeriría un paso de conversión del proceso catalítico adicional muy costoso para convertir DME en un producto actualmente comercializable. Se han propuesto otros procesos que evitan la necesidad para la producción de gas de síntesis, tales como la Patente de los EEUU Nos 4,655,893 y 4,467,130 a Olah en la cual el metano se condensa catalíticamente a los hidrocarburos de la gama de gasolina mediante condensación catalítica utilizando catalizadores superáridos. Sin embargo, ninguno de estos enfoques alternativos anteriores ha resultado en procesos comerciales.

Se sabe que los alcanos sustitutos, en particular el metanol, se pueden convertir a olefinas y el rango del hervor de los hidrocarburos de gasolina sobre diversas formas de aluminosilicatos cristalinos también conocidos como zeolitas. En el proceso de Metanol a Gasolina (MTG), se utiliza un catalizador de zeolita selectivo de la forma, ZSM-5, para convertir metanol a gasolina. De este modo el carbón o gas de metano se pueden convertir a metanol utilizando la tecnología convencional y posteriormente se pueden convertir a gasolina. Sin embargo, debido al alto costo en la producción de metanol, y a valores corrientes o proyectados para la gasolina, el proceso MTG no se considera económicamente viable. De este modo, existe una necesidad de un proceso económico para la conversión de metano y otros alcanos hallados en el gas natural a olefinas e hidrocarburos de peso molecular mas alto los cuales, debido a su mayor densidad y valor, se transportan de manera más económica ayudando así significativamente al desarrollo de reservas de gas natural remotas. Existe una necesidad adicional de un proceso para convertir alcanos que se encuentran presentes en el gas natural que es relativamente no costoso, seguro y simple en operación.

DESCRIPCIÓN ABREVIADA DE LA INVENCION

Para lograr lo anterior y otros objetivos, y de acuerdo con los propósitos de la presente invención, como se diseña y se describe ampliamente aquí, una caracterización de la presente invención es un proceso para convertir alcanos

gaseosos en olefinas. Una alimentación gaseosa que tienen alcanos de menor peso molecular se hace reaccionar con vapor de bromo para formar bromuro de alquilo y ácido bromhídrico. Los bromuros de alquilo y el ácido bromhídrico se hacen luego reaccionar en la presencia de un catalizador de aluminio-silicato sintético y a una temperatura suficiente para formar olefinas y vapor de ácido bromhídrico.

En otra caracterización de la presente invención, se proporciona un proceso para convertir alcanos gaseosos de peso molecular más bajo a olefinas que comprende reaccionar una alimentación gaseosa que contiene alcanos de peso molecular más bajo con vapor de bromo para formar bromuros de alquilo y ácido bromhídrico. Los bromuros de alquilo y el ácido bromhídrico se reaccionan entonces en la presencia de un catalizador de aluminosilicato cristalino sintético para formar olefinas y ácido bromhídrico. El proceso también incluye convertir el ácido bromhídrico a bromo.

En aun otra caracterización de la presente invención, se provee un proceso para convertir alcanos gaseosos a olefinas. Una alimentación gaseosa que presenta alcanos de peso molecular más bajo se reacciona con vapor de bromo para formar bromuros de alquilo y ácido bromhídrico. Los bromuros de alquilo se reaccionan con ácido bromhídrico en la presencia de un catalizador de aluminosilicato cristalino sintético y a una temperatura suficiente para formar olefinas y vapor de ácido bromhídrico. El vapor de ácido bromhídrico se retira de las olefinas reaccionando el vapor de ácido bromhídrico con un óxido de metal para formar un bromuro de metal y vapor de agua.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Los dibujos que acompañan, que se incorporan en y que forman parte de la especificación, ilustran las realizaciones de la presente invención y, conjuntamente con la descripción, sirven para explicar los principios de la invención.

En los dibujos:

La FIG 1 es un diagrama de flujo de bloques simplificado del proceso de la presente invención;

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

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

La FIG. 4A es una vista esquemática de otra realización del proceso de la presente invención;

La FIG. 4B es una vista esquemática de la realización del proceso de la presente invención que se ilustra en FIG. 4A representando un esquema de procesamiento alternativo que se puede emplear cuando se utiliza oxígeno en lugar de aire en la etapa de oxidación;

La FIG. 5A es una vista esquemática de la realización del proceso de la presente invención que se ilustra en la FIG. 4A con el flujo a través de los lechos de óxido de metal estando invertido;

La FIG. 5B es una vista esquemática de la realización del proceso de la presente invención que se ilustra en la FIG. 5A representando un esquema de procesamiento alternativo que se puede emplear se utiliza oxígeno en lugar de aire en la etapa de oxidación;

La FIG. 6A es una vista esquemática de otra realización del proceso de la presente invención;

La FIG. 6B es una vista esquemática de la realización del proceso de la presente invención que se ilustra en la FIG. 6A representando un esquema de procesamiento alternativo que se puede utilizar en lugar de aire en la etapa de la oxidación;

La FIG. 7 es una vista esquemática de otra realización del proceso de la presente invención;

La FIG. 8 es una vista esquemática de la realización del proceso de la presente invención que se ilustra en la FIG. 7 con el flujo a través de los lechos de óxido de metal estando invertido; y

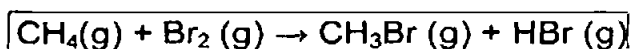
La FIG. 9 es una vista esquemática de otra realización del proceso de la presente invención.

DESCRIPCION DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Tal como se utiliza a lo largo de esta descripción, el termino "alcanos de peso molecular más bajo" se refiere a metano, etano, propano, pentano, o mezclas de los mismos. Tal como se utiliza también a lo largo de esta descripción, "bromuros de alquilo" se refiere a alcanos mono, di y tri brominados. Asimismo, el gas de alimentación en las líneas 11 y 111 en las realizaciones del proceso de la presente invención tal como se ilustra en las FIGS. 2 y 3, respectivamente, es preferentemente gas natural que se puede tratar para retirar compuestos de azufre y bióxido de carbón. En todo caso, resulta importante observar que pequeñas cantidades de dióxido de carbón, por ejemplo menos que aproximadamente 2% mol, se pueden tolerar en el gas de alimentación al proceso de la presente invención.

Un diagrama de flujo en bloque que representa generalmente la presente invención se ilustra en la FIG. 1, mientras que realizaciones específicas del proceso de presente invención se ilustran en las FIGS. 2 y 3. Con referencia a la FIG. 2, un flujo de gas que contiene alcanos de peso molecular más bajo, compuesto por una mezcla de un gas de alimentación más un flujo de gas reciclado a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bar, se transporta por medio de la línea, caño o conducto 62, se mezcla con liquido de bromo seco transportado por medio de la línea 25 y la bomba 24, y se pasa al intercambiador de calor 26 en donde bromo liquido se vaporiza. La mezcla de alcanos de peso molecular más bajo y vapor de bromo seco se alimenta al reactor 30. Preferentemente, la relación molar de alcanos de peso molecular más bajo a vapor de bromo seco en la mezcla introducida dentro del reactor 30 es en exceso de 2.5 : 1. El reactor 30 presenta una zona de precalentador de entrada 28 que calienta la mezcla a una temperatura de inicio de la reacción en el rango de aproximadamente 250° C. a aproximadamente 400° C. En el primer reactor 30, los alcanos de peso molecular más bajo se reaccionan exotérmicamente 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 para producir bromuros de alquilo gaseosos y vapores de ácido bromhídrico. El límite

superior del rango de la temperatura de operación es mayor que el límite superior del rango de la temperatura de inicio de la reacción a la cual la mezcla de alimentación se calienta debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de brominación. En el caso del metano, la formación de bromuro de metilo ocurre de acuerdo con la siguiente reacción general:



Esta reacción ocurre con un grado de selectividad significativamente alto al bromuro de metilo. Por ejemplo, en el caso de la brominación de metano, una relación de metano a bromo de aproximadamente 4,5 : 1 aumenta la selectividad al bromuro de metil mono-halogenado. Asimismo, pequeñas cantidades de dibromometano y tribromometano se forman en la reacción de brominación. Alcanos superiores, tales como etano, propano y butano, también son fácilmente brominados resultando en especies brominadas mono y múltiples tales como los bromuros de etilo, bromuros de propilo y bromuros de butilo. Si se utiliza una relación de alcano a bromo significativamente menor a aproximadamente 2,5 a 1, ocurre una menor selectividad al bromuro de metilo y se observa una significativa formación de hollín de carbón no deseado. Además, el vapor del bromo seco que se alimenta dentro del primer reactor 30 se encuentra substancialmente libre de agua. El solicitante ha descubierto que la eliminación de substancialmente la totalidad del vapor de agua del paso de brominación en el primer reactor 30 elimina substancialmente la formación de dióxido de carbón no deseado aumentando así la selectividad de la brominación de alcano a bromuros de alquilo e eliminando la gran cantidad de calor desperdiciado generado en la formación de dióxido de carbón a partir de alcanos.

El efluente que contiene bromuros de alquilo y ácido bromhídrico se retira del primer reactor por medio de la línea 31 y se enfría parcialmente a una temperatura en el rango de aproximadamente 150°C a aproximadamente 450°C en el intercambiador de calor 32 antes de fluir al segundo reactor 34. En el segundo reactor 34, los bromuros de alquilo se reaccionan exotérmicamente a un rango de temperaturas de aproximadamente 250°C a aproximadamente 500°C, y a una presión en el rango de aproximadamente 1 a 20 bar, sobre un lecho fijo 33

de catalizador de aluminosilicato cristalino, preferentemente un catalizador de zeolita, y mas preferentemente un catalizador de zeolita tipo X o tipo Y. Una zeolita preferida es una zeolita de tipo 10 X o de tipo Y, pero en el proceso de la presente invención se pueden utilizar otras zeolitas con distintas acidez y diferentes tamaños de poros, que se sintetizan variando la relación de alúmina a sílice, tal como le resultará evidente a una persona con experiencia en la técnica. Si bien el catalizador de zeolita se utiliza preferentemente en una forma protónica, una forma de sodio o una forma protónica/sodio mezclada, la zeolita también se puede modificar mediante un intercambio de iones con otros cationes de metales alcalinos, tales como Li, 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 a la forma de hidrogeno. Estos diversos cationes alternativos presentan un efecto de desplazar la selectividad de la reacción. Otros catalizadores de zeolita que presentan acidez y tamaños de poro variables, que se sintetizan variando la relación de alúmina a sílice se pueden utilizar en el segundo reactor 34 tal como le resultará evidente a una persona con experiencia en la técnica. En este reactor, los bromuros de alquilo se reaccionan para producir una mezcla de olefinas y diversos hidrocarburos de mayor peso molecular, y vapor de ácido bromhídrico adicional.

