



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 898**

51 Int. Cl.:
C07C 319/00 (2006.01)
C07D 327/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99967769 .3**
86 Fecha de presentación : **30.12.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **1144374**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.10.2001**

54 Título: **Métodos para la producción de difenilóxidos sulfurados y composiciones hechas a partir de los mismos.**

30 Prioridad: **30.12.1998 US 114244 P**
30.12.1998 US 114243 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **EXXONMOBIL OIL CORPORATION**
3225 Gallows Road
Fairfax, Virginia 22037, US

72 Inventor/es: **Wu, Margaret May-Son;**
Trotto, Philip y
La Pierre, René B.

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

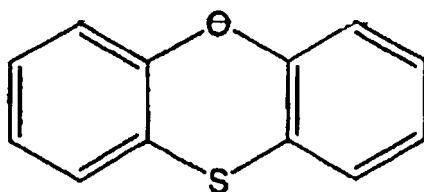
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

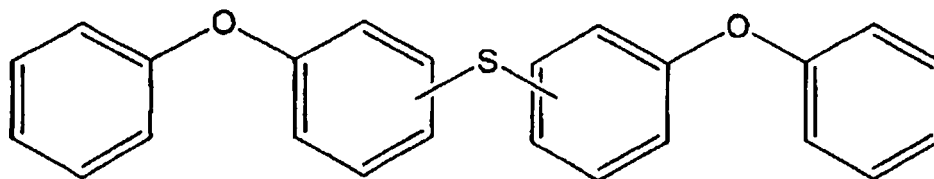
Métodos para la producción de difenilóxidos sulfurados y composiciones hechas a partir de los mismos.

La presente invención se relaciona con los métodos para la producción de difenilóxidos sulfurados y las composiciones hechas a partir de los mismos. En particular, la presente invención se relaciona con los métodos para la producción de difenilóxidos sulfurados a partir de la reacción de los difenilóxidos con azufre elemental en presencia de un catalizador ácido sólido. El catalizador ácido sólido puede ser una zeolita o una cantidad catalítica de un compuesto de Friedel-Crafts. Las composiciones hechas a partir de difenilóxidos sulfurados son útiles como materiales base de lubricantes y aditivos de estos.

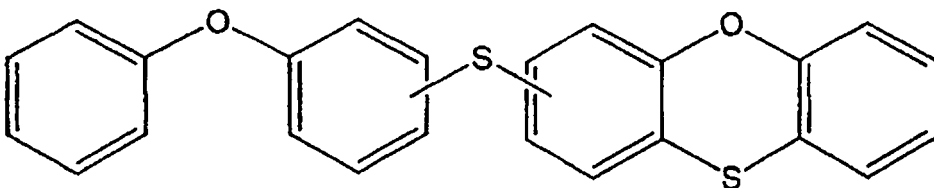
Los difenilóxidos sulfurados son beneficiosos como aditivos para lubricantes, materiales base de lubricantes, o intermediarios para materiales base de lubricantes. Los difenilóxidos sulfurados incluyen, por ejemplo, el fenoxatiin, los bis(difenilóxido) sulfuros, los difenilóxidos fenoxatiin sulfuros, y los bis(fenoxatiin) sulfuros que tienen la estructura mostrada a continuación. El fenoxatiin alquilado es un material base de lubricantes de alto rendimiento con excelentes propiedades viscométricas, de estabilidad oxidativa, y resistencia al desgaste. En adición, el bis(difenilóxido) sulfuro ha sido reportado como un fluido de alto rendimiento.



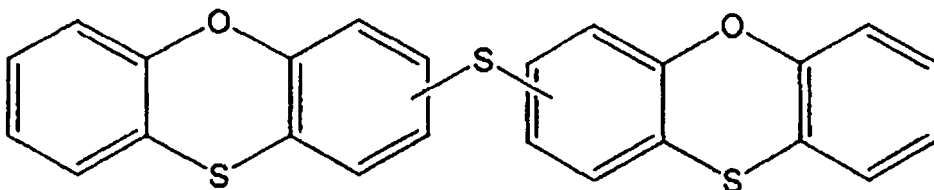
Fenoxatiin



bis(difeniléter) sulfuro



difeniléter fenoxatiin sulfuro



bis(fenoxatiin) sulfuro

Los difenilóxidos sulfurados pueden ser preparados a partir de la reacción del difenilóxido con azufre usando cantidades estequiométricas de AlCl_3 a bajas temperaturas. Se cree que la reacción procede a través de un mecanismo de sustitución electrofílica aromática. El catalizador ácido mejora la electrofilicidad del azufre a través de la formación de intermediarios de azufre cargados de manera positiva. Estos intermediarios se cree son producidos por la formación de un aducto ácido de Lewis-base entre el azufre y el ácido de Lewis o mediante protonación del azufre por un ácido de Brønsted. Sin embargo, el uso de las cantidades estequiométricas de AlCl_3 no proporciona una fuente comercial adecuada de difenilóxidos sulfurados. Por el contrario, los procesos conocidos sufren de numerosas desventajas, incluyendo, por ejemplo, el uso de reactivos corrosivos (por ejemplo hidrocarburos halogenados), la producción de subproductos corrosivos (por ejemplo, ácido clorhídrico gaseoso), pobre selectividad (por ejemplo, la producción de cantidades significativas de difenilóxidos sulfurados superiores, tal como el difenilóxido fenoxatiin sulfuro), y la necesidad de separaciones aguas abajo extensivas (por ejemplo la separación del catalizador de la corriente del producto).

