

Industria y Comercio



SUPERINTENDENCIA



Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

08-92557

1. EXPEDIENTE No.

2. TÍTULO

PROCESO CONTINUO PARA CONVERTIR GAS NATURAL A HIDROCARBUROS
LIQUIDOS

3. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

4. SOLICITANTE

GRT, INC.

DOMICILIO

SANTA BARBARA, CALIFORNIA, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

5. APODERADO

EMILIO FERRERO

438.019 de Usaquén

6. BOGOTÁ, D. C.,



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 08-092557- -00000-0000

Fecha: 2008-09-03 16:22:47 Dep. 2020 NUECREACIONE

Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION Folios: 114

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL 3 Sept 2008

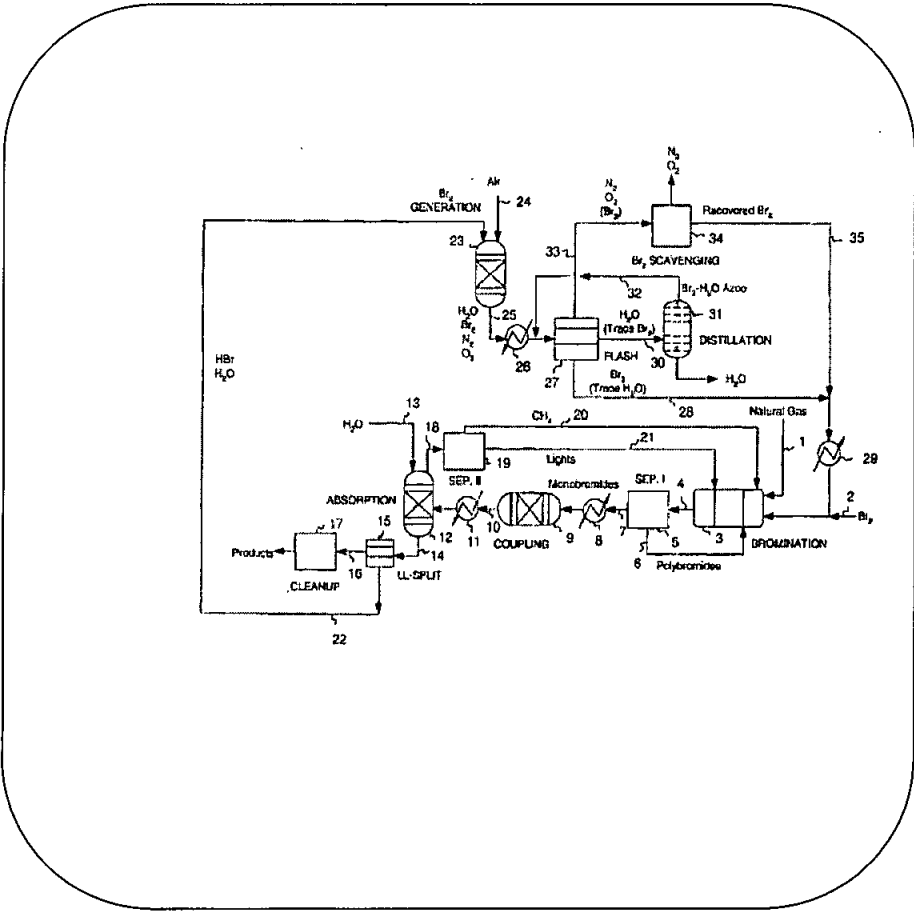
SOLICITUD DE:		
1 ☒ Patente de Invención. ☒ Capítulo I. ☐ Patente de Modelo de Utilidad. ☐ Capítulo II.		
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: GRT, INC sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América. Dirección: 861, Ward Drive, Santa Barbara, California 93111, Estados Unidos de América Domicilio: Santa Barbara, California, Estados Unidos de América	IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: EMILIO FERRERO Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 211 86 50 E-mail: clientes@cavelier.com Domicilio: Bogotá, Colombia.	IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número 438.019 T.P 31.929
4 INVENTOR (ES) (72)	1. Sagar B. GADEWAR 5510 Armitos Avenue, No. 27, Goleta, California 93117, Estados Unidos de América 2. Michael D. WYRSTA 720, North Alisos Street, Santa Barbara, California 93103, Estados Unidos de América 3. Philip GROSSO 1201 Squirrel Creek Place, Auburn, California 95602, Estados Unidos de América 4. Aihua ZHANG 861 Ward Drive, Santa Barbara, California 93111 Estados Unidos de América 5. Eric McFARLAND 820 Poinsettia Way, Santa Barbara, California 93111, Estados Unidos de América 6. Zachary J.A. KOMON 776 Madrona Walk, Apt. C, Goleta, California 93117, Estados Unidos de América 7. Jeffrey H. SHERMAN 301 B. South Wimbrow Drive, Sebastian, Florida 32958, Estados Unidos de América	
5 PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/US2007/003091</u> Fecha: <u>5 de febrero de 2007</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2007/094995 A2</u> Fecha: <u>23 de agosto de 2007</u>		
6 Título (54) <u>PROCESO CONTINUO PARA CONVERTIR GAS NATURAL A HIDROCARBUROS LIQUIDOS</u>		

7 Clasificación Internacional (51) <u>BO1J 012/000</u>			
8 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	<u>US</u>	<u>03/02/2006</u>	<u>60/765,115</u>
9 Comprobante de pago No.: <u>08-63,792</u> Fecha: <u>11 de agosto de 2008</u>			
10 Anexos: ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 501.000.oo. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.			

☐☐☐☐☒☒☐☐☐☐☐☒☐☒

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : *Emilio Ferrero*
C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

SCT

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2007/094995 A2

Descripción:

Páginas 28 en el idioma original

Páginas 49 en español

Reivindicaciones: Número (s) 23

Figuras: Número (s) 9

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

3. ☒ Extracto de publicación.

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
23 August 2007 (23.08.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/094995 A2

(51) International Patent Classification: Not classified

(21) International Application Number:
PCT/US2007/003091

(22) International Filing Date: 5 February 2007 (05.02.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/765,115 3 February 2006 (03.02.2006) US

(71) Applicant (for all designated States except US): GRT, INC. [US/US]; 861 Ward Drive, Santa Barbara, CA 93111 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): GADEWAR, Sagar, B. [IN/US]; 5510 Armitos Avenue, No. 27, Goleta, CA 93117 (US). WYRSTA, Michael, D. [US/US]; 720 North Alisos Street, Santa Barbara, CA 93103 (US). GROSSO, Phillip [US/US]; 1201 Squirrel Creek Place, Auburn, CA 95602 (US). ZHANG, Aihua [CN/US]; 861 Ward Drive, Santa Barbara, CA 93111 (US). MCFARLAND, Eric [US/US]; 820 Poinsettia Way, Santa Barbara, CA 93111 (US). KOMON, Zachary, J. A. [US/US]; 776 Madrona Walk, Apt. C, Goleta, CA 93117 (US). SHERMAN,

Jeffrey, H. [US/US]; 301 B. South Wimbrow Drive, Sebastian, FL 32958 (US).

(74) Agent: CARPENTER, John, D.; Christie, Parker & Hale, LLP, P.O. Box 7068, Pasadena, CA 91109-7068 (US).

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

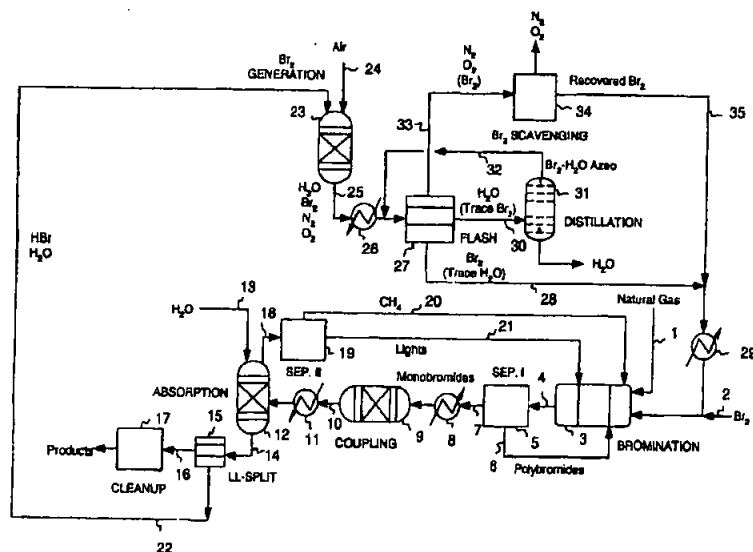
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT,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

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

[Continued on next page]

(54) Title: CONTINUOUS PROCESS FOR CONVERTING NATURAL GAS TO LIQUID HYDROCARBONS



(57) Abstract: An improved continuous process for converting methane, natural gas, or other hydrocarbon feedstocks into one or more higher hydrocarbons or olefins by continuously cycling through the steps of alkane halogenation, product formation (carbon-carbon coupling), product separation, and regeneration of halogen is provided. Preferably, the halogen is continually recovered by reacting hydrobromic acid with air or oxygen. The invention provides an efficient route to aromatic compounds, aliphatic compounds, mixtures of aliphatic and aromatic compounds, olefins, gasoline grade materials, and other useful products.



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

7.

1 **CONTINUOUS PROCESS FOR CONVERTING**
 NATURAL GAS TO LIQUID HYDROCARBONS

FIELD OF THE INVENTION

5 **[0001]** This invention generally relates to carbon-carbon coupling and, more particularly, to methods for converting hydrocarbon feedstocks into useful products.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 **[0002]** Scientists have long sought efficient ways to convert methane and other hydrocarbons into longer chain hydrocarbons, olefins, aromatic hydrocarbons, and other products. CH bond activation has been the focus of intense research for decades, with mixed results. More efficient processes could create value in a number of ways, including facilitating the utilization of remotely located hydrocarbon feedstocks (such as stranded natural gas) through conversion into more easily transportable and useful fuels and
15 feedstocks, and allowing the use of inexpensive feedstocks (e.g., methane and other light hydrocarbons) for end products often made from higher hydrocarbons.

20 **[0003]** U.S. 6,525,230 discloses methods of converting alkanes to other compounds using a "zone reactor" comprised of a hollow, unsegregated interior defining first, second, and third zones. Oxygen reacts with metal bromide in the first zone to provide bromine; bromine reacts with the alkane in the second zone to form alkyl bromide and hydrogen bromide; and the alkyl bromide reacts with metal oxide in the third zone to form the corresponding product. In one embodiment, the flow of gases through the reactor is reversed to convert the metal oxide back to metal bromide and to convert the metal bromide back to the metal oxide. The
25 reactor is essentially operated in a cyclic mode.

30 **[0004]** U.S. 6,452,058 discloses an oxidative halogenation process for producing alkyl halides from an alkane, hydrogen halide, and, preferably, oxygen, using a rare earth halide or oxyhalide catalyst. The alternative of using molecular halogen is also mentioned. Other patents, such as U.S. 3,172,915, 3,657,367, 4,769,504, and 4,795,843, disclose the use of metal halide catalysts for oxidative halogenation of alkanes. Oxidative halogenation, however, has several disadvantages, including the production of perhalogenated products and an unacceptable quantity of deep oxidation products (CO and CO₂).

35 **[0005]** Three published U.S. patent applications, Pub. Nos. 2005/0234276, 2005/0234277, and 2006/0100469 (each to Waycuilis), describe bromine-based processes for converting gaseous alkanes to liquid hydrocarbons. Several basic steps are described, including (1) reacting bromine with alkanes to produce alkyl bromides and hydrobromic acid (bromination), (2) reacting the alkyl bromide and hydrobromic acid product with a crystalline

8

1 alumino-silicate catalyst to form higher molecular weight hydrocarbons and hydrobromic
acid (coupling), (3) neutralizing the hydrobromic acid by reaction with an aqueous solution of
partially oxidized metal bromide salts (as metal oxides/oxybromides/bromides) to produce a
metal bromide salt and water in an aqueous solution, or by reaction of the hydrobromic acid
5 with air over a metal bromide catalyst, and (4) regenerating bromine by reaction of the metal
bromide salt with oxygen to yield bromine and an oxidized salt. Potential drawbacks of the
processes include low methane conversions; short space-times and the resulting potential for
less than 100% bromine conversion; wasteful overbromination of ethane, propane, and higher
alkanes, resulting in the formation of dibromomethane and other polybrominated alkanes,
10 which will likely form coke under the disclosed reaction conditions; comparatively low alkyl
bromide conversions; the need to separate the hydrocarbon product stream from an aqueous
hydrohalic acid stream; and inadequate capture of halogen during the regeneration of the
catalyst to remove halogen-containing coke. In addition, the proposed venting of this
bromine-containing stream is both economically and environmentally unacceptable.

15 [0006] The Waycuilis process also apparently requires operation at relatively low
temperatures to prevent significant selectivity to methane. The likely result would be
incomplete conversion of alkyl bromide species and, because the described process relies on
stream splitting to recover products, a considerable amount of unconverted alkyl bromides
20 would likely leave the process with the products. This represents an unacceptable loss of
bromine (as unconverted methyl bromide) and a reduced carbon efficiency.

25 [0007] The neutralization of hydrobromic acid by reaction with an aqueous solution of
partially oxidized metal bromide salts and subsequent reaction of the metal bromide salts
formed with oxygen to yield bromine and an oxidized salt, as disclosed by Waycuilis, also
has a number of disadvantages. First, any carbon dioxide present will form carbonates in the
slurry, which will not be regenerable. Second, the maximum temperature is limited due to
pressure increases which are intolerable above approximately 200 °C, thus preventing
complete recovery of halogen. Third, although the use of redox-active metal oxides (e.g.,
30 oxides of V, Cr, Mn, Fe, Co, Ce, and Cu) will contribute to molecular bromine formation
during the neutralization of hydrobromic acid, incomplete HBr conversion due to the use of a
solid bromide salt will in turn result in a significant loss of bromine from the system (in the
water phase). Provided an excess of air was used, the bromide salt might eventually be
converted to the oxide form, stopping any further loss of HBr in the water discard.

35 [0008] To separate water from bromine, Waycuilis discloses the use of condensation and
phase separation to produce semi-dry liquid bromine and a water/bromine mixture. Other
means for separating water from bromine, such as using an inert gas to strip the bromine from
the water phase or using adsorption-based methods have also been proposed by others;

1 however, such methods are minimally effective and result in a significant overall loss of
halogen.

5 [0009] The prior art oxychlorination process first removes the water from HCl (a costly
step) and then reacts the HCl with oxygen and hydrocarbon directly. Oxychlorination
processes rely on the separation of HCl from the unreacted alkanes and higher hydrocarbon
products by using water absorption, and subsequent recovery of anhydrous HCl from the
aqueous hydrochloric acid. U.S. Pat. No. 2,220,570 discloses a process and apparatus for the
10 absorption of HCl in water where the heat of absorption is dissipated by contacting the HCl
gas with ambient air, and also by the vaporization of water. A process for producing aqueous
hydrochloric acid with a concentration of at least 35.5 wt% by absorbing gaseous HCl in
water is disclosed in U.S. Pat. No. 4,488,884. U.S. Pat. No. 3,779,870 teaches a process for
the recovery of anhydrous HCl gas by extractive distillation using a chloride salt. U.S. Pat.
15 No. 4,259,309 teaches a method for producing gaseous HCl from dilute aqueous HCl using
an amine together with an inert water-immiscible solvent.

20 [0010] Although researchers have made some progress in the search for more efficient
CH bond activation pathways for converting natural gas and other hydrocarbon feedstocks
into fuels and other products, there remains a tremendous need for a continuous,
economically viable, and more efficient process.

SUMMARY OF THE INVENTION

25 [0011] In one aspect of the invention, a continuous process for converting methane,
natural gas, and other hydrocarbon feedstocks into one or more higher hydrocarbons or
olefins is provided. In one embodiment of the invention, the process includes the steps of
alkane halogenation, "reproportionation" of polyhalogenated compounds to increase the
amount of monohalides that are formed, oligomerization (C-C coupling) of alkyl halides (and
optionally, olefins) to form higher carbon number products, separation of products from
hydrogen halide, continuous regeneration of halogen, and separation and recovery of
molecular halogen from water.

