

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-500970

(P2004-500970A)

(43) 公表日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>B 0 1 D 11/04</b>	B 0 1 D 11/04	4 D 0 5 6
<b>C 1 0 G 17/02</b>	C 1 0 G 17/02	
<b>C 1 0 G 21/16</b>	C 1 0 G 21/16	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2001-577372 (P2001-577372)	(71) 出願人	502212589
(86) (22) 出願日	平成13年3月20日 (2001.3.20)		エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成14年10月11日 (2002.10.11)		アメリカ合衆国, ニュージャージー州
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/008895		0 8 8 0 1 - 0 9 0 0, アナンデイル, ルート
(87) 国際公開番号	W02001/079388		2 2 イースト, 1 5 4 5, ピー. オー. ボックス
(87) 国際公開日	平成13年10月25日 (2001.10.25)		9 0 0
(31) 優先権主張番号	09/551, 659	(74) 代理人	100106596
(32) 優先日	平成12年4月18日 (2000.4.18)		弁理士 河備 健二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	グリーニー, マーク, アラン
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AU, CA, ID, JP, SG		アメリカ合衆国, ペンシルバニア州
			1 8 9 7 2, アッパー ブラック エディン, リバー ロード
			1 2 6 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ポリマー前駆体の濃縮源の単離方法

## (57) 【要約】

本発明の実施態様は、非塩基性の複素環式窒素含有炭化水素化合物に富む第一ストリームおよび非塩基性の複素環式窒素の含有量が少ない第二処理ストリームを製造するために、液相に反応物を維持するのに効果的な条件で、232 (450 °F) ~ 566 (1050 °F) の沸点を有する非塩基性の複素環式窒素を含有する炭化水素ストリームと、1000未満の平均分子量および1200未満の平均分子量をそれぞれ有するアルキレン、ポリアルキレングリコール、グリコールエーテル、およびそれらの混合物からなる群から選択される処理剤とを接触させることにより、導電性ポリマー前駆体を単離する方法である。プロセスを強化するために、任意に、処理剤に、有効量の鉍酸を添加してもよい。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

導電性ポリマー前駆体の単離方法であって、非塩基性の複素環式窒素含有炭化水素化合物に富む第一ストリームと非塩基性の複素環式窒素の含有量が少ない第二処理ストリームとを製造する液相に、反応物を維持するのに効果的な条件で、232 (450 °F) ~ 566 (1050 °F) の沸点を有する非塩基性の複素環式窒素含有炭化水素ストリームと、平均分子量1000未満のアルキレンおよびポリアルキレングリコール、平均分子量1200未満のアルキレンおよびポリアルキレングリコールエーテル、及びそれらの混合物からなる群から選択される有効量の処理剤とを接触させる工程を含むことを特徴とする、導電性ポリマー前駆体の単離方法。

10

## 【請求項 2】

前記処理剤に有効量の鉍酸を添加することをさらに含む請求項 1 に記載の導電性ポリマー前駆体の単離方法。

## 【請求項 3】

前記炭化水素ストリームが、灯油、ディーゼル油、軽質ガスオイル、常圧ガスオイル、減圧ガスオイル、軽質接触分解油、および軽質接触サイクル油から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性ポリマー前駆体の単離方法。

## 【請求項 4】

非塩基性の複素環式窒素含有炭化水素化合物に富む第一ストリームと、非塩基性の複素環式窒素の含有量が少ない第二処理ストリームとを製造するために、1000未満の平均分子量を有するアルキレンおよびポリアルキレングリコール、1200未満の平均分子量を有するアルキレンおよびポリアルキレングリコールエーテル、及びそれらの混合物からなる群から選択される処理剤と、有効量の鉍酸との混合物を含有する溶液で処理する第二の接触工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の導電性ポリマー前駆体の単離方法。

20

## 【請求項 5】

前記鉍酸の有効量が1 ~ 10 meqであることを特徴とする請求項 2 または請求項 4 に記載の導電性ポリマー前駆体の単離方法。

## 【請求項 6】

前記処理剤が、エチレングリコールと、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールエーテルおよびジエーテルから選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性ポリマー前駆体の単離方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

発明の分野

本発明は、複素環式窒素含有炭化水素ストリームから導電性ポリマー前駆体の濃縮源を単離する方法に関する。

## 【0002】

発明の背景

ポリピロール、ポリインドール、ポリカルバゾールおよび他の複素環式窒素を含有する高分子化合物などの導電性ポリマーは、ハーバート ナーマン (Herbert Naarman) による「ポリマー、導電性」(Polymers, Electrically Conducting)、*「ウルマン工業化学百科事典」* (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)、A21巻、VCH出版社、1992年、429 ~ 447頁に記載された有用品であり、その可能性のある用途には、プリント配線基板のフレキシブルな導電路、加熱膜、フィルムキーボード、蓄電池中の電極物質、および電気化学センサー素子のポリマーコーティングが含まれている。これらのポリマーは、適切なモノマーまたは前駆体から、既知のプロセスで合成される。

40

## 【0003】

50

石油ストリームは、上記モノマーまたは前駆体の潜在的源を提供する。しかしながら、通常、上記モノマーまたは前駆体の濃度は、かなり低く、沸点が同程度の物質で汚染されているので、それらの単離は困難である。上記モノマーまたは前駆体は、現在、燃料源としては貴重なものではなく、実際には触媒毒として作用するので、石油ストリームからそれら除去するならば、化学製品としての使用価値が高い化合物の回収を促すと同時に、石油ストリームから触媒毒を除去できるという2つの便益が得られる。