Estas desventajas tienen implicaciones negativas para el uso comercial de los difenilóxidos sulfurados. El uso comercial de los difenilóxidos sulfurados ha sido obstaculizado por la necesidad de purificar el difenilóxido sulfurado antes del uso. En particular, la presencia de altas concentraciones de subproductos corrosivos ha hecho imperativo que los difenilóxidos sulfurados sean removidos de la corriente del producto antes del uso. Sin embargo, la purificación de los difenilóxidos sulfurados es costosa y consumidora de tiempo.

Zuo y otros; Chinese Chem. Lett. (1997), 8(10), 749-852 describe la síntesis de los compuestos del tipo difenilo con azufre elemental sobre un catalizador de zeolita USY.

Jiang y otros; Chinese Chem. Lett. (1997), 8(5), 381-384 describe la síntesis de la fenotiazina y la fenoxatina a través de la tiónación de la difenilamina y el difenil éter con azufre elemental usando zeolitas HY tratadas de forma hidrotérmica como catalizadores.

Correspondientemente, sería altamente beneficioso proporcionar métodos para la producción a gran escala de los difenilóxidos sulfurados. El método deberá proporcionar la producción de los difenilóxidos sulfurados en grandes cantidades sin el uso de reactivos altamente corrosivos. Adicionalmente, el método deberá producir pocos o ningún subproducto corrosivo y/o indeseado. En adición, el método deberá utilizar reactivos fácilmente disponibles y ser selectivo.

Las desventajas asociadas con el método conocido para la producción de los difenilóxidos sulfurados son superadas, en gran medida, por los métodos de acuerdo con la presente invención.

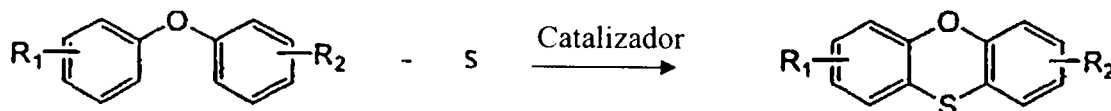
De acuerdo a la presente invención se proporciona un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones acompañantes.

La presente invención proporciona un método para producir difenilóxidos sulfurados donde un difenilóxido y azufre elemental reaccionan en presencia de un catalizador de zeolita ácido sólido, con el paso de sulfuración siendo llevado a cabo a, o a una temperatura ligeramente por encima a, la temperatura ambiente, oscilando desde 20°C hasta 30°C. La reacción es muy clara y produce pocos subproductos indeseables. Usualmente, una alta conversión de azufre y selectividad para difenilóxidos sulfurados específicos pueden ser obtenidas bajo condiciones de reacción moderadas. El método puede ser usado para producir los difenilóxidos sulfurados a gran escala y a precios económicos.

En uno de los aspectos, la presente invención se relaciona con métodos para la producción de un difenilóxido sulfurado donde un difenilóxido es reaccionado con azufre elemental en presencia de un catalizador sólido ácido/óxido. En una realización, el difenilóxido es alquilado antes de la reacción con el azufre. Alternativamente, la alquilación es realizada después de la sulfuración del difenilóxido. Preferiblemente, sin embargo, la sulfuración y la alquilación ocurren concurrentemente. En una realización, el catalizador ácido comprende un tamiz molecular, preferiblemente una zeolita tal como la MCM-56, la ZSM-5, la MCM-22, la MCM-68, y la USY. Alternativamente, el catalizador comprende una cantidad catalítica de un compuesto de Friedel-Crafts, tal como el AlCl_3 . Cuando el catalizador comprende un compuesto Friedel-Crafts, la reacción es preferiblemente conducida a una temperatura por encima de 75°C, más preferiblemente a una temperatura por encima de 120°C, y aún más preferiblemente a una temperatura por encima de 180°C.

En otro de los aspectos, la presente invención se relaciona con una composición que comprende entre 40 y 80 por ciento en peso de difenilóxido; no más que el 15 por ciento en peso de difenilóxido tiol; entre 5 y 45 por ciento en peso de fenoxatiin; y entre 3 y 50 por ciento en peso del total de bis(difenilóxido) sulfuro, difenilóxido fenoxatiin sulfuro, y bis(fenoxatiin) sulfuro.

La presente invención se relaciona con los métodos de producción de los difenilóxidos sulfurados. Los difenilóxidos sulfurados son producidos reaccionando el difenilóxido con azufre elemental en presencia de un catalizador ácido sólido de acuerdo al Esquema 1 de reacción a continuación. Será apreciado por aquellos expertos en el arte que el difenilóxido puede ser opcionalmente alquilado en uno o ambos de los grupos fenilo antes de la reacción con el azufre. Los métodos permiten la producción de una variedad de difenilóxidos sulfurados, incluyendo el fenoxatiin, el bis(difenilóxido) sulfuro, el difenilóxido fenoxatiin sulfuro, y el bis(fenoxatiin) sulfuro. Adicionalmente, los métodos pueden ser usados para producir difenilóxidos sulfurados sustituidos, incluyendo los fenoxatiines alquilados.



donde R_1 y R_2 son individualmente H o un grupo alquilo.

