



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 112**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01920542 .6**
86 Fecha de presentación : **20.03.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1276831**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.01.2003**

54 Título: **Método para aislar una fuente enriquecida de heterociclos que contiene nitrógeno usando alcohol monohidroxilo como agente de tratamiento.**

30 Prioridad: **18.04.2000 US 551658**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

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**

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 aislar una fuente enriquecida de heterociclos que contiene nitrógeno usando alcohol monohidroxilo como agente de tratamiento.

Campo de la invención

La presente invención se relaciona con un método para aislar una fuente enriquecida de precursores de polímeros conductores a partir de corrientes de hidrocarburos que contienen nitrógeno heterocíclico.

Antecedentes de la invención

Los polímeros conductores tal como el polipirrol, el poliindol, el polycarbazol y otros compuestos poliméricos que contienen nitrógeno heterocíclico son materiales de gran valor (ver "Polymers, Electrically Conducting", de Herbert Naarman, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, VCH Publishers, Inc., 1992, pp. 429-447), los usos potenciales de los cuales incluyen trazados conductores flexibles en circuitos impresos, películas térmicas, teclados tipo películas, como materiales electrodos en baterías recargables y como recubrimientos de polímero en dispositivos sensores electromecánicos. Estos polímeros pueden ser sintetizados de monómeros o precursores apropiados mediante procesos conocidos.

Las corrientes de petróleo proporcionan fuentes potenciales de tales tipos de precursores y monómeros. Sin embargo, la concentración de estos monómeros o precursores es típicamente muy baja y están contaminados con materiales de punto de ebullición similar, lo que hace muy difícil el aislamiento. Estos monómeros y precursores corrientemente no tienen valor como fuentes de combustible, y de hecho, actúan como venenos para los catalizadores, por lo tanto su remoción de las corrientes de petróleo proporcionaría un doble beneficio de remover los venenos del catalizador de las corrientes de petróleo mientras facilita la recuperación de compuestos que tienen valor para el uso como productos químicos.

Las corrientes de petróleo contienen una amplia variedad o especies de órgano nitrógeno. Por lo tanto, se han realizado esfuerzos para remover algunas de estas especies, debido a sus efectos perjudiciales sobre los catalizadores usados en el procesamiento del petróleo. Por ejemplo, en la Patente US 5,675,043 es descrito un proceso el cual remueve los nitrilos de las materias primas de petróleo de bajo punto de ebullición para los procesos de conversión catalítica. Allí las corrientes de hidrocarburos que contienen nitrilo (RCN) modelos fueron tratadas a temperaturas más bajas, por ejemplo 16-149°C, (60-300°F) usando solventes que satisfacen una fórmula específica. Las alimentaciones modelos no contenían compuestos de nitrógeno heterocíclico tal como aquellos característicos de las alimentaciones de hidrocarburos pesados, por ejemplo, en alimentaciones que tienen un punto de ebullición de 232-566°C (450°F a 1050°F). Adicionalmente, las enseñanzas de la referencia están alejadas del uso de temperaturas de los procesos más altas y la referencia hace notar que la selección de los solventes no puede ser fácilmente determinada con anterioridad. Las corrientes de petróleo en la realidad son mezclas complejas de compuestos que contienen nitrógeno y otros compuestos. De esta forma un experto en el arte no sería capaz de extrapolar de la corriente de hidrocarburos que contienen nitrilo de bajo punto de ebullición de la referencia para el tratamiento de otras corrientes de punto de ebullición más altos que contienen diferentes especies de órgano-nitrógeno.

Otras patentes describen la remoción de especies de nitrógeno heterocíclico básico, tal como, quinolinas a partir de fracciones o petróleos crudos mediante extracción con ácidos carboxílicos (por ejemplo la patente US 4,985,139 que usa ácidos carboxílicos; y la Patente US 2,848,375 que usa ácido bórico y compuestos polihidroxorgánicos). En este caso, se toma ventaja de la basicidad de la molécula diana que será removida, reaccionándola con un extractante ácido. Sin embargo, las especies de órgano nitrógeno que quedan en la alimentación después del tratamiento con ácido se cree que son especies de nitrógeno heterocíclico no básico. El método descrito es inefectivo para su remoción. Estas especies de nitrógeno heterocíclico "no básico", por ejemplo, pirrol, indol, carbazol y sus derivados sustitutos caen en esta clase. Sin embargo como se cree que no son tan perjudiciales para la función catalizadora como los son los nitrógenos heterocíclicos básicos, o tengan un impacto tan negativo en el rendimiento del producto de petróleo se han realizado menos esfuerzos dirigidos a su remoción.

US 5 002 655 describe un proceso para la recuperación de compuestos aromáticos que contienen nitrógeno.

CN 1 121 103 describe la refinación de antraceno, fenantreno y carbazol.

Sería deseable desarrollar procesos para aislar de manera selectiva o recuperar estos materiales heterocíclicos que contienen nitrógeno no básico útiles como precursores para productos de más valor.

Sumario de la invención

De acuerdo a la invención se proporciona un método como el definido en cualquiera de las reivindicaciones acompañantes.

