



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



OVN
NOV

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PCT

PATENTE DE INVENCION

08-92553

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO SEPARACION DE GASES LIVIANOS A PARTIR DE HALOGENOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE GRT, INC.

DOMICILIO SANTA BARBARA, CALIFORNIA, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO EMILIO FERRERO
C.C.438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-092553- -00000-0000

Fecha: 2008-09-03 16:21:34 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 54

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL 3 Sept 2008

SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.
☒ Capítulo I.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☐ Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: GRT, INC.
sociedad constituida y existente bajo las
leyes del Estado de Delaware, Estados
Unidos de América.

Dirección: 861, Ward Drive,
Santa Barbara,
California 93111-2920,
Estados Unidos de América

Domicilio: Santa Barbara,
California,
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. Sagar B. GADEWAR
5510 Armitos Avenue, No. 27,
Goleta, California 93117,
Estados Unidos de América

3. Philip GROSSO
1201 Squirrel Creek Place,
Auburn, California 95602,
Estados Unidos de América

5. Ashley W. BREED
759 Oakwalk, Apt. J,
Goleta, California 93117,
Estados Unidos de América

7. Michael D. WYRSTA
720 North Alisos Street,
Santa Barbara, California 93103,
Estados Unidos de América

2. Peter K. STOIMENOV
442 Ellwood Beach Dr., #8,
Goleta, California 93117,
Estados Unidos de América

4. Eric W. McFARLAND
820 Poinsettia Way,
Santa Barbara, California 93111,
Estados Unidos de América

6. Michael J. WEISS
129 W. Los Olivos,
Santa Barbara, California, 93105,
Estados Unidos de América

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2007/003090
Publicación Internacional No. WO 2007/092410 A3

Fecha: 5 de febrero de 2007
Fecha: 16 de agosto de 2007

6

Título (54)

SEPARACION DE GASES LIVIANOS A PARTIR DE HALOGENOS

7

Clasificación Internacional (51)

C01B 007/000

8 Prioridad SI☒ NO☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	US	3 de febrero de 2006	60/765,473

9

Comprobante de pago No.: 08-63,793

Fecha: 11 de agosto de 2008

10

Anexos:

☒

Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 501.000.oo.

☐

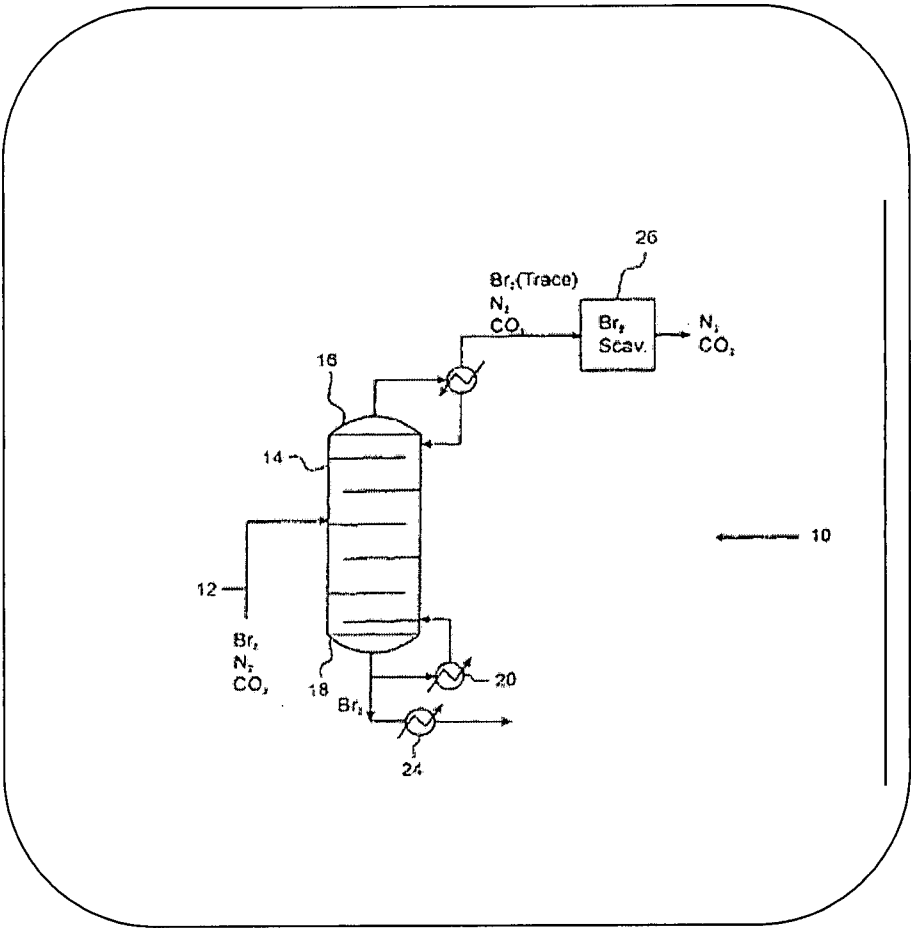
Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.

☐

Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.☐☐☐☒☒☐☐☐☐☐☒☐☒

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : *Emilio Ferrero*

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

SCT

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2007/092410 A3

Descripción:

Páginas 9 en el idioma original

Páginas 16 en español

Reivindicaciones: Número (s) 12

Figuras: Número (s) 6

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

3. ☒ Extracto de publicación.

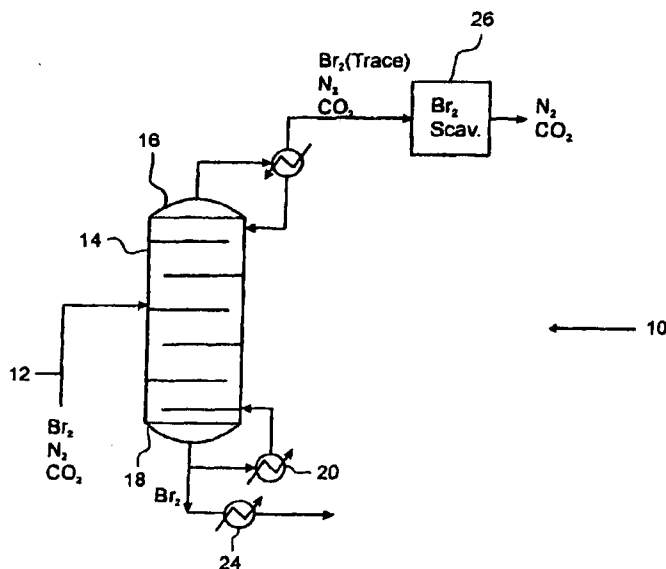
**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**



- (51) International Patent Classification:
C01B 7/00 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2007/003090
- (22) International Filing Date: 5 February 2007 (05.02.2007)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/765,473 3 February 2006 (03.02.2006) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): GRT, INC. [US/US]; 861 Ward Drive, Santa Barbara, CA 93111-2920 (US).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): GADEWAR, Sagar, B. [IN/US]; 5510 Armitos Avenue, No. 27, Goleta, CA 93117 (US). STOIMENOV, Peter, K. [BG/US]; 442 Eilwood Beach Dr., #8, Goleta, CA 93117 (US). GROSSO, Philip [US/US]; 1201 Squirrel Creek Place, Auburn, CA 95602 (US). MCFARLAND, Eric, W. [US/US]; 820 Poinsettia Way, Santa Barbara, CA 93111 (US). BREED, Ashley, W. [ZA/US]; 759 Oakwalk, Apt. J, Goleta, CA 93117 (US). WEISS, Michael, J. [US/US]; 129 W. Los Olivos, Santa Barbara, CA 93105 (US). WYRSTA, Michael, D. [US/US]; 720 North Alisos Street, Santa Barbara, CA 93103 (US).
- (74) Agent: CARPENTER, John, D.; Christie, Parker & Hale, Llp, P.O. Box 7068, Pasadena, CA 91109-7068 (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, GT, 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: SEPARATION OF LIGHT GASES FROM HALOGENS



(57) Abstract: A process is provided for separating one or more light gases from bromine or chlorine using one or more physical separations and contact with a chemical scrubber to recover additional halogen. In one aspect, the process comprises (a) providing a feed of halogen containing one or more light gases to a distillation column or flash vaporizer; (b) operating the distillation column or flash vaporizer to separate the feed into (i) a first liquid containing a major amount of halogen and no more than a minor amount of light gas(es), and (ii) a first vapor containing a major amount of light gas(es) and no more than a minor amount of halogen; and (c) providing the vapor to a chemical scrubber to recover halogen from the vapor.



— 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:
27 December 2007

7.

1

SEPARATION OF LIGHT GASES FROM HALOGENS

FIELD OF THE INVENTION

5

[0001] This invention generally relates to processes for separating inert gases and other compounds from halogens.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10

[0002] The choice between air and oxygen as a medium for oxidation has been explored for many industrial processes. For processes where air can be used for oxidation without adversely affecting the reaction chemistry, air is preferred over a pure oxygen feed for reduced capital and operating cost. The higher cost of oxygen results from the expense of separating oxygen from nitrogen, conventionally accomplished using either membranes or distillation. One example where the use of pure oxygen is preferred over air is in syngas production, which is the first step in the production of liquid hydrocarbons from natural gas using Fischer Tropsch synthesis. In addition to affecting the reaction chemistry, the use of air in the syngas generation requires nitrogen to be separated from unconverted natural gas. The separation of nitrogen from natural gas is cost-intensive, and is conventionally carried out using membranes or pressure swing adsorption.

15

20

[0003] A conventional method of capturing trace bromine in inert gas streams is to use an alkaline scrubber, for example, an aqueous NaOH solution. It is not easy to recover the captured bromine from the conventional scrubbing method. Other conventional methods include the use of sodium sulfite, sodium bisulfite, or an aqueous solution of calcium hydroxide, etc., each of which suffers from the same drawback that the captured bromine is difficult to recover.

25

30

35

[0004] Technology developed by GRT, Inc., of Santa Barbara, CA, allows higher hydrocarbons to be synthesized from methane or natural gas by mixing the hydrocarbon(s) and halogen in a reactor to form alkyl halides and hydrogen halide, HX. The alkyl halides and HX are directed into contact with a metal oxide or similar material to form higher hydrocarbons and a metal halide. The metal halide is oxidized to metal oxide and halogen, both of which are recycled. When air is used for oxidation, the halogen that is generated contains inert gases such as nitrogen and carbon dioxide which, if not removed, would pass through the halogenation section and the coupling section where higher hydrocarbons are produced. In other technology developed by GRT, Inc., hydrocarbons are formed by reacting alkyl halides with halogen in the presence of a catalyst, HX is formed as a byproduct. To regenerate halogen for use in a subsequent cycle of the overall process, HX is oxidized with air or oxygen in the presence of a catalyst. For both types of technologies, it is desirable to separate the regenerated halogen from N₂, CO₂, and other light gases (such as unreacted light hydrocarbons), and water before the halogen is used in the next process cycle. For a cyclic or

8

1 continuous process, such gases, particularly nitrogen, would rapidly accumulate if not separated. A clear need exists for an efficient, cost-effective process of separating inert gases and other compounds from halogens.

5 SUMMARY OF THE INVENTION

[0005] According to the invention, a process is provided for separating one or more light gases from bromine or chlorine using one or more physical separations and contact with a chemical scrubber to recover additional halogen. According to one aspect of the invention, the process comprises (a) providing a feed of halogen containing one or more light gases to a
10 distillation column or flash vaporizer; (b) operating the distillation column or flash vaporizer to separate the feed into (i) a first liquid containing a major amount of halogen and no more than a minor amount of light gas(es), and (ii) a first vapor containing a major amount of light gas(es) and no more than a minor amount of halogen; and (c) providing the vapor to a chemical scrubber to recover halogen from the vapor.

15 [0006] In a second aspect of the invention, two or more physical separations are used, with each separation leading to successively greater enrichment of, respectively, the halogen in the liquid phase and the light gas(es) in the vapor phase. For example, the vapor from a distillation column (enriched in light gas(es)) can be fed to a second distillation column, which further separates the material into a new vapor and a new liquid, the new vapor being
20 more enriched in light gas(es), and the new liquid being more enriched in halogen.

[0007] The chemical scrubber utilized in the invention contains one or more halogen scavengers, materials which are capable of chemically sorbing halogen, in some embodiments through a redox reaction with the halogen. A preferred material is copper (I) bromide (CuBr , "cuprous bromide"), which can adsorb bromine by conversion into copper
25 (II) bromide (CuBr_2 , "cupric bromide").

