



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

PATENTE DE INVENCION

1. EXPEDIENTE No.

08-39674

4. TÍTULO

PROCESO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A OLEFINAS
E HIDROCARBUROS LIQUIDOS

5. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

6. SOLICITANTE

MARATHON OIL COMPANY

DOMICILIO

TEXAS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

7. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Ubaquén

8. BOGOTÁ, D. C.,

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-039674- -00000-0000

Fecha: 2008-04-18 17:07:54 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE I/II Eje: 378 FASE NACIONAL
Act 411 PRESENTACION Folios: 122

ión

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT****ENTRADA EN FASE NACIONAL**

19 Mayo 2008

SOLICITUD DE:**1**☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I.☐ Capítulo II.**2****SOLICITANTE
(71)**Nombre: **MARATHON OIL COMPANY**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes del Estado de Ohio, Estados Unidos
de América.Dirección: 5555 San Felipe,
Houston,
Texas 77056-2799,
Estados Unidos de AméricaDomicilio: Houston,
Texas 77056-2799,
Estados Unidos de América**IDENTIFICACIÓN**C.C. ☐ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual

Número

3**REPRESENTANTE
O APODERADO**Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.**IDENTIFICACIÓN**C.C. ☒ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual

Número 438.019 T.P 31.929**4****INVENTOR (ES)
(72)**1. **John J. WAYCULIS**
14902 Quail Farms Road,
Cypress,
Texas 77429,
Estados Unidos de América**5****PCT (86)**Solicitud Internacional No. PCT/US2006/035788Fecha: 13 de septiembre de 2006Publicación Internacional No. WO 2007/046986 A3Fecha: 26 de abril de 2007**6****Título (54)****PROCESO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A OLEFINAS E
HIDROCARBUROS LIQUIDOS****7****Clasificación Internacional (51) C07C 002/000****8****Prioridad**SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

19 de octubre de 2005

(31) Número de Solicitud

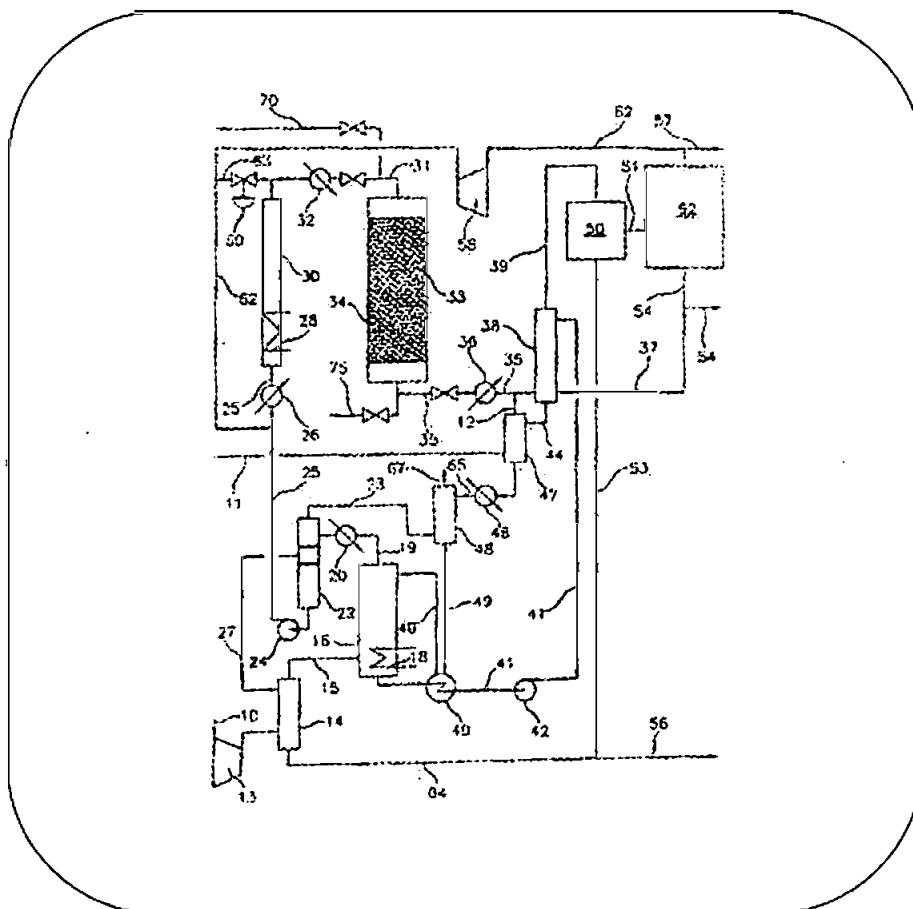
11/254,438**9****Comprobante de pago No.: 08-26,063****Fecha: 31 de marzo de 2008**

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 501.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERREROFIRMA: *Emilio Ferrero*

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2007/046986 A3

Descripción:

Páginas 34 en el idioma original

Páginas 34 en español

Reivindicaciones: Número (s) 20

Figuras: Número (s) 9

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

3. ☒ Extracto de publicación.

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



100
7-29
10420

The State of Texas

Secretary of State

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
- This public document
2. has been signed by TERESA RANAE DYKEMA
3. acting in the capacity of Notary Public, State of Texas

4. and bears the seal/stamp of TERESA RANAE DYKEMA, Notary Public,
State of Texas, Commission Expires: 12-14-06

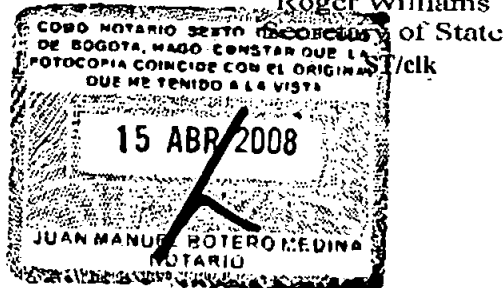
CERTIFIED

5. at Austin, Texas
6. on October 30, 2006
7. by the Secretary of State of Texas
8. Certificate No. N-557811
9. Seal
10. Signature:



Roger Williams

Roger Williams



Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

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

MARATHON OIL COMPANY

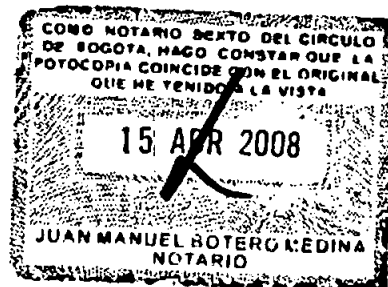
domiciliado (s) en/ of 5555 San Felipe,
Houston, Texas 77056-2799 United States of America

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact of its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I



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

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

Dado y firmado hoy/Given and signed this 25th day of October 2006

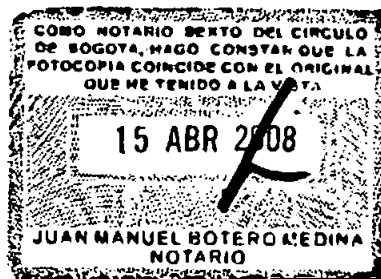
en/in Houston, Texas United States of America

por/by Timothy N. Tipton - Vice President, Technology Services

Timothy N. Tipton

Firma

Signature



CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de
Timothy N. Tipton

es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo
de Vice Presidente, Servicios Tecnológicos
de la compa a Marathon Oil Company

sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a
las leyes de Estado de Ohio

que la dirección de dicha compa a es 5555 San Felipe
Houston, Texas 77056-2799, EUA

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los
documentos respectivos y de todo ello da fe.

Dado y firmado en Houston, Texas EUA

El 25 Octubre 2006

NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of
Timothy N. Tipton

is authentic, that the signatory currently acts in the position of _____
Vice President, Technology Services
of the company _____
Marathon Oil Company,

a company currently existing and organized under the laws of _____
the State of Ohio

that the address is 5555 San Felipe
Houston, Texas 77056-2799
United States of America

and that the signatory has the power to grant this document.

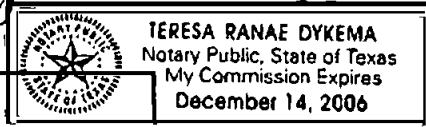
The Notary Public is aware and attests to the above facts upon
examination of the corresponding documents.

Given and signed in Houston, Texas USA

On 25 October 2006

El Notario Público
(Firma-sello)

The Notary Public
(Signature-seal)



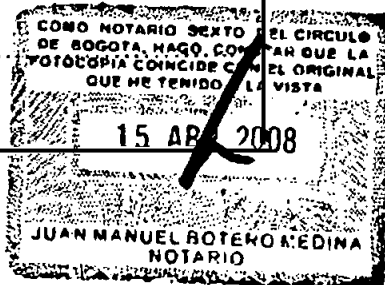
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

- Country: _____
This public document
- has been signed by _____
- acting in the capacity of _____
- bears the seal/stamp of _____

Certified

- at _____
- the _____
- by _____
- No. _____
- Seal/stamp _____
- Signature _____



TRADUCCIÓN OFICIAL No. 11/11.06 preparada por María Elvira Martelo, traductora oficial aprobada por el Ministerio de Justicia mediante Resolución No. 2879 de 1995 y reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento escrito en inglés y español, por el cual **MARATHON OIL COMPANY**, una sociedad domiciliada en 5555 San Felipe, Houston, Texas 77056-2799, Estados Unidos de América otorga poder a **EMILIO FERRERO, GONZALO PERDOMO, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ Y DANIEL PEÑA**.

Dado y firmado el 25 de octubre de 2006
en Houston, Texas, Estados Unidos de América

Por: Timothy N. Tipton – Vicepresidente, Servicios Tecnológicos

Firma: [Firma ilegible]

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD) en inglés y español referente a la existencia legal de **MARATHON OIL COMPANY** y la capacidad legal de Timothy N. Tipton para otorgar poder.

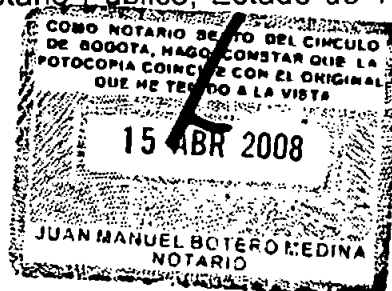
Dado y firmado en Houston, Texas

El 25 de octubre de 2006

[Firmado], Notario Público

Sello notarial en tinta: TERESA RANAE DYKEMA, Notario Público, Estado de Texas.

Mi comisión expira el 14 de diciembre de 2006.



ESTADO DE TEXAS

Secretario de Estado

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. Ha sido firmado por TERESA RANAE DYKEMA

3. Actuando en su capacidad de Notario Público, Estado de Texas

4. Lleva el sello/timbre de TERESA RANAE DYKEMA, Notario Público

Estado de Texas, Comisión expira: 12-14-06

CERTIFICADO

5. En Austin, Texas

6. el 30 de octubre de 2006

7. Por el Secretario de Estado de Texas.

8. Certificado No. N-557811

9. Sello: (sello impreso) SELLO DEL ESTADO DE TEXAS.

10. Firma: (Firma) Roger Williams, Secretario de Estado.

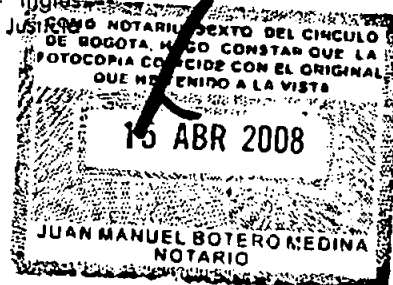
Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

COLO 00729-841-001-5

WPCL 0729 - ID 118

NOV 15/06

Maria E. Martelo
TRADUCCION No. 11/11/06
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia



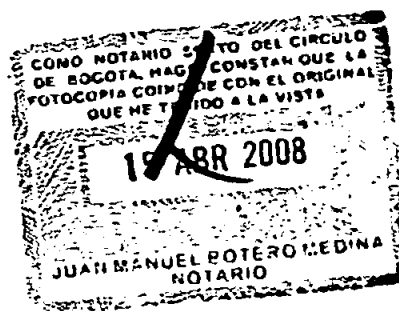
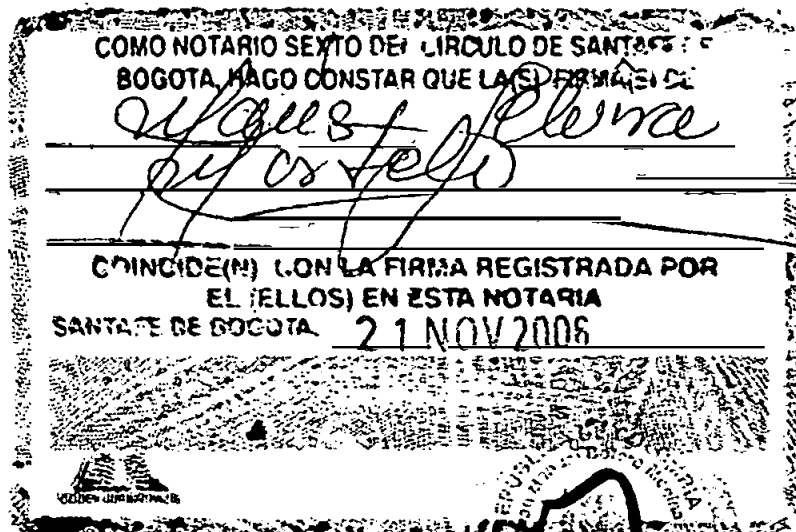
NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2006 NOV 21 P 2:08

Udel
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

527254
Alcayna R. H. H.
CUYA FIRMA PARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS





APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by DENISE E VORIS
3. acting in the capacity of Notary Public, State of Colorado
4. bears the seal/stamp of DENISE E VORIS, Notary Public, State of Colorado

CERTIFIED

5. at Denver, Colorado 6. this 7th Day of April, 2008.
7. By MIKE COFFMAN, Secretary of State, State of Colorado
8. Certificate Number 157394
9. (OFFICIAL SEAL) 10. Signature:

Mike Coffman

TRADUCCIÓN OFICIAL 102/2008 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN IDIOMA INGLÉS REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL AUTORIZADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 Y DEBIDAMENTE INSCRITO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA.

200306 COLO PO2

DECLARACIÓN JURAMENTADA

Por la presente certifico que la cesión adjunta es una copia verídica de la cesión original U S Serial No. 11/254.438.

Firmado: JACK E. EBEL.

ESTADO DE COLORADO, CONDADO DE JEFFERSON

DECLARACIÓN JURADA

Firmada y juramentada ante mi hoy 2 de abril de 2008 por el arriba mencionado JACK E. EBEL a quien conozco personalmente.

Firmado: DENISE E. VORIS, notario público

Mi cargo vence el 24 de octubre de 2009

SELLO: DENISE E. VORIS, NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE COLORADO

EXPEDIENTE NÚMERO 200306 USA PO2

CESIÓN

Considerando que yo, JOHN J. WAYCUILIS de 14902 Quail Farms Road, Cypress, Texas 77429 he inventado ciertas mejoras en UN PROCESO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A ALEOFINAS E HIDROCARBUROS LÍQUIDOS

(Marathon Oil Company Expediente No. 200306 USA PO2) por el cual se presentó una solicitud de patente estadounidense el 19 de octubre de 2005 que recibió el número de serie 11/254,438

Considerando que MARATHON OIL COMPANY, una sociedad de Ohio, con domicilio en 5555 San Felipe, Houston, Texas 77056-2799,

desea adquirir todo el derecho, título e interés sobre dicha solicitud e invento y sobre cualesquiera patentes estadounidenses y extranjeras que se vayan a obtener con respecto a ellas.

Por lo tanto, a cambio de diez dólares estadounidenses y otras compensaciones valiosas, de las cuales se acusa recibo por la presente, yo, JOHN J. WAYCUILIS, por la presente vendo, cedo y transfiero a dicha MARATHON OIL COMPANY, sus sucesores y cesionarios, todo el derecho, título e interés sobre los inventos contenidos en dicha solicitud, en los Estados Unidos y en países extranjeros a dicho país, y solicitamos al comisionado de patentes para que expidan cualquier patente que se otorgue sobre los inventos expuestos en dichas solicitudes en favor de dicha sociedad, sus sucesores y cesionarios; y por la presente acordamos que dicha sociedad puede solicitar cualquier patente extranjera sobre dicho invento y firmaremos todos los documentos necesarios en relación con las solicitudes extranjeras y de Estados Unidos cuando a dicha sociedad se le solicite hacer esto.

Firmado y sellado en Houston, Texas, el 5 de enero de 2006.

Firmado: JOHN J. WAYCUILIS

ESTADO DE TEXAS, CONDADO DE HARRIS

Hoy 5 de enero de 2006, ante mí personalmente compareció JOHN J. WAYCUILIS a quien conozco personalmente, y de quien me consta que es la persona descrita y quien firmó la cesión precedente, y reconoció ante mí haber firmado la misma como un acto de su libre voluntad.

FIRMADO: TERESA RANAE DYKEMA

SELLO: TERESA RANAE DYKEMA, NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE TEXAS,
MI CARGO VENCE EL 14 DE DICIEMBRE DE 2006.

APOSTILLA

(CONVENCIÓN DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961)

1. PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

Este documento público

2. ha sido firmado por DENISE E VORIS

3. quien actúa en su calidad de NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE
COLORADO

4. lleva el sello/estampilla de DENISE E VORIS, Notario
público, estado de Colorado

CERTIFICADO

5. en Denver, Colorado. 6. el 7 de abril de 2008

7. por MIKE COFFMAN, secretario de estado, estado de Colorado

8. Certificado número 157394

9. Sello/estampilla

10. Firma: (ilegible)

ECN\ECN\ID-124010\WPCL002G

Bogotá, 18 de abril de 2008.

MINISTERIO
DE LA
JUSTICIA
Y
PACIFICACIÓN
BOGOTÁ D.C.
18 ABR 18
2008
32

752585
Eduardo Calado
AS FUNDACIONES INDIANAS

Eduardo Calado R.
Eduardo Calado R.
•TRADUCTOR OFICIAL
DILES - ESPAÑOL
Bco. 541, Febrero de 1970

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
26 April 2007 (26.04.2007)

(10) International Publication Number
WO 2007/046986 A3

- (51) International Patent Classification:
C07C 2/00 (2006.01) C07C 1/00 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2006/035788
- (22) International Filing Date:
13 September 2006 (13.09.2006)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
11/254,438 19 October 2005 (19.10.2005) US
- (71) Applicant (for all designated States except US):
MARATHON OIL COMPANY [US/US]: 5555 San Felipe, Houston, TX 77056-2799 (US).
- (72) Inventor; and
- (75) Inventor/Applicant (for US only): WAYCULIS, John, J. [US/US]: 14902 Quail Farms Road, Cypress, TX 77429 (US).
- (74) Agent: EBEL, Jack, E.; 165 South Union Boulevard, Suite 902, Lakewood, CO 80228 (US).

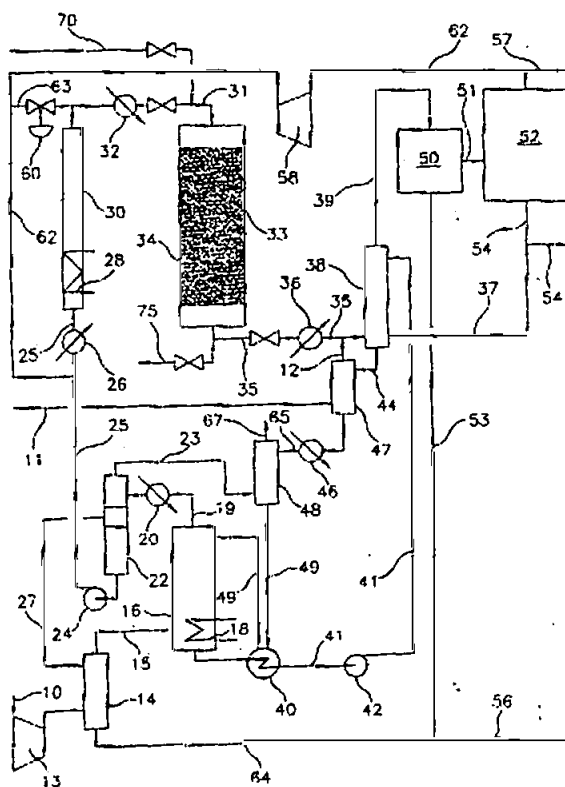
(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,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

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

Published:
— with international search report

[Continued on next page]

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



(57) Abstract: A process for converting gaseous alkanes to olefins and liquid hydrocarbons wherein a gaseous feed containing alkanes is reacted with a dry bromine vapor to form alkyl bromides and hydrobromic acid vapor. The mixture of alkyl bromides and hydrobromic acid are then reacted over a synthetic crystalline aluminosilicate catalyst, such as an X or Y type zeolite, at a temperature of from about 250° C. to about 500° C. so as to form olefins, higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid vapor. Various methods are disclosed to remove the hydrobromic acid vapor from the higher molecular weight hydrocarbons and to generate bromine from the hydrobromic acid for use in the process.

WO 2007/046986 A3

— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

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

(88) Date of publication of the international search report:
7 June 2007

58

PROCESS FOR CONVERTING GASEOUS ALKANES TO OLEFINS AND LIQUID HYDROCARBONS

5 REFERENCE TO RELATED PATENT APPLICATION:

This application is a continuation-in-part of copending U.S. patent application serial no. 11/101,886 filed on April 8, 2005 and entitled "Process for Converting Gaseous Alkanes to Liquid Hydrocarbons" which is a continuation-in-part of copending U.S. patent application serial no. 10/826,885
10 filed on April 16, 2004 and entitled "Process for Converting Gaseous Alkanes to Liquid Hydrocarbons".

BACKGROUND OF THE INVENTION

15

FIELD OF THE INVENTION:

The present invention relates to a process for converting lower molecular weight, gaseous alkanes to olefins that are useful as monomers and intermediaries in the production of chemicals, such as lubricant and fuel
20 additives, and higher molecular weight hydrocarbons, and more particularly, to a process wherein a gas containing lower molecular weight alkanes is reacted with a dry bromine vapor to form alkyl bromides and hydrobromic acid which in turn are reacted over a crystalline alumino-silicate catalyst to form olefins and higher molecular weight hydrocarbons.

25

DESCRIPTION OF RELATED ART:

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

19

natural gas over large distances. However, this LNG process is expensive and there are limited regasification facilities in only a few countries that are equipped to import LNG.

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

Numerous alternatives to the conventional production of synthesis gas

29

as a route to methanol or synthetic liquid hydrocarbons have been proposed. However, to date, none of these alternatives has attained commercial status for various reasons. Some of the previous alternative prior-art methods, such as disclosed in U.S. Patent Nos. 5,243,098 or 5,334,777 to Miller, teach
5 reacting a lower alkane, such as methane, with a metallic halide to form a metalous halide and hydrohalic acid which are in turn reduced with magnesium oxide to form the corresponding alkanol. However, halogenation of methane using chlorine as the preferred halogen results in poor selectivity to the monomethyl halide (CH_3Cl), resulting in unwanted by-products such as
10 CH_2Cl_2 and CHCl_3 which are difficult to convert or require severe limitation of conversion per pass and hence very high recycle rates..