30 [0012] The invention exploits the discovery that, following consumption of substantially
all of the molecular halogen in an alkane halogenation reactor, polyhalogenated hydrocarbons
that are formed can be reacted with unhalogenated alkanes to improve the overall yield of
monohalides, which react in later process steps more efficiently -- and form more desirable
35 products -- than polyhalogenated species. After the initial alkane halogenation reaction,
which consumes substantially all of the molecular halogen, additional halogenation is
accomplished by transfer of halogen from polyhalogenated alkanes to unhalogenated alkanes,
thereby reducing carbon loss and coke formation. For example, dibromomethane can be

1 reportionated with methane to form methyl bromide, and dibromomethane can be
reportionated with ethane or propane to form ethyl bromide and ethylene and/or propyl
bromide and propylene. Although not bound by theory, it is believed that, in some
embodiments, monohalide enrichment also proceeds via olefin formation followed by
5 reaction with polyhalogenated alkanes. In some embodiments, reportionation is facilitated
by a catalyst.

[0013] The invention provides a number of unique subprocesses, improvements, and
advantages, including reportionation of polyhalides; recovery of halogen released during
10 the requisite coke burn off; continuous regeneration of molecular halogen through the
reaction of hydrogen halide and oxygen over a catalyst (allowing the overall process to
operate continuously); and use of carefully selected anti-corrosion materials to address the
inherently corrosive nature of the halogen-based process (allowing the process to be practiced
commercially); and use of appropriate, reliable catalysts for long-term halogen generation.
15 The bromination reactor can be operated adiabatically and over a wide temperature range.
Carbon dioxide and water are easily tolerated, as are trace hydrocarbon impurities. Carbon
loss due to coke formation is minimized by design by preferentially reacting monohalides
over a coupling catalyst such as a zeolite or other reactive metal-oxygen material. Complete
recovery of halogen for reuse is also an important advantage of the invention.

20 [0014] These discoveries, integrated into an overall process, are the basis for the
invention and offer a true advance for such applications as the conversion of natural gas to
liquid fuels (including gasoline and gasoline additives) and chemicals (including aromatics,
such as benzene, xylene, and toluene, and light olefins, such as ethylene and propylene).

25 BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0015] FIG. 1 is a schematic view of one embodiment of a continuous process for
converting methane or natural gas into hydrocarbon chemicals according to the invention;

30 [0016] FIG. 2 is a schematic view of one embodiment of a continuous process for
converting methane or natural gas into hydrocarbon fuels according to the invention;

[0017] FIG. 3 is a schematic view of a subprocess for reportionating polyhalides
according to an alternate embodiment of the invention;

35 [0018] FIG. 4 is a schematic view of one embodiment of a monobromide separation
column, for use in the practice of the invention;

[0019] FIG. 5 is a schematic view of one embodiment of an extractive distillation system,
for use in the practice of the invention

11

1 [0020] FIG. 6 is a simplified block diagram of one embodiment of a continuous process for converting alkanes into hydrocarbon products according to the invention, wherein water is separated from hydrocarbon products;

5 [0021] FIG. 7 is a simplified block diagram of one embodiment of a continuous process for converting alkanes into hydrocarbon products according to the invention, wherein water is separated after the alkane bromination step;

[0022] FIG. 8 is a graph of bromobenzene conversion and benzene yield as a function of
10 time, for an experiment conducted according to one embodiment of the invention; and

[0023] FIG. 9 is a graph of catalyst effectiveness as a function of time, for an experiment conducted according to one embodiment of the invention.

15 DETAILED DESCRIPTION

[0024] The present invention provides a chemical process that enables natural gas and other hydrocarbon feedstocks to be converted into higher molecular weight hydrocarbon products, using molecular halogen to activate C-H bonds in the feedstock. According to one
20 aspect of the invention, a continuous process for converting a hydrocarbon feedstock into one or more higher hydrocarbons comprises the steps of (a) forming alkyl halides by reacting molecular halogen with a hydrocarbon feedstock (preferably a feedstock containing methane), under process conditions sufficient to form alkyl halides and hydrogen halide, whereby substantially all of the molecular halogen is consumed; (b) forming reportionated
25 alkyl halides by reacting some or all of the alkyl halides with an alkane feed, whereby the fraction of monohalogenated hydrocarbons present is increased; (c) contacting the reportionated alkyl halides with a first catalyst under process conditions sufficient to form higher hydrocarbons and additional hydrogen halide; (d) separating the higher hydrocarbons from the hydrogen halide; (e) regenerating molecular halogen by contacting the hydrogen
30 halide with a second catalyst in the presence of a source of oxygen, under process conditions sufficient to form molecular halogen and water; (f) separating the molecular halogen from water to allow reuse of the halogen; and (g) repeating steps (a) through (f) a desired number of times. These steps can be carried out in the order presented or, alternatively, in a different
35 order.

[0025] According to a second aspect of the invention, a continuous process for converting a hydrocarbon feedstock into one or more higher hydrocarbons comprises the steps of (a) forming alkyl halides by reacting molecular halogen with a hydrocarbon feedstock containing

12.

1 methane in a halogenation reactor, under process conditions sufficient to form alkyl halides
and hydrogen halide, whereby substantially all of the molecular halogen is consumed; (b)
separating unreacted methane from the alkyl halides and directing it back into the
halogenation reactor; (c) forming reportionated alkyl halides by reacting some or all of the
5 alkyl halides with an alkane feed containing at least 1% by volume of one or more C2-C5
hydrocarbons, whereby the fraction of monohalogenated hydrocarbons present is increased;
(d) contacting the reportionated alkyl halides with a first catalyst under process conditions
sufficient to form higher hydrocarbons and additional hydrogen halide; (e) separating the
higher hydrocarbons from the hydrogen halide; (f) regenerating molecular halogen by
10 contacting the hydrogen halide with a second catalyst in the presence of a source of oxygen,
under process conditions sufficient to form molecular halogen and water; (g) separating the
molecular halogen from water to allow reuse of the halogen; and (h) repeating steps (a)
through (g) a desired number of times.

15 [0026] In each of the aspects and embodiments of the invention, it is intended that the
alkyl halides formed in step (a) can be all the same (e.g., 100% bromomethane) or, more
typically, different (e.g., mixtures of bromomethane, dibromomethane, dibromoethane, etc.).
Similarly, it is contemplated that the "higher hydrocarbons" formed in step (c) can be all the
same (e.g., 100% isooctane) or, more typically, different (e.g., mixtures of aliphatic and/or
20 aromatic compounds). As used herein, the term "higher hydrocarbons" refers to
hydrocarbons having a greater number of carbon atoms than one or more components of the
hydrocarbon feedstock, as well as olefinic hydrocarbons having the same or a greater number
of carbon atoms as one or more components of the hydrocarbon feedstock. For instance, if
the feedstock is natural gas -- typically a mixture of light hydrocarbons, predominately
25 methane, with lesser amounts of ethane, propane, and butane, and even smaller amounts of
longer chain hydrocarbons such as pentane, hexane, etc. -- the "higher hydrocarbon(s)"
produced according to the invention can include a C₂ or higher hydrocarbon, such as ethane,
propane, butane, C₅+ hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, etc., and optionally ethylene,
propylene, and/or longer olefins. The term "light hydrocarbons" (sometimes abbreviated
30 "LHCs") refers to C₁-C₄ hydrocarbons, e.g., methane, ethane, propane, ethylene, propylene,
butanes, and butenes, all of which are normally gases at room temperature and atmospheric
pressure.

35 [0027] Nonlimiting examples of hydrocarbon feedstocks appropriate for use in the
present invention include alkanes, e.g., methane, ethane, propane, and even larger alkanes;
olefins; natural gas and other mixtures of hydrocarbons. In most cases, the feedstock will be
primarily aliphatic in nature. Certain oil refinery processes yield light hydrocarbon streams
(so-called "light-ends," typically a mixture of C₁ - C₃ hydrocarbons), which can be used with
or without added methane as the hydrocarbon feedstock in one embodiment of the invention.

1 [0028] Representative halogens include bromine (Br_2) and chlorine (Cl_2). It is also
contemplated that fluorine and iodine can be used, though not necessarily with equivalent
results. Some of the problems associated with fluorine can likely be addressed by using
dilute streams of fluorine (e.g., fluorine gas carried by helium, nitrogen, or other diluent). It
5 is expected, however, that more vigorous reaction conditions will be required for alkyl
fluorides to couple and form higher hydrocarbons, due to the strength of the fluorine-carbon
bond. Similarly, problems associated with iodine (such as the endothermic nature of certain
iodine reactions) can likely be addressed by carrying out the halogenation and/or coupling
reactions at higher temperatures and/or pressures. The use of bromine or chlorine is
10 preferred, with bromine being most preferred.

[0029] FIGS. 1 and 2 schematically illustrate two nonlimiting embodiments of a process
according to the invention, with FIG. 1 depicting a process for making hydrocarbon
chemicals (e.g., benzene, toluene, xylenes, other aromatic compounds, etc.), and FIG. 2
15 depicting a process for making fuel-grade hydrocarbons, e.g., hydrocarbons comprising a
predominant amount of C_5 and higher aliphatic hydrocarbons and (optionally) aromatic
hydrocarbons. The primary difference in the two embodiments is that the process depicted in
FIG. 2 lacks the first separation unit (SEP I) and does not return polybrominated species to
the bromination reactor for "reproportionation." In the scheme shown in FIG. 2, the amount
20 of polybromides produced is reduced significantly by introducing light gasses into the
bromination reactor. The polybromides (from methane bromination) react with the light
gasses to form monobromoalkanes. For convenience, the figures depict a bromine-based
process. In alternate embodiments of the invention, however, chlorine or other halogens are
used.

25 [0030] As shown in FIG. 1, natural gas (or another hydrocarbon feedstock) and molecular
bromine are carried by separate lines 1, 2 into a heated bromination reactor 3 and allowed to
react. Products (HBr , alkyl bromides, optionally olefins), and possibly unreacted
hydrocarbons, exit the reactor and are carried by a line 4 into a first separation unit 5 (SEP I),
30 where monobrominated hydrocarbons and HBr are separated from polybrominated
hydrocarbons. The polybromides are carried by a line 6 back to the bromination reactor,
where they undergo "reproportionation" with methane and/or other light hydrocarbons, which
are present in the natural gas and/or introduced to the bromination reactor as described below.

[0031] Reproportionation of the polybromides formed during the bromination reaction
35 enriches the outlet stream with monobromides and olefinic species, and reduces the amount
of polybrominated hydrocarbons that enter the coupling reactor. This, in turn, reduces the
amount of coke that forms during the carbon-carbon coupling reactions. For large scale
production of aromatic hydrocarbons, it is possible to employ additional separation units,

1 which can further purify the feed stream to the coupling reactor by separating and recycling
the polybromides, thereby reducing the amount of coke and the overall bromine requirement.

5 [0032] Unreacted hydrocarbon feedstock, HBr, monobromides, and (optionally) olefins
formed in the bromination reactor are carried by a line 7, through a heat exchanger 8, and
enter a heated coupling reactor 9, where the monobromides (and, optionally, any olefins
present) react in the presence of a coupling catalyst to form higher hydrocarbons. HBr,
higher hydrocarbons, and (possibly) unreacted hydrocarbons and alkyl bromides exit the
coupling reactor and are carried by a line 10, through another heat exchanger 11, and enter an
10 HBr absorption unit 12. Water is introduced into the unit through a separate line 13. HBr is
absorbed in this unit, which may be a packed column or other gas-liquid contacting device.
The effluent, containing liquid hydrocarbons and aqueous HBr, is carried by a line 14 to a
liquid-liquid splitter 15, which phase-separates liquid hydrocarbons from the aqueous HBr
stream. The liquid hydrocarbon products are then carried by a line 16 to a product clean-up
15 unit 17 to yield final hydrocarbon products.

[0033] After HBr is separated from the hydrocarbon products and unreacted methane
(and any other light hydrocarbons that may be present) in the HBr absorption unit, the
methane (and other light hydrocarbons, if any) is carried by a line 18 into a second separation
20 unit 19 (SEP II), which employs pressure- or temperature-swing adsorption, membrane-based
separation, cryogenic distillation (preferable for large scale production), or another suitable
separation technology. Methane, and possibly other light hydrocarbons, are returned to the
bromination reactor via one or more lines 20, 21. In the embodiment shown, methane is
directed to an upstream region or "zone" of the bromination reactor, while other light
hydrocarbons are directed to a mid- or downstream zone of the reactor (the latter to facilitate
25 reportionation of polybromides).

[0034] The aqueous HBr stream that evolves from the liquid-liquid splitter is carried by a
line 22 to a bromine generation unit 23. Oxygen, air, or oxygen-enriched gas is also fed into
the unit through a separate line 24. Bromine is regenerated by reacting HBr with oxygen in
30 the presence of a suitable catalyst. The resulting stream contains water, molecular bromine,
oxygen, nitrogen (if air was used as the source of oxygen), and possibly other gases. This
product stream is carried by a line 25 through a heat exchanger 26 into a flash vaporization
unit 27, which separates most of the molecular bromine from water, oxygen, nitrogen, and
other gases (if any) that are present. Molecular bromine, either as a liquid or vapor (and
35 containing no more than a trace of H₂O), is carried by a line 28 to a heat exchanger 29, and
then returned to the bromination reactor.

15

1 [0035] Water from the flash vaporization unit (containing up to 3 wt% of molecular
bromine) is sent by a line 30 to a distillation unit 31, which yields water as the bottoms
stream and bromine or bromine-water azeotrope as a distillate. The distillate is returned
through a line 32 back to the flash vaporization unit.

5 [0036] The gaseous products of the flash vaporization unit (e.g., oxygen, nitrogen,
optionally other gases, and no more than a minor or trace amount of bromine) are carried by a
line 33 to a bromine scavenging unit 34, which separates molecular bromine from the other
gases. The recovered bromine is then carried by a line 35 through a heat exchanger 29 and
10 reintroduced into the bromination reactor. The amount of bromine entering the scavenger can
be further reduced by increasing the amount of bromine recovered in the flash step by
employing brine solutions and direct contact cooling to allow the use of temperatures below
0° Centigrade. The other gases (e.g., nitrogen, oxygen) can be vented to the atmosphere.

15 [0037] Various embodiments and features of individual subprocesses and other
improvements for carrying out the invention will now be described in more detail.

[0038] Bromination

20 [0039] Bromination of the hydrocarbon feedstock is carried out in a fixed bed, fluidized
bed, or other suitable reactor, at a temperature and pressure such that the bromination
products and reactants are gases, for example, 1-50 atm, 150-600 °C, more preferably 400-
600 °C, even more preferably, 450-515 °C, with a residence time of 1-60 seconds, more
preferably 1-15 seconds. Higher temperatures tend to favor coke formation, while low
temperatures require larger reactors. Using a fluidized bed offers the advantage of improved
25 heat transfer.

[0040] Alkane bromination can be initiated using heat or light, with thermal means being
preferred. In one embodiment, the reactor also contains a halogenation catalyst, such as a
zeolite, amorphous alumino-silicate, acidic zirconia, tungstates, solid phosphoric acids, metal
oxides, mixed metal oxides, metal halides, mixed metal halides (the metal in such cases
30 being, e.g., nickel, copper, cerium, cobalt, etc.), and/or or other catalysts as described, e.g., in
U.S. 3,935,289 and 4,971,664. In an alternate embodiment, the reactor contains a porous or
non-porous inert material that provides sufficient surface area to retain coke formed in the
reactor and prevent it from escaping. The inert material may also promote the formation of
polyhalogenated hydrocarbons, such as tribromopropane. In still another embodiment, both a
35 catalyst and an inert material are provided in the reactor. Optionally, the reactor contains
different regions or zones to allow, in or more zones, complete conversion of molecular
bromine to produce alkyl bromides and hydrogen bromide.

1 [0041] The bromination reaction can also be carried out in the presence of an
isomerization catalyst, such as a metal bromide (e.g., NaBr, KBr, CuBr, NiBr₂, MgBr₂,
CaBr₂), metal oxide (e.g., SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃), or metal (Pt, Pd, Ru, Ir, Rh) to help generate
the desired brominated isomer(s). Since isomerization and bromination conditions are
5 similar, the bromination and isomerization can be carried out in the same reactor vessel.
Alternatively, a separate isomerization reactor can be utilized, located downstream of the
bromination reactor and upstream of the coupling reactor.