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0008] The features and advantages of the invention will become better understood when considered in light of the following detailed description, and by making reference to the
30 following drawings, wherein:

[0009] Figure 1 is a schematic diagram of a process for separating light gases from bromine according to one aspect of the invention;

[0010] Figure 2 is a schematic diagram of the process shown in Figure 1, with the additional elements of bromine formation ("bromine regeneration") and water adsorption;

35 [0011] Figure 3 is a schematic diagram of a process for separating light gas(es) from bromine, utilizing three flash vaporizers run in series, according to another aspect of the invention;

1 [0012] Figure 4 is a schematic diagram of a continuous process for converting natural gas into higher hydrocarbons and including a subprocess for separating bromine formed during the process from light gases, according to one aspect of the invention;

5 [0013] Figure 5 is a schematic illustration of an experimental method of determining halogen breakthrough in a halogen scavenger used in one embodiment of the invention;

[0014] Figure 6 is a photograph of a tube of CuBr that has been exposed to a bromine/nitrogen stream, according to one aspect of the invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

10 [0015] In the novel process of this invention, one or more light gases are separated from bromine or chlorine by physically separating a feed of the halogen containing one or more light gases into a liquid and a vapor, the liquid containing a major amount of halogen and no more than a minor amount of light gas(es), and the vapor containing a major amount of light gas(es) and no more than a minor amount of halogen. Additional halogen is removed from
15 the vapor by passing it through a chemical scrubber containing a halogen scavenger. As used herein, a "light gas" is one having a lower boiling point than the halogen with which it is mixed. The boiling points of bromine and chlorine at atmospheric pressure approximately 59 °C and -34 °C, respectively. Included in the definition are such gases as nitrogen (N₂), carbon dioxide (CO₂), and "light hydrocarbons" -- C₁ - C₄ hydrocarbons, with the caveat that
20 C₄ hydrocarbons (butanes and butenes) are not considered "light gases" if chlorine is the halogen of interest, as the boiling point of chlorine is less than that of C₄ hydrocarbons. The terms "major amount" and "minor amount" are relative; a liquid (or vapor) containing a major amount of a first component and a minor amount of a second component contains more of the first component than of the second component. In general, in most of the embodiments of the
25 invention, a given liquid (or vapor) phase will consist *predominately* of one component (halogen or light gas(es), with very little of the other component.

[0016] One embodiment of the present invention is illustrated in Figure 1, which depicts a system 10 for separating light gases (in this case, nitrogen and carbon dioxide) from bromine. A feed 12 of bromine containing N₂ and CO₂ is provided to a distillation column 14
30 having a top 16 and a bottom 18. Heat exchangers 20 and 22 act as partial condenser and total reflux, respectively, allowing a liquid "bottoms" enriched in bromine (and containing no more than a minor amount of light gases -- typically, no more than the solubility limit of the two gases in bromine) to be withdrawn from the distillation column, with additional lowering of temperature achieved by heat exchanger 24.

35 [0017] At the top of the column, total reflux of the liquid from the reflux drum is facilitated by heat exchanger 22, yielding a vapor enriched in light gases (and containing no more than a minor amount of bromine), which is routed to a chemical scrubber 26, where the

- 1 minor amount of bromine is removed, yielding a light gas (nitrogen and carbon dioxide output). As described below, bromine can be recovered from the scrubber by heating it.
- 5 [0018] In another embodiment of the invention (not shown) two or more distillation columns are connected in series, with the head (vapor) of each column being routed as a feed into the next column, for continual light gas-enrichment of the vapor and bromine-enrichment of the "bottoms" stream from each column.
- 10 [0019] For a distillation set-up, typical pressures range from 0.1 bar to 50 bar, more preferably 5 to 20 bar, with a temperature dependent on the distillation system pressure, keeping in mind that the normal boiling point of bromine is approximately 59°C. The number of stages can range from 2 to 200, more preferably 5 to 30.
- 15 [0020] Figure 2 illustrates a variation on the embodiment shown in Figure 2, with the halogen feed (e.g., Br₂) coming from a halogen regeneration unit 28. In this embodiment, the halogen feed from 28 contains water, which is removed in a water adsorption unit (containing a desiccant). Alternatively, the feed is first distilled to remove the bromine from the water, up to the limits of the bromine-water azeotrope that forms, with residual water being removed in a water-sorbing column of desiccant.
- 20 [0021] In an alternate embodiment of the invention, one or more vapor-liquid flash separation units ("flash vaporizers") are used to separate the feed of halogen and light gases, followed by additional separation in the chemical scrubber. Figure 3 illustrates one such a system 50, in which a feed of bromine, containing nitrogen and carbon dioxide, is provided to a first flash vaporizer 52. The contents of the vaporizer are flashed, yielding a first liquid enriched in bromine (e.g., 97% Br₂ recovery), and a first light gas-enriched vapor (N₂, CO₂) containing only a minor amount of bromine. The first vapor is fed to a second flash vaporizer and the contents are flashed, yielding a second bromine-enriched liquid (where, e.g., an
- 25 additional 1.5% Br₂ is recovered) and a second light-gas enriched vapor, which passes through a second heat exchanger 58 and then fed to a third flash vaporizer 60. The contents of the third flash vaporizer are then flashed, yielding, e.g., an additional 0.5% Br₂ (liquid) and a vapor very highly enriched in light gases. The trace amount of bromine in this third stream of vapor is removed in a bromine scrubber 62.
- 30 [0022] If desired, additional flash vaporizers can be utilized. As a practical matter, however, there is a point of diminishing returns (in terms of the amount of additional bromine recovered) beyond which increased capital requirements and operating expenses will likely not be justified.
- 35 [0023] Mixed systems, employing both distillation column(s) and flash vaporizer(s), can be used.
- [0024] In general, for the separation of light gases from bromine, each flash vaporizer is operated at a temperature of from -60°C to 40°C, more preferably -20°C to 10°C and a pressure of 0.1 to 50 bar, more preferably 5 to 20 bar, keeping in mind the differences in

boiling points between the halogen and the contained light gas(es). One to three flashes are preferred. The pressure can be varied in the flashes; however, to reduce costs, it is desirable to operate the flashes at the system pressure to avoid compression, which is expensive. The temperature for operating the flashes is dependent on the pressure. For example, a high-pressure operation can allow good bromine separation even at modestly high temperatures. For lower pressures, however, a refrigerant may be needed for cooling the flash units. The series of vapor-liquid flashes can consist of one or more flashes.

[0025] An important aspect of this invention is the method of chemically scrubbing bromine or chlorine) from a very dilute gas stream consisting mostly of light gases. The method uses a halogen scavenger capable of sorbing halogen. Preferably, the scavenger absorbs bromine vapors from the diluted gas stream and then can reversibly release it back as free bromine, quantitatively. Adsorption of bromine can occur at room or elevated temperature.

[0026] In general, any material capable of reacting with bromine and releasing it upon heating can be used as bromine scavenger. Nonlimiting examples of materials considered to be suitable for use as halogen scavengers include CuBr, CuCl, FeBr₂, FeCl₂, AuCl, AuBr, InBr, InCl, FeO, Cu₂O, Hg₂Br₂, Cu, Ag, Au, Hg, Pt, Pd, Ru, Rh, Fe, Os, and Ir, used alone or in combination. At present, CuBr is preferred. If copper bromide with high surface area (on a support) is used, much higher activity is observed even though the total amount of copper bromide is much smaller. It has also been found that CuBr made by a precipitation process is better than stock CuBr.

[0027] Copper (I) bromide reacts with bromine to form copper (II) bromide according to the following reaction: $2\text{CuBr} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{CuBr}_2$. The reaction is quick and complete and, advantageously, occurs at low temperatures. The reaction appears to be surface-bound.

When using bulk CuBr, approximately 1% of the solid is used before breakthrough occurs. (The density of CuBr and CuBr₂ is very similar and the surface does not refresh well; 4.6 versus 4.0 g/cm³). Because the reaction of CuBr with Br₂ vapor is a reaction of a gas with a solid, the reaction rate is limited by the solid-gas interface and, correspondingly, the higher the surface area, the higher the reactivity. Indeed, large crystals of neat CuBr are the least effective adsorbent. When breakthrough occurs (Br₂ is no longer retained by the solid), the amount of spent CuBr is approximately 0.2% of the total solid capacity, which means that only the surface of the solid participates in the reaction. The low reaction temperature dismisses the possibility of ion migration and use of the remaining present bulk CuBr.

[0028] The ability of CuBr to sorb Br₂ at low temperatures is advantageous in part because the inert gas stream (containing a trace amount of bromine) that comes out of the bromine separation is at a low or ambient temperature; therefore, operating the scrubber at or near ambient temperatures requires no additional energy input.

1 [0029] The scrubbed bromine is recovered by regenerating the solid (in this case copper
(II) bromide) by heating it to above 250 °C, typically from 250°C to 275°C. The
regeneration reaction is: $2\text{CuBr}_2 \xrightarrow{\text{heat}} 2\text{CuBr} + \text{Br}_2$. Where copper bromide is the
scavenger, the regeneration is thermally activated and does not require oxygen.

5 [0030] The halogen scavenger can be used as a bulk powder or deposited on a support.
Nonlimiting examples include silica, alumina, zirconia, titania, WO_3 , CaO , MgO , Cr_2O_3 , and
various carbides, nitrides, and similar materials. The primary requirement is that the support
have a surface area of from 5 to 1500 M^2/g . In our experiments we have used solid Cu(I)Br
or Cu(I)Br deposited on Davicat SiZr4700 or Davicat Si1151A (Davidson Corporation),
10 silicas with high surface area (approximately 300 m^2/g . Si4700B contains ~3wt.% ZrO_2 .
Other supports should be equally effective in carrying out the scrubbing reaction over copper
bromide.

[0031] The halogen scavenger, or scavenger plus support, can be utilized in a packed
column reactor configuration or other configurations, such as a shell and tube reactor.

15 Standard heat transfer mediums can be used to deliver the required heat to bring the active
ingredients of the scrubber to the regeneration temperature. The process scheme can include
two reactors, in which one undergoes scrubbing, while the other one undergoes regeneration.

[0032] The solid scrubbing agent is capable of completely retaining all bromine content
from the inert gas flow (bromine loss from the scrubber was estimated to be less than 1 ppb).

20 Supported copper (I) bromide shows reproducible results after multiple cycles of exhaustion
and regeneration.

[0033] When a support (such as silica) is used, the inhomogeneous surface generates
nucleation sites which cause the formation of smaller crystallites, with appreciably larger
surface area. Even where the supported material contains only 15wt.% CuBr , its higher CuBr
25 surface area renders it a better material for bromine vapor retention.

[0034] To explore the effectiveness of copper (I) bromide as a halogen scavenger, a series
of experiments were conducted, using commercially available CuBr , supported CuBr , and
 CuBr formed by precipitation. The original scavenger (CuBr) was regenerated by heating the
 CuBr_2 . Results are presented in Table 1.

TABLE 1 - RESULTS OF Br_2 SCAVENGING

<u>Scavenger/Support</u>	<u>Time Exposed to Br_2 Vapor</u>			
	<u>10 min.</u>	<u>20 min.</u>	<u>40 min.</u>	<u>80 min.</u>
CuBr (commercial)	100%	70-75%	not tested	not tested
CuBr/Si4700B	not tested	100%	~100%*	not tested
CuBr/Si1151A	to be tested	to be tested	to be tested	to be tested

1 CuBr, precipitated** 100% 100% 100% 100%

Notes:

The % is the amount of total Br retained by the scavenger.

5 Regeneration is complete at 275°C within 10-15 min.

Several cycles were tested without diminishing in activity for CuBr/4700B.

* - trace of AgBr formed, but the weight measured is $<10^{-4}$ g.

**-. after regeneration its effectiveness diminishes to that of the commercial material.

10 [0035] Figure 6 is a photograph of a tube of precipitated CuBr exposed to a bromine/nitrogen stream for thirty minutes at room temperature. The dark material is CuBr₂. Upon heating, the color reverses back to the pale green of CuBr, releasing bromine.