Other prior art processes propose the catalytic chlorination or bromination of methane as an alternative to generation of synthesis gas (CO and H_2). To improve the selectivity of a methane halogenation step in an
15 overall process for the production of methanol, U.S. Patent No. 5,998,679 to Miller teaches the use of bromine, generated by thermal decomposition of a metal bromide, to brominate alkanes in the presence of excess alkanes, which results in improved selectivity to mono-halogenated intermediates such as methyl bromide. To avoid the drawbacks of utilizing fluidized beds of
20 moving solids, the process utilizes a circulating liquid mixture of metal chloride hydrates and metal bromides. Processes described in U.S. Patent Nos. 6,462,243 B1, US 6,472,572 B1, and US 6,525,230 to Grosso are also capable of attaining higher selectivity to mono-halogenated intermediates by the use of bromination. The resulting alkyl bromides intermediates such as
25 methyl bromide, are further converted to the corresponding alcohols and ethers, by reaction with metal oxides in circulating beds of moving solids. Another embodiment of U.S. Patent No. 6,525,230 avoids the drawbacks of moving beds by utilizing a zoned reactor vessel containing a fixed bed of metal oxide/metal bromide that is operated cyclically in four steps. These
30 processes also tend to produce substantial quantities of dimethylether (DME) along with any alcohol. While DME is a promising potential diesel engine fuel substitute, as of yet, there currently exists no substantial market for DME, and hence an expensive additional catalytic process conversion step would be

21

required to convert DME into a currently marketable product. Other processes have been proposed which circumvent the need for production of synthesis gas, such as U.S. Patent Nos. 4,655,893 and 4,467,130 to Olah in which methane is catalytically condensed into gasoline-range hydrocarbons via catalytic condensation using superacid catalysts. However, none of these
5 earlier alternative approaches have resulted in commercial processes.

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

SUMMARY OF THE INVENTION

25 To achieve the foregoing and other objects, and in accordance with the purposes of the present invention, as embodied and broadly described herein, one characterization of the present invention is a process is provided for converting gaseous alkanes to to olefins and liquid hydrocarbons. A gaseous feed having lower molecular weight alkanes is reacted with bromine vapor to
30 form alkyl bromides and hydrobromic acid. The alkyl bromides and hydrobromic acid are then reacted in the presence of a synthetic crystalline alumino-silicate catalyst and at a temperature sufficient to form olefins and hydrobromic acid vapor.

In another characterization of the present invention, a process is provided for converting gaseous lower molecular weight alkanes to olefins which comprises reacting a gaseous feed containing lower molecular weight alkanes with bromine vapor to form alkyl bromides and hydrobromic acid. The alkyl bromides and hydrobromic acid are then reacted in the presence of a synthetic crystalline alumino-silicate catalyst to form olefins and hydrobromic acid. The process also includes converting the hydrobromic acid to bromine.

In still another characterization of the present invention, a process is provided for converting gaseous alkanes to olefins. A gaseous feed having lower molecular weight alkanes is reacted with bromine vapor to form alkyl bromides and hydrobromic acid. The alkyl bromides are reacted with hydrobromic acid in the presence of a synthetic crystalline alumino-silicate catalyst and at a temperature sufficient to form olefins and hydrobromic acid vapor. Hydrobromic acid vapor is removed from the olefins by reacting the hydrobromic acid vapor with a metal oxide to form a metal bromide and steam.

20

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

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

In the drawings:

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

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

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

23

FIG. 4A is schematic view of another embodiment of the process of the present invention;

FIG. 4B is a schematic view of the embodiment of the process of the present invention illustrated in FIG. 4A depicting an alternative processing
5 scheme which may be employed when oxygen is used in lieu of air in the oxidation stage;

FIG. 5A is a schematic view of the embodiment of the process of the present invention illustrated in FIG. 4A with the flow through the metal oxide beds being reversed;

10 FIG. 5B is a schematic view of the embodiment of the process of the present invention illustrated in FIG. 5A depicting an alternative processing scheme which may be employed when oxygen is used in lieu of air in the oxidation stage;

15 FIG. 6A is a schematic view of another embodiment of the process of the present invention;

FIG. 6B is a schematic view of the embodiment of the process of the present invention illustrated in FIG. 6A depicting an alternative processing scheme which may be employed when oxygen is used in lieu of air in the oxidation stage;

20 FIG. 7 is a schematic view of another embodiment of the process of the present invention;

FIG. 8 is a schematic view of the embodiment of the process of the present invention illustrated in FIG. 7 with the flow through the metal oxide beds being reversed; and

25 FIG. 9 is a schematic view of another embodiment of the process of the present invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

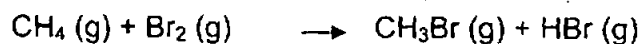
30 As utilized throughout this description, the term "lower molecular weight alkanes" refers to methane, ethane, propane, butane, pentane or mixtures thereof. As also utilized throughout this description, "alkyl bromides" refers to mono, di, and tri brominated alkanes. Also, the feed gas in lines 11 and 111

24

in the embodiments of the process of the present invention as illustrated in FIGS. 2 and 3, respectively, is preferably natural gas which may be treated to remove sulfur compounds and carbon dioxide. In any event, it is important to note that small amounts of carbon dioxide, e.g. less than about 2 mol %, can be tolerated in the feed gas to the process of the present invention.

A block flow diagram generally depicting the process of the present invention is illustrated in FIG. 1, while specific embodiments of the process of the present invention are illustrated in FIGS. 2 and 3. Referring to FIG. 2, a gas stream containing lower molecular weight alkanes, comprised of a mixture of a feed gas plus a recycled gas stream at a pressure in the range of about 1 bar to about 30 bar, is transported or conveyed via line, pipe or conduit 62, mixed with dry bromine liquid transported via line 25 and pump 24, and passed to heat exchanger 26 wherein the liquid bromine is vaporized. The mixture of lower molecular weight alkanes and dry bromine vapor is fed to reactor 30. Preferably, the molar ratio of lower molecular weight alkanes to dry bromine vapor in the mixture introduced into reactor 30 is in excess of 2.5:1. Reactor 30 has an inlet pre-heater zone 28 which heats the mixture to a reaction initiation temperature in the range of about 250° C. to about 400° C.

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



This reaction occurs with a significantly high degree of selectivity to methyl bromide. For example, in the case of bromination of methane, a

28

methane to bromine ratio of about 4.5:1 increases the selectivity to the mono-halogenated methyl bromide. Small amounts of dibromomethane and tribromomethane are also formed in the bromination reaction. Higher alkanes, such as ethane, propane and butane, are also readily brominated
5 resulting in mono and multiple brominated species such as ethyl bromides, propyl bromides and butyl bromides. If an alkane to bromine ratio of significantly less than about 2.5 to 1 is utilized, a lower selectivity to methyl bromide occurs and significant formation of undesirable carbon soot is observed. Further, the dry bromine vapor that is feed into first reactor 30 is
10 substantially water-free. Applicant has discovered that elimination of substantially all water vapor from the bromination step in first reactor 30 substantially eliminates the formation of unwanted carbon dioxide thereby increasing the selectivity of alkane bromination to alkyl bromides and eliminating the large amount of waste heat generated in the formation of
15 carbon dioxide from alkanes.

The effluent that contains alkyl bromides and hydrobromic acid is withdrawn from the first reactor via line 31 and is partially cooled to a temperature in the range of about 150° C. to about 450° C. in heat exchanger 32 before flowing to a second reactor 34. In second reactor 34, the alkyl
20 bromides are reacted exothermically at a temperature range of from about 250° C. to about 500° C., and a pressure in the range of about 1 to 20 bar, over a fixed bed 33 of crystalline alumino-silicate catalyst, preferably a zeolite catalyst, and most preferably an X type or Y type zeolite catalyst. A preferred
25 zeolite is 10 X or Y type zeolite, although other zeolites with differing pore sizes and acidities, which are synthesized by varying the alumina-to-silica ratio may be used in the process of the present invention as will be evident to a skilled artisan. Although the zeolite catalyst is preferably used in a protonic form, a sodium form or a mixed protonic/sodium form, the zeolite may also be
30 modified by ion exchange with other alkali metal cations, such as Li, K or Cs, with alkali-earth metal cations, such as Mg, Ca, Sr or Ba, or with transition metal cations, such as Ni, Mn, V, W, or to the hydrogen form. These various alternative cations have an effect of shifting reaction selectivity. Other zeolite catalysts having varying pore sizes and acidities, which are synthesized by

26

varying the alumina-to-silica ratio may be used in the second reactor 34 as will be evident to a skilled artisan. In this reactor, the alkyl bromides are reacted to produce a mixture of olefins and various higher molecular weight hydrocarbons, and additional hydrobromic acid vapor.

5 The temperature at which the second reactor 34 is operated is an important parameter in determining the selectivity of the reaction to olefins and various higher molecular weight hydrocarbons. It is preferred to operated second reactor 34 at a temperature within the range of about 250° to 500° C. Temperatures above about 450° C. in the second reactor result in increased
10 yields of light hydrocarbons, such as undesirable methane and also deposition of coke, whereas lower temperatures increase yields of ethylene, propylene, butylene and heavier molecular weight hydrocarbon products. Also it is noted that methyl bromide appears to be more reactive over a lower temperature range relative to methyl chloride or other substituted methyl
15 compounds such as methanol. Notably, in the case of the alkyl bromide reaction over the preferred 10 X zeolite catalyst, cyclization reactions also occur such that the C7+ fractions contain substantial substituted aromatics. At increasing temperatures approaching 400° C., methyl bromide conversion increases towards 90% or greater, however selectivity towards C₅+ products
20 decreases and selectivity towards lighter products, particularly olefins increases. At temperatures exceeding 550° C., a high conversion of methyl bromide to methane and carbonaceous, coke occurs. In the preferred operating temperature range of between about 300° C and 450° C, as a byproduct of the reaction, a lesser amount of coke will build up on the catalyst
25 over time during operation, causing a decline in catalyst activity over a range of hours, up to hundreds of hours, depending on the reaction conditions and the composition of the feed gas. It is believed that higher reaction temperatures above about 400° C, associated with the formation of methane favor the thermal cracking of alkyl bromides and formation of carbon or coke
30 and hence an increase in the rate of deactivation of the catalyst. Conversely, temperatures at the lower end of the range, particularly below about 300° C. may also contribute to coking due to a reduced rate of desorption of heavier products from the catalyst. Hence, operating temperatures within the range of

2A

about 250° C. to about 500° C., but preferably in the range of about 300° C. to about 450° C. in the second reactor 34 balance increased selectivity of the desired olefins and C₅+ products and lower rates of deactivation due to carbon formation, against higher conversion per pass, which minimizes the quantity of catalyst, recycle rates and equipment size required.

The catalyst may be periodically regenerated in situ, by isolating reactor 34 from the normal process flow, purging with an inert gas via line 70 at a pressure in a range from about 1 to about 5 bar at an elevated temperature in the range of about 400° C. to about 650° C. to remove unreacted material adsorbed on the catalyst insofar as is practical, and then subsequently oxidizing the deposited carbon to CO₂ by addition of air or inert gas-diluted oxygen to reactor 34 via line 70 at a pressure in the range of about 1 bar to about 5 bar at an elevated temperature in the range of about 400° C. to about 650° C. Carbon dioxide and residual air or inert gas is vented from reactor 34 via line 75 during the regeneration period.

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

28

line 37 and added to liquid hydrocarbons exiting the product recovery unit 52 in line 54. Hydrobromic acid is dissolved in the aqueous solution and neutralized by the metal hydroxide and/or metal oxide and/or metal oxy-bromide species to yield metal bromide salt in solution and water which is removed from the scrubber 38 via line 44.

The residual vapor phase containing olefins and the higher molecular weight hydrocarbons that is removed as effluent from the scrubber 38 is forwarded via line 39 to dehydrator 50 to remove substantially all water via line 53 from the vapor stream. The water is then removed from the dehydrator 50 via line 53. The dried vapor stream containing olefins and the higher molecular weight hydrocarbons is further passed via line 51 to product recovery unit 52 to recover olefins and the C₅+ gasoline-range hydrocarbon fraction as a liquid product in line 54. Any conventional method of dehydration and liquids recovery, such as solid-bed dessicant adsorption followed by refrigerated condensation, cryogenic expansion, or circulating absorption oil or other solvent, as used to process natural gas or refinery gas streams, and to recover olefinic hydrocarbons, as will be evident to a skilled artisan, may be employed in the process of the present invention. The residual vapor effluent from product recovery unit 52 is then split into a purge stream 57 which may be utilized as fuel for the process and a recycled residual vapor which is compressed via compressor 58. The recycled residual vapor discharged from compressor 58 is split into two fractions. A first fraction that is equal to at least 2.5 times the feed gas molar volume is transported via line 62 and is combined with dry liquid bromine conveyed by pump 24, heated in exchanger 26 to vaporize the bromine and fed into first reactor 30. The second fraction is drawn off of line 62 via line 63 and is regulated by control valve 60, at a rate sufficient to dilute the alkyl bromide concentration to reactor 34 and absorb the heat of reaction such that reactor 34 is maintained at the selected operating temperature, preferably in the range of about 300° C. to about 450° C. in order to maximize conversion versus selectivity and to minimize the rate of catalyst deactivation due to the deposition of carbon. Thus, the dilution provided by the recycled vapor

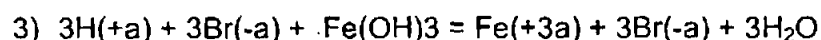
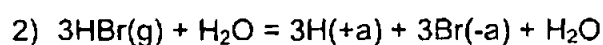
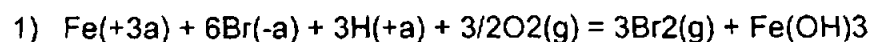
29

effluent permits selectivity of bromination in the first reactor 30 to be controlled in addition to moderating the temperature in second reactor 34.

Water containing metal bromide salt in solution which is removed from scrubber 38 via line 44 is passed to hydrocarbon stripper 47 wherein residual dissolved hydrocarbons are stripped from the aqueous phase by contact with incoming feed gas transported via line 11. The stripped aqueous solution is transported from hydrocarbon stripper 47 via line 65 and is cooled to a temperature in the range of about 0° C. to about 70° C. in heat exchanger 46 and then passed to absorber 48 in which residual bromine is recovered from vent stream in line 67. The aqueous solution effluent from scrubber 48 is transported via line 49 to a heat exchanger 40 to be preheated to a temperature in the range of about 100° C. to about 600° C., and most preferably in the range of about 120° C. to about 180° C. and passed to third reactor 16. Oxygen or air is delivered via line 10 by blower or compressor 13 at a pressure in the range of about ambient to about 5 bar to bromine stripper 14 to strip residual bromine from water which is removed from stripper 14 in line 64 and is combined with water stream 53 from dehydrator 50 to form water effluent stream in line 56 which is removed from the process. The oxygen or air leaving bromine stripper 14 is fed via line 15 to reactor 16 which operates at a pressure in the range of about ambient to about 5 bar and at a temperature in the range of about 100° C. to about 600° C., but most preferably in the range of about 120° C. to about 180° C. so as to oxidize an aqueous metal bromide salt solution to yield elemental bromine and metal hydroxide and/or metal oxide and or metal oxy-bromide species. As stated above, although Co(II), Ni(II), Mn(II), V(II), Cr(II) or other transition-metals which form oxidizable bromide salts can be used, the preferred metal of the bromide salt is Fe(III), Cu(II), or Zn(II), or mixtures thereof, as these are less expensive and readily oxidize at lower temperatures in the range of about 120° C. to about 180° C., allowing the use of glass-lined or fluoropolymer-lined equipment. Alternatively, alkaline-earth metals which also form oxidizable bromide salts, such as Ca (II) or Mg(II) could be used.

Hydrobromic acid reacts with the metal hydroxide and/or metal oxide and/or metal oxy-bromide species so formed to once again yield the metal

bromide salt and water. Heat exchanger 18 in reactor 16 supplies heat to vaporize water and bromine. Thus, the overall reactions result in the net oxidation of hydrobromic acid produced in first reactor 30 and second reactor 34 to elemental bromine and steam in the liquid phase catalyzed by the metal
5 bromide/metal oxide or metal hydroxide operating in a catalytic cycle. In the case of the metal bromide being Fe(III)Br_3 , the reactions are believed to be:



10 The elemental bromine and water and any residual oxygen or nitrogen (if air is utilized as the oxidant) leaving as vapor from the outlet of third reactor 16 via line 19, are cooled in condenser 20 at a temperature in the range of about 0° C. to about 70° C. and a pressure in the range of about ambient to 5 bar to condense the bromine and water and passed to three-phase separator
15 22. In three-phase separator 22, since liquid water has a limited solubility for bromine, on the order of about 3% by weight, any additional bromine which is condensed forms a separate, denser liquid bromine phase. The liquid bromine phase, however, has a notably lower solubility for water, on the order of less than 0.1%. Thus a substantially dry bromine vapor can be easily
20 obtained by condensing liquid bromine and water, decanting water by simple physical separation and subsequently re-vaporizing liquid bromine.

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

30 In another embodiment of the invention, referring to FIG. 3, a gas stream containing lower molecular weight alkanes, comprised of mixture of a feed gas plus a recycled gas stream at a pressure in the range of about 1 bar

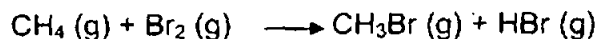
31

to about 30 bar, is transported or conveyed via line, pipe or conduit 162, mixed with dry bromine liquid transported via pump 124 and passed to heat exchanger 126 wherein the liquid bromine is vaporized. The mixture of lower molecular weight alkanes and dry bromine vapor is fed to reactor 130.

5 Preferably, the molar ratio of lower molecular weight alkanes to dry bromine vapor in the mixture introduced into reactor 130 is in excess of 2.5:1. Reactor 130 has an inlet pre-heater zone 128 which heats the mixture to a reaction initiation temperature in the range of about 250° C. to about 400° C.. In first reactor 130, the lower molecular weight alkanes are reacted

10 exothermically with dry bromine vapor at a relatively low temperature in the range of about 250° C. to about 600° C., and at a pressure in the range of about 1 bar to about 30 bar to produce gaseous alkyl bromides and hydrobromic acid vapors. The upper limit of the operating temperature range is greater than the upper limit of the reaction initiation temperature range to

15 which the feed mixture is heated due to the exothermic nature of the bromination reaction. In the case of methane, the formation of methyl bromide occurs in accordance with the following general reaction:



20

This reaction occurs with a significantly high degree of selectivity to methyl bromide. For example, in the case of bromine reacting with a molar excess of methane at a methane to bromine ratio of 4.5:1, a high selectivity to the mono-halogenated methyl bromide occurs. Small amounts of

25 dibromomethane and tribromomethane are also formed in the bromination reaction. Higher alkanes, such as ethane, propane and butane, are also readily brominated resulting in mono and multiple brominated species such as ethyl bromides, propyl bromides and butyl bromides. If an alkane to bromine ratio of significantly less than 2.5 to 1 is utilized, substantially lower selectivity

30 to methyl bromide substantially occurs and significant formation of undesirable carbon soot is observed. Further, the dry bromine vapor that is feed into first reactor 130 is substantially water-free. Applicant has discovered

32

that elimination of substantially all water vapor from the bromination step in first reactor 130 substantially eliminates the formation of unwanted carbon dioxide thereby increasing the selectivity of alkane bromination to alkyl bromides and eliminating the large amount of waste heat generated in the
5 formation of carbon dioxide from alkanes.

The effluent that contains alkyl bromides and hydrobromic acid is withdrawn from the first reactor 130 via line 131 and is partially cooled to a temperature in the range of about 150° C. to 450° C. in heat exchanger 132 before flowing to a second reactor 134. In second reactor 134, the alkyl
10 bromides are reacted exothermically at a temperature range of from about 250° C. to about 500° C., and a pressure in the range of about 1 bar to 30 bar, over a fixed bed of crystalline alumino-silicate catalyst, preferably a zeolite catalyst, and most preferably an X type or Y type zeolite catalyst. A preferred
15 zeolite is 10 X or Y type zeolite, although other zeolites with differing pore sizes and acidities, which are synthesized by varying the alumina-to-silica ratio may be used in the process of the present invention as will be evident to a skilled artisan. Although the zeolite catalyst is preferably used in a protonic form, a sodium form or a mixed protonic/sodium form, such as Li, K or Cs, with alkali-earth metal cations, such as Mg, Ca, Sr or Ba, or with transition
20 metal cations, such as Ni, Mn, V, W, or to the hydrogen form. These various alternative cations have an effect of shifting reaction selectivity. Other zeolite catalysts having varying pore sizes and acidities, which are synthesized by varying the alumina-to-silica ratio may be used in the second reactor 134 as will be evident to a skilled artisan. In this reactor, the alkyl bromides are
25 reacted to produce a mixture of olefins and higher molecular weight hydrocarbons and additional hydrobromic acid vapor.

The temperature at which the second reactor 134 is operated is an important parameter in determining the selectivity of the reaction to olefins and various higher molecular weight liquid hydrocarbons. It is preferred to
30 operate second reactor 134 at a temperature within the range of about 250° C. to 500° C., but more preferably within the range of about 300° C. to 450° C. Temperatures above about 450° C. in the second reactor result in increased yields of light hydrocarbons, such as undesirable methane and

carbonaceous coke, whereas lower temperatures increase yields of olefins such as ethylene, propylene and butylene and heavier molecular weight hydrocarbon products. Notably, in the case of alkyl bromides reacting over the preferred 10 X zeolite catalyst, cyclization reactions occur such that the

5 C₇+ fractions produced contain substantial substituted aromatics. At increasing temperatures approaching 400° C., methyl bromide conversion increases towards 90% or greater, however selectivity towards C₅+ products decreases and selectivity towards lighter products, particularly olefins, increases. At temperatures exceeding 550° C. almost complete conversion of

10 methyl bromide to methane and coke occurs. In the preferred range of operating temperatures of about 300° C. to 450° C., as a byproduct of the reaction, a small amount of carbon will build up on the catalyst over time during operation, causing a decline in catalyst activity over a range of several hundred hours, depending on the reaction conditions and feed gas

15 composition. It is observed that higher reaction temperatures above about 400° C favor the thermal cracking of alkyl bromides with formation of carbon and hence increases the rate of deactivation of the catalyst. Conversely, operation at the lower end of the temperature range, particularly below about 300° C may also promote coking, likely to the reduced rate of desorption of

20 hydrocarbon products. Hence, operating temperatures within the range of about 250° C. to 500° C. but more preferably in the range of about 300° C. to 450° C. in the second reactor 134 balance increased selectivity towards the desired olefin and C₅+ products and lower rates of deactivation due to carbon formation, against higher conversion per pass, which minimizes the quantity

25 of catalyst, recycle rates and equipment size required.

The catalyst may be periodically regenerated in situ, by isolating reactor 134 from the normal process flow, purging with an inert gas via line 170 at a pressure in the range of about 1 bar to about 5 bar and an elevated temperature in the range of 400° C. to 650° C. to remove unreacted material

30 adsorbed on the catalyst insofar as is practical, and then subsequently oxidizing the deposited carbon to CO₂ by addition of air or inert gas-diluted oxygen via line 170 to reactor 134 at a pressure in the range of about 1 bar to about 5 bar and an elevated temperature in the range of 400° C. to 650° C.

Carbon dioxide and residual air or inert gas are vented from reactor 134 via line 175 during the regeneration period.