Esquema 1

El azufre está en su forma elemental y puede ser usado sin purificación adicional. El azufre puede ser combinado con el difenilóxido para formar una solución de azufre saturada. Con ese fin, el azufre puede ser disuelto dentro de una solución líquida que contiene el difenilóxido. Por ejemplo, una cantidad apropiada de azufre puede ser disuelta directamente en una cantidad apropiada de difenilóxido para proporcionar una solución de difenilóxido/azufre que tenga la relación molar deseada del difenilóxido con relación al azufre. Preferiblemente la solución de difenilóxido/azufre es saturada con azufre.

La reacción entre el difenilóxido y el azufre es llevada a cabo en presencia del catalizador ácido sólido. El catalizador ácido puede ser cloruro de aluminio (AlCl_3), BF_3 , AlBr_3 , zeolita sólida, un catalizador en capas, o cualquiera de una variedad de otros tamices moleculares. Ejemplos de catalizadores de zeolita apropiados incluyen el MCM-56, el ZSM-5, el MCM-22, el MCM-68, y el USY. Las zeolitas pueden ser usadas con elementos estructurales de metal diferentes al aluminio tales como, por ejemplo, el boro, el galio, el hierro, y el cromo.

Cuando una zeolita es usada, la zeolita preferiblemente tienen un tamaño de los poros de al menos 5 Å. Los catalizadores de zeolita con un tamaño de los poros grande son usualmente preferidos, aunque las zeolitas con un tamaño de los poros intermedio o medio menos altamente comprimidos pueden también ser usados. Generalmente, las zeolitas con un tamaño de los poros grande están caracterizadas por una estructura de los poros con un anillo abierto de al menos 7 Å y las zeolitas con un tamaño de los poros intermedio o medio con una estructura de anillo de sistemas de anillo de oxígeno de 10 miembros tendrán una abertura de los poros más pequeña que 7 Å pero mayor que 5.6 Å. Ejemplos de zeolitas con un tamaño de los poros grande apropiadas incluyen la faujasita, las faujasitas sintéticas (zeolita X e Y), la zeolita L, la ZSM-4, la ZSM-18, la ZSM-20, la mordenita y la ofretita las cuales están caracterizadas por la presencia de un sistema de anillo de oxígeno de 12 miembros en la estructura molecular como es descrito en Chen y otros, Catálisis Selectiva a la Forma en las Aplicaciones Industriales, Chemical Industries Vol. 36, Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1989. Las zeolitas de poros grandes están preferiblemente caracterizadas por un Índice de Compresión de no más de 2, en la mayoría de los casos no más de 1. La zeolita beta está incluida en esta clase aunque ella puede tener un Índice de Compresión que se acerca al límite superior de 2. El método para determinar el Índice de Compresión es descrito en la patente U.S. 4,016,218 junto con los valores para las zeolitas típicas. El significado del Índice de Compresión es descrito en la Patente U.S. 4,816,932 a la cual se hace referencia para una descripción del procedimiento de prueba y su interpretación.

Una zeolita de poros grandes altamente útil para la producción de los difenilóxidos sulfurados de la invención es la zeolita Y en la forma ultra estable, usualmente referida como USY. La zeolita USY o la zeolita Y, es un material del comercio, disponible de W.R. Grace & Co. y otros suministradores, en grandes cantidades como un catalizador para el craqueo del petróleo. La zeolita Y puede estar unida con sílice, alumina, sílice-alumina y otros óxidos de metal. Esta puede tener típicamente una proporción de SiO_2 con relación a Al_2O_3 de desde 3-500, y estar parcialmente intercambiada con elementos de tierra rara, con catión de amonio o con otros cationes. Se hace referencia a Wojoiechowski; Craqueo Catalítico: Catalizadores, Química y Cinética, Chemical Industries Vol. 25, Marcel Dekker, Nueva York, 1986, para una descripción de la zeolita USY, su preparación y sus propiedades.

Ejemplos de zeolitas útiles con un tamaño de los poros medio incluyen las zeolitas pentasil tal como la ZSM-5, la ZSM-22, la ZSM-23, y la ZSM-35, así como otras zeolitas tal como la ZSM-50, la ZSM-57, la MCM-22, la MCM-49, la MCM-56, la MCM-68, todas las cuales son materiales conocidos. La zeolita MCM-22 es descrita, por ejemplo, en la Patente U.S. 4,954,325 de M.K. Rubin y P. Chu. La MCM-56 es descrita, por ejemplo, en las Patentes U.S. Nos. 5,632,697; 5,453,554; 5,557,024; 5,536,894; y 5,827,491. La MCM-68 es descrita en la Solicitud U.S. No. de Serie 09/234,544, presentada el 21 de enero de 1999.

El catalizador de zeolita es opcionalmente pretratado. El pretratamiento del catalizador fluye a partir del descubrimiento de que los catalizadores de zeolitas que son de bajo contenido de humedad, contenido de agua de hidratación y contenido de oxígeno absorbido producen de manera consistente composiciones que tienen un color mejorado y excelente estabilidad térmica y oxidativa. Los catalizadores de zeolita obtenidos comercialmente han sido encontrados que son relativamente ricos en contenido de humedad, contenido de agua de hidratación y contenido de oxígeno absorbido. Se ha descubierto que reducir el contenido de humedad, el contenido de agua de hidratación y el contenido de oxígeno de los catalizadores de zeolitas obtenidos comercialmente mediante pretratamiento produce un producto superior.