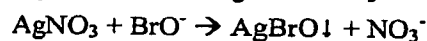
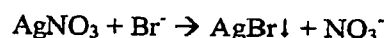
15 [0036] *Experimental Protocol:* 30 sccm/min. N₂ mixed with 1.5 sccm N₂ going through Br₂ bubbler cooled to 0°C. The solid adsorbent bed was contained in a cylindrical glass tube with a diameter of 1 cm. The duration of the exposure to such created diluted bromine in nitrogen was 40 minutes at room temperature. The scrubber treated gas was bubbled through a trap containing 1 M NaOH.

20 [0037] *Preparation of the supported CuBr materials:* The support was dispersed in a ~20 wt.% CuBr₂ solution in water and bubbled with SO₂ until the color of the solution became almost colorless. The suspension was filtered and dried at 115°C overnight.

[0038] *Regeneration:* The regeneration of the retained bromine was conducted by heating the reactor with the solid scrubbing agent after exhaustion at 275°C for 20 minutes. The released bromine was collected and quantified by capturing the released bromine in a 1M NaOH trap solution. Near complete recovery of the captured bromine is possible.

25 [0039] *Quantification:* The amount of bromine not retained by the scrubbing agent or regenerated from the exhausted scrubbing agent was quantified by absorption in a NaOH trap, which at the end was acidified with HNO₃ until the pH dropped to 5 or below followed by precipitation of AgBr using excess 0.5 M AgNO₃ (added until no further precipitation occurred). The amount of the bromine present was calculated from the mass gain of a glass fritted filter used to filter and dry the precipitate of AgBr until its weight does not change.

30 [0040] Bromine breakthrough is determined by using a precipitation of the Br and BrO⁻ with Ag⁺, wherein, the NaOH trap is acidified with HNO₃ until acidic; AgNO₃ is added until no more precipitation form; the suspension is allowed to age for 40 minutes then filtered on a dry, pre-weighted glass-fritted funnel, dried until constant weight and the mass difference is AgBr.



1 [0041] The solubility constant K_{sp} for AgBr is $5 \times 10^{-13} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$. The AgNO₃ solution is
0.5M -3ml (or more) added to a total of ~20-25 ml acidified NaOH trap. The final Ag⁺
concentration is ~0.06M. The lowest detectable concentration of Br⁻ is $\sim 8 \times 10^{-12} \text{ M}$ which
5 corresponds to ~0.6 ppb. Even if a non-ideal case is assumed (high ionic strength, ion
activity different than 1) still the sensitivity is in the ppb range.

Example:

[0042] An inert gas stream of nitrogen at a flow rate of 40 sccm (standard cubic cm per
minute) containing approximately 25% bromine by volume was treated according to the
method described in the current embodiment. The stream was cooled to a temperature of 25
10 °C, which industrially can be accomplished by using an air-cooled heat exchanger. The
stream, which is at a pressure of 25 bar, is then flashed in a single vapor liquid flash unit
operating at a temperature of 5 °C. The liquid outlet from the flash contains more than 98%
of the bromine in the original feed along with some inert gas that is dissolved in the bromine
stream. The vapor stream containing the inert gas and trace bromine was then passed over a
15 bed of supported copper (I) bromide at room temperature. The bromine capture from the
inert gas stream was complete, and the scrubbing bed performed complete bromine capture
for a period of 40 min. The exhausted scrubbing bed containing copper (II) bromide and
copper (I) bromide was heated to 275 °C, and a near complete bromine recovery was
observed in a time period of 15 min.

20 [0043] The invention should find utility in a large number of industrial processes that use
halogens as a feedstock or intermediates for chemicals production, where the halogen
recovery or purification is improved by the removal of inerts or light gases, resulting in
significantly reduced capital and operating costs. Among these are the processes for making
alcohols, ethers, olefins, and alkoxylates described in U.S. Patent Nos. 6,486,368, 6,472,572,
25 6,472,572, 6,465,696, 6,462,243, 6,403,840, and processes for making higher hydrocarbons,
as described in U.S. Patent Application entitled "Continuous Process for Converting
Hydrocarbon Feedstocks into Higher Hydrocarbons and Olefins" (Attorney Docket No.
56987/G506) filed on even date herewith, the entire contents of which are incorporated herein
by this reference. For example, in the process to make gasoline-range hydrocarbons from
30 natural gas, when air is used for regeneration, the nitrogen and carbon dioxide carry forward
into the bromination and the metathesis section. To recycle the unconverted methane,
separation of nitrogen from methane is required, which is cost-intensive. Also, the carbon
dioxide generated during regeneration must be separated from the unconverted methane
either using pressure swing adsorption or by using an amine-based system, both of which are
35 cost intensive. The separation of light gases from bromine not only reduces the reactor size
but also simplifies the separation of light gases from the products and unconverted reactants.
The separation process described herein offers a cost-effective way to separate light gases
(including nitrogen and carbon dioxide) from halogens such as bromine.

1 **[0044]** The invention has been described with various embodiments and examples, but is
not limited thereto. Other modifications, as well as equivalents of the appended claims, are
within the scope of the invention.

5

10

15

20

25

30

35

18.

1 CLAIMS

1. A process for separating light gas(es) from bromine or chlorine, comprising:
(a) providing a feed of halogen containing one or more light gases to a
distillation column or flash vaporizer;
5 (b) operating the distillation column or flash vaporizer to separate the feed into
(i) a first liquid containing a major amount of halogen and no more than a minor amount of
light gas(es), and (ii) a first vapor containing a major amount of light gas(es) and no more
than a minor amount of halogen; and
(c) providing the vapor to a chemical scrubber to recover halogen from the
10 vapor.
2. A process as recited in claim 1, further comprising providing the first liquid to
a distillation column or flash vaporizer to separate the first liquid into (i) a second liquid
containing a major amount of halogen and no more than a minor amount of light gas(es), and
15 (ii) a second vapor containing a major amount of light gas(es) and no more than a minor
amount of halogen; and
(c) providing the second vapor to a chemical scrubber to recover halogen from
the vapor.
- 20 3. A process as recited in claim 1, wherein the halogen is bromine.
4. A process as recited in claim 1, wherein the halogen is chlorine.
- 25 5. A process as recited in claim 1, wherein the light gas(es) comprise nitrogen.
6. A process as recited in claim 1, wherein the light gas(es) comprise nitrogen
and one or more of additional gases selected from the group consisting of carbon dioxide and
C₁ - C₄ hydrocarbons.
- 30 7. A process as recited in claim 1, wherein the chemical scrubber comprises a
bed of a supported or unsupported chemical scavenger.
8. A process as recited in claim 1, wherein the halogen scavenger comprises a
material selected from the group consisting of CuBr, CuCl, FeBr₂, FeCl₂, AuCl, AuBr, InBr,
35 InCl, FeO, Cu₂O, Hg₂Br₂, Cu, Ag, Au, Hg, Pt, Pd, Ru, Rh, Fe, Os, Ir and mixtures thereof.
9. A process as recited in claim 1, wherein the halogen scavenger comprises
CuBr.

17.

1

10. A process as recited in claim 1, wherein the halogen scavenger is supported on a material selected from the group consisting of metal oxides, metal carbides, metal nitrides, carbon, clay, and mixtures thereof.

5

11. A process as recited in claim 1, wherein the halogen scavenger is supported on a material selected from the group consisting of Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , WO_3 , CaO , MgO , Cr_2O_3 , SiC , Mo_4C , TiN , W_2N , carbon, zeolite, vermiculite, and mixtures thereof.