[0042] Reproportionation

10 [0043] In some embodiments, a key feature of the invention is the "reproportionation" of
polyhalogenated hydrocarbons (polyhalides), i.e., halogenated hydrocarbons containing two
or more halogen atoms per molecule. Monohalogenated alkanes (monohalides) created
during the halogenation reaction are desirable as predominant reactant species for subsequent
coupling reactions and formation of higher molecular weight hydrocarbons. For certain
15 product selectivities, polyhalogenated alkanes may be desirable. Reproportionation allows a
desired enrichment of monohalides to be achieved by reacting polyhalogenated alkyl halides
with nonhalogenated alkanes, generally in the substantial absence of molecular halogens, to
control the ratio of mono-to-polyhalogenated species. For example, dibromomethane is
reacted with methane to produce methyl bromide; dibromomethane is reacted with propane to
20 produce methyl bromide and propyl bromide and/or propylene; and so forth.

[0044] Reactive reproportionation is accomplished by allowing the hydrocarbon
feedstock and/or recycled alkanes to react with polyhalogenated species from the
halogenation reactor, preferably in the substantial absence of molecular halogen. As a
25 practical matter, substantially all of the molecular halogen entering the halogenation reactor
is quickly consumed, forming mono- and polyhalides; therefore reproportionation of higher
bromides can be accomplished simply by introducing polybromides into a mid- or
downstream region or "zone" of the halogenation reactor, optionally heated to a temperature
that differs from the temperature of the rest of the reactor.

30 [0045] Alternatively, reproportionation can be carried out in a separate "reproportionation
reactor," where polyhalides and unhalogenated alkanes are allowed to react, preferably in
the substantial absence of molecular halogen. FIG. 3 illustrates one such embodiment where,
for clarity, only significant system elements are shown. As in FIG. 1, natural gas or another
hydrocarbon feedstock and molecular bromine are carried by separate lines 1, 2 to a heated
35 bromination reactor 3 and allowed to react. Products (HBr, alkyl bromides) and possibly
unreacted hydrocarbons, exit the reactor and are carried by a line 4 into a first separation unit
5 (SEP I), where monobrominated hydrocarbons and HBr are separated from polybrominated

17

1 hydrocarbons. The monobromides, HBr, and possibly unreacted hydrocarbons are carried by
a line 7, through a heat exchanger 8, to a coupling reactor 9, and allowed to react, as shown in
FIG. 1. The polybromides are carried by a line 6 to a reproporationation reactor 36.

5 Additional natural gas or other alkane feedstock is also introduced into the reproporationation
reactor, via a line 37. Polybromides react with unbrominated alkanes in the reproporationation
reactor to form monobromides, which are carried by a line 38 to the coupling reactor 9, after
first passing through a heat exchanger.

[0046] In another embodiment of the invention (not shown), where the hydrocarbon
10 feedstock comprises natural gas containing a considerable amount of C2 and higher
hydrocarbons, the "fresh" natural gas feed is introduced directly into the reproporationation
reactor, and recycled methane (which passes through the reproporationation reactor
unconverted) is carried back into the halogenation reactor.

[0047] Reproporationation is thermally driven and/or facilitated by use of a catalyst.
15 Nonlimiting examples of suitable catalysts include metal oxides, metal halides, and zeolites.
U.S. 4,654,449 discloses the reproporationation of polyhalogenated alkanes with alkanes using
an acidic zeolite catalyst. U.S. 2,979,541 and 3,026,361 disclose the use of carbon
tetrachloride as a chlorinating agent for methane, ethane, propane and their chlorinated
analogues. All three patents are incorporated by reference herein in their entirety. Using
20 reproporationation in the context of a continuous process for the enrichment of reactive feed
stocks for the production of higher hydrocarbons has never been disclosed to our knowledge.

[0048] Reproporationation of C1-C5 alkanes with dibromomethane and/or other
polybromides occurs at temperatures ranging from 350 to 550 °C, with the optimal
25 temperature depending on the polybromide(s) that are present and the alkane(s) being
brominated. In addition, reproporationation proceeds more quickly at elevated pressures (e.g.,
2-30 bar). By achieving a high initial methane conversion in the halogenation reactor,
substantial amounts of di- and tribromomethane are created; those species can then be used as
bromination reagents in the reproporationation step. Using di- and tribromomethane allows
30 for controlled bromination of C1-C5 alkanes to monobrominated C1-C5 bromoalkanes and
C2-C5 olefins. Reproporationation of di- and tribromomethane facilitates high initial methane
conversion during bromination, which should reduce the methane recycle flow rate and
enrich the reactant gas stream with C2-C5 monobromoalkanes and olefins, which couple to
liquid products over a variety of catalysts, including zeolites. This is a major new process
35 advance.

[0049] In another embodiment of the invention, reproporationation is carried out without
first separating the polyhalides in a separation unit. This is facilitated by packing the

1 "reproportionation zone" with a catalyst, such as a zeolite, that allows the reaction to occur at
a reduced temperature. For example, although propane reacts with dibromomethane to form
bromomethane and bromopropane (an example of "reproportionation"), the reaction does not
5 occur to an appreciable degree at temperatures below about 500°C. The use of a zeolite may
allow reproportionation to occur at a reduced temperature, enabling species such as methane
and ethane to be brominated in one zone of the reactor, and di-, tri-, and other polybromides
to be reproportionated in another zone of the reactor.

[0050] Bromine Recovery During Decoking

10 **[0051]** Inevitably, coke formation will occur in the halogenation and reproportionation
processes. If catalysts are used in the reactor(s) or reactor zone(s), the catalysts may be
deactivated by the coke; therefore, periodic removal of the carbonaceous deposits is required.
In addition, we have discovered that, within the coke that is formed, bromine may also be
15 found, and it is highly desirable that this bromine be recovered in order to minimize loss of
bromine in the overall process, which is important for both economic and environmental
reasons.

[0052] Several forms of bromides are present: HBr, organic bromides such as methyl
bromide and dibromomethane, and molecular bromine. The invention provides means for
20 recovering this bromine from the decoking process. In a preferred embodiment, a given
reactor is switched off-line and air or oxygen is introduced to combust the carbon deposits
and produce HBr from the residual bromine residues. The effluent gas is added to the air (or
oxygen) reactant stream fed to the bromine generation reactor, thereby facilitating complete
bromine recovery. This process is repeated periodically.

25 **[0053]** While a given reactor is off-line, the overall process can, nevertheless, be operated
without interruption by using a reserve reactor, which is arranged in parallel with its
counterpart reactor. For example, twin bromination reactors and twin coupling reactors can
be utilized, with process gasses being diverted away from one, but not both, bromination
30 reactors (or coupling reactors) when a decoking operation is desired. The use of a fluidized
bed may reduce coke formation and facilitate the removal of heat and catalyst regeneration.

[0054] Another embodiment of the decoking process involves non-oxidative decoking
using an alkane or mixture of alkanes, which may reduce both the loss of adsorbed products
and the oxygen requirement of the process. In another embodiment of the decoking process,
35 an oxidant such as oxygen, air, or enriched air is co-fed into the bromination section to
convert the coke into carbon dioxide and/or carbon monoxide during the bromination
reaction, thus eliminating or reducing the off-line decoking requirement.

1 **[0055] Alkyl halide Separation**

5 **[0056]** The presence of large concentrations of polyhalogenated species in the feed to the coupling reactor can result in an increase in coke formation. In many applications, such as the production of aromatics and light olefins, it is desirable to feed only monohalides to the coupling reactor to improve the conversion to products. In one embodiment of the invention, a specific separation step is added between the halogenation/reproportionation reactor(s) and the coupling reactor.

10 **[0057]** For example, a distillation column and associated heat exchangers ("SEP I" in FIGS. 1 and 2) can be used to separate the monobromides from the polybrominated species by utilizing the large difference in boiling points of the compounds. The polybrominated species that are recovered as the bottoms stream can be reproportionated with alkanes to form monobromide species and olefins, either in the bromination reactor or in a separate reproportionation reactor. The distillation column can be operated at any pressure of from 1 to 50 bar. The higher pressures allow higher condenser temperatures to be used, thereby reducing the refrigeration requirement.

15 **[0058]** FIG. 4 illustrates one embodiment of a separation unit for separating monobromides from polybrominated species. Alkyl bromides from the bromination reactor are cooled by passing through a heat exchanger 50, and then provided to a distillation column 20 51 equipped with two heat exchangers 52 and 53. At the bottom of the column, heat exchanger 52 acts as a reboiler, while at the top of the column heat exchanger 53 acts as a partial condenser. This configuration allows a liquid "bottoms" enriched in polybromides (and containing no more than a minor amount of monobromides) to be withdrawn from the distillation column. The polybromides are passed through another heat exchanger 54 to convert them back to a gas before they are returned to the bromination reactor (or sent to a separate reproportionation reactor) for reproportionation with unbrominated alkanes. At the top of the column, partial reflux of the liquid from the reflux drum is facilitated by the heat exchanger 53, yielding a vapor enriched in lighter components including methane and HBr, and a liquid stream comprised of monobromides and HBr (and containing no more than a 30 minor amount of polybromides).

35 **[0059]** Alternate distillation configurations include a side stream column with and without a side stream rectifier or stripper. If the feed from the bromination reactor contains water, the bottoms stream from the distillation column will also contain water, and a liquid-liquid phase split on the bottoms stream can be used to separate water from the polybrominated species. Due to the presence of HBr in the water stream, it can either be sent to a HBr absorption column or to the bromine generation reactor.

1 **[0060] Catalytic coupling of alkyl halides to higher molecular weight products**

5 **[0061]** The alkyl halides produced in the halogenation/reproportionation step are reacted over a catalyst to produce higher hydrocarbons and hydrogen halide. The reactant feed can also contain hydrogen halide and unhalogenated alkanes from the bromination reactor. According to the invention, any of a number of catalysts are used to facilitate the formation of higher hydrocarbon products from halogenated hydrocarbons. Nonlimiting examples include non-crystalline aluminosilicates (amorphous solid acids), tungsten/zirconia super acids, sulfated zirconia, aluminosilicates such as SAPO-34 and its framework-substituted analogues (substituted with, e.g., Ni or Mn), Zeolites, such as ZSM-5 and its ion-exchanged analogs, and framework substituted ZSM-5 (substituted with Ti, Fe, Ti + Fe, B, or Ga). Preferred catalysts for producing liquid-at-room-temperature hydrocarbons include ion-exchanged ZSM-5 having a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio below 300, preferably below 100, and most preferably 30 or below. Nonlimiting examples of preferred exchanged ions include ions of Ag, Ba, Bi, Ca, Fe, Li, Mg, Sr, K, Na, Rb, Mn, Co, Ni, Cu, Ru, Pb, Pd, Pt, and Ce. These ions can be exchanged as pure salts or as mixtures of salts. The preparation of doped zeolites and their use as carbon-carbon coupling catalysts is described in Patent Publication No. US 2005/0171393 A1, at pages 4-5, which is incorporated by reference herein in its entirety.

20 **[0062]** In one embodiment of the invention a Mn-exchanged ZSM-5 zeolite having a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 30 is used as the coupling catalyst. Under certain process conditions, it can produce a tailored selectivity of liquid hydrocarbon products.

25 **[0063]** Coupling of haloalkanes preferably is carried out in a fixed bed, fluidized bed, or other suitable reactor, at a suitable temperature (e.g., 150-600 °C, preferably 275-425 °C) and pressure (e.g., 0.1 to 35 atm) and a residence time (τ) of from 1-45 seconds. In general, a relatively long residence time favors conversion of reactants to products, as well as product selectivity, while a short residence time means higher throughput and (possibly) improved economics. It is possible to direct product selectivity by changing the catalyst, altering the reaction temperature, and/or altering the residence time in the reactor. For example, at a moderate residence time of 10 seconds and a moderate temperature of 350 °C, xylene and mesitylenes are the predominant components of the aromatic fraction (benzene + toluene + xylenes + mesitylenes; "BTXM") produced when the product of a methane bromination reaction is fed into a coupling reactor packed with a metal-ion-impregnated ZSM-5 catalyst, where the impregnation metal is Ag, Ba, Bi, Ca, Co, Cu, Fe, La, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, or Sr, and the ZSM-5 catalyst is Zeolyst CBV 58, 2314, 3024, 5524, or 8014, (available from Zeolyst International (Valley Forge, PA)). At a reaction temperature of 425 °C and a residence time of 40 seconds, toluene and benzene are the predominant products of the BTXM fraction. Product selectivity can also be varied by controlling the concentration of

1 dibromomethane produced or fed into the coupling reactor. Removal of reaction heat and continuous decoking and catalyst regeneration using a fluidized bed reactor configuration for the coupling reactor is anticipated in some facilities.

5 [0064] In one embodiment, the coupling reaction is carried out in a pair of coupling reactors, arranged in parallel. This allows the overall process to be run continuously, without interruption, even if one of the coupling reactors is taken off line for decoking or for some other reason. Similar redundancies can be utilized in the bromination, product separation, halogen generation, and other units used in the overall process.

10 [0065] **Hydrocarbon product separation and halogen recovery**

[0066] The coupling products include higher hydrocarbons and HBr. In the embodiments shown in FIGS. 1 and 2, products that exit the coupling reactor are first cooled in a heat exchanger and then sent to an absorption column. HBr is absorbed in water using a packed
15 column or other contacting device. Input water and the product stream can be contacted either in a co-current or counter-current flow, with the counter-current flow preferred for its improved efficiency. HBr absorption can be carried out either substantially adiabatically or substantially isothermally. In one embodiment, the concentration of hydrobromic acid after absorption ranges from 5 to 70wt%, with a preferred range of 20 to 50wt%. The operating
20 pressure is 1 to 50 bar, more preferably 1 to 30 bar. In the laboratory, a glass column or glass-lined column with ceramic or glass packing can be used. In a pilot or commercial plant, one or more durable, corrosion-resistant materials (described below) are utilized.

[0067] In one embodiment of the invention, the hydrocarbon products are recovered as a
25 liquid from the HBr absorption column. This liquid hydrocarbon stream is phase-separated from the aqueous HBr stream using a liquid-liquid splitter and sent to the product cleanup unit. In another embodiment, the hydrocarbon products are recovered from the HBr column as a gas stream, together with the unconverted methane and other light gases. The products are then separated and recovered from the methane and light gases using any of a number of
30 techniques. Nonlimiting examples include distillation, pressure swing adsorption, and membrane separation technologies.

[0068] In some embodiments, the product clean-up unit comprises or includes a reactor for converting halogenated hydrocarbons present in the product stream into unhalogenated
35 hydrocarbons. For example, under certain conditions, small amounts of C1-C4 bromoalkanes, bromobenzene, and/or other brominated species are formed and pass from the coupling reactor to the liquid-liquid splitter 16 and then to the product clean-up unit 17. These brominated species can be "hydrodehalogenated" in a suitable reactor. In one embodiment, such a reactor comprises a continuous fixed bed, catalytic converter packed

1 with a supported metal or metal oxide catalyst, Nonlimiting examples of the active
component include copper, copper oxide, palladium, and platinum, with palladium being
preferred. Nonlimiting examples of support materials include active carbon, alumina, silica,
and zeolites, with alumina being preferred. The reactor is operated at a pressure of 0-150 psi,
5 preferably 0-5 psi, and a temperature of 250-400 °C, preferably 300-350 °C, with a GHSV of
1200-60 hr⁻¹, preferably ~240 hr⁻¹. When bromobenzene (e.g.) is passed over such a reactor,
it is readily converted to benzene and HBr, with some light hydrocarbons (e.g., C3-C7)
produced as byproducts. Although carbon deposition (coking) can deactivate the catalyst, the
catalyst can be regenerated by exposure to oxygen and then hydrogen at, e.g., 500 °C and 400
10 °C, respectively.

[0069] After HBr is separated from the hydrocarbon products, the unconverted methane
leaves with the light gases in the vapor outlet of the HBr absorption unit. In one embodiment
of the invention, unconverted methane is separated from the light gases in a separation unit
15 ("SEP II" in the FIGS.), which operates using pressure or temperature swing adsorption,
membrane-based separation, cryogenic distillation (preferable for large-scale production), or
some other suitable separation process. Low methane conversions in the bromination reactor
may result in the coupling products being carried with the light gases, which in turn would
necessitate the recovery of these species from the lights gases. Separation technologies that
20 can be employed for this purpose include, but are not limited to, distillation, pressure or
temperature swing adsorption, and membrane-based technologies.