5 The effluent which comprises olefins, the higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid is withdrawn from the second reactor 134 via line 135, cooled to a temperature in the range of about 0° C. to about 100° C. in exchanger 136, and combined with vapor effluent in line 112 from hydrocarbon stripper 147. The mixture is then passed to a scrubber 138 and contacted with a stripped, recirculated water that is transported to scrubber 138 in line 164 by any suitable means, such as pump 143, and is cooled to a
10 temperature in the range of about 0° C. to about 50° C. in heat exchanger 155. Any liquid hydrocarbon product condensed in scrubber 138 may be skimmed and withdrawn as stream 137 and added to liquid hydrocarbon product 154. Hydrobromic acid is dissolved in scrubber 138 in the aqueous solution which is removed from the scrubber 138 via line 144, and passed to
15 hydrocarbon stripper 147 wherein residual hydrocarbons dissolved in the aqueous solution are stripped-out by contact with feed gas 111. The stripped aqueous phase effluent from hydrocarbon stripper 147 is cooled to a temperature in the range of about 0° C. to about 50° C. in heat exchanger 146 and then passed via line 165 to absorber 148 in which residual bromine is
20 recovered from vent stream 167.

The residual vapor phase containing olefins and the higher molecular weight hydrocarbon is removed as effluent from the scrubber 138 and forwarded to dehydrator 150 to remove substantially all water from the gas stream. The water is then removed from the dehydrator 150 via line 153. The
25 dried gas stream containing olefins and the higher molecular weight hydrocarbons is further passed via line 151 to product recovery unit 152 to recover olefins and the C₅+ gasoline range hydrocarbon fraction as a liquid product in line 154. Any conventional method of dehydration and liquids recovery such as solid-bed dessicant adsorption followed by, for example,
30 refrigerated condensation, cryogenic expansion, or circulating absorption oil, or other solvents as used to process natural gas or refinery gas streams and recover olefinic hydrocarbons, as known to a skilled artisan, may be employed in the implementation of this invention. The residual vapor effluent from

35

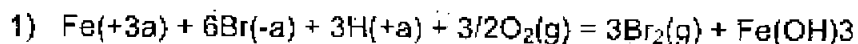
product recovery unit 152 is then split into a purge stream 157 that may be utilized as fuel for the process and a recycled residual vapor which is compressed via compressor 158. The recycled residual vapor discharged from compressor 158 is split into two fractions. A first fraction that is equal to
5 at least 2.5 times the feed gas volume is transported via line 162, combined with the liquid bromine conveyed in line 125 and passed to heat exchanger 126 wherein the liquid bromine is vaporized and fed into first reactor 130. The second fraction which is drawn off line 162 via line 163 and is regulated by control valve 160, at a rate sufficient to dilute the alkyl bromide concentration
10 to reactor 134 and absorb the heat of reaction such that reactor 134 is maintained at the selected operating temperature, preferably in the range of about 300° C. to about 450° C. in order to maximize conversion vs. selectivity and to minimize the rate of catalyst deactivation due to the deposition of carbon. Thus, the dilution provided by the recycled vapor effluent permits
15 selectivity of bromination in the first reactor 130 to be controlled in addition to moderating the temperature in second reactor 134.

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

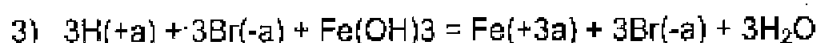
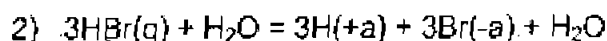
The dissolved hydrobromic acid that is contained in the aqueous solution effluent from scrubber 148 is transported via line 149 and is

32

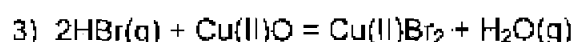
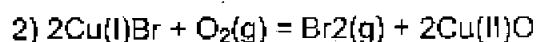
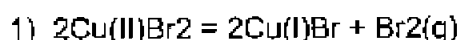
combined with the oxygen, oxygen enriched air or air leaving bromine stripper 114 in line 115. The combined aqueous solution effluent and oxygen, oxygen enriched air or air is passed to a first side of heat exchanger 141 and through preheater 119 wherein the mixture is preheated to a temperature in the range of about 100° C. to about 600° C. and most preferably in the range of about 120° C. to about 180° C. and passed to third reactor 117 that contains a metal bromide salt or metal oxide. The preferred metal of the bromide salt or metal oxide is Fe(II), Cu(II) or Zn(II) although Co(II), Ni(II), Mn(II), V(II), Cr(II) or other transition-metals which form oxidizable bromide salts can be used. Alternatively, alkaline-earth metals which also form oxidizable bromide salts, such as Ca (II) or Mg(II) could be used. The metal bromide salt in the oxidation reactor 117 can be utilized as a concentrated aqueous solution or preferably, the concentrated aqueous salt solution may be imbibed into a porous, high surface area, acid resistant inert support such as a silica gel. More preferably, the oxide form of the metal in a range of 10 to 20% by weight is deposited on an inert support such as alumina with a specific surface area in the range of 50 to 200 m²/g. The oxidation reactor 117 operates at a pressure in the range of about ambient to about 5 bar and at a temperature in the range of about 100° C. to 600° C., but most preferably in the range of about 120° C. to 180° C.; therein, the metal bromide is oxidized by oxygen, yielding elemental bromine and metal hydroxide, metal oxide or metal oxy-bromide species or, metal oxides in the case of the supported metal bromide salt or metal oxide operated at higher temperatures and lower pressures at which water may primarily exist as a vapor. In either case, the hydrobromic acid reacts with the metal hydroxide, metal oxy-bromide or metal oxide species and is neutralized, restoring the metal bromide salt and yielding water. Thus, the overall reaction results in the net oxidation of hydrobromic acid produced in first reactor 130 and second reactor 134 to elemental bromine and steam, catalyzed by the metal bromide/metal hydroxide or metal oxide operating in a catalytic cycle. In the case of the metal bromide being Fe(III)Br₂ in an aqueous solution and operated in a pressure and temperature range in which water may exist as a liquid the reactions are believed to be:



37



In the case of the metal bromide being Cu(II)Br_2 supported on an inert support and operated at higher temperature and lower pressure conditions at which water primarily exists as a vapor, the reactions are believed to be:



The elemental bromine and water and any residual oxygen or nitrogen (if air or oxygen enriched air is utilized as the oxidant) leaving as vapor from the outlet of third reactor 117, are cooled in the second side of exchanger 141 and condenser 120 to a temperature in the range of about 0°C . to about 70°C . wherein the bromine and water are condensed and passed to three-phase separator 122. In three-phase separator 122, since liquid water has a limited solubility for bromine, on the order of about 3% by weight, any additional bromine which is condensed forms a separate, denser liquid bromine phase. The liquid bromine phase, however, has a notably lower solubility for water, on the order of less than 0.1%. Thus, a substantially dry bromine vapor can be easily obtained by condensing liquid bromine and water, decanting water by simple physical separation and subsequently re-vaporizing liquid bromine. It is important to operate at conditions that result in the near complete reaction of HBr so as to avoid significant residual HBr in the condensed liquid bromine and water, as HBr increases the miscibility of bromine in the aqueous phase, and at sufficiently high concentrations, results in a single ternary liquid phase.

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

removed from the three-phase separator 122 via line 129 and passed to stripper 114.

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

The elemental bromine vapor and steam are condensed and easily separated in the liquid phase by simple physical separation, yielding substantially dry bromine. The absence of significant water allows selective bromination of alkanes, without production of CO₂ and the subsequent efficient and selective reactions of alkyl bromides to primarily C₂ to C₄ olefins and heavier products, the C₅+ fraction of which contains substantial branched alkanes and substituted aromatics. Byproduct hydrobromic acid vapor from the bromination reaction and subsequent reaction in reactor 134 are readily dissolved into an aqueous phase and neutralized by the metal hydroxide or metal oxide species resulting from oxidation of the metal bromide.

In accordance with another embodiment of the process of the present invention illustrated in FIG. 4A, the alkyl bromination and alkyl bromide conversion stages are operated in a substantially similar manner to those corresponding stages described with respect to FIGS. 2 and 3 above. More particularly, a gas stream containing lower molecular weight alkanes, comprised of mixture of a feed gas and a recycled gas stream at a pressure in the range of about 1 bar to about 30 bar, is transported or conveyed via line, pipe or conduits 262 and 211, respectively, and mixed with dry bromine liquid in line 225. The resultant mixture is transported via pump 224 and passed to

39

heat exchanger 226 wherein the liquid bromine is vaporized. The mixture of lower molecular weight alkanes and dry bromine vapor is fed to reactor 230. Preferably, the molar ratio of lower molecular weight alkanes to dry bromine vapor in the mixture introduced into reactor 230 is in excess of 2.5:1. Reactor 230 has an inlet pre-heater zone 228 which heats the mixture to a reaction initiation temperature in the range of 250° C. to 400° C. In first reactor 230, the lower molecular weight alkanes are reacted exothermically with dry bromine vapor at a relatively low temperature in the range of about 250° C. to about 600° C., and at a pressure in the range of about 1 bar to about 30 bar to produce gaseous alkyl bromides and hydrobromic acid vapors. The upper limit of the operating temperature range is greater than the upper limit of the reaction initiation temperature range to which the feed mixture is heated due to the exothermic nature of the bromination reaction. In the case of methane, the formation of methyl bromide occurs in accordance with the following general reaction:



This reaction occurs with a significantly high degree of selectivity to methyl bromide. For example, in the case of bromine reacting with a molar excess of methane at a methane to bromine ratio of 4.5:1, a high selectivity to the mono-halogenated methyl bromide occurs. Small amounts of dibromomethane and tribromomethane are also formed in the bromination reaction. Higher alkanes, such as ethane, propane and butane, are also readily brominated resulting in mono and multiple brominated species such as ethyl bromides, propyl bromides and butyl bromides. If an alkane to bromine ratio of significantly less than 2.5 to 1 is utilized, substantially lower selectivity to methyl bromide occurs and significant formation of undesirable carbon soot is observed. Further, the dry bromine vapor that is feed into first reactor 230 is substantially water-free. Applicant has discovered that elimination of substantially all water vapor from the bromination step in first reactor 230 substantially eliminates the formation of unwanted carbon dioxide thereby increasing the selectivity of alkane bromination to alkyl bromides and

40

eliminating the large amount of waste heat generated in the formation of carbon dioxide from alkanes.

The effluent that contains alkyl bromides and hydrobromic acid is withdrawn from the first reactor 230 via line 231 and is partially cooled to a temperature in the range of about 150° C. to 450° C. in heat exchanger 232 before flowing to a second reactor 234. In second reactor 234, the alkyl bromides are reacted exothermically at a temperature range of from about 250° C. to about 500° C., and a pressure in the range of about 1 bar to 30 bar, over a fixed bed of crystalline aluminosilicate catalyst, preferably a zeolite catalyst, and most preferably, an X type or Y type zeolite catalyst. A preferred zeolite is 10 X or Y type zeolite, although other zeolites with differing pore sizes and acidities, which are synthesized by varying the alumina-to-silica ratio may be used in the process of the present invention as will be evident to a skilled artisan. Although the zeolite catalyst is preferably used in a protonic form, a sodium form or a mixed protonic/sodium form, the zeolite may also be modified by ion exchange with other alkali metal cations, such as Li, K or Cs, with alkali-earth metal cations, such as Mg, Ca, Sr or Ba, with transition metal cations, such as Ni, Mn, V, W, or to the hydrogen form. These various alternative cations have an effect of shifting reaction selectivity. Other zeolite catalysts having varying pore sizes and acidities, which are synthesized by varying the alumina-to-silica ratio may be used in the second reactor 234 as will be evident to a skilled artisan. In this reactor, the alkyl bromides are reacted to produce a mixture of higher molecular weight hydrocarbon products and additional hydrobromic acid vapor.

The temperature at which the second reactor 234 is operated is an important parameter in determining the selectivity of the reaction to olefins and various higher molecular weight liquid hydrocarbons. It is preferred to operate second reactor 234 at a temperature within the range of about 250° C. to about 500° C., but more preferably within the range of about 300° C. to about 450° C. Temperatures above about 450° C. in the second reactor result in increased yields of light hydrocarbons, such as undesirable methane and carbonaceous coke, whereas lower temperatures increase yields of olefins and heavier molecular weight hydrocarbon products. Notably, in the

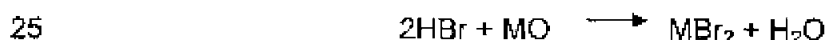
41

case of alkyl bromides reacting over the preferred 10 X zeolite catalyst, cyclization reactions occur such that the C₇+ fractions produced contain substantial substituted aromatics. At increasing temperatures approaching 400° C., methyl bromide conversion increases towards 90% or greater, however selectivity towards C₅+ products decreases and selectivity towards lighter products, particularly olefins, increases. At temperatures exceeding 550° C. almost complete conversion of methyl bromide to methane and coke occurs. In the preferred range of operating temperatures of about 300° C. to 450° C., as a byproduct of the reaction, a small amount of carbon will build up on the catalyst over time during operation, causing a decline in catalyst activity over a range of several hundred hours, depending on the reaction conditions and feed gas composition. It is observed that higher reaction temperatures above about 400° C favor the thermal cracking of alkyl bromides with formation of carbon and hence increases the rate of deactivation of the catalyst. Conversely, operation at the lower end of the temperature range, particularly below about 300° C may also promote coking, likely to the reduced rate of desorption of hydrocarbon products. Hence, operating temperatures within the range of about 250° C. to 500° C. but more preferably in the range of about 300° C. to 450° C. in the second reactor 234 balance increased selectivity towards the desired olefin and C₅+ products and lower rates of deactivation due to carbon formation, against higher conversion per pass, which minimizes the quantity of catalyst, recycle rates and equipment size required.

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

42

The effluent which comprises olefins, the higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid is withdrawn from the second reactor 234 via line 235 and cooled to a temperature in the range of about 100° C. to about 600° C. in exchanger 236. As illustrated in FIG. 4A, the cooled effluent is transported via lines 235 and 241 with valve 238 in the opened position and valves 239 and 243 in the closed position and introduced into a vessel or reactor 240 containing a bed 298 of a solid phase metal oxide. The metal of the metal oxide is selected from magnesium (Mg), calcium (Ca), vanadium (V), chromium (Cr), manganese (Mn), iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), or tin (Sn). The metal is selected for the impact of its physical and thermodynamic properties relative to the desired temperature of operation, and also for potential environmental and health impacts and cost. Preferably, magnesium, copper and iron are employed as the metal, with magnesium being the most preferred. These metals have the property of not only forming oxides but bromide salts as well, with the reactions being reversible in a temperature range of less than about 500° C. The solid metal oxide is preferably immobilized on a suitable attrition-resistant support, for example a synthetic amorphous silica, such as Davicat Grade 57, manufactured by Davison Catalysts of Columbia, Maryland. Or more preferably, an alumina support with a specific surface area of about 50 to 200 m²/g. In reactor 240, hydrobromic acid is reacted with the metal oxide at temperatures below about 600° C. and preferably between about 100° C. to about 500° C. in accordance with the following general formula wherein M represents the metal:

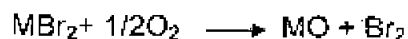


The steam resulting from this reaction is transported together with olefins and the high molecular hydrocarbons in line 244, 218 and 216 via opened valve 219 to heat exchanger 220 wherein the mixture is cooled to a temperature in the range of about 0° C. to about 70° C. This cooled mixture is forwarded to dehydrator 250 to remove substantially all water from the gas stream. The water is then removed from the dehydrator 250 via line 253. The dried gas stream containing olefins and the higher molecular weight hydrocarbons is further passed via line 251 to product recovery unit 252 to recover olefins and

43

the C₅+ fraction as a liquid product in line 254. Any conventional method of dehydration and liquids recovery such as solid-bed dessicant adsorption followed by, for example, refrigerated condensation, cryogenic expansion, or circulating absorption oil or other solvent, as used to process natural gas or refinery gas streams and recover olefinic hydrocarbons, as known to a skilled artisan, may be employed in the implementation of this invention. The residual vapor effluent from product recovery unit 252 is then split into a purge stream 257 that may be utilized as fuel for the process and a recycled residual vapor which is compressed via compressor 258. The recycled residual vapor discharged from compressor 258 is split into two fractions. A first fraction that is equal to at least 1.5 times the feed gas volume is transported via line 262, combined with the liquid bromine and feed gas conveyed in line 225 and passed to heat exchanger 226 wherein the liquid bromine is vaporized and fed into first reactor 230 in a manner as described above. The second fraction which is drawn off line 262 via line 263 and is regulated by control valve 260, at a rate sufficient to dilute the alkyl bromide concentration to reactor 234 and absorb the heat of reaction such that reactor 234 is maintained at the selected operating temperature, preferably in the range of about 300° C. to about 450° C. in order to maximize conversion vs. selectivity and to minimize the rate of catalyst deactivation due to the deposition of carbon. Thus, the dilution provided by the recycled vapor effluent permits selectivity of bromination in the first reactor 230 to be controlled in addition to moderating the temperature in second reactor 234.

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



In this manner, a dry, substantially HBr free bromine vapor is produced thereby eliminating the need for subsequent separation of water or hydrobromic acid from the liquid bromine. Reactor 246 is operated below 600° C., and more preferably between about 300° C. to about 500° C. The resultant bromine vapor is transported from reactor 246 via line 247, valve 248 and line 242 to heat exchanger or condenser 221 where the bromine is condensed into a liquid. The liquid bromine is transported via line 242 to separator 222 wherein liquid bromine is removed via line 225 and transported via line 225 to heat exchanger 226 and first reactor 230 by any suitable means, such as by pump 224. The residual air or unreacted oxygen is transported from separator 222 via line 227 to a bromine scrubbing unit 223, such as venturi scrubbing system containing a suitable solvent, or suitable solid adsorbant medium, as selected by a skilled artisan, wherein the remaining bromine is captured. The captured bromine is desorbed from the scrubbing solvent or adsorbant by heating or other suitable means and the thus recovered bromine transported via line 212 to line 225. The scrubbed air or oxygen is vented via line 229. In this manner, nitrogen and any other substantially non-reactive components are removed from the system of the present invention and thereby not permitted to enter the hydrocarbon-containing portion of the process; also loss of bromine to the surrounding environment is avoided.

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

Reactors 240 and 246 may be operated in a cyclic fashion. As illustrated in FIG. 4A, valves 238 and 219 are operated in the open mode to permit hydrobromic acid to be removed from the effluent that is withdrawn from the second reactor 234, while valves 248 and 249 are operated in the open mode to permit air, oxygen enriched air or oxygen to flow through

reactor 246 to oxidize the solid metal bromide contained therein. Once significant conversion of the metal oxide and metal bromide in reactors 240 and 246, respectively, has occurred, these valves are closed. At this point, bed 299 in reactor 246 is a bed of substantially solid metal bromide, while bed 298 in reactor 240 is substantially solid metal oxide. As illustrated in FIG. 5A, valves 245 and 243 are then opened to permit oxygen, oxygen enriched air or air to flow through reactor 240 to oxidize the solid metal bromide contained therein, while valves 239 and 217 are opened to permit effluent which comprises olefins, the higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid that is withdrawn from the second reactor 234 to be introduced into reactor 246. The reactors are operated in this manner until significant conversion of the metal oxide and metal bromide in reactors 246 and 240, respectively, has occurred and then the reactors are cycled back to the flow schematic illustrated in FIG. 4A by opening and closing valves as previously discussed.

When oxygen is utilized as the oxidizing gas transported in via line 210 to the reactor being used to oxidize the solid metal bromide contained therein, the embodiment of the process of the present invention illustrated in FIGS. 4A and 5A can be modified such that the bromine vapor produced from either reactor 246 (FIG. 4B) or 240 (FIG. 5B) is transported via lines 242 and 225 directly to first reactor 230. Since oxygen is reactive and will not build up in the system, the need to condense the bromine vapor to a liquid to remove unreactive components, such as nitrogen, is obviated. Compressor 213 is not illustrated in FIGS. 4B and 5B as substantially all commercial sources of oxygen, such as a commercial air separator unit, will provide oxygen to line 210 at the required pressure. If not, a compressor 213 could be utilized to achieve such pressure as will be evident to a skilled artisan.

In the embodiment of the present invention illustrated in FIG. 6A, the beds of solid metal oxide particles and solid metal bromide particles contained in reactors 240 and 246, respectively, are fluidized and are connected in the manner described below to provide for continuous operation of the beds without the need to provide for equipment, such as valves, to change flow direction to and from each reactor. In accordance with this embodiment, the

46

effluent which comprises olefins, the higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid is withdrawn from the second reactor 234 via line 235, cooled to a temperature in the range of about 100° C. to about 500° C. in exchanger 236, and introduced into the bottom of reactor 240 which contains
5 a bed 298 of solid metal oxide particles. The flow of this introduced fluid induces the particles in bed 298 to move upwardly within reactor 240 as the hydrobromic acid is reacted with the metal oxide in the manner as described above with respect to FIG. 4A. At or near the top of the bed 298, the particles which contain substantially solid metal bromide on the attrition-resistant
10 support due to the substantially complete reaction of the solid metal oxide with hydrobromic acid in reactor 240 are withdrawn via a weir or cyclone or other conventional means of solid/gas separation, flow by gravity down line 259 and are introduced at or near the bottom of the bed 299 of solid metal bromide particles in reactor 246. In the embodiment illustrated in FIG. 6A, oxygen,
15 oxygen enriched air or air 210 is delivered via blower or compressor 213 at a pressure in the range of about ambient to about 10 bar, transported via line 214 through heat exchanger 215, wherein the oxygen, oxygen enriched air or air is preheated to a temperature in the range of about 100° C. to about 500° C. and introduced into second vessel or reactor 246 below bed 299 of a solid
20 phase metal bromide. Oxygen reacts with the metal bromide in the manner described above with respect to FIG. 4A to produce a dry, substantially HBr free bromine vapor. The flow of this introduced gas induces the particles in bed 299 to flow upwardly within reactor 246 as oxygen is reacted with the metal bromide. At or near the top of the bed 298, the particles which contain
25 substantially solid metal oxide on the attrition-resistant support due to the substantially complete reaction of the solid metal bromide with oxygen in reactor 246 are withdrawn via a weir or cyclone or other conventional means of solid/gas separation, flow by gravity down line 264 and are introduced at or near the bottom of the bed 298 of solid metal oxide particles in reactor 240. In
30 this manner, reactors 240 and 246 can be operated continuously without changing the parameters of operation.

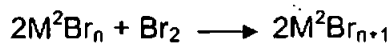
In the embodiment illustrated in FIG. 6B, oxygen is utilized as the oxidizing gas and is transported in via line 210 to reactor 246. Accordingly,

4A

the embodiment of the process of the present invention illustrated in FIG. 6A is modified such that the bromine vapor produced from reactor 246 is transported via lines 242 and 225 directly to first reactor 230. Since oxygen is reactive and will not build up in the system, the need to condense the bromine vapor to a liquid to remove unreactive components, such as nitrogen, is obviated. Compressor 213 is not illustrated in FIG. 6B as substantially all commercial sources of oxygen, such as a commercial air separator unit, will provide oxygen to line 210 at the required pressure. If not, a compressor 213 could be utilized to achieve such pressure as will be evident to a skilled artisan.