10

12. A process as recited in claim 1, further comprising heating the chemical scrubber to release halogen therefrom.

15

20

25

30

35

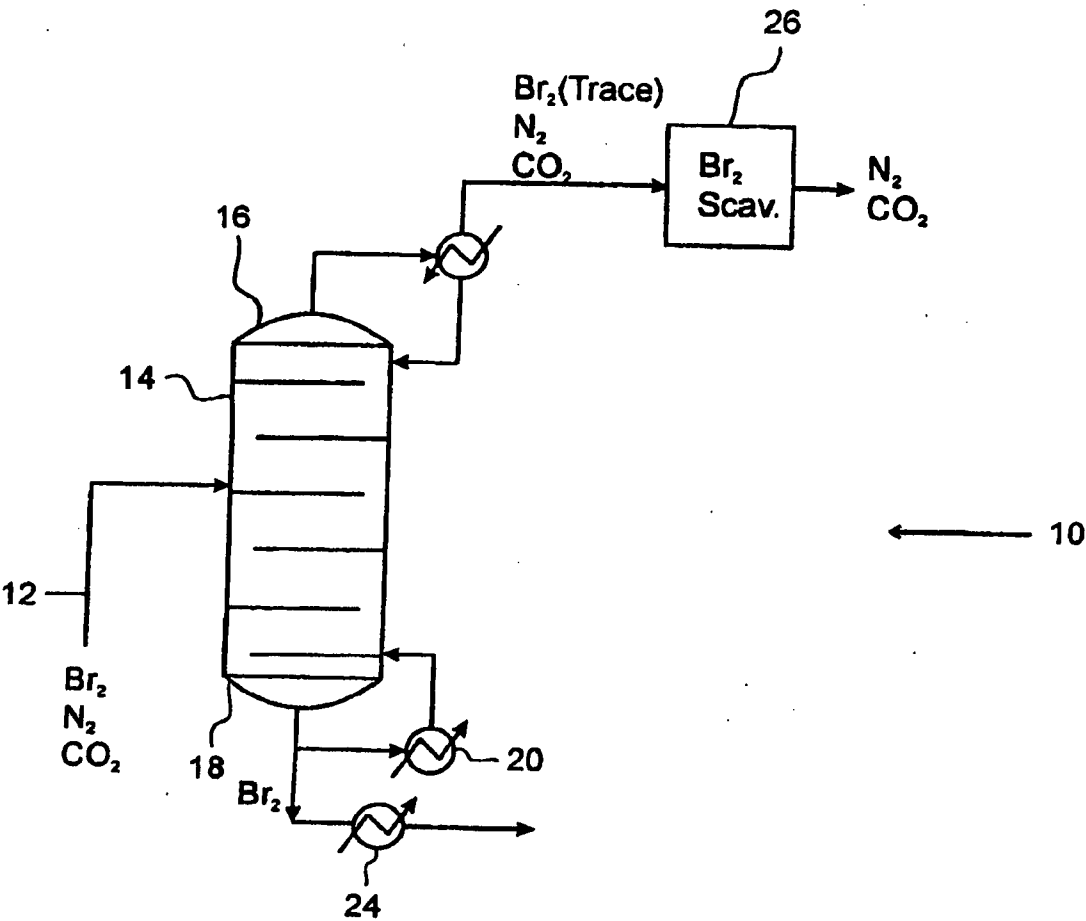


Fig. 1

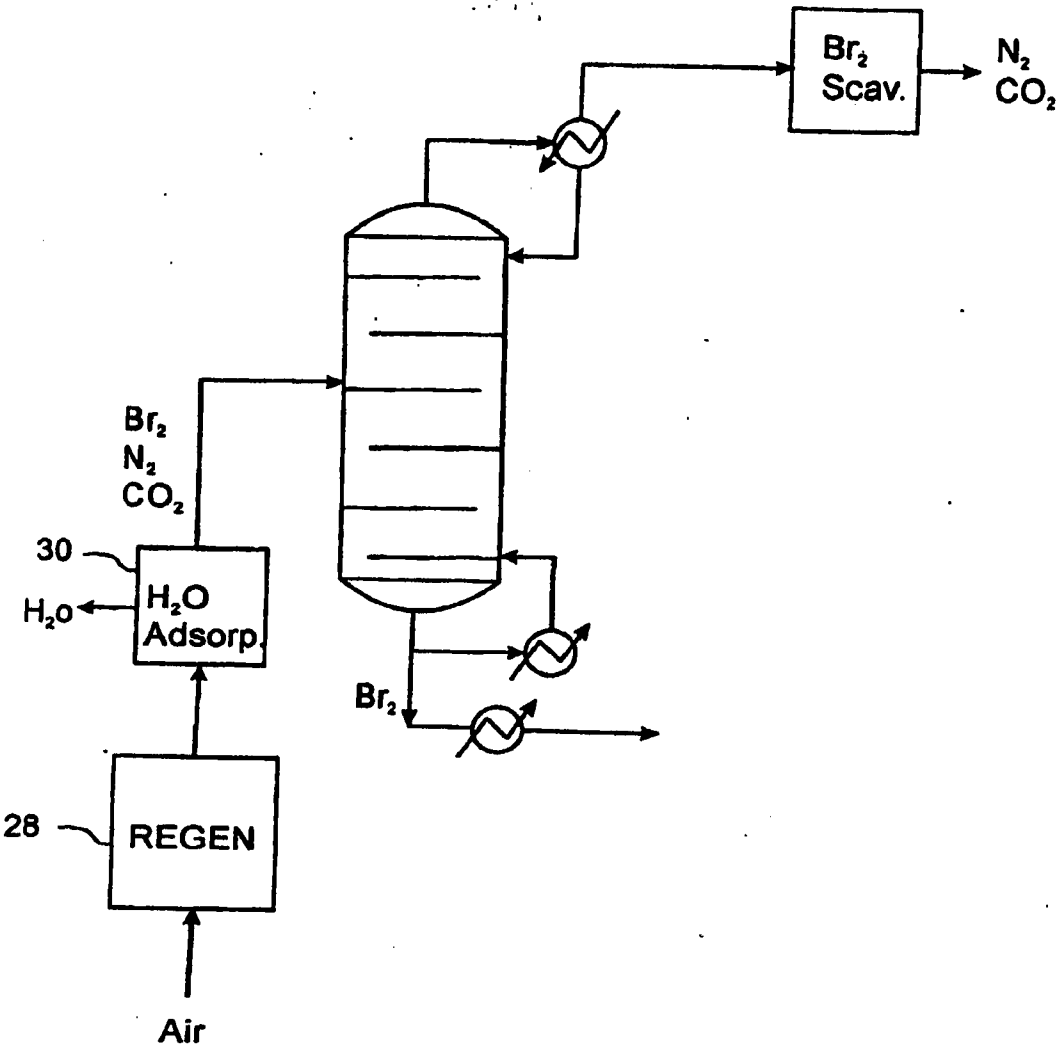


Fig. 2

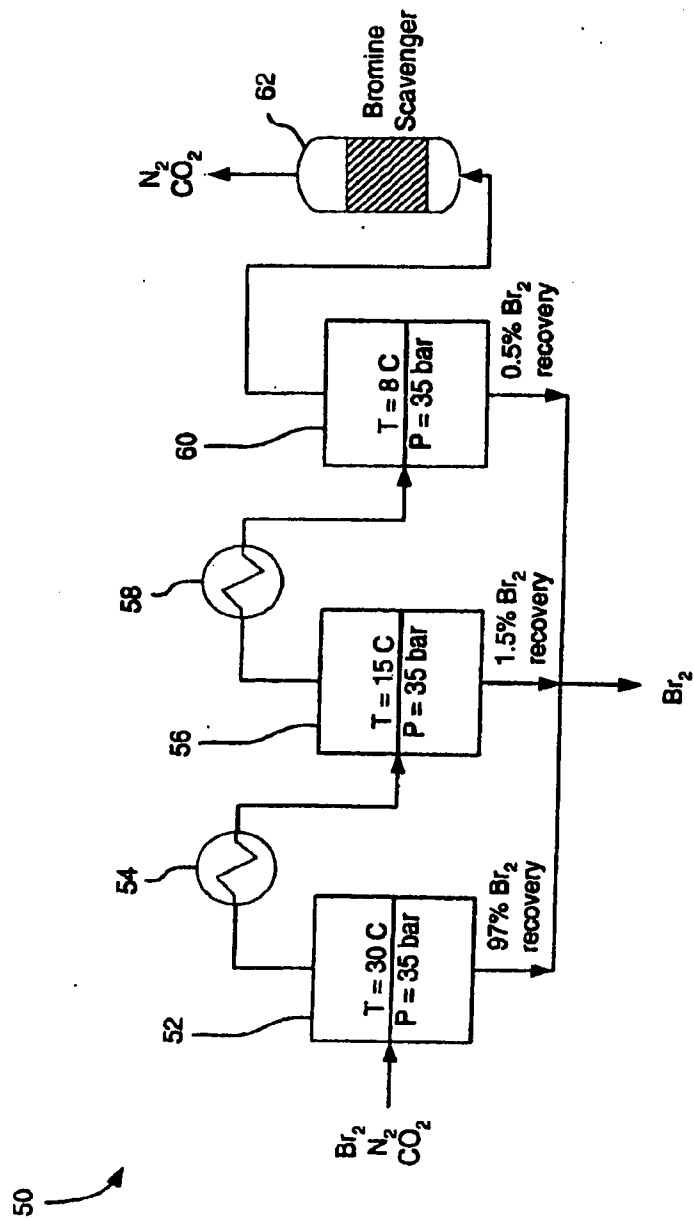


Fig. 3

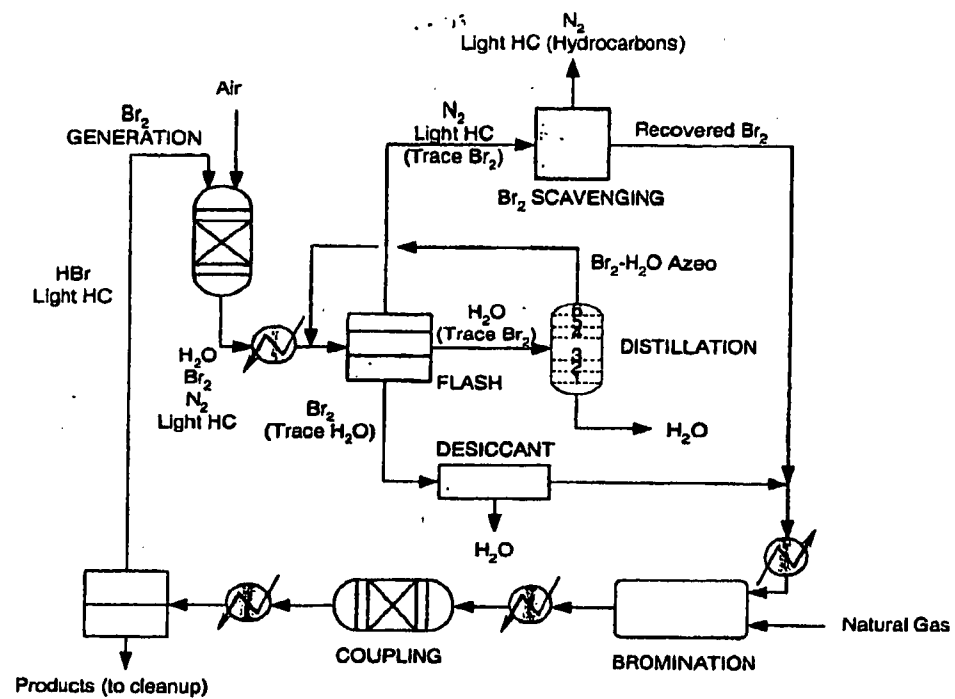


Fig. 4

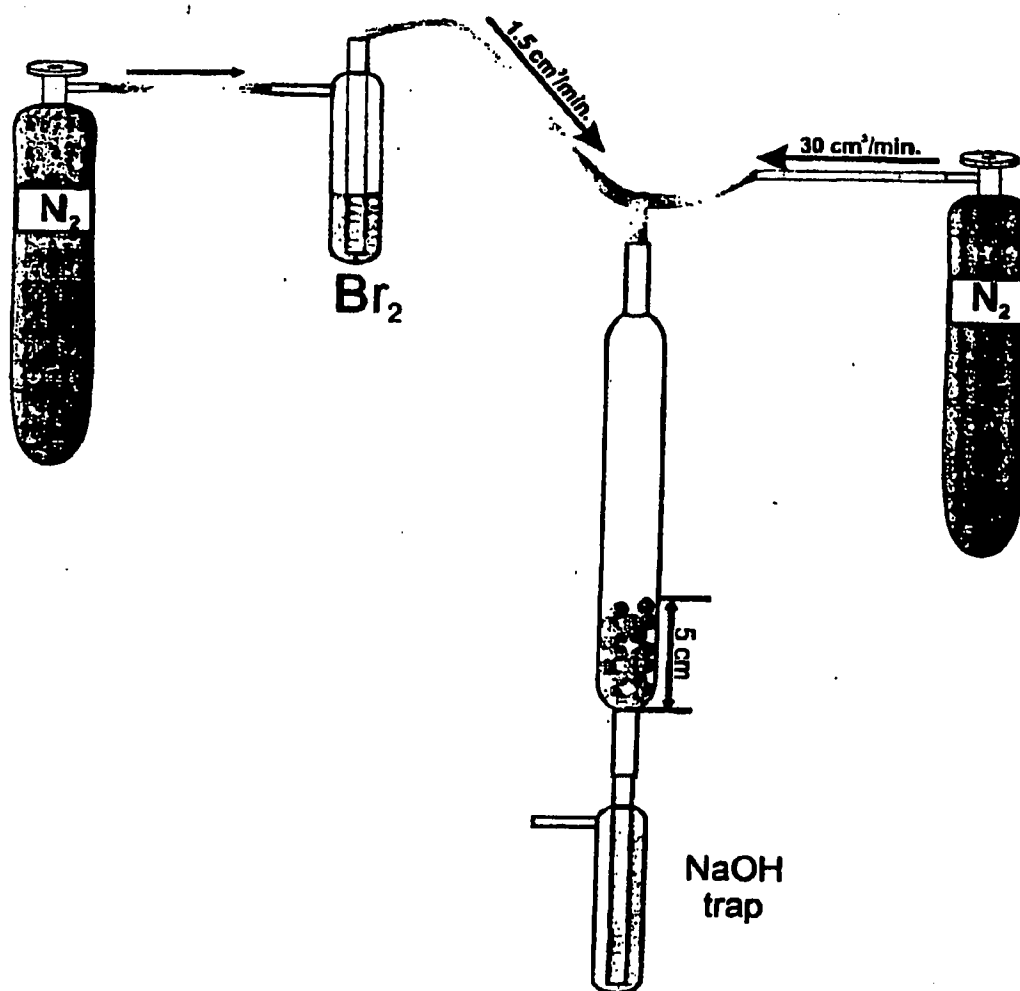
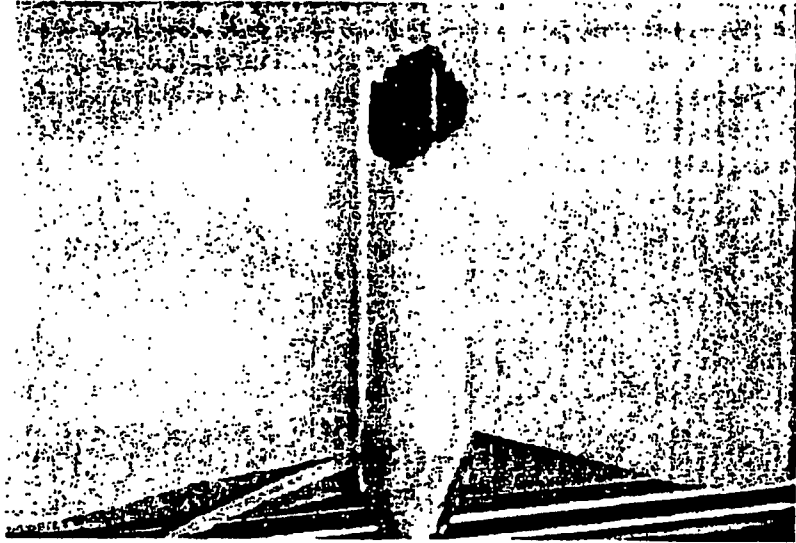


Fig. 5

Fig. 6



SEPARACIÓN DE GASES LIVIANOS A PARTIR DE HALÓGENOS

CAMPO DE LA INVENCION.

- 5 [0001] Esta invención se relaciona de manera general con procesos para separar gases inertes y otros compuestos a partir de halógenos

ANTECEDENTE DE LA INVENCION.

