

CAVELIER

ABOGADOS

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

Teléfono: (57-1) 347 3611
Telefax: (57-1) 211 8650
(57-1) 700 4814
Fax in U.S.A.: (1-305) 675 7743

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-092557- -00006-0000

Fecha: 2012-08-21 16:50:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 93

Señor Director
DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Trámite : 011
Evento : 378
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. **08.092.557**
Asunto : Solicitud de patente para: **PROCESO CONTINUO
PARA CONVERTIR GAS NATURAL A
HIDROCARBUROS LÍQUIDOS**
Solicitante : **GRT, INC.**
Clase : B01J 012/000, B01J 12/00
Fecha de Solicitud : 03 de septiembre de 2008

1. Yo, Luz Clemencia DE PÁEZ, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante de la patente de la referencia, de conformidad con la sustitución de poder otorgada a mí por el doctor Emilio FERRERO, me refiero al oficio No. **8123** notificado por fijación en lista del 23 de Mayo de 2012.

2. Mediante oficio No. **8123** se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Las observaciones realizadas en el oficio son las siguientes:

2.1 De la solicitud de patente

2.1.1 Reivindicaciones

De manera resumida el Examinador ha expuesto lo siguiente:

- La reivindicación 2 hace referencia a la reivindicación 1 pero ésta no hace mención a los compuestos polihalogenados.
- Las reivindicaciones 7 y 21 no son claras porque el término “por lo menos” es impreciso y no permite distinguir la invención del estado de la técnica.
- Las reivindicaciones 8 y 21 no son claras porque hacen referencia a resultados a alcanzar, lo cual no está permitido.
- La reivindicación 16 no es clara porque la expresión “El HBr se separa del ácido bromhídrico acuoso” se refiere a separar un compuesto de él mismo lo cual es confuso.
- Las reivindicaciones 1, 19, 21 y 23 no son claras porque las expresiones “cantidad significativa”, “bajo condiciones del proceso suficientes” y “sustancialmente” no son limitativas del alcance de las reivindicaciones.

2.2 Análisis de patentabilidad**2.2.1 Novedad y Nivel Inventivo**

Para la evaluación de este requerimiento se emplea el documento D1: US 3346340. El Examinador afirma que la reivindicación 23 carece de novedad a la luz de las enseñanzas de este documento.

Las reivindicaciones 1, 3 a 7, 9 a 15, 19 a 22 no se encuentran divulgadas en el Estado de la Técnica y tienen nivel inventivo, por lo tanto cumplen con los requisitos de patentabilidad (Art 16 y 18 de la Decisión 486)

3. Respuesta a las objeciones

De este modo y con el objeto de atender las objeciones arriba mencionadas, se desea presentar las siguientes modificaciones, aclaraciones y argumentos:

3.1 Modificación de una solicitud en trámite

De acuerdo con el artículo 34 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, donde se establece que la modificación de una solicitud es posible en cualquier momento del trámite mientras no implique una ampliación de la solicitud inicial, me permito presentar un nuevo pliego reivindicatorio para aclarar las objeciones de claridad.

Así, siguiendo las amables sugerencias del Examinador se presenta un nuevo pliego reivindicatorio compuesto por veintidós (22) reivindicaciones, en el cual se han realizado las siguientes modificaciones:

- Se ha corregido el termino polihalogenados de la reivindicación 2.
- Se han eliminado las referencias a resultados a alcanzar citadas por el Examinador en las reivindicaciones 8 y 21.
- La expresión “por lo menos” ha sido modificada en las reivindicaciones 7 y 21.
- Las reivindicaciones 16, 17 y 18 han sido modificada para definir los componentes de la corriente de haluro de hidrógeno separado.
- El termino “cantidades significativas”, “condiciones de proceso suficientes” y “sustancialmente” han sido reemplazadas en las reivindicaciones 1, 19, 21 y 23.
- La reivindicación 23 ha sido eliminada del pliego reivindicatorio.

Específicamente, se quiere hacer mención a la objeción realizada por el Examinador respecto a la reivindicación 16. Es necesario recordar que los términos “HBr” y “ácido bromhídrico acuoso” no son sinónimos y no se refieren a l mismo componente. HBr hace referencia a la formula química del compuesto diatómico formado por la unión de un átomo de hidrógeno y un átomo de bromo. Por otro lado, el ácido bromhídrico (ácido bromhídrico acuoso) es compuesto acuoso que se forma al disolver el compuesto HBr en agua. Por lo tanto, a pesar de la relación evidente que existe entre estas dos sustancias, no hacen referencia al mismo compuesto. Con lo anterior, se puede establecer que es posible separar HBr de una corriente que contiene HBr y ácido bromhídrico acuoso.

Así entonces, consideramos que las modificaciones efectuadas son suficientes para aclarar la materia reivindicada y las mismas deben tenerse por sustentadas en la descripción, de acuerdo con el conocimiento de una persona medianamente versada en

CAVELIER

ABOGADOS

la materia. En consecuencia, se han atendido las recomendaciones del Examinador con respecto a las objeciones de claridad, y concisión. Por lo tanto, se solicita atentamente tener en cuenta este nuevo pliego reivindicatorio para el análisis de patentabilidad de la solicitud.

Adicionalmente, se desea presentar una solicitud divisional que consta de veintiséis (26) reivindicaciones, que encuentran soporte en la descripción, e igualmente pedimos se practique un análisis de patentabilidad sobre esta nueva solicitud.

3.2 Argumentos a favor de la patentabilidad de la presente solicitud

3.3.1 Novedad y Nivel Inventivo

El Examinador ha objetado la novedad de la reivindicación 23 según el análisis practicado en el Oficio No **8123**. Este análisis establece que el documento citado (D1 : US 3346340) hace referencia a todas y cada una de las etapas del proceso reivindicado.

Tal y como se mencionó en las modificaciones realizadas, el nuevo pliego reivindicatorio no incluye la antigua reivindicación 23. Con esto, la objeción de novedad para la patentabilidad queda superada al no reclamarse la materia de esta reivindicación eliminada.

Con respecto al Nivel Inventivo, el Examinador ha establecido en el Oficio No **8123** que la reivindicación independiente 1 cumple con este requerimiento, al igual que las reivindicaciones dependientes 3 a 7, 9 a 15, 19 a 22. Con la respuesta a las objeciones de claridad, las reivindicaciones dependientes también resultan patentables,

3.3 Conclusión

Con las modificaciones introducidas al pliego reivindicatorio acá presentadas, se superan las objeciones formuladas por el Examinador en el oficio No. **8123**.

4. Puesto que se ha dado respuesta a todas las objeciones formuladas por el Examinador, se solicita atentamente proceder al otorgamiento de la solicitud de

CAVELIER

ABOGADOS

patente. En este sentido, respetuosamente recordamos al Examinador que la patente no podrá ser negada con base en objeciones diferentes a las expuestas en la acción oficial No. **8123**, toda vez que al no haber sido trasladadas a mi representada, dicha decisión violaría tanto el tenor literal del artículo 45 de la Decisión 486 como el derecho constitucional al debido proceso.

5. Anexos

- Nuevo pliego reivindicatorio conformado por 22 reivindicaciones
- Formulario de modificaciones en solicitud pendiente
- Tasa por concepto de presentación de solicitud divisional.
- Formulario de la solicitud divisional.
- Pliego reivindicatorio de la solicitud divisional conformado por 26 reivindicaciones.
- Recibo de pago por 16 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por concepto de 480.000 pesos.
- Memoria descriptiva de la solicitud divisional con anexos.

Señor Director,

Luiz Clemencia de Páez
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén

T.P.A. No. 23.555

COLO-16676-841-001-0
 COLO-16676-841-004-4
 CNVICNVID-223748WPC16676
 No. M-2012-223748\CNV

**Industria y Comercio**
SUPERINTENDENCIA

Espacio reservado para el adhesivo de radicación

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
MODIFICACIONES Y/O CORRECCIONES**1. Identificación del Trámite**

- ☐ Error material ☒ Modificación a una Solicitud en trámite
- ☒ Patente de Invención
- ☐ Patente de Modelo de Utilidad
- ☐ Registro de Diseño Industrial
- ☐ Esquema de Trazado de Circuitos Integrados

2. Datos del solicitantePersona Natural ☐Persona Jurídica ☒**GRT, INC.**

Nombre o denominación / Nombre o razón social completa

Nombre representante legal

Tipo de empresa Micro ☐ Pequeña ☐ Mediana ☐ Otra ☐Documento de identificación: ☐ C.C. ☐ C.E. ☐ NIT ☐ Otro Número _____

Nacionalidad/País de constitución	Dirección y domicilio del titular	Ciudad
Estados Unidos de América	861, Ward Drive, Santa Barbara, California 93111	California
Dirección electrónica		No. Fax
clientes@cavelier.com		2 11 86 50
		Número telefónico
		3 47 36 11

- ☐ Autorizo expresamente a la Superintendencia de Industria y Comercio para que todas las comunicaciones sean enviadas a través de la dirección de correo electrónico

3. Datos del apoderado:**Apellidos y Nombre**
De Páez Luz Clemencia**Documento de identificación**
C.C. 35.456.344**Tarjeta profesional**
T.P.A. 23.555

Dirección y domicilio		Ciudad
Carrera 4ª No. 72 -35		Bogotá
Dirección electrónica	No. Fax	Número telefónico
cavelier@cavelier.com	2 11 86 50	3 47 36 11
En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sírvase indicar el número de su radicación o protocolo de poder general		

4. Datos del trámite

Corrección:

Expediente No 08.092.557

Aparece

Debe ser

Modificación:**Modificación al capítulo reivindicatorio.**

Presento nuevo capítulo reivindicatorio compuesto por 22 reivindicaciones y pido respetuosamente que el examen de patentabilidad sea realizado sobre estas nuevas reivindicaciones presentadas.

Respetuosamente manifiesto que a pesar de eliminar materia del pliego reivindicatorio originalmente presentado, mi representada no renuncia a la protección que pueda obtener sobre dicha materia y se reserva el derecho de presentar una solicitud divisional que la contenga durante el trámite de la presente solicitud, beneficiándose de la fecha de prioridad inicialmente reivindicada.

**Modificación al capítulo descriptivo.****Modificación al resumen.****Modificación a los dibujos.****Modificación al solicitante.****5. Anexos**

Comprobante de pago de la tasa para la presentación de la corrección y/o modificación



Poder, si fuere el caso.



Documento que contiene las modificaciones o correcciones.



Copia de la solicitud y sus anexos en formato magnético.

6. Firma	
Nombre y apellidos	Firma
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	<i>LUZ CLEMENCIA DE PAEZ</i>
C.C. 35.456.344 DE Usaquén	Tarjeta Profesional 23.555 <i>TP#23555</i>

 CNVINCA\WPC16676\ID-223804

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	Espacio reservado para el adhesivo de radicación
--	--

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
CONVERSIÓN, DIVISIÓN Y FUSIÓN DE SOLICITUDES

1. Identificación del Trámite		
☐ Conversión	☒ División	☐ Fusión
☒ Patente de Invención		
☐ Patente de Modelo de Utilidad		
☐ Registro de Diseño Industrial		
☐ Esquema de Trazado de Circuitos Integrados		

2. Datos del solicitante		
Persona Natural	☐	Persona Jurídica ☒
GRT, INC.		
Nombre o denominación / Nombre o razón social completa		
Nombre representante legal		
Tipo de empresa	Micro ☐	Pequeña ☐ Mediana ☐ Otra ☐
Documento de identificación:	☐ C.C.	☐ C.E. ☐ NIT ☐ Otro Número _____
Nacionalidad/País de constitución	Dirección y domicilio del titular	Ciudad
Estados Unidos de América	861, Ward Drive, Santa Barbara, California 93111	California
Dirección electrónica	No. Fax	Número telefónico
clientes@cavelier.com	2 11 86 50	3 47 36 11

☐ Autorizo expresamente a la Superintendencia de Industria y Comercio para que todas las comunicaciones sean enviadas a través de la dirección de correo electrónico

3. Datos del apoderado:		
Apellidos y Nombre	Documento de identificación	Tarjeta profesional
De Páez Luz Clemencia	C.C. 35.456.344	T.P.A. 23.555
Dirección y domicilio	Ciudad	
Carrera 4ª No. 72 –35	Bogotá	
Dirección electrónica	No. Fax	Número telefónico
cavelier@cavelier.com	2 11 86 50	3 47 36 11
En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sírvase indicar el número de su radicación o protocolo de poder general		

4. Datos del trámite

CONVERSION

Expediente _____

De: _____

A: _____

DIVISION

Expediente : 08.092.557

De: _____

A: _____

FUSION

Expediente _____

De: _____

A: _____

5. Comprobante de Pago No 12-0083435
Comprobante de Pago No 12-0085100

Fecha: 15 de agosto de 2012
Fecha: 21 de agosto de 2012

6. Anexos



Comprobante de pago de la tasa para la presentación de la corrección y/o modificación



Comprobante de pago por 16 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$ 480.000



Poder, si fuere el caso con el que se acredita la representación



Documento que contiene la conversión, división o fusión de la solicitud



Copia de la solicitud y sus anexos en formato magnético

7. Firma

Nombre y apellidos

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

Firma

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén

Tarjeta Profesional T.P. 23.555

TP 23555

NOTA: Esta es una solicitud de división de la materia contenida originalmente en la solicitud de patente No. 08.092.557. La solicitud de división de la materia se hace como consecuencia de las observaciones hechas por ese Despacho y que fueron dadas a conocer al solicitante por medio del oficio No. 8123 notificado por fijación en lista del 23 de mayo de 2012. Por lo tanto pido que esta solicitud de división de materia sea tratada con el beneficio de presentación de la solicitud original, esto es 03 de septiembre de 2008 y la prioridad que allí se reivindica del 03 de febrero de 2006.

Nota: La copia básica original se encuentra en el expediente No. 08.092.557.

REIVINDICACIONES:

1. Un proceso continuo para convertir una materia prima de hidrocarburo en uno o más hidrocarburos superiores que comprende:

(a) reaccionar halógeno molecular con una materia prima de hidrocarburo para formar monohaluros de alquilo, polihaluros de alquilo y haluro de hidrógeno;

(b) reaccionar algunos o todos los polihaluros de alquilo con una alimentación de alcano para formar monohaluros de alquilo adicionales;

(c) poner en contacto al menos algunos de los monohaluros de alquilo y los monohaluros de alquilo adicionales con un primer catalizador para formar una corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno adicional;

(d) separar los hidrocarburos superiores en la corriente de producto del haluro de hidrógeno y el haluro de hidrógeno adicional para formar haluro de hidrógeno separado;

(e) poner en contacto el haluro de hidrógeno separado con un segundo catalizador en la presencia de una fuente de oxígeno, para formar halógeno molecular y agua;

(f) separar el halógeno molecular del agua; y

(g) repetir las etapas (a) a (f) el número de veces deseado, donde el halógeno molecular en la etapa (f) es usado en la etapa repetida (a).

2. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, que comprende además separar monohaluros de alquilo de polihaluros de alquilo después de las etapas (a) y/o (b).

3. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde la materia prima de hidrocarburo comprende uno o más hidrocarburos C_1 - C_4 .

4. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde la materia prima de hidrocarburo comprende gas natural.

5. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde el halógeno comprende bromo.

6. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde el halógeno comprende cloro.
7. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde la alimentación de alcano comprende uno o más hidrocarburos C_2-C_5 .
8. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde algunos o todos los polihaluros de alquilo se hacen reaccionar con la alimentación de alcano para formar monohaluros de alquilo adicionales, en la presencia de un catalizador de reproporción.
9. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde el catalizador de reproporción comprende un metal, un material de metal-oxígeno, o un haluro de metal.
10. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde el primer catalizador comprende una zeolita.
11. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 10, en donde la zeolita comprende una zeolita dopada con metal o intercambiada con ión.
12. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 10, en donde la zeolita está dopada con manganeso.
13. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde el segundo catalizador comprende por lo menos un material seleccionado del grupo que consiste de CaO , CeO_2 , Co_3O_4 , CuO , NiO , MgO , carburos, nitruros, carbonos y arcillas.
14. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde el segundo catalizador comprende CuO o CeO_2 .
15. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde el segundo catalizador comprende por lo menos un material seleccionado del grupo consistente en haluros, óxidos y oxihaluros de Ag, Au, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Sr, Ta, V, W, Mg, V, o Zn.

16. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde el haluro de hidrógeno separado comprende HBr y ácido bromhídrico acuoso y en donde el HBr se separa del ácido bromhídrico acuoso utilizando destilación con oscilación de presión o destilación extractiva.
17. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 16, en donde la separación del HBr del ácido bromhídrico acuoso comprende el uso de destilación extractiva con una solución acuosa de CaBr_2 , MgBr_2 , KBr, NaBr, LiBr o mezclas de éstos, utilizadas como un agente extractor.
18. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 16, en donde la separación del HBr del ácido bromhídrico acuoso comprende el uso de destilación extractiva con ácido sulfúrico utilizado como un agente extractor.
19. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde la materia prima de hidrocarburo comprende hidrocarburos $\text{C}_2\text{-C}_5$.
20. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde la etapa (a) y etapa (b) se llevan a cabo en reactores separados.
21. Un proceso continuo para convertir una materia prima de hidrocarburo en uno o más hidrocarburos superiores, que comprende:
- (a) reaccionar halógeno molecular con una materia prima de hidrocarburo en un reactor de halogenación, para formar monohaluros de alquilo, polihaluros de alquilo y haluro de hidrógeno;
 - (b) separar la materia prima de hidrocarburos no reaccionada de los monohaluros de alquilo, polihaluros de alquilo y haluro de hidrogeno y dirigirla de regreso al reactor de halogenación;
 - (c) reaccionar algunos o todos los polihaluros de alquilo con una alimentación de alcano que contiene hidrocarburos $\text{C}_2\text{-C}_5$, para formar monohaluros de alquilo adicionales;
 - (d) poner en contacto por lo menos algunos de los monohaluros de alquilo y los monohaluros de alquilo adicionales con un primer catalizador para formar una corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno adicional;

(e) separar los hidrocarburos superiores en la corriente del producto del haluro de hidrógeno y el haluro de hidrógeno adicional para formar haluro de hidrógeno separado;

(f) poner en contacto el haluro de hidrógeno separado con un segundo catalizador en presencia de una fuente de oxígeno, para formar halógeno molecular y agua;

(g) separar el halógeno molecular del agua; y

(h) repetir las etapas (a) a (g) el número de veces deseado, donde el halógeno molecular en la etapa (f) se usa en la etapa repetida (a).

22. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 21, en donde la etapa (a) y la etapa (b) se llevan a cabo en reactores separados.



Espacio reservado para el adhesivo de radicación

**DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
CONVERSIÓN, DIVISIÓN Y FUSIÓN DE SOLICITUDES****1. Identificación del Trámite**

- ☐ Conversión ☒ División ☐ Fusión
- ☒ Patente de Invención
- ☐ Patente de Modelo de Utilidad
- ☐ Registro de Diseño Industrial
- ☐ Esquema de Trazado de Circuitos Integrados

2. Datos del solicitantePersona Natural ☐Persona Jurídica ☒**GRT, INC.**

Nombre o denominación / Nombre o razón social completa

Nombre representante legal

Tipo de empresa Micro ☐ Pequeña ☐ Mediana ☐ Otra ☐Documento de identificación: ☐ C.C. ☐ C.E. ☐ NIT ☐ Otro Número _____

Nacionalidad/País de constitución	Dirección y domicilio del titular	Ciudad
Estados Unidos de América	861, Ward Drive, Santa Barbara, California 93111	California
Dirección electrónica		No. Fax
clientes@cavelier.com		2 11 86 50
		Número telefónico
		3 47 36 11

- ☐ Autorizo expresamente a la Superintendencia de Industria y Comercio para que todas las comunicaciones sean enviadas a través de la dirección de correo electrónico

3. Datos del apoderado:Apellidos y Nombre
De Páez Luz ClemenciaDocumento de identificación
C.C. 35.456.344Tarjeta profesional
T.P.A. 23.555

Dirección y domicilio		Ciudad
Carrera 4ª No. 72 -35		Bogotá
Dirección electrónica		No. Fax
cavelier@cavelier.com		2 11 86 50
		Número telefónico
		3 47 36 11
En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sírvase indicar el número de su radicación o protocolo de poder general		

4. Datos del trámite

CONVERSION

Expediente _____

De: _____
A: _____

DIVISION

Expediente : 08.092.557
De: _____
A: _____

FUSION

Expediente _____

De: _____
A: _____

5. Comprobante de Pago No 12-0083435 Fecha: 15 de agosto de 2012
Comprobante de Pago No 12-0085100 Fecha: 21 de agosto de 2012

6. Anexos

☒

 Comprobante de pago de la tasa para la presentación de la corrección y/o modificación

☒

 Comprobante de pago por 16 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$ 480.000

☒

 Poder, si fuere el caso con el que se acredita la representación

☒

 Documento que contiene la conversión, división o fusión de la solicitud

☐

 Copia de la solicitud y sus anexos en formato magnético

7. Firma	
Nombre y apellidos LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	Firma <i>Luz Clemencia de Paez</i>
C.C 35.456.344 de Usaquén	Tarjeta Profesional T.P. 23.555 <i>TP/23555</i>

NOTA: Esta es una solicitud de división de la materia contenida originalmente en la solicitud de patente No. 08.092.557. La solicitud de división de la materia se hace como consecuencia de las observaciones hechas por ese Despacho y que fueron dadas a conocer al solicitante por medio del oficio No. 8123 notificado por fijación en lista del 23 de mayo de 2012. Por lo tanto pido que esta solicitud de división de materia sea tratada con el beneficio de presentación de la solicitud original, esto es 03 de septiembre de 2008 y la prioridad que allí se reivindica del 03 de febrero de 2006.

Nota: La copia básica original se encuentra en el expediente No. 08.092.557.

PROCESO CONTINUO PARA CONVERTIR GAS NATURAL A

HIDROCARBUROS LÍQUIDOS

CAMPO DE LA INVENCION

5

[0001] Esta invención se relaciona de manera general con un acoplamiento carbono-carbono y, más particularmente, con métodos para convertir materia prima de hidrocarburo en productos útiles.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] Los científicos han buscado maneras eficientes de convertir metano y otros hidrocarburos en hidrocarburos de cadena más larga, olefinas, hidrocarburos aromáticos, y otros productos. La activación del enlace CH ha sido el foco de intensa investigación durante décadas, con resultados mezclados. Los procesos más eficientes podrían crear valor en un número de formas, que incluyen facilitar la utilización de las materias primas de hidrocarburo remotamente localizadas (tal como gas natural no utilizable) a través de la conversión en combustibles y materias primas más fácilmente transportables y útiles, y permitiendo el uso de materias primas poco costosas (por ejemplo, metano y otros hidrocarburos livianos) para productos finales a menudo hechos de hidrocarburos superiores.

[0003] La U.S. 6,525,230 describe métodos para convertir alcanos y otros compuestos que utilizan un "reactor de zona" comprendido de primera, segunda y tercera zonas que definen un interior no segregado hueco. El oxígeno reacciona con bromuro metálico en la primera zona para suministrar bromuro; el bromuro reacciona con alcano en la segunda zona para formar bromuro de alquilo y

25

bromuro de hidrógeno; y el bromuro de alquilo reacciona con óxido de metal en la tercera zona para formar el producto correspondiente. En una modalidad, el flujo de gases a través del reactor se reversa para convertir el óxido de metal de nuevo a bromuro de metal y para convertir el bromuro de metal de nuevo a óxido de metal. El reactor se opera esencialmente en un modo cíclico.

[0004] La U.S. 6,452,058 describe un proceso de halogenación oxidativo para producir haluros de alquilo de un alcano, haluro de hidrógeno, y, preferiblemente, oxígeno, utilizando un haluro de tierra rara o un catalizador de oxihaluro. También se menciona la alternativa de utilizar halógeno molecular. Otras patentes, tales como las U.S. 3,172,915, 3,657,367, 4,769,504, y 4,795,843, describen el uso de catalizadores de haluro de metal para halogenación oxidativa de alcanos. La halogenación oxidativa, sin embargo, tiene varias desventajas, que incluyen la producción de productos perhalogenados y una cantidad inaceptable de productos de oxidación profunda (CO y CO₂).

[0005] Tres solicitudes de patentes U.S. publicadas, Pub. Nos. 2005/0234276, 2005/0234277, y 2006/0100469 (cada una de Waycuilis), describen procesos basados en bromo para convertir alcanos gaseosos en hidrocarburos líquidos. Se describen varias etapas básicas, que incluyen (1) hacer reaccionar bromo con alcanos para producir bromuros de alquilo y ácido bromhídrico (brominación), (2) hacer reaccionar el bromuro de alquilo y el producto de ácido bromhídrico con un catalizador cristalino de aluminosilicato para formar hidrocarburos de peso molecular superior y ácido bromhídrico (acoplante), (3) neutralizar el ácido bromhídrico mediante la reacción con una solución acuosa de sales de bromuro metálico parcialmente oxidadas (como óxidos de metal/oxibromuros/bromuros) para producir una sal de bromuro metálica y agua en una solución acuosa, o

mediante la reacción del ácido bromhídrico con aire sobre un catalizador de bromuro metálico, y (4) regenerar bromo mediante la reacción de una sal de bromuro metálico con oxígeno para producir bromo y una sal oxidada. Los inconvenientes potenciales de los procesos incluyen bajas conversiones de metano; tiempos de espacio cortos y el potencial resultante para menos del 100% de la conversión de bromo; sobrebrominación de desperdicio de etano, propano, y alcanos superiores, que da como resultado la formación de dibromometano y otros alcanos polibrominados, que similarmente formarán coque bajo las condiciones de reacción descritas; comparativamente las bajas conversiones de bromuro de alquilo; la necesidad de separar la corriente de producto de hidrocarburo de una corriente de ácido hidrohálico acuosa; y una captura inadecuada de halógeno durante la regeneración del catalizador para remover el coque que contiene el halógeno. Además, la ventilación propuesta de esta corriente que contiene bromo es tanto económica como ambientalmente inaceptable.

[0006] El proceso de Waycuilis también requiere aparentemente la operación a temperaturas relativamente bajas para evitar la selectividad significativa al metano. El resultado probable sería la conversión incompleta de especies de bromuro de alquilo y, porque el proceso descrito se efectúa en la división de la corriente para recuperar los productos, una cantidad considerable de bromuros de alquilo no convertidos probablemente dejarían el proceso con los productos. Esto representa una pérdida inaceptable de bromo (como bromuro de metilo no convertido) y una eficiencia de carbono reducida).

[0007] La neutralización del ácido bromhídrico mediante la reacción con una solución acuosa de sales de bromuro metálico parcialmente oxidadas y la reacción posterior de las sales de bromuro metálicas formadas con el oxígeno para producir

bromo y una sal oxidada, como la describe Waycuilis, también tiene numerosas desventajas. Primero, cualquier dióxido de carbono presente formará carbonatos en la suspensión lo cual no será regenerable. Segundo, la temperatura máxima se limita debido a los incrementos de presión que son intolerables por encima de aproximadamente 200 °C, evitando así la recuperación completa de halógeno. Tercero, aunque el uso de óxidos de metal activos para redox (por ejemplo, óxidos de V, Cr, Mn, Fe, Co, Ce, y Cu) contribuirá a la formación de bromo molecular durante la neutralización del ácido bromhídrico, la conversión de HBr incompleta debido al uso de una sal de bromuro sólido dará como resultado a su vez una pérdida significativa de bromo del sistema (en la fase acuosa). Teniendo en cuenta que se utilizó un exceso de aire, la sal de bromuro podría eventualmente ser convertida a la forma de óxido, deteniendo cualquier pérdida adicional de HBr en el agua descartada.

[0008] Para separar el agua del bromo, Waycuilis describe el uso de la condensación y la separación de fase para producir bromo líquido semi-seco y una mezcla de agua/bromo. Otros medios para separar el agua del bromo, tal como utilizar un gas inerte para separar el bromo de la fase acuosa o utilizar métodos basados en adsorción también se han propuesto por otros; sin embargo, tales métodos son minimamente efectivos y dan como resultado una pérdida total significativa del halógeno.

[0009] El proceso de oxiclорinación de la técnica anterior remueve primero el agua del HCl (una etapa costosa) y luego hace reaccionar el HCl con oxígeno e hidrocarburo directamente. Los procesos de oxiclорinación efectúan la separación del HCl de los alcanos que no reaccionaron y los productos de hidrocarburo superior al utilizar la absorción del agua, y la posterior recuperación del HCl

anhidro del ácido clorhídrico acuoso. La Patente U.S. No. 2,220,570 describe un proceso y aparato para la absorción de HCl en agua donde el calor de la absorción se disipa al poner en contacto el gas de HCl con el aire ambiente, y también mediante la vaporización del agua. Un proceso para producir ácido clorhídrico acuoso con una concentración de por lo menos 35.5 % en peso al absorber HCl gaseosos en agua se describe en la Patente U.S. No. 4,488,884. La Patente U.S. No. 3,779,870 enseña un proceso para la recuperación de gas de HCl anhidro mediante la destilación extractiva utilizando una sal de cloruro. La Patente U.S. No. 4,259,309 enseña un método para producir HCl gaseoso de HCl acuoso diluido utilizando una amina junto con un disolvente no miscible en agua inerte.

[0010] Aunque los investigadores han hecho algún progreso en la búsqueda de sendas de activación de enlaces CH más eficientes para convertir el gas natural y otras materias primas de hidrocarburo en combustibles y otros productos, subsiste una tremenda necesidad de un proceso continuo, económicamente viable y más eficiente.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0011] En un aspecto de la invención, se suministra un proceso continuo para convertir metano, gas natural, y otras materias primas en uno o más hidrocarburos u olefinas superiores. En una modalidad de la invención, el proceso incluye las etapas de halogenación de alcano, "reproporción" de compuestos polihalogenados para incrementar la cantidad de monohaluros que se forman, la oligomerización (acoplamiento C-C) de haluros de alquilo (y opcionalmente, olefinas) para formar productos con un número de carbono superior, la separación

de los productos del haluro de hidrógeno, la regeneración continua del halógeno, y la separación y recuperación del halógeno molecular del agua.

[0012] La invención explota el descubrimiento de que, luego del consumo de sustancialmente todo el halógeno molecular en un reactor de halogenación de alcano, los hidrocarburos polihalogenados que se forman pueden reaccionar con alcanos no halogenados para mejorar el rendimiento total de los monohaluros, que reaccionan en etapas de proceso posteriores más eficientemente – y forman productos más deseables – que las especies polihalogenadas. Después de la reacción de halogenación de alcano inicial, que consume sustancialmente todo el halógeno molecular, la halogenación adicional se logra al transferir el halógeno de los alcanos polihalogenados a alcanos no halogenados, reduciendo de esta manera la pérdida de carbono y la formación de coque. Por ejemplo, el dibromometano se puede reproporcionar con metano para formar bromuro de metilo, y el dibromometano se puede reproporcionar con etano o propano para formar bromuro de etilo y etileno y/o bromuro de propilo y propileno. Aunque no se quiere estar ligado por la teoría, se cree que, en algunas modalidades, el enriquecimiento de monohaluro también se produce vía la formación de olefina seguido por la reacción con alcanos polihalogenados. En algunas modalidades, la reproporciónación se facilita por un catalizador.

[0013] La invención suministra un número de subprocesos únicos, mejoras, y ventajas, que incluyen la reproporciónación de polihaluros; la recuperación de halógeno liberado durante la quema de coque de requisito; la regeneración continua del halógeno molecular a través de la reacción de haluro de hidrógeno y el oxígeno sobre un catalizador (que permite que el proceso total opere continuamente); y el uso de materiales anti-corrosión cuidadosamente seleccionados para manejar la naturaleza inherentemente corrosiva del proceso

basado en halógeno (que permiten que el proceso se practique comercialmente); y el uso de los catalizadores apropiados, confiables durante la generación de halógeno de largo plazo. El reactor de brominación se puede operar adiabáticamente y sobre un amplio rango de temperatura. El dióxido de carbono y el agua son fácilmente tolerados, como son las impurezas del hidrocarburo en trazas. La pérdida de carbono debida a la formación de coque se minimiza al diseñar mediante monohaluros preferencialmente reaccionantes sobre un catalizador acoplante tal como una zeolita u otros materiales de oxígeno de metal reactivos. La recuperación completa del halógeno para la reutilización también es una ventaja importante de la invención.

[0014] Estos descubrimientos, integrados en un proceso total, son la base para la invención y ofrecen un avance real para tales aplicaciones como la conversión de gas natural a combustibles líquidos (que incluyen gasolina y aditivos de gasolina) y químicos (que incluyen aromáticos, tales como benceno, xileno, y tolueno, y olefinas ligeras, tales como etileno y propileno).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0015] La FIG. 1 es una vista esquemática de una modalidad de un proceso continuo para convertir metano o gas natural en químicos de hidrocarburo de acuerdo con la invención;

[0016] La FIG. 2 es una vista esquemática de una modalidad de un proceso continuo para convertir metano o gas natural en combustibles de hidrocarburo de acuerdo con la invención;

[0017] La FIG. 3 es una vista esquemática de un subproceso para reproporcionar polihaluros de acuerdo con una modalidad alternativa de la invención;

5 **[0018]** La FIG. 4 es una vista esquemática de una modalidad de una columna de separación de monobromuro, para el uso en la práctica de la invención.

[0019] La FIG. 5 es una vista esquemática de una modalidad de un sistema de destilación extractivo, para uso en la práctica de la invención.

10

[0020] La FIG. 6 es un diagrama de bloque simplificado de una modalidad del proceso continuo para convertir alcanos en productos de hidrocarburo de acuerdo con la invención, en donde el agua se separa de los productos de hidrocarburo;

15 **[0021]** La FIG. 7 es un diagrama de bloque simplificado de una modalidad de un proceso continuo para convertir alcanos en productos de hidrocarburo de acuerdo con la invención, en donde el agua se separa después de la etapa de brominación del alcano;

20 **[0022]** La FIG. 8 es una gráfica de conversión de bromobenceno y de producción de benceno como una función del tiempo, para un experimento conducido de acuerdo con una modalidad de la invención; y

[0023] La FIG. 9 es una gráfica de la efectividad del catalizador como una
25 función del tiempo, para un experimento conducido de acuerdo con una modalidad de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0024] La presente invención suministra un proceso químico que le posibilita al gas natural y a otras materias primas de hidrocarburo convertirse en productos de hidrocarburo de peso molecular superior, utilizando halógeno molecular para activar los enlaces C-H en la materia prima. De acuerdo con un aspecto de la invención, un proceso continuo para convertir una materia prima de hidrocarburo en uno o más hidrocarburos superiores comprende las etapas de (a) formar haluros de alquilo al hacer reaccionar halógeno molecular con una materia prima de hidrocarburo (preferiblemente una materia prima que contiene metano), bajo condiciones de proceso suficientes para formar haluros de alquilo y haluro de hidrógeno, por medio de lo cual sustancialmente todo el halógeno molecular se consume; (b) formar haluros de alquilo reproporcionados al hacer reaccionar alguno o todos los haluros de alquilo con una alimentación de alcano, por medio de la cual la fracción de hidrocarburos monohalogenados presente se incrementa; (c) poner en contacto los haluros de alquilo reproporcionados con un primer catalizador bajo condiciones de proceso suficientes para formar hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno adicional; (d) separar los hidrocarburos superiores del haluro de hidrógeno; (e) regenerar halógeno molecular al poner en contacto el haluro de hidrógeno con un segundo catalizador en la presencia de una fuente de oxígeno, bajo condiciones de proceso suficientes para formar halógeno molecular y agua; (f) separar el halógeno molecular de agua para permitir la reutilización del halógeno; (g) repetir las etapas (a) a (f) el número de veces deseado. Estas etapas se pueden llevar a cabo en el orden presentado o, alternativamente, en un orden diferente.

[0025] De acuerdo a un segundo aspecto de la invención, un proceso continuo para convertir una materia prima de hidrocarburo en uno o más hidrocarburos superiores comprende las etapas de (a) formar haluros de alquilo al hacer reaccionar halógeno molecular con una materia prima de hidrocarburo que contiene metano en un reactor de halogenación, bajo condiciones de proceso suficientes para formar haluros de alquilo y haluro de hidrógeno, por medio del cual sustancialmente todo el halógeno molecular se consume; (b) separar el metano no reaccionado de los haluros de alquilo y dirigirlo de regreso hacia el reactor de halogenación; (c) formar haluros de alquilo reproporcionados al hacer reaccionar algunos o todos los haluros de alquilo con una alimentación de alcano que contiene por lo menos 1% en volumen de uno o más hidrocarburos C2-C5, por medio del cual la fracción de hidrocarburos monohalogenados presentes se incrementa; (d) poner en contacto los haluros de alquilo reproporcionados con un primer catalizador bajo condiciones de proceso suficientes para formar hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno adicional; (e) separar los hidrocarburos superiores del haluro de hidrógeno; (f) regenerar el halógeno molecular al poner en contacto el haluro de hidrógeno con un segundo catalizador en la presencia de una fuente de oxígeno, bajo condiciones de proceso suficientes para formar halógeno molecular y agua; (g) separar el halógeno molecular de agua para permitir la reutilización del halógeno; y (h) repetir las etapas (a) a (g) un número de veces deseado.