El catalizador de zeolita es pretratado calentando las partículas del catalizador sólido por un tiempo suficiente para disminuir el contenido de agua del catalizador, el contenido de agua de hidratación y de oxígeno absorbido. Preferiblemente y de manera conveniente, el catalizador sólido es calentado a granel en un recipiente pero se encuentra

dentro del alcance de la invención suspender el catalizador en un líquido inerte y por demás no reactivo, con o sin agitación, para mejorar la transferencia de calor al catalizador sólido y acelerar el pretratamiento. El vapor del líquido inerte puede ser removido de manera periódica para llevar fuera el vapor de agua y el oxígeno del catalizador. Sin embargo, el catalizador de zeolita es pretratado preferiblemente calentando el catalizador sólido en un medio gaseoso inerte a una temperatura y por un tiempo suficiente para disminuir el contenido de agua del catalizador, el contenido de agua de hidratación y de oxígeno absorbido. Lo más preferido, es que el pretratamiento sea llevado a cabo en un recipiente empleando una corriente de purga con gas inerte libre de humedad, tal como nitrógeno, o gases del Grupo VIII de la Tabla Periódica, para remover el vapor de agua y el oxígeno del recipiente. Opcionalmente, el pretratamiento puede ser llevado a cabo calentando el catalizador al vacío en un recipiente cerrado.

Para aquellos expertos en las artes de la ingeniería química, otros medios son bien conocidos para secar esencialmente las partículas sólidas por métodos continuos o en forma de lotes. Estos métodos están incluidos dentro del alcance de la presente invención en la medida que ellos puedan ser aplicados para remover el agua, el agua de hidratación y el oxígeno absorbido de las partículas del catalizador de zeolita sólido. El catalizador de zeolita puede ser pretratado un lecho fijo, un lecho fluidizado en forma de lotes. En vez de emplear un recipiente, las partículas del catalizador sólido pueden ser transportadas a través de una columna que contiene líquido inerte a una temperatura apropiada o el sólido puede ser portado a través de una columna que contiene líquido inerte o caliente mediante ebullición de gas.

El contenido de agua, el contenido de agua de hidratación y oxígeno absorbido de las partículas del catalizador de zeolita puede ser disminuido de manera efectiva calentando el catalizador a una temperatura entre 50°C y 500°C, pero preferiblemente a una temperatura entre 200°C y 400°C. El catalizador es calentado por entre 0,5 horas y 24 horas y, preferiblemente, entre 1 hora y 5 horas. Sin embargo, a una temperatura preferida de 300°C en un recipiente en presencia de una corriente de purga de nitrógeno, dos horas de calentamiento han sido encontradas que son suficientes para pretratar las partículas del catalizador.

Como alternativa a las zeolitas, otros tamices moleculares pueden ser usados. Ejemplos de tamices moleculares no zeolita, útiles incluyen los silicatos (por ejemplo, los metalosilicatos, los titanosilicatos) de variadas proporciones de sílice-alumina; los metaloaluminatos (por ejemplo, los germanioaluminatos); los metalofosfatos; los aluminofosfatos (AIPO; por ejemplo, los silico- y metaloaluminofosfatos referidos como aluminofosfatos con metal integrado (MeAPO y ELAPO); los silicoaluminofosfatos con metal integrado (por ejemplo, MeAPSO y ELAPSO); y los silicoaluminofosfatos (SAPO)); y galogermanatos. Sin intentar estar sujeto por la teoría, se cree que el uso de los tamices moleculares no zeolita puede no ser tan favorable ya que parece que alguna actividad ácida (medida de manera convencional por el valor α) es deseada para un rendimiento óptimo. Una discusión de las relaciones estructurales de los SAPOs, AIPOs, MeAPOs, y MeAPSOs puede ser encontrada en un número de fuentes incluyendo el *Stud. Surf. Catal.*, 37:13-27 (1987). Los AIPOs contienen aluminio y fósforo, mientras en los SAPOs algo del fósforo y/o algo de ambos el fósforo y el aluminio es reemplazado por silicio. En los MeAPOs, varios metales están presentes, tales como Li, B, Be, Mg, Ti, Mn, Fe, Co, An, Ga, Ge, y As, en adición al aluminio y al fósforo, mientras los MeAPSOs adicionalmente contienen silicio. La carga negativa de la estructura reticular $\text{Me}_a\text{Al}_b\text{P}_c\text{Si}_d\text{O}_e$ es compensada con cationes, donde Me es magnesio, manganeso, cobalto, hierro, y/o zinc. Los MeAPSOs son descritos en la Patente U.S. No. 4,793,984. Los materiales tamices tipo SAPO son descritos en la Patente U.S. No. 4,440,871. Los catalizadores tipo MeAPO son descritos en las Patentes U.S. Nos. 4,544,143 y 4,567,029. Los catalizadores ELAPO son descritos en la Patente U.S. No. 4,500,651 y los catalizadores ELAPSO son descritos en la Solicitud de Patente Europea No. 159,624. Tamices moleculares específicos son descritos, por ejemplo, en las siguientes patentes: el MgAPSO en la Patente U.S. No. 4,758,419; el MnAPSO en la Patente U.S. No. 4,686,092; el CoAPSO en la Patente U.S. No. 4,744,970; el FeAPSO en la Patente U.S. No. 4,683,217; y el ZnAPSO en la Patente U.S. No. 4,935,216. Todas las patentes y solicitudes anteriores son aquí incorporadas como referencia en su totalidad. Silicoaluminiofosfatos específicos que pueden ser usados incluyen el SAPO-11, el SAPO-17, el SAPO-34, y el SAPO-37. Otros materiales tamices específicos incluyen el MeAPO-5 y el MeAPSO-5.