La temperatura a la cual se opera el segundo reactor 34 es un parámetro importante para determinar la selectividad de la reacción a las olefinas y diversos hidrocarburos de peso molecular más alto. Se prefiere operar el segundo reactor 34 a una temperatura dentro del rango de aproximadamente 250° a 500°C. Las temperaturas superiores a aproximadamente 450°C, en el segundo reactor resultan en rendimientos aumentados de hidrocarburos livianos, tales como metano no deseado y también la deposición de coque, mientras que las temperaturas más bajas aumentan los rendimientos de etileno, propileno, butileno y productos hidrocarburos de peso molecular más alto. Se observa asimismo que el bromuro de metilo parece resultar más reactivo sobre un rango de temperaturas más bajo relativo al cloruro de metilo u otros compuestos de metilo sustituidos tales como metanol. Notablemente, en el caso de la reacción de bromuro de alquilo sobre el catalizador de zeolita 10 X preferido, también ocurren reacciones de ciclización tal que las fracciones C7 + contienen sustanciales aromáticos

sustituidos. A temperaturas en aumento que alcanzan los 400°C, la conversión de bromuro de metil aumenta hacia un 90% o más, sin embargo la selectividad hacia los productos C₅+ disminuye y la selectividad hacia los productos más livianos, particularmente las olefinas, aumenta. A temperaturas que exceden los 550°C, ocurre una alta conversión de bromuro de metilo a metano y coque carbonoso. En el rango de temperaturas operativas preferidas de entre aproximadamente 300°C y 450°C, como un subproducto de la reacción, se acumulará una cantidad menor de coque sobre el catalizador a lo largo del tiempo durante la operación, provocando una disminución en la actividad del catalizador sobre una cantidad de horas, hasta cientos de horas, dependiendo de las condiciones de reacción y de la composición del gas de alimentación. Se cree que temperaturas de reacción mas elevadas superiores a aproximadamente 400°C, asociadas con la formación de metano favorecen el craqueo termal de bromuros de alquilo y la formación de carbón o coque y por lo tanto un aumento en la velocidad de desactivación del catalizador. Inversamente, temperaturas en el extremo inferior del rango, particularmente inferiores a aproximadamente 300°C puede también contribuir a la coquefacción debido a una velocidad reducida de desorción de productos mas pesados del catalizador. Por lo tanto, temperaturas de operación dentro del rango de aproximadamente 250°C a aproximadamente 500°C, pero preferentemente en el rango de aproximadamente 300°C a aproximadamente 450°C en el segundo reactor 34 equilibran la selectividad aumentada de las olefinas deseadas y los productos C₅+ y velocidades reducidas de desactivación debido a la formación de carbón, contra una conversión mas elevada por pase, lo cual minimiza la cantidad de catalizador, velocidades de reciclado y tamaño del equipo requerido.

El catalizador se puede regenerar periódicamente in situ, aislando el reactor 34 del flujo de proceso normal, purgando con un gas inerte por medio de la línea 70 a una presión en un rango desde aproximadamente 1 a aproximadamente 5 bar a una temperatura elevada en el rango de aproximadamente 400°C a aproximadamente 650°C, para retirar material no reaccionado adsorbido sobre el catalizador hasta donde resulte práctico, y luego posteriormente oxidando el carbón depositado a CO₂ mediante el agregado de aire o oxígeno inerte diluido con gas al reactor 34 por medio de 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. Dióxido de carbón y aire residual o gas inerte se purga del reactor 34 por medio de la línea 75 durante el período de regeneración.

El efluente que comprende olefinas, los hidrocarburos de peso molecular más alto y el ácido bromhídrico se retira del segundo reactor 34 mediante la línea 35 y se enfría a una temperatura en el rango de 0°C a cerca de 100°C en el intercambiador 36 y se combina con el efluente de vapor en la línea 12 del separador de hidrocarburo 47, que contiene gas de alimentación e hidrocarburos residuales separados mediante contacto con el gas de alimentación en el separador de hidrocarburo 47. La mezcla de vapor combinado se pasa a un depurador 38 y con una solución de sal de bromuro y metal parcialmente oxidado acuosa y concentrada que contiene hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o especies de oxi-bromuro de metal, el cual se transporta al depurador 38 mediante la línea 41 por cualquier medio adecuado, tal como mediante una bomba 42. El metal preferido de la sal de bromuro es Fe(III), Cu(II) o Zn(II), o mezclas de estos, ya que estos son los menos costosos y más fácilmente oxidables a bajas temperaturas en el rango de cerca de 120°C hasta cerca de 180°C, permitiendo el uso de equipo recubierto en vidrio o recubierto en fluorpolímero; aunque el Co(II), Ni(II), Mn(II), V(II), Cr(II) u otros metales de transición que forman sales de bromuro oxidables pueden ser usados en el proceso de la presente invención. Alternativamente, los metales de tierras alcalinas que también forman sales de bromuro oxidables, tales como Ca (II) o Mg(II) pueden ser usados. Cualesquier hidrocarburos líquidos condensados en el depurador 38 pueden ser desnatados y retirados en la línea 37 y agregados a los hidrocarburos líquidos que salen de la unidad de recuperación del producto 52 en la línea 54. Se disuelve ácido bromhídrico en la solución acuosa y se neutraliza por el hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o especies de oxi-bromuro de metal para proporcionar sal de bromuro de metal en solución y agua que se remueve del depurador 38 por vía de la línea 44.

La fase de vapor residual que contiene olefinas y los hidrocarburos de peso molecular más alto que se retira como efluente del depurador 38 se envía por medio de la línea 39 al deshidratador 50 para retirar substancialmente la totalidad

del agua por medio de la línea 53 del flujo de vapor. El agua se retira entonces del deshidratador 50 por medio de la línea 53. El flujo de vapor seco que contiene olefinas y los hidrocarburos de peso molecular más alto se pasa además por medio de la línea 51 a la unidad de recuperación del producto 52 para recuperar olefinas y la fracción de hidrocarburo C_5 + la gama de la gasolina como un producto líquido en la línea 54. En el proceso de la presente invención se puede emplear cualquier método convencional de deshidratación y recuperación de líquidos, tales como la adsorción desecante de lecho sólido seguida por condensación refrigerada, expansión criogénica, o la circulación de aceite de absorción u otro solvente, tal como se utiliza para procesar flujos de gas natural o gas de refinería, y para recuperar hidrocarburos olefinicos, tal como le resultará evidente a una persona con experiencia en la técnica. El efluente de vapor residual de la unidad de recuperación del producto 52 se divide entonces en un flujo de la purgación 57 que se puede utilizar como combustible para el proceso y un vapor residual reciclado que se comprime por medio del compresor 58. El vapor residual reciclado descargado del compresor 58 se divide en dos fracciones. Una primera fracción que es igual a al menos 2,5 veces el volumen molar de gas de alimentación se transporta por medio de la línea 62 y se combina con bromo líquido seco transportado por la bomba 24, calentado en el intercambiador 26 para vaporizar el bromo y alimentado dentro del primer reactor 30. La segunda fracción se escurre de la línea 62 por medio de la línea 63 y se regula con la válvula de control 60, a una velocidad suficiente para diluir la concentración de bromuro de alquilo al reactor 34 y absorber el calor de reacción tal que ese reactor 34 se mantiene a la temperatura de operación seleccionada, preferentemente en el rango de aproximadamente 300°C a aproximadamente 450°C a fin de maximizar conversión versus selectividad y minimizar la velocidad de desactivación del catalizador debido a la deposición de carbón. De este modo, la dilución proporcionada por el efluente de vapor reciclado permite controlar la selectividad de la brominación en el primer reactor 30 además de moderar la temperatura en el segundo reactor 34.

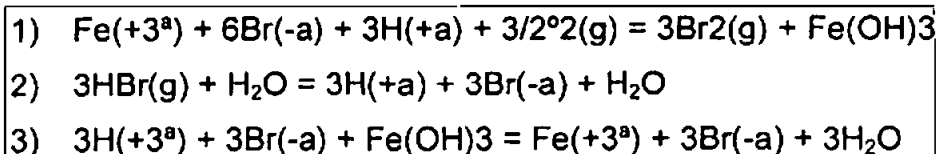
El agua que contiene sal de bromuro de metal en solución que se retira del depurador 38 por medio de la línea 44 se pasa al removedor de hidrocarburo 47 en donde hidrocarburos disueltos residuales se remueve de la fase acuosa a

través del contacto con el gas de alimentación entrante transportado por medio de la línea 11. La solución acuosa removida se transporta desde el removedor de hidrocarburo 47 por medio 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 se pasa al absorbedor 48 en donde el bromo residual se recupera del flujo de la purgación de aire en la línea 67. El efluente de la solución acuosa del depurador 48 se transporta por medio de la línea 49 a un intercambiador de calor 40 a ser precalentado a una temperatura en el rango de aproximadamente 100°C a aproximadamente 600°C, y aun más preferentemente en el rango de aproximadamente 120°C a aproximadamente 180°C y se pasa al tercer reactor 16. Oxígeno o aire se suministra por medio de la línea 10 por el ventilador o compresor 13 a una presión en el rango de aproximadamente presión ambiente a aproximadamente 5 bar al removedor de bromo 14 para remover bromo residual del agua que se retira del removedor 14 en la línea 64 y se combina con el flujo de agua 53 del deshidratador 50 para formar flujo de efluente de agua en la línea 56 que se retira del proceso. El oxígeno o aire que sale del removedor de bromo 14 se alimenta por medio de la línea 15 al reactor 16 el cual opera a una presión en el rango de aproximadamente presión ambiente a aproximadamente 5 bar y a una temperatura en el rango de aproximadamente 100°C a aproximadamente 600°C, pero más preferentemente en el rango de aproximadamente 120°C a aproximadamente 180°C a fin de oxidar una solución de sal de bromuro de metal acuosa para proporcionar bromo elemental e hidróxido de metal y/o óxido de metal y o especies de oxi-bromuro de metal. Tal como se expone anteriormente, si bien se puede utilizar Co(II), Ni(II), Mn(II), V(II), Cr(II) u otros metales de transición que forman sales de bromuro que se pueden oxidar, el metal preferido de la sal de bromuro es Fe(III), Cu(II), o Zn(II), o mezclas de los mismos, ya que estos resultan menos costosos y se oxidan fácilmente a temperaturas más bajas en el rango de aproximadamente 120°C a aproximadamente 180°C, permitiendo el uso de equipos revestidos con vidrio o revestidos con fluoropolímero. Alternativamente, se podrían utilizar metales alcalinotérreos que también forman sales de bromuro que se pueden oxidar, tales como Ca (II) o Mg (II).