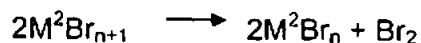
In accordance with another embodiment of the process of the present invention that is illustrated in FIG. 7, the alkyl bromination and alkyl bromide conversion stages are operated in a substantially similar manner to those corresponding stages described in detail with respect to FIG. 4A except as discussed below. Residual air or oxygen and bromine vapor emanating from reactor 246 is transported via line 247, valve 248 and line 242 and valve 300 to heat exchanger or condenser 221 wherein the bromine-containing gas is cooled to a temperature in the range of about 30° C. to about 300° C. The bromine-containing vapor is then transported via line 242 to vessel or reactor 320 containing a bed 322 of a solid phase metal bromide in a reduced valence state. The metal of the metal bromide in a reduced valence state is selected from copper (Cu), iron (Fe), or molybdenum (Mo). The metal is selected for the impact of its physical and thermodynamic properties relative to the desired temperature of operation, and also for potential environmental and health impacts and cost. Preferably, copper or iron are employed as the metal, with copper being the most preferred. The solid metal bromide is preferably immobilized on a suitable attrition-resistant support, for example a synthetic amorphous silica, such as Davicat Grade 57, manufactured by Davison Catalysts of Columbia, Maryland. More preferably the metal is deposited in oxide form in a range of about 10 to 20 wt% on an alumina support with a specific surface area in the range of about 50 to 200 m²/g. In reactor 320, bromine vapor is reacted with the solid phase metal bromide, preferably retained on a suitable attrition-resistant support at temperatures

below about 300° C. and preferably between about 30° C. to about 200° C. in accordance with the following general formula wherein M² represents the metal:



- 5 In this manner, bromine is stored as a second metal bromide, i.e. 2M²Br_{n+1}, in reactor 320 while the resultant vapor containing residual air or oxygen is vented from reactor 320 via line 324, valve 326 and line 318.

The gas stream containing lower molecular weight alkanes, comprised of mixture of a feed gas (line 211) and a recycled gas stream, is transported
10 or conveyed via line 262, heat exchanger 352, wherein the gas stream is preheated to a temperature in the range of about 150° C. to about 600° C, valve 304 and line 302 to a second vessel or reactor 310 containing a bed 312 of a solid phase metal bromide in an oxidized valence state. The metal of the metal bromide in an oxidized valence state is selected from copper (Cu),
15 iron (Fe), or molybdenum (Mo). The metal is selected for the impact of its physical and thermodynamic properties relative to the desired temperature of operation, and also for potential environmental and health impacts and cost. Preferably, copper or iron are employed as the metal, with copper being the most preferred. The solid metal bromide in an oxidized state is preferably
20 immobilized on a suitable attrition-resistant support, for example a synthetic amorphous silica such as Davicat Grade 57, manufactured by Davison Catalysts of Columbia, Maryland. More preferably the metal is deposited in an oxide state in a range of 10 to 20wt% supported on an alumina support with a specific surface area of about 50 to 200 m²/g. The temperature of the gas
25 stream is from about 150° C. to about 600° C., and preferably from about 200° C. to about 450° C. In second reactor 310, the temperature of the gas stream thermally decomposes the solid phase metal bromide in an oxidized valence state to yield elemental bromine vapor and a solid metal bromide in a reduced state in accordance with the following general formula wherein M² represents
30 the metal:



49

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

Reactors 310 and 320 may be operated in a cyclic fashion. As
5 illustrated in FIG. 7, valve 304 is operated in the open mode to permit the gas stream containing lower molecular weight alkanes to be transported to the second reactor 310, while valve 317 is operated in the open mode to permit this gas stream with bromine vapor that is generated in reactor 310 to be transported to alkyl bromination reactor 230. Likewise, valve 306 is operated
10 in the open mode to permit bromine vapor from reactor 246 to be transported to reactor 320, while valve 326 is operated in the open mode to permit residual air or oxygen to be vented from reactor 320. Once significant conversion of the reduced metal bromide and oxidized metal bromide in reactors 320 and 310, respectively, to the corresponding oxidized and
15 reduced states has occurred, these valves are closed as illustrated in FIG. 8. At this point, bed 322 in reactor 320 is a bed of substantially metal bromide in an oxidized state, while bed 312 in reactor 310 is substantially metal bromide in a reduced state. As illustrated in FIG. 8, valves 304, 317, 306 and 326 are closed, and then valves 308 and 332 are opened to permit the gas stream
20 containing lower molecular weight alkanes to be transported or conveyed via lines 262, heat exchanger 352, wherein gas stream is heated to a range of about 150° C to about 600° C, valve 308 and line, 309 to reactor 320 to thermally decompose the solid phase metal bromide in an oxidized valence state to yield elemental bromine vapor and a solid metal bromide in a reduced
25 state. Valve 332 is also opened to permit the resultant bromine vapor to be transported with the gas stream containing lower molecular weight alkanes via lines 324 and 330 and heat exchanger 226 prior to being introduced into alkyl bromination reactor 230. In addition, valve 300 is opened to permit bromine vapor emanating from reactor 246 to be transported via line 242 through
30 exchanger 221 into reactor 310 wherein the solid phase metal bromide in a reduced valence state reacts with bromine to effectively store bromine as a metal bromide. In addition, valve 316 is opened to permit the resulting gas, which is substantially devoid of bromine to be vented via lines 314 and 318.

50

The reactors are operated in this manner until significant conversion of the beds of reduced metal bromide and oxidized metal bromide in reactors 310 and 320, respectively, to the corresponding oxidized and reduced states has occurred and then the reactors are cycled back to the flow schematic illustrated in FIG. 7 by opening and closing valves as previously discussed.

In the embodiment of the present invention illustrated in FIG. 9, the beds 312 and 322 contained in reactors 310 and 320, respectively, are fluidized and are connected in the manner described below to provide for continuous operation of the beds without the need to provide for equipment, such as valves, to change flow direction to and from each reactor. In accordance with this embodiment, the bromine-containing gas withdrawn from the reactor 246 via line 242 is cooled to a temperature in the range of about 30° C. to about 300° C. in exchangers 370 and 372, and introduced into the bottom of reactor 320 which contains a moving solid bed 322 in a fluidized state. The flow of this introduced fluid induces the particles in bed 322 to flow upwardly within reactor 320 as the bromine vapor is reacted with the reduced metal bromide entering the bottom of bed 322 in the manner as described above with respect to FIG. 7. At or near the top of the bed 322, the particles which contain substantially oxidized metal bromide on the attrition-resistant support due to the substantially complete reaction of the reduced metal bromide with bromine vapor in reactor 320 are withdrawn via a weir, cyclone or other conventional means of solid/gas separation, flow by gravity down line 359 and are introduced at or near the bottom of the bed 312 in reactor 310. In the embodiment illustrated in FIG. 9, the gas stream containing lower molecular weight alkanes, comprised of mixture of a feed gas (line 211) and a recycled gas stream, is transported or conveyed via line 262 and heat exchanger 352 wherein the gas stream is heated to a range of about 150° C. to about 600° C. and introduced into reactor 310. The heated gas stream thermally decomposes the solid phase metal bromide in an oxidized valence state present entering at or near the bottom of bed 312 to yield elemental bromine vapor and a solid metal bromide in a reduced state. The flow of this introduced gas induces the particles in bed 312 to flow upwardly within reactor 310 as the oxidized metal bromide is thermally decomposed. At or near the

top of the bed 312, the particles which contain substantially reduced solid metal bromide on the attrition-resistant support due to the substantially complete thermal decomposition in reactor 310 are withdrawn via a weir or cyclone or other conventional means of gas/solid separation and flow by gravity down line 364 and introduced at or near the bottom of the bed 322 of particles in reactor 310. In this manner, reactors 310 and 320 can be operated continuously with changing the parameters of operation.

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

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

52

1. A process for converting gaseous alkanes to olefins and liquid hydrocarbons comprising:

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

reacting said alkyl bromides and hydrobromic acid in the presence of a synthetic crystalline alumino-silicate catalyst and at a temperature sufficient to form olefins and hydrobromic acid vapor.

2. The process of claim 1 wherein said bromine vapor is substantially dry, thereby avoiding the formation of significant carbon dioxide along with said alkyl bromides.

3. The process of claim 1 wherein said gaseous feed is natural gas.

4. The process of claim 3 wherein said natural gas is treated to remove substantially all of the carbon dioxide and sulfur compounds therefrom prior to reacting with said bromine vapor.

5. The process of claim 1 wherein said temperature is from about 250° C. to about 500° C.

6. The process of claim 5 wherein said temperature is from about 300° C. to about 450° C.

7. The process of claim 1 wherein said crystalline alumino-silicate catalyst is a zeolite catalyst.

8. The process of claim 7 wherein said zeolite catalyst is an X or Y type zeolite catalyst.

9. The process of claim 8 wherein said zeolite catalyst is a 10 X zeolite catalyst.

10. The process of claim 1 further comprising:

removing said hydrobromic acid vapor from said olefins by neutralization reaction with an aqueous solution containing reaction products obtained by oxidizing an aqueous solution containing a metal bromide salt, the metal of said metal bromide salt being selected from Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca or Mg bromide.

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

12. A process for converting gaseous lower molecular weight alkanes to olefins comprising:

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

 reacting said alkyl bromides and hydrobromic acid in the presence of a synthetic crystalline alumino-silicate catalyst to form olefins and hydrobromic acid; and

 converting said hydrobromic acid to bromine.

13. The process of claim 12 further comprising:

 dehydrating said olefins.

14. The process of claim 12 further comprising:

 recycling said bromine that is converted from said hydrobromic acid to said step of reacting with said gaseous feed, said bromine being recycled as a vapor.

15. A process for converting gaseous alkanes to olefins comprising:

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

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

 removing said hydrobromic acid vapor from said olefins by reacting said hydrobromic acid vapor with a metal oxide to form a metal bromide and steam.

16. The process of claim 15 wherein said the metal of said metal oxide is magnesium, calcium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc or tin.

17. The process of claim 15 wherein said metal oxide is supported on a solid carrier.

18. The process of claim 15 wherein said metal oxide is contained in a bed in a reactor.

54

19. The process of claim 15 further comprising:

reacting said metal bromide with an oxygen containing gas to obtain a metal oxide and said bromine vapor.

20. The process of claim 19 wherein said bromine vapor is used in the step of reacting said gaseous feed having lower molecular weight alkanes.

SS

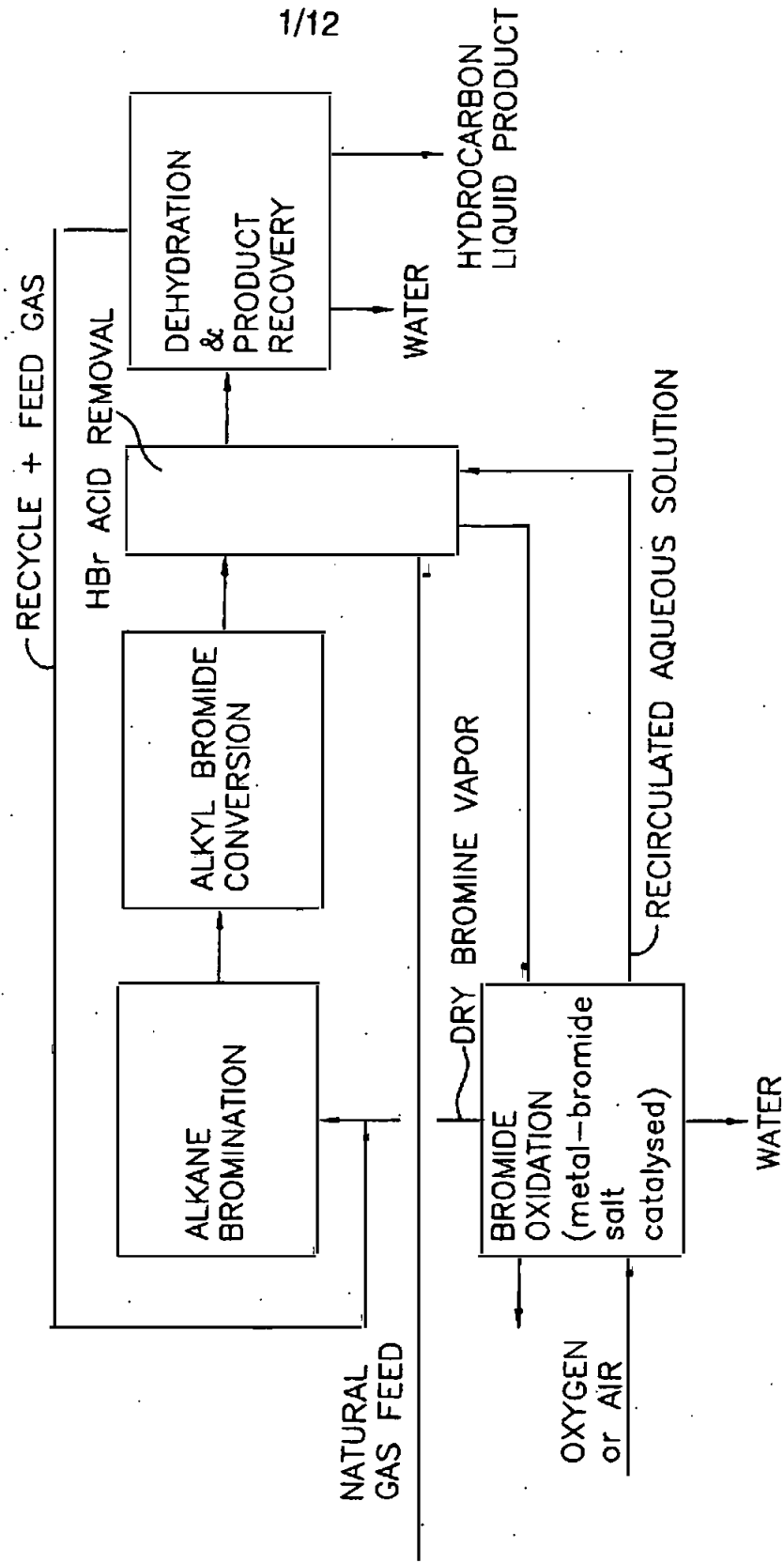
ABSTRACT

A process for converting gaseous alkanes to olefins and liquid hydrocarbons wherein a gaseous feed containing alkanes is reacted with a dry bromine vapor to form alkyl bromides and hydrobromic acid vapor. The mixture of alkyl bromides and hydrobromic acid are then reacted over a synthetic crystalline alumino-silicate catalyst, such as an X or Y type zeolite, at a temperature of from about 250° C. to about 500° C. so as to form olefins, higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic acid vapor. Various methods are disclosed to remove the hydrobromic acid vapor from the higher molecular weight hydrocarbons and to generate bromine from the hydrobromic acid for use in the process.

