



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 427**

51 Int. Cl.:
C10G 21/16 (2006.01)
C10G 21/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01922494 .8**
86 Fecha de presentación : **20.03.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1274812**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.01.2003**

54 Título: **Método para aislamiento de una fuente enriquecida de precursores de polímeros conductores.**

30 Prioridad: **18.04.2000 US 551659**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2007

73 Titular/es:
ExxonMobil Research and Engineering Company
1545 Route 22 East, P.O. Box 900
Annandale, New Jersey 08801-0900, US

72 Inventor/es: **Greaney, Mark, Alan y**
Begasse, John, Nicholas

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 265 427 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para aislamiento de una fuente enriquecida de precursores de polímeros conductores.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para aislamiento de una fuente enriquecida de precursores de polímeros conductores a partir de corrientes hidrocarbonadas que contienen nitrógeno heterocíclico.

10 **Antecedentes de la invención**

Los polímeros conductores tales como polipirrol, poliindol, policarbazol y otros compuestos polímeros que contienen nitrógeno heterocíclico son materias primas valiosas (véase "Polymers, Electrically Conducting", por Herbert Naarman, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, VCH Publishers, Inc., 1292, pp. 429-447),
15 cuyos usos potenciales incluyen caminos conductores flexibles en placas de circuitos impresos, películas de calentamiento, teclados de película, materiales de electrodo en baterías recargables y recubrimientos polímeros en dispositivos sensores electroquímicos. Estos polímeros pueden sintetizarse a partir de monómeros o precursores adecuados por procesos conocidos.

20 Las corrientes de petróleo proporcionan fuentes potenciales de tales monómeros o precursores. Sin embargo, la concentración de estos monómeros o precursores es típicamente muy baja y los mismos están contaminados con materiales de punto de ebullición similar, lo que hace difícil su aislamiento. Estos monómeros o precursores no son valiosos actualmente como fuentes de combustibles, y de hecho, actúan como venenos para los catalizadores, por lo que su separación de las corrientes de petróleo proporcionaría una doble ventaja consistente en la eliminación de
25 venenos de los catalizadores de la corriente de petróleo al tiempo que facilitaría la recuperación de compuestos que tienen valor para uso como productos químicos.

Las corrientes de petróleo contienen una gran diversidad de especies nitrogenadas orgánicas. Por esta razón, se han realizado esfuerzos para eliminar algunas de estas especies, debido a sus efectos deletéreos sobre los catalizadores
30 utilizados en el procesamiento del petróleo. Por ejemplo, en el documento US-A-5.675.043 se describe un proceso que elimina nitrilos de alimentaciones de petróleo que hierven a baja temperatura para procesos de conversión catalítica. En dicha patente se trataban corrientes hidrocarbonadas que contenían nitrilos modelo (RCN) a temperaturas relativamente bajas, v.g. 16-149°C (60-300°F) utilizando disolventes que satisficían una fórmula específica. Las alimentaciones
35 modelo no contenían compuestos que contienen nitrógeno heterocíclicos tales como los que son característicos de las alimentaciones hidrocarbonadas pesadas, v.g., en alimentaciones que tienen un punto de ebullición de 232-566°C (450°F a 1050°F). Adicionalmente, la patente desaconseja el uso de temperaturas de proceso más altas e indica que la selección de disolventes no puede determinarse fácilmente *a priori*. Las corrientes de petróleo reales son mezclas complejas de compuestos que contienen nitrógeno y otros componentes. Así, un experto en la técnica no podría extrapolar a partir de la corriente hidrocarbonada nitrogenada que hierve a baja temperatura de la patente al tratamiento de
40 otras corrientes de punto de ebullición más alto que contienen especies nitrogenadas orgánicas diferentes.

Otras patentes describen la eliminación de especies nitrogenadas heterocíclicas básicas, tales como quinolinas, a partir de petróleos crudos o fracciones por extracción con ácidos carboxílicos (v.g., el documento US-A-4.985.139 que utiliza ácidos carboxílicos; y el documento US-A-2.848.375 que utiliza ácido bórico y compuestos orgánicos
45 polihidroxilados). En este caso, se aprovecha la ventaja de la basicidad de la molécula diana a eliminar, por reacción de la misma con un agente de extracción ácido. No obstante, se cree que las especies nitrogenadas orgánicas que quedan en la alimentación después del tratamiento con ácido son especies nitrogenadas heterocíclicas no básicas. El método descrito es ineficaz para su eliminación. Estas especies nitrogenadas heterocíclicas "no básicas", v.g., pirrol, indol, carbazol y sus derivados sustituidos caen dentro de esta clase. Sin embargo, dado que no se cree que las
50 mismas sean tan perjudiciales para la función de los catalizadores como lo son los compuestos que contienen nitrógeno heterocíclicos básicos, o que tengan un impacto tan negativo sobre la eficiencia de los productos petrolíferos, se han realizado menos esfuerzos para su eliminación.