El ácido bromhídrico reacciona con el hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o especies de oxi-bromuro de metal así formado para proporcionar una vez más

la sal de bromuro de metal y agua. El intercambiador de calor 18 en el reactor 16 suministra calor para vaporizar agua y bromo. De este modo, las reacciones globales resultan en la oxidación neta de ácido bromhídrico producido en el primer reactor 30 y el segundo reactor 34 al bromo elemental y vapor de agua en la fase líquida catalizado por el óxido de bromuro/metal de metal o hidróxido de metal que opera en un ciclo catalítico.

En el caso del bromuro de metal siendo Fe(III) Br_3 , las reacciones creen ser:

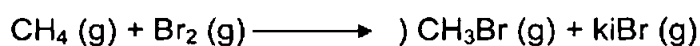


El agua y bromo elemental y cualquier nitrógeno u oxígeno residual (en caso de utilizar aire como el oxidante) que sale como vapor de la salida del tercer reactor 16 por medio de la línea 19, se enfrían en el condensador 20 a una temperatura en el rango de aproximadamente 0°C a aproximadamente 70°C , y una presión en el rango de aproximadamente presión ambiente a 5 bar para condensar el bromo y agua y se pasan al separador de tres fases 22. En el separador de tres fases 22, como el agua líquida presenta una solubilidad limitada para el bromo, en el orden de aproximadamente un 3% en peso, cualquier bromo adicional que se condensa forma una fase de bromo líquida más densa separada. Sin embargo, la fase de bromo líquida presenta una solubilidad notablemente más baja para el agua, en el orden inferior a un 0,1%. De este modo se puede obtener fácilmente un vapor de bromo substancialmente seco condensando agua y bromo líquido, decantando agua mediante una simple separación física y posteriormente re-vaporizando el bromo líquido.

El bromo líquido se bombea en la línea 25 desde el separador de tres fases 22 por medio de la bomba 24 hasta alcanzar una presión suficiente para mezclarse con flujo de vapor 62. De este modo el bromo se recupera y se recicla dentro del proceso. El nitrógeno u oxígeno residual y cualquier vapor de bromo residual que no se condensa sale del separador de tres fases 22 y se pasa por medio de la línea 23 al depurador 48, en donde el bromo residual se recupera por

solución dentro de y mediante reacción con bromuros de metal reducidos en el flujo de la solución de bromuro de metal acuosa 65. El agua se retira del separador 22 por medio de la línea 27 y se introduce dentro del removedor 14.

En otra realización de la invención, con referencia a la Figura 3, un flujo de gas que contiene alcanos de peso molecular más bajo, compuesto por una mezcla de un gas de alimentación más un flujo de gas reciclado a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bar, se transporta por medio de la línea, caño o conducto 162, se mezcla con líquido de bromo seco se transporta por medio de la bomba 124 y se pasa al intercambiador de calor 126 en donde el bromo líquido se vaporiza. La mezcla de alcanos de peso molecular más bajo y vapor de bromo seco se alimenta al reactor 130. Preferentemente, la relación molar de los alcanos de peso molecular más bajo a vapor de bromo seco en la mezcla introducida dentro del reactor 130 es en exceso de 2,5 : 1. El reactor 130 presenta una zona de pre-calentamiento de entrada 128 que calienta la mezcla a una temperatura de inicio de la reacción en el rango de aproximadamente 250°C a aproximadamente 400°C. En el primer reactor 130, los alcanos de peso molecular más bajo se reaccionan exotérmicamente 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 para producir bromuros de alquilo gaseosos y vapores de ácido bromhídrico. El límite superior del rango de la temperatura de operación es mayor que el límite superior del rango de la temperatura de inicio de la reacción a la cual se calienta la mezcla de alimentación debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de brominación. En el caso del metano, ocurre la formación de bromuro de metilo de acuerdo con la siguiente reacción general:



Esta reacción ocurre con un grado significativamente alto de selectividad al bromuro de metilo. Por ejemplo, en el caso de bromo reaccionando con un exceso molar de metano a una relación de metano a bromo de 4,5 : 1, ocurre una alta selectividad al bromuro de metilo mono-halogenado. En la reacción de brominación se forman también pequeñas cantidades dibromometano y

tribromometano. Los alcanos superiores, tales como etano, propano, y butano, también se pueden brominar fácilmente resultando en especies brominadas mono y múltiples tales como bromuros de etilo, bromuros de propilo y bromuros de butilo. Si se utiliza una relación de alcano a bromo significativamente menor que 2,5 : 1, ocurre substancialmente una selectividad substancialmente más baja al bromuro de metilo y se observa una formación significativa de hollín de carbón no deseado. Además, el vapor de bromo seco que se alimenta dentro del primer reactor 130 se encuentra substancialmente libre de agua. El solicitante ha descubierto que la eliminación de substancialmente la totalidad del vapor de agua del paso de brominación en el primer reactor 130 elimina substancialmente la formación de dióxido de carbón no deseado aumentando así la selectividad de brominación de alcano a bromuros de alquilo y eliminando la gran cantidad de calor desperdiciado generado en la formación de dióxido de carbón a partir de alcanos.

El efluente que contiene bromuros de alquilo y ácido bromhídrico es retirado del primer reactor 130 por medio de la línea 131 y se enfría parcialmente a una temperatura en el rango de aproximadamente 150°C a 450°C en el intercambiador de calor 132 antes de fluir al segundo reactor 134. En el segundo reactor 134, los bromuros de alquilo se reaccionan exotérmicamente a un rango de temperatura desde aproximadamente 250°C a aproximadamente 500°C, y una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a 30 bar, sobre un lecho fijo 133 de catalizador de aluminosilicato cristalino, preferentemente un catalizador de zeolita, y más preferentemente un catalizador de zeolita tipo X o tipo Y. Una zeolita preferida es una zeolita tipo 10 X o Y, si bien en el proceso de la presente invención se pueden utilizar otras zeolitas con distintas acidez y tamaño de poro, que se sintetizan variando la relación alúmina-asíllice tal como resultará evidente a aquella persona con experiencia en la técnica. Si bien el catalizador de zeolita se utiliza preferentemente en una forma protónica, una forma de sodio o una forma protónica/sodio mezclada, tal como Li, K, o Cs, con cationes de metal alcalinotérreos, tales como Mg, Ca, Sr o Ba, o con cationes de metales de transición, tales como Ni, Mn, V, W, o a la forma hidrógeno. Estos diversos cationes alternativos presentan un efecto de desplazar la reacción de selectividad. Otros catalizadores de zeolita que presentan acidez y tamaño de poro variables,

que se sintetizan variando la relación alúmina-a-sílice se pueden utilizar en el segundo reactor 134 tal como le resultará evidente a una persona con experiencia en la técnica.

En este reactor, los bromuros de alquilo se reaccionan para producir una mezcla de olefinas e hidrocarburos de peso molecular más alto y vapor de ácido bromhídrico adicional.

La temperatura a la cual se opera el segundo reactor 134 es un parámetro importante en determinar la selectividad de la reacción a las olefinas y diversos hidrocarburos líquidos de peso molecular más alto. Se prefiere operar el segundo reactor 134 a una temperatura dentro del rango de aproximadamente 250°C a 500°C, pero más preferentemente dentro del rango de aproximadamente 300°C a 450°C. Las temperaturas superiores a aproximadamente 450°C en el segundo reactor resultan en rendimientos aumentados de hidrocarburos livianos, tales como coque carbonáceo y metano no deseados, mientras que las temperaturas más bajas aumentan los rendimientos de las olefinas tales como etileno, propileno y butileno y productos de hidrocarburo de peso molecular más pesado. Notablemente, en el caso de los bromuros de alquilo reaccionando sobre el catalizador de zeolita 10 X preferido, las reacciones de ciclización ocurren tal que las fracciones C₇+ producidas contienen aromáticos sustituidos substanciales. A temperaturas en aumento que se acercan a los 400°C, la conversión de bromuro de metilo aumenta hacia un 90% o más, sin embargo la selectividad hacia los productos C₅+ disminuye y la selectividad hacia los productos más livianos, particularmente las olefinas, aumenta. A temperaturas que exceden el 550°C ocurre una conversión casi completa de bromuro de metilo a metano y coque. En el rango preferido de temperaturas de operación de aproximadamente 300°C a 450°C, como un sub-producto de la reacción, una pequeña cantidad de carbón se acumulará sobre el catalizador a lo largo del tiempo durante la operación, causando una disminución en la actividad del catalizador sobre un rango de varios cientos de horas, dependiendo de las condiciones de reacción y la composición del gas de alimentación. Se observa que temperaturas de reacción más altas superiores a aproximadamente 400°C favorecen el craqueo de bromuros de alquilo con la formación de carbón y por lo tanto aumenta la velocidad de

desactivación del catalizador. A la inversa, la operación en el extremo inferior del rango de temperatura, particularmente por debajo de aproximadamente 300°C también puede promover el coquefacción, probablemente a la velocidad de desorción reducida de los productos de hidrocarburo. Por lo tanto, las temperaturas de operación dentro del rango de aproximadamente 250°C a 500°C, pero más preferentemente en el rango de aproximadamente 300°C a 450°C en el segundo reactor 134 equilibran la selectividad aumentada hacia las olefinas y productos C₅+ deseados y velocidades mas bajas de desactivación debido a la formación de carbón, contra mayor conversión por paso, lo cual minimiza la cantidad de catalizador, las velocidades de reciclado y el tamaño de equipo requerido.

El catalizador se puede regenerar periódicamente in situ, aislando al reactor 134 del flujo de proceso normal, purgando con un gas inerte por medio de la línea 170 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 para retirar material no reaccionado adsorbido sobre el catalizador hasta donde resulta práctico, y luego posteriormente oxidando el carbón depositado a CO₂ mediante el agregado de aire o oxígeno diluido con gas inerte por medio de la línea 170 al 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. Dióxido de carbón y gas inerte o aire residual son purgados del reactor 134 por medio de la línea 175 durante el periodo de regeneración.

El efluente que comprende olefinas, los hidrocarburos de peso molecular más alto y ácido bromhídrico es retirado del segundo reactor 134 por medio 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 efluente de vapor en la línea 112 del removedor de hidrocarburo 147. A continuación la mezcla se pasa a un depurador 138 y se contacta con un agua removida, recirculada que se transporta a un depurador 138 en la línea 164 mediante cualquier medio adecuado, tal como la bomba 143, y se enfría hasta alcanzar una temperatura en el rango de aproximadamente 0°C a aproximadamente 50°C. en el intercambiador de calor 155. Cualquier producto hidrocarburo líquido condensador

en el depurador 138 se puede despumar y retirar como flujo 137 y agregar al producto hidrocarburo líquido 154. El ácido bromhídrico se disuelve en el depurador 138 en la solución acuosa que se retira del depurador 138 por medio de la línea 144, y se pasa al removedor de hidrocarburo 147 en donde hidrocarburos residuales disueltos en la solución acuosa es removido mediante contacto con el gas de alimentación 111. El efluente de la fase acuosa removida del removedor de hidrocarburo 147 se enfría a una temperatura en el rango de aproximadamente 0°C a aproximadamente 50°C en el intercambiador de calor 146 y luego se pasa por medio de la línea 165 al absorbedor 148 en donde bromo residual se recupera del flujo de purgación 167.