56

1/12

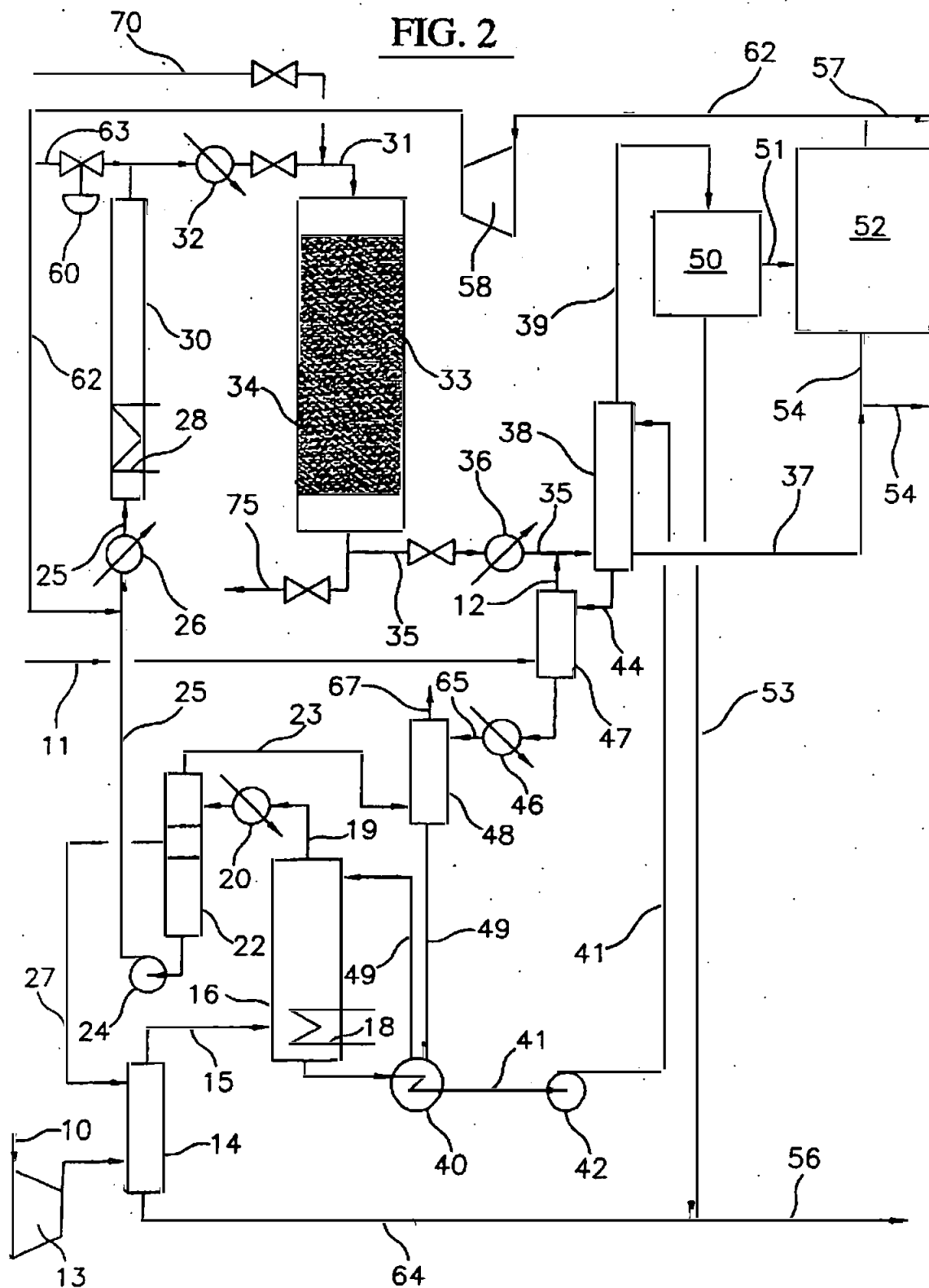
FIG. 1



57

2/12

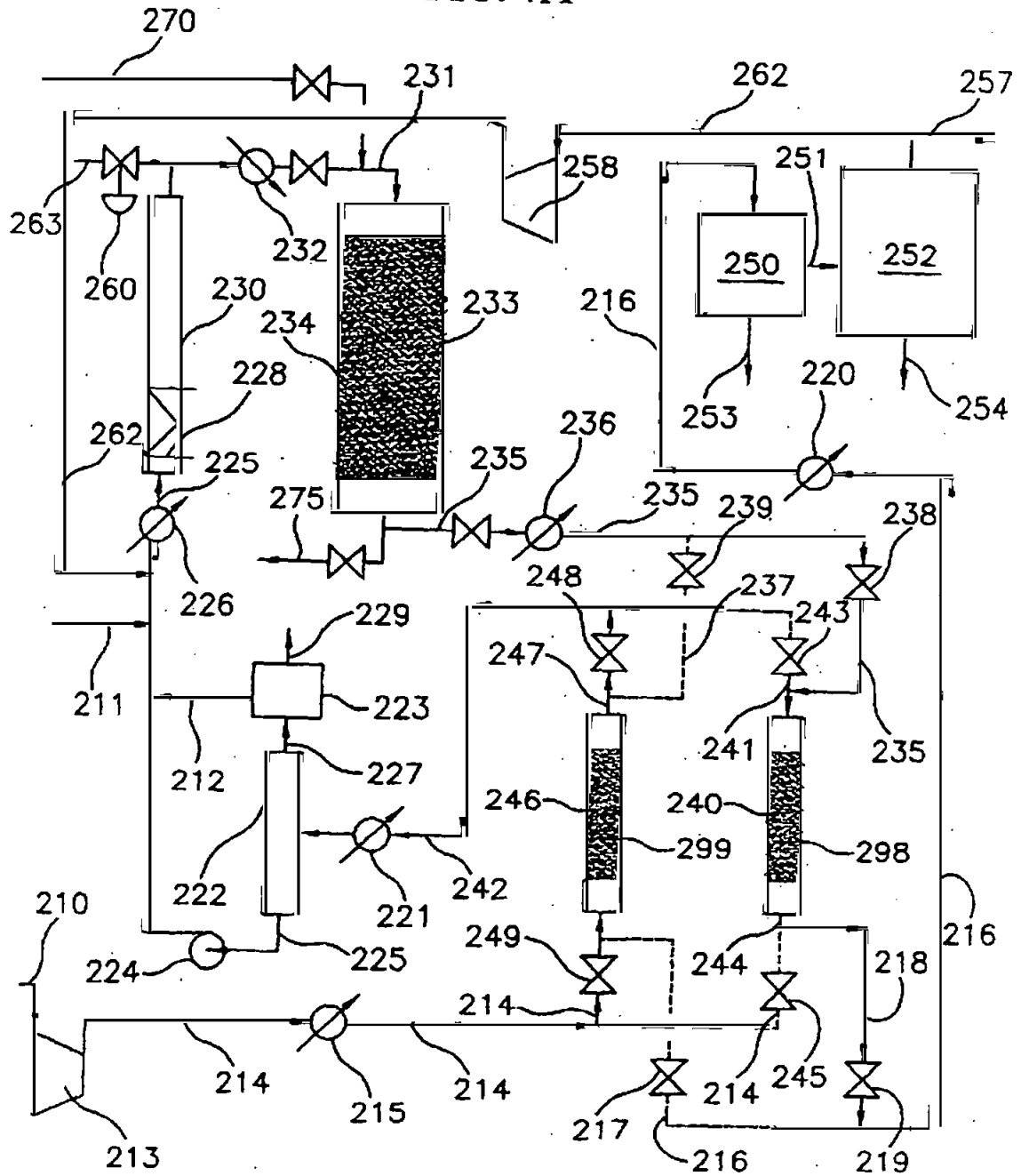
FIG. 2



59

4/12

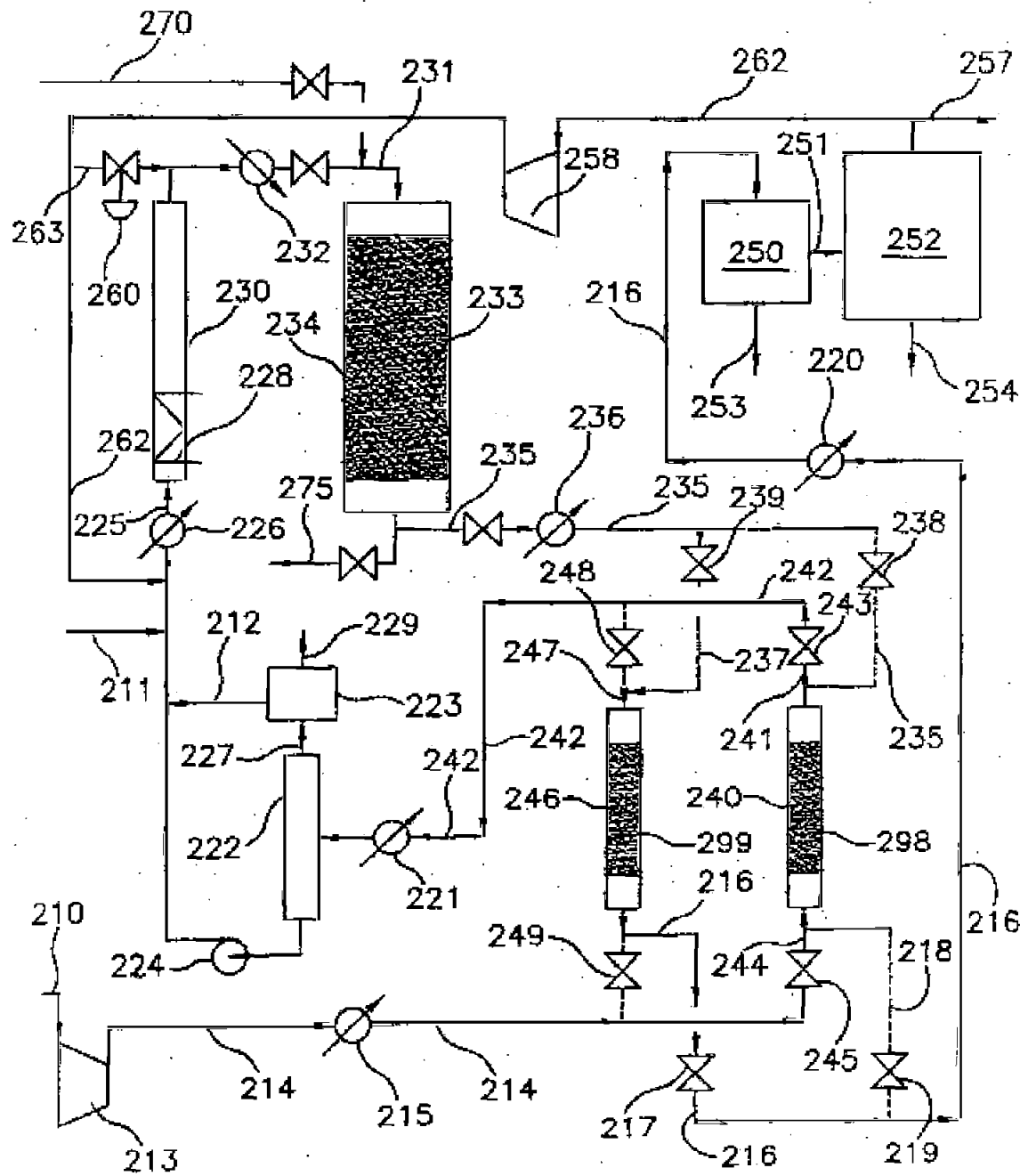
FIG. 4A



61

6/12

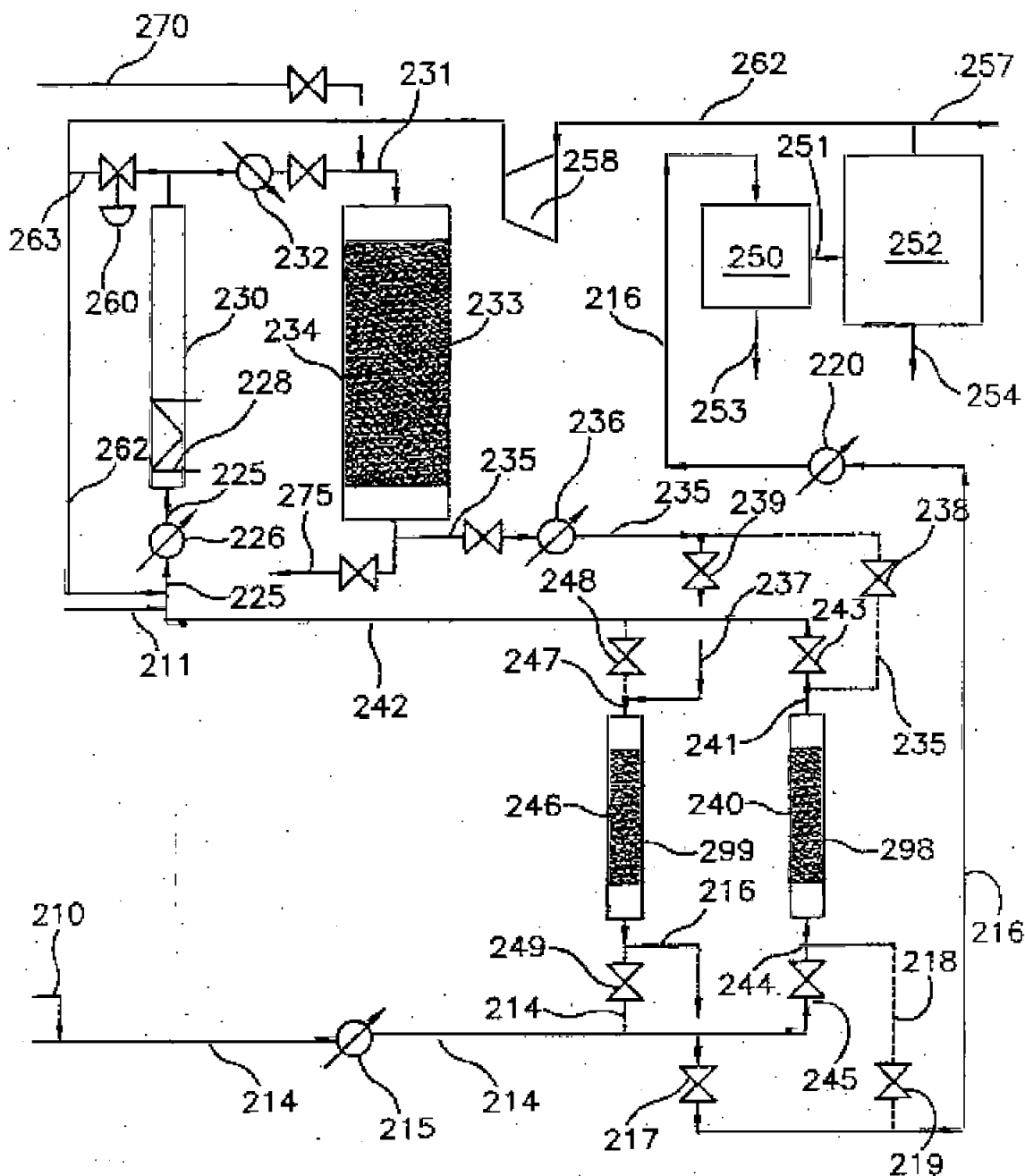
FIG. 5A



62

7/12

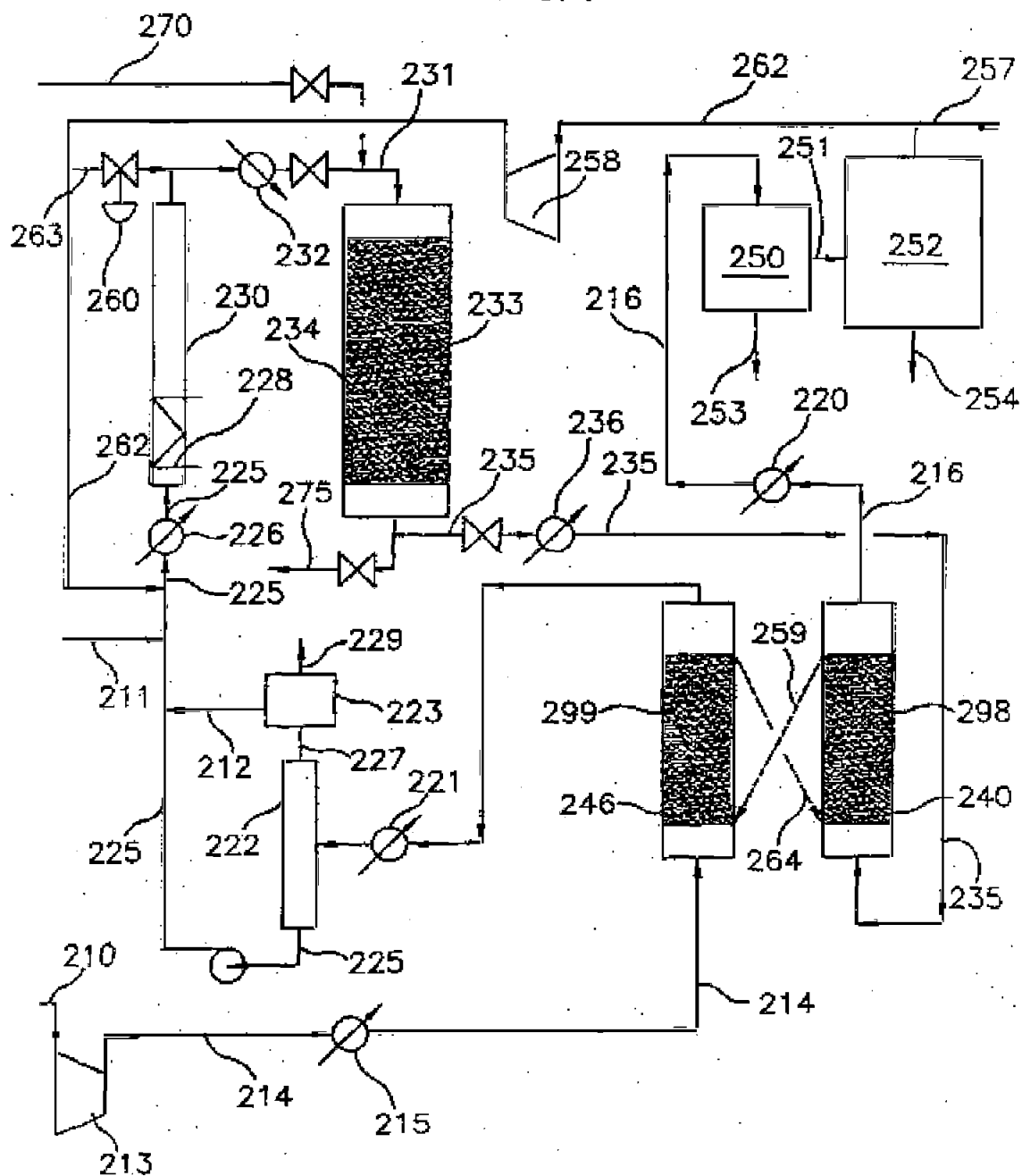
FIG. 5B



63

8/12

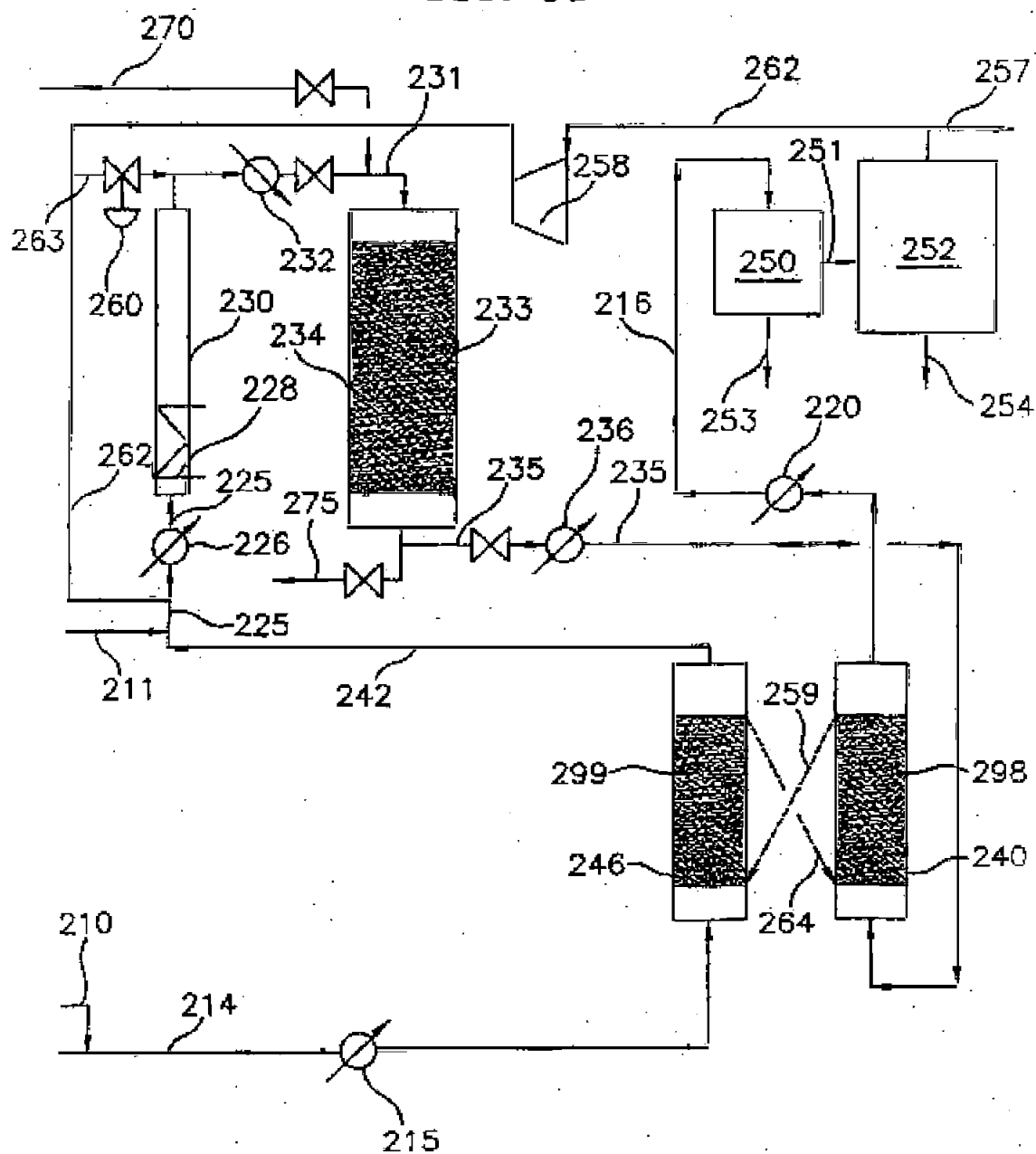
FIG. 6A



67

9/12

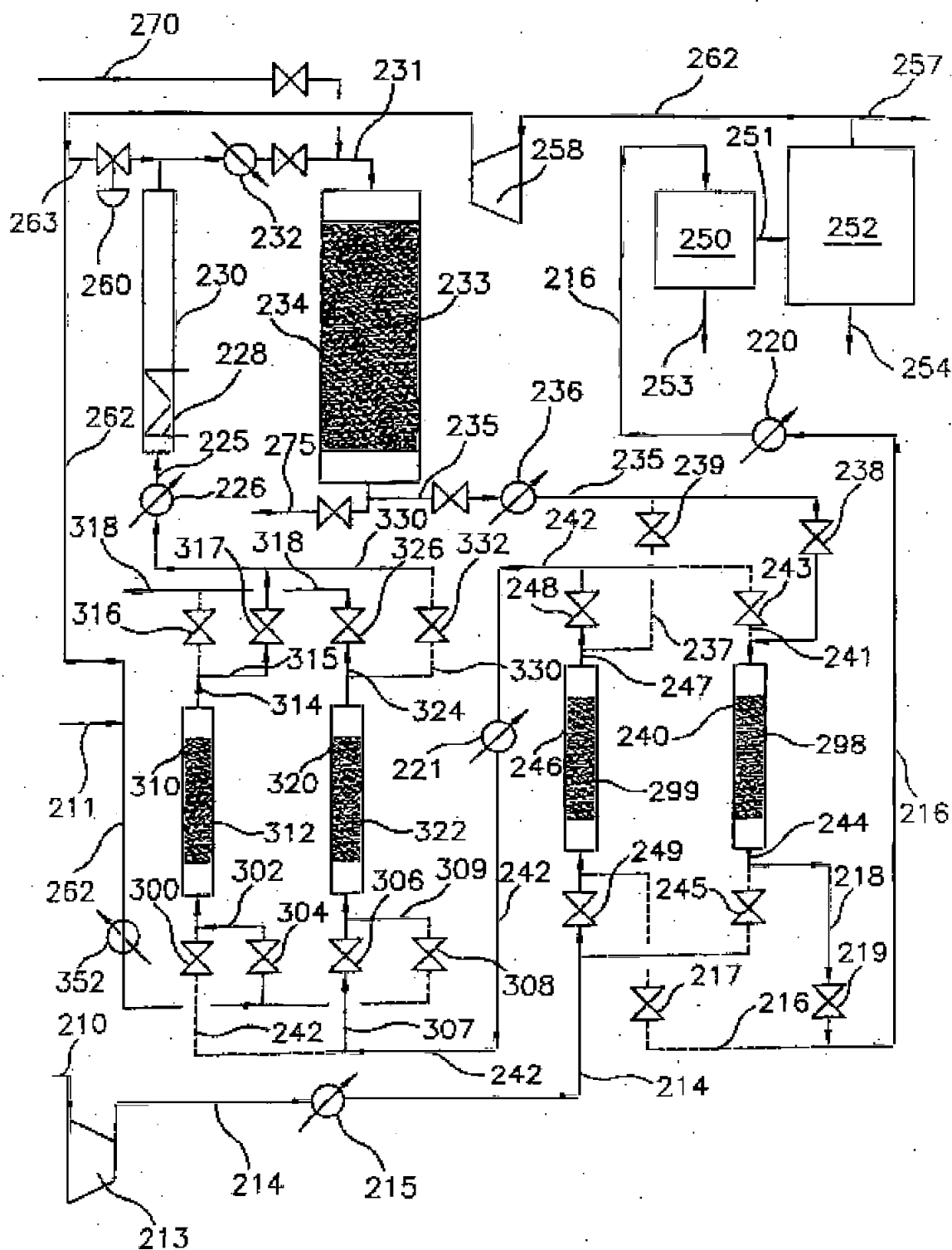
FIG. 6B



65

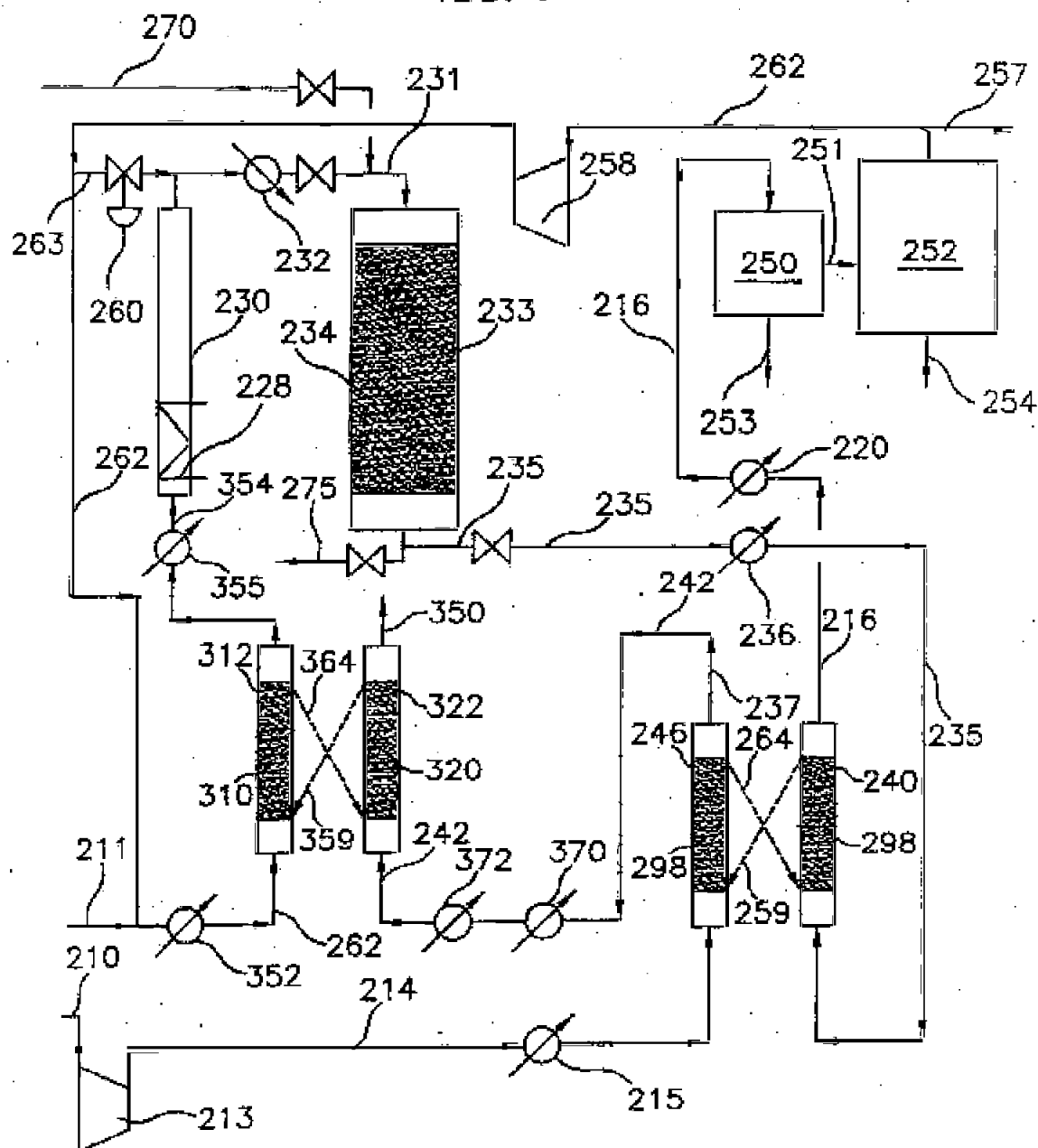
10/12

FIG. 7



12/12

FIG. 9



PROCESO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A OLEFINAS E HIDROCARBUROS LIQUIDOS

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 limites 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 N° 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

80

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 N° 5,998,679 a Miller enseña el uso del bromo, generado por descomposición termal 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 N°s 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 N° 6,525,230 evita las desventajas de lechos móviles utilizando un recipiente reactor de zona que contiene un lecho fijo de óxido de metal/bromuro 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 N°s 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

41

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 más 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 alcanzar lo antedicho y otros objetivos, y de acuerdo con los propósitos de la presente invención, tal como se incorpora y se describe ampliamente en la presente, una caracterización de la presente invención es un proceso que se proporciona para convertir alcanos gaseosos a olefinas e hidrocarburos líquidos. Una alimentación gaseosa con alcanos de peso molecular más bajo se reacciona con vapor de bromo para formar bromuros de alquilo y ácido bromhídrico. Los bromuros de alquilo y el ácido bromhídrico se reaccionan entonces en presencia de un catalizador de aluminosilicato cristalino 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 aún 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

18

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;

73

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 término "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 dióxido de carbono. En todo caso, resulta importante observar que pequeñas cantidades de dióxido de carbono, 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 la 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 líquido de bromo seco transportado por medio de la línea 25 y la bomba 24, y se pasa al intercambiador de calor 26 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 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

44

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

YS

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

96

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 desorcpción 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 ácido bromhídrico se retira del segundo reactor 34 por medio de la línea 35 y se enfría a una temperatura en el rango de 0° C a aproximadamente 100° C en el intercambiador 36 y se combina con efluente de vapor en la línea 12 del removedor de hidrocarburo 47, que contiene gas de alimentación e hidrocarburos residuales removidos por contacto con el gas de alimentación en el removedor de hidrocarburo 47. La mezcla de vapor combinada se pasa a un depurador 38 y se contacta con una solución acuosa concentrada parcialmente oxidada de sal de bromuro de metal que