#### 【0004】

石油ストリームは、多種の化合物または有機窒素種を含有する。石油処理プロセスで使用される触媒に有害作用を及ぼすので、これらのうち数種を除去する努力がなされている。例えば、米国特許第5,675,043号には、触媒変換プロセスのために、低沸点の石油原料からニトリルを除去するプロセスが記載されている。この特許では、標準型ニトリル(RCN)含有の炭化水素ストリームを、個々の化学式に適合した溶媒を用いて、例えば16~149(60~300°F)のような低温で処理している。モデル原料は、例えば232(450°F)~566(1050°F)の沸点を有する重質炭化水素のような原料にとって、特徴的な複素環式窒素化合物を含有していない。さらに、その文献は、プロセスが高温になることを避けるように教示し、演繹的に溶媒の選択をするのは容易ではないと記載している。実際の石油ストリームは、窒素含有化合物と他の成分との複合混合物である。それゆえに、当業者が、低沸点のニトリル含有炭化水素ストリームから、異種の有機窒素種を含有する別の高沸点ストリームの処理を外挿(推考)することはできない。

10

20

#### 【0005】

別の特許には、カルボン酸を用いた抽出による、原油からのキノリンまたは留分など塩基性の複素環式窒素種の除去が記載されている(例えば、カルボン酸を使用した米国特許第4,985,139号;ホウ酸およびポリヒドロキシ有機化合物を使用した米国特許第2,848,375号)。このケースでは、酸性抽出溶媒との反応で除去される標的分子の塩基性度について取り上げていることに意味がある。しかしながら、酸で処理後に原料中に残留している有機窒素種が、非塩基性の複素環式窒素種であることは間違いがない。記載された方法は、非塩基性の複素環式窒素種の除去には効果がない。例えば、ピロール、インドール、カルバゾール、及びそれらの置換誘導体などの「非塩基性」複素環式窒素種は、ここに分類される。しかしながら、非塩基性の複素環式窒素種は、塩基性の複素環式窒素のように触媒作用に対して有害であると考えられていないし、石油製品の性能にマイナスの影響を有するとも考えられていないので、非塩基性の複素環式窒素種の除去には、あまり努力が注がれていない。

30

#### 【0006】

前駆体として有益なこれらの非塩基性の窒素含有複素環式物質を、高価値の製品に向けて、選択的な単離プロセス、または回収プロセスを開発することが望ましい。本出願人は、この必要性に取り組んだ。

#### 【0007】

##### 発明の概要

本発明の実施態様は、非塩基性の複素環式窒素含有炭化水素に富む第一ストリームおよび非塩基性の複素環式窒素含有量の少ない第二処理ストリームを製造する液相に、反応物を維持するのに効果的な条件で、232(450°F)~566(1050°F)の沸点を有する非塩基性の複素環式窒素含有炭化水素ストリームと、1000未満の平均分子量を有するポリオール、1200未満の平均分子量を有するポリオールエーテル、およびそれらの混合物から選択された有効量の処理剤と接触させることを提供する。任意であるが、有効量の鉍酸を、処理剤と共に添加してもよい。もしくは、任意に、第二処理ストリームと、平均分子量1000未満のポリオールの有効量と、平均分子量1200未満のポリオールエーテルの有効量、および鉍酸の有効量との接触を提供する。

40

#### 【0008】

本発明は、列挙する工程を含み、列挙する工程からなり、もしくは本質的に構成され、か

50

つ限定されずに開示を要求されることのない工程において実施され得る。

【0009】

好適な実施態様の詳細な説明

電解重合反応では、連鎖が成長し続けるために、導電性ポリマーおよび適切なモノマーの存在が必要となる。例えば、ポリピロール、ポリインドール、またはポリカルバゾールを製造するために、対応する前駆体（すなわちモノマー）、つまり置換、非置換されたピロール、インドールおよびカルバゾールのいずれかが必要となる。置換とは、アルキル、シクロアルキルまたはアリール側鎖などの付加的な非障害有機官能基が上記のモノマーに確認できることを意味する。これは、通常には、石油源から得られるモノマーの場合である。

10

【0010】

本発明の好適な一実施態様は、適切な石油ストリームから得られる導電性ポリマー前駆体の単離、回収、または濃縮の方法を提供する。つまり、このプロセスは、上記の前駆体の濃縮物を製造するのに役立つ。

【0011】

ある種のプロセス流は、モノマーおよび他のサブユニットの源、または導電性ポリマーを生成するのに役立つ前駆体を含む。しかしながら、上記プロセス流は、十分な濃度または純度でも、上記の源を提供しないことが多いので、慣習的に、上記前駆体の望ましい源としてみなされていない。本出願人は、前駆体を含むプロセス流から導電性ポリマーを製造する前駆体として適切なモノマーおよび他のサブユニットを回収および濃縮するプロセスを見出した。

20

【0012】

上記のプロセス流は、通常、非塩基性の複素環式有機窒素化合物を含む炭化水素ストリームである。任意に、他の有機窒素種も、ストリーム中に存在してもよいが、それらの存在は必要とされない。少なくとも450°F～1050°F（232～566℃）の沸点を有する石油ストリームまたは留分中に、これらの非塩基性の有機窒素含有化合物を含む。これらのストリームまたは留分は、プロセス条件において、液体であることが好ましい。

【0013】

「導電性ポリマー」は、電解重合反応により製造される有機窒素含有ポリマーを意味する。「前駆体」、「サブユニット」などの用語は、例えばピロール、インドール、およびカルバゾールなどの有機窒素含有化合物のモノマー、二量体、および、それより大きなサブユニットであり、炭化水素ストリームの上記沸点範囲内に属する。