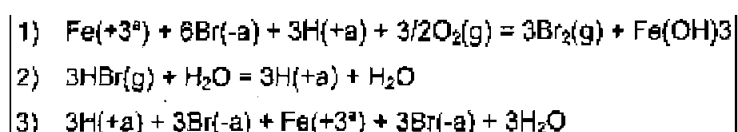
La fase de vapor residual que contiene olefinas y el hidrocarburo de mayor peso molecular se remueven como efluente desde el depurador 138 y enviados via línea 139 hasta el deshidratador 150 para remover sustancialmente toda el agua de la corriente de gas. El agua es entonces removida desde el deshidratador 150 mediante la línea 153. La corriente de gas seco que contienen olefinas y los hidrocarburos de mayor peso molecular se pasan adicionalmente por la línea 151 a la unidad de recuperación del producto 152 para recuperar las olefinas y la fracción de hidrocarburos de rango gasolina C_5+ como en un producto líquido en la línea 154. Cualquier método convencional de deshidratación y recuperación de líquidos tal como absorción secante en lecho sólido seguido por, por ejemplo, condensación refrigerada, expansión criogénica, o aceite de absorción circulante, u otros disolventes como se usó para el proceso de gas natural o las corrientes de gas en las refinerías y recuperar los hidrocarburos olefinicos, como es conocido para una persona versada en la técnica puede emplearse en la implementación de esta invención. El efluente de vapor residual de la unidad de recuperación del producto 152 se divide entonces en una corriente de purga 157 que puede ser utilizada como combustible y un vapor residual reciclado que es comprimido por vía del compresor 158. El vapor residual reciclado descargado desde el compresor 158 se divide en dos fracciones. Una primera fracción que es igual a por lo menos 2.5 veces el volumen de gas de alimentación es transportada por vía de la línea 162, que se combina con el bromo líquido transportado en la línea 125 y pasado por el intercambiador de calor 126 en donde el bromo líquido es vaporizado y alimentado dentro del primer reactor 130. La segunda fracción que es retirada de

la línea 162 mediante la línea 163 y es regulada por válvula de control 160, a una velocidad suficiente para diluir la concentración de bromuro de alquilo al reactor 134 y absorber el calor de la reacción de modo que el reactor 134 es mantenido en la temperatura operativa seleccionada, preferiblemente en el rango de cerca de 300° C hasta 450° C, para poder maximizar la conversión versus la selectividad y para minimizar la velocidad de desactivación del catalizador debido a la deposición de carbono. Así, la dilución provista por el efluente de vapor reciclado permite la selectividad de la brominación en el primer reactor 130 para su control en adición a moderar la temperatura en el segundo reactor 134.

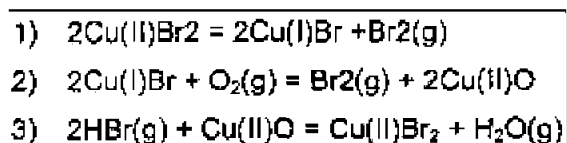
Oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire 110 se suministra por medio del ventilador o compresor 113 a una presión en el rango de aproximadamente presión ambiente a aproximadamente 5 bar al removedor de bromo 114 para remover el bromo residual del agua que deja el removedor por medio de la línea 164 y se divide en dos porciones. La primera porción del agua removida se recicla por medio de la línea 164, se enfría en el intercambiador de calor 155 a una temperatura en el rango de aproximadamente 20°C a aproximadamente 50°C, y se mantiene a una presión suficiente para ingresar dentro del depurador 138 mediante cualquier medio adecuado, tal como la bomba 143. La porción de agua que se recicla se selecciona tal que el efluente de la solución de ácido bromhídrico retirado del depurador 138 por medio de la línea 144 presenta una concentración en el rango de aproximadamente un 10% a aproximadamente un 50% en peso de ácido bromhídrico, pero más preferentemente en el rango de aproximadamente un 30% a aproximadamente un 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 resultante. Una segunda porción de agua del removedor 114 se retira de la línea 164 y el proceso por medio de la línea 156.

El ácido bromhídrico disuelto que se encuentra contenido en el efluente de la solución acuosa del depurador 148 se transporta por medio de la línea 149 y se combina con el oxígeno, el aire enriquecido con oxígeno o el aire que sale del removedor de bromo 114 en la línea 115. El efluente de la solución acuosa y el oxígeno, el aire enriquecido con oxígeno o el aire combinados se pasa a un primer lado del intercambiador de calor 141 y a través del pre-calentador 119 en donde la

mezcla se pre-calienta hasta una temperatura en el rango de aproximadamente 100°C a aproximadamente 600°C y más preferentemente 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 o Óxido de metal. El metal preferido de la sal de bromuro o óxido de metal es Fe(III), Cu(II) o Zn(II) si bien se pueden utilizar Co(II), Ni(II), Mn(II), V(II), Cr(II) u otros metales de transición que forman sales de bromuro que se pueden oxidar. Alternativamente, se podría utilizar metales alcalinotérreos que también forman sales de bromuro que se pueden oxidar, tales como Ca(II) o Mg(II). La sal de bromuro de metal en el reactor de oxidación 117 se puede utilizar como una solución acuosa concentrada o preferentemente, la solución de sal acuosa concentrada se puede absorber dentro de un soporte inerte resistente al ácido, poroso, de área de superficie alta, tal como gel de sílice. Más preferentemente, la forma óxido del metal en un rango de 10 a 20% en peso se deposita sobre un soporte inerte tal como alúmina con un área de superficie específica en el rango de 50 a 200 m²/g. El reactor de oxidación 117 opera a una presión en el rango de aproximadamente presión ambiente a aproximadamente 5 bar y a una temperatura en el rango de aproximadamente 100°C a 600°C, pero más preferentemente en el rango de aproximadamente 120°C a 180°C; en el mismo, el bromuro de metal se oxida por oxígeno, proporcionando bromo elemental e hidróxido de metal, óxido de metal o especies de oxi-bromuro de metal o, óxidos de metal en el caso de la sal de bromuro de metal soportada o óxido de metal operado a temperaturas más elevadas y presiones más bajas a las cuales el agua puede existir fundamentalmente como un vapor. En cualquiera de los casos, el ácido bromhídrico reacciona con el hidróxido de metal, oxi-bromuro de metal o especies de óxido de metal y se neutraliza, restaurando la sal de bromuro de metal y proporcionando agua. De este modo, la reacción global resulta en la oxidación neta de ácido bromhídrico producido en el primer reactor 130 y el segundo reactor 134 a bromo elemental y vapor, catalizado por el bromuro de metal1 hidróxido de metal u óxido de metal operando en un ciclo catalítico. En el caso del bromuro de metal siendo Fe(III)BR en una solución acuosa y operada en un rango de presión y de temperatura en las cuales el agua puede existir como un líquido, se cree que los reactores son tal como se detalla a continuación:



En el caso del bromuro de metal siendo $\text{Cu}(\text{II})\text{Br}_2$ soportado sobre un soporte inerte y operado bajo condiciones de temperatura más elevada y de presión más baja en las cuales el agua existe fundamentalmente como un vapor, se cree que los reactores son tal como se detalla a continuación:



El bromo elemental y el agua y cualquier oxígeno o nitrógeno residual (si el aire enriquecido con oxígeno se utiliza como el oxidante) deja como vapor desde la salida del tercer reactor 117, se transportan mediante la línea 127 y se enfrían en el segundo lado del intercambiador 141 y el condensador 120 a una temperatura en el rango entre cerca de 0°C hasta cerca de 70°C en donde el bromo y el agua son condensados y pasados al separador de tres fases 122. En el separador de tres fases 122, ya que el agua líquida tiene una solubilidad limitada para el bromo, del orden de cerca del 3% en peso, cualquier bromo adicional que es condensado forma una fase de bromo líquido separada más densa. La fase de bromo líquido, sin embargo, tiene una solubilidad notablemente menor en el agua, del orden de menos de 0.1%. Así, un vapor de bromo sustancialmente seco puede ser obtenido fácilmente mediante condensar el bromo líquido y el agua, decantar el agua por una separación física simple, y subsiguientemente revaporizar el bromo líquido. Es importante operar en condiciones que resultan en cerca de la reacción completa de HBr de modo que se evite el HBr residual significativo en el bromo líquido condensado y el agua, de modo que el HBr incremente la miscibilidad del bromo en la fase acuosa, y a unas concentraciones suficientemente altas que resulta en una fase líquida terna única.

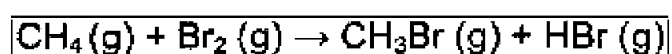
El bromo líquido se bombea desde el separador de tres fases 122 por medio de la bomba 124 a una presión suficiente para poder mezclarse con el flujo de vapor 162. De este modo el bromo se recupera y se recicla dentro del proceso.

El aire, aire enriquecido con oxígeno o oxígeno residuales y cualquier vapor de bromo que no se condensa sale del separador de tres fases 122 y se pasa por medio de la línea 123 al depurador de bromo 148, en donde el bromo residual se recupera por disolución en flujo de solución de ácido bromhídrico transportado al depurador 148 por medio de la línea 165. El agua se retira del separador de tres fases 122 por medio de la línea 129 y se pasa al removedor 114.

De este modo, de acuerdo con todas las realizaciones de la presente invención que se divulgan anteriormente, el bromuro de metalhidróxido de metal, el oxi-bromuro de metal o el Óxido de metal operan en un ciclo catalítico permitiendo que el bromo se recicle fácilmente dentro del proceso. El bromuro de metal se oxida fácilmente por oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire ya fuere en la fase acuosa o en la fase de vapor a temperaturas en el rango de aproximadamente 100°C a aproximadamente 600°C y más preferentemente en el rango de aproximadamente 120°C a aproximadamente 180°C para proporcionar vapor de bromo elemental e hidróxido de metal, oxi-bromuro de metal o óxido de metal. La operación a temperaturas por debajo de aproximadamente 180°C resulta ventajosa, permitiendo así el uso de un equipo revestido con fluoropolímero, resistente a la corrosión y de bajo costo. El ácido bromhídrico se neutraliza por la reacción con el hidróxido de metal u óxido de metal proporcionando vapor de agua y el bromuro de metal.