Sería deseable desarrollar procesos para aislar o recuperar selectivamente estos materiales heterocíclicos que
55 tienen nitrógeno no básicos, como precursores para productos más valiosos. La presente invención aborda esta necesidad.

El documento US-A-2.848.375 reivindica y expone un proceso para la eliminación de impurezas básicas nitrogenadas de una fracción hidrocarbonada que contiene las mismas, que comprende tratar dicha fracción con una solución
60 que comprende ácido bórico y un compuesto orgánico polihidroxilado, y recuperar el hidrocarburo purificado.

La presente invención proporciona un método para aislar precursores de polímeros conductores por pasos definidos en la reivindicación 1 del juego de reivindicaciones que sigue a esta descripción de la invención.

65 Características opcionales y/o preferidas del método de la invención se definen en las otras reivindicaciones de dicho juego de reivindicaciones.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Las reacciones de electropolimerización requieren la presencia de polímeros conductores y monómeros apropiados para continuar el crecimiento de las cadenas. Por ejemplo, para producir polipirroles, poliindoles o policarbazoles, se requieren los precursores (es decir, monómeros) correspondientes; pirroles, indoles y carbazoles, sea sustituidos o no sustituidos. Por sustitución se entiende que pueden encontrarse también en estos monómeros grupos orgánicos adicionales que no causan interferencia tales como cadenas laterales alquilo, cicloalquilo, o arilo. Éste será típicamente el caso con los monómeros derivados de fuentes de petróleo.

Una realización preferida de la presente proporciona un método para aislar, recuperar o concentrar precursores de polímeros conductores derivados de corrientes de petróleo adecuadas. Así, el proceso es útil para producir un concentrado de estos precursores.

Ciertas corrientes de proceso contienen fuentes de monómeros y otras(os) subunidades o precursores útiles para producir polímeros conductores. Sin embargo, tales corrientes del proceso no proporcionan a menudo éstos en concentración o pureza suficiente, y por consiguiente, no se han considerado tradicionalmente como fuentes deseables de tales precursores. Los solicitantes han descubierto un proceso para recuperar y concentrar monómeros y otras subunidades adecuadas como precursores en la producción de polímeros conductores a partir de corrientes de proceso que los contienen.

Estas corrientes de proceso son típicamente corrientes hidrocarbonadas que contienen compuestos que contienen nitrógeno orgánicos heterocíclicos no básicos. Opcionalmente, pueden estar también presentes en la corriente otras especies nitrogenadas orgánicas, pero su presencia no se requiere. Estos compuestos no básicos que contienen nitrógeno orgánico están contenidos en las corrientes o fracciones de petróleo que tienen un punto de ebullición que va desde al menos 232°C a 566°C (al menos 450°F a 1050°F). Estas corrientes o fracciones deben ser líquidas en las condiciones de proceso.

Por “polímeros conductores” se entienden polímeros que contienen nitrógeno orgánicos procedentes de reacciones de electropolimerización. Los términos “precursores”, “subunidades” y análogos incluyen monómeros, dímeros y subunidades mayores de tales compuestos que contienen nitrógeno orgánico, v.g. pirroles, indoles y carbazoles, que caen dentro del intervalo de puntos de ebullición de las corrientes hidrocarbonadas indicado anteriormente.

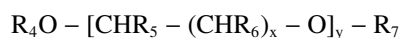
Una realización preferida del método estipula poner en contacto una corriente hidrocarbonada que contiene tales compuestos que contienen nitrógeno heterocíclicos no básicos con una cantidad eficaz, 10-200% basada en volumen con relación al volumen de la alimentación de petróleo, de un agente de tratamiento (disolvente) seleccionado de alquilenglicoles, polialquilenglicoles, alquilenglicol-éteres, polialquilenglicol-éteres, y mezclas de los mismos. Los glicoles de los materiales de referencia anteriores tienen pesos moleculares medios numéricos inferiores a 1000, preferiblemente inferiores a 600, y los glicol-éteres de los materiales arriba citados tienen pesos moleculares medios numéricos menores que 1200. Los alquilen- y polialquilenglicoles incluyen etilenglicoles y polietilenglicoles, respectivamente, y los alquilen- y polialquilenglicol-éteres incluyen polietilenglicol-éteres y -diéteres. Más preferiblemente, el agente de tratamiento está constituido por etilen- y polietilenglicoles, v.g., etilenglicol, di-, tri- y tetra-etilenglicol, polietilenglicoles (PEGs). En este caso, “poli” hace referencia a di-, tri-, tetra- y unidades superiores.