[0026] En cada uno de los aspectos de las modalidades de la invención, se pretende que los haluros de alquilo formados en la etapa (a) puedan ser todos los mismos (por ejemplo, 100% bromometano) o, más típicamente, diferentes (por ejemplo, mezclas de bromometano, dibromometano, dibromoetano, etc). De manera similar se contempla que los "hidrocarburos superiores" formados en la

etapa (c) puedan ser todos los mismos (por ejemplo, 100% de isooctano) o, más típicamente, diferentes (por ejemplo, mezclas de compuestos alifáticos y/o aromáticos). Como se utiliza aquí, el término "hidrocarburos superiores" se refiere a hidrocarburos que tienen un número superior de átomos de carbono que uno o más de los componentes de la materia prima de hidrocarburo, así como también los hidrocarburos olefínicos que tienen el mismo o mayor número de átomos de carbono como uno o más componentes de la materia prima de hidrocarburo. Por ejemplo, si la materia prima es gas natural – típicamente una mezcla de hidrocarburos livianos, predominantemente metano, con cantidades inferiores de etano, propano, y butano, y aún cantidades más pequeñas de hidrocarburos de cadena larga tales como pentano, hexano, etc.- el o los "hidrocarburo(s) superior(es)" producido de acuerdo con la invención puede incluir un C₂ o un hidrocarburo superior, tal como etano, propano, butano, hidrocarburos C₅+, hidrocarburos aromáticos, etc., y opcionalmente etileno, propileno, y/o olefinas más largas. El término "hidrocarburos livianos" (algunas veces abreviado "LHC") se refiere a hidrocarburos C₁-C₄, por ejemplo, metano, etano, propano, etileno, propileno, butanos, y butenos, todos los cuales son normalmente gases a temperatura y presión atmosférica ambiente.

[0027] Ejemplos no limitantes de materias primas de hidrocarburo apropiadas para el uso en la presente invención incluyen alcanos, por ejemplo, metano, etano, propano, y aún alcanos más largos; olefinas; gas natural y otras mezclas de hidrocarburos. En la mayoría de los casos, la materia prima será principalmente de naturaleza alifática. Ciertos procesos de refinería del petróleo producen corrientes de hidrocarburo ligeras (así denominadas "fracciones volátiles", típicamente una mezcla de hidrocarburos C₁-C₃), que se pueden utilizar con o sin metano agregado como la materia prima de hidrocarburo en una modalidad de la invención.

[0028] Los halógenos representativos incluyen bromo (Br_2) y cloro (Cl_2). También se contempla que se pueda utilizar fluor o yodo, aunque no necesariamente con resultados equivalentes. Algunos de los problemas asociados con el fluor pueden ser probablemente manejados al utilizar corrientes diluidas de fluor (por ejemplo, gas de fluor llevado por helio, nitrógeno, u otro diluyente). Se espera, sin embargo, que condiciones de reacción más vigorosas se requerirán para que los fluoruros de alquilo se acoplen y formen hidrocarburos superiores, debido a la resistencia del enlace fluor-carbono. Similarmente, los problemas asociados con el yodo (tal como la naturaleza endotérmica de ciertas reacciones de yodo) pueden probablemente ser manejadas al llevar a cabo las reacciones de halogenación y/o acoplamiento a temperaturas y/o presiones superiores. Se prefiere el uso de bromo y cloro, siendo el bromo el más preferido.

[0029] Las FIGS. 1 y 2 ilustran esquemáticamente dos modalidades no limitantes de un proceso de acuerdo con la invención, con la FIG. 1 que describe un proceso para elaborar químicos de hidrocarburo (por ejemplo, benceno, tolueno, xilenos, otros compuestos aromáticos, etc.), y la FIG. 2 que describe un proceso para elaborar hidrocarburos de grado combustible, por ejemplo, hidrocarburos que comprenden una cantidad predominante de C_5 e hidrocarburos alifáticos superiores y (opcionalmente) hidrocarburos aromáticos. La diferencia primaria en las dos modalidades es que el proceso descrito en la FIG. 2 le falta la primera unidad de separación (SEP I) y no retornan las especies polibrominadas al reactor de brominación para la "reproporción". En el esquema mostrado en la FIG. 2, la cantidad de polibromuros producidos se reduce significativamente al introducir gases livianos en el reactor de brominación. Los polibromuros (de la brominación del metano) reaccionan con los gases livianos para formar monobromoalcanos. Por conveniencia, las figuras describen un proceso basado

en bromo. En modalidades alternativas de la invención, sin embargo, se utiliza cloro u otros halógenos.

[0030] Como se muestra en la FIG. 1, el gas natural (u otra materia prima de hidrocarburo) y bromo molecular se llevan por las líneas separadas 1, 2 hacia un reactor de brominación calentado 3 y se le permite reaccionar. Los productos (HBr, alquil bromuros, opcionalmente olefinas), y posiblemente hidrocarburos no reaccionados, salen del reactor y se llevan por una línea 4 hacia una primera unidad de separación 5 (SEP I) donde los hidrocarburos monobrominados y el HBr se separan de hidrocarburos polibrominados. Los polibromuros se llevan por una línea 6 de regreso al reactor de brominación, donde ellos sufren la “reproporción” con metano y/o otros hidrocarburos livianos, que están presentes en el gas natural y/o se introducen en el reactor de brominación como se describe adelante.

[0031] La reproporción de los polibromuros formados durante la reacción de brominación enriquece la corriente de salida con monobromuros y especies olefínicas, y reduce la cantidad de hidrocarburos polibrominados que ingresan al reactor de acoplamiento. Esto, a su vez, reduce la cantidad de coque que se forma durante las reacciones de acoplamiento carbono-carbono. Para producción a gran escala de hidrocarburos aromáticos, es posible emplear unidades de separación adicional, que pueden purificar además la corriente de alimentación al reactor de acoplamiento al separar y reciclar los polibromuros, reduciendo de esta manera la cantidad de coque y el requisito de bromo total.

[0032] La materia prima de hidrocarburo no reaccionada, HBr, monobromuros, y (opcionalmente) olefinas formadas en el reactor de brominación se llevan por

una línea 7, a través de un intercambiador de calor 8, e ingresan al reactor de acoplamiento calentado 9, donde los monobromuros (y, opcionalmente, cualquier olefina presente) reaccionan en la presencia de un catalizador de acoplamiento para formar hidrocarburos superiores. HBr, hidrocarburos superiores, y (posiblemente) hidrocarburos no reaccionados y bromuros de alquilo salen del reactor de acoplamiento y se llevan por una línea 10, a través de otro intercambiador de calor 11, e ingresan a una unidad de absorción de HBr 12. El agua se introduce en la unidad a través de una línea separada 13. El HBr se absorbe en esta unidad, la cual puede ser una columna empacada u otro dispositivo para poner en contacto gas-líquido. El efluente, que contiene los hidrocarburos líquidos y HBr acuoso, se lleva por una línea 14 a un divisor líquido-líquido 15, cuya fase separa los hidrocarburos líquidos de la corriente de HBr acuosa. Los productos de hidrocarburo líquido se llevan entonces por una línea 16 a una unidad de limpieza del producto 17 para producir los productos de hidrocarburo final.

[0033] Después de que el HBr se separa de los productos de hidrocarburo y el metano no reaccionado (y cualquiera otros hidrocarburos livianos que puedan estar presentes) en la unidad de absorción del HBr, el metano (y otros hidrocarburos líquidos, si existe alguno) se lleva por una línea 18 hacia una segunda unidad de separación 19 (SEP II), que emplea adsorción oscilante de presión o temperatura, separación basada en membrana, destilación criogénica (preferible para producción a gran escala), o otra tecnología de separación adecuada. El metano, y posiblemente otros hidrocarburos livianos, se regresan al reactor de brominación por vía de una o más líneas 20, 21. En la modalidad mostrada, el metano está dirigido a una región corriente arriba o "zona" del reactor de brominación, aunque otros hidrocarburos livianos están dirigidos a una zona de

corriente media o corriente abajo del reactor (el último para facilitar la reproporción de los polibromuros).

[0034] La corriente de HBr acuosa que evoluciona del divisor líquido-líquido se lleva por una línea 22 a una unidad de generación de bromo 23. El oxígeno, aire, o el gas enriquecido con oxígeno también se alimenta a una unidad a través de una línea separada 24. El bromo se regenera al hacer reaccionar HBr con oxígeno en la presencia de un catalizador adecuado. La corriente resultante contiene agua, bromo molecular, oxígeno, nitrógeno (si se utilizó aire como fuente de oxígeno), y posiblemente otros gases. Esta corriente de producto se lleva por una línea 25 a través de un intercambiador de calor 26 hacia una unidad de vaporización instantánea 27, que separa la mayoría del bromo molecular del agua, oxígeno, nitrógeno, y otros gases (si existe alguno) que estén presentes. El bromo molecular, sea como líquido o vapor (y que contiene no más de una traza de H_2O), se lleva por una línea 28 a un intercambiador de calor 29, y luego regresa al reactor de brominación.

[0035] El agua provenientes desde la unidad de vaporización instantánea (que contiene hasta 3% en peso de bromo molecular) se envía por una línea 30 a una unidad de destilación 31, que produce agua como la corriente de fondo y el bromo azeótropo bromo-agua como un destilado. El destilado se regresa a través de una línea 32 de regreso a la unidad de vaporización instantánea.

[0036] Los productos gaseosos de la unidad de vaporización (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, opcionalmente otros gases, y no más que una cantidad menor o en traza de bromo) se lleva por una línea 33 a una unidad absorbadora de bromo 34, que separa el bromo molecular de otros gases. El bromo recuperado se

lleva entonces por una línea 35 a través de un intercambiador de calor 29 y reintroducido en el reactor de brominación. La cantidad de bromo que ingresa al absorbedor se puede reducir adicionalmente al incrementar la cantidad de bromo recuperado en la etapa instantánea al emplear soluciones de salmuera y dirigir el enfriamiento de contacto para permitir el uso de temperaturas por debajo de 0° Centígrados. Los otros gases (por ejemplo, nitrógeno, oxígeno) se pueden escapar a la atmósfera.

[0037] Varias modalidades y características de los subprocesos individuales y otras mejoras para llevar a cabo la invención se describirán ahora en más detalle.

[0038] Brominación

[0039] La brominación de la materia prima de hidrocarburo se lleva a cabo en un lecho fijo, lecho fluidizado, u otro reactor adecuado, a una temperatura y presión tal que los productos de brominación y los reactivos son gases, por ejemplo, 1-50 atm, 150-600 °C, más preferiblemente 400-600 °C, aún más preferiblemente, 450-515 °C, con un tiempo de residencia de 1-60 segundos, más preferiblemente 1-15 segundos. Las temperaturas superiores tienden a favorecer la formación de coque, aunque las temperaturas bajas requieren reactores mayores. Utilizar un lecho fluidizable ofrece la ventaja de una transferencia de calor mejorada.

[0040] La brominación de alcano se puede iniciar utilizando calor o luz, siendo preferido los medios térmicos. En una modalidad, el reactor también contiene un catalizador de halogenación, tal como una zeolita, aluminosilicato amorfo, zirconio ácida, tungstato, ácidos fosfóricos sólidos, óxidos de metal, óxidos de metal

mezclados, haluros de metal, haluros de metal mezclados (el metal en tales casos es, por ejemplo, níquel, cobre, cerio, cobalto, etc.), y/o otros catalizadores como se describe, por ejemplo, en la U.S. 3,935,289 y 4,971,644. En una modalidad alternativa, el reactor contiene un material inerte poroso o no poroso que
5 suministra un área de superficie suficiente para retener el coque formado en el reactor y evitar que éste escape. El material inerte también promueve la formación de los hidrocarburos polihalogenados, tal como tribromopropano. En aún otra modalidad, tanto un catalizador como un material inerte se suministran en el reactor. Opcionalmente, el reactor contiene diferentes regiones o zonas para
10 permitir, en o más zonas, la conversión completa del bromo molecular para producir bromuros de alquilo y bromuro de hidrógeno.

[0041] La reacción de brominación también se puede llevar a cabo en la presencia de un catalizador de isomerización, tal como un bromuro de metal (por
15 ejemplo, NaBr, KBr, CuBr, NiBr₂, MgBr₂, CaBr₂), óxido de metal (por ejemplo, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃), o metal (Pt, Pd, Ru, Ir, Rh) para ayudar a generar el o los isómeros brominados deseados. En razón a que las condiciones de isomerización y brominación son similares, la brominación y la isomerización se pueden llevar a cabo en el mismo recipiente reactor. Alternativamente, se puede utilizar un reactor
20 de isomerización separado, localizado corriente abajo del reactor de brominación y corriente arriba del reactor de acoplamiento.

[0042] Reproporciónación

25 **[0043]** En algunas modalidades, una característica clave de la invención es la “reproporciónación” de los hidrocarburos polihalogenados (polihaluros), es decir, hidrocarburos halogenados que contienen dos o más átomos de halógeno por

molécula. Los alcanos monohalogenados (monohaluros) creados durante la reacción de halogenación son deseables como especies reactivas predominantes para las reacciones de acoplamiento posteriores y la formación de hidrocarburos de peso molecular superior. Para ciertas selectividades del producto, pueden ser deseables alcanos polihalogenados. La reproporción permite un enriquecimiento deseado de monohaluros para ser logrado al hacer reaccionar los haluros de alquilo polihalogenados con alcanos no halogenados, generalmente en la ausencia sustancial de halógenos moleculares, para controlar la proporción de las especies mono a polihalogenadas. Por ejemplo, el dibromometano reacciona con metano para producir metil bromuro; el dibromometano reacciona con propano para producir metil bromuro y propil bromuro y/o propileno; y así sucesivamente.

[0044] La reproporción reactiva se logra al permitirle a la materia prima de hidrocarburo y/o a los alcanos reciclados reaccionar con especies polihalogenadas del reactor de halogenación, preferiblemente en ausencia sustancial del halógeno molecular. Como una materia práctica, sustancialmente todo el halógeno molecular que ingresa al reactor de halogenación se consume rápidamente, formando mono y polihaluros; por lo tanto la reproporción de bromuros superiores se puede lograr simplemente al introducir polibromuros en una región media o corriente abajo o “zona” del reactor de halogenación, calentada opcionalmente a una temperatura que difiere de la temperatura del resto del reactor.

[0045] Alternativamente, la reproporción se puede llevar a cabo en un “reactor de reproporción”, separado, donde a los polihaluros y a los alcanos no halogenados se les permite reaccionar, preferiblemente en ausencia sustancial de halógeno molecular. La FIG. 3 ilustra una de tales modalidades donde, para

claridad, solamente se muestran los elementos significativos del sistema. Como en la FIG. 1, el gas natural u otra materia prima de hidrocarburo y el bromo molecular se llevan por las líneas separadas 1, 2 a un reactor de brominación calentado 3 y se les permite reaccionar. Los productos (HBr, bromuros de alquilo) y posiblemente los hidrocarburos no reaccionados, salen del reactor y se llevan por una línea 4 a una primera unidad de separación 5 (SEP I), donde los hidrocarburos monobrominados y el HBr se separan de los hidrocarburos polibrominados. Los monobromuros, HBr, y posiblemente los hidrocarburos no reaccionados se llevan por una línea 7, a través de un intercambiador de calor 8, a un reactor de acoplamiento 9, y se les permite reaccionar, como se muestra en la FIG. 1. Los polibromuros se llevan por una línea 6 a un reactor de reproporción 36. El gas natural adicional u otra materia prima de alcano también se introduce en el reactor de reproporción, por vía de una línea 37. Los polibromuros reaccionan con alcanos no brominados en el reactor de reproporción para formar monobromuros, que se llevan por una línea 38 al reactor de acoplamiento 9, después de pasar primero a través de un intercambiador de calor.

[0046] En otra modalidad de la invención (no mostrada), donde la materia prima del hidrocarburo comprende gas natural que contiene una cantidad considerable de C₂ e hidrocarburos superiores, la alimentación de gas natural "fresco" se introduce directamente en el reactor de reproporción, y el metano reciclado (que pasa a través del reactor de reproporción no convertido) se lleva de regreso hacia el reactor de halogenación.

[0047] La reproporción es térmicamente manejada y/o facilitada por el uso de un catalizador. Ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados incluyen

óxidos de metal, haluros de metal, y zeolitas. La U.S. 4,654,449 describe la reproporción de alcanos polihalogenados con alcanos que utilizan un catalizador de zeolita ácida. La U.S. 2,979,541 y 3,026,361 describen el uso de tetracloruro de carbono como un agente clorinante para metano, etano, propano y sus análogos clorinados. Todas las tres patentes se incorporan como referencia aquí en su totalidad. Utilizando la reproporción en el contexto de un proceso continuo para el enriquecimiento de depósitos de alimentación reactiva para la producción de hidrocarburos superiores nunca se ha descrito de acuerdo con nuestro entender.

10 [0048] La reproporción de los alcanos C1-C5 con dibromometano y/o otros polibromuros ocurre a temperaturas que varían desde 350 a 550 °C, dependiendo de la temperatura óptima de él o los polibromuros que están presentes y él o los alcanos que son brominados. Además, la reproporción
15 procede más rápidamente a presiones elevadas (por ejemplo, 2-30 bar). Al lograr una conversión de metano inicial alta en el reactor de halogenación, se crean cantidades sustanciales de di y tribromometano; aquellas especies se pueden utilizar como reactivos de brominación en la etapa de reproporción. Utilizando di y tribromometano se permite la brominación controlada de los
20 alcanos C1-C5 a bromoalcanos C1-C5 monobrominados y olefinas C2-C5. La reproporción de di y tribromometano facilita la conversión de metano inicial alta durante la brominación, que debe reducir la tasa de flujo de reciclamiento de metano y enriquece la corriente de gas reactiva con monobromoalcanos C2-C5 y olefinas, que acoplan los productos líquidos sobre una variedad de catalizadores,
25 que incluyen zeolitas. Este es un avance principal del nuevo proceso.