El vapor de agua y el vapor de bromo elemental se condensan y se separan fácilmente en la fase líquida mediante una simple separación física, proporcionando bromo substancialmente seco. La ausencia de agua significativa permite la brominación selectiva de alcanos, sin la producción de CO_2 y las reacciones eficientes y selectivas subsiguientes de bromuros de alquilo fundamentalmente a olefinas C_2 a C_4 y productos más pesados, cuya fracción C_5+ contiene alcanos substancialmente ramificados y aromáticos sustituidos. El vapor de ácido bromhídrico derivado de la reacción de brominación y la reacción subsiguiente en el reactor 134 se disuelven fácilmente en una fase acuosa y se neutralizan por las especies de hidróxido de metal u óxido de metal que resultan de la oxidación del bromuro de metal.

De acuerdo con otra realización del proceso de la presente invención que se ilustra en la Figura 4A, las etapas de conversión de bromuro de alquilo y brominación de alquilo se operan de una manera substancialmente similar a aquellas etapas correspondientes que se describen con respecto a las Figuras 2 y 3 anteriormente. Más particularmente, un flujo de gas que contiene alcanos de peso molecular más bajo, compuesto por una mezcla de un gas de alimentación y un vapor de agua de gas reciclado a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bar, se transporta o se conduce por medio de la línea, caños o conductos 262 y 211, respectivamente, y se mezclan con líquido de bromo seco en la línea 225. La mezcla resultante se transporta por medio de la bomba 224 y se pasa al intercambiador de calor 226 en donde el bromo líquido se evapora. La mezcla de alcanos de peso molecular más bajo y vapor de bromo seco se alimenta al reactor 230. Preferentemente, la relación molar de los alcanos de peso molecular más bajo a vapor de bromo seco en la mezcla introducida dentro del reactor 230 es en exceso de 2,5 : 1. El reactor 230 presenta una zona de pre-calentamiento de entrada 228 que calienta la mezcla a una temperatura de inicio de reacción en el rango de 250°C a 400°C. En el primer reactor 230, los alcanos de peso molecular más bajo se reaccionan exotérmicamente 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 para producir bromuros de alquilo gaseosos y vapores de ácido bromhídrico. El límite superior del rango de temperatura de operación es mayor que el límite superior del rango de temperatura de inicio de la reacción al cual la mezcla de alimentación se calienta debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de brominación. En el caso del metano, la formación de bromuro de metilo ocurre de acuerdo con la siguiente reacción general:



Esta reacción ocurre con un grado de selectividad significativamente alto a bromuro de metilo. Por ejemplo, en el caso de bromo reaccionado con un exceso molar de metano a una relación de metano a bromo de 4,5 : 1, ocurre una alta selectividad al bromuro de metilo mono-halogenado. En la reacción de

brominación también se forman pequeñas cantidades de dibromometano y tribromometano. Los alcanos superiores, tales como etano, propano y butano, también se bromizan fácilmente resultando en mono y múltiples especies brominadas tales como bromuros de etilo, bromuros de propilo y bromuros de butilo. Si se utiliza una relación de alcano a bromo significativamente menor que 2,5 a 1, ocurre una selectividad substancialmente menor a bromuro de metilo y se observa una formación significativa de hollín de carbón no deseable. Además, el vapor de bromo seco que se alimenta dentro del primer reactor 230 se encuentra substancialmente libre de agua. El solicitante ha descubierto que la eliminación de substancialmente la totalidad del vapor de agua del paso de brominación en el primer reactor 230 elimina substancialmente la formación de dióxido de carbón no deseado aumentando de tal modo la selectividad de brominación de alcano a bromuros de alquilo y eliminando la gran cantidad del calor desperdiciado generado en la formación de dióxido de carbón de alcanos.

El efluente que contiene bromuros de alquilo y ácido bromhídrico se retira del primer reactor 230 mediante la línea 231 y se enfría parcialmente a una temperatura en el rango de cerca de 150° C. a 450° C en el intercambiador de calor 232 antes de fluir hacia el segundo reactor 234. En el segundo reactor 234, los bromuros de alquilo se hacen reaccionar exotérmicamente a un rango de temperatura entre cerca 250° C hasta 500° C, y una presión en el rango entre 1 bar a 30 bar, sobre un lecho fijo 233 de catalizador de aluminio-silicato cristalino, preferiblemente un catalizador de zeolita, y más preferiblemente, un catalizador de zeolita tipo X o tipo Y. Una zeolita preferida es la zeolita tipo 10 X o Y, aunque otras zeolitas con diferentes tamaños de poro y diferente acidez, que son sintetizadas mediante variar la proporción de alúmina a sílice pueden ser usadas en el proceso de la presente invención como será evidente para una persona versada en la técnica. Aunque el catalizador de zeolita es usado preferiblemente en una forma protónica, una forma de sodio o una forma protónica/sodio, mezclada, la zeolita puede también ser modificada mediante intercambio de iones con otros cationes de metal alcalino tales como Li, K o Cs, con cationes de metal de tierras alcalinas, tales como Mg, Ca, Sr o Ba, o con cationes de metal de transición, tales como Ni, Mn, V, W, o en la forma de hidrógeno. Estos varios cationes alternativos tienen un efecto de selectividad de cambio en la reacción.

Otros catalizadores de zeolita que tienen diferentes tamaños de poro y diferente acidez, que son sintetizados por medio de variar la proporción de alúmina a sílice se puede usar en el segundo reactor 234 como será evidente para una persona versada en la técnica. En este reactor, los bromuros de alquilo se hacen reaccionar para producir una mezcla de olefinas y varios hidrocarburos de mayor peso molecular y vapor de ácido bromhídrico adicional.

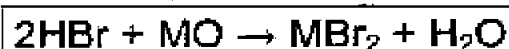
La temperatura a la cual se opera el segundo reactor 234 es un parámetro importante en determinar la selectividad de la reacción a las olefinas y diversos hidrocarburos líquidos de mayor peso molecular. Se prefiere operar el segundo reactor 234 a una temperatura dentro del rango de aproximadamente 250°C a aproximadamente 500° C, pero más preferentemente dentro del rango de aproximadamente 300° C a aproximadamente 450° C. Temperaturas superiores a aproximadamente 450° C en el segundo reactor resultan en rendimientos aumentados de hidrocarburos livianos, tales como coque carbonáceo y metano no deseado, mientras que las temperaturas inferiores aumentan los rendimientos de las olefinas y productos de hidrocarburo de mayor peso molecular. Notablemente, en el caso de bromuros de alquilo reaccionando sobre el catalizador de zeolita 10 X preferido, ocurren reacciones de ciclización tal que las fracciones C₇+ producidas contienen sustanciales aromáticos sustituidos. A mayores temperaturas que se acercan a los 400°C, la conversión de bromuro de metilo aumenta hacia 90% o más, sin embargo la selectividad hacia los productos C₅+ disminuye y la selectividad hacia los productos más livianos, particularmente las olefinas, aumenta. A temperaturas que exceden los 550°C, ocurre una conversión casi completa de bromuro de metilo a metano y coque. En el rango preferido de temperaturas de operación de aproximadamente 300°C a 450°C, como un sub-producto de la reacción, una pequeña cantidad de carbón se acumula sobre el catalizador a lo largo del tiempo durante la operación, causando una disminución en la actividad del catalizador sobre un rango de varios cientos de horas, dependiendo de las condiciones de reacción y la composición del gas de alimentación. Se observa que las temperaturas de reacción más altas superiores a aproximadamente 400° C favorecen el craqueo termal de los bromuros de alquilo con la formación de carbón y por lo tanto aumenta la velocidad de desactivación del catalizador. A la inversa, la operación en el extremo inferior del rango de

temperatura, particularmente por debajo de aproximadamente 300° C también puede promover la coquefacción, probablemente a la velocidad de desorcpción reducida de los productos de hidrocarburo. Por lo tanto, las temperaturas de operación dentro del rango de aproximadamente 250°C a 500°C, pero más preferentemente en el rango de aproximadamente 300°C a 450°C en el segundo reactor 234 equilibran la selectividad aumentada hacia los productos C₅+ y olefinas deseados y velocidades menores de desactivación debido a la formación de carbón, contra una mayor conversión superior por pase, lo cual minimiza la cantidad de catalizador, la velocidad de reciclado y el tamaño de equipo requerido.

El catalizador se puede regenerar periódicamente in situ, aislando el reactor 234 del flujo de proceso normal, purgando con un gas inerte por medio de la línea 270 a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 5 bar y una temperatura elevada en el rango de aproximadamente 400°C a aproximadamente 650°C para retirar el material no reaccionado adsorbido sobre el catalizador en cuanto resulte práctico, y luego oxidando el carbón oxidado a CO₂ mediante el agregado de aire o oxígeno inerte diluido con gas por medio de la línea 270 al reactor 234 a una presión en el rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 5 bar y una temperatura elevada en el rango de aproximadamente 400°C a aproximadamente 650°C. Dióxido de carbón y aire residual o gas inerte se purgan del reactor 234 por medio de la línea 275 durante el período de regeneración.

El efluente que comprende olefinas, los hidrocarburos de mayor peso molecular y ácido bromhídrico se retira del segundo reactor 234 por medio 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 Figura 4A, el efluente enfriado se transporta por medio de las líneas 235 y 241 con la válvula 238 en la posición abierta y las válvulas 239 y 243 en la posición cerrada y se introduce dentro de un recipiente o reactor 240 que contiene un lecho 298 de un óxido de metal de fase sólida. El metal del óxido de metal se selecciona de magnesio (Mg), calcio (Ca), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), cinc (Sn), o estaño (Sn). El metal se selecciona para el impacto de sus propiedades físicas y termodinámicas relativo a la temperatura de operación deseada, y también para los potenciales impactos ambientales y de salud y costo. Preferentemente, como el metal que se emplea,