En una realización de la presente invención se proporciona un método para contactar una corriente de hidrocarburos que contiene nitrógeno heterocíclico no básico que tiene un punto de ebullición de desde 232°C (450°F) a 566°C

(1050°F) con una cantidad efectiva de un agente de tratamiento seleccionado de alcoholes monohidroxilo que tienen una densidad a 25°C de menos de 0.90 g/cm³ y mezclas de los mismos, a condiciones efectivas para mantener los reactivos en una fase líquida para producir una primera corriente enriquecida en hidrocarburos que contienen nitrógeno heterocíclico no básico y una segunda corriente tratada que tiene un contenido disminuido de nitrógeno heterocíclico no básico. Opcionalmente, una cantidad efectiva de ácido mineral puede ser adicionada de conjunto con el agente de tratamiento. O, la segunda corriente tratada es contactada opcionalmente con una cantidad efectiva de alcohol monohidroxilo y una cantidad efectiva de un ácido mineral.

La presente invención puede comprender, consistir o consistir esencialmente de los pasos recitados y puede ser llevada a la práctica en ausencia de un paso o limitación no descrita cuando sea requerido.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Las reacciones de electropolimerización requieren la presencia de polímeros conductores y monómeros apropiados para continuar el crecimiento de la cadena. Por ejemplo, para producir, polipirroles, poliindoles o polycarbazoles el precursor correspondiente (es decir, los monómeros) es requerido; pirroles, indoles o carbazoles, tanto sustituidos como no sustituidos. Por sustitución se entiende que grupos orgánicos adicionales que no interfieren tal como cadenas laterales de aril, alquil o cicloalquil pueden también ser encontradas en estos monómeros. Esto sería típicamente el caso con monómeros derivados de fuentes de petróleo.

La realización preferida de la presente invención proporciona un método para aislar, recuperar o concentrar precursores de polímeros conductores derivados de corrientes de petróleo apropiadas.

De esta forma, el proceso es útil para producir un concentrado de estos precursores. Ciertas corrientes de procesos contienen fuentes de monómeros y otras sub-unidades o precursores útiles para producir polímeros conductores. Sin embargo, tales corrientes de procesos frecuentemente no proporcionan estos en una concentración o pureza suficiente; y por lo tanto, no han sido vistos tradicionalmente como fuentes deseables de tales precursores. Los solicitantes han descubierto un proceso para recuperar y concentrar monómeros y otras sub-unidades apropiadas como precursores en la producción de polímeros conductores a partir de corrientes de procesos que los contienen.

Estas corrientes de procesos son típicamente cualquier corriente de hidrocarburos que contienen compuestos de órgano nitrógeno heterocíclico no básico. Opcionalmente, otras especies de órgano nitrógeno pueden también estar presentes en la corriente, pero su presencia no es requerida. Estos compuestos que contienen órgano nitrógeno no básico están contenidos en las fracciones o corrientes de petróleo que tienen un punto de ebullición de desde al menos 450°F a 1050°F (232-566°C). Preferiblemente, estas fracciones o corrientes deben de estar líquidas en las condiciones del proceso.

Por "polímeros conductores" se entiende los polímeros que contienen nitrógeno orgánico a partir de las reacciones de electropolimerización. Los términos "precursores", "sub-unidades" y similares incluyen los monómeros, los dímeros y sub-unidades más grandes de tales compuestos que contienen órgano nitrógeno, por ejemplo, pirroles, indoles y carbazoles, que caen dentro del rango del punto de ebullición anterior de las corrientes de hidrocarburos.

En otra realización preferida el proceso proporciona contactar una corriente de hidrocarburos que contienen tales compuestos de nitrógeno heterocíclico no básico con una cantidad efectiva, 10-200% en base a un volumen en relación con el volumen de la materia prima de petróleo, de un agente de tratamiento seleccionado de alcoholes de grupo monohidroxilo (monohídrico) tal como el metanol, el etanol y los alcoholes que tienen una densidad a 25°C de menos de 0.90 g/cm³. El agente de tratamiento debe ser líquido o con capacidad de ser licuado en las condiciones del proceso.

El contacto es llevado a cabo a condiciones efectivas para la remoción no destructiva del compuesto de nitrógeno heterocíclico no básico de la corriente. Típicamente, las temperaturas son suficientes para mantener la corriente de alimentación en un estado fluido o líquido y permitir que el agente de tratamiento sea distribuido de manera efectiva en la corriente de alimentación que va a ser tratada. Tales temperaturas pueden ser determinadas por un experto en el arte pero puede oscilar de 20°C a 250°C. Las presiones son presiones atmosféricas apropiadas hasta 10,000 kPa pero por razones económicas puede ser más económica para el proceso ser llevado a cabo a presión autógena. El agente de tratamiento es añadido en una cantidad suficiente para disminuir y preferiblemente recuperar todo los compuestos que contienen nitrógeno heterocíclico no básico de la corriente a ser tratada. Debido a que tales corrientes varían en su contenido de nitrógeno heterocíclico no básico la cantidad del agente de tratamiento debe ser ajustado correspondientemente. Cualquier corriente de hidrocarburos dentro del rango del punto de ebullición descrito y que contiene especies de nitrógeno heterocíclico no básico puede ser tratada por el proceso aquí descrito, incluyendo keroseno, diesel, gasóleo ligero, gasóleo atmosférico, gasóleo obtenido al vacío, aceite de craqueo catalítico ligero y aceite de ciclo catalítico ligero.