[0049] En otra modalidad de la invención, la reproporción se lleva a cabo sin separar primero los polihaluros en una unidad de separación. Esto se facilita al empacar la “zona de reproporción” con un catalizador, tal como una zeolita, que permite que la reacción ocurra a una temperatura reducida. Por ejemplo, aunque el propano reacciona con dibromometano para formar bromometano y bromopropano (un ejemplo de “reproporción”), la reacción no ocurre a un grado apreciable de temperatura por debajo de aproximadamente 500°C. El uso de una zeolita puede permitir que ocurra la reproporción a una temperatura reducida, posibilitando que especies tales como el metano y el etano sean brominadas en una zona del reactor, y di, tri, y otros polibromuros sean reproporciónados en otra zona del reactor.

[0050] Recuperación del Bromo Durante el Descoqueo

[0051] Inevitablemente, la formación de coque ocurrirá en los procesos de halogenación y reproporción. Si se utilizan los catalizadores en el o los reactores o la o las zonas del reactor, los catalizadores se pueden desactivar por el coque; por lo tanto, se requiere la remoción periódica de los depósitos carbonáceos. Además, hemos descubierto que, dentro del coque que se forma, también se puede encontrar bromo, y es altamente deseable que este bromo se recupere con el fin de minimizar la pérdida de bromo en el proceso total, que es importante tanto por razones económicas como ambientales.

[0052] Varias formas de bromo están presentes: HBr, bromos orgánicos tales como bromuro de metilo y dibromometano, y bromo molecular. La invención suministra medios para recuperar este bromo del proceso de descoqueo. En una modalidad preferida, un reactor dado es conmutado fuera de línea y se introduce

aire u oxígeno para quemar los depósitos de carbono y producir HBr de los residuos de bromo residual. El gas efluente se agrega a la corriente reactiva de aire (u oxígeno) alimentada al reactor de generación de bromo, facilitando de esta manera la recuperación completa del bromo. Este proceso se repite
5 periódicamente.

[0053] Aunque un reactor dado está fuera de línea, el proceso total puede, sin embargo, operarse sin interrupción al utilizar un reactor de reserva, que está dispuesto en paralelo con su reactor contra parte. Por ejemplo, los reactores de
10 brominación gemela y los reactores de acoplamiento gemelo se pueden utilizar, con gases de proceso que divergen de uno, pero no ambos, reactores de brominación (o reactores de acoplamiento) cuando se desea la operación de descoqueo. El uso de un lecho fluidizado puede reducir la formación de coque y facilitar la remoción del calor y la regeneración del catalizador.

[0054] Otra modalidad del proceso de descoqueo involucra el descoqueo no oxidativo utilizando un alcano o una mezcla de alcanos, que puede reducir tanto la pérdida de productos adsorbidos como el requisito del oxígeno del proceso. En otra modalidad del proceso de descoqueo, un oxidante tal como oxígeno, aire, o
20 aire enriquecido es co-alimentado a una sección de brominación para convertir el coque en un dióxido de carbono y/o monóxido de carbono durante la reacción de brominación, eliminando así o reduciendo así el requisito de descoqueo fuera de línea.

[0055] Separación de Haluro de Alquilo

25

[0056] La presencia de grandes concentraciones de especies polihalogenadas en la alimentación al reactor de acoplamiento pueden resultar en un incremento en la formación de coque. En muchas aplicaciones, tal como la producción de aromáticos y olefinas ligeras, es deseable alimentar solamente monohaluros al reactor de acoplamiento para mejorar la conversión a los productos. En una modalidad de la invención, se agrega una etapa de separación específica entre el o los reactores de halogenación/reproporcionación y el reactor de acoplamiento.

[0057] Por ejemplo, una columna de destilación y los intercambiadores de calor asociados ("SEP I" en las FIGS. 1 y 2) se pueden utilizar para separar monobromuros de especies polibrominadas al utilizar la gran diferencia en los puntos de ebullición de los compuestos. Las especies polibrominadas que se recuperan como las corrientes de fondo se puede reproporcionar con alcanos para formar especies de monobromuro y olefinas, sea en el reactor de brominación o en un reactor de reproporcionación separado. La columna de destilación se puede operar a cualquier presión de desde 1 a 50 bar. Las presiones superiores permiten que se utilicen temperaturas de condensador superiores, reduciendo de esta manera el requisito de refrigeración.

[0058] La FIG. 4 ilustra una modalidad de una unidad de separación para separar monobromuros de especies polibrominadas. Los bromuros de alquilo provenientes del reactor de brominación se enfrían al pasar a través de un intercambiador de calor 50, y luego se suministran a una columna de destilación 51 equipada con dos intercambiadores de calor 52 y 53. En la parte inferior de la columna, el intercambiador de calor 52 actúa como un rehervidor, aunque la parte superior del intercambiador de calor de columna 53 actúa como un condensador parcial. Esta configuración permite unos "fondos" líquidos enriquecidos en

polibromuros (y que contienen no más de una cantidad menor de monobromuro) sea retirada de la columna de destilación. Los polibromuros pasan a través de otro intercambiador de calor 54 para convertirlos de regreso a un gas antes de que ellos sean regresados al reactor de brominación (o enviados a un reactor de reproporción separada) para la reproporción con alcanos no brominados. En la parte superior de la columna, el reflujo parcial del líquido proveniente del tambor de reflujo se facilita por el intercambiador de calor 53, produciendo un vapor enriquecido en componentes más livianos que incluyen metano y HBr, y una corriente líquida comprendida de monobromuros y HBr (y que contiene no más de una cantidad menor de polibromuro).

[0059] Las configuraciones de destilación alternativas incluyen una columna de corriente lateral con y sin un rectificador o enjuagador de corriente lateral. Si la alimentación desde el reactor de brominación contiene agua, la corriente de fondos desde la columna de destilación también contendrá agua, y una división de fase líquido-líquido sobre la corriente de fondos también se utilizará para separar agua de las especies polibrominadas. Debido a la presencia de HBr en la corriente de agua, ésta se puede enviar a una columna de absorción de HBr o al reactor de generación de bromo.

20

[0060] Acoplamiento catalítico de los haluros de alquilo a productos de peso molecular superior

[0061] Los haluros de alquilo producidos en la etapa de halogenación/reproporción reaccionan sobre un catalizador para producir hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno. La alimentación del reactivo también puede contener haluro de hidrógeno y alcanos no halogenados del

25

reactor de brominación. De acuerdo con la invención, cualquier número de catalizadores se utilizan para facilitar la formación de los productos de hidrocarburo superior de los hidrocarburos halogenados. Ejemplos no limitantes incluyen aluminosilicatos no cristalinos (ácidos sólidos amorfos), super ácidos tungsteno/circonio, circonio sulfatada, aluminofosfatos tales como SAPO-34 y sus análogos sustituidos en estructura (sustituidos con, por ejemplo, Ni o Mn), Zeolitas, tales como ZSM-5 y sus análogos intercambiados con ión, y los ZSM-5 sustituidos en estructura (sustituidos con Ti, Fe, Ti + Fe, B o Ga). Los catalizadores preferidos para producir hidrocarburos líquidos a temperatura ambiente incluyen ZSM-5 con intercambio de ión que tiene una proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por debajo de 300, preferiblemente por debajo de 100, y más preferiblemente 30 o menor. Ejemplos no limitantes de iones intercambiados preferidos incluyen iones de Ag, Ba, Bi, Ca, Fe, Li, Mg, Sr, K, Na, Rb, Mn, Co, Ni, Cu, Ru, Pb, Pd, Pt, y Ce. Estos iones se pueden intercambiar como sales puras o como mezclas de sales. La preparación de zeolitas dopadas y su uso como catalizadores de acoplamiento carbono-carbono se describe en la Publicación de Patente No. US 2005/0171393 A1, en las páginas 4-5, que se incorporan aquí como referencia en su totalidad.

[0062] En una modalidad de la invención una zeolita ZSM-5 intercambiada con Mn que tiene una proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 se utiliza como el catalizador acoplante. Bajo ciertas condiciones de proceso, se puede producir una selectividad a la medida de los productos de hidrocarburo líquido.

[0063] El acoplamiento de los haloalcanos se lleva a cabo preferiblemente en un lecho fijo, un lecho fluidizado, u otro reactor adecuado, a una temperatura adecuada (por ejemplo, 150-600 °C, preferiblemente 275-425 °C) y una presión

(por ejemplo, 0.1 a 35 atm) y un tiempo de residencia (τ) de desde 1-45 segundos.

En general, un tiempo de residencia relativamente largo favorece la conversión de los reactivos a productos, así como también la selectividad del producto, aunque un tiempo de residencia corto significa un rendimiento total y (posiblemente)

5 economías mejoradas. Es posible dirigir la selectividad del producto al cambiar el catalizador, alterando la temperatura de reacción, y/o alterando el tiempo de residencia en el reactor. Por ejemplo, a un tiempo de residencia moderado de 10 segundos y a una temperatura moderada de 350 °C, el xileno y los mesitilenos son los componentes predominantes de la fracción aromática (benceno + tolueno +

10 xilenos + mesitilenos; "BTXM") producido cuando el producto de una reacción de brominación de metano se alimenta a un reactor de acoplamiento empacado con un catalizador ZSM-5 impregnado con ión metálico, donde el metal de impregnación es Ag, Ba, Bi, Ca, Co, Cu, Fe, La, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, o Sr, y el catalizador ZSM-5 es Zeolyst CBV 58, 2314, 3024, 5524, u 8014, (disponible de

15 Zeolyst International (Valley Forge, PA)). A una temperatura de reacción de 425 °C y a un tiempo de residencia de 40 segundos, el tolueno y el benceno son productos predominantes de la fracción BTXM. La selectividad del producto

también es variada al controlar la concentración del dibromometano producido o alimentado en el reactor de acoplamiento. La remoción del calor de reacción y el

20 descoqueo continuo y la regeneración del catalizador que utiliza una configuración del reactor de lecho fluidizado para el reactor de acoplamiento se anticipa en algunas instalaciones.

[0064] En una modalidad, la reacción de acoplamiento se lleva a cabo en un

25 par de reactores de acoplamiento, dispuestos en paralelo. Esto permite que el proceso total sea corrido continuamente, sin la interrupción, aún si uno de los reactores de acoplamiento se toma fuera de línea para descoqueo o por alguna

otra razón. Redundancias similares se pueden utilizar en la brominación, separación del producto, generación de halógeno, y otras unidades utilizadas en el proceso total.

5 **[0065] Separación del producto de hidrocarburo y recuperación de halógeno**

[0066] Los productos de acoplamiento incluyen hidrocarburos superiores y HBr. En las modalidades mostradas en las FIGS. 1 y 2, los productos que salen del reactor de acoplamiento se enfrían primero en un intercambiador de calor y luego se envían a una columna de absorción. El HBr es absorbido en agua utilizando una columna empacada u otro dispositivo de contacto. El agua de entrada y la corriente del producto se pueden poner en contacto en un flujo de co-corriente o de contra corriente, con el flujo de contra corriente preferido por su eficiencia mejorada. La absorción de HBr se puede llevar a cabo sustancialmente adiabáticamente o sustancialmente isotérmicamente. En una modalidad, la concentración de ácido bromhídrico después de los rangos de absorción de 5 al 70% en peso, con un rango preferido del 20 al 50% en peso. La presión de operación es de 1 a 50 bar, más preferiblemente de 1 a 30 bar. En el laboratorio, se puede utilizar una columna de vidrio o una columna recubierta al interior con vidrio con empaque de cerámica o vidrio. En una planta piloto o comercial, se utilizan uno o más materiales resistentes a la corrosión durables (descritos adelante).

25 **[0067]** En una modalidad de la invención, los productos de hidrocarburos se recuperan como un líquido de la columna de absorción de HBr. Esta corriente de hidrocarburo líquida es separada de fase de la corriente de HBr acuosa utilizando

un divisor líquido-líquido y enviada a la unidad de limpieza del producto. En otra modalidad, los productos de hidrocarburo se recuperan de la columna de HBr como una corriente de gas, junto con el metano no convertido y otros gases livianos. Los productos se separan entonces y se recuperan del metano y los gases livianos utilizando cualquier número de técnicas. Ejemplos no limitantes incluyen destilación, adsorción de oscilación de presión, y tecnologías de separación de membrana.

[0068] En algunas modalidades, la unidad de limpieza del producto comprende

o incluye un reactor para convertir hidrocarburos halogenados presentes en la corriente de producto en hidrocarburos no halogenados. Por ejemplo, bajo ciertas condiciones, cantidades pequeñas de bromoalcanos C1-C4, bromobenceno, y/o otras especies brominadas se forman y pasan desde el reactor de acoplamiento al divisor líquido-líquido 16 y luego a la unidad de limpieza del producto 17. Estas especies brominadas pueden ser "hidrodeshalogenadas" en un reactor adecuado. En una modalidad, tal reactor comprende un lecho fijo continuo, un convertidor catalítico empacado con un metal soportado o un catalizador de óxido metálico. Ejemplos no limitantes del componente activo incluyen cobre, óxido de cobre, paladio, y platino, siendo preferido el paladio. Ejemplos no limitantes de materiales de soporte incluyen carbón activo, alúmina, sílica, y zeolitas, siendo preferida la alúmina. El reactor se opera a una presión de 0-150 psi, preferiblemente 0-5 psi, y a una temperatura de 250-400 °C, preferiblemente 300-350 °C, con un GHSV de 1200-60 hr⁻¹, preferiblemente ~240 hr⁻¹. Cuando el bromobenceno (por ejemplo) se pasa sobre tal reactor, éste se convierte fácilmente a benceno y HBr, con algunos de los hidrocarburos livianos (por ejemplo, C3-C7) producidos como subproductos. Aunque la deposición del carbono (coqueo) puede desactivar el catalizador, el

catalizador se puede generar al exponerse al oxígeno y luego al hidrógeno en, por ejemplo, 500 °C y 400 °C, respectivamente.

[0069] Después de que el HBr se separa de los productos de hidrocarburo, el metano no convertido deja los gases livianos en la salida de vapor de la unidad de absorción de HBr. En una modalidad de la invención, el metano no convertido se separa de los gases livianos en una unidad de separación ("SEP II" en las FIGS.), que operan utilizando adsorción oscilante de presión o temperatura, separación basada en membrana, destilación criogénica (preferible para producción a gran escala), o algún otro proceso de separación adecuado. Las bajas conversiones de metano en el reactor de brominación pueden dar como resultado que los productos acoplantes sean llevados con los gases livianos, que a su vez necesitarían la recuperación de estas especies de los gases livianos. Las tecnologías de separación que se pueden emplear para este propósito incluyen, pero no se limitan a, destilación, adsorción con oscilación de presión o temperatura, y tecnologías basadas en membrana.

[0070] En otro aspecto de la invención, se suministra un proceso para separar HBr anhidro de una solución acuosa de HBr. El HBr forma un azeótropo con alto punto de ebullición con agua; por lo tanto, la separación de HBr de la solución acuosa requiere la ruptura del azeótropo utilizando un agente extractivo o derivando el azeótropo utilizando destilación con oscilación de presión. La FIG. 5 ilustra una modalidad de una unidad de destilación extractiva para separar HBr de agua. El agua se extrae en una columna de destilación 200 y el HBr se obtiene como la corriente de destilado 201. La corriente de destilado también puede contener cantidades pequeñas de agua. En una modalidad, la columna de destilación 200 es una torre de bandejas o una columna empacada. El empaque

cerámico convencional se prefiere sobre el empaque estructurado. La venta de bromuro acuoso, tal como CaBr_2 , se agrega a la parte superior de la columna de destilación, dando como resultado la extracción de agua proveniente de HBr acuoso. Un condensador puede no requerirse para la columna. Un rehervidor 203 se utiliza para mantener el flujo de vapor en la columna de destilación. La corriente diluida del CaBr_2 acuoso 202 se envía a la sección de evaporación 206, lo cual, opcionalmente tiene una sección en bandeja o empacada. La corriente inferior de la columna se calienta antes de ingresar a la sección de evaporación. La corriente 207 que comprende principalmente agua (y no más que trazas de HBr) deja la sección de evaporación.

[0071] En una modalidad, el HBr se desplaza como un gas desde su solución acuosa en la presencia de un electrolito que comparte un ión común (Br^- o H^+) o un ión (por ejemplo, Ca^{2+} o SO_4^{2-}) que tiene una energía de hidratación superior que el HBr . La presencia del electrolito empuja el equilibrio $\text{HBr}_{\text{ac}} \leftrightarrow \text{HBr}_{\text{gas}}$ hacia la evolución del gas, que es además facilitada por el calentamiento de la solución.

[0072] Las soluciones acuosas de bromuros metálicos tales como CaBr_2 , MgBr_2 también KBr , NaBr , LiBr , RbBr , CsBr , SrBr_2 , BaBr_2 , MnBr_2 , FeBr_2 , CoBr_2 , NiBr_2 , CuBr_2 , ZnBr_2 , CdBr_2 , AlBr_3 , LaBr_3 , YBr_3 , y BiBr_3 se pueden utilizar como agentes extractivos, con soluciones acuosas de CaBr_2 , MgBr_2 , KBr , NaBr , LiBr o mezclas de éstos que son preferidas. La corriente de fondo de la columna de destilación contiene una solución diluida del agente de extracción. Esta corriente se envía a otra columna de destilación o a un vaporizador donde el agua se evapora y el agente de extracción se concentra antes de enviarlo de regreso a la columna de destilación extractiva. Se puede utilizar ácido sulfúrico como un agente de extracción si su reacción con HBr para formar bromo y dióxido de azufre

se puede minimizar. Experimentos llevados a cabo para demostrar la separación del HBr anhidro de una solución acuosa de HBr se describe en el Ejemplo 1 y 2.

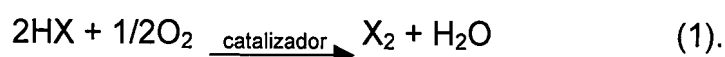
[0073] En otro aspecto de la invención, se suministran varias aproximaciones para la limpieza del producto (separación y/o purificación). Un número de especies de bromuro pueden estar presentes en la corriente de producto no purificada: HBr, bromuros orgánicos tales como metil bromuro y dibromometano, y bromo-aromáticos. En una modalidad de la invención, los productos de hidrocarburos se separan de especies brominadas al pasar la corriente de vapor sobre el metal de cobre, NiO, CaO, ZnO, MgO, BaO, o combinaciones de éstos. Preferiblemente, los productos son corridos sobre uno o más de los materiales anteriormente listados a una temperatura de desde 25-600 °C, más preferiblemente, 400-500 °C. Este proceso es tolerante del CO₂ que puede estar presente.