- 10 [0002] La elección entre el aire y el oxígeno como un medio para oxidación se ha explorado durante muchos procesos industriales. Para los procesos en donde se puede utilizar aire para la oxidación sin afectar adversamente la química de reacción, se prefiere el aire sobre una carga de oxígeno puro para reducir costos de operación y de capital. El mayor costo del oxígeno resulta de lo costoso de
- 15 separar el oxígeno del nitrógeno, logrado convencionalmente utilizando membranas o destilación. Un ejemplo en donde se prefiere el uso de oxígeno puro sobre el aire es en la producción de gas de síntesis, que es la primera etapa en la producción de hidrocarburos líquidos a partir de gas natural utilizando las síntesis Fischer Tropsch. Adicionalmente para afectar la química de la reacción, el
- 20 uso de aire en la generación de gas de síntesis requiere que el nitrógeno se separe del gas natural no convertido. La separación del nitrógeno del gas natural es intensivo en costos, y se lleva a cabo convencionalmente utilizando membranas o absorción por presión.
- 25 [0003] El método convencional para capturar traza de bromo en corriente de gas inerte es utilizar un depurador alcalino, por ejemplo, una solución de NaOH acuosa. No es fácil recuperar el bromo capturado de los métodos de depuración

convencionales. Otros métodos convencionales incluyen el uso de sulfito de sodio, bisulfito de sodio, o una solución acuosa de hidróxido de calcio, etc., cada uno de los cuales sufre de la misma desventaja que el bromo capturado es difícil de recuperar.

5

[0004] La tecnología desarrollada por GRT, Inc., de Santa Bárbara, CA, permite a los hidrocarburos mayores ser sintetizados a partir de gas natural o metano al mezclar los hidrocarburos y el halógeno en un reactor para formar haluros de alquilo y haluro de hidrógeno HX. Los haluros de alquilo y HX se dirigen en

10 contacto con un óxido de metal o material similar para formar hidrocarburos mayores y un haluro de metal. El haluro de metal se oxida con óxido de metal y halógeno, los cuales se reciclan. Cuando se utiliza aire para la oxidación, el halógeno que se genera contiene gases inertes tal como nitrógeno y dióxido de carbono que, si no se remueve, pasaría a través de la sección de halogenación y

15 la sección de acoplamiento en donde se producen los hidrocarburos mayores. En otra tecnología desarrollada por GRT, Inc., los hidrocarburos se forman al hacer reaccionar haluros de alquilo con halógeno en la presencia de un catalizador, el HX se forma como un subproducto. Para regenerar halógeno para uso en un posterior ciclo del proceso general, el HX se oxida con aire u oxígeno en la presencia de un

20 catalizador. Para ambos tipos de tecnología, es deseable separar el halógeno regenerado del N₂, CO₂, y otros gases livianos (tal como hidrocarburos livianos que no han reaccionado) y agua antes que se utilice el halógeno en el siguiente ciclo del proceso. Para un proceso continuo o cíclico, tales gases, particularmente nitrógeno, se acumularían rápidamente si no se separan. Existe una clara

25 necesidad para un proceso eficiente, efectivo en costos para separar gases inertes y otros compuestos a partir de halógenos.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0005] de acuerdo con la invención, se suministra un proceso para separar uno o más gases livianos a partir de bromo o cloro utilizando una o más separaciones físicas y contacto con depurador químico para recuperar halógeno adicional. De acuerdo con un aspecto de la invención el proceso comprende (a) suministrar una carga de halógeno que contiene uno o más gases livianos a una columna de destilación o vaporizador flash; (b) operar la columna de destilación o vaporizador flash para separar la carga en (i) un primer liquido que contiene una cantidad mayor de halógeno y no más que una cantidad menor de gases livianos (ii) un primer vapor que contiene una cantidad mayor de gases livianos y no más que una cantidad menor de halógeno; (c) suministrar el vapor a un depurador químico para recuperar halógeno del vapor.

[0006] En un segundo aspecto de la invención, se utilizan dos o más separaciones físicas, con cada separación que conduce a un enriquecimiento sucesivamente mayor de; respectivamente, el halógeno en la fase liquida y los gases livianos de la fase de vapor. Por ejemplo, el vapor de una columna de destilación (enriquecida con gases livianos) se puede cargar a una segunda columna de destilación, que separa adicionalmente el material en un nuevo vapor y un nuevo líquido, el nuevo vapor es más enriquecido en gases livianos y el nuevo líquido es más enriquecido en halógeno.

[0007] El depurador químico utilizado en la invención contiene uno o más secuestrantes de halógeno, el material que es capaz de sorber químicamente el halógeno, en algunas modalidades a traves de una reacción redox con el halógeno. Un material preferido es bromuro de cobre (I) (CuBr_2 , "bromuro

cuproso”), que puede adsorber bromo por conversión en bromuro de cobre (II) (CuBr_2 “bromuro cúprico”).

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

5

[0008] Las características y ventajas de la invención serán mejor entendidas cuando se consideren en claridad de la siguiente descripción detallada, y al hacer referencia a los siguientes dibujos, en donde:

10 [0009] la Figura 1 es un diagrama esquemático de un proceso para separar gases livianos de bromuro de acuerdo con una aspecto de la invención;

[0010] la Figura 2 es un diagrama esquemático del proceso mostrado en la Figura 1, con los elementos adicionales de la formación del bromo (“regeneración de bromo”) y absorción de agua.

15

[0011] la Figura 3 es un diagrama esquemático de un proceso para separar gases livianos de bromo, utilizando tres vaporizadores flash que corren en serie, de acuerdo con otro aspecto de la invención;

20

[0012] la Figura 4 es un diagrama esquemático de un proceso continuo para convertir gas natural en hidrocarburos mayores e incluir un subproceso para separar bromo formado durante el proceso de los gases livianos, de acuerdo con un aspecto de la invención;

25

[0013] la Figura 5 es una ilustración esquemática de un método experimental para determinar la penetración del halógeno en un secuestrante de halógeno utilizado en una modalidad de la invención;

- 5 [0014] la Figura 6 es una fotografía de un tubo de CuBr que ha sido expuesto a una corriente de bromo/nitrógeno, de acuerdo con un aspecto de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 10 [0015] En el proceso novedoso de esta invención, se separa uno o más gases livianos del bromo o cloro al separar físicamente una carga del halógeno que contiene uno o más gases livianos en un líquido y un vapor, el líquido contiene una mayor cantidad de halógeno y no más que una cantidad menor de gases livianos, y el vapor contiene una mayor cantidad de gases livianos y no más que una
- 15 cantidad menor de halógeno. El halógeno adicional se remueve del vapor al pasarlo a través de un depurador químico que contiene un secuestrante de halógeno. Como se utiliza aquí, un "gas liviano" es uno que tiene un punto de ebullición menor que el halógeno con el que éste se mezcla. Los puntos de ebullición del bromo y el cloro a presión atmosférica aproximadamente 59°C y -
- 20 34°C respectivamente. Incluido en la definición están tales gases como nitrógeno (N₂), dióxido de carbono (CO₂), e "hidrocarburos livianos" –hidrocarburos C₁-C₄, con la advertencia que los hidrocarburos -C₄(butanos y butenos) no se consideran "gases livianos" si el cloro es el halógeno del interés, ya que el punto de ebullición del cloro es menor que aquel de los hidrocarburos -C₄. Los términos "cantidad mayor" y "cantidad menor" son relativos; un líquido (o vapor) que contiene una
- 25 cantidad mayor de un primer componente y una cantidad menor de un segundo componente contiene más del primer componente que del segundo componente.

En general, en la mayoría de las modalidades de la invención, una fase líquida dada "o vapor" consistirá predominantemente de un componente (halógeno o gases) livianos, con muy poco del otro componente.

5 [0016] Una modalidad de la presente invención se ilustra en la Figura 1, que describe un sistema 10 para separar gases livianos (en este caso, dióxido de carbono y nitrógeno) a partir de bromo. Una carga 12 de bromo que contiene N_2 y CO_2 se suministra a una columna de destilación 14 que tiene una parte superior 16 y una parte inferior 18. Los intercambiadores de calor 20 y 22 actúan como
10 condensadores parciales y el reflujo total, respectivamente, permite que unos "fondos" líquidos enriquecidos en bromo (y que contiene no más que una cantidad menor de gases livianos—típicamente no más que el límite de solubilidad de los dos gases en bromo) se retiren de la columna de destilación, con reducción adicional de la temperatura alcanzada por el intercambiador de calor 24.

15

[0017] En la parte superior de la columna, el reflujo total del líquido del tambor de reflujo se facilita por el intercambiador de calor 22, produciendo un vapor enriquecido en gases livianos (y que contiene no más que una cantidad menor de bromo), que se enruta a un depurador químico 26, en donde la cantidad de bromo
20 menor se remueve, produciendo un gas liviano (salida de dióxido de carbono y nitrógeno). Como se describió anteriormente, el bromo se puede recuperar del depurador al calentarlo.

[0018] En otra modalidad de la invención (no mostrada) se conectan en serie dos
25 o más columnas de destilación, con la cabeza (vapor) de cada columna que se enruta como una carga dentro de la siguiente columna, para un enriquecimiento

continuo de gas liviano del vapor y enriquecimiento de bromo de la corriente de "fondos" de cada columna.

[0019] Para una configuración de destilación, las presiones típicas varían de 0.1 bar a 50 bar, más preferiblemente 5 a 20 bar, con una temperatura dependiente de la presión del sistema de destilación, teniendo en mente que el punto de ebullición normal del bromo es aproximadamente 50°C. El número de etapas puede variar de 2 a 200, más preferiblemente 5 a 30.

[0020] La Figura 2 ilustra una variación de la modalidad mostrada en la Figura 2, con la carga de halógeno (por ejemplo, Br_2) que viene de una unidad de regeneración de halógeno 28. En esta modalidad, la carga de halógeno de 28 contiene agua, que se remueve en una unidad de absorción de agua (que contiene un desecante). Alternativamente, la carga se destila primero para remover el bromo del agua, hasta los límites del azeótropo agua-bromo que forma, con agua residual que se remueve en una columna de absorción de agua de desecante.

[0021] En una modalidad alterna de la invención, una o más unidades de separación flash de vapor-liquido ("vaporizadores flash") se utilizan para separar la carga del halógeno y gases livianos, seguidos por la separación adicional en el depurador químico. La Figura 3 ilustra uno de tal un sistema 50, en el que una carga de bromo, que contiene nitrógeno y dióxido de carbono, se suministra a un primer vaporizador flash 52. Los contenidos del vaporizador se expanden, produciendo un primer liquido enriquecido en bromo (por ejemplo 97% recuperación de Br_2), y un primer vapor enriquecido con gas liviano (N_2 CO_2) que solo contiene una cantidad menor de bromo. El primer vapor se carga a un

segundo vaporizador flash y los contenidos se expanden, produciendo un segundo liquido enriquecido con bromo (cuando, por ejemplo, se recupera 1.5% de Br₂ adicional) y un segundo vapor enriquecido con gas liviano que pasa a través de un segundo intercambiador de calor 58 y luego carga un tercer vaporizador flash 60.

5 Los contenidos del tercer vaporizador flash se expanden luego, produciendo, por ejemplo, un 0.5% Br₂ adicional (liquido) y un vapor muy altamente enriquecido en gases livianos. La cantidad de traza de bromo en esta tercera corriente de vapor se remueve en un depurador de bromo 62.

10 [0022] si se desea, se puede utilizar vaporizadores flash adicionales. Como un asunto práctico, sin embargo, hay un punto de disminución de retornos (en términos de la cantidad de bromo adicional recuperado) más allá del cual los requerimientos de capital incrementados y los costos de operación probablemente no se justificaran.

15

[0023] sistemas mezclados, que emplean columnas de destilación y vaporizadores flash, se pueden utilizar.

[0024] En general, para la separación de gases livianos de bromo, cada
20 vaporizador flash se opera a una temperatura entre -60°C a 40°C, más preferiblemente -20°C a 10°C y de una presión de 0.1 a 50 bar, más preferiblemente 5 a 20 bar, teniendo en mente las diferencias en los puntos de ebullición entre el halógeno y los gases livianos contenidos. Se prefiere uno a tres expansiones. La presión se puede variar en las expansiones; sin embargo, para
25 reducir costos, es deseable operar las expansiones en un sistema de presión para evitar la compresión, que es costosa. La temperatura para operar las expansiones es dependiente de la presión. Por ejemplo, una operación a alta presión puede

permitir buena separación de bromo a temperaturas modestamente altas. Para presiones más bajas, sin embargo, se puede necesitar un refrigerante para enfriar las unidades flash. Las series de flash vapor-liquido pueden consistir de uno o más flash.

5

[0025] Un aspecto importante de esta invención es el método de depurar químicamente bromo o cloro) de una corriente de gas muy diluida que consiste principalmente de gases livianos. El método utiliza un secuestrante de halógeno capaz de absorber halógeno, preferiblemente, el secuestrante absorbe vapores de bromo de corrientes de gas diluidas y luego puede liberarlas inversamente de nuevo como bromo libre, cuantitativamente. La absorción de bromo puede ocurrir a temperatura ambiente o elevada.