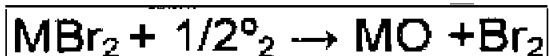
magnesio, cobre y hierro, con el magnesio siendo el más preferido. Estos metales presentan la propiedad de no sólo formar óxidos sino también sales de bromuro, con las reacciones siendo reversibles en un rango de temperatura inferior a aproximadamente 500°C. El óxido de metal sólido preferentemente se inmoviliza sobre un soporte adecuado resistente al desgaste, por ejemplo una sílice amorfa sintética, tal como Davicat Grade 57 ("Davicat Grado 57") fabricado por Davison Catalysts de Columbia, Maryland. O más preferentemente, un soporte de alúmina con un área de superficie específica de aproximadamente 50 a 200 m²/g. En el reactor 240, el ácido bromhídrico se reacciona con el óxido de metal a temperaturas inferiores a aproximadamente 600°C y preferentemente entre aproximadamente 100°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 conjuntamente con las olefinas y los hidrocarburos de alto peso molecular en la línea 244, 218 y 216 por medio de la válvula abierta 219 al 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 envía al deshidratador 250 para retirar substancialmente la totalidad del agua del vapor de agua del gas. A continuación el agua se retira del deshidratador 250 por medio de la línea 253. El vapor de agua del gas seco que contiene olefinas y los hidrocarburos de mayor peso molecular se pasa además por medio de la línea 251 a la unidad de recuperación del producto 252 para recuperar olefinas y la fracción C₅+ como un producto líquido en la línea 254. En la implementación de esta invención se puede emplear cualquier método convencional de deshidratación y recuperación de líquidos tal como adsorción desecante del lecho sólido seguida por, por ejemplo, condensación refrigerada, expansión criogénica, o aceite de absorción circulante u otro solvente, tal como se utiliza para procesar gas natural o flujos de gas de refinería y recuperar hidrocarburos olefinicos, tal como se conoce por aquel artesano con experiencia en la técnica. El efluente de vapor residual de la unidad de recuperación del producto 252 se fragmenta entonces en un flujo de purga 257 que se puede utilizar como combustible para el proceso y un vapor residual

reciclado que se comprime por medio de un compresor 258. El vapor residual reciclado descargado del compresor 258 se divide en dos fracciones. Una primera fracción que es igual a al menos 1,5 veces el volumen del gas de alimentación se transporta por medio de la línea 262, se combina con el bromo líquido y gas de alimentación transportado en la línea 225 y se pasa al intercambiador de calor 226 en donde el bromo líquido se vaporiza y se alimenta dentro del primer reactor 230 de una manera tal como se describe anteriormente. La segunda fracción que se escurre de la línea 262 por medio de la línea 263 y que se regula por la válvula de control 260, a una velocidad suficiente para diluir la concentración de bromuro de alquilo al reactor 234 y absorber el calor de la reacción tal que el reactor 234 se mantiene a la temperatura de operación seleccionada, preferentemente en el rango de aproximadamente 300°C a aproximadamente 450°C a fin de maximizar la conversión vs. la selectividad y minimizar la velocidad de la desactivación del catalizador debido a la deposición de carbón. De este modo, la dilución proporcionada por el efluente de vapor reciclado permite controlar la selectividad de la brominación en el primer reactor 230 además de moderar la temperatura en el segundo reactor 234.

Oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire 210 se suministra por medio de un ventilador o compresor 213 a una presión en el rango de aproximadamente presión ambiente a aproximadamente 10 bar a bromo por medio 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 pre-calienta a una temperatura en el rango de aproximadamente 100°C a aproximadamente 500°C, a un segundo recipiente 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, substancialmente libre de HBr eliminado de tal modo la necesidad de una subsiguiente separación de agua o ácido bromhídrico del bromo líquido. El reactor 246 se opera por debajo de los 600°C, y más preferentemente entre aproximadamente 300°C y

aproximadamente 500°C. El vapor de bromo resultante se transporta desde el reactor 246 por medio de la línea 247, la válvula 248 y la línea 242 al intercambiador de calor o condensador 221 en donde el bromo se condensa a un líquido. El bromo líquido se transporta por medio de la línea 242 al separador 222 en donde el bromo líquido se retira por medio de la línea 225 y se transporta por medio de la línea 225 al intercambiador de calor 226 y el primer reactor 230 mediante cualquier medio adecuado, tal como por una bomba 224. El aire residual o oxígeno no reaccionado se transporta desde el separador 222 por medio de la línea 227 a una unidad depuradora de bromo 223, tal como el sistema depurador Venturi que contiene un solvente adecuado, o un medio adsorbente sólido adecuado, tal como se selecciona por una persona con experiencia en la técnica, en donde se captura el bromo restante. El bromo capturado se desabsorbe del solvente depurador o adsorbente mediante calentamiento u otro medio adecuado y el bromo así recuperado se transporta por medio de la línea 212 a la línea 225. El oxígeno o aire depurado se purga por medio de la línea 229. De esta manera, nitrógeno y cualquier otro componente substancialmente no reactivo se retiran del sistema de la presente invención y de tal modo no se dejan ingresar dentro de la porción del proceso que contiene hidrocarburos; asimismo, se evita la pérdida de bromo al medio circundante.

Una ventaja de retirar el HBr mediante reacción química de acuerdo con esta realización, más bien que mediante una simple solubilidad física, es la depuración substancialmente completo del HBr a niveles bajos a temperaturas del proceso más elevadas. Otra ventaja distinta es la eliminación de agua del bromo retirado eliminando así la necesidad de separación de las fases de agua y bromo y de remover el bromo residual de la fase de agua.

Los reactores 240 y 246 pueden ser operados de una manera cíclica, como se ilustró en la Figura 4A las válvulas 238 y 219 son operadas en el modo abierto para permitir que el ácido bromhídrico sea removido del efluente que es retirado del segundo reactor 234, por lo cual las válvulas 248 y 249 son operadas en el modo abierto para permitir que el aire, el aire enriquecido con oxígeno o el oxígeno fluyan por el reactor 246 para oxidar el bromuro de metal sólido contenido allí. Una vez la conversión significativa del óxido de metal y del bromuro de metal

en los reactores 240 y 246, respectivamente, ha ocurrido, estas válvulas se cierran. En este punto, el lecho 299 en el reactor 246 es un lecho de bromuro de metal sólido sustancialmente, mientras que el lecho 298 en el reactor 240 es sustancialmente óxido de metal sólido. Como se ilustra en la Figura 5A, las válvulas 245 y 243 son entonces abiertas para permitir que el oxígeno, el aire enriquecido con oxígeno, o el aire fluyan por el reactor 240 para oxidar el bromuro de metal sólido contenido allí, por lo cual las válvulas 239 y 217 están abiertas para permitir que el efluente que comprende olefinas, los hidrocarburos de mayor peso molecular y ácido bromhídrico que se retira del segundo reactor 234 sean introducidos dentro del reactor 246 mediante la línea 237. Los reactores son operados de esta manera hasta que la conversión significativa del óxido de metal y el bromuro de metal en los reactores 246 y 240, respectivamente, haya ocurrido y entonces los reactores son reciclados de nuevo al flujo esquematizado ilustrado en la Figura 4A mediante abrir y cerrar las válvulas como se discutió previamente.

Cuando se utiliza oxígeno como el gas oxidante transportado por medio de la línea 210 al reactor siendo utilizado para oxidar al bromuro de metal sólido contenido en el mismo, la realización del proceso de la presente invención que se ilustra en las Figuras 4A y 5A se puede modificar tal que el vapor de bromo producido de ya fuere el reactor 246 (Figura 4B) o 240 (Figura 5B) se transporta por medio de las líneas 242 y 225 directamente al primer reactor 230. Como el oxígeno es reactivo y no se acumula en el sistema, se evita la necesidad de condensar el vapor de bromo a un líquido para retirar componentes no reactivos, tales como nitrógeno. El compresor 213 no se ilustra en las Figuras 4B y 5B ya que sustancialmente todas las fuentes comerciales de oxígeno, tales como una unidad de separador de aire comercial, proporcionará oxígeno a la línea 210 a la presión requerida. De lo contrario, se podría utilizar un compresor 213 para alcanzar tal presión tal como resultará evidente a aquella persona con experiencia en la técnica.

En la realización de la presente invención que se ilustra en la Figura 6A, los lechos de partículas de óxido de metal sólido y partículas de bromuro de metal sólido contenidas en los reactores 240 y 246, respectivamente, se fluidizan y se conectan en la manera que se describe a continuación para proporcionar una

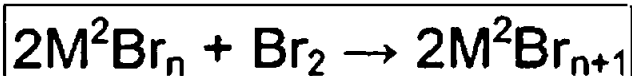
operación continua de los lechos sin la necesidad de proveer para equipos, tales como válvulas, para cambiar la dirección del flujo hacia y desde cada reactor. De acuerdo con esta realización, efluente que comprende olefinas, los hidrocarburos de mayor peso molecular y ácido bromhídrico se retira del segundo reactor 234 por medio de la línea 235, se enfría a una temperatura en el rango de aproximadamente 100°C a aproximadamente 500°C en el intercambiador 236, y se introduce dentro del fondo del reactor 240 que contiene un lecho 298 de partículas de óxido de metal sólido. El flujo de este fluido introducido induce que las partículas en el lecho 298 se desplacen en dirección dentro del reactor 240 a medida que el ácido bromhídrico se reacciona con el óxido de metal en la manera que se describe anteriormente con respecto a la Figura 4A. En la parte superior o próximo a la parte superior del lecho 298, las partículas que contienen bromuro de metal substancialmente sólido sobre el soporte resistente al desgaste debido a la reacción substancialmente completa del óxido de metal sólido con ácido bromhídrico en el reactor 240 se retiran por medio de un vertedero o ciclona u otro medio convencional de separación de sólido/gas, fluyen por gravedad a lo largo de la línea 259 y se introducen en o próximas al fondo del lecho 299 de partículas de bromuro de metal sólido en el reactor 246. En la realización que se ilustra en la Figura 6A, oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire 210 se suministra por medio de un ventilador o compresor 213 a una presión en el rango de aproximadamente presión ambiente a aproximadamente 10 bar, transportado por medio de la línea 214 a través del intercambiador de calor 215, en donde el oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire se pre-calienta a una temperatura en el rango de aproximadamente 100°C a aproximadamente 500°C y se introduce dentro del segundo recipiente o reactor 246 por debajo del lecho 299 de un bromuro de metal de fase sólida. El oxígeno reacciona con el bromuro de metal en la manera que se describe anteriormente con respecto a la Figura 4A para producir un vapor seco de bromo substancialmente libre de HBr. El flujo de este gas introducido induce que las partículas en el lecho 299 fluyan en dirección ascendente dentro del reactor 246 a medida que el oxígeno se reacciona con el bromuro de metal. En la parte superior o próximo a la parte superior del lecho 298, las partículas que contienen óxido de metal substancialmente sólido sobre el soporte resistente al desgaste debido a la reacción substancialmente completa del bromuro de metal sólido con oxígeno en el reactor 246 se retiran por medio de un

vertedero o ciclona u otro medio convencional de separación de sólidos/gas, fluyen por gravedad a lo largo de la línea 264 y se introducen en el fondo o próximas al fondo del lecho 298 de partículas de óxido de metal sólido en el reactor 240. De esta manera, los reactores 240 y 246 se pueden operar continuamente sin cambiar los parámetros de operación.

En la realización que se ilustra en la Figura 6B, se utiliza oxígeno como el gas oxidante y se transporta por medio de la línea 210 al reactor 246. Por consiguiente, la realización del proceso de la presente invención que se ilustra en la Figura 6A se modifica tal que el vapor de bromo producido del reactor 246 se transporta por medio de las líneas 242 y 225 directamente al primer reactor 230. Como el oxígeno es reactivo y no se acumula en el sistema, se evita la necesidad de condensar el vapor de bromo a un líquido para retirar los componentes no reactivos, tal como el nitrógeno. El compresor 213 no se ilustra en la Figura 3B ya que substancialmente la totalidad de las fuentes comerciales de oxígeno, tal como una unidad separadora de aire comercial, proporcionarán oxígeno a la línea 210 a la presión requerida. De lo contrario, se podría utilizar un compresor 213 para alcanzar tal presión tal como resultará evidente a aquella persona con experiencia en la técnica.