[0074] En otra modalidad, particularmente para producción a gran escala de hidrocarburos, el metano no convertido se separa desde otros hidrocarburos livianos así como también productos más pesados (por ejemplo, benceno, tolueno, etc.) utilizando destilación. Por ejemplo, en las FIGS. 1 y 2, el metano y otros hidrocarburos livianos salen de la columna de absorción a través de una salida de gas que se dirigen a una unidad de separación (SEP II). Cualquier bromuro de metilo no convertido se removerá con los gases livianos y se pueden reciclar de regreso al reactor de brominación/reproporcionación. Los hidrocarburos no expresados se remueven como un destilado líquido.

[0075] Generación de Halógeno Molecular

[0076] En una modalidad de la invención, la generación de halógeno catalítico se lleva a cabo al hacer reaccionar ácido hidrohálico y oxígeno molecular sobre un catalizador adecuado. La reacción general se puede representar mediante la ecuación (1):

5



El proceso ocurre en un rango de temperaturas y proporciones en mol de ácido hidrohálico (HX) y oxígeno molecular (O₂), es decir, 4:1 a 0.001:1 HX/O₂ preferiblemente 4:1 (para ajustar la estequiometría de reacción), más preferiblemente 3.5:1 (para evitar la eventual descomposición del HBr).

10

El halógeno se puede generar utilizando oxígeno puro, aire, gas enriquecido con oxígeno, y la reacción se puede correr con una variedad de gases no reactivos inertes tales como nitrógeno, dióxido de carbono, argón, helio, y el vapor de agua que está presente. Cualquier proporción de estos gases se puede combinar como gases puros o mezclas de éstos seleccionadas, para acomodar los requisitos del proceso.

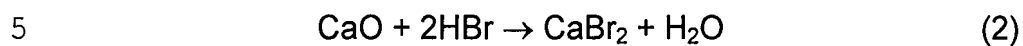
15

20

[0077] Un número de materiales se han identificado como catalizadores de generación de halógeno. Es posible utilizar un tipo de catalizador o una combinación de cualquier número, configuración, o proporción de los catalizadores. Los óxidos, haluros, y/o oxi-haluros de uno o más metales, tales como Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Mn, Ce, V, Nb, Mo, Pd, Ta, o W son representativos, más preferiblemente Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, o Ce. Los catalizadores más preferibles son óxidos, haluros, y/o oxi-haluros de Cu.

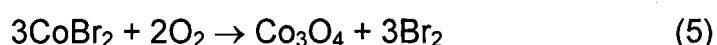
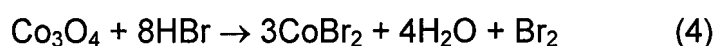
25

[0078] Aunque no se quiere estar ligado por la teoría, las siguientes ecuaciones se consideran representativas de la química que se cree que tiene lugar cuando tales materiales se utilizan para catalizar la formación de halógeno:

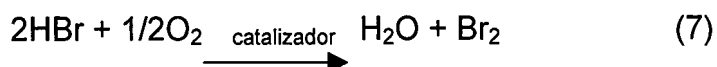


para los óxidos de metal en los cuales el metal no cambia los estados de oxidación, y

10



15 para los óxidos de metal en los cuales el metal no cambia los estados de oxidación. La reacción neta para (2) + (3) y (4) + (5) es (7):

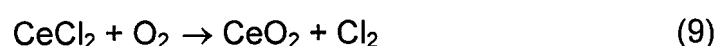
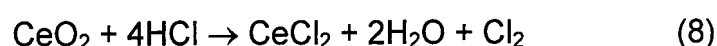


el cual es equivalente a (1).

20

En una modalidad de la invención, el cloro se utiliza como agente halogenante, y se utiliza ceria (CeO_2) para catalizar la generación de cloro proveniente del ácido clorhídrico. Las siguientes ecuaciones se consideran representativas:

25



para una reacción total: $2\text{HCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ (10)

lo cual también es equivalente a (1).

[0079] Este uso de ceria es muy novedoso, en razón a que éste permite el consumo esencialmente completo del HCl. En contraste, las reacciones previas de óxidos de metal, HCl, y oxígeno han producido típicamente mezclas de HCl/Cl₂. Así, la ceria se puede emplear ventajosamente como un catalizador de regeneración de halógeno, particularmente donde se utiliza cloro para la halogenación de alcano, con el consiguiente menor costo del cloro y la familiaridad con la industria.

[0080] En una modalidad de la invención, el o los catalizadores para generación de halógeno están soportados sobre alúmina, silica, zirconio, titania, o mezclas de éstos porosas y no porosas, u otro soporte adecuado. Se puede emplear un rango de temperatura para maximizar la eficiencia del proceso, por ejemplo, 200-600 °C, más preferiblemente 350-450 °C.

[0081] Recuperación y reciclamiento del halógeno molecular

[0082] La generación de halógeno produce tanto agua como halógeno molecular. El agua se puede separar del halógeno y remover antes de que el halógeno reaccione con la materia prima de hidrocarburo. Donde el halógeno es bromo, se logra una división de fase bromo-agua, líquido-líquido luego de la condensación de una mezcla de estas especies. Por ejemplo, en una modalidad de la invención, se utiliza una unidad instantánea líquido-líquido para separar la mayor parte del bromo del agua, simplemente y de forma poco costosa. La fase de bromo típicamente contiene una cantidad muy pequeña de agua, y se puede

enviar directamente al reactor de brominación. La fase de agua, sin embargo, contiene 1-3% de bromo. Sin embargo, si se utiliza aire en la etapa de generación de bromo, están presentes nitrógeno y oxígeno no convertidos con el bromo y la corriente de agua que ingresa el flash.

5

[0083] El gas que deja la unidad flash consiste principalmente de nitrógeno y oxígeno no convertido, pero lleva con éste algo de bromo y agua. La cantidad de bromo que deja la fase de vapor depende de la temperatura y presión del flash. El flash se puede operar a temperaturas que varían desde 0 a 50 °C; sin embargo, se prefiere una temperatura inferior (ca 2 a 10 °C) para reducir el bromo que sale en la corriente de vapor. La corriente de vapor se envía a la sección que absorbe el bromo para la recuperación del bromo. En una modalidad, la presión operativa es de 1 a 50 bar, más preferiblemente 1 a 30 bar. En razón a que el agua se congela a 0 °C, no es posible reducir sustancialmente la temperatura del flash 19. Sin embargo, la corriente de vapor proveniente del flash se puede poner en contacto con una solución salina enfriada, a temperaturas desde -30 °C a 10 °C. Las temperaturas salinas enfriadas más bajas que aquella del flash pueden reducir sustancialmente el requisito de absorción de bromo de la unidad de absorción. Vaporizar el bromo al calentar en la solución salina puede ocurrir entonces, empleando adicionalmente calor para facilitar la concentración de la solución salina para reutilización. Esta aproximación a la recuperación del bromo se puede llevar a cabo continuamente o en modo de tanda.

[0084] El bromo contenido en la fase rica en agua que deja el flash líquido-líquido se puede recuperar efectivamente mediante destilación. Otros medios, tales como utilizar un gas inerte para separar el bromo de la fase de agua (descrito por Waycuilis) y los métodos basados en adsorción, no son muy efectivos, y

25

potencialmente pueden dar como resultado una pérdida significativa de bromo. Los subprocesos de destilación actualmente descritos producen bromo o azeótropo bromo-agua como un destilado, el cual se recicla de regreso hacia la unidad flash. El agua está contenida en la corriente de fondos. El bromo puede reaccionar reversiblemente con el agua para formar pequeñas cantidades de HBr y HOBr. En el esquema de destilación, por lo tanto, los niveles de ppm de HBr (y/o HOBr) pueden estar presentes en la corriente de fondos. Un rectificador o separador de corriente lateral se puede utilizar para reducir el contenido de bromo de la corriente de fondos para producir una corriente de agua pura. Otras alternativas que pueden reducir el contenido de bromo del agua por debajo de 10 ppm varían incluyendo, pero no se limitan a, la adición de ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, y ácido fosfórico, en cantidades muy pequeñas para reducir el pH de la corriente de agua. Disminuir el pH conduce la corriente de HBr o HOBr de regreso a bromo y agua, reduciendo sustancialmente de esta manera la pérdida de bromo en la corriente de agua. El HBr presente en la corriente de agua también se puede recuperar utilizando resinas de intercambio de ión o medios electroquímicos.

[0085] Recuperación de todo el halógeno para reutilización. Tanto por razones económicas como ambientales, se prefiere para minimizar, si no eliminar completamente, la pérdida de halógeno utilizado en el proceso total. El bromo molecular tiene el potencial de dejar con nitrógeno que se ventila y el oxígeno no convertido si éste no se captura después de la generación de Br_2 . El bromo que se absorbe se puede llevar a cabo en un lecho que contiene CuBr o MnBr_2 sólido, sea cargado sobre un soporte o utilizado en forma de polvo, para capturar Br_2 de una corriente de gas que también puede contener H_2O , CO_2 , O_2 , metano &/o N_2 . En una modalidad de la invención, el bromo que se absorbe se desarrolla dentro

de un rango de temperaturas, es decir, desde -10° a 200°C . Cuando se completa la absorción de bromo, el bromo molecular se puede liberar del lecho al elevar la temperatura del lecho a 220°C o mayor, preferiblemente por encima de 275°C . Es importante que haya poco si algo de O_2 en el lecho durante la liberación del bromo, en la medida en que el O_2 oxidará el metal y, con el tiempo, reducirá la capacidad de absorción de bromo del lecho.

[0086] Construcción de los elementos del proceso crítico con materiales resistentes a la corrosión únicos

[0087] La corrosión inducida por cualquier proceso que contiene halógeno, sea en la fase condensada o en la fase de vapor, presenta un reto significativo en la selección de materiales durables para la construcción de reactores, tubería, y equipo auxiliar. Las cerámicas, tales como alúmina, zirconio, y carburos de silicio, ofrecen resistencia a la corrosión excepcional en la mayoría de las condiciones encontradas en el proceso descrito aquí. Sin embargo, las cerámicas sufren de numerosas desventajas, que incluyen la falta de resistencia estructural bajo tensión tensil, dificultad de contener completamente las reacciones de fase de gas (debido a la difusión o al transporte de masa a lo largo de superficies de unión), y posiblemente características de transporte térmico indeseables inherentes a la mayoría de los materiales cerámicos. Construir equipos de control de procesos durables, herméticos al gas, y resistentes a la corrosión (es decir, intercambiadores de calor con tipo de cubierta y tubo, válvulas, bombas, etc.), para la operación a temperaturas y presiones elevadas, y durante períodos de tiempo prolongados, requerirán probablemente el uso de metales formables tales como Au, Co, Cr, Fe, Nb, Ni, Pt, Ta, Ti, y/o Zr, o aleaciones de estos metales base

que contienen elementos tales como Al, B, C, Co, Cr, Cu, Fe, H, Ha, La, Mn, Mo, N, Nb, Ni, O, P, Pd, S, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, y/o Zr.

[0088] De acuerdo con una modalidad de la invención, el proceso y los subprocesos descritos aquí se llevan a cabo en reactores, tubería, y equipo auxiliar que son tanto suficientemente fuertes como suficientemente resistentes a la corrosión para permitir la operación continua a largo plazo. La selección de los materiales apropiados de construcción depende fuertemente de la temperatura y el ambiente de exposición para cada componente de control de proceso.

[0089] Los materiales adecuados para los componentes expuestos a condiciones cíclicas (por ejemplo, oxidación y reducción), comparados con las condiciones simples (oxidación o reducción), diferirán grandemente. Ejemplos no limitantes de materiales identificados como adecuados para exponerlos a condiciones cíclicas, operando en el rango de temperatura de desde 150-550 °C, incluye Au y aleaciones de Ti y Ni, siendo más adecuado Al/V en aleación con Ti (más específicamente Ti Grd-5) y aleaciones de Ni-Cr-Mo con un contenido de Cr alto, Fe bajo, y C bajo (más específicamente ALLCORR®, Aleación 59, C-22, 625, y HX). Ejemplos no limitantes de los materiales identificados como adecuados para exposición a haluro ácido al aire, o halógeno molecular a las condiciones cíclicas del aire, en el rango de temperatura de de 150-550 °C, haluro ácido al aire, o halógeno molecular al aire incluye aleaciones de Fe y Ni, siendo las más adecuadas las aleaciones de Ni-Cr-Mo, y las familias Ni-Mo. Ejemplos no limitantes de los materiales identificados como adecuados para las condiciones ambientales únicas, en el rango de temperatura de 100°C-550°C, incluyen Ta, Au, y aleaciones de Fe, Co, y Ni. Para condiciones de temperatura inferior (<280°C), se pueden utilizar recubrimientos de polímeros adecuados tales como PTFE, FEP,

y más adecuadamente PVDF. Todos los materiales se pueden utilizar independientemente o en conjunto con un material de soporte tal como un recubrimiento, enchapado, o deposición química/física, sobre un material de bajo costo adecuado tal como bajas aleaciones de acero.

5

[0090] La Figura 6 ilustra esquemáticamente un modo alternativo de operación para un proceso continuo para convertir metano, gas natural, u otras materias primas de alcano en hidrocarburos superiores. Los alcanos son brominados en la sección de brominación en la presencia de agua formada durante la generación de bromo, incluyendo agua reciclada. Los productos de bromo pasan a través de un reactor de reproporción o a través de la sección de reproporción del reactor de brominación, donde los gases livianos se reproporcionan para formar olefinas y alquil bromuros al utilizar los polibromuros como agentes brominantes. Los productos de reproporción, que incluyen olefinas, alquil monobromuros, algunos polibromuros, y HBr, junto con cualquiera alcano no reaccionado, se envían entonces al reactor de acoplamiento. Los productos de acoplamiento se envían a un flash de vapor-líquido-líquido. Los productos de hidrocarburo superiores se remueven como una fase orgánica del flash vapor-líquido-líquido, aunque el HBr acuoso se remueva como la fase más pesada. La corriente de gas proveniente del flash se envía a un sistema de separación para recuperar el metano y los gases livianos, que se reciclan de nuevo a las secciones de brominación y reproporción, respectivamente.

10

15

20

[0091] El nitrógeno se debe remover de la corriente de reciclamiento de gas si se utiliza aire como un oxidante en la generación de bromo. La corriente de HBr acuosa que viene del flash vapor-líquido-líquido se envía al sistema de separación HBr/agua, donde se recupera el agua. La separación se puede llevar a cabo en

25

una columna de destilación, donde el agua pura se toma como un destilado y las corrientes de fondos en una solución acuosa de HBr (que tienen una concentración de HBr que la alimentación de la columna de destilación). La corriente de HBr acuosa se envía de regreso a la sección de generación de bromo, donde se genera el bromo del HBr acuoso en la presencia de aire u oxígeno.

[0092] Alternativamente, la destilación extractiva se utiliza para separar el HBr del agua. El HBr separado se envía al reactor de generación de bromo y el bromo se genera del HBr acuoso en la presencia de aire u oxígeno. La conversión completa de HBr no es necesaria en el reactor de generación de bromo. El descoqueo periódico se puede llevar a cabo por los reactores de brominación, reproporciónación, y/o acoplamiento, con la corriente del producto de descoqueo que contiene bromo siendo enrutada al reactor de generación de bromo.

[0093] Otro proceso continuo alternativo se muestra en la FIG. 7. Los alcanos se brominan en la sección de brominación en la presencia de agua formada durante la generación de bromo, incluyendo agua reciclada. Los productos de brominación (que incluyen monobromuros y polibromuros) pasan a través de un reactor de reproporciónación o de la sección de reproporciónación del reactor de brominación, donde los gases livianos se reproporcionan para formar bromuros de alquilo, utilizando los polibromuros como agentes brominantes. Los productos de reproporciónación – monobromuros de alquilo, olefinas, una pequeña cantidad de polibromuros, y HBr – y cualquier alcano no reaccionado se envían entonces a una unidad de separación donde el HBr acuoso se separa de los bromuros de alquilo. Los monobromuros en la corriente de bromuro de alquilo se separan de los polibromuros. Los polibromuros se reciclan a la sección de reproporciónación

donde los polibromuros reaccionan con los gases de reciclamiento para formar olefinas y monobromuros.

[0094] La separación de HBr acuoso de los bromuros de alquilo se puede llevar a cabo en una columna de destilación acoplada a un flash líquido-líquido. La corriente de bromuro de alquilo puede contener HBr. Los monobromuros se alimentan a la sección de acoplamiento, y se envían los productos a una columna de absorción de agua donde el HBr producido en el reactor de acoplamiento se remueve de los productos y del gas no convertido. La salida de líquido de la columna de absorción se alimenta a una unidad de separación de flash de vapor-líquido-líquido, donde los productos de hidrocarburo superior se remueven como una fase orgánica y el HBr acuoso se remueve a la fase más pesada. La salida del gas proveniente de la columna de absorción se envía a un sistema de separación para separar el metano de los gases livianos. El metano recuperado se recicla de regreso a la sección de brominación, mientras que los gases livianos se reciclan a la sección de reproporción.

[0095] El nitrógeno se debe separar antes de que los gases se reciclen si se utiliza aire como un oxidante en la generación de bromo. La corriente de HBr acuoso proveniente del flash vapor-líquido-líquido se combina con la corriente de HBr acuoso proveniente de la sección de separación del bromuro de alquilo y se envía al sistema de separación HBr/Agua. La separación se puede llevar a cabo en una columna de destilación, donde el agua pura se toma como un destilado y la corriente de fondos es una solución acuosa del HBr que tiene una concentración mayor del HBr comparada con la alimentación a la columna de destilación. La corriente de HBr acuoso se envía de regreso a la sección de generación de

bromo, donde el bromo se genera de HBr acuoso en la presencia de aire, oxígeno o aire enriquecido.

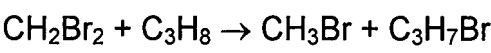
[0096] Alternativamente, la destilación extractiva se utiliza para separar HBr de agua. El HBr separado se envía al reactor de generación de bromo, donde el bromo se genera de HBr acuoso en la presencia de aire, oxígeno, o aire enriquecido. La conversión completa de HBr a bromo no se requiere durante la generación de bromo. El descoqueo periódico de la brominación, reproporcionación y reactores de acoplamiento se lleva a cabo, con la corriente de producto de descoqueo que contiene bromo siendo enrutada al reactor de generación de bromo.

[0097] Los siguientes son ejemplos no limitantes de la invención y varios subprocesos para practicar la invención.