30

【0014】

プロセスの好適な実施態様は、上記非塩基性の複素環式窒素化合物を含む炭化水素ストリームと、有効量（石油原料の容量に相関して容量換算で10～200%）のアルキレングリコールとポリアルキレングリコール、及びそれらの混合物から選択された処理剤（溶媒）との接触を提供する。上記物質のうち好ましいグリコールは、平均分子量が1000未満、好ましくは600未満を有し、上記物質のうち好ましいグリコールエーテルは、1200未満の平均分子量を有する。アルキレンはエチレングリコールを含み、ポリアルキレングリコールはポリエチレングリコールをそれぞれ含み、アルキレンおよびポリアルキレングリコールエーテルは、ポリエチレングリコールエーテルおよびジエーテルを含む。さらに好ましくは、処理剤は、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（PEGs）などのエチレングリコールおよびポリエチレングリコールである。本明細書において、「ポリ」は、ジ、トリ、テトラ、およびそれより高級なユニットをいう。

40

【0015】

アルキレングリコールは、以下の式によって表される。



式中、nは1～5、好ましくは1～2の整数であり、mは少なくとも1、好ましくは1～

50

20、最も好ましくは、1～8の整数であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ は、独立して選択され、水素、アルキル、アリール、アルキルアリールであり、好ましくは水素とアルキルであり、炭素数1～10のアルキルが好ましい。

【0016】

グリコールエーテルは、以下の式によって表され、



式中、 $R_4$ と $R_7$ が共に水素でない条件において、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、および $R_7$ は、独立して選択され、水素、アルキルであり、 $x$ は、1～5、好ましくは1～2の整数であり、 $y$ は1～10、好ましくは2～8、最も好ましくは2～5の整数であり、 $R_4 \sim R_7$ は、好ましくは、水素、アルキル基から選択され、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、または $R_7$ がアルキルの場合、好ましくは炭素数1～10であり、さらに好ましくは、 $R_4$ は、炭素数1～5であり、 $R_5 \sim R_7$ は水素である。

10

【0017】

処理剤は、プロセス条件において、液体または融解状態が望ましい。

【0018】

化学的構造を変えないで、非塩基性複素環式窒素化合物をストリームから除去するために効果的な条件で接触を実行する。原料油流れを液体または流動状態に維持し、処理剤を原料油流れに効果的に分配するには、通常、温度だけで十分である。当業者はこの温度を決定できるが、20～250の範囲で変動させうる。圧力は、大気圧から10,000 kPaまでが適切であるが、経済的な理由から、プロセスを自己圧力で実行すると、さらに経済的である。処理されるストリームから全ての非塩基性の複素環式窒素含有化合物を減少させるのに十分な量、好ましくは回収するのに十分な量の処理剤を添加する。上記ストリームは、非塩基性の複素環式窒素含有量によって異なるので、処理剤の量をそれ相応に調整する。

20

【0019】

灯油、ディーゼル油、軽質ガスオイル、常圧ガスオイル、減圧ガスオイル、軽質接触分解油、および軽質接触循環油をはじめとする、開示された沸点範囲内の、非塩基性の複素環式窒素種を含有するすべての炭化水素ストリームを、本明細書に開示するプロセスによって処理できる。

【0020】

別の好適な実施態様において、プロセスを增強するために、有効量の酸、通常は、硫酸、塩酸、リン酸、亜リン酸、およびその混合物などの鉱酸を、1～10ミリ当量添加してもよい。酢酸のような有機酸は、この場合、鉱酸ほどは効果的でない。本発明のこの実施態様は、カルバゾールのような非塩基性の複素環式窒素種だけでなく、アニリンやキノリンのような塩基性種の除去も可能にし、両方とも導電性ポリマーを製造するのに役立つ。非塩基性複素環式種に対する塩基性複素環式種の比は、石油ストリームの全範囲にわたってかなり異なり、非酸性溶媒で、まず非塩基性の複素環式種を抽出後、塩基性窒素種を単離するために、酸性溶媒で、二回目の抽出をするのが望ましい場合もある。

30

【0021】

炭化水素ストリームから前駆体リッチな抽媒相を分離後、例えば抽出物に有効量の水を添加するなどの当業者には周知な方法で、複素環式窒素種を回収でき、その結果、複素環式窒素分子が相分離する。電気化学重合を行う前に、必要な従来の手段によって、この高濃縮窒素リッチ相をさらに精製可能である。

40

【0022】

このように、プロセスは、望ましくは酸性度またはアルカリ度を問わないで、特定の炭化水素ストリームから窒素化合物を回収または濃縮するための簡潔な方法を提供する。このプロセスは、このように、導電性ポリマーの合成に役立つこれらの化合物の回収し、これらの成分に富む原料油流れを提供する。処理された石油原料油流れが、結果的に窒素含有量を減少することになるのも好都合である。

【0023】

50

以下の実施例を参照することによって、本発明を例示する。

【0024】

実施例1：窒素除去

50gの未使用のディーゼル油と50gの溶媒を、250mlの分液漏斗中で、25分で、1分間激しく振り混ぜる。2相に分離する。上相の窒素含有量を、窒素検出器(Antek)を使ったガスクロマトグラフィー分析を用いて、ASTMD-4629により定量する。表1に、溶媒種類によって得た窒素除去の結果を表す。

【0025】

【表1】

表1：溶媒抽出後の供給原料中の残留窒素含有量

溶媒	窒素 ppm
ディーゼル原料	87
エチレングリコール	26
トリエチレングリコール	34
PEG300	23
PEG400	25
PEG600	18
メトキシPEG350	20
メトキシPEG550	21
ジメトキシPEG250	22
ジメトキシPEG500	22
2-メトキシエタノール	28
2-エトキシエタノール	19