De acuerdo con otra realización del proceso de la presente invención que se ilustra en la Figura 7, las etapas de conversión de bromuro de alquilo y brominación de alquilo se operan de una manera substancialmente igual a aquellas etapas, correspondientes que se describen en detalle con respecto a la Figura 4A salvo tal como se trata a continuación. Aire o oxígeno residuales y vapor de bromo que emanan del reactor 246 se transporta por medio de la línea 247, la válvula 248 y la línea 242 y la válvula 300 al 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 se transporta entonces por medio de la línea 242 al receptor 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 un 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

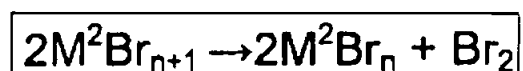
termodinámicas relativo a la temperatura de operación deseada, y también por los potenciales impactos sobre el medio ambiente y de salud y por el costo. Preferentemente, se emplea cobre o hierro como el metal, con el cobre siendo el más preferido. El bromuro de metal sólido preferentemente se inmoviliza sobre un soporte adecuado resistente al desgaste, por ejemplo una sílice amorfa sintética, tal como Davicat Grade 57 ("Davicat Grado 57"), fabricado por Davison Catalysts de Columbia, Maryland. Más preferentemente el metal se deposita en forma de óxido en el rango de aproximadamente 10 a 20% en peso sobre un soporte de alúmina con un área de superficie específica en el rango de aproximadamente 50 a 200 m²/g. En el reactor 320, el vapor de bromo se reacciona con el bromuro de metal de fase sólida, preferentemente retenido sobre un soporte resistente al desgaste adecuado a temperaturas inferiores a aproximadamente 300°C, y preferentemente entre aproximadamente 30°C a aproximadamente 200°C de acuerdo con la siguiente fórmula general en donde M² representa el metal:



De esta manera, el bromo se almacena como un segundo bromuro de metal, es decir 2M²Br_{n+1} en el reactor 320 mientras que el vapor resultante que contiene aire u oxígeno residual se purga del reactor 320 por medio de la línea 324, la válvula 326 y la línea 318.

El flujo de gas que contiene alcanos de menor peso molecular, compuesto por una mezcla de un gas de alimentación (línea 211) y un flujo de gas reciclado, se transporta o llevado por medio de la línea 262, intercambiador de calor 352, en donde el flujo de gas se pre-calienta a una temperatura en el rango de aproximadamente 150°C a aproximadamente 600°C, la válvula 304 y la línea 302 a un segundo recipiente 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 un 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 relativo a la temperatura de operación deseada, y también por los potenciales impactos sobre el medio ambiente y de salud y por el costo.

Preferentemente, se emplea cobre o hierro como el metal, con el cobre siendo el más preferido. El bromuro de metal sólido en un estado oxidado preferentemente se inmoviliza sobre un soporte adecuado resistente al desgaste, por ejemplo una sílice amorfa sintética, tal como Davicat Grade 57 ("Davicat Grado 57"), fabricado por Davison Catalysts de Columbia, Maryland. Más preferentemente el metal se deposita en forma de óxido en el rango de aproximadamente 10 a 20% en peso sobre un soporte de alúmina con un área de superficie específica en el rango de aproximadamente 50 a 200 m²/g. La temperatura del flujo de gas se desde aproximadamente 150°C a aproximadamente 600°C, y preferentemente desde aproximadamente 200°C a aproximadamente – 450°C. En el segundo reactor 310, la temperatura del flujo de gas descompone térmicamente el bromuro de metal de fase sólida en un estado de valencia oxidado para proporcionar vapor de bromo elemental y un bromuro de metal sólido en un estado reducido de acuerdo con la siguiente fórmula general en donde M² representa el metal:



El vapor de bromo resultante se transporta con el flujo de gas conteniendo alcanos de peso molecular más bajo por medio de las líneas 314, 315, la válvula 317, la línea 330, el intercambiador de calor 226 antes de ser introducido dentro del reactor de brominación de alquilo 230.

Los reactores 310 y 320 pueden ser operados de una manera cíclica. Como se ilustra en la Figura 7, la válvula 304 es operada en el modo abierto para permitir que la corriente de gas que contienen alcanos de menor peso molecular sea transportada al segundo reactor 310, mientras que la válvula 317 es operada en el modo abierto para permitir que esta corriente de gas con vapor de bromo que es generado en el reactor 310 sea transportada al reactor de brominación de alquilo 230. Similarmente, la válvula 306 es operada en el modo abierto para permitir que el vapor de bromo del reactor 246 sea transportado al reactor 320 vía la línea 307, por lo cual la válvula 326 es operada en el modo abierto para permitir que el aire residual o el oxígeno sea ventilado desde el reactor 320. Una vez que la conversión significativa del bromuro de metal reducido y del bromuro de metal oxidado en los reactores 310 y 320, respectivamente, en los correspondientes

estados oxidado y reducido haya ocurrido, estas válvulas se cierran entonces como se ilustra en la Figura 8. En este punto, el lecho 322 en el reactor 320 es un lecho sustancialmente de metal de bromo en un estado oxidado, mientras que el lecho 312 en el reactor 310 es sustancialmente metal de bromo en un estado reducido. Como se ilustra en la Figura 8, las válvulas 304, 317, 306 y 326 están cerradas y entonces las válvulas 308 y 332 son abiertas para permitir que la corriente de gas que contiene alcano y el menor peso molecular sea transportado o llevado mediante las líneas 262, el intercambiador de calor 352, en donde la corriente de gas es calentada hasta un rango de cerca de 150°C hasta cerca de 600°C, la válvula 308 y la línea, 309 hasta el reactor 320 para descompensar térmicamente el metal de bromo de fase sólida en un estado de valencia oxidado para proporcionar vapor de bromo elemental y un bromo de metal sólido en un estado reducido. La válvula 332 también se abre para permitir que el vapor de bromo resultante sea transportado con la corriente de gas que contiene los alcanos de menor peso molecular por las líneas 324 y 330 y el intercambiador de calor 226 antes de ser introducido en el reactor de brominación de alquilo 230. Adicionalmente, la válvula 300 es abierta para permitir que el vapor de bromo que emana del reactor 246 sea transportado por la línea 242 a través del intercambiador 221 dentro del reactor 310 en donde el bromo metálico de fase sólida en un estado de valencia reducido reacciona con bromo para almacenar efectivamente bromo como un bromo metálico. En adición, la válvula 316 es abierta para permitir que el gas resultante, que están vacío sustancialmente de bromo sea ventilado o sea sacado por las líneas 314 y 318. Los reactores son operados de esta manera hasta que la conversión significativa de los lechos de bromo de metal reducido y bromo de metal oxidado en los reactores 310 y 320, respectivamente, en los estados correspondientes oxidado y reducido, haya ocurrido y entonces los reactores son reciclados al flujo esquemático ilustrado en la Figura 7 mediante abrir y cerrar las válvulas como se discutió previamente.

En la modalidad de la presente invención ilustrada en la Figura 9, los lechos 312 y 322 contenidos en los reactores 310 y 320, respectivamente, son fluidizados y son conectados de la manera descrita más adelante para suministrar la operación continua de los lechos sin la necesidad de suministrar equipo, tales como válvulas, para cambiar la dirección del flujo hacia y desde cada reactor. De

acuerdo con esta modalidad, el gas que contiene bromo retirado del reactor 246 por la línea 242 es enfriado a una temperatura en el rango entre cerca de 30°C hasta cerca de 300°C, en los intercambiadores 370 y 372, e introducido en el fondo del reactor 320 que contiene un lecho sólido móvil 322 en un estado fluidizado. El flujo de este fluido introducido induce las partículas en el lecho 322 para que fluyan hacia arriba dentro del reactor 320 por lo cual el vapor de bromo se hace reaccionar con el bromo metálico reducido que ingresa por el fondo del lecho 322 en la manera que se describe anteriormente con respecto a la Figura 7. En o cerca de la parte superior del lecho 322, las partículas que contienen bromo metálico o sustancialmente oxidado en el soporte resistente al desgaste debido a la reacción sustancialmente completa del bromo metálico reducido con vapor de bromo en el reactor 320 son retirados mediante un vertedero, ciclón u otro medio convencional de separación de sólidos/gas, flujo por gravedad hacia abajo en la línea 359 y son introducidos en o cerca del fondo del lecho 312 en el reactor 310. El gas resultante que es totalmente vacío de bromo es sacado por fuerza por la línea 350. En la modalidad ilustrada en la Figura 9, la corriente de gas que contiene los alcanos de menor peso molecular, comprendido de mezcla de gas de alimentación (línea 211) y una corriente de gas reciclado, es transportado y llevado por la línea 262 y el intercambiador de calor 352 en donde la corriente de gas es calentada hasta un rango de alrededor de 150°C hasta 600°C y se introduce en el reactor 310. la corriente de gas calentado descompone térmicamente el bromo metálico de fase sólida en un estado de valencia oxidado presente entrando en o cerca del fondo del lecho 312 para proporcionar vapor del bromo elemental y un bromo metálico sólido en un estado reducido. El flujo de este gas introducido induce a las partículas en el lecho 312 a fluir hacia arriba dentro del reactor 310 mientras que el bromo metálico oxidado es térmicamente descompuesto. En o cerca de la parte superior del lecho 312, las partículas que contienen el bromo metálico reducido sólido sustancialmente sobre el soporte resistente al desgaste debido a la descomposición sustancialmente completa térmica en el reactor 310 son retirados mediante un vertedero o ciclo u otro medio convencional de separación de gas/sólido y flujo por gravedad hacia abajo por la línea 364 y se introduce en o cerca del fondo del lecho 322 de las partículas en el reactor 310. El vapor de bromo resultante es transportado con la corriente de gas que contiene los alcanos de menor peso molecular por la línea 354 y el

intercambiador de calor 355 y se introducen en el reactor de brominación de alquilo 230. De esta manera, los reactor 310 y 320 pueden ser operados continuamente cambiando los parámetros de operación.