[0098] Ejemplo 1, Reporcionación de Dibromometano con Propano

[0099] Metano (11 sccm, 1 atm) se combinó con nitrógeno (15 sccm, 1 atm) a temperatura ambiente por vía de una conexión de tres vías de mezcla y pasado a través de un burbujeador a temperatura ambiente lleno de bromo. La mezcla de $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{Br}_2$ fue emplomada en un tubo de vidrio precalentado a 500 °C, y la brominación del metano tuvo lugar con un tiempo de residencia (" t_{res} ") de 60 segundos, produciendo principalmente bromometano, dibromometano, HBr. La corriente de nitrógeno, HBr, y parcialmente hidrocarburo brominado se combinó con propano (0.75 sccm, 1 atm) en una conexión de tres vías de mezcla y pasada a un segundo tubo reactor de vidrio a 525 °C con un tiempo de residencia (" t_{res} ") de 60 s. En el segundo tubo reactor, los hidrocarburos polibrominados (es decir,

CH₂Br₂, CHBr₃) reaccionan con el propano para producir bromopropanos. La reproporción se idealiza por medio de la siguiente reacción:



- 5
- En la medida en que los productos dejan el segundo reactor, ellos se reconectan por una serie de trampas que contienen NaOH 4 M (que neutraliza el HBr) y el hexadecano (que contiene octadecano como un estándar interno) para disolver tanto de los productos hidrocarburos como sea posible. Los componentes volátiles como el metano y el propano se recolectaron en una bolsa de gas después de las
- 10
- trampas de HBr/hidrocarburo. Todos los productos se cuantificaron mediante cromatografía de gas. Los resultados ("Ej. 1") se resumen en la Tabla 1. Para comparación, las reacciones también se corrieron con dos reactores, pero sin la reproporción con propano ("Control A"), y con solamente el primer reactor y sin propano ("Control B").

15

Tabla 1. Reproporción de Dibromometano

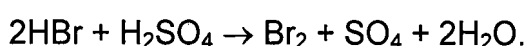
	Ej. 1 (brominación /reproporción)	Control A (brominación)	Control B (brominación)
Brominación t _{res}	60	60	60
Reproporción t _{res}	60	60	0
Conversión de CH ₄	40%	47%	45%
CH ₂ Br/(CH ₃ Br+CH ₂ Br ₂)	93%	84%	74%
Conversión de C ₃ H ₈	85%	N/A	N/A
Balance de carbono	96%	97%	96%

[00100] Ejemplo 2. Separación de HBr Anhidro

[00101] Se agregó 20 ml de solución acuosa de HBr de reserva a 20 g de $\text{CaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ seguido por el calentamiento a 70 °C. Se observó una evolución significativa de gas HBr (determinada por precipitación de AgNO_3 y la prueba de fumado de NH_3). El HBr liberado no se cuantificó en la medida en que la reacción se llevó a cabo en un recipiente abierto.

[00102] Ejemplo 3. Separación de HBr Anhidro

[00103] La deshidratación con H_2SO_4 se intentó al agregar una solución conc. de H_2SO_4 a HBr. Las pruebas cualitativas se condujeron en las cuales diferente concentración de H_2SO_4 se agregó al HBr para la determinación de la concentración umbral donde la oxidación del HBr ya no ocurría:



[00104] Se determinó que la concentración de H_2SO_4 por debajo de la cual ninguna oxidación es evidente es ~ 70% en peso. Se agregó 30 ml del 70% de H_2SO_4 a una reserva de 30 ml de HBr azeótropo (48% en peso) y la mezcla se calentó hasta ebullición. El contenido de HBr se determinó cuantitativamente mediante precipitación de AgNO_3 y la determinación gravimétrica de AgBr proveniente de una alícuota de solución al momento de mezclar, después de 15 min y después de 30 min. de ebullición.

[00105] Ejemplo 4. Metatesis de Metano Brominado sobre Catalizadores Seleccionados

[00106] Se condujeron una serie de experimentos en los cuales el metano se brominó de una manera sustancialmente igual o similar a aquella descrita en el

Ejemplo 1 (10 sccm de metano burbujeado a través de bromo a temperatura ambiente, seguido por el pasaje de la mezcla a través de un tubo reactor calentado a 500°C), y los productos de brominación se pasaron entonces sobre varios catalizadores de zeolita intercambiados o impregnados con ión metálico, a presión atmosférica (presión total), a una temperatura de desde 350 a 450 °C, con un tiempo de residencia de 40 segundos. La Tabla 2 resume la distribución de los productos de metatesis. Los catalizadores se denotan mediante el ión metálico (por ejemplo, Ba, Co, Mn, etc.) y por el tipo de zeolita Zeolyst Int'l (por ejemplo, 5524, 58, 8014, etc.). La masa (mg) de cada producto, así como también la masa total de los productos se da para cada corrida. Las abreviaturas B, PhBr, T, X, y M se refieren al benceno, fenil bromuro, tolueno, xileno, y mesitileno, respectivamente.

[00107] Tabla 2. Metatesis de Metano Brominado Sobre Catalizadores Seleccionados.

T(C)	Catalizador	B	PhBr	T	X	M	Total (mg)
350	Ba 5524	0.25	0.00	0.96	2.58	3.14	6.93
350	Ba 58	0.31	0.00	1.48	3.20	3.11	8.11
350	Ba 8014	0.30	0.00	1.30	2.87	3.15	7.60
350	Ca 58	0.20	0.00	0.81	2.44	3.09	6.53
350	Co 2314	1.22	0.02	3.05	2.18	0.56	7.04
350	Co 3024	0.36	0.00	2.06	4.21	3.47	10.10
350	Co 58	0.20	0.00	1.05	2.91	3.34	7.50
350	Mg 3024	0.31	0.00	1.53	3.59	3.89	9.32
350	Mg 58	0.28	0.00	1.41	3.30	3.43	8.42
350	Mn 2314	1.07	0.03	2.86	2.26	0.65	6.86
350	Mn 3024	0.53	0.00	2.92	4.80	3.02	11.27
350	Mn 58	0.17	0.00	0.88	2.70	3.62	7.37

350	Ni 2314	1.12	0.05	2.94	2.44	0.74	7.29
350	Ni 3024	0.61	0.00	2.82	3.85	2.13	9.41
375	Ba 5524	0.32	0.00	1.32	2.82	2.57	7.04
375	Ba 58	0.40	0.00	1.84	2.93	2.40	7.57
375	Ba 8014	0.32	0.00	1.23	2.84	2.95	7.34
375	Ca 58	0.20	0.00	0.96	2.55	2.93	6.64
375	Co 3024	0.47	0.00	2.30	3.52	2.18	8.48
375	Co 58	0.30	0.00	1.54	2.83	2.42	7.10
375	Mg 3024	0.37	0.00	1.81	3.26	2.78	8.22
375	Mg 58	0.34	0.00	1.67	3.04	2.74	7.80
375	Mn 3024	0.62	0.00	2.91	3.90	2.17	9.59
375	Mn 58	0.22	0.00	1.18	2.71	2.83	6.94
375	Pd 2314	1.54	0.00	3.10	1.83	0.37	6.85
400	Ba 5524	0.46	0.00	2.37	4.16	2.95	9.94
400	Ba 58	0.70	0.00	3.15	3.91	2.70	10.47
400	Ba 8014	0.38	0.00	1.57	3.81	3.77	9.53
400	Ca 58	0.41	0.00	1.89	3.43	2.81	8.54
400	Co 3024	0.78	0.00	3.42	4.14	2.26	10.60
400	Co 58	0.62	0.00	2.71	3.36	2.31	8.99
400	Mg 3024	0.76	0.00	3.26	4.11	2.64	10.76
400	Mg 58	0.71	0.00	3.04	3.74	2.59	10.08
400	Mn 3024	0.98	0.00	4.10	4.38	2.06	11.52
400	Mn 58	0.48	0.00	2.26	3.44	2.64	8.82
400	Ni 3024	0.81	0.00	3.15	3.35	1.72	9.04
400	Pb 2314	1.20	0.03	3.25	3.27	1.20	8.94
400	Pb 3024	1.07	0.04	2.77	3.63	1.66	9.17
400	Pd 2314	2.44	0.00	3.16	1.22	0.18	7.01
400	Sr 2314	2.13	0.01	4.05	2.29	0.46	8.94
400	Sr 3024	1.93	0.05	4.03	2.67	0.65	9.32
425	Ag 3024	2.79	0.02	4.16	1.78	0.29	9.04
425	Ag 8014	3.09	0.02	3.52	1.09	0.16	7.88
425	Ba 5524	0.54	0.00	2.67	3.67	2.33	9.22
425	Ba 58	0.79	0.00	3.00	2.94	1.75	8.48
425	Bi 2314	3.13	0.03	4.47	1.61	0.23	9.48
425	Co 2314	3.39	0.03	4.34	1.59	0.25	9.60
425	Co 3024	1.07	0.00	3.42	2.79	1.09	8.38

425	Cu 2314	2.89	0.02	4.74	2.13	0.37	10.15
425	Li 5524	1.51	0.04	3.31	3.27	1.12	9.24
425	Mg 3024	0.99	0.00	3.28	2.85	1.37	8.48
425	Mg 58	0.81	0.00	2.62	2.16	1.11	6.70
425	Mn 3024	1.22	0.00	3.90	3.01	1.14	9.27
425	Mo 2314	3.06	0.04	4.02	1.46	0.24	8.82
425	Ni 3024	0.97	0.00	3.38	2.85	1.32	8.51
425	Sr 3024	2.53	0.02	4.36	2.22	0.43	9.56
450	Ag 3024	3.84	0.02	4.27	1.36	0.18	9.67
450	Bi 2314	3.90	0.01	3.59	0.67	0.06	8.23
450	Ca 2314	3.64	0.02	4.10	1.00	0.16	8.92
450	Co 2314	4.12	0.01	3.77	0.77	0.08	8.75
450	Cu 2314	3.65	0.00	4.30	1.10	0.14	9.19
450	Fe 2314	4.42	0.02	3.43	0.74	0.09	8.69
450	Fe 3024	3.61	0.01	2.96	0.63	0.08	7.28
450	Fe 5524	3.99	0.03	3.63	0.85	0.11	8.60
450	La 2314	3.48	0.01	3.81	0.87	0.12	8.29
450	Li 8014	1.74	0.02	2.61	2.67	0.84	7.89
450	Mg 2314	4.20	0.02	3.84	0.76	0.10	8.92
450	Mn 2314	3.78	0.02	3.90	0.88	0.12	8.70
450	Mo 2314	3.88	0.01	3.26	0.58	0.06	7.79
450	Ni 2314	4.39	0.01	3.12	0.44	0.03	8.00
450	Pb 2314	2.58	0.01	4.68	2.31	0.45	10.02
450	Pb 3024	2.08	0.01	4.44	2.87	0.70	10.10
450	Pb 5524	1.89	0.02	3.58	2.71	0.73	8.93
450	Pd 2314	4.03	0.00	1.58	0.14	0.00	5.76
450	Sr 2314	3.71	0.00	4.78	1.68	0.21	10.39
450	Sr 3024	2.51	0.01	3.76	1.61	0.26	8.14

**[00108] Ejemplo 5. Hidrodeshalogenación de Bromobenceno, y
Regeneración de Catalizador**

- 5 **[00109]** Una solución de prueba (1.5 ml/hr, que incluye 1.9% en peso de bromobenceno (PhBr) disuelto en dodecano, diluido por N₂ (1.1 ml/min) se

alimentó a un reactor de cuarzo tubular en el cual 3.6g de catalizador de metal precioso altamente dispersado ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 0.5% en peso) se cargó. La reacción se llevo a cabo a 325 °C con un tiempo de residencia de 15s. El efluente de reacción se atrapó en un burbujeador con una solución de 8 ml de NaOH 4 M preagregada.

- 5 El gas portador así como también el producto gaseoso se recolectó en una bolsa de gas. Todos los productos basados en carbono en la fase de gas y en la fase aceitosa en el producto líquido se sometieron a análisis GC. Para la solución de trampa base, se midió la concentración HBr con un electrodo selectivo de ión. Con base en todas estas mediciones, se calcularon los balances de carbono y bromo.

10

[00110] El experimento se corrió continuamente durante 300 horas hasta que la conversión del PhBr cayó del 100% en las 70 horas iniciales a menos del 30% (Fig. 8). La hidrodeshbrominación del PhBr tuvo lugar sobre el lecho catalizador con la formación de benceno ("BZ") y HBr como los productos principales, acompañado con algunos hidrocarburos livianos ($\text{C}_3\text{-C}_7$) que se detectan como subproductos, que se originaron de la descomposición de disolvente. La deposición carbono se reconoció como la razón principal para la desactivación del catalizador. El catalizador probó ser regenerable por vía del descoqueo a 500 °C con oxidación O_2 (5 ml/min) durante 10 horas, seguido por reducción de H_2 (20 ml/min) a 400 °C durante 3 horas. El catalizador regenerado se identificó por ser efectivo como el catalizador fresco, confirmado por su capacidad para catalizar la misma reacción de hidrodeshbrominación sin la pérdida de actividad en las primeras 70 horas (Fig. 9).

- 25 **[00111]** La invención se ha descrito con referencia a varios ejemplos y modalidades preferidas, pero no se limita a ésta. Otras modificaciones y arreglos equivalentes, evidentes para la persona experta luego de la consideración de esta

descripción, también están incluidas dentro del alcance de la invención. Por ejemplo, en una modalidad alternativa de la invención, los productos 25 provenientes del reactor de generación de bromo se alimentan directamente hacia el reactor de brominación 3. La ventaja de tal configuración está en eliminar la
5 retención de bromo necesaria en la unidad flash 27, reduciendo de esta manera el manejo del bromo líquido. También, al eliminar la sección de absorción de bromo que incluye las unidades 26, 27, 31 y 34, el costo de capital para el proceso se puede reducir significativamente. Para la eficiencia de la energía, es deseable que la salida de la generación sea igual a la temperatura de brominación. Para la
10 generación de bromo, los catalizadores basados en cerio se prefieren por lo tanto sobre los catalizadores basados en cobre en esta modalidad, en razón a que el bromuro de cerio tiene un punto de fusión superior (722 °C) que el bromuro de cobre (I) (504 °C). La presencia de oxígeno en brominación y el acoplamiento reduce la selectividad de los productos deseados; por lo tanto, el reactor de
15 generación de bromo debe consumir todo el oxígeno en la alimentación. En esta modalidad, la separación de monobromuro 5 se debe modificar para remover el agua que utiliza una división líquido-líquido en la corriente de fondos de la columna de destilación 51. El agua removida en la división líquido-líquido contiene HBr, que se puede remover del agua utilizando destilación extractiva (ver, por
20 ejemplo, FIG. 5), y luego reciclar de nuevo a la sección de generación de bromo.

[00112] Aún otras modificaciones están dentro del alcance de la invención, que se limitan solamente por las reivindicaciones que la acompañan y sus equivalentes.

[00113] REIVINDICACIONES (DIVISIONAL):

1. Un método que comprende:

proporcionar una corriente de halógeno;

5 proporcionar una primera corriente de alcano;

hacer reaccionar al menos una porción de la corriente de halógeno con al menos una porción de la primera corriente de alcano para formar una corriente halogenada, en el que la corriente halogenada comprende monohaluros de alquilo, polihaluros de alquilo, y un haluro de hidrógeno;

10 proporcionar una segunda corriente de alcano; y

hacer reaccionar al menos una porción de la segunda corriente de alcano con al menos una porción de los polihaluros de alquilo para crear al menos algunos monohaluros de alquilo adicionales.

15 2. El método de la reivindicación 1 que comprende además:

poner en contacto al menos algunos de los monohaluros de alquilo y al menos algunos de los monohaluros de alquilo adicionales con un catalizador para formar una corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno.

20

3. El método de la reivindicación 2, que comprende además:

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

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

25

4. El método de la reivindicación 1 en el que la reacción de al menos una porción de una corriente de halógeno con al menos una porción de la

primera corriente de alcano se produce en una primera zona de un recipiente de reacción y la reacción de al menos una porción de la segunda corriente de alcano con al menos una parte de los polihaluros de alquilo se produce en una segunda zona del recipiente de reacción.

5

5. El método de la reivindicación 4 en el que la primera zona del recipiente de reacción está corriente arriba de la segunda zona del recipiente de reacción.

10

6. El método de la reivindicación 1 en donde la reacción de al menos una porción de la corriente de halógeno con al menos una porción de la primera corriente de alcano se produce en presencia de un catalizador de halogenación

15

7. El método de la reivindicación 6 en el que el catalizador de halogenación comprende al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en: una zeolita, un alumino-silicato amorfo, un zirconio ácido, un tungstato, un ácido fosfórico sólido, un óxido de metal, un óxido de metal mixto, un haluro metálico, y un haluro de metal mixto.

20

8. El método de la reivindicación 3 en el que la reacción de al menos una porción de la corriente de halógeno con al menos una porción de la primera corriente de alcano se produce en una pluralidad de reactores, en el que al menos uno de la pluralidad de reactores está en funcionamiento en todo momento.

25

9. El método de la reivindicación 8 en el que uno de la pluralidad de reactores se somete a eliminación de coque por introducción de una fuente de oxígeno para producir un producto de eliminación de coque, en el que el producto de eliminación de coque se combina con el haluro de hidrógeno antes de reaccionar el haluro de hidrógeno con una fuente de oxígeno.

10. El método de la reivindicación 2, que comprende además:
poner en contacto al menos algunos de los monohaluros de alquilo y al menos algunos de los monohaluros de alquilo adicionales con un catalizador de isomerización para crear una corriente isomerizada antes de contactar la corriente isomerizada con el catalizador para formar la corriente de producto.

11. El método de la reivindicación 2, que comprende además
poner en contacto la corriente de producto con un catalizador de hidrodeshalogenación para crear una corriente de producto deshalogenado y haluro de hidrógeno.

12. El método de la reivindicación 11 en el que el catalizador de hidrodeshalogenación comprende al menos un componente activo seleccionado del grupo que consiste de: cobre, óxido de cobre, paladio y platino, y soportado en al menos un material seleccionado del grupo que consiste en: un carbón activado, una alúmina, una sílice, y una zeolita.

13. El método de la reivindicación 2 en el que el catalizador comprende una zeolita intercambiada con ion, en el que el ion comprende al menos un ion seleccionado entre el grupo constituido por: un ión de Ag, un ion Ba, un ion

Bi, un ion Ca, un ion de Fe, un ion de Li, un ion Mg, un ion de Sr, un ion K, un ion Na, un ion de Rb, un ion Mn, un ion de Co, un ion de Ni, un ion de Cu, un ion de Ru, un ion Pb, un ion Pd , un ion de Pt, y un ión de Ce.