10

20

【0026】

実施例2：窒素種の回収を増加するための多重抽出

5gの原料と5gの溶媒を使い、実施例1のようにして抽出を行なった。これら実験用のディーゼル油原料は、103ppmの初期窒素含有量を有した。相分離後、新しい溶媒で、原料を再び抽出した。実施例1と同様に、各々抽出後、原料中の窒素濃度を定量した。表2に、ポリエチレングリコール400(PEG400)とメトキシポリエチレングリコール350(MPEG350)の2溶媒で繰り返し抽出した結果を示す。

30

【0027】

【表2】

表2：繰り返し抽出後の供給原料中の残留窒素含有量

抽出回数	窒素 ppm	
	PEG400	PEG350
0	103	103
1	20	20
2	18	14
3	10	8
4	--	7

40

【0028】

実施例3：硫酸添加による窒素除去の強化

実施例2に記載したように抽出を繰り返すが、およそ0.5重量%の硫酸を、ポリエチレングリコール(「PEG」)400およびメトキシポリエチレングリコール(「MPEG」)550に添加した。新しい酸性溶媒で、繰り返し抽出を行ない、実施例1と同様に各々抽出後、原料中の窒素濃度を定量した。表3は、その結果である。

50

【 0 0 2 9 】

【 表 3 】

表 3 : 酸性溶媒での繰り返し抽出後の供給原料中の残留窒素含有量

抽出回数	窒素 ppm	
	酸性化 PEG400	酸性化 PEG350
0	103	103
1	7	5
2	5	1.5
3	3	0.7
4	-	0.7

10

【 0 0 3 0 】

比較例 : P E G 4 0 0 に酢酸を添加

ディーゼル油と混合する前に、P E G 4 0 0 に、5 重量%の酢酸を添加したことを除いて、上記実施例 1 に用いた手順を繰り返した。P E G 4 0 0 と酢酸の混合溶媒で抽出後、(実施例 1 と同様に定量した)原料の窒素濃度は、8 7 w p p m から 3 5 w p p m に低下した。これは、P E G 単独で達成した(2 5 w p p m)よりも少ない窒素除去量である。酢酸は、鉱酸のように効果的な添加剤ではない。

【 0 0 3 1 】

20

実施例 4 : 非塩基性窒素複素環式種ストリームの回収

室温において、5 0 0 m l の P E G 4 0 0 で、2 L の未使用ディーゼル油を抽出した。ガラス分液漏斗を用いて、P E G 4 0 0 を、抽出したディーゼル油から分離した。同量の水を P E G 4 0 0 抽出物に加えた後、緩やかに攪拌し、9 5 まで加熱した。油性物質を抽出物から分離した。この物質を単離した。燃焼による元素分析から、窒素含有量 0 . 1 5 重量%であることがわかった。これを初期の原料と比べると、抽出物質中の窒素濃度で 1 7 ファクターが増加したことを表している。

【 0 0 3 2 】

実施例 5 : 除去した有機窒素種の識別

実施例 1 に用いた手順を未使用ディーゼル油のサンプルで実施した。サンプル中に確認される有機窒素種の様々なクラスを識別するために、原料およびディーゼル油製品の両方を、窒素検出器 ( A n t e k ) を用いてガスクロマトグラフィーで分析した。初期の原料は、カルバゾール 9 3 p p m、インドール 6 p p m、アニリン 1 p p m を含有することが確認された。抽出後、ディーゼル油製品は、カルバゾール 3 7 p p m、インドール 0 p p m、アニリン 1 p p m を含有することが確認された。このデータからわかるように、P E G は、アニリンのような塩基性窒素種よりむしろ非塩基性窒素種 ( インドールおよびカルバゾール ) を選択的に除去する。

30

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
25 October 2001 (25.10.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 01/79388 A2**

- (51) International Patent Classification: C10G 21/16, 21/06 (74) Agents: SCI ORZZO, Linda, M. et al.; ExxonMobil Research and Engineering Company, P.O. Box 900, Annandale, NJ 08801 (U.S.).
- (21) International Application Number: PCT/US01/08895 (81) Designated States (national): AU, CA, IL, JP, SG.
- (22) International Filing Date: 20 March 2001 (20.03.2001) (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/551,659 18 April 2000 (18.04.2000) US
- (71) Applicant: EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY (US/US); P.O. Box 900, 1545 Route 22 East, Annandale, NJ 08801 (US).
- Published:  
— without international search report and to be republished upon receipt of that report
- 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.*

(72) Inventors: GREANEY, Mark, Alan; 1265 River Road, Upper Black Eddy, PA 18972 (US); BEGASSE, John, Nicholas; 30 Amelia Avenue, Livingston, NJ 07039 (US).



WO 01/79388 A2

(54) Title: METHOD FOR ISOLATING ENRICHED SOURCE OF CONDUCTING POLYMERS PRECURSORS

(57) Abstract: An embodiment of the present invention is a method for isolating conducting polymer precursors by contacting a non basic heterocyclic nitrogen containing hydrocarbon stream having a boiling point of from 232 °C (450 °F) to 566 °C (1050 °F) with an effective amount of a treating agent selected from the group consisting of alkylene and polyalkylene glycols and glycol ethers and mixtures thereof, having a molecular weight of less than 1000 and 1200, respectively, at conditions effective to maintain the reagents in a liquid phase to produce a first stream enriched in non-basic heterocyclic nitrogen containing hydrocarbon compounds and a second treated stream having a decreased non basic heterocyclic nitrogen content. Optionally, an effective amount of a mineral acid may be added to the treating agent to enhance the process.