El método de la invención es llevado a cabo contactando el difenilóxido, el azufre y el catalizador en una zona de reacción apropiada que puede ser un lecho fijo del catalizador, un lecho fluidizado o un recipiente reactor agitado. La relación molar del difenilóxido con respecto al azufre está preferiblemente entre 50:1 y 0,1:1 y, más preferiblemente, entre 25:1 y 10:1, para proporcionar suficiente diluyente para la reacción. Una relación molar mayor de 50:1 afecta de manera perjudicial la reacción por dilución. Si la relación molar está por debajo de 1:1 puede quedar un exceso de difenilóxido sin reaccionar.

El tiempo por el cual el difenilóxido y el azufre son contactados puede variar. En general, el contacto es mantenido por un tiempo suficiente para que el difenilóxido y el azufre reaccionen hasta un nivel deseado de terminación. Por ejemplo, el tiempo de contacto puede variar desde varios minutos a varias horas o más.

La temperatura que es mantenida durante la reacción del difenilóxido y el azufre también puede variar. En general, es preferido llevar a cabo la reacción a la temperatura más baja lo que proporcionará la deseada eficiencia en la reacción. Preferiblemente, cuando un catalizador de zeolita es usado, la reacción es llevada a cabo a temperatura ambiente, o ligeramente por encima. La temperatura ambiente, como es usada aquí, incluye temperaturas desde 20°C hasta 30°C, preferiblemente 25°C.

ES 2 268 898 T3

La presión mantenida durante la reacción entre el difenilóxido y el azufre también puede variar. Presiones apropiadas para proporcionar la formación eficiente del producto difenilóxido sulfurado pueden ser fácilmente determinadas por uno con conocimientos en el arte. Por ejemplo, las presiones apropiadas pueden oscilar desde la presión ambiente hasta la presión de la reacción autógena a la temperatura seleccionada. Sin embargo, presiones más altas pueden ser usadas, por ejemplo hasta 1000 psig (68 atm). Preferiblemente, la presión está entre 400 psig (27,2 atm) y 600 psig (40,8 atm).

La velocidad espacial por hora por peso del lecho fijo (WHSV) puede también ser variada. Valores apropiados para la WHSV están entre $0,01 \text{ hr}^{-1}$ y 10 hr^{-1} , preferiblemente entre $0,1 \text{ hr}^{-1}$ y 2 hr^{-1} , y más preferiblemente entre $0,1 \text{ hr}^{-1}$ y 1 hr^{-1} . Una WHSV por encima de 10 hr^{-1} es perjudicial debido al poco tiempo de residencia. Una WHSV por debajo de $0,01 \text{ hr}^{-1}$ resulta en una baja productividad.

Los difenilóxidos sulfurados alquilatados pueden ser preparados introduciendo un agente alquilatante en la zona de reacción. El agente alquilatante puede estar presente en la zona de reacción antes, después, o mientras el difenilóxido es contactado con el azufre. Preferiblemente, el agente alquilatante esta presente durante el paso de sulfuración de manera que los difenilóxidos sulfurados sean producidos a partir de los difenilóxidos en un único paso. El agente alquilatante es preferiblemente una olefina, más preferiblemente una olefina de C_6 a C_{20} , y lo más preferido una olefina alfa de C_{10} a C_{18} tal como el 1-dodeceno, el 1-deceno, y el 1-tetradeceno.

Una vez que el difenilóxido, el azufre, y el agente alquilatante opcional han reaccionado hasta el nivel deseado de terminación, la mezcla producto resultante puede ser opcionalmente purificada. Preferiblemente, el catalizador es removido de la mezcla producto. Cuando un catalizador de zeolita es usado, el catalizador puede ser separado de la mezcla producto mediante, por ejemplo, filtración. Cuando un compuesto de Friedel-Crafts tal como el $AlCl_3$ es usado, el catalizador puede ser separado mediante, por ejemplo, lavado de la mezcla producto con un solvente apropiado (por ejemplo, agua).

La mezcla producto puede también ser tratada para separar los productos difenilóxidos sulfurados específicos de la mezcla producto. Por ejemplo, la mezcla producto contendrá generalmente una mezcla de difenilóxidos sulfurados tales como el fenoxatiin, el bis(difenilóxido) sulfuro, el difenilóxido fenoxatiin sulfuro, el bis(fenoxatiin) sulfuro, y los difenilóxidos sulfurados superiores. El fenoxatiin puede ser separado de los otros componentes mediante técnicas de procesamiento químico convencionales, tal como la destilación de la mezcla producto al vacío. El bis(difenilóxido) sulfuro, el difenilóxido fenoxatiin sulfuro, y el bis(fenoxatiin) sulfuro pueden ser luego separados de los difenilóxidos sulfurados superiores usando también técnicas de procesamiento químico convencionales.