5 14. Un sistema para formar hidrocarburos que comprende:

un reactor de halogenación, en el que el reactor de halogenación recibe una cantidad de haluro y una primera cantidad de alcano y produce un producto halogenado;

10 un reactor reproporciónación, en el que el reactor reproporciónación recibe el producto halogenado y una segunda cantidad de alcano y produce al menos algo de un producto de monohaluro de alquilo y una cantidad de haluro de hidrógeno; y

15 un reactor de oligomerización que comprende un catalizador, en el que el reactor de oligomerización recibe monohaluro de alquilo y produce una cantidad de producto de hidrocarburo y una segunda cantidad de haluro de hidrógeno.

15. El sistema de la reivindicación 14 que comprende además:

20 un separador, en el que el separador recibe la cantidad de producto de hidrocarburo, la cantidad de haluro de hidrógeno, y la segunda cantidad de haluro de hidrógeno y produce una corriente de ácido que comprende sustancialmente todo el haluro de hidrógeno, y una corriente de gas que contiene sustancialmente todo el producto de hidrocarburos; y

25 un reactor de oxidación, en el que el reactor de oxidación recibe la corriente de ácido y una cantidad de material fuente de oxígeno y produce por lo menos una cantidad de halógeno.

16.El sistema de la reivindicación 14 en el que el reactor de halogenación se encuentra en una primera zona de un recipiente de reacción y el reactor de reproporción se encuentra en una segunda zona de la recipiente de reacción.

5

17.El sistema de la reivindicación 16 en el que la primera zona está situada corriente arriba de la segunda zona.

18.El sistema de la reivindicación 15 que comprende además:

10

un reactor de deshidrogenación que comprende un catalizador de deshidrogenación, en el que el reactor de deshidrogenación recibe la corriente de gas que contiene sustancialmente todo el producto de hidrocarburos y produce una corriente de gas deshalogenado y una tercera cantidad de haluro de hidrógeno.

15

19.El sistema de la reivindicación 14 que comprende además:

un reactor de isomerización que comprende un catalizador de isomerización, en el que el reactor de isomerización recibe el monohaluro de alquilo y produce un monohaluro de alquilo isomerizado que se transporta al reactor de oligomerización.

20

20.El sistema de la reivindicación 14 en el que el reactor de halogenación contiene un catalizador.

25

21.El sistema de la reivindicación 20 en el que el catalizador de halogenación comprende al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en: una zeolita, un alumino-silicato amorfo, una zirconio ácido, un tungstato,

un ácido fosfórico sólido, un óxido de metal, un óxido de metal mixto, un haluro metálico, y un haluro de metal mixto.

22. El sistema de la reivindicación 14 en el que el reactor de oligomerización se hace funcionar a una temperatura de entre aproximadamente 150° C a aproximadamente 600° C.

23. El sistema de la reivindicación 14 en donde al menos uno del reactor de halogenación, el reactor de reproporción, y el reactor de oligomerización comprende al menos un material de construcción seleccionado de entre el grupo constituido por: Au, Co, Cr, Fe, Nb, Ni, Pt, Ta, Ti, Zr, y aleaciones de estos metales base.

24. El sistema de la reivindicación 14 en el que al menos uno del reactor de halogenación, el reactor de reproporción, y el reactor de oligomerización comprende un reactor de lecho fijo o un reactor de lecho fluidizado.

25. Un método que comprende:

proporcionar una corriente de haluro de alquilo que comprende monohaluros de alquilo, polihaluros de alquilo, y un haluro de hidrógeno;

proporcionar una primera corriente de alcano;

hacer reaccionar al menos una porción de la primera corriente de alcano con al menos una porción de la corriente de haluro de alquilo para crear al

menos algunos monohaluros de alquilo adicionales;

poner en contacto al menos algunos de los monohaluros de alquilo y al menos algunos de los monohaluros de alquilo adicionales con un

catalizador para formar una corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores, haluro de hidrógeno, y cualquier porción sin reaccionar de la primera corriente de alcano;

separar la porción que no ha reaccionado de la primera corriente de alcano de la corriente de producto;

proporcionar una corriente de halógeno; y

hacer reaccionar al menos parte de la porción que no ha reaccionado de la primera corriente de alcano separado de la corriente de producto con el halógeno para formar la corriente de haluro de alquilo.

26. Un método que comprende:

proporcionar una corriente de haluro de alquilo;

poner en contacto al menos algunos de los haluros de alquilo con un catalizador para formar una corriente de producto que comprende hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno;

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

hacer reaccionar el haluro de hidrógeno con una fuente de oxígeno en presencia de un catalizador de óxido de cerio para generar un halógeno correspondiente.