- 1 -

METHOD FOR ISOLATING ENRICHED SOURCE OF  
CONDUCTING POLYMERS PRECURSORS

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a method for isolating an enriched source of conducting polymer precursors from heterocyclic nitrogen containing hydrocarbon streams.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Conducting polymers such as polypyrrole, polyindole, polycarbazole and other polymeric heterocyclic nitrogen containing compounds are valuable commodities (see "Polymers, Electrically Conducting", by Herbert Naarman, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, VCH Publishers, Inc., 1992, pp. 429-447), the potential uses of which include flexible conductive paths in printed circuit boards, heating films, film keyboards, as electrode materials in rechargeable batteries and as polymer coatings in electrochemical sensor devices. These polymers can be synthesized from suitable monomers or precursors by known processes.

Petroleum streams provide potential sources of such monomers or precursors. However, the concentration of these monomers or precursors is typically very low and they are contaminated with similar boiling point materials, which makes their isolation difficult. These monomers or precursors currently are not valuable as fuel sources, and in fact, act as poisons for catalysts, so their removal from the petroleum streams would provide a dual benefit of removing catalyst poisons from the petroleum stream while facilitating the recovery of compounds having value for use as chemical products.

Petroleum streams contain a wide variety of organo-nitrogen species. Therefore, efforts to remove some of these species, due to their deleterious effects on catalysts used in petroleum processing have made. For example, in U.S. Patents 5,675,043 a process is described which removes nitriles from low-boiling petroleum feedstocks for catalytic conversion processes. Therein model nitrile (RCN) containing hydrocarbon streams were treated at lower temperatures, e.g., 16-149°C, (60-300°F) using solvents meeting a specific formula. The model feeds did not contain heterocyclic nitrogen compounds such as those characteristic of heavy hydrocarbon feeds, e.g., in feeds having a boiling point of 232-566°C (450°F to 1050°F). Additionally, the reference teaches away from the use of higher process temperatures and the reference notes that selection of solvents cannot be easily determined a priori. Actual petroleum streams are complex mixtures of nitrogen containing compounds and other components. Thus one skilled in the art would not be able to extrapolate from the low-boiling nitrile-containing hydrocarbon stream of the reference to treatment of other, higher-boiling streams containing different organo- nitrogen species.

Other patents describe the removal of basic heterocyclic nitrogen species, such as, quinolines from crude oils or fractions by extraction with carboxylic acids (e.g., U.S. Patent 4,985,139 using carboxylic acids; and U.S. Patent 2,848,375 using boric acid and polyhydroxyorganic compounds). In this case, advantage is taken of the basicity of the target molecule to be removed, by reacting it with an acidic extractant. However, the organonitrogen species remaining in the feed after the treatment with acid are believed to be non-basic heterocyclic nitrogen species. The described method is ineffective for their removal. These "non-basic" heterocyclic nitrogen species, e.g., pyrrole, indole, carbazole and their substituted derivatives fall into this class. However, since they are not believed to be as deleterious to catalyst function as are the basic

heterocyclic nitrogens, or to have as negative an impact on petroleum product performance, less effort has been directed at their removal.

It would be desirable to develop processes for selectively isolating or recovering these non-basic nitrogen-containing heterocyclic materials useful as precursors to more valuable products. Applicant's invention addresses this need.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

An embodiment of the present invention provides for contacting a non-basic heterocyclic nitrogen containing hydrocarbon stream having a boiling point of from 232°C (450°F) to 566°C (1050°F) with an effective amount of a treating agent selected from polyols, polyol ethers having a number average molecular weight of less than 1000 and 1200, respectively, and mixtures thereof, at conditions effective to maintain the reactants in a liquid phase to produce a first stream enriched in non-basic heterocyclic nitrogen containing hydrocarbons and a second treated stream having a decreased non-basic heterocyclic nitrogen content. Optionally, an effective amount of mineral acid may be added in conjunction with the treating agent. Or, optionally the second treated stream is contacted with an effective amount of polyols and polyol ethers having number average molecular weight of less than 1000 and 1200, respectively, and an effective amount of a mineral acid.

The present invention may comprise, consist or consist essentially of the steps recited and may be practiced in the absence of a step or limitation not disclosed as required.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

Electropolymerization reactions require the presence of conducting polymers and appropriate monomers to continue chain growth. For example, to produce polypyrroles, polyindoles or polycarbazoles the corresponding precursor (i.e., monomers) are required; pyrroles, indoles and carbazoles, whether substituted or unsubstituted. By substitution is meant that additional non-interfering organic groups such as alkyl, cycloalkyl, or aryl side-chains may also be found on these monomers. This will typically be the case with monomers derived from petroleum sources.

A preferred embodiment of the present invention provides for a method for, isolating, recovering or concentrating conducting polymer precursors derived from suitable petroleum streams. Thus, the process is useful for producing a concentrate of these precursors.

Certain process streams contain sources of monomers and other subunits or precursors useful for producing conducting polymers. However, such process streams often do not provide these in sufficient concentration or purity, and therefore, have not traditionally been viewed as desirable sources of such precursors. Applicants have discovered a process for recovering and concentrating monomers and other subunits suitable as precursors in the production of conducting polymers from process streams containing them.

These process streams are typically hydrocarbon streams that contain non-basic heterocyclic organo-nitrogen compounds. Optionally, other organo-nitrogen species may also be present in the stream, but their presence is not required. These non-basic organonitrogen containing compounds are contained in petroleum streams or fractions having a boiling point of from at least 450°F to

WO 01/79388

PCT/US01/08895

- 5 -

1050°F (232-566°C). Preferably, these streams or fractions should be liquid at process conditions.

By "conducting polymers" it is meant organic nitrogen-containing polymers from electropolymerization reactions. The terms "precursors", "subunits" and the like include monomers, dimers and larger subunits of such organonitrogen containing compounds, e.g., pyrroles, indoles and carbazoles, falling within the above boiling point range of the hydrocarbon streams.