Los alquilenglicoles pueden representarse por la fórmula:



en la cual n es un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1-2; m es al menos 1, preferiblemente 1-20, muy preferiblemente 1-8; y R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente y pueden ser hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, preferiblemente H y alquilo, que tienen preferentemente 1-10 átomos de carbono.

Los glicol-éteres se pueden representar por la fórmula:



en la cual R₄, R₅, R₆ y R₇ se seleccionan independientemente y pueden ser hidrógeno, alquilo, con la condición de que R₄ y R₇ no son ambos hidrógeno; x es un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1-2; y es un número entero de 1-10, preferiblemente 2-8, y muy preferiblemente 2-5; R₄ a R₇ se seleccionan preferiblemente de hidrógeno y grupos alquilo y cuando R₄, R₅, R₆ o R₇ es un grupo alquilo, el mismo tiene preferiblemente 1-10 átomos de carbono; más preferiblemente, R₄ tiene 1-5 átomos de carbono y R₅ a R₇ son hidrógeno.

ES 2 265 427 T3

El agente de tratamiento debería ser líquido o licuable en las condiciones del proceso.

El paso de contacto (a) se lleva a cabo en condiciones eficaces para separar de modo destructivo el compuesto que contiene nitrógeno heterocíclico no básico de la corriente. Típicamente, las temperaturas son suficientes para mantener la corriente de alimentación en estado líquido o fluido y permitir que el agente de tratamiento se distribuya eficazmente en la corriente de alimentación a tratar. Tales temperaturas pueden ser determinadas por un experto en la técnica, pero pueden estar comprendidas entre 20°C y 250°C. Las presiones son convenientemente la presión atmosférica hasta 10.000 kPa, pero por razones económicas puede ser más conveniente llevar a cabo el proceso a la presión autógena. El agente de tratamiento se añade en una cantidad suficiente para disminuir y preferiblemente recuperar la totalidad de los compuestos que contienen nitrógeno heterocíclicos no básicos de la corriente a tratar. Dado que dichas corrientes varían en contenido de nitrógeno heterocíclico no básico, la cantidad de agente de tratamiento puede ajustarse de acuerdo con ello.

Cualquier corriente hidrocarbonácea comprendida dentro del intervalo de punto de ebullición descrito y que contenga especies químicas que contienen nitrógeno heterocíclico no básico puede tratarse por el proceso descrito en esta memoria, con inclusión de queroseno, diesel, gasóleo ligero, gasóleo atmosférico, gasóleo de vacío, aceite ligero procedente de craqueador catalítico y aceite ligero de ciclo catalítico.

En el paso (a) del método, el contacto de la corriente hidrocarbonada que contiene compuestos de nitrógeno heterocíclicos no básicos con el agente de tratamiento produce una primera corriente enriquecida en compuestos hidrocarbonados que contienen nitrógeno heterocíclicos no básicos y una segunda corriente tratada que tiene un contenido reducido de nitrógeno heterocíclico no básico.

En el paso (b) del método, la segunda corriente tratada se pone en contacto con una solución que contiene una mezcla de un agente seleccionado del grupo constituido por alquilen- y polialquilenglicoles y alquilen- y polialquilenglicol-éteres que tienen un peso molecular medio numérico menor que 1000 y menor que 1200 respectivamente y mezclas de los mismos y una cantidad eficaz de un ácido mineral para producir una corriente enriquecida en compuestos hidrocarbonados que contienen nitrógeno heterocíclicos y una corriente tratada que tiene un contenido reducido de nitrógeno heterocíclico.

Una cantidad eficaz de ácido mineral puede ser típicamente desde 1 a 10 miliequivalentes de ácidos minerales tales como los ácidos sulfúrico, clorhídrico, fosfórico y fosforoso y mezclas de los mismos. Ácidos orgánicos tales como el ácido acético no son tan eficaces en este caso como los ácidos minerales. Así, la invención hace posible la separación tanto de especies que contienen nitrógeno heterocíclico no básico tales como carbazoles como de especies básicas tales como anilinas y quinolinas, las dos cuales son útiles para producir polímeros conductores. La relación de especies heterocíclicas básicas a no básicas varía considerablemente a lo largo del intervalo de las corrientes de petróleo. Así, la corriente de alimentación inicial se trata primeramente para extraer las especies heterocíclicas no básicas con un disolvente no acidificado, y se realiza una segunda extracción como se ha descrito con un disolvente acidificado para aislar las especies que contienen nitrógeno básico.