X7

contiene hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o especies de oxi-bromuro de metal, que se transporta a un depurador 38 por medio de la línea 41. El metal preferido de la sal de bromuro es Fe(III), Cu(II) o Zn(II), o mezclas de los mismo, 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; si bien en el proceso de la presente invención 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 pueden utilizar metales alcalinotérreos que también forman sales de bromuro que se pueden oxidar, tales como Ca (II) o Mg (II). Cualquier hidrocarburo líquido condensado en el depurador 38 se puede despumar y retirar en la línea 37 y agregar a los hidrocarburos líquidos que salen de la unidad de recuperación del producto 52 en la línea 54. El ácido bromhídrico se disuelve 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 retira del depurador 38 por medio 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 C₅ + 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

78

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 pre-calentado a una temperatura en el rango de aproximadamente 100° C a aproximadamente 600° C, y aún 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

29

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)Br₃, las reacciones creen ser:

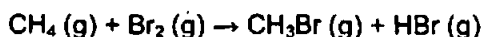
- 1) $\text{Fe}(+3^a) + 6\text{Br}(-a) + 3\text{H}(+a) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{Br}_2(\text{g}) + \text{Fe}(\text{OH})_3$
- 2) $3\text{HBr}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}(+a) + 3\text{Br}(-a) + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $3\text{H}(+3^a) + 3\text{Br}(-a) + \text{Fe}(\text{OH})_3 =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

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 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-a-síllice 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-silice 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 C_3+ 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 CO_2 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 período 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 peso molecular más alto se retira como efluente del depurador 138 y se re-envía al deshidratador 150 para retirar substancialmente la totalidad del agua del flujo de gas. A continuación el agua se retira del deshidratador 150 por medio de la línea 153. El flujo de gas seco que contiene olefinas y los hidrocarburos de peso molecular más alto se pasa además por medio de la línea 151 a la unidad de recuperación de producto 152 para recuperar las olefinas y la fracción de hidrocarburo C_5+ la gama de la gasolina como un producto líquido en la línea 154. En la implementación de esta invención se puede emplear cualquier método convencional de deshidratación y recuperación de líquidos tal como adsorción de desecante de lecho sólido, seguido por, por ejemplo, condensación refrigerada, expansión criogénica, o aceite de absorción circulante, u otros solventes tal como se utiliza para procesar flujos de gas natural o gas de refinería y recuperar hidrocarburos olefinicos, tal como se conoce por una persona con experiencia en la técnica. El efluente de vapor residual de la unidad de recuperación del producto 152 se divide entonces en un flujo de la purgación 157 que se puede utilizar como combustible para el proceso y un vapor residual reciclado que se comprime por medio del compresor 158. El vapor residual reciclado descargado del compresor 158 se divide en dos fracciones. Una primera fracción que es igual a al menos 2,5 veces el volumen del gas de alimentación se transporta por medio de la línea 162, se combina con el bromo líquido transportado en la línea 125 y se pasa al intercambiador de calor 126 en donde el bromo líquido se vaporiza y se alimenta dentro del primer reactor 130. La segunda fracción que se escurre de la línea 162 por medio de la línea 163 y se regula por la válvula de control 160, a una velocidad suficiente para diluir la concentración del bromuro de alquilo al reactor 134 y absorber el calor de la reacción tal que el reactor 134 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 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 130 además de 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 pre-calentador 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 contenga 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

87

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 metal/ hidróxido de metal u óxido de metal operando en un ciclo catalítico. En el caso del bromuro de metal siendo Fe(III)Br₂ 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:

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

En el caso del bromuro de metal siendo Cu(II)Br₂ 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:

- 1) $2\text{Cu}(\text{II})\text{Br}_2 = 2\text{Cu}(\text{I})\text{Br} + \text{Br}_2(\text{g})$
- 2) $2\text{Cu}(\text{I})\text{Br} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{Cu}(\text{II})\text{O}$
- 3) $2\text{HBr}(\text{g}) + \text{Cu}(\text{II})\text{O} = \text{Cu}(\text{II})\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

El agua y el bromo elemental y cualquier nitrógeno u oxígeno residual (si se utiliza aire o aire enriquecido con oxígeno como el oxidante) que salen como vapor de la salida del tercer reactor 117, se enfrían en el segundo lado del intercambiador 141 y el condensador 120 a una temperatura en el rango de aproximadamente 0° C a aproximadamente 70° C en donde el bromo y el agua se condensan y se pasan al

separador de tres fases 122. En el separador de tres fases 122, 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 separada de bromo líquido más espeso. Sin embargo, la fase de bromo líquido, presenta una solubilidad para el agua notablemente más baja, en el orden inferior a 0,1 %. De este modo, se puede obtener fácilmente un vapor de bromo substancialmente seco condensando bromo líquido y agua, decantando agua mediante simple separación física y posteriormente re-vaporizando el bromo líquido. Resulta importante operar bajo condiciones que resultan en la reacción casi completa de HBr a fin de evitar HBr residual significativo en el agua y en el bromo líquido condensados, ya que el HBr aumenta la miscibilidad del bromo en la fase acuosa, y a concentraciones suficientemente altas, resulta en una única fase líquida ternaria.

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.

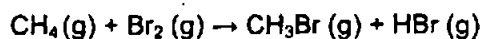
De este modo, de acuerdo con todas las realizaciones de la presente invención que se divulgan anteriormente, el bromuro de metal/hidróxido de metal, el oxi-bromuro de metal o el óxido de metal operan en un ciclo catalítico permitiendo que el bromo se recicle fácilmente dentro del proceso. El bromuro 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:

90



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 por medio de la línea 231 y se enfría parcialmente hasta alcanzar una temperatura en el rango de aproximadamente 150° C a 450° C en el intercambiador de calor 232 antes de fluir a un segundo reactor 234. En el segundo reactor 234, los bromuros de alquilo se reaccionan exotérmicamente a un rango de temperatura de 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 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 la zeolita tipo Y o 10-X, si bien se pueden utilizar otras zeolitas con acidez y tamaños de poro distintos que se sintetizan variando la relación de alúmina-a-silíce en el proceso de la presente invención 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, en una forma de sodio o en una forma protónica/sodio mezclada, la zeolita se puede modificar también mediante 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, con cationes de metal de transición, tales como Ni, Mn, V, W, o a la forma de hidrógeno. Estos diversos cationes alternativos presentan un efecto de selectividad de reacción de desplazamiento. Otros catalizadores de zeolita que presentan acidez y tamaños de poro variables, que se sintetizan variando la relación alúmina-a-silice se pueden utilizar en el segundo reactor 234 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 productos de hidrocarburo de mayor peso molecular y vapor de ácido bromhídrico adicional.

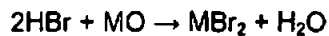
La temperatura a la cual se opera el segundo reactor 234 es un parámetro importante en determinar la selectividad de la reacción a las olefinas y diversos hidrocarburos líquidos de mayor peso molecular. Se prefiere operar el segundo reactor 234 a una temperatura dentro del rango de aproximadamente 250° 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 40° 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 periodo 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

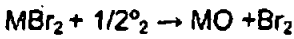
un rango de temperatura inferior a aproximadamente 500° C. El óxido de metal sólido preferentemente se Inmoviliza sobre un soporte adecuado resistente al desgaste, por ejemplo una sílice amorfa sintética, tal como Davicat Grade 57 ("Davicat Grado 57") fabricado por Davison Catalysts de Columbia, Maryland. 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 se pueden operar de manera cíclica. Tal como se ilustra en la Figura 4A, las válvulas 238 y 219 se operan en el modo abierto para permitir retirar el ácido bromhídrico del efluente que se retira del segundo reactor 234, mientras que las válvulas 248 y 249 se operan en el modo abierto para permitir que aire, aire enriquecido con oxígeno o oxígeno fluya a través del reactor 246 para oxidar el bromuro de metal sólido contenido en eso. Una vez ocurrida la conversión significativa del óxido de metal y del bromuro de metal en los reactores 240 y 246, respectivamente, estas válvulas se cierran. En este punto, el lecho 299 en el reactor 246 es un lecho de bromuro de metal substancialmente sólido, mientras que el lecho 298 en el reactor 240 es óxido de metal substancialmente sólido. Tal como se ilustra en la Figura 5^a, las válvulas 245 y 243 se abren entonces para permitir que oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire fluyan a través del reactor 240 para oxidar el bromuro de metal sólido contenido en eso, mientras que las válvulas 239 y 217 se abren para permitir que el efluente que comprende olefinas, los hidrocarburos de mayor peso molecular y ácido bromhídrico que se retira del segundo reactor 234 se introduzca dentro del reactor 246. Los reactores se operan de esta manera hasta que ocurre la conversión significativa del óxido de metal y bromuro de metal en los reactores 246 y 240, respectivamente, y a continuación los reactores se ciclan nuevamente al esquema de flujo que se ilustra en la Figura 5A abriendo y cerrando las válvulas tal como se trata anteriormente.

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 substancialmente 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 enfria 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

913

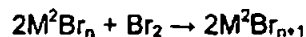
ventilador o compresor 213 a una presión en el rango de aproximadamente presión ambiente a aproximadamente 10 bar, transportado por medio de la línea 214 a través del intercambiador de calor 215, en donde el oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o aire se pre-calienta a una temperatura en el rango de 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 sólido/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

98

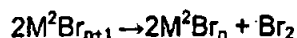
del reactor 246 se transporta por medio de la línea 247, la válvula 248 y la línea 242 y la válvula 300 al intercambiador de calor o condensador 221 en donde el gas que contiene bromo se enfría a una temperatura en el rango de aproximadamente 30°C a aproximadamente 300° C. El vapor que contiene bromo 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 se pueden operar de manera cíclica. Tal como se ilustra en la Figura 7, la válvula 304 se opera en el modo abierto para permitir que el flujo de gas conteniendo alcanos de peso molecular más bajo se transporte al segundo reactor 310, mientras que la válvula 317 se opera en el modo abierto para permitir que este flujo de gas con vapor de bromo que se genera en el reactor 310 se transporte al reactor de brominación de alquilo 230. Asimismo, la válvula 306 se opera en el modo abierto para permitir que el vapor de bromo del reactor 246 se transporte al reactor 320, mientras que la válvula 326 se opera en el modo abierto para permitir que oxígeno o aire residual se purgue del reactor 320. Una vez ocurrida la conversión significativa del bromuro de metal reducido y el bromuro de metal oxidado en los



reactores 320 y 310, respectivamente, a los correspondientes estados oxidados y reducidos, estas válvulas se cierran tal como se ilustra en la Figura 8. En este punto, el lecho 322 en el reactor 320 es un lecho de substancialmente bromuro de metal en un estado oxidado, mientras que el lecho 312 en el reactor 310 es substancialmente bromuro de metal en un estado reducido. Tal como se ilustra en la Figura 8, las válvulas 304, 317, 306 y 326 se cierran, y a continuación las válvulas 308 y 332 se abren para permitir que el flujo de gas conteniendo alcanos de peso molecular más bajo se transporten o se lleven por medio de las líneas 262, el intercambiador de calor 352, en donde el flujo de gas se calienta hasta alcanzar un rango de aproximadamente 150° C a aproximadamente 600° C, la válvula 308 y la línea 309 al reactor 320 a fin de descomponer termalmente 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. La válvula 332 también se abre para permitir que el vapor de bromo resultante se transporte con el flujo de gas conteniendo alcanos de peso molecular más bajo por medio de las líneas 324 y 330 y el intercambiador de calor 226 antes de ser introducido dentro del reactor de brominación de alquilo 230. Además, la válvula 300 se abre para permitir que el vapor de bromo que emana del reactor 246 se transporte por medio de la línea 242 a través del intercambiador 221 dentro del reactor 310 en donde el bromuro de metal de fase sólida en un estado de valencia reducido reacciona con bromo a fin de almacenar efectivamente bromo como bromuro de metal. Además, la válvula 316 se abre para permitir que el gas resultante, el cual se encuentra substancialmente libre de bromo, se purgue por medio de las líneas 314 y 318. Los reactores se operan de esta manera hasta que ocurre una conversión significativa de los lechos de bromuro de metal reducido y bromuro de metal oxidado en los reactores 310 y 320, respectivamente, a los correspondientes estados oxidados y reducidos y luego los reactores se ciclan nuevamente al esquema de operaciones que se ilustra en la Figura 7 abriendo y cerrando las válvulas tal como se trata anteriormente.

En la realización de la presente invención que se ilustra en la Figura 9, los lechos 312 y 322 contenidos en los reactores 310 y 320, 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 proporcionar equipos, tales como válvulas, para cambiar la dirección de flujo hacia y desde cada reactor. De acuerdo con esta realización, el gas que contiene bromo es retirado del reactor 246 por medio de la línea 242 se enfría a una temperatura en el rango de aproximadamente 30° C a

aproximadamente 300° C en los intercambiadores 370 y 372, y se introduce dentro del fondo del reactor 320 que contiene un lecho sólido móvil 322 en un estado fluidizado. El flujo de este fluido introducido induce que las partículas en el lecho 322 fluyan en dirección ascendente dentro del reactor 320 a medida que el vapor de bromo se reacciona con el bromuro de metal reducido que ingresa en el fondo del lecho 322 en la manera que se describe anteriormente con respecto a la Figura 7. En la parte superior o próximo a la parte superior del lecho 322, las partículas que contienen substancialmente bromuro de metal oxidado sobre el soporte resistente al desgaste debido a la substancialmente completa reacción del bromuro de metal reducido con vapor de bromo en el reactor 320 se retiran por medio de un /vertedero, ciclona u otro medio convencional de separación de sólido/gas, fluyen por gravedad a lo largo de la línea 359 y se introducen en el fondo o próximas al fondo del lecho 312 en el reactor 310. En la realización que se ilustra en la Figura 9, el flujo de gas conteniendo alcanos de peso molecular más bajo, compuesto por una mezcla de un gas de alimentación (línea 211) y un flujo de gas reciclado, se transporta o lleva por medio de la línea 262 y el intercambiador de calor 352 en donde el flujo de gas se calienta hasta un rango de aproximadamente 150° C a aproximadamente 600° C y se introduce dentro del reactor 310. El flujo de gas calentado descompone termalmente el bromuro de metal de fase sólida en un estado de valencia oxidado presente ingresando en o próximo al fondo del lecho 312 para proporcionar vapor de bromo elemental y un bromuro de metal sólido en un estado reducido. El flujo de este gas introducido induce que las partículas en el lecho 312 fluyan en dirección ascendente dentro del reactor 310 a medida que el bromuro de metal oxidado se descompone termalmente. En la parte superior o próximo a la parte superior del lecho 312, las partículas que contienen substancialmente bromuro de metal sólido reducido sobre el soporte resistente al desgaste debido a la descomposición termal substancialmente completa en el reactor 310 se retiran por medio de un vertedero o ciclón u otro medio convencional de separación de gas/sólido y fluyen por gravedad a lo largo de la línea 364 y se introducen en el fondo o próximas al fondo del lecho 322 de partículas en el reactor 310. De esta manera, los reactores 310 y 320 se pueden operar continuamente sin cambiar los parámetros de la 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

COV

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.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para convertir alcanos gaseosos a olefinas e hidrocarburos líquidos caracterizado porque comprende:
reaccionar una alimentación gaseosa que presenta alcanos con peso molecular más bajo con vapor de bromo para formar bromuros de alquilo y ácido bromhídrico; y
reaccionar dichos bromuros de alquilo y ácido bromhídrico en la presencia de catalizador de aluminosilicato cristalino sintético y a una temperatura suficiente para formar olefinas y vapor de ácido bromhídrico.
2. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque dicho vapor de bromo es substancialmente seco, evitando así la formación de dióxido de carbón significativo con dichos bromuros de alquilo.
3. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque dicha alimentación gaseosa es gas natural.
4. El proceso de la reivindicación 3 caracterizado porque dicho gas natural se trata para retirar substancialmente la totalidad del dióxido de carbón y compuestos de azufre del mismo antes de reaccionar con dicho vapor de bromo.
5. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque dicha temperatura es desde aproximadamente 250° C a aproximadamente 500° C.
6. El proceso de la reivindicación 5 caracterizado porque dicha temperatura es desde aproximadamente 300° C a aproximadamente 450° C.
7. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque dicho catalizador de aluminosilicato cristalino es un catalizador de zeolita.
8. El proceso de la reivindicación 7 caracterizado porque dicho catalizador de zeolita es un catalizador de zeolita de tipo X o Y.
9. El proceso de la reivindicación 8 caracterizado porque dicho catalizador de zeolita es un catalizador de zeolita X 10.
10. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque comprende además:
retirar dicho vapor de ácido bromhídrico de dichas olefinas mediante reacción de neutralización con una solución acuosa que contiene productos de reacción obtenidos oxidando una solución acuosa que contiene una sal de bromuro de metal, el metal de dicha sal de bromuro de metal siendo seleccionada de bromuro de Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca o Mg.
11. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque dicho vapor de bromo se produce oxidando una solución de sal de bromuro de metal acuosa, el metal

de dicha sal de bromuro de metal siendo seleccionada de Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca, o Mg.

12. Un proceso para convertir alcanos gaseosos de peso molecular más bajo a olefinas caracterizado porque 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;

reaccionar dichos bromuros de alquilo y ácido bromhídrico en la presencia de un catalizador de aluminosilicato cristalino sintético para formar olefinas y ácido bromhídrico; y

convertir dicho ácido bromhídrico a bromo.

13. El proceso de la reivindicación 12 caracterizado porque comprende además:

deshidratar dichas olefinas.

14. El proceso de la reivindicación 12 caracterizado porque comprende además:

reciclar dicho bromo que se convierte de dicho ácido bromhídrico a dicho paso de reaccionar con dicha alimentación gaseosa, dicho bromo siendo reciclado como un vapor.

15. Un proceso para convertir alcanos gaseosos a olefinas caracterizado porque comprende:

reaccionar una alimentación gaseosa que presenta alcanos de peso molecular más bajo con vapor de bromo para formar bromuros de alquilo y ácido bromhídrico;

reaccionar dichos bromuros de alquilo y 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; y

retirar dicho vapor de ácido bromhídrico de dichas olefinas reaccionando dicho vapor de ácido bromhídrico con un óxido de metal para formar un bromuro de metal y vapor de agua.

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

17. El proceso de la reivindicación 15 caracterizado porque dicho óxido de metal se encuentra soportado sobre un portador sólido.

18. El proceso de la reivindicación 15 caracterizado porque dicho óxido de metal se encuentra contenido en un lecho en un reactor.

19. El proceso de la reivindicación 15 caracterizado porque comprende además:

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

20. El proceso de la reivindicación 19 caracterizado porque dicho vapor de bromo se utiliza en el paso de reaccionar dicha alimentación gaseosa que presenta alcanos de peso molecular más bajo.

BUENOS AIRES, OCTUBRE DE 2006

106

RESUMEN

PROCESO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A OLEFINAS E HIDROCARBUROS LIQUIDOS.

Un proceso para convertir alcanos gaseosos a olefinas e hidrocarburos líquidos en donde una alimentación gaseosa que contiene alcanos se reacciona con un vapor de bromo seco para formar bromuros de alquilo y vapor de ácido bromhídrico. La mezcla de bromuros de alquilo y ácido bromhídrico se reacciona entonces sobre un catalizador de aluminosilicato cristalino sintético, tal como una zeolita de tipo X o Y, a una temperatura desde aproximadamente 250° C a aproximadamente 500° C, a fin de formar olefinas, hidrocarburos de peso molecular más alto y vapor de ácido bromhídrico. Se revelan diversos métodos para retirar el vapor de ácido bromhídrico de los hidrocarburos de peso molecular más alto y generar bromo del ácido bromhídrico para uso en el proceso.