A preferred embodiment of the process provides for contacting a hydrocarbon stream containing such non-basic heterocyclic nitrogen compounds with an effective amount, 10-200% on a volume basis relative to the volume of petroleum feedstock, of a treating agent (solvent) selected from alkylene glycols and polyalkylene glycols, and mixtures thereof. Suitable glycols of the above referenced materials have number average molecular weights of less than 1000, preferably less than 600, and suitable glycol ethers of the above referenced materials have number average molecular weights of less than 1200. Alkylene and polyalkylene glycols include ethylene glycols and polyethylene glycols, respectively, and alkylene and polyalkylene glycol ethers include polyethylene glycol ethers and diethers. More preferably the treating agent is ethylene and polyethylene glycols, e.g., ethylene glycol, di-, tri- and tetra-ethylene glycol, polyethylene glycols (PEGs). Herein "poly" refers to di-, tri-, tetra- and higher units.

Alkylene glycols may be represented by the formula:



wherein n is an integer from 1-5, preferably 1-2; m is at least 1, preferably 1-20, most preferably 1-8; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are independently selected and may be

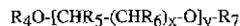
WO 01/79388

PCT/US01/08895

- 6 -

hydrogen alkyl, aryl, alkylaryl, preferably H and alkyl, preferably 1-10 carbon atoms.

Glycol ethers may be represented by the formula:



wherein  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  and  $R_7$  are independently selected and may be hydrogen, alkyl, provided that  $R_4$  and  $R_7$  are not both hydrogen;  $x$  is an integer of 1-5, preferably 1-2;  $y$  is an integer of 1-10, preferably 2-8, most preferably 2-5;  $R_4$ , to  $R_7$  are preferably selected from hydrogen and alkyl groups and when  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  or  $R_7$  is an alkyl groups it is preferably 1-10 carbon atoms; more preferably  $R_4$  is 1-5 carbon atoms and  $R_5$  to  $R_7$  is hydrogen.

The treating agent should be liquid or liquefiable at process conditions.

The contacting is carried out at conditions effective to non-destructively remove the non-basic heterocyclic nitrogen compound from the stream. Typically, the temperatures are sufficient to maintain the feedstream in a liquid or fluid state and to enable the treating agent to be effectively distributed in the feedstream to be treated. Such temperatures may be determined by one skilled in the art but can range from 20°C to 250°C. Pressures are suitably atmospheric pressure to 10,000 kPa but for economic reasons it can be more economical for the process to be carried at autogenous pressure. The treating agent is added in an amount sufficient to decrease and preferably recover all of the non-basic heterocyclic nitrogen-containing compounds from the stream to be treated. Since such streams vary in non-basic heterocyclic-nitrogen content the amount of treating agent may be adjusted accordingly.

Any hydrocarbonaceous stream within the disclosed boiling point range and containing non-basic heterocyclic nitrogen species may be treated by the process disclosed herein, including kerosene, diesel, light gas oil, atmospheric gas oil, vacuum gas oil, light catalytic cracker oil and light catalytic cycle oil.

In another preferred embodiment an effective amount of acid, typically 1 to 10 milliequivalents of mineral acids, such as sulfuric, hydrochloric, phosphoric and phosphorous acid and mixtures thereof may be added to enhance the process. Organic acids such as acetic acid are not as effective as mineral acids in this case. This embodiment of the invention makes possible the removal of both non-basic heterocyclic nitrogen species such as carbazoles but also basic species such as anilines and quinolines both of which are useful to produce conducting polymers. The ratio of basic to non-basic heterocyclic species varies considerably across the range of petroleum streams and in some cases it might be desirable to first extract the non-basic heterocyclic species with unacidified solvent and then in a second extraction with acidified solvent to isolate the basic nitrogen species.

Following separation of the precursor rich extractant phase from the hydrocarbon stream, the heterocyclic nitrogen species can be recovered by means known to those in the art for example by addition of an effective amount of water to the extract, which causes the heterocyclic nitrogen molecules to phase separate. This highly concentrated nitrogen-rich phase can be further purified by conventional means as required before being subjected to electrochemical polymerization.

- 8 -

Thus, the process provides a simple method for recovering or concentrating nitrogen compounds from certain hydrocarbon streams desirably without regard to their acidity or alkalinity. The process thus allows for the recovery of these compounds useful in the synthesis of conducting polymers, and provides a feedstream enriched in these components. Also, beneficially, the treated petroleum feedstream will have a decreased nitrogen content as a result.

The invention may be demonstrated with reference to the following examples.

Example 1: Nitrogen Removal

Fifty grams of a virgin diesel and fifty grams of a solvent were shaken vigorously in a 250 ml separatory funnel for one minute at 25°C. The two phases were allowed to separate. The nitrogen content of the top phase was determined according to ASTM D-4629, using gas chromatographic analysis using a nitrogen-specific detector (Antek). Table 1 contains the nitrogen removal results obtained for a range of solvents.

Table 1: Nitrogen Content Remaining in Feed Following Solvent Extraction

<u>Solvent</u>	<u>ppm Nitrogen</u>
Diesel feed	87
Ethyleneglycol	26
Triethyleneglycol	34
PEG 300	23
PEG 400	25
PEG 600	18
Methoxy PEG 350	20
Methoxy PEG 550	21

WO 01/79388

PCT/US01/06895

- 9 -

Dimethoxy PEG 250	22
Dimethoxy PEG 500	22
2-Methoxyethanol	28
2-Ethoxyethanol	19

Example 2: Multiple Extraction to Increase Recovery of Nitrogen Species

Extractions were performed as described in Example 1, using 5 gram of feed and 5 gram of solvent. The diesel feed for these experiments had an initial nitrogen content of 103 ppm. Following phase separation, the feed was extracted again with fresh solvent. Nitrogen levels in the feed were determined after each extraction as in Example 1. Table 2 shows the results of repeated extractions with two solvents, polyethyleneglycol 400 (PEG 400) and methoxy polyethyleneglycol 350 (MPEG 350).