[0070] In another aspect of the invention, a process for separating anhydrous HBr from
an aqueous solution of HBr is provided. HBr forms a high-boiling azeotrope with water;
therefore, separation of HBr from the aqueous solution requires either breaking the azeotrope
25 using an extractive agent or bypassing the azeotrope using pressure swing distillation. FIG. 5
illustrates one embodiment of an extractive distillation unit for separating HBr from water.
Water is extracted in a distillation column 200 and HBr is obtained as the distillate stream
201. The distillate stream may also contain small amounts of water. In one embodiment, the
distillation column 200 is a tray-tower or a packed column. Conventional ceramic packing is
30 preferred over structured packing. Aqueous bromide salt, such as CaBr₂, is added at the top
of the distillation column, resulting in the extraction of water from aqueous HBr. A
condenser may not be required for the column. A reboiler 203 is used to maintain the vapor
flow in the distillation column. The diluted stream of aqueous CaBr₂ 202 is sent to the
evaporation section 206, which, optionally has a trayed or packed section. The bottoms
35 stream from the column is heated before entering the evaporation section. Stream 207
comprising mostly water (and no more than traces of HBr) leaves the evaporation section.

1 [0071] In one embodiment, HBr is displaced as a gas from its aqueous solution in the
 presence of an electrolyte that shares a common ion (Br^- or H^+) or an ion (e.g. Ca^{2+} or SO_4^{2-})
 that has a higher hydration energy than HBr. The presence of the electrolyte pushes the
 equilibrium $\text{HBr}_{\text{aq}} \leftrightarrow \text{HBr}_{\text{gas}}$ towards gas evolution, which is further facilitated by heating
 5 the solution.

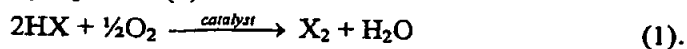
[0072] Aqueous solutions of metal bromides such as CaBr_2 , MgBr_2 also KBr , NaBr ,
 LiBr , RbBr , CsBr , SrBr_2 , BaBr_2 , MnBr_2 , FeBr_2 , FeBr_3 , CoBr_2 , NiBr_2 , CuBr_2 , ZnBr_2 , CdBr_2 ,
 AlBr_3 , LaBr_3 , YBr_3 , and BiBr_3 can be used as extractive agents, with aqueous solutions of
 10 CaBr_2 , MgBr_2 , KBr , NaBr , LiBr or mixtures thereof being preferred. The bottoms stream of
 the distillation column contains a diluted solution of the extracting agent. This stream is sent
 to another distillation column or a vaporizer where water is evaporated and the extracting
 agent is concentrated before sending it back to the extractive distillation column. Sulfuric
 acid can be used as an extracting agent if its reaction with HBr to form bromine and sulfur
 15 dioxide can be minimized. Experiments carried out to demonstrate the separation of
 anhydrous HBr from an aqueous solution of HBr are described in Example 1 and 2.

[0073] In another aspect of the invention, various approaches to product clean-up
 (separation and/or purification) are provided. A number of bromide species may be present
 20 in the unpurified product stream: HBr, organic bromides such as methyl bromide and
 dibromomethane, and bromo-aromatics. In one embodiment of the invention, hydrocarbon
 products are separated from brominated species by passing the product stream over copper
 metal, NiO , CaO , ZnO , MgO , BaO , or combinations thereof. Preferably, the products are run
 over one or more of the above-listed materials at a temperature of from 25-600 °C, more
 preferably, 400-500 °C. This process is tolerant of CO_2 that may be present.
 25

[0074] In another embodiment, particularly for large-scale production of hydrocarbons,
 unconverted methane is separated from other light hydrocarbons as well as heavier products
 (e.g., benzene, toluene, etc.) using distillation. For example, in FIGS. 1 and 2, methane and
 other light hydrocarbons exit the absorption column through a gas outlet and are directed to a
 30 separation unit (SEP. II). Any unconverted methyl bromide will be removed with the light
 gases and can be recycled back to the bromination/reproportionation reactor. Heavier
 hydrocarbons are removed as a liquid distillate.

[0075] Molecular Halogen Generation

35 [0076] In one embodiment of the invention, catalytic halogen generation is carried out by
 reacting hydrohalic acid and molecular oxygen over a suitable catalyst. The general reaction
 can be represented by equation (1):

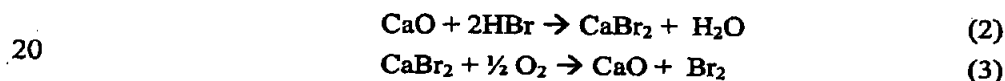


1 The process occurs at a range of temperatures and mole ratios of hydrohalic acid (HX) and molecular oxygen (O₂), i.e., 4:1 to 0.001:1 HX/O₂, preferably 4:1 (to fit the reaction stoichiometry), more preferably 3.5:1 (to prevent eventual HBr breakthrough).

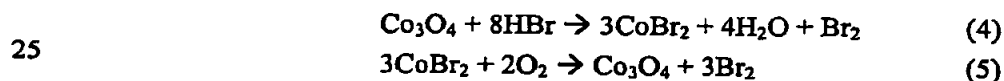
5 Halogen can be generated using pure oxygen, air, or oxygen-enriched gas, and the reaction can be run with a variety of inert nonreacting gases such as nitrogen, carbon dioxide, argon, helium, and water steam being present. Any proportion of these gases can be combined as pure gases or selected mixtures thereof, to accommodate process requirements.

10 [0077] A number of materials have been identified as halogen generation catalysts. It is possible to use one type of catalyst or a combination of any number, configuration, or proportion of catalysts. Oxides, halides, and/or oxy-halides of one or more metals, such as Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Mn, Ce, V, Nb, Mo, Pd, Ta, or W are representative, more preferably Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, or Ce. The most preferable catalysts are oxides, halides, and/or oxy-halides of Cu.

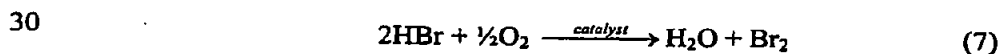
15 [0078] Although not bound by theory, the following equations are considered representative of the chemistry believed to take place when such materials are used to catalyze halogen formation:



for metal oxides in which the metal does not change oxidation states, and

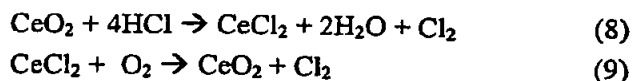


for metal oxides in which the metal does change oxidation states. The net reaction for (2) + (3) and (4) + (5) is (7):



which is equivalent to (1).

35 In one embodiment of the invention, chlorine is used as the halogenating agent, and ceria (CeO₂) is used to catalyze the generation of chlorine from hydrochloric acid. The following equations are considered representative:



25

1

for an overall reaction: $2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ (10)

which is also equivalent to (1).

5

[0079] This use of ceria is quite novel, as it allows essentially complete consumption of HCl. In contrast, previous reactions of metal oxides, HCl, and oxygen have typically yielded HCl/Cl₂ mixtures. Thus, ceria can advantageously be employed as a halogen regeneration catalyst, particularly where chlorine is used for alkane halogenation, with chlorine's attendant lower cost and familiarity to industry.

10

[0080] In one embodiment of the invention, the halogen generation catalyst(s) are supported on porous or nonporous alumina, silica, zirconia, titania or mixtures thereof, or another suitable support. A range of temperatures can be employed to maximize process efficiency, e.g., 200-600 °C, more preferably 350-450 °C.

15

[0081] **Recovery and recycle of molecular halogen**

20

[0082] Halogen generation produces both water and molecular halogen. Water can be separated from halogen and removed before the halogen is reacted with the hydrocarbon feedstock. Where the halogen is bromine, a bromine-water, liquid-liquid phase split is achieved upon condensation of a mixture of these species. For example, in one embodiment of the invention, a liquid-liquid flash unit is used to separate most of the bromine from water, simply and inexpensively. The bromine phase typically contains a very small amount of water, and can be sent directly to the bromination reactor. The water phase, however, contains 1-3 wt% bromine. However, if air is used in the bromine generation step, nitrogen and unconverted oxygen are present with the bromine and water stream that enters the flash.

25

[0083] The gas leaving the flash unit primarily consists of nitrogen and unconverted oxygen, but carries with it some bromine and water. The amount of bromine leaving with the vapor phase depends on the temperature and pressure of the flash. The flash can be operated at temperatures ranging from 0 to 50 °C; however, a lower temperature (ca 2 to 10 °C) is preferred to reduce bromine leaving in the vapor stream. The vapor stream is sent to the bromine scavenging section for bromine recovery. In one embodiment, the operating pressure is 1 to 50 bar, more preferably 1 to 30 bar. Since water freezes at 0 °C, it is not possible to substantially reduce the temperature of the flash. However, the vapor stream from the flash can be contacted with a chilled brine solution, at temperatures from -30 °C to 10 °C. Chilled brine temperatures lower than that of the flash can substantially reduce the bromine scavenging requirement of the scavenging unit. Vaporizing the bromine by heating the brine can then occur, with further heating employed to facilitate concentration of the brine

30

35

1 for re-use. This approach to bromine recovery can be carried out either continuously or in batch mode.

5 [0084] Bromine contained in the water-rich phase leaving the liquid-liquid flash can be effectively recovered by distillation. Other means, such as using an inert gas to strip the bromine from the water phase (described by Waycuilis) and adsorption-based methods, are not very effective, and potentially can result in a significant loss of bromine. The presently described distillation subprocess produces bromine or bromine-water azeotrope as a distillate, which is recycled back to the flash unit. Water is contained in the bottoms stream. Bromine can react reversibly with water to form small amounts of HBr and HOBr. In the distillation scheme, therefore, ppm levels of HBr (and/or HOBr) can be present in the bottoms stream. A side-stream rectifier or stripper can be utilized to reduce the bromine content of the bottoms stream to produce a pure water stream. Other alternatives that can reduce the bromine content of the water to below 10 ppm range include, but are not limited to, the addition of acids such as sulfuric acid, hydrochloric acid, and phosphoric acid, in very small quantities to reduce the pH of the water stream. Lowering the pH drives the HBr and HOBr stream back to bromine and water, thereby substantially reducing the loss of bromine in the water stream. HBr present in the water stream can also be recovered using ion-exchange resins or electrochemical means.

20 [0085] Recovery of all halogen for reuse. For both economic and environmental reasons, it is preferred to minimize, if not completely eliminate, loss of halogen utilized in the overall process. Molecular bromine has the potential to leave with vented nitrogen and unconverted oxygen if it is not captured after Br₂ generation. Bromine scavenging can be carried out in a bed containing solid CuBr or MnBr₂, either loaded on a support or used in powder form, to capture Br₂ from a gas stream that may also contain H₂O, CO₂, O₂, methane &/or N₂. In one embodiment of the invention, bromine scavenging is performed within a range of temperatures, i.e., from -10 ° to 200 °C. When bromine scavenging is complete, molecular bromine can be released from the bed by raising the temperature of the bed to 220 °C or higher, preferably above 275 °C. It is important that there be little if any O₂ in the bed during bromine release, as O₂ will oxidize the metal and, over time, reduce the bromine-scavenging capacity of the bed.

30 [0086] Construction of critical process elements with unique corrosion-resistant materials

35 [0087] Corrosion induced by any halogen-containing process, whether in the condensed phase or the vapor phase, presents a significant challenge in the selection of durable materials for the construction of reactors, piping, and ancillary equipment. Ceramics, such as alumina, zirconia, and silicon carbides, offer exceptional corrosion resistance to most conditions encountered in the process described herein. However, ceramics suffer from a number of

1 disadvantages, including lack of structural strength under tensile strain, difficulty in
completely containing gas phase reactions (due to diffusion or mass transport along jointing
surfaces), and possibly undesirable thermal transport characteristics inherent to most ceramic
materials. Constructing durable, gas-tight, and corrosion resistant process control equipment
5 (i.e. shell and tube type heat-exchangers, valves, pumps, etc.), for operation at elevated
temperatures and pressures, and over extended periods of time, will likely require the use of
formable metals such as Au, Co, Cr, Fe, Nb, Ni, Pt, Ta, Ti, and/ or Zr, or alloys of these base
metals containing elements such as 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, and/or Zr.

10 [0088] According to one embodiment of the invention, the process and subprocesses
described herein are carried out in reactors, piping, and ancillary equipment that are both
strong enough and sufficiently corrosion-resistant to allow long-term continued operation.
Selection of appropriate materials of construction depends strongly on the temperature and
environment of exposure for each process control component.

15 [0089] Suitable materials for components exposed to cyclic conditions (e.g. oxidizing and
reducing), as compared to single conditions (oxidizing or reducing), will differ greatly.
Nonlimiting examples of materials identified as suitable for exposure to cyclic conditions,
operating in the temperature range of from 150-550 °C, include Au and alloys of Ti and Ni,
with the most suitable being Al/V alloyed Ti (more specifically Ti Grd-5) and Ni-Cr-Mo
20 alloys with high Cr, low Fe, and low C content (more specifically ALLCORR®, Alloy 59, C-
22, 625, and HX). Nonlimiting examples of materials identified as suitable for exposure to
either acid halide to air, or molecular halogen to air cyclic conditions, in the temperature
range 150-550 °C, either acid halide to air, or molecular halogen to air include alloys of Fe
and Ni, with the most suitable being alloys of the Ni-Cr-Mo, and Ni-Mo families.

25 Nonlimiting examples of materials identified as suitable for single environment conditions, in
the temperature range 100°C-550°C, include Ta, Au, and alloys of Fe, Co, and Ni. For lower
temperature conditions (<280°C), suitable polymer linings can be utilized such as PTFE,
FEP, and more suitably PVDF. All materials may be used independently or in conjunction
with a support material such as coating, cladding, or chemical/physical deposition on a
30 suitable low-cost material such as low-alloy steels.

[0090] Figure 6 schematically illustrates an alternate mode of operation for a continuous
process for converting methane, natural gas, or other alkane feedstocks into higher
hydrocarbons. Alkanes are brominated in the bromination section in the presence of water
35 formed during bromine generation, including recycled water. The bromination products pass
either through a reproporationation reactor or through the reproporationation section of the
bromination reactor, where the light gases are reproporationated to form olefins and alkyl
bromides by using the polybromides as brominating agents. The reproporationation products,

1 which include olefins, alkyl monobromides, some polybromides, and HBr, along with any
unreacted alkanes, are then sent to the coupling reactor. The coupling products are sent to a
vapor-liquid-liquid flash. Higher hydrocarbon products are removed as an organic phase
from the vapor-liquid-liquid flash, while aqueous HBr is removed as the heavier phase. The
5 gas stream from the flash is sent to a separation system to recover methane and light gases,
which are recycled back to the bromination and reproporationation sections, respectively.

[0091] Nitrogen must be removed from the gas recycle stream if air is used as an oxidant
in bromine generation. The aqueous HBr stream coming out of the vapor-liquid-liquid flash
10 is sent to the HBr/water separation system, where water is recovered. The separation can be
carried out in a distillation column, where pure water is taken out as a distillate and the
bottoms stream is an aqueous solution of HBr (having a higher concentration of HBr than the
feed to the distillation column). The aqueous HBr stream is sent back to the bromine
generation section, where bromine is generated from aqueous HBr in the presence of air or
15 oxygen.

[0092] Alternatively, extractive distillation is used to separate HBr from water. The
separated HBr is sent to the bromine generation reactor and bromine is generated from
aqueous HBr in the presence of air or oxygen. Complete conversion of HBr is not necessary
in the bromine generation reactor. Periodic decoking can be carried out for the bromination,
20 reproporationation, and/or coupling reactors, with the bromine-containing decoking product
stream being routed to the bromine generation reactor.

[0093] Another continuous process alternative is shown in FIG. 7. Alkanes are
brominated in the bromination section in the presence of water formed during bromine
25 generation, including recycled water. The bromination products (which include
monobromides and polybromides) pass through either a reproporationation reactor or the
reproporationation section of the bromination reactor, where the light gases are
reproporationated to form alkyl bromides, using the polybromides as brominating agents. The
reproporationation products – alkyl monobromides, olefins, a small amount of polybromides,
30 and HBr -- and any unreacted alkanes are then sent to a separation unit where aqueous HBr is
separated from the alkyl bromides. Monobromides in the alkyl bromide stream are separated
from the polybromides. The polybromides are recycled to the reproporationation section
where polybromides react with the recycle gases to form olefins and monobromides.

35 [0094] The aqueous HBr separation from the alkyl bromides can be carried out in a
distillation column coupled with a liquid-liquid flash. The alkyl bromide stream can contain
HBr. The monobromides are fed into the coupling section, and the products are sent to a
water absorption column where HBr produced in the coupling reactor is removed from the

1 products and unconverted gas. The liquid outlet of the absorption column is fed to a vapor-
liquid-liquid flash separation unit, where higher hydrocarbon products are removed as an
organic phase and aqueous HBr is removed as the heavier phase. The gas outlet from the
absorption column is sent to a separation system to separate methane from the light gases.
5 The recovered methane is recycled back to the bromination section, while the light gases are
recycled to the reproporationation section.