FIG. 1

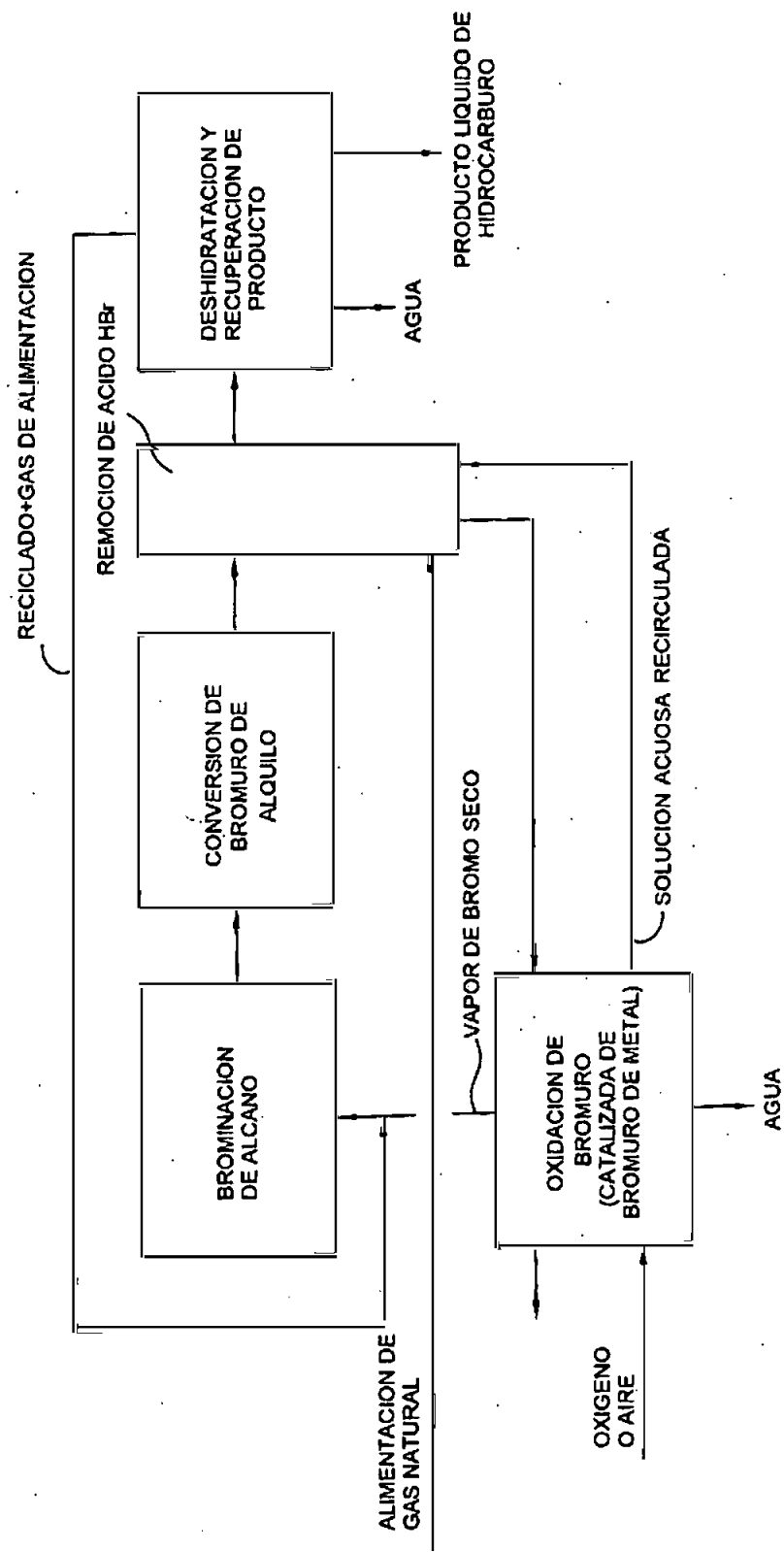


FIG. 2

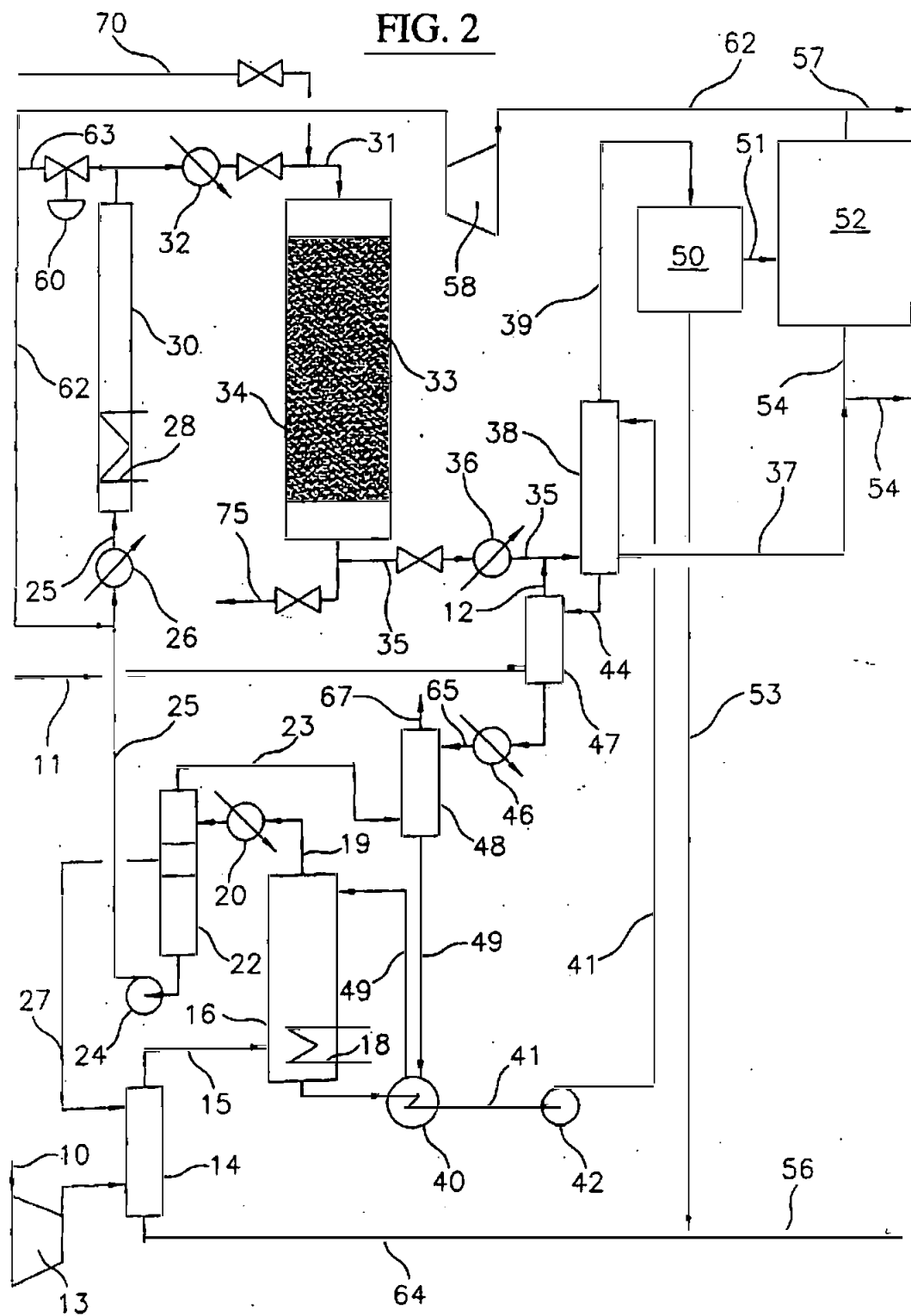


FIG. 3

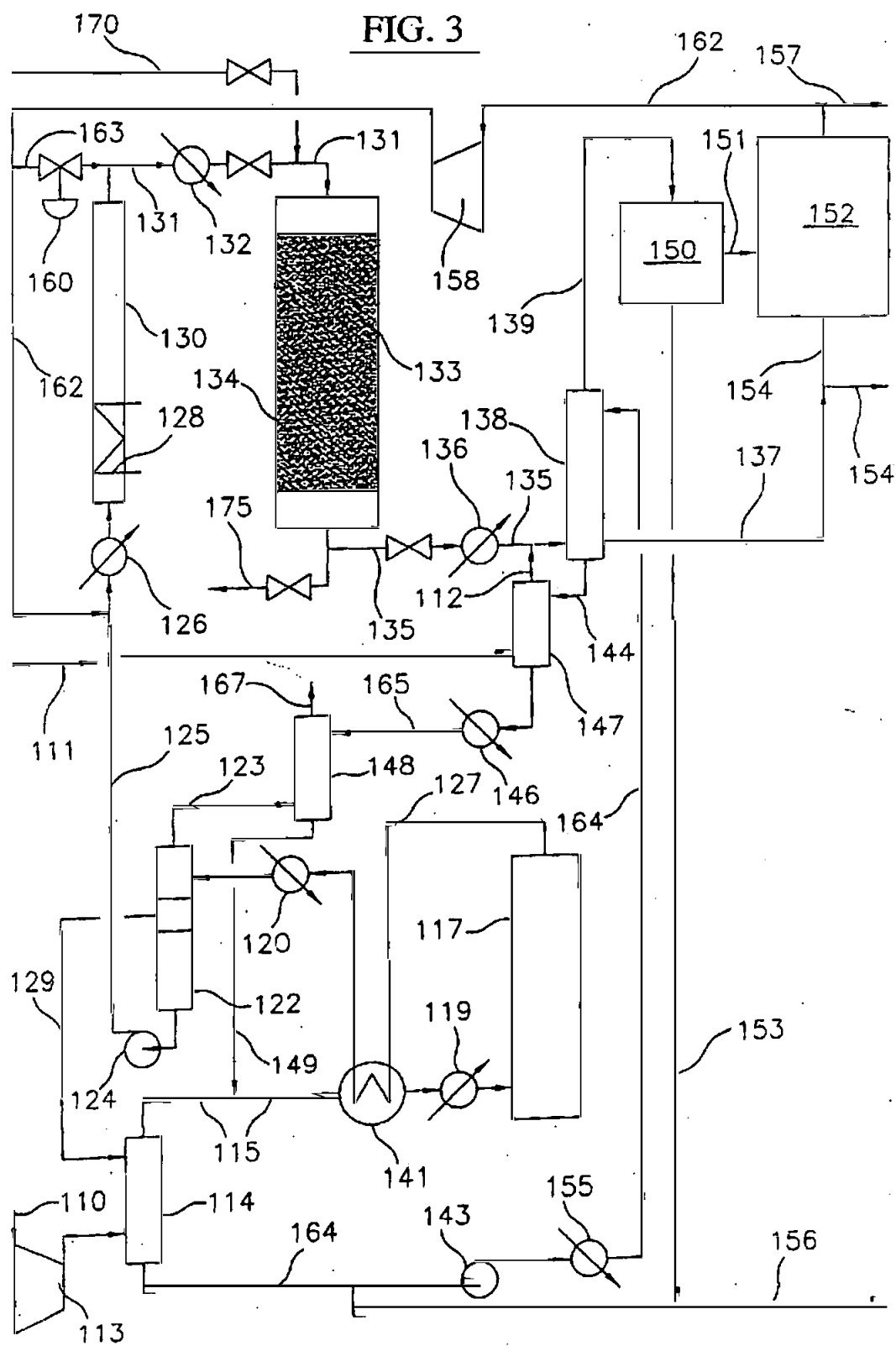
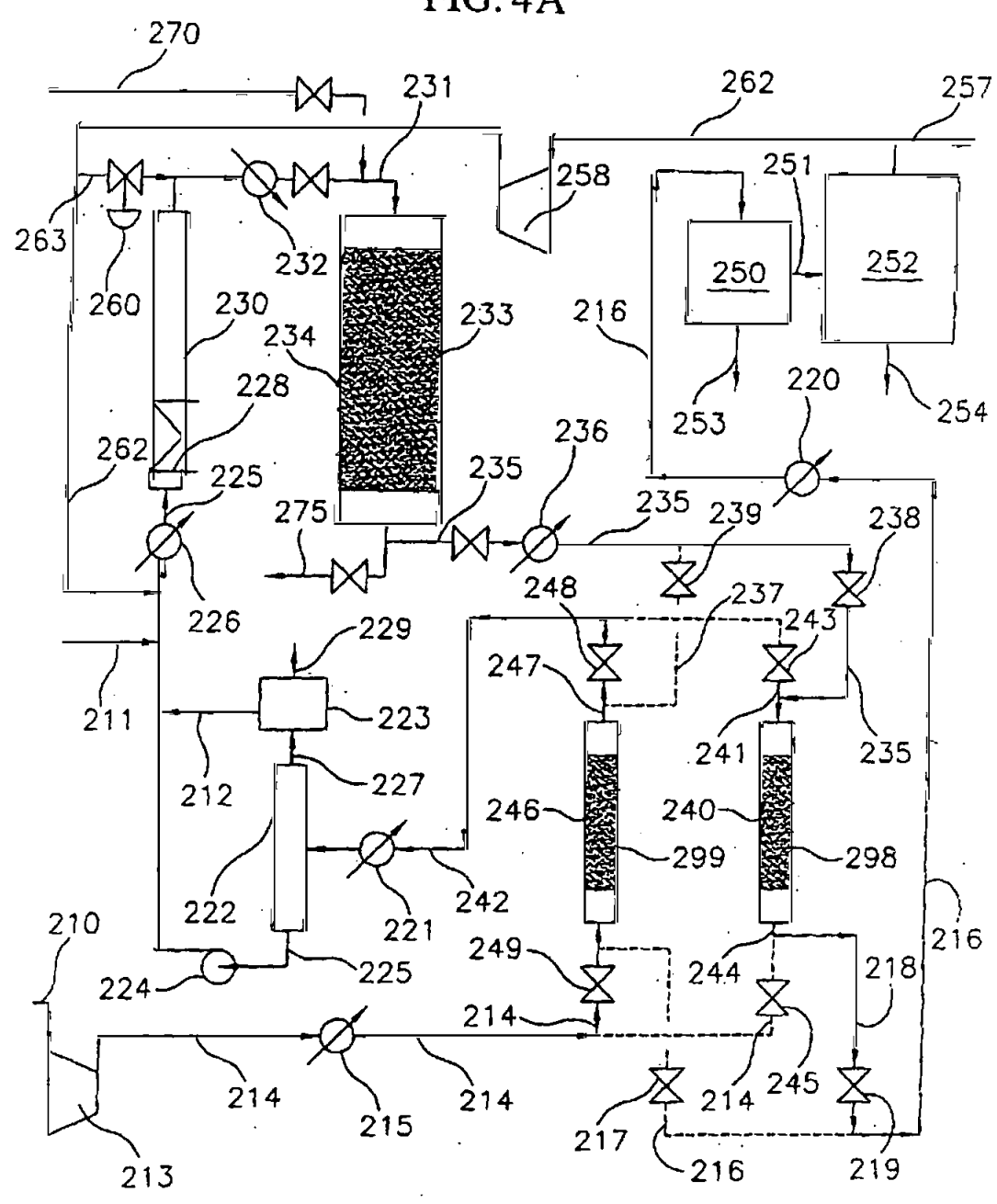


FIG. 4A



111

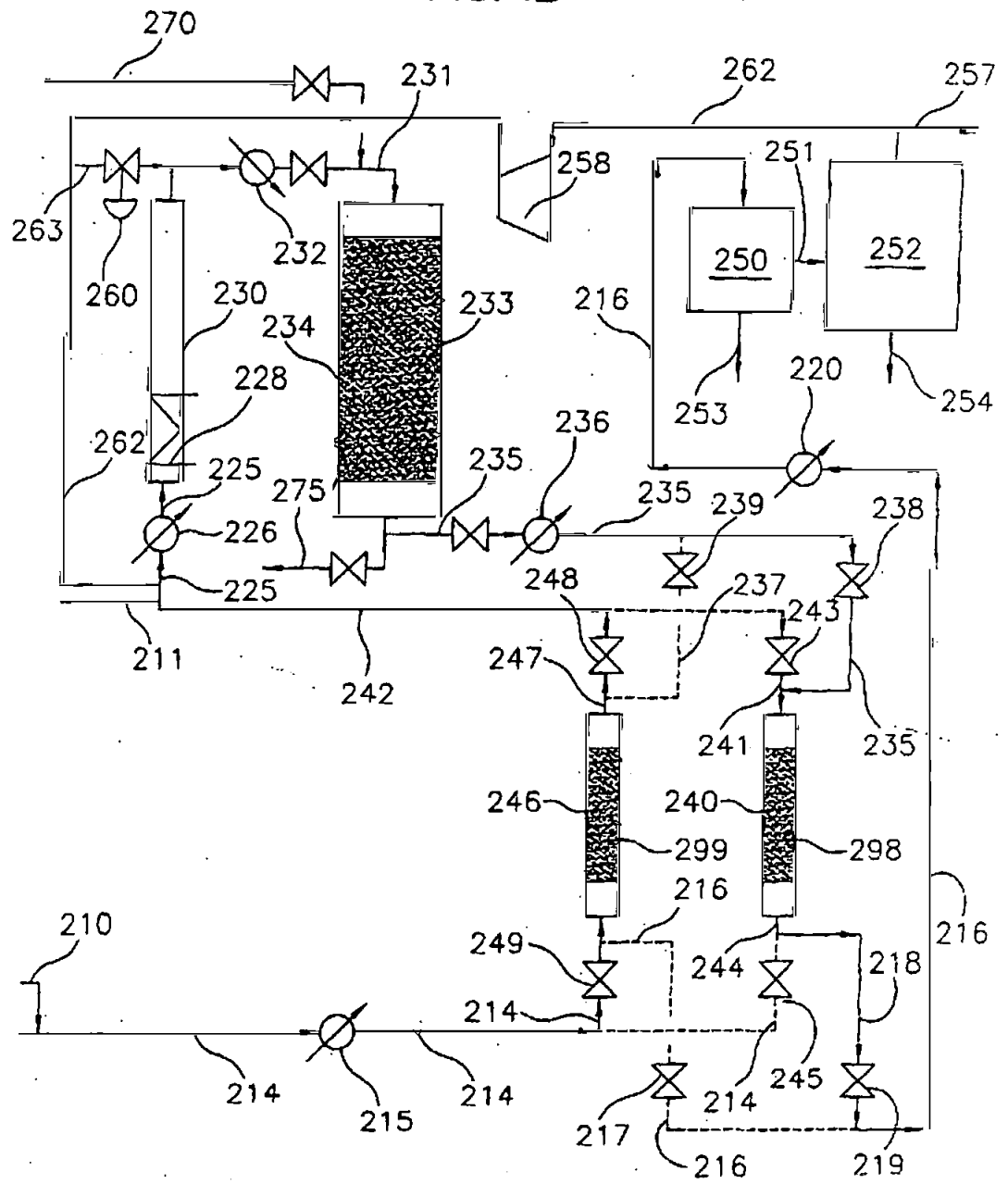


FIG. 5A

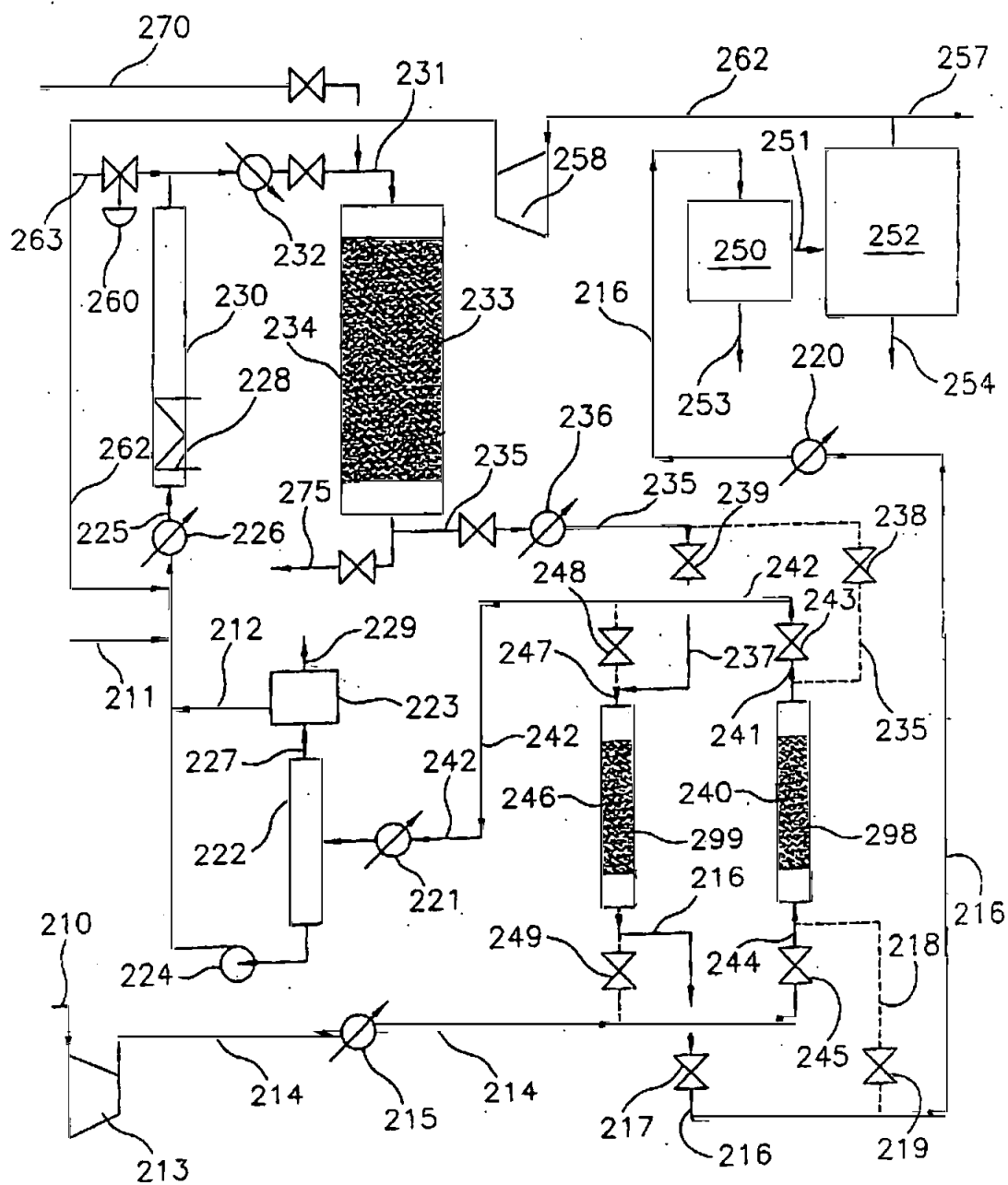


FIG. 5B

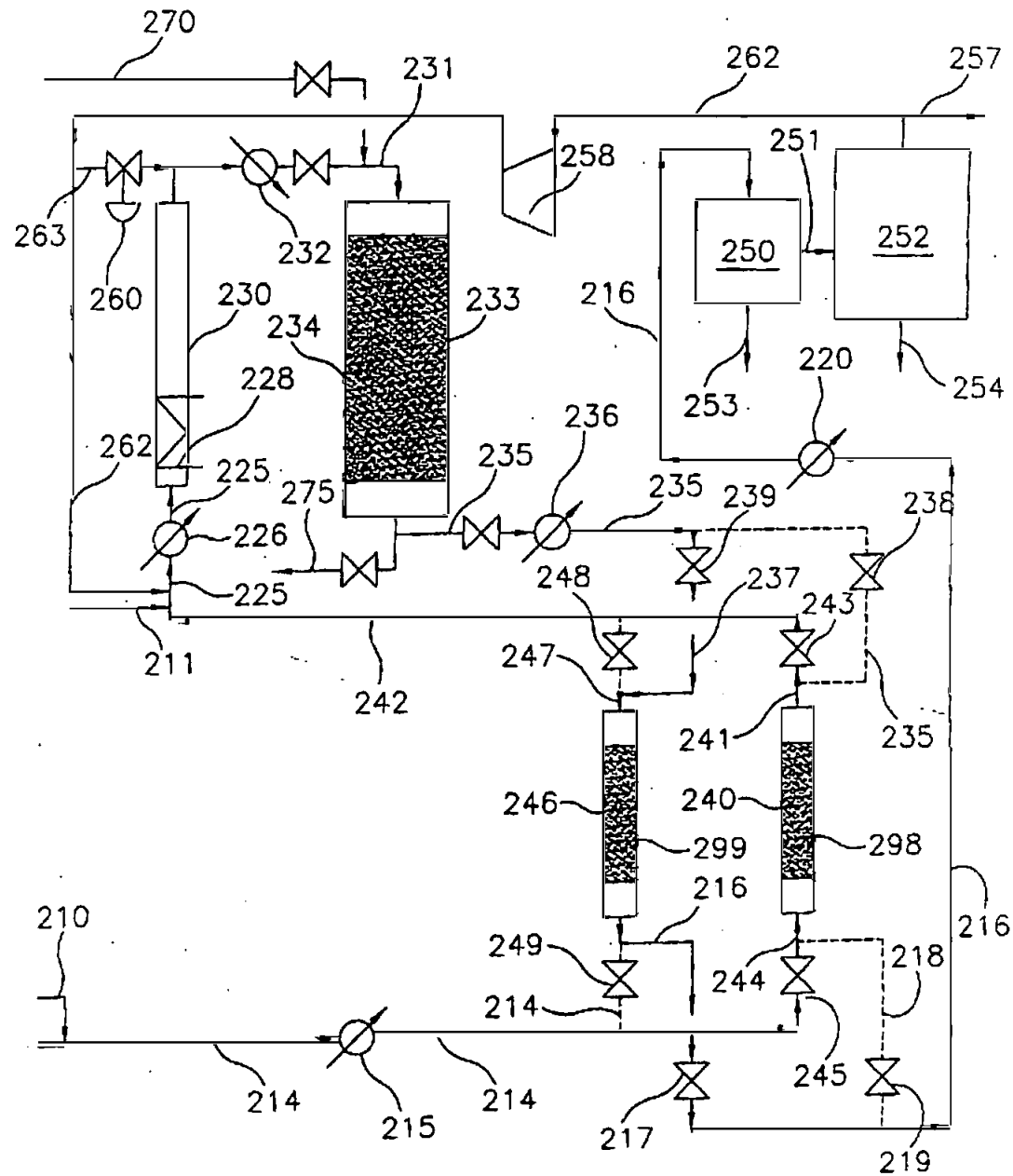
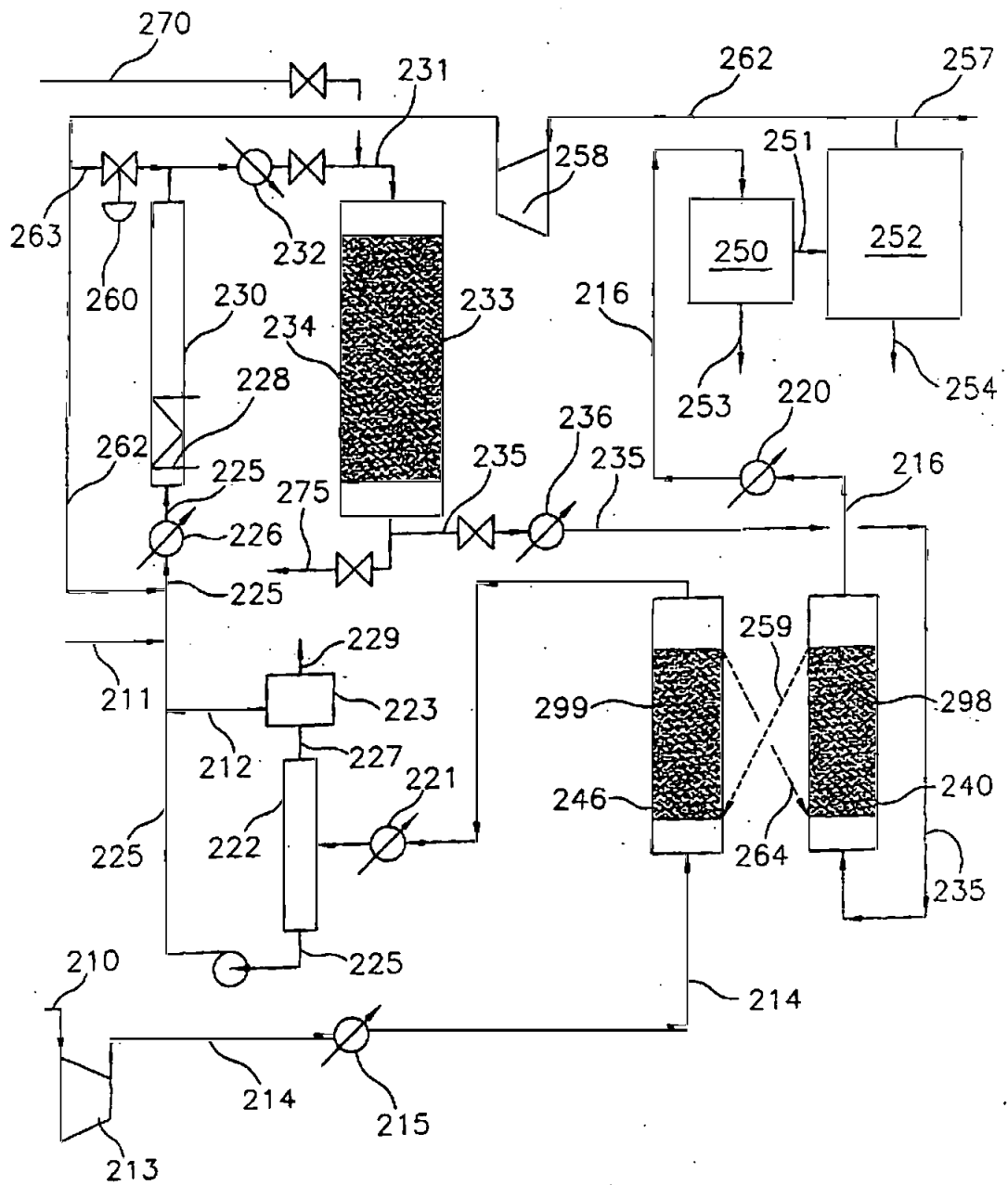