Table 2: Nitrogen Content Remaining in Feed Following Repeated Extractions

Extraction Number	ppm Nitrogen	
	PEG 400	MPEG 350
0	103	103
1	20	20
2	18	14
3	10	8
4	--	7

Example 3: Enhanced Removal of Nitrogen by Mineral Acid Addition

Extractions as described in Example 2 were repeated, but with the addition of approximately 0.5 wt% of sulfuric acid to polyethyleneglycol ("PEG") 400 and methoxypolyethyleneglycol ("MPEG") 550. Repeated extractions with fresh acidified solvent were conducted and the nitrogen level in the

- 10 -

feed was determined after each extraction as in Example 1. Table 3 contains the results.

Table 3: Nitrogen Content Remaining in Feed Following Repeated Extractions with Acidified Solvents

Extraction Number	ppm Nitrogen	
	Acidified PEG 400	Acidified MPEG 550
0	103	103
1	7	5
2	5	1.5
3	3	0.7
4	--	0.7

Comparative Example: Addition of Acetic Acid to PEG 400

The procedure used in Example 1 above was repeated, except that 5 wt% of acetic acid was added to the PEG 400, prior to mixing with the diesel. After extraction with the PEG 400/acetic acid solvent mixture, the feed nitrogen level (determined as in Example 1) dropped from 87 wppm to 35 wppm. This was a lower nitrogen removal than had been achieved with PEG 400 alone (25 wppm). Acetic acid is not as effective an additive as the mineral acids.

Example 4: Recovery of Non-basic Nitrogen Heterocyclic Stream

Two liters of virgin diesel were extracted with 500 mls of PEG 400 at room temperature. The PEG 400 was separated from the extracted diesel by use of a glass separatory funnel. An equal volume of water was then added to the PEG 400 extract and it was mixed gently and heated to 95°C. An oily material separated from the extract. This material was isolated. Elemental analysis by

WO 01/79388

PCT/US01/08895

- 11 -

combustion showed the nitrogen content to be 0.15 wt%. This represents a factor of seventeen increase in the concentration of nitrogen in the extracted material relative to the initial feed.

#### Example 5: Identification of Organo-Nitrogen Species Removed

The procedure used in Example 1 was conducted on a sample of a virgin diesel. The feed and product diesel were both subjected to gas chromatographic analysis, utilizing a nitrogen-specific detector (Antek) to differentiate the different classes of organo-nitrogen species found in the samples. The initial feed was found to contain 93 ppm of carbazoles, 6 ppm of indoles and 1 ppm of aniline. Following extraction, the product diesel was found to contain 37 ppm of carbazoles, 0 ppm of indoles and 1 ppm of aniline. As can be seen from this data, PEG selectively removes the non-basic nitrogen species (indoles and carbazoles) in preference to the basic nitrogen species, such as anilines.

## CLAIMS:

1. A method for isolating conducting polymer precursors comprising: contacting a non-basic heterocyclic nitrogen containing hydrocarbon stream having a boiling point of from 232°C (450°F) to 566°C (1050°F) with an effective amount of a treating agent selected from the group consisting of alkylene and polyalkylene glycols having a number average molecular weight of less than 1000, alkylene and polyalkylene glycol ethers having a number average molecular weight of less than 1200 and mixtures thereof, at conditions effective to maintain the reactants in a liquid phase to produce a first stream enriched in non-basic heterocyclic nitrogen containing hydrocarbon compounds and a second treated stream having a decreased non-basic heterocyclic nitrogen content.
2. The method of claim 1 further comprising adding an effective amount of a mineral acid to the treating agent.
3. The method of claim 1 wherein the hydrocarbon stream is selected from kerosene, diesel, light gas oil, atmospheric gas oil, vacuum gas oil, light catalytic cracker oil and light catalytic cycle oil.
4. The method of claim 1 further comprising contacting the second, treated with a solution containing a mixture of an agent selected from the group consisting of alkylene and polyalkylene glycols and alkylene and polyalkylene glycol ethers having a number average molecular weight of less than 1000 and less than 1200, respectively, and mixtures thereof and an effective amount of a mineral acid to produce a stream enriched in heterocyclic nitrogen containing hydrocarbon compounds and a treated stream having a decreased heterocyclic nitrogen content.

WO 01/79388

PCT/US01/08895

- 13 -

5. The method of claim 2 or 6 wherein the effective amount of mineral acid is from 1-10 meq.

6. The method of claim 1 wherein the treating agent is selected from ethylene glycol, and polyethylene glycol glycol ethers, polyethylene glycol ethers and diethers.