Después de la separación de la fase de agente de extracción rica en precursores de la corriente hidrocarbonada, las especies nitrogenadas heterocíclicas pueden recuperarse por medios conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo por adición de una cantidad eficaz de agua al extracto, que hace que las moléculas nitrogenadas heterocíclicas se separen en fases. Esta fase rica en nitrógeno altamente concentrada puede purificarse ulteriormente por medios convencionales según se requiera antes de ser sometida a polimerización electroquímica.

Así pues, el método proporciona un proceso simple para recuperar o concentrar deseablemente compuestos que contienen nitrógeno de ciertas corrientes hidrocarbonadas con indiferencia de su acidez o alcalinidad. El método permite por tanto la recuperación de estos compuestos útiles en la síntesis de polímeros conductores, y proporciona una corriente de alimentación enriquecida en estos componentes. Asimismo, ventajosamente, la corriente de alimentación de petróleo tratada tendrá como resultado un contenido reducido de nitrógeno.

La invención puede demostrarse con referencia a los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

Eliminación de Nitrógeno

Se agitaron enérgicamente mediante sacudidas 50 gramos de un aceite diesel virgen y 50 gramos de un disolvente en un embudo separador de 250 ml durante un minuto a 25°C. Se dejó que se separaran las dos fases. El contenido de nitrógeno de la fase superior se determinó de acuerdo con ASTM D-4629, utilizando análisis por cromatografía de gases con empleo de un detector específico para nitrógeno (Antek). La Tabla 1 contiene los resultados de la eliminación de nitrógeno obtenidos para una gama de disolventes.

ES 2 265 427 T3

TABLA 1

Contenido de Nitrógeno Residual en la Alimentación Subsiguiente a la Extracción con Disolvente

5	<u>Disolvente</u>	<u>Nitrógeno ppm</u>
	Alimentación diesel	87
	Etilenglicol	26
10	Trietilenglicol	34
	PEG 300	23
	PEG 400	25
	PEG 600	18
15	Metoxi-PEG 350	20
	Metoxi-PEG 550	21
	Dimetoxi-PEG 250	22
	Dimetoxi-PEG 500	22
20	2-Metoxietanol	28
	2-Etoxietanol	19

25 Ejemplo 2

Extracción Múltiple para Aumentar la Recuperación de Especies Nitrogenadas

30 Se realizaron extracciones como se ha descrito en el Ejemplo 1, utilizando 5 gramos de alimentación y 5 gramos de disolvente. La alimentación diesel para estos experimentos tenía un contenido inicial de nitrógeno de 103 ppm. Después de la separación de fases, la alimentación se extrajo de nuevo con disolvente fresco. Se determinaron los niveles de nitrógeno en la alimentación después de cada extracción como en el Ejemplo 1. La Tabla 2 muestra los resultados de extracciones repetidas con dos disolventes, polietilenglicol 400 (PEG 400) y metoxi-polietilenglicol 350 (MPEG 350).

TABLA 2

Contenido de Nitrógeno Residual en la Alimentación Después de Extracciones Repetidas

40	<u>Extracción</u> <u>Número</u>	<u>Nitrógeno, ppm</u>	
		<u>PEG 400</u>	<u>MPEG 350</u>
	0	103	103
45	1	20	20
	2	18	14
	3	10	8
	4	-	7

50 Ejemplo 3

55 *Eliminación Mejorada del Nitrógeno por Adición de Ácido Mineral*

60 Se repitieron extracciones como se ha descrito en el Ejemplo 2, pero con la adición de aproximadamente 0,5% en peso de ácido sulfúrico al polietilenglicol ("PEG") 400 y metoxipolietilenglicol ("MPEG") 550. Se realizaron extracciones repetidas con disolvente acidificado fresco y se determinó el nivel de nitrógeno en la alimentación después de cada extracción como en el Ejemplo 1. La Tabla 3 contiene los resultados.