10

[0026] En general, cualquier material capaz de reaccionar con bromo y liberarlo luego de calentamiento se puede utilizar como un secuestrante de bromo. Ejemplos no limitantes de materiales considerados por ser adecuados para uso como secuestrantes de halógeno incluyen CuBr, CuCl, FeBr₂, FeCl₂, AuCl, AuBr, InBr, InCl, FeO, Cu₂O, Hg₂Br₂, Cu, Ag, Au, Hg, Pt, Pd, Ru, Rh, Fe, Os, e Ir utilizados solos o en combinación. Actualmente se prefiere CuBr. Si se utiliza bromuro de cobre con una área de superficie alta (en un soporte), mucho mayor actividad se observa aunque la cantidad total de bromuro de cobre es mucho más pequeña. También se ha encontrado que el CuBr, hecho por un proceso de precipitación es mejor que el CuBr madre.

20

[0027] El bromuro de cobre (I) reacciona con bromo para formar bromuro de cobre (II) de acuerdo con la siguiente reacción $2 \text{ CuBr} + \text{Br} \rightarrow 2 \text{ CuBr}_2$. La reacción es rápida y completa y, ventajosamente ocurre a bajas temperaturas. La reacción

25

parece ser unida a la superficie. Cuando se utiliza CuBr en masa, aproximadamente el 1% de los sólidos se utiliza antes que ocurra penetración. (La densidad del CuBr y el CuBr₂ es muy similar y la superficie no se refresca bien; 4.6 versus 4.0 g/cm³). Debido a que la reacción de CuBr con vapor de Br₂ es una
5 reacción de un gas con un sólido, y la proporción de reacción se limita por la interfaz sólido –gas y, de forma correspondiente, mayor es el área de superficie, mayor es la reactividad. De hecho, cristales grandes de CuBr puro son los absorbentes menos efectivos. Cuando ocurre penetración (CuBr₂ ni se retiene más por el sólido), la cantidad de CuBr gastados aproximadamente 0.2% de la
10 capacidad total del sólido, que significa que solo la superficie del sólido participa en la reacción. La baja temperatura de reacción disminuye la posibilidad de migración de iones y utiliza el restante CuBr en masa actual.

[0028] La capacidad del CuBr para absorber Br₂ a bajas temperatura es ventajoso
15 en parte por que la corriente de gas inerte (que contiene una cantidad de traza de bromo) que sale de la separación de bromo está en una temperatura baja o temperatura ambiente; por lo tanto, operar el depurador en o casi a temperatura ambiente no requiere entrada de energía adicional.

[0029] El bromo depurado se recupera al regenerar el sólido (en el caso de bromuro de cobre (II)) al calentarlo por encima de 250°C, típicamente de 250°C a 275°C. La reacción de regeneración es: 2 CuBr₂ (calor) → 2 CuBr + Br₂. el bromuro de cobre es el secuestrante, la regeneración se activa térmicamente y no requiere oxígeno.

[0030] Se puede utilizar secuestrante de halógeno como un polvo voluminoso o depositado sobre un soporte. Ejemplos no limitantes incluyen, sílice, alúmina,

zirconio, titanio, WO_3 , CaO , MgO , Cr_2O_3 , y varios carburos, nitruros y materiales similares. Al requerimiento principal es que el soporte tenga un área de superficie de 5 a 100 M^2/g . en nuestros experimentos hemos utilizado Cu(I)Br o Cu(I)Br depositado en Davicat SiZr 4700 o Davicat Si1151a (Davidson Corporation),
5 sílices con altas área de superficie (aproximadamente 300 M^2/g . Si4700b contiene ~3% en peso ZrO_2 . Otros soportes deben ser efectivamente iguales en llevar a cabo la reacción de depuración sobre el bromuro de cobre.

[0031] El secuestrando de halógeno, o soporte más secuestrante, se puede utilizar
10 en una configuración de reactor de columna empacada u otras configuraciones, tal como reactor del tubo y cubierta. Los medios de transferencia de calor estándar se pueden utilizar para suministrar el calor requerido para llevar los ingredientes activos al depurador o a las temperatura de regeneración. El esquema del proceso puede incluir dos reactores, en los que uno experimenta depuración, mientras que
15 el otro experimenta regeneración.

[0032] El agente de depuración sólido es capaz de retener completamente todo el contenido de bromo del flujo de gas inerte (la pérdida de bromo del depurador se estima que menos de 1ppb). El bromuro de cobre (I) soportado muestra resultados
20 reproducibles después de múltiples ciclos de escape y regeneración.

[0033] Cuando se utiliza un soporte (tal como sílice), las superficies inhomogéneas genera sitios de enucleación que originan la formación de cristalitas más pequeñas, con área de superficie apreciablemente mayor. Aún cuando el material
25 soportado contiene solo 15% en peso de CuBr , el área de superficie de CuBr mayor le da un material mejor para la retención de vapor de bromo.

[0034] Para explorar la efectividad del bromuro de cobre (I) como un secuestrante de halógeno, se conduce a una serie de experimentos, utilizando CuBr disponible comercialmente, CuBr soportado, y CuBr formado por precipitación. El secuestrante original (CuBr) se regenera al calentar el CuBr₂. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1 – RESULTADOS DE SECUESTRO DE Br ₂				
Secuestrante/soporte	Tiempo expuesto a vapor Br ₂			
	10 min	20 min	40 min	80 min
CuBr(comercial)	100%	70-75%	No probado	No probado
CuBr/Si4700B	No probado	100%	~100%*	No probado
CuBr/Si1151A	A ser probado	A ser probado	A ser probado	A ser probado
CuBr precipitada***	100%	100%	100%	100%

Notas:

El porcentaje % es la cantidad de Br total retenido por el secuestrante. La regeneración se completa a 275⁰C entro de 10-15 min.

Se prueban varios ciclos sin disminuir la actividad para CuBr/4700B.

*-Traza de AgBr formada, pero el peso medido es <10⁻⁴ g.

** - después de regeneración su efectividad disminuye a aquella del material comercial.

[0035] La Figura 6 es una fotografía de un tubo de CuBr precipitado y expuesto a una corriente de bromo/ nitrógeno durante 30 minutos a temperatura ambiente. El

material oscuro es CuBr_2 luego de calentar, el color se reversa de nuevo al verde pálido del CuBr , liberando bromo.

[0036] **Protocolo experimental:** 30 sccm/min de N_2 mezclado por 1.5 sccm N_2 pasa a través de un burbujeador de Br_2 enfriado a 0°C . El lecho absorbente sólido está contenido en un tubo de vidrio cilíndrico con un diámetro de 1cm. La duración de la exposición a tal bromo diluido creado en nitrógeno es 40 min a temperatura ambiente. El gas tratado con depurador se burbujea a través de una trampa que contiene 1M NaOH.

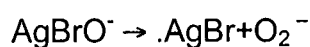
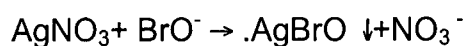
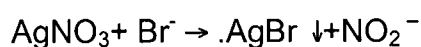
[0037] **Preparación de materiales CuBr soportados:** el soporte se dispersa en una solución de ~20% en peso CuBr_2 en agua y se burbujea con SO_2 hasta que el color de la solución llega a ser casi incoloro. La suspensión se filtra y se seca a 115°C durante la noche.

[0038] **Regeneración:** la regeneración del bromo retenido se conduce al calentar el reactor con el agente depuración sólido después de escape a 275°C durante 20 min. El bromo liberado se recolecta y se cuantifica al capturar el bromo liberado en una solución de trampa de NaOH 1 M es posible la casi recuperación completa del bromo capturado.

[0039] **Cuantificación:** la cantidad de bromo no retenida por el agente de depuración por regenerado del agente de depuración de escape se cuantifica por absorción en una trampa de NaOH, que al final se acidifica con HNO_3 hasta que el pH cae a 5 o por debajo seguido por precipitación de AgBr utilizando exceso 0.5 MAgNO_3 (agregado hasta que no ocurre precipitación adicional). La cantidad de bromo presente se calcula a partir de la ganancia de masa de un filtro de vidrio

frito utilizado para filtrar y secar el precipitado del AgBr hasta que no cambie su peso.

[0040] La penetración de bromo se determina al utilizar una precipitación de Br y BrO⁻ con Ag⁺, en donde, la trampa de NaOH se acidifica con HNO₃ hasta acidificación; el AgNO₃ se agrega hasta que no se forma más precipitación; la suspensión se le permite madurar durante 40 minutos luego se filtra sobre un embudo de vidrio frito prepesado seco, hasta que el peso constante y la diferencia de masa es AgBr.



[0041] La constante de solubilidad K_{sp} para AgBr es 5x10⁻¹³ mol²l⁻². La solución AgNO₃ es 0.5M-3 ml (o más) agregada a un total de ~20-25 ml de trampa NaOH acidificada. La concentración de Ag⁺ final es ~0.06M. La concentración detectable más baja de Br es ~8x10⁻¹² M que corresponde a ~0.6 ppb. Aún si un caso no ideal se asume (actividad de ion iónica, resistente, diferente de 1) todavía la sensibilidad está en el rango de ppb.

Ejemplo.

[0042] una corriente de gas inerte de nitrógeno en una proporción de flujo de 40 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) que contiene aproximadamente 25% de bromo por volumen se trata de acuerdo con el método descrito en la modalidad actual. La corriente se enfría a una temperatura de 25⁰C, que se puede lograr industrialmente al utilizar un intercambiador de calor enfriado con aire. El

vapor, que está en una presión de 25 bar, se expande luego en una unidad flash de líquido vapor única que opera a una temperatura de 5°C. La salida del líquido del flash contiene más de 98% de bromo en la carga original junto con algún gas inerte que se disuelve en la corriente de bromo. En la corriente de vapor que
5 contiene el gas inerte y la traza de bromo se pasa luego sobre un lecho de bromuro de cobre (I) soportado a temperatura ambiente. La captura de bromo de la corriente de gas inerte se completa, y el lecho de depuración desarrolla la captura de bromo completo durante un período de 40 min. El lecho de depuración de escape que contiene bromuro de cobre (II) y el bromuro de cobre (I) se calienta
10 a 275°C, y se observa una recuperación de bromo casi completa en un periodo de tiempo de 15 min.

[0043] La invención debe encontrar utilidad en una gran número de procesos industriales que utilizan halógenos como materia prima o intermedios para la
15 producción de químicos, en donde la purificación o recuperación de halógeno se mejora por la remoción de gases liviano o inerte, que resultan en costos de operación y capital significativamente reducidos. Entre éstos están los procesos de elaboración de alcoholes, éteres, olefinas, y alcoxilatos descritos en la patente U.S.6,486,368, 6,472,572, 6,472,572, 6,465,696, 6,462,243, 6,403,840, y procesos
20 para elaborar hidrocarburos mayores, como se describe en la solicitud de patente estado anídense titulada "Procesos Continuos para Convertir Materias Primas de Hidrocarburo en Hidrocarburos Mayores y Olefinas"(documento de abogado No 56987/G506) registrado en la fecha junto con éste, los contenidos completos se incorporan aquí como referencia. Por ejemplo, en el proceso de elaboración de
25 hidrocarburos en el rango de la gasolina a partir de gas natural en donde se utiliza aire para refrigeración, el dióxido de carbono y el nitrógeno se transforman en la sección de brominación y metátesis. Para reciclar el metano no convertido, se

requiere la separación de nitrógeno del metano, que es costoso. También el dióxido de carbono generado durante la regeneración se debe separar del metano no convertido utilizando absorción por retención de presión o al utilizar un sistema basado en amina, ambos son costosos. La separación de gases livianos a partir
5 de bromo no solo reduce el tamaño del reactor sino que también simplifica la separación de los gases livianos de los productos y los reactivos no convertidos. Los procesos de separación descritos aquí ofrecen una forma efectiva en costos para separar gases livianos (que incluyen dióxido de carbono y nitrógeno) de halógenos tal como bromo.

10

[0044] la invención se ha descrito con varias modalidades y ejemplo, pero no se limita a éstos. Otras modificaciones, así como también equivalentes de las reivindicaciones adjuntas, están dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para separar gases livianos a partir de bromo o cloro, que comprende:

5

(a) suministrar una carga de halógeno que contiene un o más gases livianos a una columna de destilación o vaporizador flash.