En otra realización preferida una cantidad efectiva de de ácido, típicamente 1 a 10 miliequivalentes de ácidos minerales, tal como ácido fosforoso, sulfúrico, clorhídrico y fosfórico y mezcla de los mismos pueden ser añadidos para mejorar el proceso. Los ácidos orgánicos tal como el ácido acético no son tan efectivos como los ácidos minerales en este caso. Esta realización de la invención hace posible la remoción de la especies de nitrógeno heterocíclico no básico tal como los carbazoles pero también de las especies básicas tales como las anilinas y las quinolinas las cuales ambas son útiles para producir polímeros conductores. La proporción de especies heterocíclicas básicas en relación

ES 2 287 112 T3

con las no básicas varía considerablemente a lo largo del rango de las corrientes de petróleo y en algunos casos puede ser deseable primero extraer las especies heterocíclicas no básicas con un solvente sin acidificar y luego en una segunda extracción con solvente acidificado aislar las especies de nitrógeno básico.

A continuación de la separación de la fase extractante rica en precursores de la corriente de hidrocarburos, las especies de nitrógeno heterocíclico pueden ser recuperadas por medios conocidos para aquellos expertos en el arte por ejemplo por destilación del agente de punto de ebullición más bajo o por adición de una cantidad efectiva de agua al extracto, lo que provoca que las moléculas del nitrógeno heterocíclico se separen en fases. Esta fase rica en nitrógeno altamente concentrada puede ser posteriormente purificada por medios convencionales cuando sea requerido antes de ser sometida a la polimerización electromecánica.

De esta forma, el proceso proporciona un método simple para recuperar o concentrar compuestos de nitrógeno a partir de cierta corriente de hidrocarburos de manera deseable sin tener en cuenta su acidez o alcalinidad. El proceso permite de esta forma la recuperación de estos compuestos útiles en la síntesis de los polímeros conductores, y proporciona una corriente de alimentación enriquecida en estos componentes. Igualmente, de manera beneficiosa, la corriente de alimentación de petróleo tratada tendrá como resultado un contenido disminuido de nitrógeno.

El proceso puede ser demostrado con referencia al siguiente Ejemplo:

Ejemplo 1

Remoción del nitrógeno

Cincuenta gramos de diesel virgen y cincuenta gramos de un agente de tratamiento fueron agitados vigorosamente en un embudo de decantación de 250 ml durante un minuto a 25°C. A las dos fases se les permitió separarse. El contenido de nitrógeno de la fase diesel fue determinada de acuerdo a ASTM D-4629 usando un análisis de cromatografía de gases que usa un detector específico de nitrógeno (Antek). El diesel inicial tenía un contenido de nitrógeno de 87 wppm. Después de separar las extracciones simples con metanol y etanol, la cantidad de nitrógeno que quedó en la alimentación fue de 32 y 36 wppm respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para aislar de manera separada compuestos que contienen órgano nitrógeno heterocíclico no básico y básico de una corriente de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición en el rango de 232°C a 566°C, que comprende:

- a) contactar dicha corriente de hidrocarburo con un agente de tratamiento seleccionado de alcoholes monohidroxilo que tienen una densidad a 25°C de menos de 0.90 g/cm³ y mezclas de los mismos, a condiciones efectivas para mantener los reactivos en una fase líquida para producir una primera corriente enriquecida en compuestos de órgano nitrógeno heterocíclico no básico y una segunda corriente tratada que tiene un contenido disminuido de los compuestos de órgano nitrógeno heterocíclico no básico;
- b) separar dicha primera corriente tratada de dicha segunda corriente tratada;
- c) separar los compuestos de órgano nitrógeno heterocíclico no básico de dicha primera corriente tratada;
- d) contactar dicha segunda corriente tratada con dicho agente de tratamiento y una cantidad efectiva de ácido mineral para producir una corriente enriquecida en compuestos de órgano nitrógeno heterocíclico no básico y una corriente tratada que tiene un contenido disminuido de los compuestos de órgano nitrógeno heterocíclico no básico.

2. Un método de acuerdo a la reivindicación 1, **caracterizado** porque la corriente de hidrocarburos es seleccionada de keroseno, diesel, gasóleo ligero, gasóleo atmosférico, gasóleo obtenido al vacío, aceite de craqueo catalítico ligero y aceite de ciclo catalítico ligero.

3. Un método de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque la cantidad efectiva de ácido mineral es de 1 a 10 meq.

4. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el alcohol monohidroxilo es seleccionado del grupo que consiste de metanol y etanol y mezclas de los mismos.