## 【国際公開パンフレット(コレクトバージョン)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
25 October 2001 (25.10.2001)

PCT

(11) International Publication Number  
WO 01/79388 A3

- (51) International Patent Classification: C10G 21/16, 21/06 (74) Agents: SCUORZO, Linda, M. et al.; ExxonMobil Research and Engineering Company, P.O. Box 900, Annandale, NJ 08801 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/08895 (81) Designated States (national): AU, CA, ID, JP, SG.
- (22) International Filing Date: 20 March 2001 (20.03.2001) (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/551,659 18 April 2000 (18.04.2000) US Published: — with international search report
- (71) Applicant: EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY (US/US); P.O. Box 900, 1545 Route 22 East, Annandale, NJ 08801 (US). (88) Date of publication of the international search report: 18 April 2002
- (72) Inventors: GREANEY, Mark, Alan; 1265 River Road, Upper Black Eddy, PA 18972 (US). BEGASSE, John, Nicholas; 30 Anconia Avenue, Livingston, NJ 07039 (US).  
*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.*



WO 01/79388 A3

(54) Title: METHOD FOR ISOLATING ENRICHED SOURCE OF CONDUCTING POLYMERS PRECURSORS

(57) Abstract: An embodiment of the present invention is a method for isolating conducting polymer precursors by contacting a non-basic heterocyclic nitrogen containing hydrocarbon stream having a boiling point of from 232 °C (450 °F) to 566 °C (1050 °F) with an effective amount of a treating agent selected from the group consisting of alkylene and polyalkylene glycols and glycol ethers and mixtures thereof, having a molecular weight of less than 1000 and 1200, respectively, at conditions effective to maintain the reactants in a liquid phase to produce a first stream enriched in non-basic heterocyclic nitrogen containing hydrocarbon compounds and a second treated stream having a decreased non-basic heterocyclic nitrogen content. Optionally, an effective amount of a mineral acid may be added to the treating agent to enhance the process.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PC1/US 01/08895
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C10G21/16 C10G21/06 AND/OR (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30) (31) (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38) (39) (40) (41) (42) (43) (44) (45) (46) (47) (48) (49) (50) (51) (52) (53) (54) (55) (56) (57) (58) (59) (60) (61) (62) (63) (64) (65) (66) (67) (68) (69) (70) (71) (72) (73) (74) (75) (76) (77) (78) (79) (80) (81) (82) (83) (84) (85) (86) (87) (88) (89) (90) (91) (92) (93) (94) (95) (96) (97) (98) (99) (100)		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum 50,000,000 records searched (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30) (31) (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38) (39) (40) (41) (42) (43) (44) (45) (46) (47) (48) (49) (50) (51) (52) (53) (54) (55) (56) (57) (58) (59) (60) (61) (62) (63) (64) (65) (66) (67) (68) (69) (70) (71) (72) (73) (74) (75) (76) (77) (78) (79) (80) (81) (82) (83) (84) (85) (86) (87) (88) (89) (90) (91) (92) (93) (94) (95) (96) (97) (98) (99) (100)		
Documents searched other than from an information source to the extent that such documents are included in the fields searched.		
Extensive data have not been used during the international search (name of data base and, where practical, search terms used): WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Location of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim for
Y	US 5 002 655 A (UKEGAWA KOJI ET AL) 26 March 1991 (1991-03-26) the whole document	1-6
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-481174 XPO02180257 & CN 1 121 103 A (BEIJING INST FUEL GAS & COAL CHEM ENG), 24 April 1996 (1996-04-24) abstract	1-6
P, Y	NO 00 71494 A (COGSWELL DONALD E.; JAMES W BUNGER AND ASSOCIATES (US); BUNGER JAME) 30 November 2000 (2000-11-30) claims 1-5	1-6
	---	
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Earlier documents are listed in the publications of box C		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex		
<b>Special categories of cited documents</b>		
01* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 02* earlier published but unpublished invention, being oral testimony 03* abstract which may throw doubts on priority claim or which is cited to establish the actual date of publication of the invention 04* document relevant to an oral disclosure, use, exhibition or other means 05* document published prior to the invention in a date part other than the priority date document	11* later document published after the international filing date is priority claim and not in conflict with the application as filed to understand the principles or theory underlying the invention 12* document of particular relevance, the cited invention is not the subject-matter of the application or cannot be distinguished therefrom on available facts when the document is taken alone 13* document of particular relevance, the claimed invention cannot be distinguished therefrom on available facts when the document is considered with one or more other such documents, such other documents being obvious to a person skilled in the art 14* document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of filing of the international search report	
16 October 2001	26/10/2001	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 2915, Parisian 2 75 290 067, Paris Tel. (+33) (0)1 39 37 46 40, Fax (+33) (0)1 39 37 46 41 E-mail: isa@epo.org	Authorized officer Michiels, P	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PC1/US 01/08895

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document with indication where appropriate of the kind of passage	Relevant to claim (in)
A	US 4 960 507 A (EVANS WAYNE E ET AL) 2 October 1990 (1990-10-02) the whole document ---	1-6
A	US 4 985 139 A (MADGAVKAR AJAY H) 15 January 1991 (1991-01-15) cited in the application the whole document ---	1-6
A	US 2 848 375 A (GATSIIS JOHN G) 19 August 1958 (1958-08-19) cited in the application the whole document ---	1-6
A	US 4 960 508 A (EVANS WAYNE E) 2 October 1990 (1990-10-02) the whole document -----	1-6

1

Form PCT/ISA/210 (continued from second sheet) July 1977

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 01/08895

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members:	Publication date	
US 5002655	A	26-03-1991	JP 1299269 A 2526382 B2	04-12-1989 21-08-1996
CN 1121103	A	24-04-1996	NONE	
WO 0071494	A	30-11-2000	AU 4859200 A WO 0071494 A1	12-12-2000 30-11-2000
US 4960557	A	02-10-1990	NONE	
US 4985139	A	15-01-1991	CA 1334015 A1	17-01-1995
US 2848375	A	19-08-1958	NONE	
US 4960508	A	02-10-1990	NONE	

フロントページの続き

(72)発明者 ベガッセ, ジョン, ニコラス

アメリカ合衆国, ニュージャージー州 07039, リビングストン, アメリア アベニュー 3  
0

Fターム(参考) 4D056 AB19 AC06 AC20 AC22 CA26 DA05