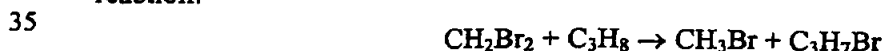
[0095] Nitrogen must be separated before the gases are recycled if air is used as an
oxidant in bromine generation. The aqueous HBr stream from the vapor-liquid-liquid flash is
10 combined with the aqueous HBr stream from the alkyl bromide separation section and sent to
the HBr/Water separation system. The separation can be carried out in a distillation column,
where pure water is taken out as a distillate and the bottoms stream is an aqueous solution of
HBr having a higher concentration of HBr compared with the feed to the distillation column.
The aqueous HBr stream is sent back to the bromine generation section, where bromine is
15 generated from aqueous HBr in the presence of air, oxygen or enriched air.

[0096] Alternatively, extractive distillation is used to separate HBr from water. The
separated HBr is sent to the bromine generation reactor, where bromine is generated from
aqueous HBr in the presence of air, oxygen, or enriched air. Complete conversion of HBr to
bromine is not required during bromine generation. Periodic decoking of the bromination,
20 reproporationation and coupling reactors can be carried out, with the bromine-containing
decoking product stream being routed to the bromine generation reactor.

[0097] The following are nonlimiting examples of the invention and various subprocesses
for practicing the invention.

[0098] Example 1. Reproporationation of Dibromomethane with Propane

25 [0099] Methane (11 sccm, 1 atm) was combined with nitrogen (15 sccm, 1 atm) at room
temperature via a mixing tee and passed through a room temperature bubbler full of bromine.
The CH₄/N₂/Br₂ mixture was plumbed into a preheated glass tube at 500 °C, and bromination
of the methane took place with a residence time ("t_{res}") of 60 seconds, producing primarily
bromomethane, dibromomethane, and HBr. The stream of nitrogen, HBr, and partially
30 brominated hydrocarbon was combined with propane (0.75 sccm, 1 atm) in a mixing tee and
passed into a second glass reactor tube at 525 °C with a residence time ("t_{res}") of 60 s. In the
second reactor tube, polybrominated hydrocarbons (i.e. CH₂Br₂, CHBr₃) react with the
propane to produce bromopropanes. The reproporationation is idealized by the following
reaction:



As products left the second reactor, they were collected by a series of traps containing 4 M
NaOH (which neutralized the HBr) and hexadecane (containing octadecane as an internal
standard) to dissolve as much of the hydrocarbon products as possible. Volatile components

1 like methane and propane were collected in a gas bag after the HBr/hydrocarbon traps. All
products were quantified by gas chromatography. The results ("Ex. 1") are summarized in
Table 1. For comparison, the reactions were also run with two reactors, but without
5 reproportionation with propane ("Control A"), and with only the first reactor and without
propane ("Control B").

Table 1. Reproportionation of Dibromomethane

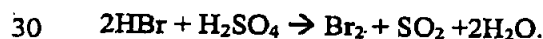
	Ex. 1 (bromination/ reproportionation)	Control A (bromination)	Control B (bromination)
10 Bromination t_{res}	60	60	60
Reproportionation t_{res}	60	60	0
CH ₄ conversion	40%	47%	45%
CH ₃ Br/(CH ₃ Br+CH ₂ Br ₂)	93%	84%	74%
15 C ₃ H ₈ conversion	85%	N/A	N/A
Carbon balance	96%	97%	96%

[00100] Example 2. Separation of Anhydrous HBr

20 [00101] 20 ml stock HBr aqueous solution were added to 20 g CaBr₂·H₂O followed by
heating to 70 °C. A significant evolution of HBr gas was observed (determined by AgNO₃
precipitation and the NH₃ fuming test). The released HBr was not quantified as the reaction
was carried out in an open vessel.

25 [00102] Example 3. Separation of Anhydrous HBr

[00103] Dehydration with H₂SO₄ was attempted by adding a conc. solution of H₂SO₄ to
HBr. Qualitative tests were conducted in which different concentration of H₂SO₄ were added
to HBr for determination of the threshold concentration where oxidation of HBr no longer
occurs:



[00104] It was determined that the H₂SO₄ concentration below which no oxidation is
apparent is ~ 70 wt.%. 30 ml 70 % H₂SO₄ was added to 30 ml stock HBr azeotrope (48 wt.%)
and the mixture was heated to boiling. The HBr content was determined quantitatively by
35 AgNO₃ precipitation and gravimetric determination of AgBr from a solution aliquot at the
moment of mixing, after 15 min and after 30 min. boiling.

[00105] Example 4. Metathesis of Brominated Methane over Selected Catalysts

1 [00106] A series of experiments were conducted in which methane was brominated in a
 manner substantially the same as or similar to that described in Example 1 (10 sccm methane
 bubbled through room temperature bromine, followed by passage of the mixture through a
 reactor tube heated to 500°C), and the bromination products were then passed over various
 5 metal-ion exchanged or impregnated zeolite catalysts, at atmospheric pressure (total
 pressure), at a temperature of from 350 to 450 °C, with a residence time of 40 seconds. Table
 2 summarizes the distribution of metathesis products. Catalysts are denoted by metal ion
 (e.g., Ba, Co, Mn, etc.) and by type of Zeolyst Int'l. zeolite (e.g., 5524, 58, 8014, etc.). The
 mass (mg) of each product, as well as the total mass of products is given for each run. The
 10 abbreviations, B, PhBr, T, X, and M refer to benzene, phenyl bromide, toluene, xylene, and
 mesitylene, respectively.

[00107] Table 2. Metathesis of Brominated Methane Over Selected Catalysts.

	T (C)	Catalyst	B	PhBr	T	X	M	Total (mg)
15	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
20	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
25	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
30	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
35	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

1	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
5	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
10	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
15	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
20	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
25	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
30	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
35	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
40	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
45	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

1	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
5	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
10	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
15	450	Sr 3024	2.51	0.01	3.76	1.61	0.26	8.14

[00108] Example 5. Hydrodehalogenation of Bromobenzene, and Catalyst Regeneration

[00109] A test solution (1.5ml/hr), which includes 1.9wt% bromobenzene (PhBr) dissolved in dodecane, diluted by N₂ (1.1ml/min) was fed into a tubular quartz reactor in which 3.6g of highly dispersed precious metal catalyst (Pd/Al₂O₃, 0.5wt %) was loaded. The reaction was carried out at 325 °C with a residence time of 15s. The reaction effluent was trapped in a bubbler with 8ml 4M NaOH solution pre-added. The carrier gas as well as the gaseous product were collected in a gas bag. All of the carbon-based products in the gas phase and oil phase in the liquid product were subjected to GC analysis. For the base trap solution, the HBr concentration was measured with an ion-selective electrode. Based on all of these measurements, carbon and bromine balances were calculated.

[00110] The experiment was continuously run for over 300 hours until the conversion of PhBr dropped from 100% in the initial 70 hrs to below 30% (Fig. 8). Hydrodebromination of PhBr took place over the catalyst bed with the formation of benzene ("BZ") and HBr as the major products, accompanied with some light hydrocarbons (C₃-C₇) being detected as byproducts, which originated from solvent decomposition. Carbon deposition was recognized as the primary reason for deactivation of the catalyst. The catalyst proved to be re-generable via decoking at 500 °C with O₂ oxidation (5ml/min) for 10 hrs, followed by H₂ reduction (20ml/min) at 400 °C for 3hrs. The regenerated catalyst was identified to be as effective as the fresh catalyst, as confirmed by its ability to catalyze the same hydrodebromination reaction without activity loss in the first 70 hours (Fig. 9).

1 [00111] The invention has been described with references to various examples and
preferred embodiments, but is not limited thereto. Other modifications and equivalent
arrangements, apparent to a skilled person upon consideration of this disclosure, are also
included within the scope of the invention. For example, in an alternate embodiment of the
5 invention, the products 25 from the bromine generation reactor are fed directly into the
bromination reactor 3. The advantage of such a configuration is in eliminating the bromine
holdup needed in the flash unit 27, thereby reducing the handling of liquid bromine. Also, by
eliminating the bromine scavenging section including units 26, 27, 31 and 34, the capital cost
for the process can be reduced significantly. For energy efficiency, it is desirable to have the
10 outlet of bromine generation be equal to the bromination temperature. For bromine
generation, cerium-based catalysts are therefore preferred over copper-based catalysts in this
embodiment, since cerium bromide has a higher melting point (722 °C) than copper (I)
bromide (504 °C). The presence of oxygen in bromination and coupling reduces the
selectivity to the desired products; therefore, the bromine generation reactor must consume
15 all of the oxygen in the feed. In this embodiment, the monobromide separation 5 must be
modified to remove water using a liquid-liquid split on the bottoms stream of the distillation
column 51. The water removed in the liquid-liquid split contains HBr, which can be removed
from water using extractive distillation (see, e.g., FIG. 5), and then recycled back to the
bromine generation section.

20 [00112] Still other modifications are within the scope of the invention, which is limited
only by the accompanying claims and their equivalents.

25

30

35

1 [00113] WHAT IS CLAIMED IS:

1. A continuous process for converting a hydrocarbon feedstock into one or more higher hydrocarbons, comprising:

5 (a) forming alkyl halides by reacting molecular halogen with a hydrocarbon feedstock containing methane, under process conditions sufficient to form alkyl halides and hydrogen halide, whereby substantially all of the molecular halogen is consumed;

10 (b) forming reportionated alkyl halides by reacting some or all of the alkyl halides with an alkane feed, whereby the fraction of monohalogenated hydrocarbons present is increased;

(c) contacting the reportionated alkyl halides with a first catalyst under process conditions sufficient to form higher hydrocarbons and additional hydrogen halide;

(d) separating the higher hydrocarbons from the hydrogen halide;

15 (e) regenerating molecular halogen by contacting the hydrogen halide with a second catalyst in the presence of a source of oxygen, under process conditions sufficient to form molecular halogen and water;

(f) separating the molecular halogen from water to allow reuse of the halogen; and

20 (g) repeating steps (a) through (f) a desired number of times.

2. A continuous process as recited in claim 1, further comprising separating monohalogenated alkyl halides from polyhalogenated alkyl halides after steps (a) and/or (b).

25 3. A continuous process as recited in claim 1, wherein the hydrocarbon feedstock comprises one or more C₁ - C₄ hydrocarbons.

4. A continuous process as recited in claim 1, wherein the hydrocarbon feedstock comprises natural gas.

30 5. A continuous process as recited in claim 1, wherein the halogen comprises bromine.

35 6. A continuous process as recited in claim 1, wherein the halogen comprises chlorine.

7. A continuous process as recited in claim 1, wherein the alkane feed contains at least 1% by volume of one or more C₂-C₅ hydrocarbons.

1

8. A continuous process as recited in claim 1, wherein the amount of monohalogenated alkyl halide(s) present is increased in the presence of a reproporationation catalyst.

5

9. A continuous process as recited in claim 1, wherein the reproporationation catalyst comprises a metal, metal-oxygen material, or metal halide.

10

10. A continuous process as recited in claim 1, wherein the first catalyst comprises a zeolite.

11. A continuous process as recited in claim 1, wherein the zeolite comprises a metal-doped or ion-exchanged zeolite.

15

12. A continuous process as recited in claim 1, wherein the zeolite is doped with manganese.

20

13. A continuous process as recited in claim 1, wherein the second catalyst comprises at least one material selected from the group consisting of CaO, CeO₂, Co₃O₄, CuO, NiO, MgO, carbides, nitrides, carbons, and clays.

14. A continuous process as recited in claim 1, wherein the second catalyst comprises CuO or CeO₂.

25

15. A continuous process as recited in claim 1, wherein the second catalyst comprises at least one material selected from the group consisting of halides, oxides, and oxyhalides of Ag, Au, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Sr, Ta, V, W, Mg, V, or Zn.

30

16. A continuous process as recited in claim 1, wherein HBr is separated from aqueous hydrobromic acid using pressure swing distillation or extractive distillation.

35

17. A continuous process as recited in claim 16, wherein extractive distillation is utilized, with an aqueous solution of CaBr₂, MgBr₂, KBr, NaBr, LiBr or mixtures thereof used as an extracting agent.

18. A continuous process as recited in claim 16, wherein extractive distillation is utilized, with sulfuric acid used as an extracting agent.

1

19. A continuous process as recited in claim 1, wherein the alkane feed used for reproporationation comprises a hydrocarbon feed gas containing significant quantities of C2-C5 hydrocarbons.

5

20. A continuous process as recited in claim 1, wherein the halogenation of the hydrocarbon feedstock and the formation of reproporationated alkyl halides are carried out in separate reactors.

10

21. A continuous process for converting a hydrocarbon feedstock into one or more higher hydrocarbons, comprising:

(a) forming alkyl halides by reacting molecular halogen with a hydrocarbon feedstock containing methane in a halogenation reactor, under process conditions sufficient to form alkyl halides and hydrogen halide, whereby substantially all of the molecular halogen is consumed;

15

(b) separating unreacted methane from the alkyl halides and directing it back into the halogenation reactor;

(c) forming reproporationated alkyl halides by reacting some or all of the alkyl halides with an alkane feed containing at least 1% by volume of C2-C5 hydrocarbons, whereby the fraction of monohalogenated hydrocarbons present is increased;

20

(d) contacting the reproporationated alkyl halides with a first catalyst under process conditions sufficient to form higher hydrocarbons and additional hydrogen halide;

(e) separating the higher hydrocarbons from the hydrogen halide;

(f) regenerating molecular halogen by contacting the hydrogen halide with a second catalyst in the presence of a source of oxygen, under process conditions sufficient to form molecular halogen and water;

25

(g) separating the molecular halogen from water to allow reuse of the halogen; and

(h) repeating steps (a) through (g) a desired number of times.

30

22. A continuous process as recited in claim 20, wherein halogenation of the hydrocarbon feedstock and formation of reproporationated alkyl halides are carried out in separate reactors.