Si una alquilatación adicional es deseada (o si la alquilatación no ha sido previamente realizada), los difenilóxidos sulfurados son también opcionalmente alquilatados para producir difenilóxidos sulfurados alquilatados. La alquilatación puede ser realizada de manera individual en difenilóxidos específicos los cuales hayan sido separados de la mezcla producto. Alternativamente, la alquilatación puede ser realizada en la mezcla producto como un todo para producir una mezcla de difenilóxidos sulfurados alquilatados.

Todos los ejemplos a continuación son ejemplos comparativos y no se encuentran dentro del alcance de la reivindicación 1.

Ejemplos

La reacción del difenilóxido y el azufre elemental sobre cinco catalizadores ácidos sólidos (4 de zeolitas y el de $AlCl_3$) fueron estudiados. El difenilóxido fue colado a través de una columna de Al_2O_3 (activada a $500^\circ C$) a condiciones ambiente antes del uso. El polvo de azufre (sublimado, 99,99%; Baker) fue secado en un horno a $100^\circ C$ antes del uso. Las reacciones fueron conducidas en un frasco de reacción de fondo redondeado. Una solución de azufre saturada en difenilóxido fue preparada mezclando azufre y difenilóxido en proporciones apropiadas en un frasco volumétrico y agitando la mezcla hasta que una solución homogénea fue obtenida a temperatura ambiente. El frasco de reacción fue cargado con la solución de azufre saturada y 2,0 g del catalizador en forma de polvo (60-80 mesh, con arena). La mezcla reactiva fue calentada hasta $300^\circ C$ bajo un flujo de N_2 continuo (aproximadamente 100 mL/min). Cuando la mezcla reactiva alcanzó una temperatura de $300^\circ C$, el flujo de N_2 fue detenido y la evolución del gas fue observada. La reacción se dejó proceder por 16 horas o hasta que cesara la evolución del gas. La mezcla producto fue entonces enfriada a temperatura ambiente. Cuando los catalizadores de zeolita fueron usados, el catalizador fue removido mediante filtración. Cuando el catalizador de $AlCl_3$ fue usado, el $AlCl_3$ fue removido lavando la mezcla con agua. La mezcla producto fue destilada al vacío para aislar el fenoxatiin de la fracción residual la cual contenía la mayoría de los difenilóxidos sulfurados superiores. Los balances de materiales fueron comenzados después de un periodo en línea de 24 horas.

Las mezclas productos de reacción fueron analizadas usando cromatografía de gas en un Cromatógrafo de Gas Varian 3700 con una columna DB-1 (60 m x 0,33 mm x $1 \mu m$; J&W Scientific). En adición, análisis de cromatografía de gas-espectroscopia de masa fueron realizados en un Cromatógrafo de Gas HP 5890 Serie III con una columna SPB-1 (60 m x 0,32 mm x $1 \mu m$; Supelco). Los análisis del azufre fueron conducidos con un instrumento CG HP 5890 Serie II Plus equipado con una columna Altech (10 m x 0,53 mm x $1,2 \mu m$) y un detector de quimiluminiscencia de azufre (Sievers 355).

Los catalizadores de zeolita utilizados fueron el MCM-56, el ZSM-5, el MCM-22 (tanto de auto enlace como de enlace de alumina), y el USY. Las propiedades físicas de cada uno de estos catalizadores son listadas en la Tabla 1. En particular, un catalizador comercial extrudido ZSM-5/Al₂O₃ 65 por ciento en peso/35 por ciento en peso preparado a partir de cristales de ZSM-5 con una proporción en masa SiO₂/Al₂O₃ de 55/1 fue usado sin tratamiento adicional. Una muestra del catalizador MCM-56 que forma H fue preparada a partir de MCM-56 no sintetizada, la cual fue cristalizada en un autoclave de 30 galones (113,5 L). La MCM-56 no sintetizada con una proporción en masa SiO₂/Al₂O₃ de 19/1 fue intercambiada con amonio dos veces usando solución de sulfato de amonio 1 M a una temperatura elevada (49-66°C), seguido por la calcinación híbrida a 538°C para remover los compuestos orgánicos. El USY que forma H fue preparado a partir de USY ultra estabilizada con una proporción en masa SiO₂/Al₂O₃ de 5,4 y un tamaño de la celda unidad de 24,54 Å a través de intercambio de amonio a pH 3,5 durante 4 horas para remover cualquier especie de aluminio no estructural. El pH fue controlado durante el intercambio usando una solución de H₂SO₄ al 20%. Los cristales de USY intercambiados fueron lavados con agua para remover los iones de sulfato residuales, luego secados y calcinados en aire a 538°C por 3 horas para hacer una muestra del USY que forma H. La muestra del USY que forma H final tenía una estructura SiO₂/Al₂O₃ de 8,0 por resonancia magnética nuclear (NMR) con ²⁷Al y tamaño de la celda unidad de 24,53 Å.