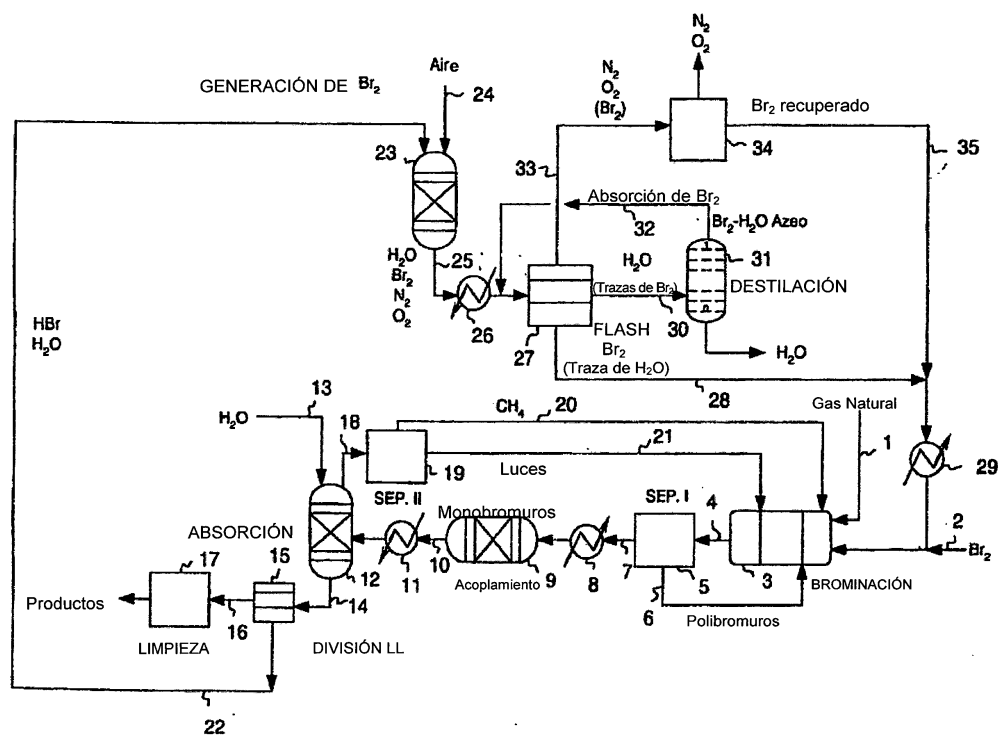


FIG. 1

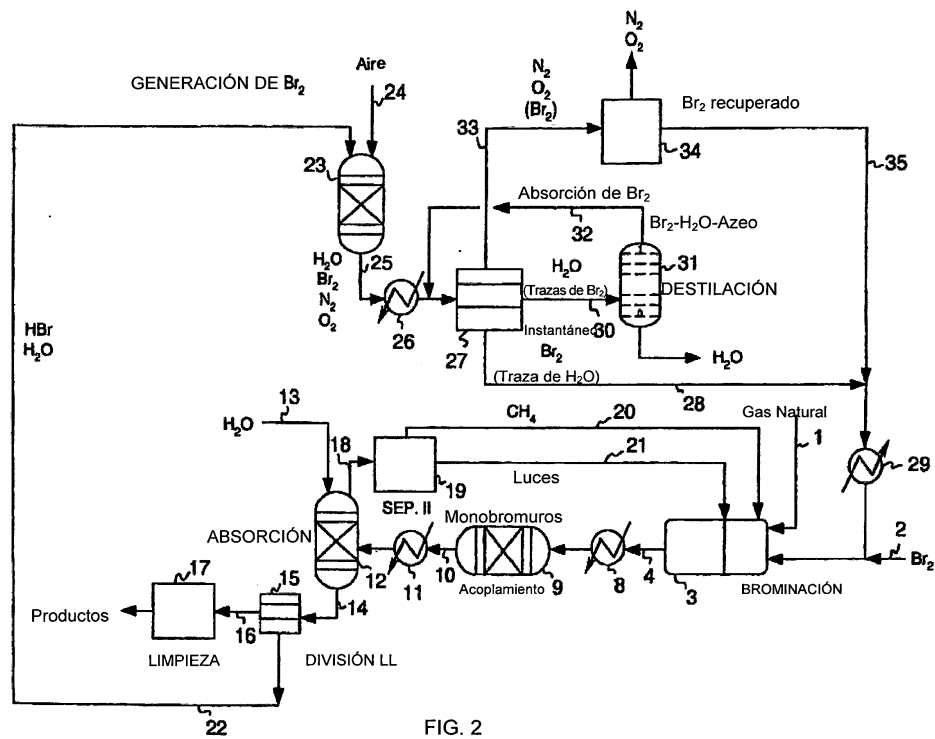


FIG. 2

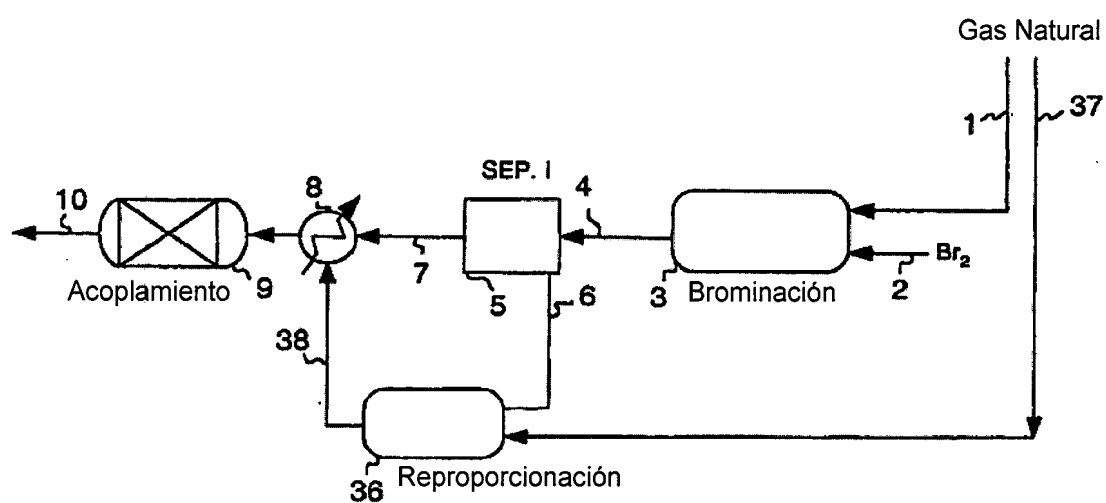


FIG. 3

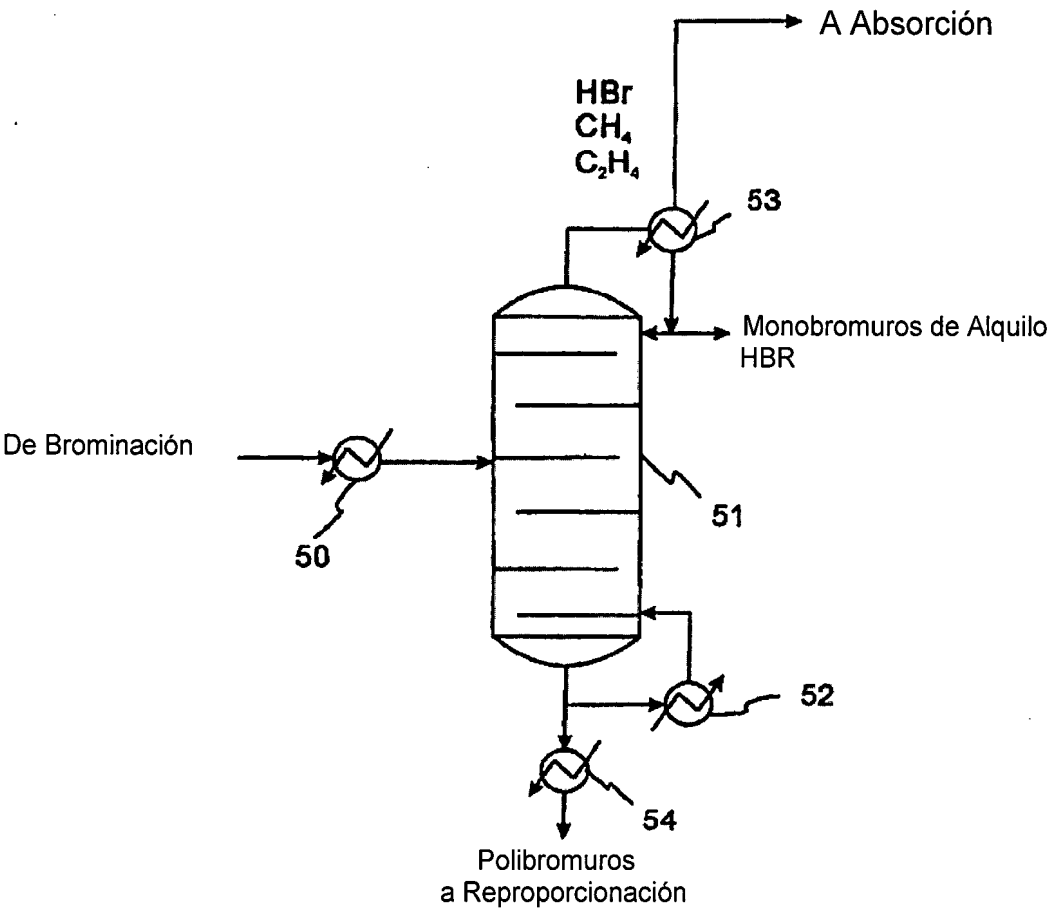


FIG. 4

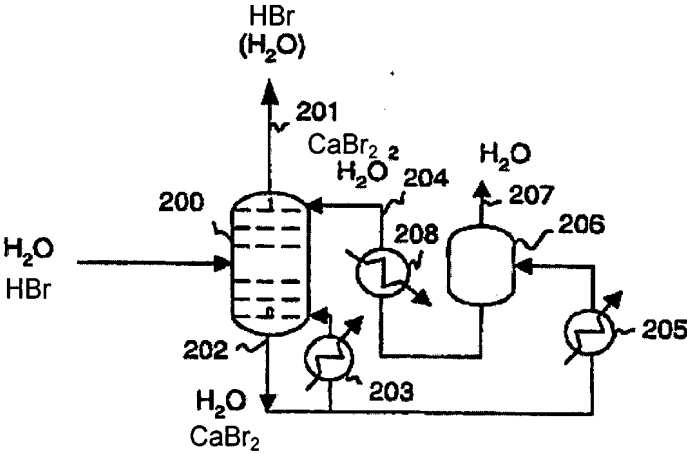


FIG. 5

80

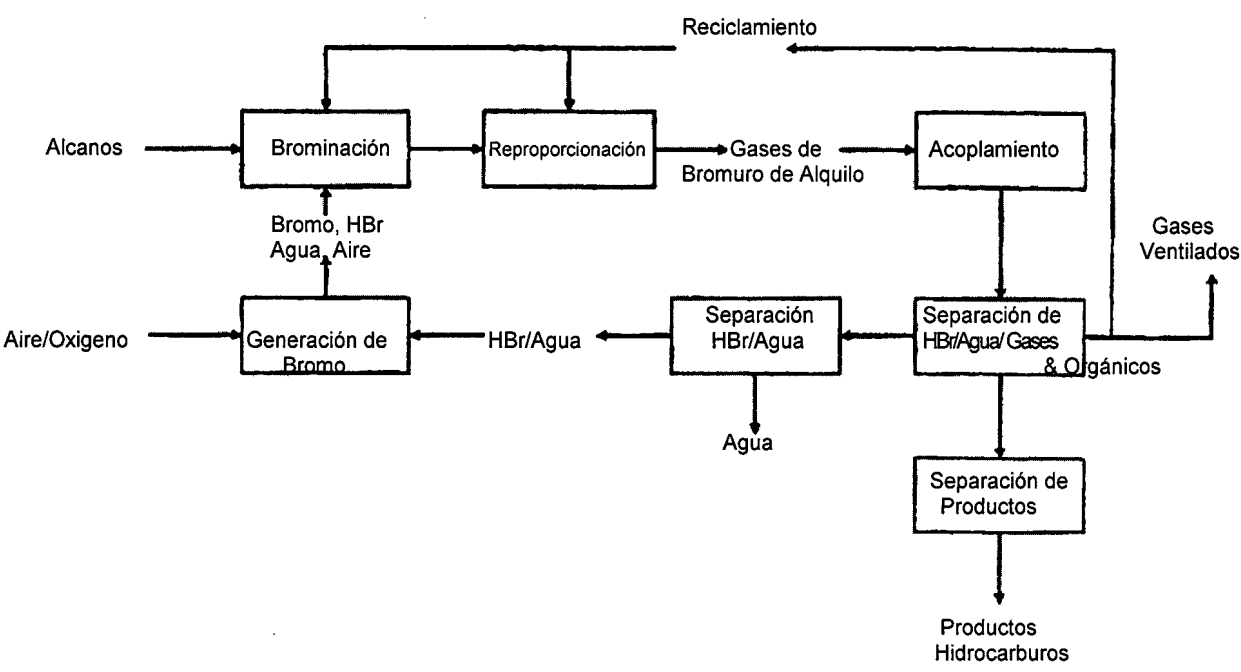


FIG. 6

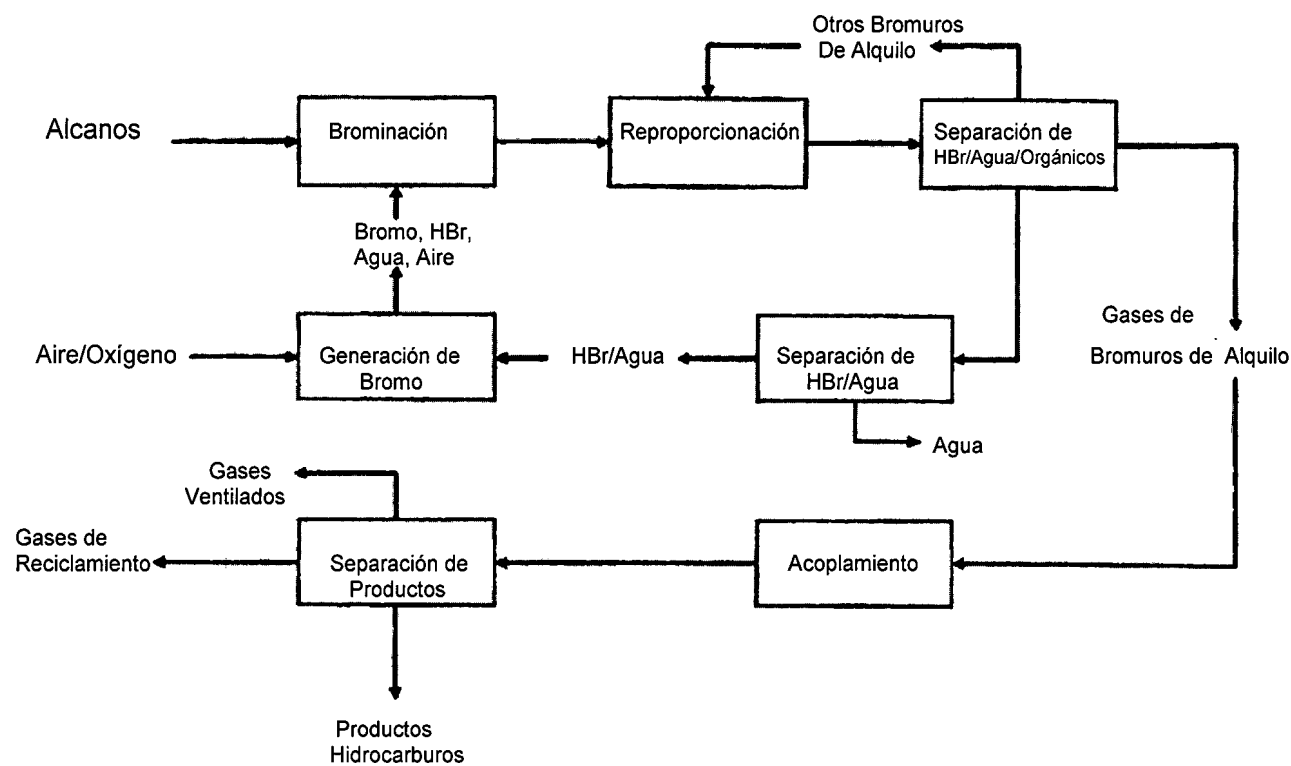


FIG. 7

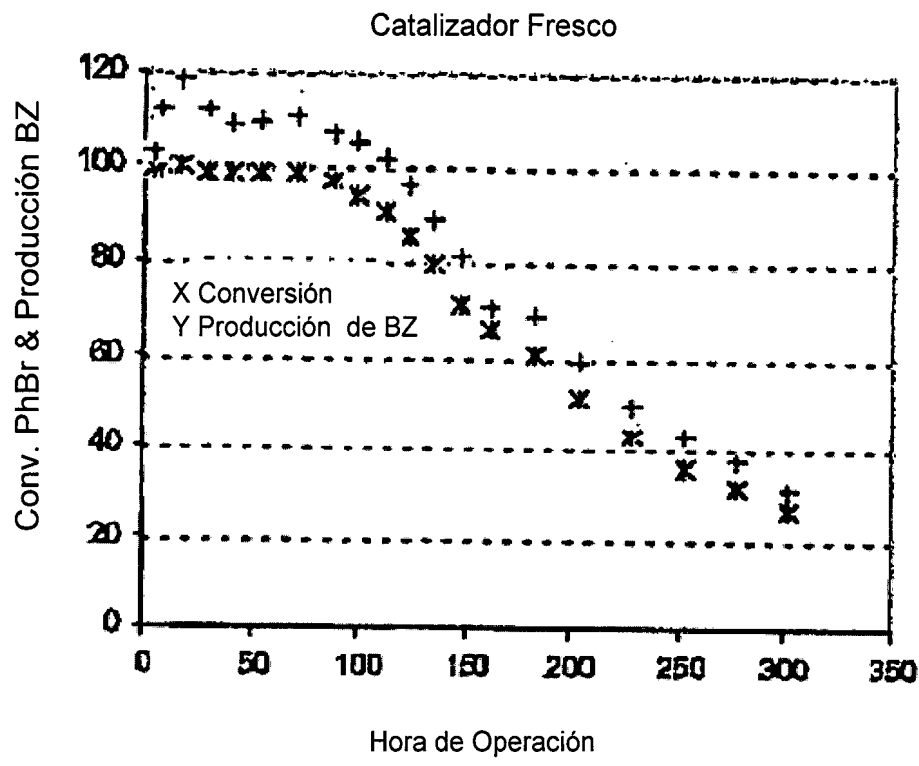


FIG. 8

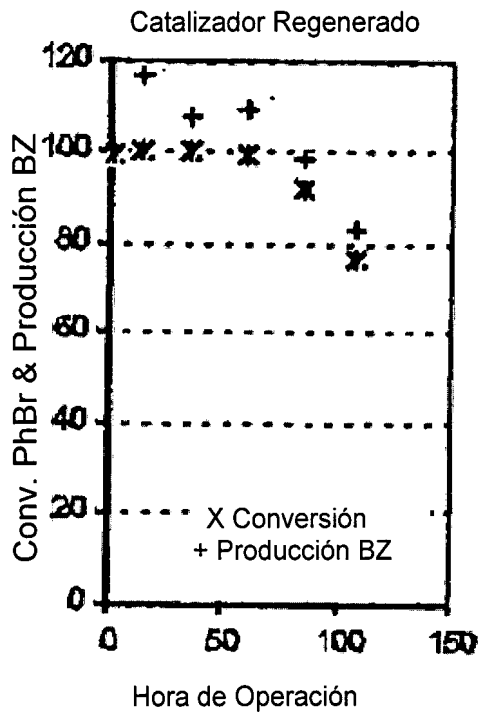
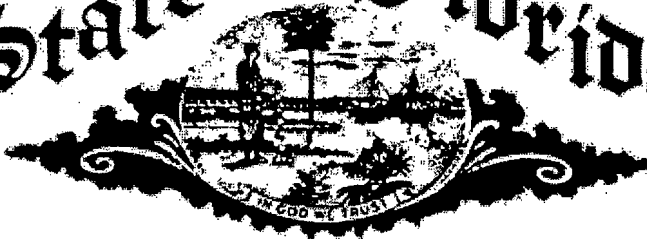


FIG. 9

3778

State of Florida



Department 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 Kathryn J Hill

3. acting in the capacity of Notary Public of Florida

4. bears the seal/stamp of Notary Public, State of Florida

Certified

5. at Tallahassee, Florida

6. the First day of October, A.D., 2008

7. by Secretary of State, State of Florida

8. No. 2008-86038

9. Seal/Stamp:

This apostille is NULL and VOID if the date in Item 6 occurs before the execution date on the attached document.



10. Signature:

Secretary of State

DSDE 99 (3/03)

The original document has a reflective line mark in paper. Hold at an angle to view when checking.

If photocopied or chemically altered, the word "VOID" will appear.

"State of Florida" appears in small letters across the face of this 8 1/2 x 11" document.

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

Representation and Power-of- Attorney with notari authentication and Apostille for patents, utility mod industrial designs, trademarks, commercial names, tr emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER- OF- ATTORNE

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

GRT, INC.

domiciliado (s) en/of

861, Ward Drive, Santa Barbara, California 93111, United States of America

hereby ratify the patent applications Nos. 08092557 and 08092553 filed by Emilio FERRERO on September 3, 2008

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; 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 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,

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929, 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, to represent our representatives for all industrial property matters with facultad para recibir notificaciones and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or 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 in the 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 sequence, by the principal, the first or second alternate depending on the 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 be 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 industrial property and against the unfair competition, for which purpose (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before the authorities or persons, with or without jurisdiction, specially the administrative, administrative contentious and judicial, as well as the Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtain the registration 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.

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, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de
agentes oficiosos.

the above rights; Actions of unfair competition, protection to
consumer, oppositions or observations, administrative or
cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for
mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, p
and administrative suits relating to those rights; actions and
instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above me
they may substitute this Power of Attorney, compromise, conci
admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify
done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this SEPTEMBER 24, 2008
en/in VERO BEACH, FL USA
por/by JEFFREY H. SHERMAN
Jeff H. Sherman
Firma Signature

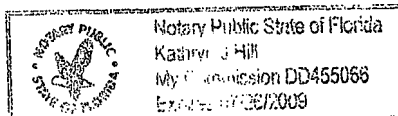
NOTARIAL CERTIFICATE

State of FL
 County of Indian River
 On 9-25-08
 Before me Kathryn Hill
 Notary Public, personally appeared Jeffrey H. Sherman

personally known to me or proved to me on the basis of satisfactory evidence to be the person whose name is subscribed to the Power of Attorney herein, and acknowledged to me that he/she executed the same in his/her authorized capacity, and that by his/her signature on the instrument, the person (or the entity upon behalf of which the person acted) executed the instrument.

WITNESS my hand and official seal.

Kathryn Hill
 Signature of Notary



I certify that the company named in the foregoing Power of Attorney is a corporation duly organized and existing under the laws of the State of Delaware whose main office is located in 861 Ward Drive, Santa Barbara, California 93111, U.S.A., that the individual who signed the foregoing Power of Attorney is duly authorized to sign the instrument in the name of said corporation, and that the purposes for which said instrument are granted are within the scope of the objects or activities of said corporation. The foregoing is based on the Articles of Incorporation and/or By-laws dated

April 22, 1999
 which I have seen.

Given and signed in (Dado y firmado en)
 (City/State) 1446 1st Ave, Vero Beach, FL 32960
 U.S.A. on 9/25/08

GRT, INC.

By: Jeffrey H. Sherman
 Typed Name: JEFFREY H. SHERMAN
 Title: VICE PRESIDENT

NOTARIAL CERTIFICATE

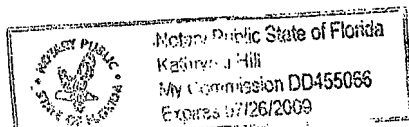
State of Florida
 County of Indian River
 On 9-25-08
 Before me Kathryn Hill
 Notary Public, personally appeared Jeffrey H. Sherman

personally known to me or proved to me on the basis of satisfactory evidence to be the person whose name is subscribed to the Power of Attorney herein, and acknowledged to me that he/she executed the same in his/her authorized capacity, and that by his/her signature on the instrument, the person (or the entity upon behalf of which the person acted) executed the instrument.

WITNESS my hand and official seal.

Kathryn Hill
 Signature of Notary

_C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\SCCMY DOCUMENTS\MEXPOA.DOC



TRADUCCIÓN OFICIAL No. 11.06/08a realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento mediante el cual **GRT, INC.**, domiciliada en 861, Ward Drive, Santa Barbara, California 93111, Estados Unidos de América, **por el presente ratifica las solicitudes de patente nos. 08092557 y 08092553 presentadas por el Dr. Emilio Ferrero el 3 de septiembre de 2008** y adicionalmente otorga derechos de representación y poder a los Doctores Emilio Ferrero, tpa. 31929; Luz Clemencia de Páez, tpa. 23555 y Daniel Peña, tpa. 65620, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia.

Dado y firmado el 24 de septiembre de 2008 en Vero Beach, Florida, Estados Unidos, por Jeffrey H. Sherman.

Firma Firma Ilegible

CERTIFICADO NOTARIAL

Estado de FL

Condado de Indian River

El 9-25-08

Ante mí Kathryn Hill

Notario Público, compareció personalmente Jeffrey H. Sherman

a quién conozco personalmente o quién comprobó ante mí con fundamento en evidencia satisfactoria ser la persona cuyo nombre ha sido suscrito en el documento de poder adjunto al presente, y reconoció ante mí que él/ella suscribió el mismo en su calidad autorizada y que por medio de su firma en el instrumento, la persona (o entidad a nombre de la cual actuó la persona) suscribió el instrumento.

TESTIFICA mi firma y sello oficial

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999

Firma Ilegible
Firma del Notario

Yo certifico que la compañía nombrada en el anterior documento de poder es una sociedad debidamente organizada y existente de conformidad con las leyes del Estado de Delaware, cuya oficina principal está ubicada en 861 Ward Drive, Santa Barbara, California 93111, Estados Unidos de América, que el individuo que firmó el anterior documento de poder está debidamente autorizado para firmar dicho instrumento a nombre de la mencionada sociedad y que los fines para los cuales se otorga dicho instrumento están comprendidos dentro del alcance de los objetos o actividades de dicha sociedad. Lo anterior está basado en los Artículos de Constitución y/o Estatutos con fecha del 22 de abril de 1999 los cuales he visto.

Dado y firmado

(Ciudad/Estado) 1446 19th Place, Vero Beach, FL 32960

Estados Unidos de América el 9/25/08

GRT, INC.

Por: Firma Ilegible

Nombre en letra imprenta: JEFFREY H. SHERMAN

Cargo: VICEPRESIDENTE

CERTIFICADO NOTARIAL

Estado de Florida

Condado de Indian River

El 9-25-08

Ante mí Kathryn Hill

Notario Público, compareció personalmente Jeffrey H. Sherman

a quién conozco personalmente o quién comprobó ante mí con fundamento en evidencia satisfactoria ser la persona cuyo nombre ha sido suscrito en el documento de poder adjunto al presente, y reconoció ante mí que él/ella suscribió el mismo en su calidad autorizada y que

Diego F. Ureña
DIEGO F. VARGAS
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1995
MINISTERIO DE JUSTICIA

09
por medio de su firma en el instrumento, la persona (o entidad a nombre de la cual actuó la persona) suscribió el instrumento.

TESTIFICA mi firma y sello oficial

Firma Ilegible
Firma del Notario

Las copias a blanco y negro de este documento no son oficiales

ESTADO DE LA FLORIDA

Escudo de Armas

DEPARTAMENTO DE ESTADO

APOSTILLA

(Convention de La Haye du octobre 5 de 1961)

1. País: Estados Unidos de América
Este documento público
2. ha sido firmado por Kathryn J Hill
3. actuando en capacidad de Notario Público de Florida
4. lleva el sello/estampilla del Notario Público, Estado de Florida

CERTIFICADO

5. en Tallahassee, Florida
6. El Primero de Octubre de 2008
7. por el Secretario de Estado, Estado de la Florida.
8. No. 2008-86038
9. Sello/estampilla

Esta apostilla será CANCELADA y ANULADA si la fecha en el Numeral 6 es anterior a la fecha de suscripción del documento anexo.

10. Firma:

Firma Ilegible

Secretario de Estado



El documento original lleva una línea reflectiva en el papel. Sostenga de soslayo cuando verifique.

Lateralmente dice: La palabra "ANULADO" aparecerá si es fotocopiada o químicamente alterada. La Leyenda "Estado de Florida" aparece en letras pequeñas en la superficie de este documento de 81/2X11 pulgadas.

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

DVZ\DVZ\ID-137782\WPCL002G\COLO 16676-841-001-0

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

CAVELIER

ABOGADOS

WEB SITE: www.cavelier.com
E-MAIL: cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTA 8, COLOMBIA

TELEFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

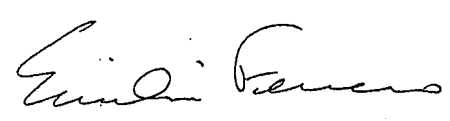
E. S. D.

Poderdante : GRT, INC.

Poder conferido el : 24/09/2008

Yo, EMILIO FERRERO, obrando como apoderado principal del poderdante arriba mencionado, mediante el presente escrito sustituyo el poder a mi otorgado a la doctora LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, identificada con cédula de ciudadanía No. 35.456.344 y Tarjeta Profesional N°23.555, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil.

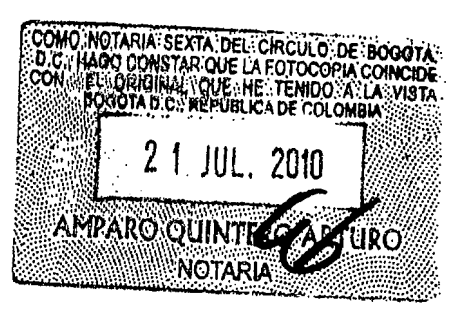


EMILIO FERRERO
T.P.A. N° 31.929
C.C. N° 438.019 de Usaquén

Acepto:

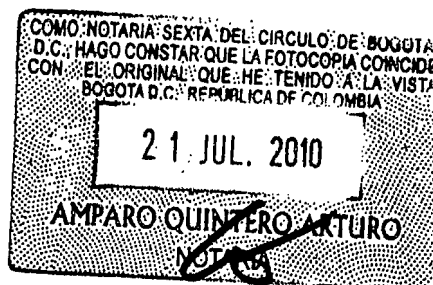


LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
T.P.A. N° 23.555
C.C. No. 35.456.344 de Usaquén



NOTARIA SEXTA DE BOGOTÁ
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL
 Bogotá, D.C. **3 - NOV. 2009**
 Ante mí AMPARO QUINTERO ARTURO,
 NOTARIA SEXTA DEL CÍRCULO DE
 BOGOTÁ, D.C.
 Compareció(aron)
Emilio Ferrero Williamson
Luz Clemencia Suárez De la Cruz
 Quien(es) exhibió(aron) la(s) C.C.
 438019 T.P. 31924
 35456344 T.P. 23555
 Y declaró(aron) que la(s) firma(s) que aparece(n)
 en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y
 que el contenido del mismo es cierto.
 En constancia se firma esta diligencia.

Emilio Ferrero
Luz Clemencia Suárez De la Cruz



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 0083435

Bogotá D.C., Agosto 15 de 2012 - 08:05:57

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	194851215	14/08/2012	32.045.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	590.000.00	590.000.00
				\$590.000.00

SON: **QUINIENTOS NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-092557- -00006-0000

Fecha: 2012-08-21 16:50:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 93

COLO: 16676 - 841-004-4,

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

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

Agosto 15 de 2012 - 08:06:09

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 0085100
		Bogotá D.C., Agosto 21 de 2012 - 09:27:42

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS NI 860.041.367

RE

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	59804	15/06/2012		451.000.00
RECIBO DE CA	999999999	63679	25/06/2012		1.000.00
RECIBO DE CA	999999999	63680	25/06/2012		1.000.00
RECIBO DE CA	999999999	101301	14/10/2011		27.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
16 50005-01-01 SOLICITUDES	1657 REIVINDICACION ADICIONAL (UNITARIA A PARTIR DE LA UNDEC	30.000.00	480.000.00
			<u>\$480.000.00</u>

SON: **CUATROCIENTOS OCHENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 08-092557- -00006-0000
Fecha: 2012-08-21 16:50:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 93

COLO: 16676-841-004-4

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

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