35

23. A continuous process for converting a hydrocarbon feedstock into one or more higher hydrocarbons, comprising:

- 1 (a) forming one or more alkyl halides by reacting a hydrocarbon feedstock with
molecular halogen under process conditions sufficient to form the alkyl halide(s);
 (b) forming one or more higher hydrocarbons and hydrogen halide by contacting the
alkyl halide(s) with a first catalyst under process conditions sufficient to form the higher
5 hydrocarbon(s) and hydrogen halide;
 (c) separating the higher hydrocarbon(s) from the hydrogen halide;
 (d) regenerating halogen by contacting the hydrogen halide with a second catalyst in
the presence of a source of oxygen, under process conditions sufficient to form the halogen;
and
10 (e) repeating steps (a) through (d) a desired number of times.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35

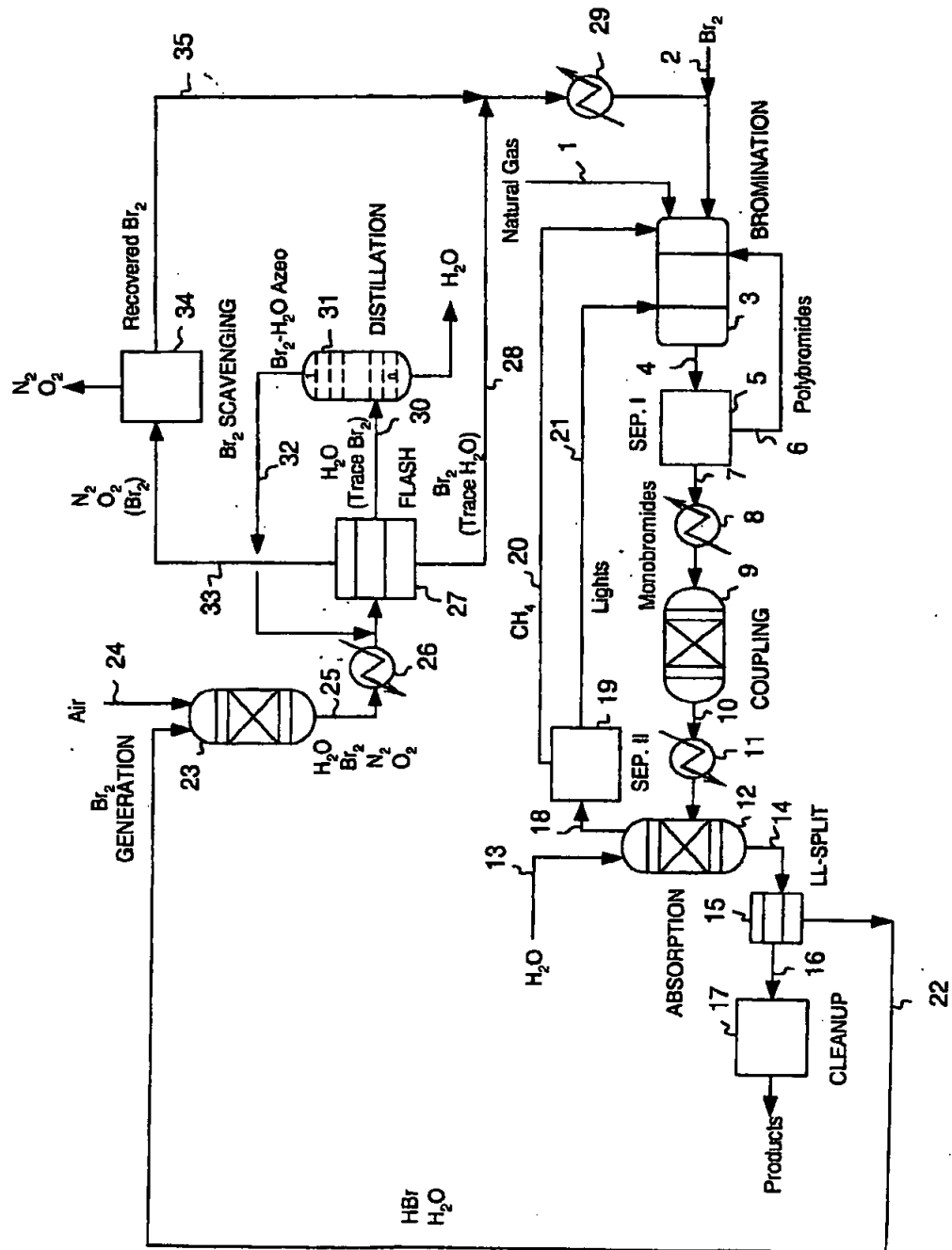


FIG. 1

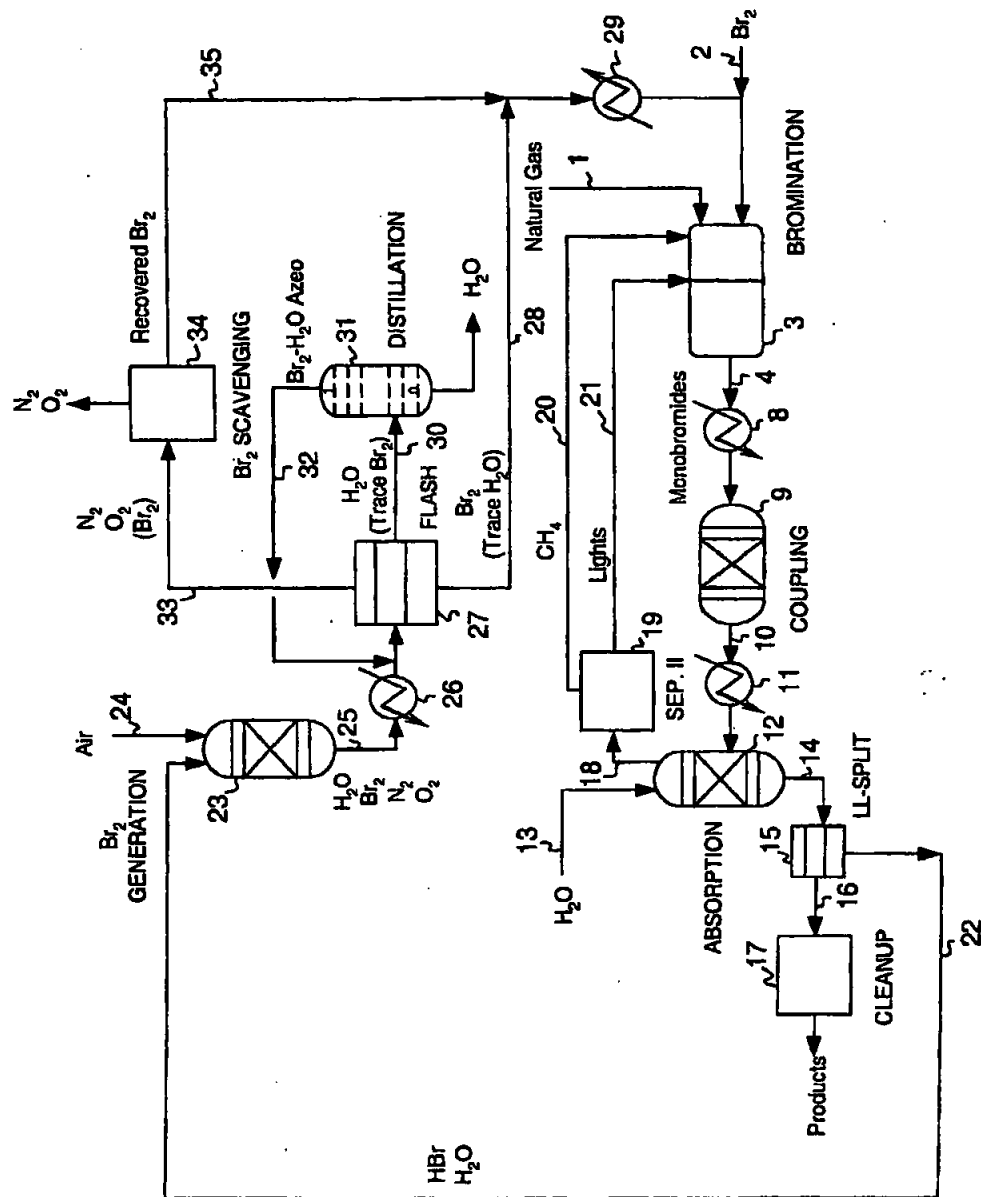


FIG. 2

3/8

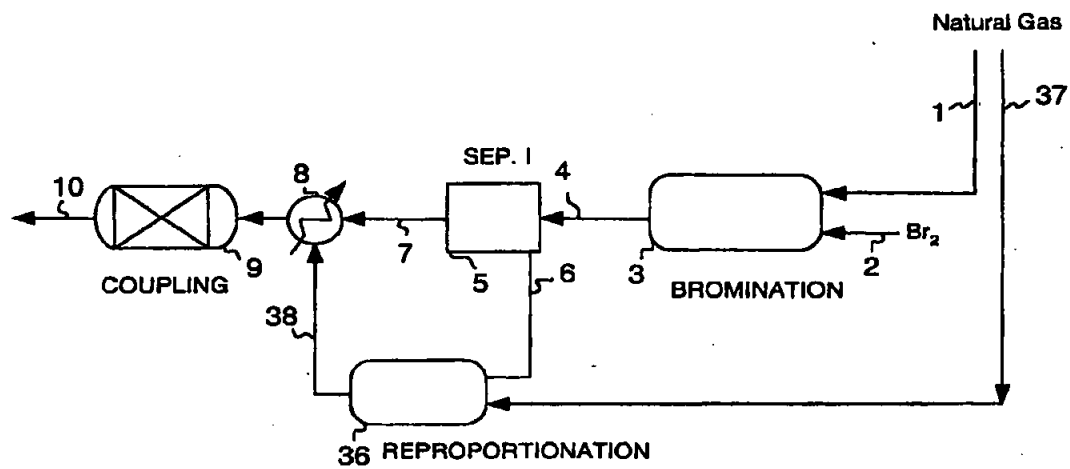


FIG. 3

4/8

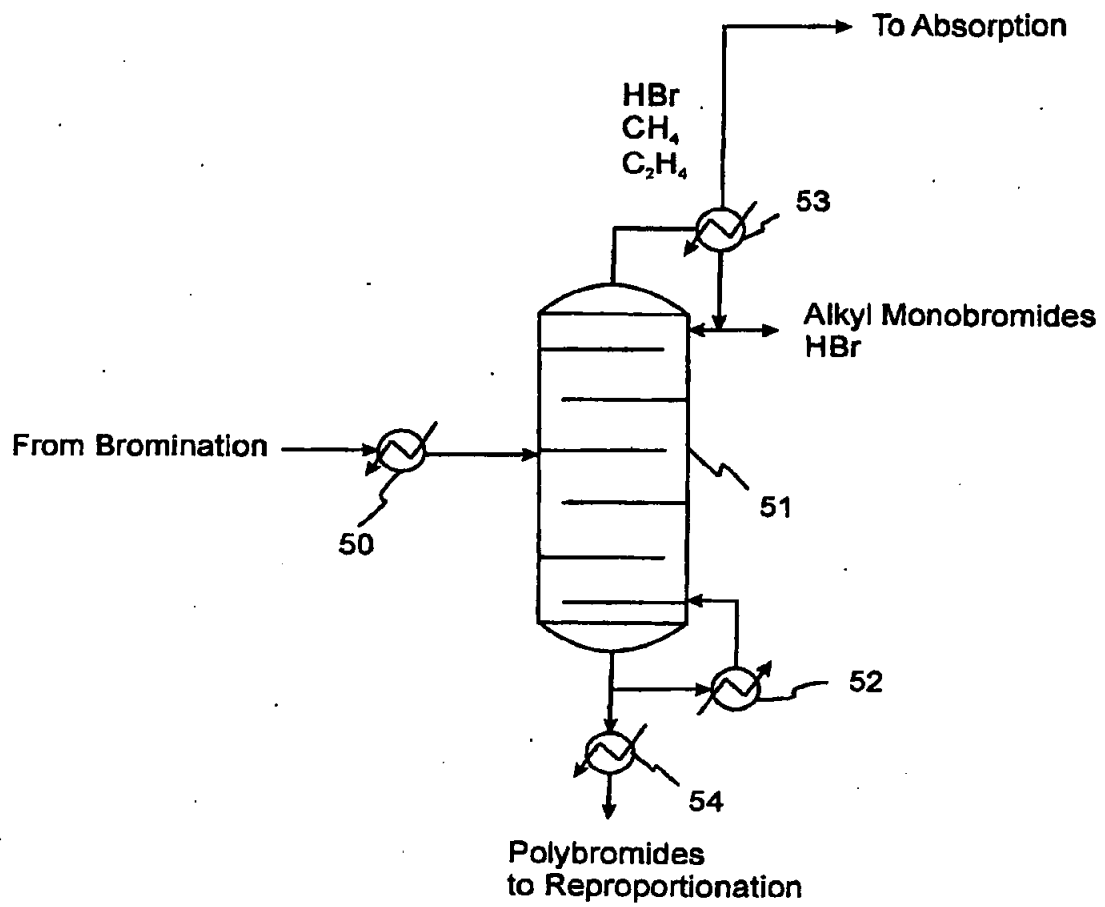


FIG. 4

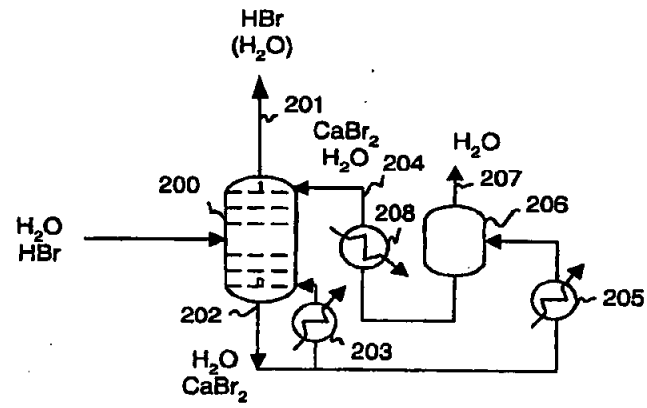


FIG. 5

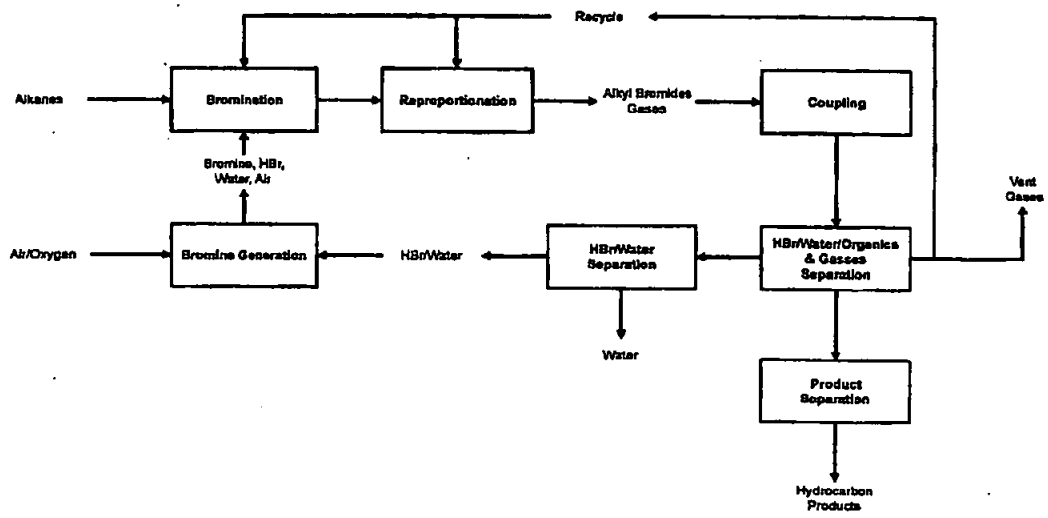


FIG. 6

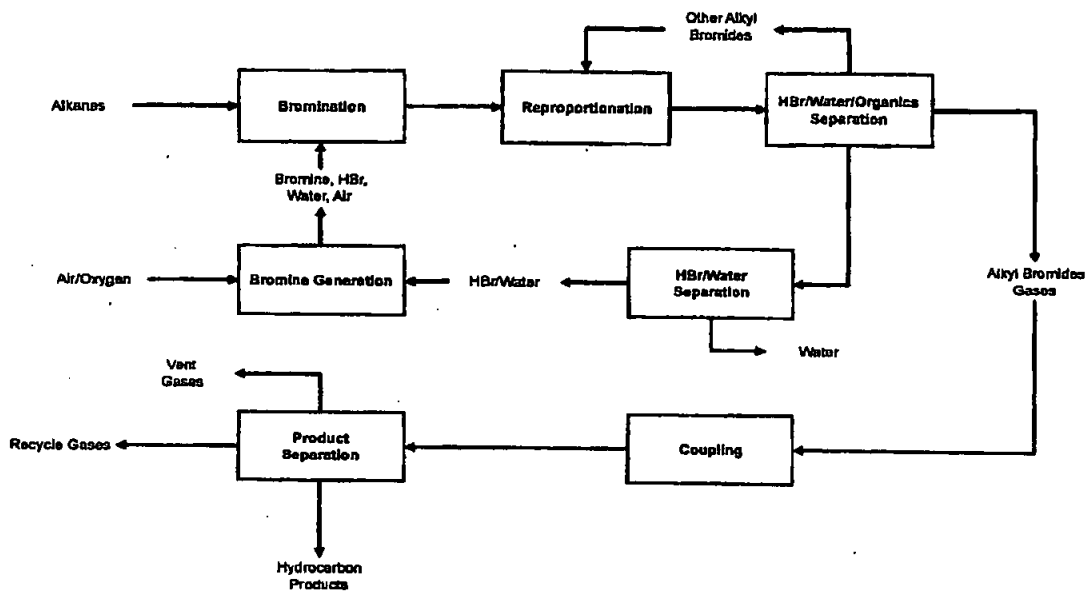


FIG. 7

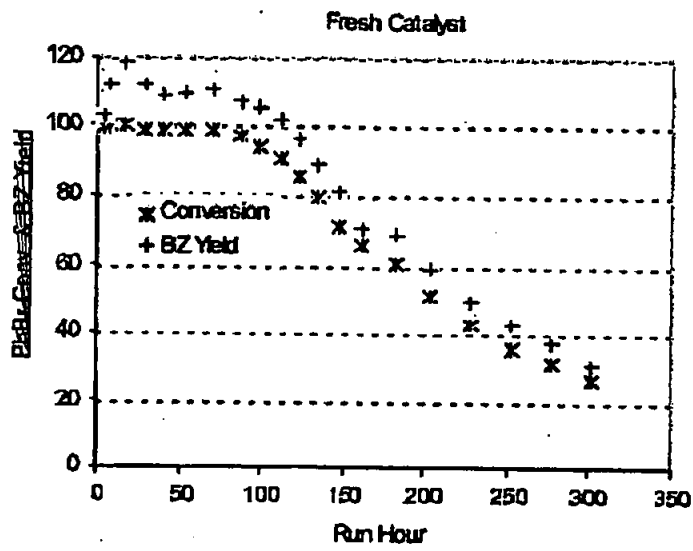


FIG. 8

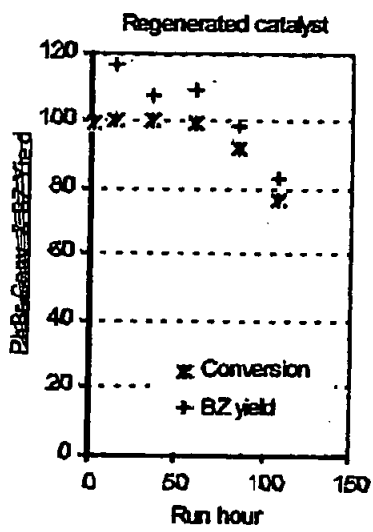


FIG. 9

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
15 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
20 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
25 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

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 reproporcionación se facilita por un catalizador.