TABLA 1

Tipo de Catalizador	ZSM-5/ Al ₂ O ₃	MCM- 56	USY	MCM- 22	MCM-22/ Al ₂ O ₃
Proporción Catalizador/Aglutinante	65/35	-	-	-	65/35
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ del catalizador	55/1	19/1	8/1		24/1
Alfa, G 102	230	-	409		294
Alfa, G 101	-	141	-		-
Área de superficie BET (m ² /g)	376	451	841		445
Área de superficie zeolita (m ² /g)	219	274	779		266
Área de superficie matriz (m ² /g)	157	177	62		179
Na (ppm)	180	130	4600		68
cenizas (% en peso)	-	96,4	95,2	-	-

ES 2 268 898 T3

Las actividades y selectividades de los catalizadores estudiados están resumidas en la Tabla 2.

TABLA 2

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7
Tipo de catalizador	MCM-22	MCM-22	ZSM-5	MCM-56	USY	MCM-22/Al ₂ O ₃	AlCl ₃
Relación molar: DPO/S	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Temperatura de reacción (°C)	200	250	250	200	200	250	135
% en peso catalizador	5,4	5	5	5	5	5	4
Tiempo de reacción (hrs)	16	18	20	20	20	26	24
Conversión DPO (%)	24,3	43,6	54,5	46,8	41,3	56,7	46,2
Distribución Producto (%)	DPO	75,7	56,4	45,5	53,2	58,7	43,3
	DPO-SH	0,3	0	0,5	0,7	13,4	0,4
	PNX	17,4	30,6	7,8	24,0	5,6	10,4
	A,B,C	5,3	10,7	45,1	22,1	22,3	45,7
	otro	1,4	2,3	1,1	0	0	0,3
Selectividad (%)	DPO-SH	1,2	0	0,9	1,5	32,4	0,7
	PNX	71,5	70,3	14,3	51,3	13,5	18,3
	A,B,C	21,6	24,4	82,8	47,2	54,0	80,5
	otro	5,7	5,3	2,0	0	0	0,5

DPO = difenilóxido

DPO-SH = Difenilóxido tiol

PNX = fenoxatiin

A = bis(difenilóxido) sulfuro

B = difenilóxido fenoxatiin sulfuro

C = bis(fenoxatiin) sulfuro.

ES 2 268 898 T3

Los datos para los ejemplos 1 y 2 muestran que las selectividades para el fenoxatiin fueron del 70% del difenilóxido y azufre usando el catalizador MCM-22 de auto enlace. Los datos para los ejemplos 3 y 6 muestran que la selectividad para los difenilóxidos sulfurados superiores estuvo por encima del 80% usando los catalizadores ZSM-5 o MCM-22 de enlace de alumina.

Los difenilóxidos sulfurados superiores y el fenoxatiin purificados fueron alquilados mediante reacción con 1-tetradeceno o 1-hexadeceno sobre un catalizador USY. Las propiedades del fenoxatiin alquilado fueron medidas y resumidas en la Tabla 3. Las mediciones hechas en el fluido difenilóxido alquilado son también mostradas en la Tabla 3 como un ejemplo comparativo. Los ejemplos demuestran que los fenoxatiines alquilados aislados de los Ejemplos 2 y 7 tienen una excelente estabilidad oxidativa, como es indicado por los largos tiempos RBOT, y las excelentes propiedades de resistencia al desgaste. Como es indicado por las pequeñas mediciones de las marcas de desgaste en un probador de desgaste de cuatro bolas (ASTM D2266).

TABLA 3

Composición lubricante:		1-C ₁₄ + PNX	1-C ₁₆ + PNX	1-C ₁₆ + DPO
Viscosidad a 100°C (cS)		7,65	7,86	4,44
Viscosidad a 40°C (cS)		80,12	75,01	23,62
Índice de viscosidad		33	56	96
Punto de congelación (°C)		-33	-36	-50
RBOT (min)		773	-	123
Bromo No.		1,6	-	0,6
Propiedades de resistencia al desgaste	Marca de desgaste (mm)	0,864	0,606	1,9
	k (x10 ⁸)	29,2	6,5	646

"1-C₁₄ + PNX" es fenoxatiin alquilado con 1-tetradeceno.

"1-C₁₆ + PNX" es fenoxatiin alquilado con 1-hexadeceno.

"1-C₁₆ + DPO" es difenilóxido alquilado con 1-hexadeceno.

Los difenilóxidos sulfurados superiores aislados en los Ejemplos 2 y 7 fueron mezclados con un material base de naftaleno alquilado (30% de SDPOs superiores, 70% de un material base de naftaleno alquilado (AN)) para ilustrar que los difenilóxidos sulfurados superiores pueden ser usados como un componente en mezcla con otros materiales base de baja viscosidad para mejorar las propiedades de resistencia al desgaste y viscosidad. Como es mostrado en la Tabla 4, las mezclas tienen viscosidades más altas que los materiales base de partida. También, las marcas de desgaste de las mezclas están reducidas de manera significativa en comparación con el material base (0,789 mm y 0,864 mm v. 2,1 mm).