10

(b) Operar la columna de destilación o vaporizador flash para separar la carga en (i) un primer liquido que contiene una cantidad mayor de halógeno y no más que una cantidad menor de gases livianos y, (ii) un primer vapor que contiene una cantidad mayor de gases livianos y no más que una cantidad menor de halógeno;

15

(c) Suministrar el vapor a un depurado químico para recuperar el halógeno del vapor.

20

2. Un proceso como se mencionó en la reivindicación 1, que comprende adicionalmente suministrar el primer liquido a una columna de destilación o vaporizador flash para separar el primer liquido en (i) un segundo liquido que contiene una cantidad mayor de halógeno y no más que una cantidad menor de gases livianos, y (ii) un segundo vapor que contiene una cantidad mayor de gases livianos y no más que una cantidad menor de halógeno.

25

(c) Proporcionar el segundo vapor a una depurador químico para recuperar halógeno del vapor.

3. Un procesos como se mencionó en la reivindicación 1, en donde el halógeno es bromo.

5 4. Un proceso como se mencionó en la reivindicación 1, en donde el halógeno es cloro.

5. Un proceso como se mencionó en la reivindicación 1, en donde los gases livianos comprenden nitrógeno.

10 6. Un proceso como se mencionó en la reivindicación 1, en donde los gases livianos comprenden nitrógeno y uno o más gases adicionales seleccionados del grupo que consiste de dióxido de carbono e hidrocarburos C₁-C₄.

15 7. Un proceso como se mencionó en la reivindicación 1, en donde el depurador químico comprende un lecho de un secuestrante químico soportado o no soportado

20 8. Un proceso como se mencionó en la reivindicación 1, en donde el secuestrante de halógeno comprende un material seleccionado del grupo que consiste de CuBr, CuCl, FeBr₂, FeCl₂, AuCl, AuBr, InBr, InCl, FeO, Cu₂O, Hg₂Br₂, Cu, Ag, Au, Hg, Pt, Pd, Ru, Rh, Fe, Os, Ir y mezclas de éstos.

25 9. Un proceso como se mencionó en la reivindicación 1, en donde el secuestrante de halógeno comprende CuBr

10. Un proceso como se mencionó en la reivindicación 1, en donde el secuestrante de halógeno está soportado sobre un material seleccionado del grupo que consiste de óxidos de metal, carburos de metal, nitruros de metal, carbón, arcilla y mezclas de éstos.

5

11. Un proceso como se mencionó en la reivindicación 1, en donde el secuestrante de halógeno está soportado en material seleccionado del grupo que consiste de Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , WO_3 , CaO , MgO , Cr_2O_3 , SiC , Mo_4C , TiN , W_2N , carbono zeolita, vermiculita, y mezclas de éstos.

10

12. Un proceso como se mencionó en la reivindicación 1, que comprende adicionalmente calentar el depurador químico para liberar halógeno de éste.

SEPARACIÓN DE GASES LIVIANOS A PARTIR DE HALÓGENOS**Resumen**

- 5 Se suministra un proceso para separar uno o más gases livianos de bromo o cloro utilizando una o más separaciones físicas y contacto con un depurador químico para recuperar halógeno adicional. En un aspecto, el proceso comprende (a) suministrar una carga de halógeno que contiene uno o más gases livianos a una columna de destilación o vaporizador flash;(b) operar la columna de destilación o
- 10 vaporizador flash para separar la carga en (i) un primer liquido que contiene una cantidad mayor de halógeno y no más que una cantidad menor de gases livianos, y (ii) un primer vapor que contiene una cantidad mayor de gases livianos y no más que una cantidad menor de halógeno; y (c) suministrar el vapor a un decorador químico para recuperar halógeno del vapor.