20

[0013] La invención suministra un número de subprocesos únicos, mejoras, y ventajas, que incluyen la reproporcionación 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

25

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 H₂O), 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, tungstos, 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 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 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, que incluyen zeolitas. Este es un avance principal del nuevo proceso.

25

[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 reproporcionados 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

[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/reproporción 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 reproporción 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.

20 **[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.

25 **[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 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 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.

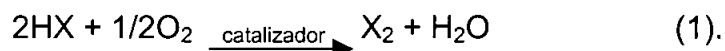
[0073] En otro aspecto de la invención, se suministran varias aproximaciones para la limpieza del producto (separación y/o purificación). Un número de especies de bromuro pueden estar presentes en la corriente de producto no purificada: HBr, bromuros orgánicos tales como metil bromuro y dibromometano, 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/reproporción. 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

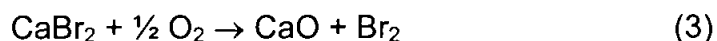
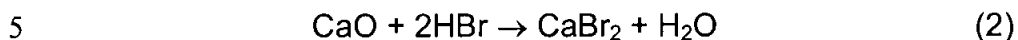


El proceso ocurre en un rango de temperaturas y proporciones en mol de ácido hidrohálico (HX) y oxígeno molecular (O₂), es decir, 4:1 a 0.001:1 HX/O₂ preferiblemente 4:1 (para ajustar la estequiometría de reacción), más preferiblemente 3.5:1 (para evitar la eventual descomposición del HBr).

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.

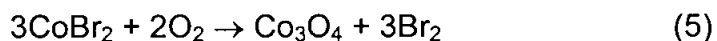
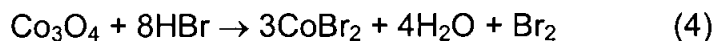
[0077] Un número de materiales se han identificado como catalizadores de generación de halógeno. Es posible utilizar un tipo de catalizador o una combinación de cualquier número, configuración, o proporción de los catalizadores. Los óxidos, haluros, y/o oxi-haluros de uno o más metales, tales como Cu, 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.

[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:



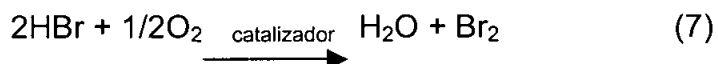
para los óxidos de metal en los cuales el metal no cambia los estados de oxidación, y

10



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):

15

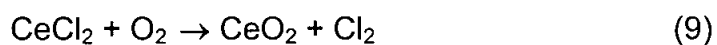
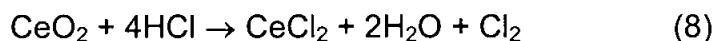


el cual es equivalente a (1).

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
5 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
10 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
15 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

20 [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
25 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 O₂ en el lecho durante la liberación del bromo, en la medida en que el O₂ 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

10

[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.

10

[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,

20

25

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.

25

[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

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, reproporción, 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 reproporción o de la sección de reproporción del reactor de brominación, donde los gases livianos se reproporcionan para formar bromuros de alquilo, utilizando los polibromuros como agentes brominantes. Los productos de reproporción – 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 reproporción

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.

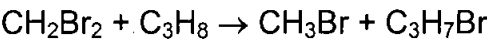
[0096] Alternativamente, la destilación extractiva se utiliza para separar HBr de
5 agua. El HBr separado se envía al reactor de generación de bromo, donde el
bromo se genera de HBr acuoso en la presencia de aire, oxígeno, o aire
enriquecido. La conversión completa de HBr a bromo no se requiere durante la
generación de bromo. El descoqueo periódico de la brominación,
reproporcionación y reactores de acoplamiento se lleva a cabo, con la corriente de
10 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.

15 [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
20 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
25 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

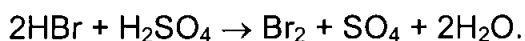
Tabla 1. Reproporción de Dibromometano

	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%

[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

92

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,
15 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
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:

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

5 (a) formar haluros de alquilo al hacer reaccionar halógeno molecular con una materia prima de hidrocarburo que contiene metano, 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;

10 (b) formar haluros de alquilo reproporcionados al hacer reaccionar alguno o todos los haluros de alquilo con una alimentación de alcano, por medio del cual la fracción de los hidrocarburos monohalogenados presentes se incrementa;

(c) poner en contacto los haluros de alquilo reproporcionados
15 con un primer catalizador bajo las condiciones de proceso suficientes para formar hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno adicional;

(d) separar los hidrocarburos superiores del haluro de hidrógeno;

(e) regenerar el halógeno molecular al poner en contacto el
20 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 del agua y permitir la reutilización del halógeno; y

25 (g) repetir las etapas (a) a (f) el número de veces deseado.

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

5 3. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde la materia prima de hidrocarburo comprende uno o más hidrocarburos C₁-C₄.

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

10

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.

15

7. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde la alimentación de alcano contiene por lo menos 1% en volumen de uno o más hidrocarburos C₂-C₅.

20

8. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde la cantidad de haluro(s) de alquilo monohalogenado presente se incrementa en la presencia de un catalizador de reproporción.

25

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 1, en donde la zeolita comprende una zeolita dopada con metal o intercambiada con ión.

12. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, 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, CeO₂, Co₃O₄, 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 Cu o CeO₂.

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 que consiste de 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 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 destilación extractiva se utiliza, con una solución acuosa de CaBr_2 , MgBr_2 , KBr , NaBr , LiBr o mezclas de éstos utilizadas como un agente extractor.

5 18. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 16, en donde la destilación extractiva se utiliza, con ácido sulfúrico utilizado como un agente extractor.

10 19. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde la alimentación de alcano utilizado para la reproporciónación comprende un gas de alimentación de hidrocarburo que contiene cantidades significativas de hidrocarburos $\text{C}_2\text{-C}_5$.

15 20. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 1, en donde la halogenación de la materia prima de hidrocarburo y la formación de los haluros de alquilo reproporcionados se lleva a cabo en reactores separados.

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

20 (a) formar haluros de alquilo al hacer reaccionar halógeno molecular con una materia prima de hidrocarburo que contiene metano, en el 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;

25 (b) separar metano no reaccionado proveniente de haluros de alquilo y dirigirlo de regreso al 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 los hidrocarburos C2-C5, por medio del cual la fracción de hidrocarburos monohalogenados presentes se incrementa;

5 (d) poner en contacto los hidrocarburos 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;

10 (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 del agua para permitir la
15 reutilización del halógeno; y

(h) repetir las etapas (a) a (g) el número de veces deseado.

22. Un proceso continuo como se cita en la reivindicación 20, en donde la halogenación de la materia prima de hidrocarburo y la formación de los haluros
20 de alquilo reproporcionados se lleva a cabo en reactores separados.

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

25 (a) formar uno o más haluros de alquilo al hacer reaccionar una materia prima de hidrocarburo con halógeno molecular bajo condiciones de proceso suficientes para formar haluro(s) de alquilo;

(b) formar uno o más hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno al poner en contacto el o los haluros de alquilo con un primer catalizador bajo condiciones de proceso suficientes para formar el o los hidrocarburos superiores y haluro de hidrógeno;

5 (c) separar el o los hidrocarburos superiores del haluro de hidrógeno;

(d) regenerar el halógeno 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 el halógeno; y

10 (e) repetir las etapas (a) a (d) el número deseado de veces.

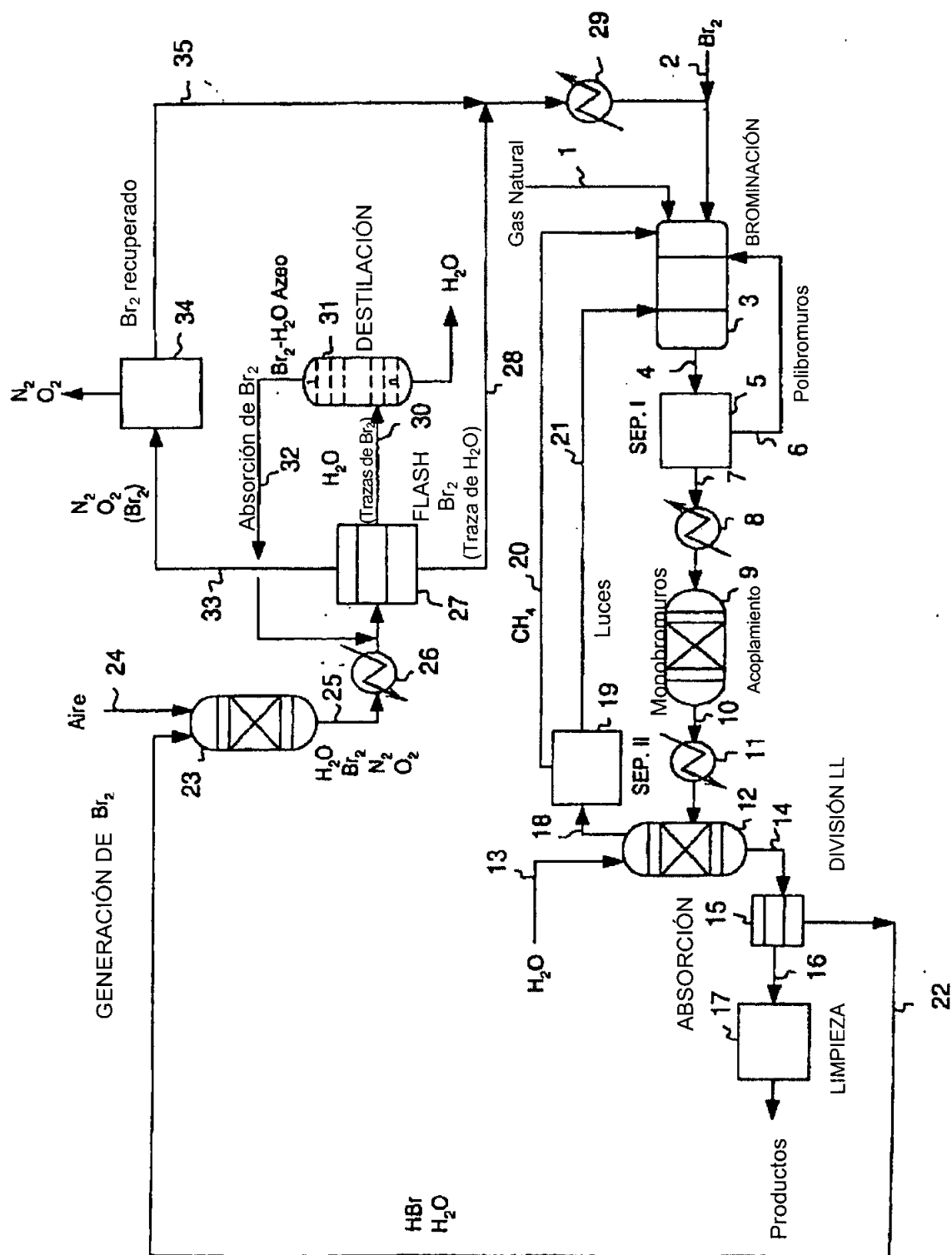


FIG. 1

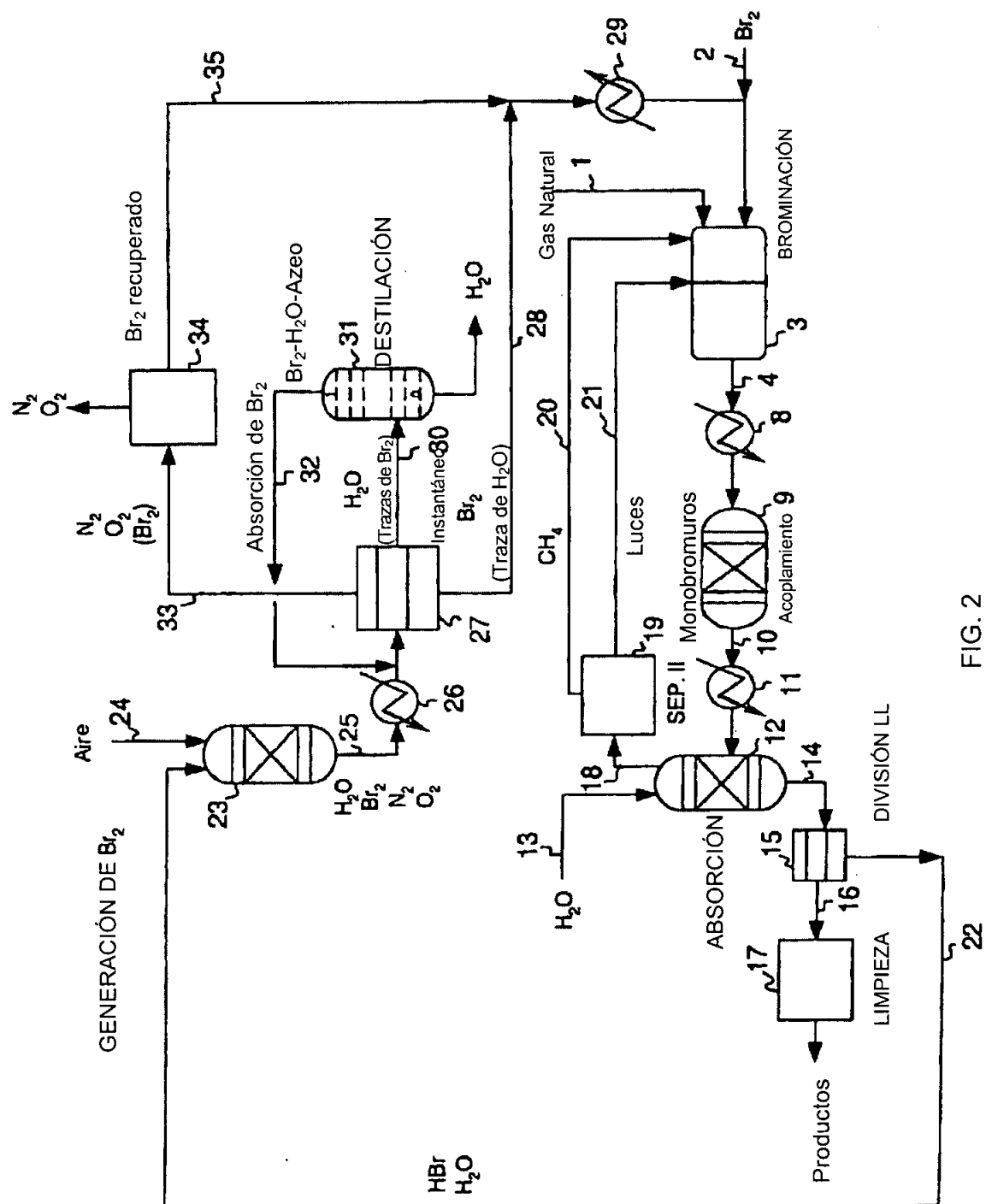


FIG. 2

169

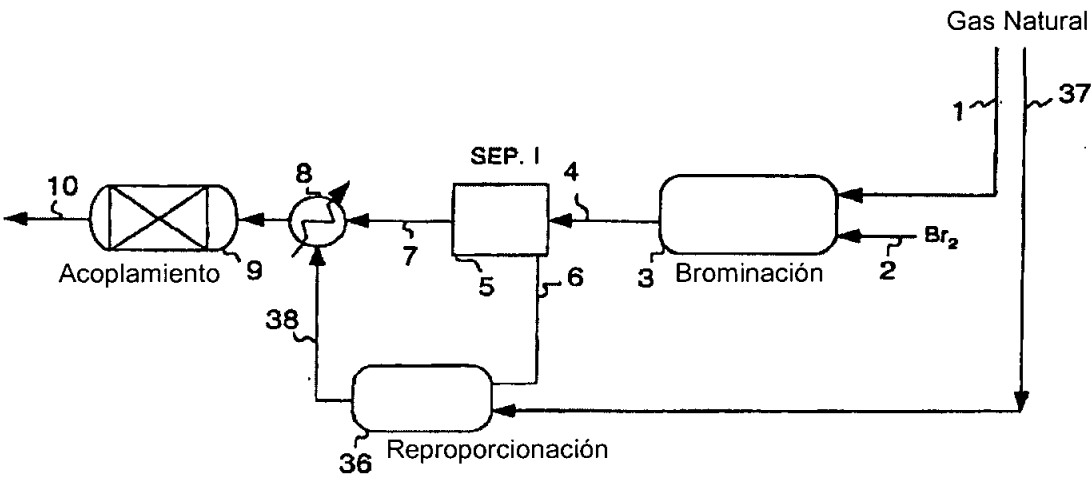


FIG. 3

105.