65

ES 2 265 427 T3

TABLA 3

Contenido de Nitrógeno Residual en la Alimentación Después de Extracciones Repetidas con Disolvente Acidificado

5	Extracción Número	Nitrógeno, ppm	
		PEG 400 acidificado	MPG 550 acidificado
	0	103	103
10	1	7	5
	2	5	1,5
	3	3	0,7
	4	-	0,7

15
Ejemplo Comparativo

Adición de Ácido Acético a PEG 400

20 Se repitió el procedimiento utilizado en el Ejemplo 1 anterior, excepto que se añadió 5% en peso de ácido acético al PEG 400, antes de mezclarlo con el aceite diesel. Después de extracción con la mezcla disolvente PEG 400/ácido acético, el nivel de nitrógeno en la alimentación (determinado como en el Ejemplo 1) disminuyó desde 87 ppm en peso a 35 ppm en peso. Esto era una eliminación de nitrógeno menor que la que se había alcanzado con PEG 400 solo (25 ppm en peso). El ácido acético no es un aditivo tan eficaz como los ácidos minerales.

25
Ejemplo 4

Recuperación de una Corriente Heterocíclica Nitrogenada no Básica

30 Se extrajeron 2 litros de aceite diesel virgen con 500 ml de PEG 400 a la temperatura ambiente. El PEG 400 se separó del aceite diesel extraído mediante el uso de un embudo separador de vidrio. Se añadió luego un volumen igual de agua al extracto de PEG 400, se mezcló suavemente, y se calentó luego a 95°C. Se separó del extracto un material aceitoso. Se aisló este material. El análisis elemental por combustión demostró que el contenido de nitrógeno era 0,15% en peso. Esto representa un factor de aumento de 17 veces en la concentración de nitrógeno en el material extraído con relación a la alimentación inicial.

35
Ejemplo 5

Identificación de las Especies Nitrogenadas Orgánicas Separadas

40 Se condujo el procedimiento utilizado en el Ejemplo 1 sobre una muestra de un aceite diesel virgen. La alimentación y el aceite diesel producido se sometieron ambos a análisis por cromatografía de gases, utilizando un detector específico de nitrógeno (Antek) para diferenciar las distintas clases de especies nitrogenadas orgánicas encontradas en las muestras. Se encontró que la alimentación inicial contenía 93 ppm de carbazoles, 6 ppm de indoles y 1 ppm de anilina. Después de la extracción, se encontró que el aceite diesel producido contenía 37 ppm de carbazoles, 0 ppm de indoles y 1 ppm de anilina. Como puede verse por estos datos, el PEG separa selectivamente las especies nitrogenadas no básicas (indoles y carbazoles) con preferencia a las especies que contienen nitrógeno básico, tales como anilinas.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para aislar precursores de polímeros conductores que comprende:

5

(a) poner en contacto una corriente hidrocarbonada que contiene nitrógeno heterocíclico no básico que tienen un punto de ebullición comprendido entre 232°C y 566°C (450°F a 1050°F) con una cantidad eficaz de un agente de tratamiento constituido por alquilen- o polialquilenglicol que tiene un peso molecular medio numérico menor que 1000, alquilen- o polialquilenglicol-éter que tiene un peso molecular medio numérico menor que 1200 o mezclas de los mismos, en condiciones eficaces para mantener las sustancias reaccionantes en fase líquida, para producir una primera corriente enriquecida en compuestos hidrocarbonados que contienen nitrógeno heterocíclicos no básicos y una segunda corriente tratada que tiene un contenido reducido de nitrógeno heterocíclico no básico; y (b) poner en contacto la segunda corriente tratada con una solución que contiene una mezcla de un agente seleccionado del grupo constituido por alquilen- y polialquilenglicoles que tienen un peso molecular medio numérico menor que 1000 y alquilen- y polialquilenglicol-éteres que tienen un peso molecular medio numérico menor que 1200 y mezclas de los mismos y una cantidad eficaz de un ácido mineral, para producir una corriente enriquecida en compuestos hidrocarbonados que contienen nitrógeno heterocíclico y una corriente tratada que tiene un contenido reducido de nitrógeno heterocíclico.

10

15

20

2. El método de la reivindicación 1, en el cual la corriente hidrocarbonada se selecciona de queroseno, diesel, gasóleo ligero, gasóleo atmosférico, gasóleo de vacío, aceite ligero de craqueador catalítico y aceite ligero de ciclo catalítico.

3. El método de la reivindicación 1, en el cual la cantidad eficaz de ácido mineral es de 1 a 10 meq.

25

4. El método de la reivindicación 1, en el cual el agente de tratamiento se selecciona de etilenglicol, polietilenglicol, polietilenglicol-éteres y -diéteres.

30

35

40

45

50

55

60

65