15

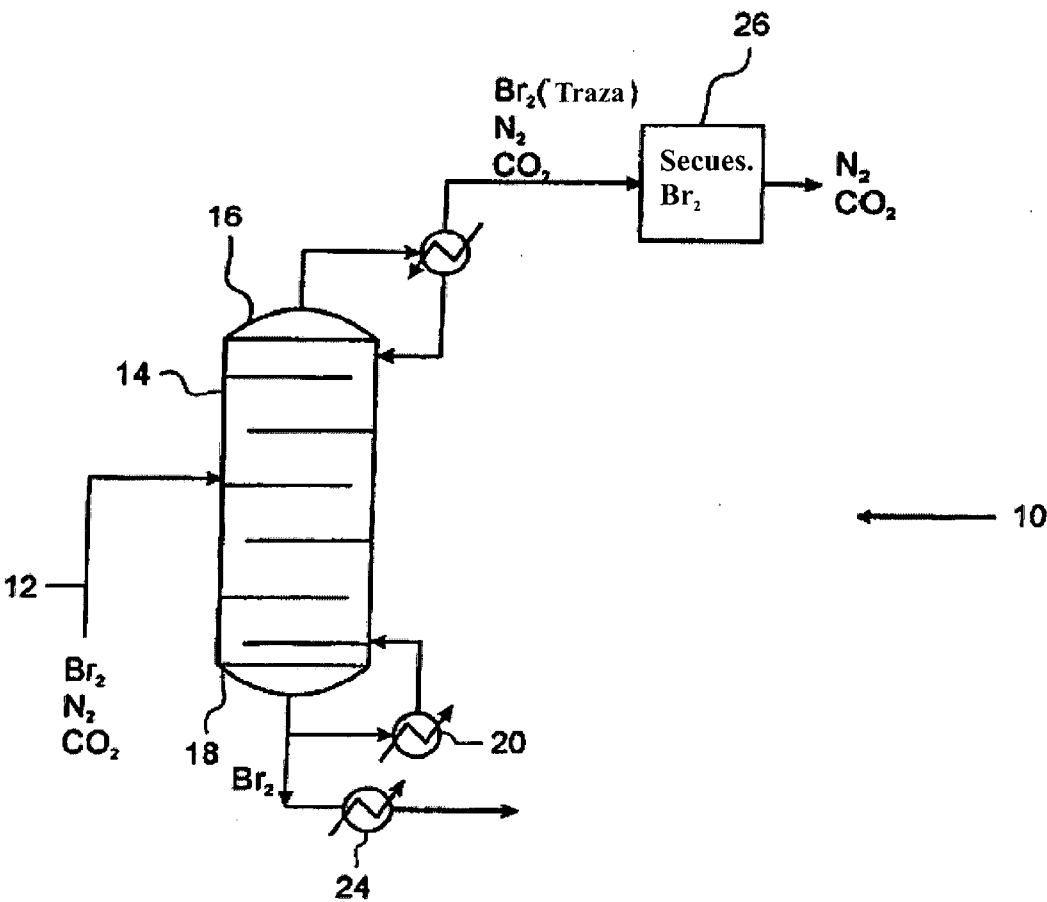


Fig. 1

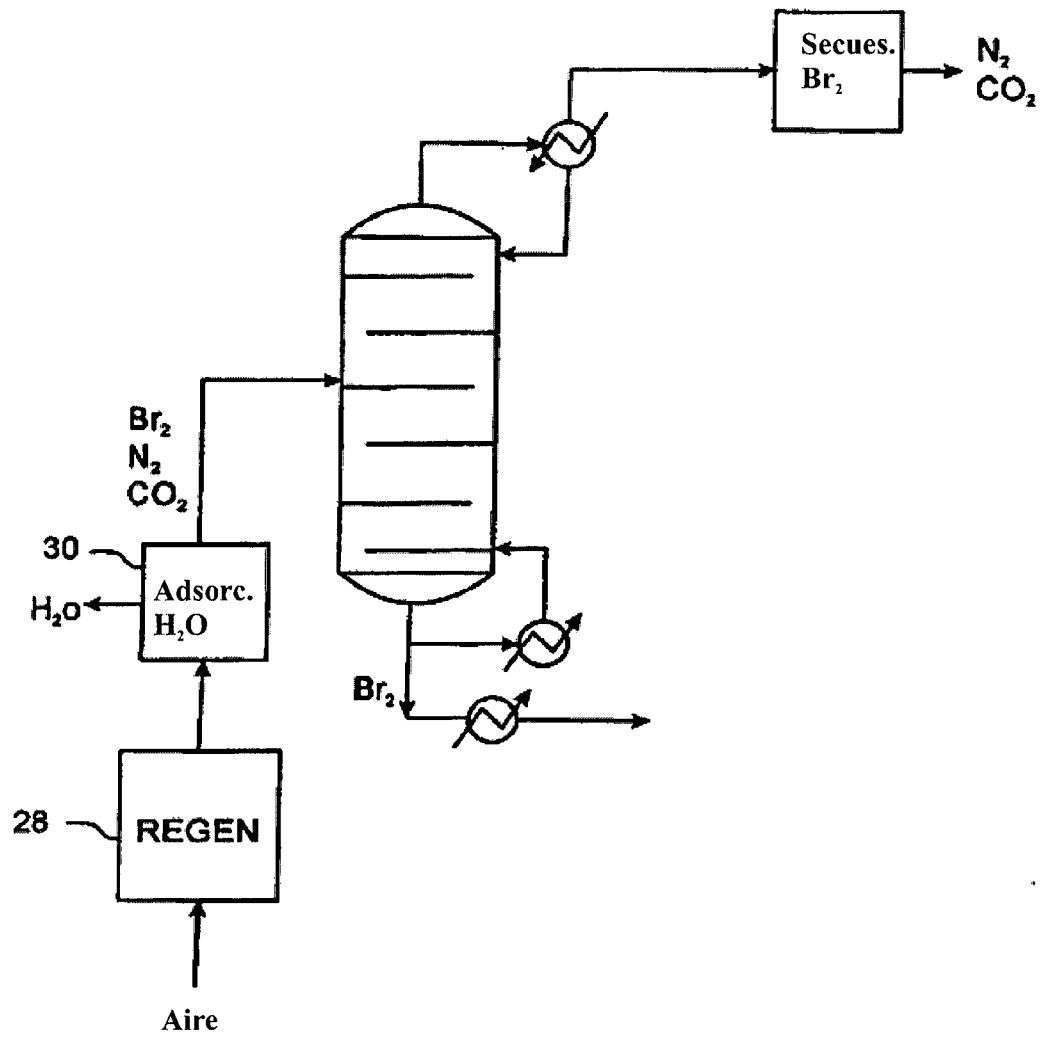


Fig. 2

46

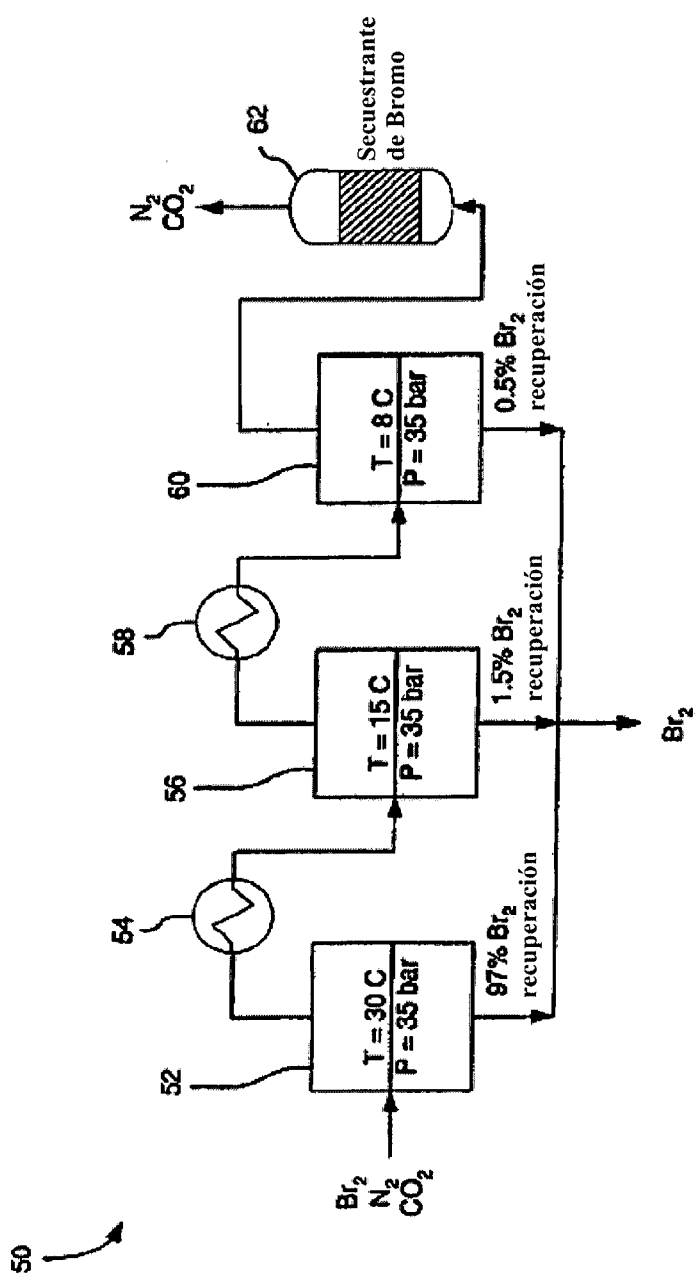


Fig. 3

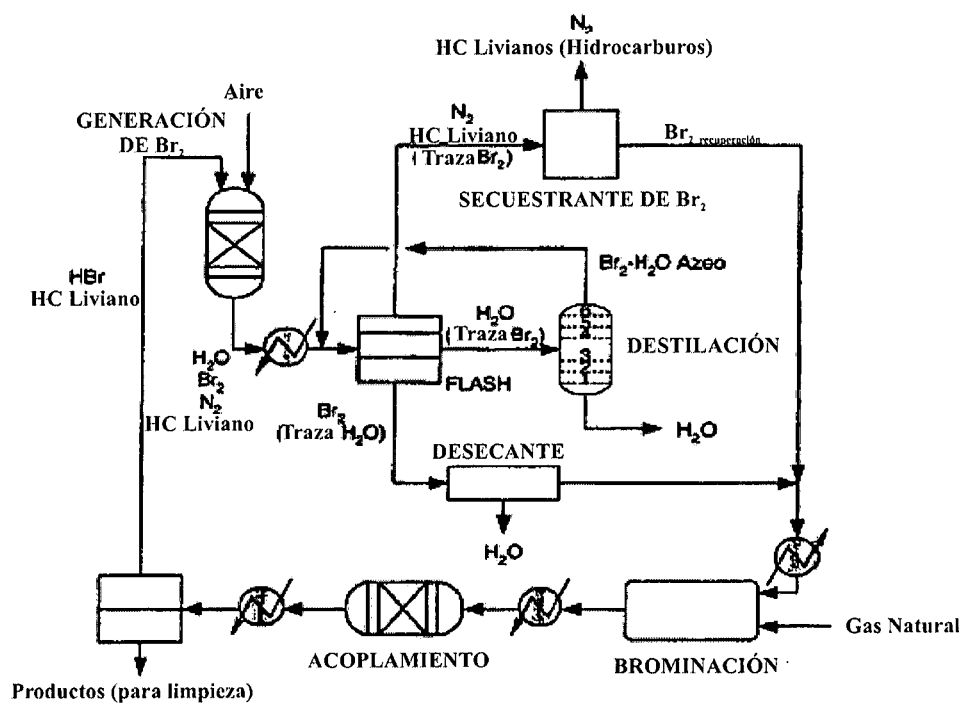


Fig. 4

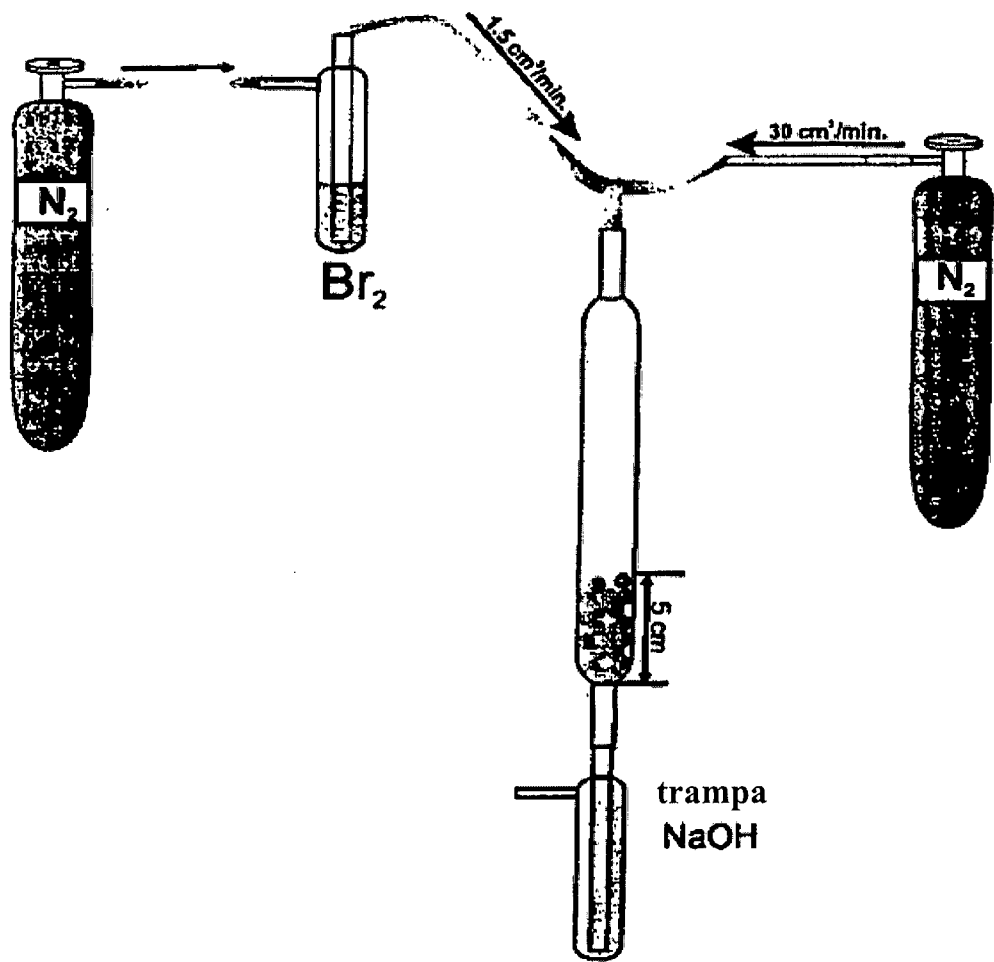
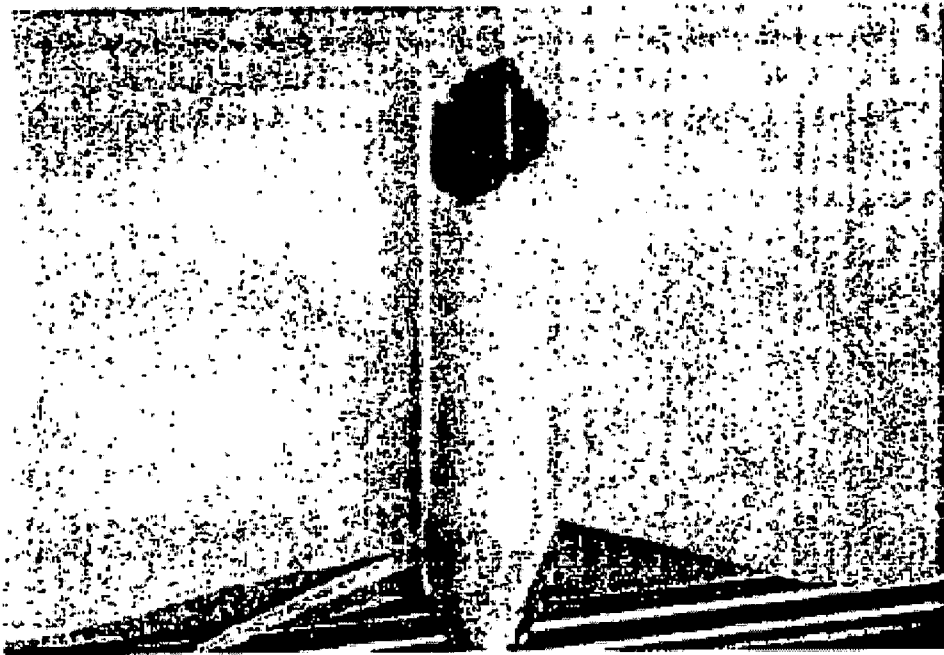


Fig. 5

Fig. 6



56

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 07/03090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C01B 7/00 (2007.01) USPC - 423/462 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) USPC -- 423/462 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 -- PGPB,USPT,USOC,EPAB,JPAB; Dialog Classic Files 351, 654, 652; USPTO Web Page, Google Patents Search terms -- separation, bromine, chlorine, gases, nitrogen, CO2, hydrocarbons, distillation, evaporation, recovery, scrubber, scavenger, CuBr, oxides, Al2O3, heat		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2004/0062705 A1 (LEDUC) 01 April 2004 (01.04.2004) para [0001], [0008]-[0010], [0019], [0029], [0036], [0050], [0051].	1-12
Y	US 2005/0047927 A1 (LEE et al.) 03 March 2005 (03.03.2005) para [0038], [0039], [0070], [0088], [0097].	1-12
Y	US 4,389,391 A (DUNN, JR.) 21 June 1983 (21.06.1983) col 1, ln 13-18, col 3, ln 5-22.	4, 6
☐ 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 "B" 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 11 August 2007 (11.08.2007)		Date of mailing of the international search report 24 OCT 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: 571-272-7774

5L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 07/03090

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

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

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

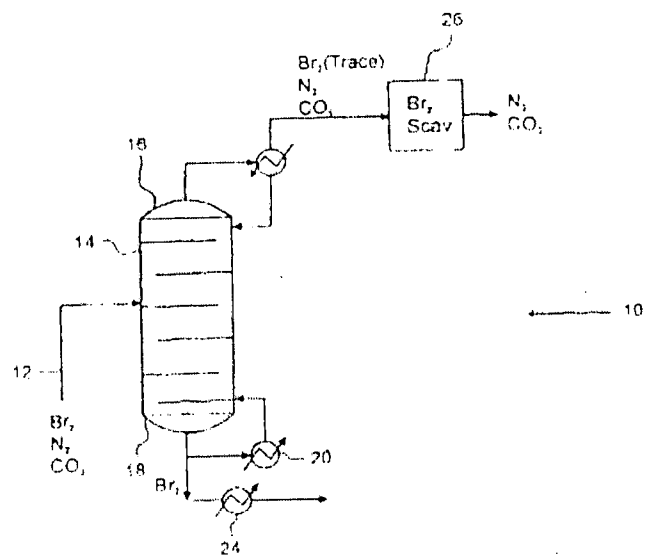
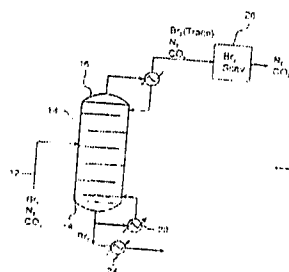
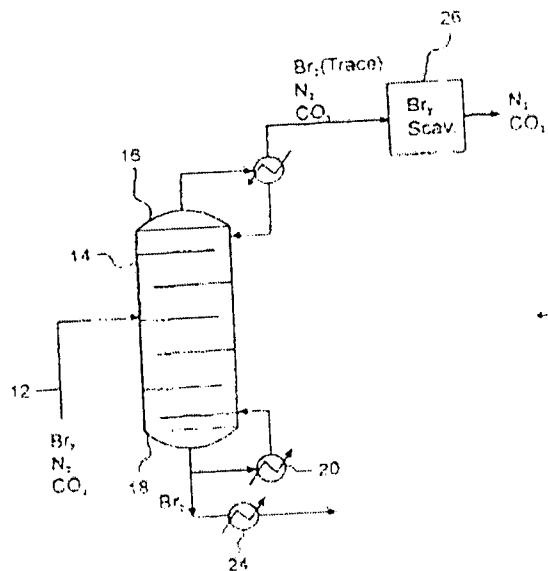
Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

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

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

Remark on Protest

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



54

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-092553- -00000-0000

Fecha: 2008-09-03 16:21:34 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 54

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 63,793
FECHA : AGOSTO 11 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	3422042	11/08/2008	37,840,000.00

***** CONCEPTO *****

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

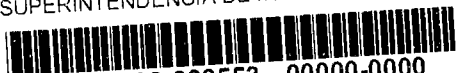
SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO: 16676-841-002-8.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-092553- -00000-0000

Fecha: 2008-09-03 16:21:34 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 54



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 []

Mauricio Bz
Firma Responsable

Fecha 3 Sep/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