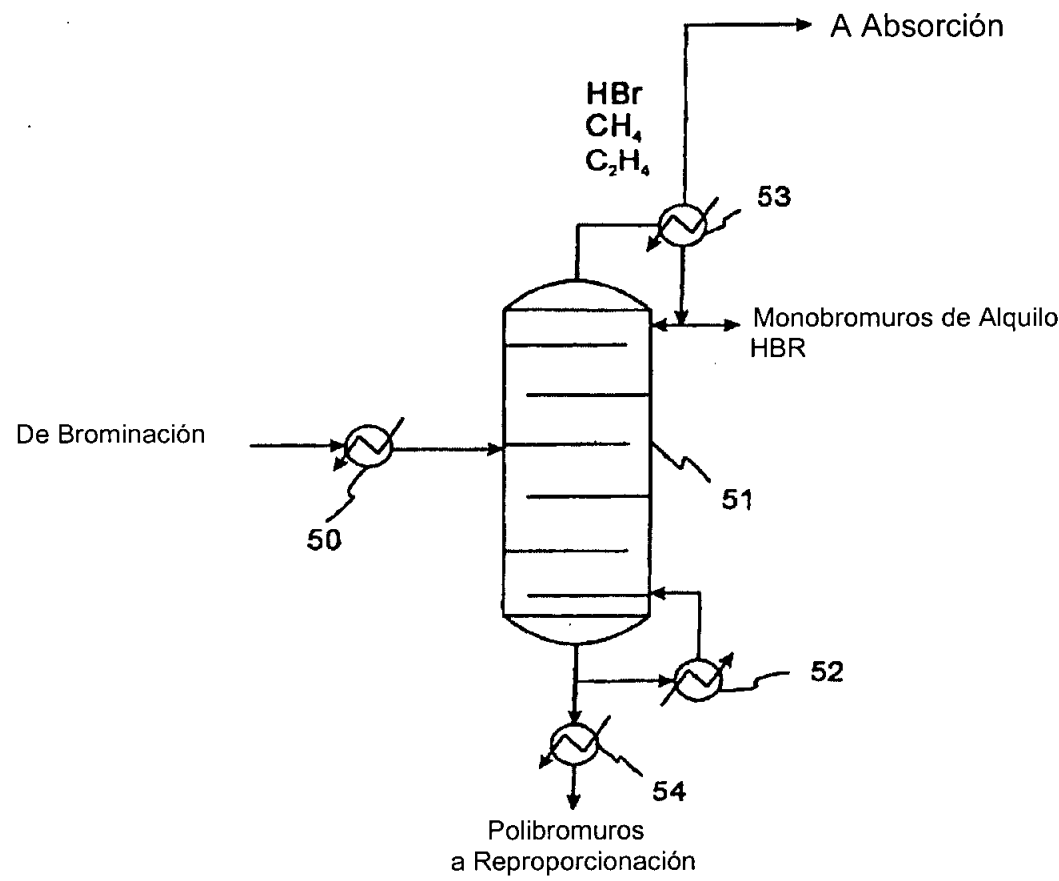


FIG. 4

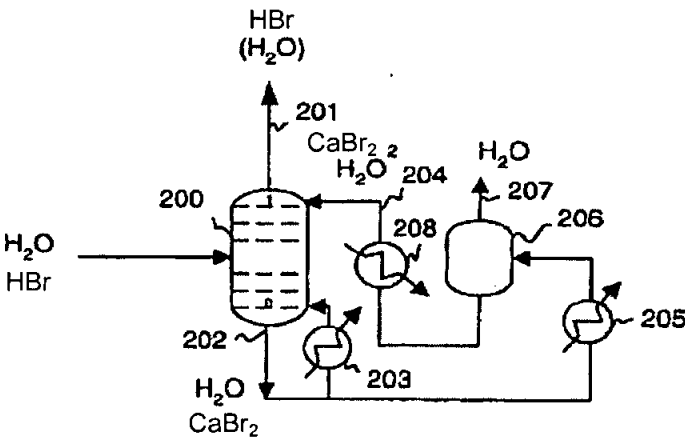


FIG. 5

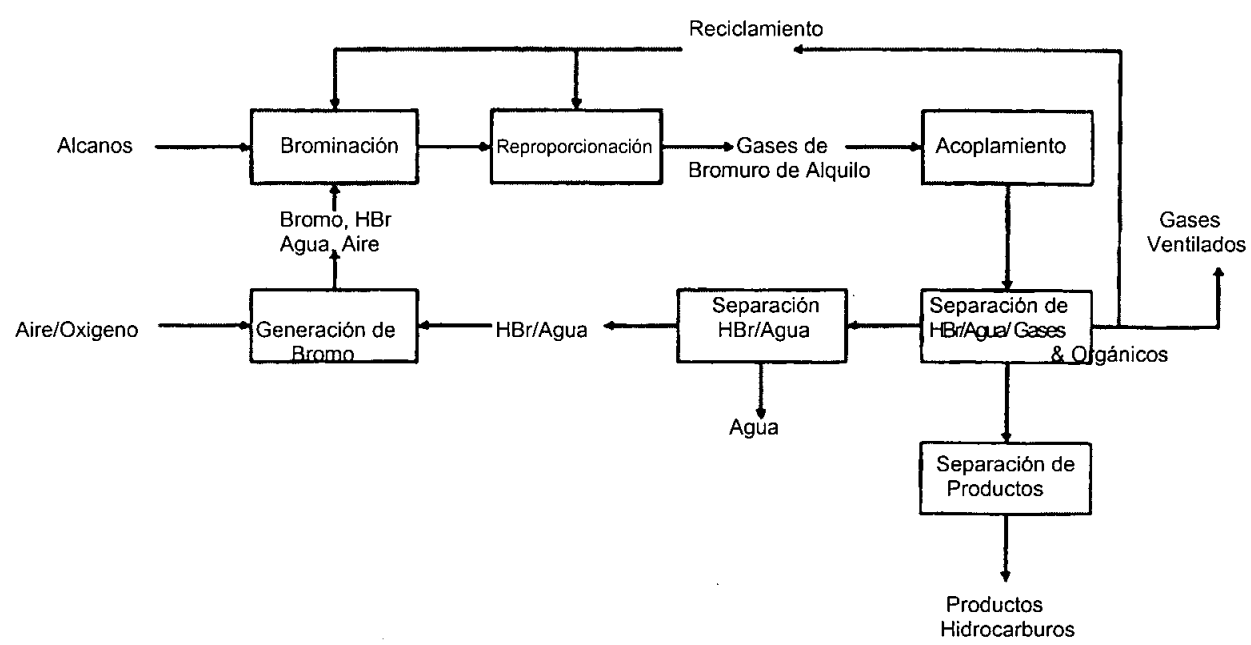


FIG. 6

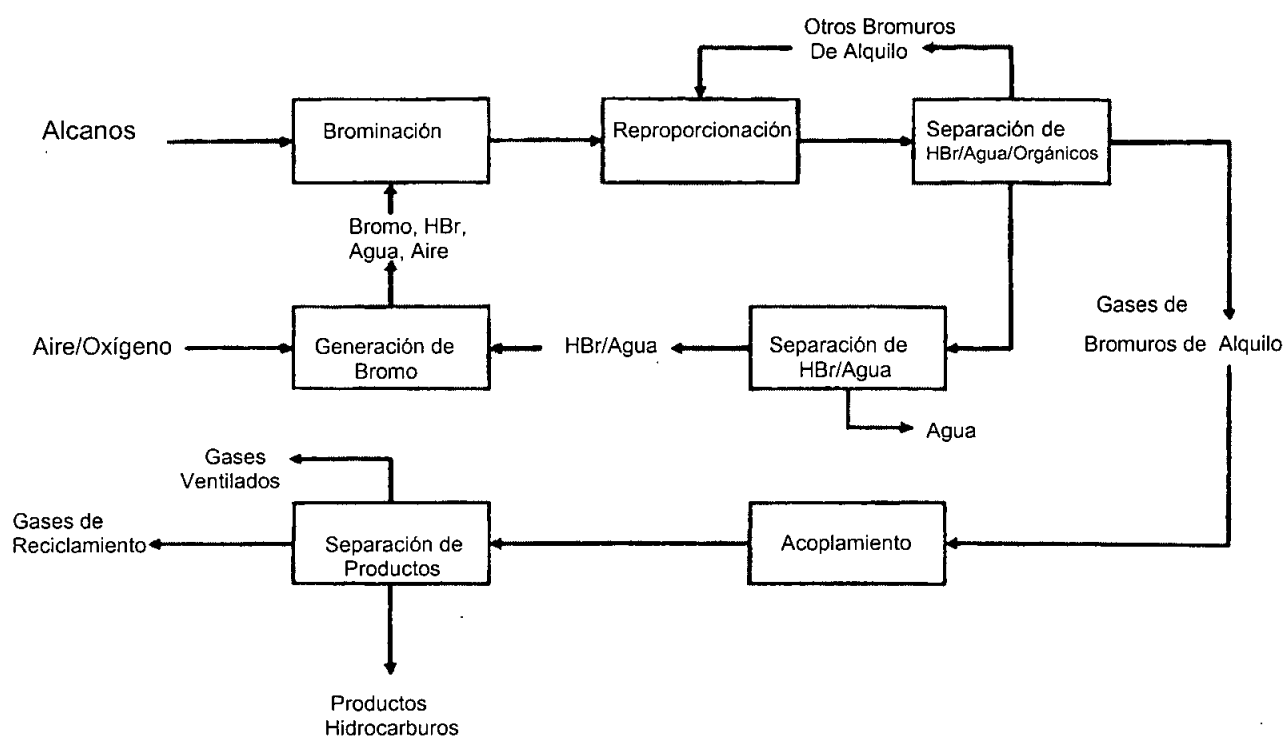


FIG. 7

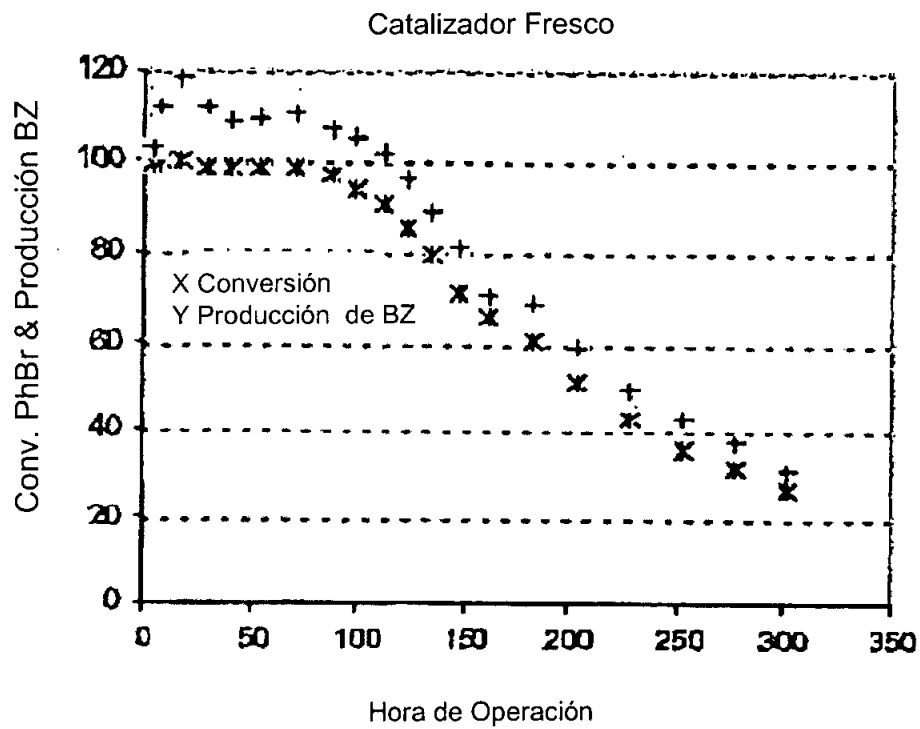


FIG. 8

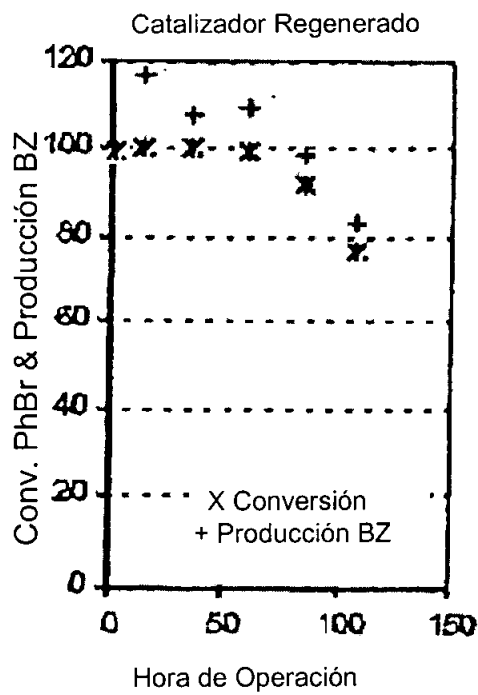


FIG. 9

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 57844P/G506	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US07/03091	International filing date (day/month/year) 05 February 2007 (05.02.2007)	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 03 February 2006 (03.02.2006)
Applicant GRT, INC.		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 2 sheets.

☐ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the Report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed.
☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ This international search report has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 Rule 43.6 bis(a)

c. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box No. II)

3. ☐ Unity of invention is lacking (See Box No. III)

4. With regard to the title,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the drawings,

a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. 1

- ☒ as suggested by the applicant.
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US07/03091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC: C07C 1/26(2006.01),1/30(2006.01)

USPC: 585/943,310

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 585/943, 310

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3,346,340 A (LOUVAR et al) 10 October 1967 (10.10.1967), column 1, lines 12-15 and 45-49	23
A	US 2005/0234276 A1 (WAYCULIS et al) 20 October 2005 (20.10.2005), the entire patent.	1-22
---		-----
Y		23

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"B" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

07 June 2008 (07.06.2008)

Date of mailing of the international search report

26 JUN 2008

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. (571) 273-3201

Authorized officer

Glenn Cardarola

Telephone No. 571-272-1444

LL3

224



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 63,792
FECHA : AGOSTO 11 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

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

***** CONCEPTO *****

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

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

01016676-841-001-0

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-092557- -00000-0000

Fecha: 2008-09-03 16:22:47 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 114



ndustria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

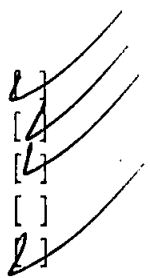
REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION



MODELO DE UTILIDAD []

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



COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

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

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

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

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

Fecha 3 Sep/08

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

116

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO

REFERENCIA	Radicación No.	8 92557
	Solicitud internacional	PCT/US2007/003091
	Fecha inicio fase nacional	03/09/2008
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	- 12296

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

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

Continúa en la página siguiente...

117

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación No.: 8 92557



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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 03 OCT. 2008
jfernand