El proceso de la presente invención es menos costoso que los procesos convencionales ya que el mismo opera a presiones bajas 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 600°C para la fase de gas, y preferentemente aproximadamente 20°C a aproximadamente 180°C para la fase líquida. Estas condiciones de operación permiten el uso de equipos menos costoso de un diseño relativamente simple que se construyen de aleaciones de metales fácilmente disponibles o equipos revestidos con vidrio para la fase de gas y recipientes revestidos con polímero o revestidos con vidrio, caños y bombas para la fase líquida. El proceso de la presente invención resulta también más eficiente debido a que se requiere menos energía para la operación y se minimiza la producción de dióxido de carbón excesivo como un sub-producto no deseado. El proceso resulta capaz de producir directamente un producto hidrocarburo mezclado conteniendo diversos componentes de peso molecular en los rangos del gas licuado de petróleo (LPG), olefinas y combustibles para motores de gasolina que presentan un sustancial contenido aromático aumentando así significativamente el valor octano de los componentes del rango de combustibles de gasolina.

Si bien se han descrito y mostrado las realizaciones preferidas antedichas de la invención, se comprende que se pueden llevar a cabo las alternativas y modificaciones a las mismas, tales como aquellas sugeridas y otras, y caer dentro del alcance de la invención.

RESUMEN

PROCESO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A OLEFINAS E HIDROCARBUROS LIQUIDOS

Un proceso para convertir alcanos gaseosos en olefinas e hidrocarburos de mayor peso molecular en donde los alcanos que contienen la alimentación gaseosa se hacen reaccionar con un vapor de bromo seco para formar bromuro de alquilo y vapor de ácido bromhídrico. La mezcla de los bromuros de alquilo y del ácido bromhídrico se hacen entonces reaccionar sobre un catalizador de alumino-silicato cristalino sintético, tal como una zeolita tipo X o Y, a una temperatura de alrededor de 250°C hasta 500°C, para así formar olefinas, hidrocarburos de mayor peso molecular y vapor de ácido bromhídrico. Diversos métodos se describen para remover el vapor de ácido bromhídrico de las olefinas e hidrocarburos de mayor peso molecular y para generar bromo desde el ácido bromhídrico para uso en el proceso.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para convertir alcanos gaseosos de bajo peso molecular en olefinas que comprende:

Hacer reaccionar una alimentación gaseosa que tiene alcanos de menor peso molecular con vapor de bromo para formar bromuro de alquilo y ácido bromhídrico; y

Hacer reaccionar dichos bromuros de alquilo en la presencia de dicho ácido bromhídrico y un catalizador de aluminosilicato cristalino sintético a una temperatura suficiente para formar olefinas y ácido bromhídrico adicional.

2. El proceso de la reivindicación 28 en donde dicho vapor de bromo es sustancialmente seco, evitando así la formación de dióxido de carbono significativo junto con dichos bromuros de alquilo.
3. El proceso de la reivindicación 28 en donde dicha alimentación gaseosa es gas natural.
4. El proceso de la reivindicación 3 en donde dicho gas natural es tratado para remover sustancialmente todo el dióxido de carbono y los compuestos de azufre del mismo antes de hacer reaccionar con el vapor de bromo.
5. El proceso de la reivindicación 28 en donde dicha temperatura se encuentra alrededor de 250°C a alrededor de 500°C.
6. El proceso de la reivindicación 5 en donde dicha temperatura esta alrededor de 300°C a alrededor de 450°C.
7. El proceso de la reivindicación 28 en donde dicho catalizador de aluminosilicato cristalino es un catalizador de zeolita.
8. El proceso de la reivindicación 7 en donde dicho catalizador de zeolita es un catalizador de zeolita tipo X o Y.
9. El proceso de la reivindicación 8 en donde dicho catalizador de zeolita es un catalizador de zeolita 10 X.

10. El proceso de la reivindicación 28 que comprende adicionalmente:

Remover dicho ácido bromhídrico y dicho ácido bromhídrico adicional desde dichas olefinas mediante la reacción de neutralización con una solución acuosa que contiene los productos de reacción obtenidos mediante oxidar la solución acuosa que contiene una sal de bromo metálico, el metal de dicha sal de bromo metálico es seleccionado de Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca o bromuro de Mg.

11. El proceso de la reivindicación 28 en donde dicho vapor de bromo es producido por la oxidación de una solución acuosa de sal de bromuro metálico, el metal de dicha sal de bromuro metálico es seleccionado de Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca, o Mg.

12. Un proceso para convertir alcanos gaseosos de menor peso molecular en olefinas que comprende:

Hacer reaccionar una alimentación gaseosa que contiene alcanos de menor peso molecular con vapor de bromo para formar bromuros de alquilo y ácido bromhídrico;

Hacer reaccionar dichos bromuros de alquilo en la presencia de dicho ácido bromhídrico y un catalizador sintético de aluminio-silicato cristalino para formar olefinas y adicionalmente ácido bromhídrico; y

Convertir dicho ácido bromhídrico y dicho ácido bromhídrico adicional en bromo.

13. El proceso de la reivindicación 12 que comprende adicionalmente :

Deshidratar dichas olefinas.

14. El proceso de la reivindicación 12 que comprende adicionalmente :

Reciclar dicho bromo que es convertido desde dicho ácido bromhídrico y dicho ácido bromhídrico adicional en dicha etapa de hacer reaccionar con alimentación gaseosa, dicho bromo es reciclado como un vapor.

15. Un proceso para convertir alcanos de menor peso molecular en olefinas que comprende:

Hacer reaccionar una alimentación gaseosa que tiene alcanos de menor peso molecular con vapor de bromo para formar bromuros de alquilo y ácido bromhídrico;

Hacer reaccionar dichos bromuros de alquilo en la presencia de dicho ácido bromhídrico y un catalizador sintético cristalino de aluminio-silicato a una temperatura suficiente para formar olefinas y ácido bromhídrico adicional; y

Remover dicho ácido bromhídrico y dicho ácido bromhídrico adicional desde dichas olefinas mediante hacer reaccionar dicho ácido bromhídrico y dicho ácido bromhídrico adicional con un óxido de metal para formar un bromuro de metal y vapor.

16. El proceso de la reivindicación 15 en donde dicho metal de dicho óxido de metal es magnesio, calcio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc o estaño.

17. El proceso de la reivindicación 15 en donde dicho óxido de metal está soportado sobre un portador sólido.

18. El proceso de la reivindicación 15 en donde dicho óxido de metal está contenido en el lecho de un contenedor.

19. El proceso de la reivindicación 15 que comprende adicionalmente :

Hacer reaccionar dicho bromuro de metal con un gas que contiene oxígeno para obtener un óxido de metal y vapor de bromo.

20. El proceso de la reivindicación 19 en donde dicho vapor de bromo que es producido en la etapa de hacer reaccionar dicho bromuro de metal con un gas que contiene oxígeno es usado en la etapa de hacer reaccionar dicha alimentación gaseosa que tiene alcanos de menor peso molecular.

21. El proceso de la reivindicación 12 en donde dicha etapa de hacer reaccionar dicha alimentación gaseosa con dicho vapor de bromo ocurre en un primer reactor y dicha etapa de hacer reaccionar dichos bromuros de alquilo ocurre en un segundo reactor.

22. El proceso de la reivindicación 15 en donde dicha etapa de hacer reaccionar dicha alimentación gaseosa con dicho vapor de bromo ocurre en un primer reactor y dicha etapa de hacer reaccionar dichos bromuros de alquilo ocurre en un segundo reactor.

23. El proceso de la reivindicación 18 en donde dicha etapa de hacer reaccionar dicha alimentación gaseosa con dicho vapor de bromo ocurre en un primer reactor y dicha etapa de hacer reaccionar dicho bromuro de alquilo ocurre en un segundo reactor.

24. El proceso de la reivindicación 19 que comprende adicionalmente :

Hacer reaccionar dicho vapor de bromo que es producido en la etapa de hacer reaccionar dicho bromuro metálico con un gas que contiene oxígeno con un bromuro de metal reducido para formar un segundo bromuro metálico.

25. El proceso de la reivindicación 24 que comprende adicionalmente:

Calentar dicho segundo bromuro metálico descomponiendo así térmicamente dicho segundo bromuro metálico en dicho vapor de bromo y dicho bromuro de metal reducido.

26. El proceso de la reivindicación 25 en donde dicho vapor de bromo que es generado mediante la descomposición térmica de dicho segundo bromuro metálico es usado en la etapa de hacer reaccionar dicha alimentación gaseosa que tiene alcanos de menor peso molecular.

27. El proceso de la reivindicación 25 en donde dicha etapa de calentar comprende poner en contacto dicho segundo bromuro metálico con dicha alimentación gaseosa, dicho vapor de bromo que es generado mediante la descomposición térmica de dicho segundo bromuro metálico es usado en la etapa de hacer reaccionar dicha alimentación gaseosa que tiene alcanos de menor peso molecular.

28. Un proceso que comprende:

Hacer reaccionar una alimentación gaseosa que tiene alcanos de menor peso molecular con vapor de bromo para formar bromuros de alquilo y ácido bromhídrico; y

Hacer reaccionar dichos bromuros de alquilo en la presencia de dicho ácido bromhídrico y un catalizador que consiste esencialmente de un catalizador sintético de aluminio-silicato cristalino a una temperatura suficiente para formar olefinas y ácido bromhídrico adicional

29. Un proceso que comprende:

Introducir alcanos de menor peso molecular y vapor de bromo en un primer reactor para formar bromuros de alquilo y ácido bromhídrico; e

Introducir dichos bromuros de alquilo y dicho ácido bromhídrico en un segundo reactor para formar un efluente que comprende por lo menos una olefina y ácido bromhídrico.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 809176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 2,938
FECHA : ENERO 14 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-039674-00002-0000

Fecha: 2009-02-03 18:13:32 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEYH Evg: 378 FASENACIONALI
Act. 329 CTOINFORMACION Folios: 48

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	102218922	13/01/2009	61,689,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-08	PRORROGA DE TERMINOS	81,000.00
		TOTAL :	\$ 81,000.00

SON: OCHENTA Y UNO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

000 00729-841002-3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 3,125
FECHA : ENERO 14 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-039674- -00002-0000

Fecha: 2009-02-04 16:13:32 Dep: 2020 NUECREACION
Tra: 11 PATENTE/II Eje: 376 FASENACIONAL
Act: 329 CTOINFORMACION Folios: 48

**** CONSIGNACION ****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA -	No. PAGO	FECHA PBO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	102218922	13/01/2009	61,689,000.00

**** CONCEPTO ****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	*** REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL	25,000.00
	TOTAL :	\$ 25,000.00

SON: VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 00729-8410023

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 900176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 3,142
FECHA : ENERO 14 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-039674- -00002-0000

Fecha: 2009-02-03 16:13:32 Dep: 2020 NUECREACION
Tra: 11 PATENTE/II Eva: 378 FASENACIONAL
Act: 329 CTOINFORMACION Folios: 48

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA -	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	102218922	13/01/2009	61,689,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	DIFOS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	998 VALOR COMPLEMENTO TARIFA ABO ANTR
		TOTAL :	\$ 5,000.00

SON: CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Cdo 00729-841-002-3