FIG. 6A



105

FIG. 6 B

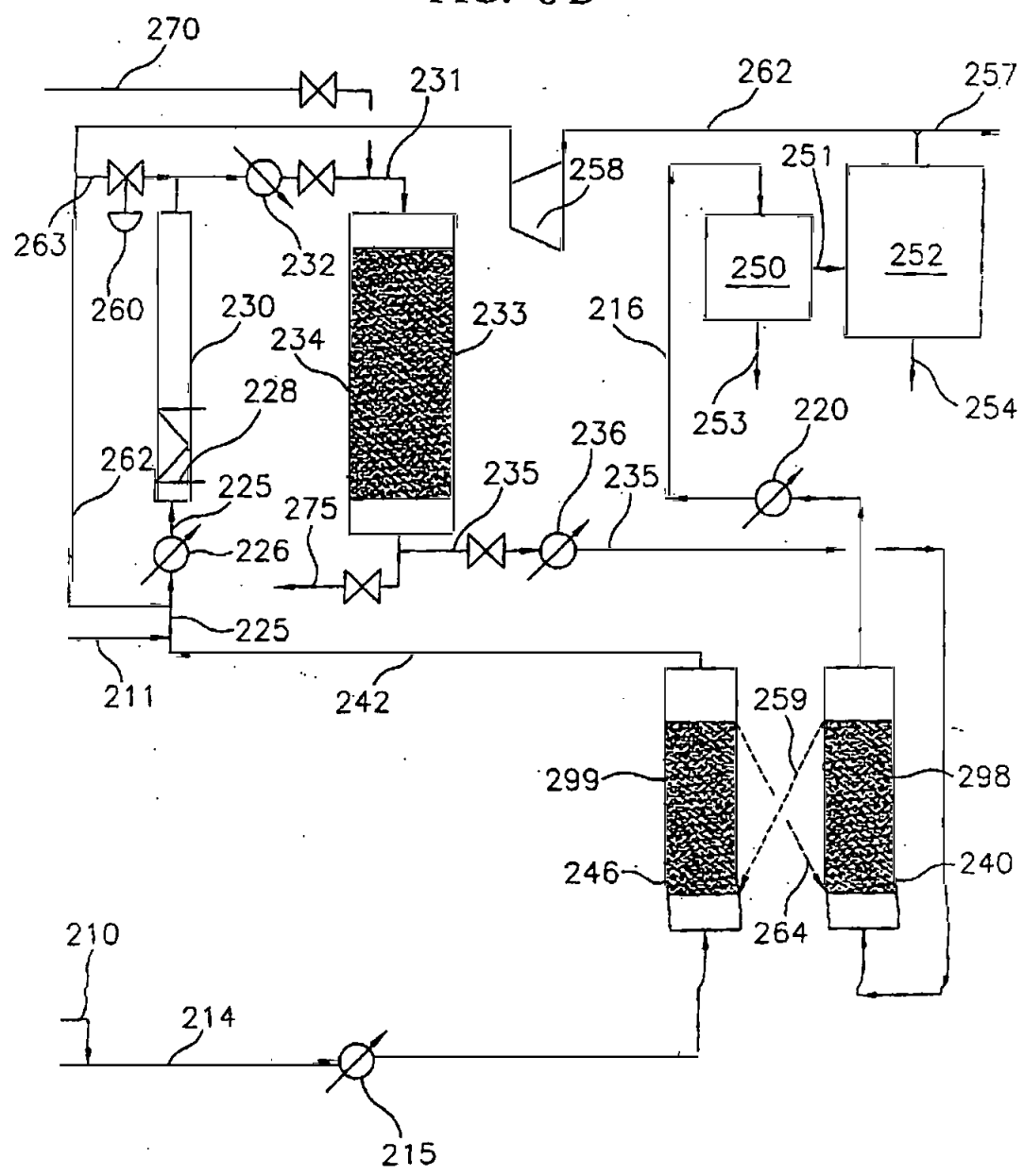
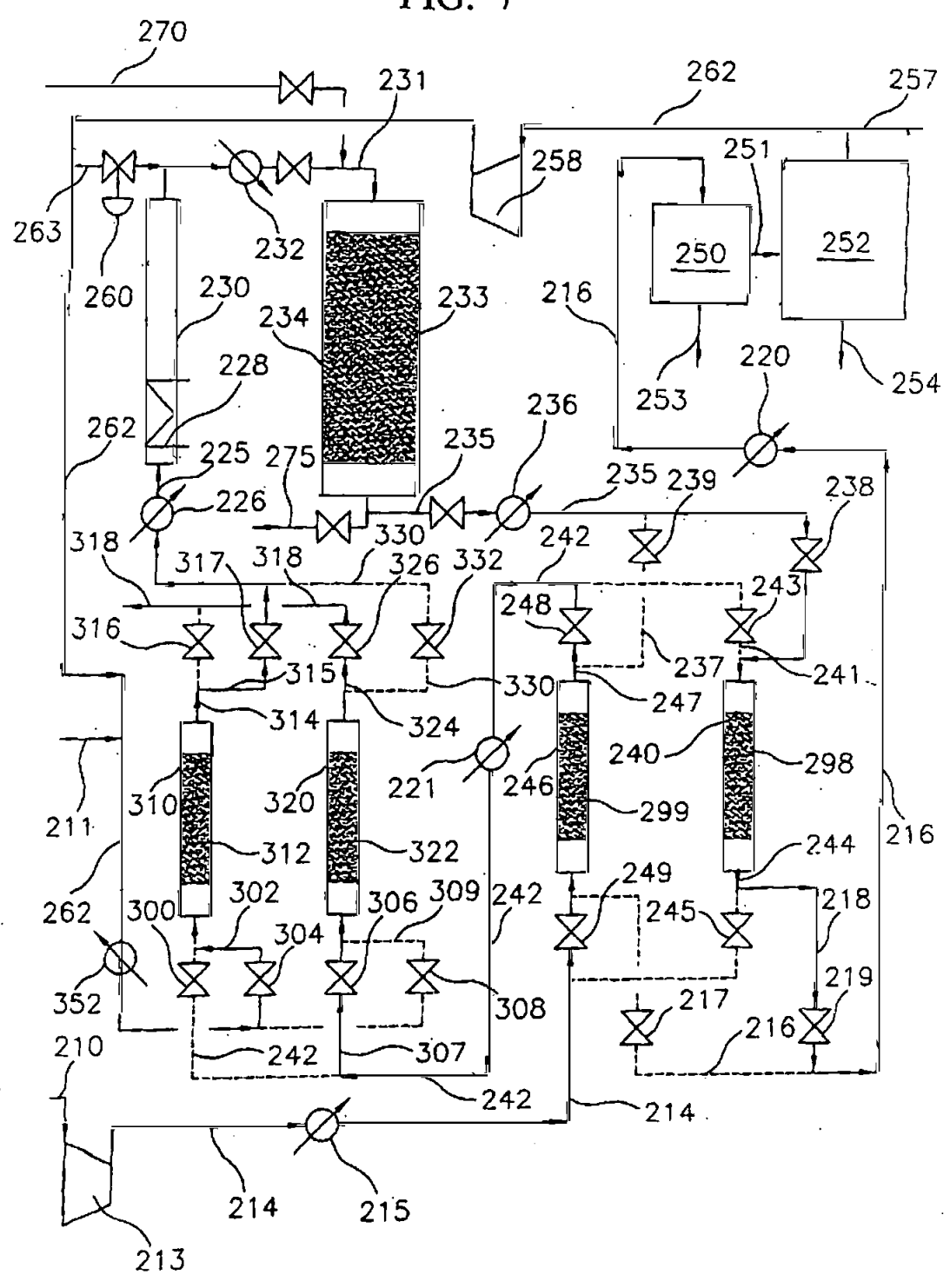


FIG. 7



11A

FIG. 8

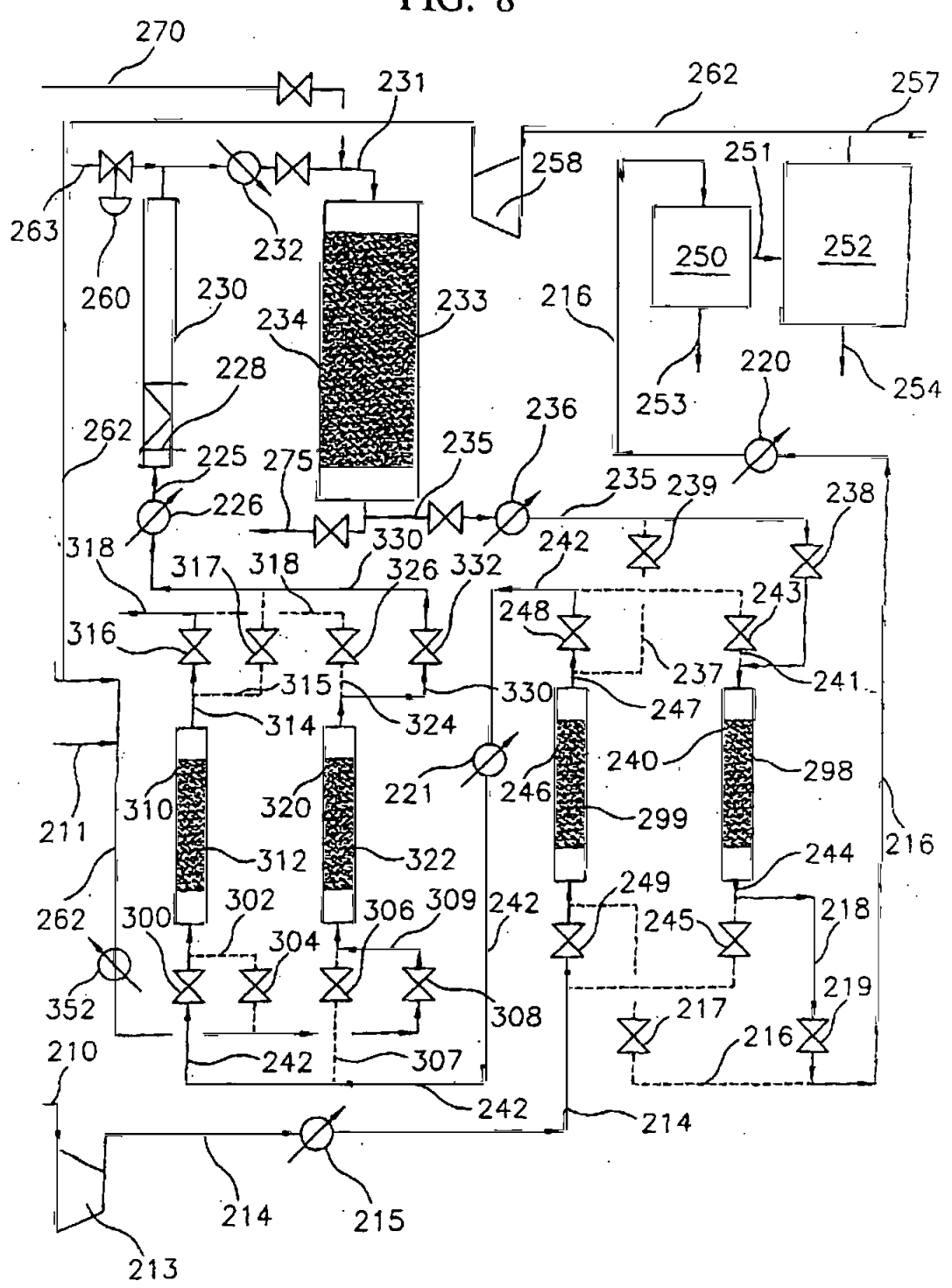
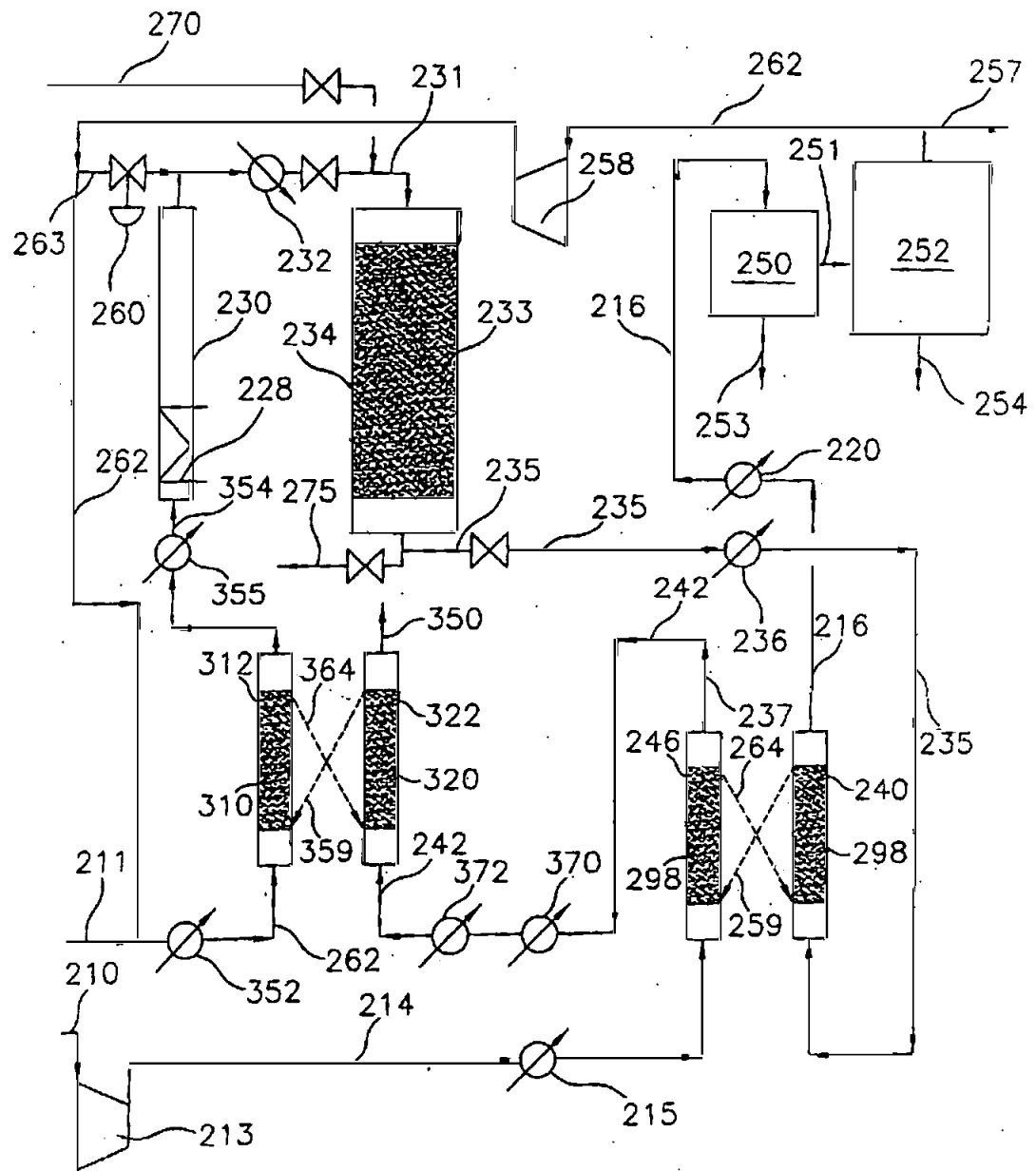


FIG. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 06/35788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - C07C 1/00; C07C 2/00 (2007.01)

USPC - 585/310; 585/324

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC(8) - C07C 1/00; C07C 2/00 (2007.01)

USPC - 585/310; 585/324

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WEST(USPT,PGPB,EPAB,JPAB); bromine, zeolite, alkane\$, olefin\$, "natural gas"

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y	US 2005/0030310 A1 (Lorkovic et al.) 17 February 2005 (17.02.05) paragraphs [4], [14-17], [22], [24], [25], [28], [29], [34], [35], claims 1, 2, 3, and 18	1-3, 5-7 4, 8-20
Y	US 5,882,614 A (Taylor, Jr. et al.) 16 March 1999 (16.03.1999) column 1 lines 8-10, 19-20, 31-33, column 5 lines 62-66	4
Y	US 4,252,667 A (Dale et al.) 24 February 1981 (24.02.1981) column 1 lines 4-7, column 4 lines 9-11	8, 9
Y	US 6,525,230 B2 (Grosso) 25 February 2003 (25.02.2003) column 3 lines 4-14 and claim 2	10-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 February 2007 (01.02.2007)

Date of mailing of the international search report

03 APR 2007

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents

P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:

Lee W. Young

PCT Helpdesk: 571-272-4300

PCT OSP: 571-272-1774

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) Prioridad (32) Fecha (33) País 11/254,438 19/10/2005 US		(51) Int Cl: C07C 002/000 (71) Solicitante(s) MARATHON OIL COMPANY (72) Inventor(es) JOHN J. WAYCULIS (74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 19/05/2008 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 13/09/2006 No. de solicitud PCT/US2006/035788		(87) Publicación internacional Fecha: 26/04/2007 N° publicación: WO 2007/046986 A3	
(54) Título: PROCESO PARA CONVERTIR ALCANOS GASEOSOS A OLEFINAS E HIDROCARBUROS LIQUIDOS			

Reivindicación(es):

1. Un proceso para convertir alcanos gaseosos a olefinas e hidrocarburos líquidos caracterizados porque comprende:

Reaccionar una alimentación gaseosa que presenta alcanos con peso molecular más bajo con vapor de bromo para formar bromuros de alquilo y ácido bromhídrico; y reaccionar dichos bromuros de alquilo y ácido bromhídrico en la presencia de catalizador de aluminosilicato cristalino sintético y a una temperatura suficiente para formar olefinas y vapor de ácido bromhídrico.

2. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque dicho vapor de bromo es substancialmente seco, evitando así la formación de dióxido de carbón significativo con dichos bromuros de alquilo.

3. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque dicha alimentación gaseosa es gas natural.

4. El proceso de la reivindicación 3 caracterizado porque dicho gas natural se trata para retirar substancialmente la totalidad del dióxido de carbón y compuestos de azufre del mismo antes de reaccionar con dicho vapor de bromo.

5. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque dicha temperatura es desde aproximadamente 250°C a aproximadamente 500°C.

6. El proceso de la reivindicación 5 caracterizado porque dicha temperatura es desde aproximadamente 300°C a aproximadamente 450°C.

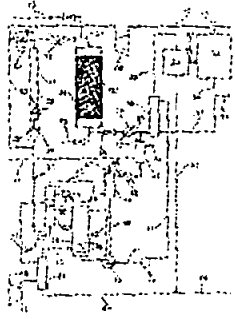
7. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque dicho catalizador de aluminosilicato cristalino es un catalizador de zeolita.

8. El proceso de la reivindicación 7, caracterizado porque dicho catalizador de zeolita es un catalizador de zeolita tipo X o Y.

9. El proceso de la reivindicación 8, caracterizado porque dicho catalizador de zeolita es un catalizador de zeolita X10.

10. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque comprende además:

Retirar dicho vapor de ácido bromhídrico de dichas olefinas mediante reacción de neutralización con una solución acuosa que contiene productos de reacción obtenidos oxidando una solución acuosa que contiene una sal de bromuro de metal, el metal de dicho sal de bromuro de metal siendo seleccionada de bromuro de Cu, Zn, Co, Mn, Ca, Mg.



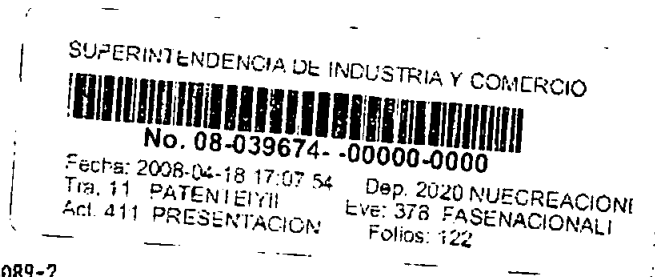


122

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 26,063
FECHA : MARZO 31 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	2677869	31/03/2008	48,155,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	501,000.00
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IM	501,000.00
		TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 00729-841-002-3

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION []

MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Descripción de la invención []
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA ☒

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

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

COMPLETA ☒

INCOMPLETA []

Firma Responsable

Fecha 18-04-08

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

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 124

2020
Bogotá D.C.,

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

REFERENCIA	Radicación No.	8 39674
	Solicitud internacional	PCT/US2006/035788
	Fecha inicio fase nacional	19/05/2008
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	6162
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

29 MAYO 2008

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

jfernand