ES 2 268 898 T3

TABLA 4

Composición lubricante:		SDPOs superiores del Ej. 2	SDPOs superiores del Ej. 7	Material base de AN
Viscosidad a 100°C (cS)		6,61	6,54	4,8
Viscosidad a 40°C (cS)		49,17	53,89	27
Índice de viscosidad		81	58	74
Punto de congelación (°C)		-38,5	-40	-40
Propiedades de resistencia al desgaste	Marca de desgaste (mm)	0,864	0,789	2,1
	k (x10 ⁸)	29	20,05	> 1000

SDPOs = difenilóxidos sulfurados

El uso de mezclas de difenilóxidos sulfurados, alquilados de acuerdo con la presente invención para material base de lubricantes fue investigado. Cuatro composiciones ejemplos (Ejs. 8-11) fueron preparadas sulfurando primero el difenilóxido y luego alquilando la mezcla producto resultante. Un catalizador en polvo USY pre-secado (10 g), polvo de azufre elemental (2 g, 8 g, 16 g, y 32 g para los Ejemplos 8-11, respectivamente), y difenilóxido (85 g) fueron mezclados en un frasco de 500 cc. La mezcla fue purgada con N₂ y calentada a 250°C por 3 horas. La temperatura de la mezcla fue entonces disminuida a 220°C. Cuando la temperatura de la mezcla llegó a 220°C, 112 g de 1-hexadeceno fueron añadidos durante un periodo de 3 horas. La reacción se dejó proceder por 12 horas. Al final de la reacción, la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y el catalizador fue removido mediante filtración. La mezcla fue luego purificada para remover los componentes ligeros que no reaccionaron mediante destilación a 130°C al vacío (< 1 millitorr) por 3 horas.

Para los propósitos de comparación, el uso del difenilóxido alquilado fue también investigado (Ej. Comparativo A). Un catalizador USY pre-secado (6 g) y difenilóxido (85 g) fueron mezclados en un frasco de 500 cc. La mezcla fue purgada con N₂ y calentada a 200°C. Cuando la temperatura de la mezcla llegó a 200°C, 56 g de 1-hexadeceno fueron añadidos durante un periodo de 4 horas. La reacción se dejó proceder por al menos 5 horas a 200°C.

Mediciones de la estabilidad oxidativa, del desgaste de cuatro bolas, y viscométricas fueron hechas en cada uno de los Ejemplos 8-11 y el Ej. Comparativo A, los resultados de las cuales son mostrados en la Tabla 5. Los datos en la Tabla 5 muestran que las propiedades de resistencia al desgaste de los difenilóxidos sulfurados, alquilados (Ejs. 8-11) son mejoradas de manera significativa por encima de aquellos difenilóxidos no sulfurados, alquilados (Ej. Comparativo A), como es indicado por las mediciones más bajas de las marcas de desgaste. Adicionalmente, la estabilidad oxidativa, medida por DSC de alta presión, fue mejorada de manera significativa para los Ejs. 8-11. El tiempo de inducción isotérmica a 195°C fue también mejor en los Ejs. 8-11 en comparación con el Ej. Comparativo A. Igualmente, la temperatura de inducción de la DSC (es decir, la temperatura a la cual una cantidad significativa de oxidación ocurre) fue mejor para los Ejs. 8-11 que para el Ej. Comparativo A. Correspondientemente, las composiciones de los Ejs. 8-11 exhiben propiedades de resistencia al desgaste y estabilidad oxidativa mucho más mejoradas en comparación con el Ej. Comparativo A.

ES 2 268 898 T3

TABLA 5

		Ejemplo				Ejemplo Comparativo A
		8	9	10	11	
Paso de sulfuración	Relación molar (S/DPO)	0,1 25	0,5	1	2	0
	Temperatura (°C)	250	250	250	250	
	Catalizador USY % en peso	5	5	5	5	3
Paso de Alquilación	Relación molar (C ₁₆ /S-DPO)	1	1	1	1	1
	Temperatura (°C)	220	220	220	220	200
Conversión DPO		91	87	72	64	98
Selectividad % en peso		98	98	92	90	99
Propiedades Viscométricas	Viscosidad a 100°C (cS)	4,8 8	5,4 8	6,6 5	14 85	4,45
	Viscosidad a 40°C (cS)	27, 66	34, 51	49, 81	216, 7	23,63
	Índice de Viscosidad	98	91	80	58	96
	Punto de congelación (°C)	-50	-48	-41	-23	-49
Prueba de desgaste de cuatro bolas	Marca de desgaste (mm)	1,0 81	0,6 72	0,7 31	0,6 5	1,856
	k(x10 ⁸)	73	10	14,5	8,8	646
Estabilidad por DSC a 195°C		>10	>10	>10	>10	20

ES 2 268 898 T3

5 10 15 20 25	Oxidativa		(min)	0	0	0	0	
			Temperatura de inducción (°C)	263	283	290	290	220, 250
	Por prueba B10 (617°C, 40hrs)	incremento viscosidad %		22	6	9		103
		decrecimiento TAN		4,4	0,94	1,3		9,2
		pérdida de plomo %		35	8	10		48
		Sedimento		Ligero	Ligero	Rastros		Moderado

El uso de mezclas de difenilóxidos sulfurados, alquilados de acuerdo con la presente invención para materiales base de lubricantes fue también investigado (Ejs. 12 y 13) alquilando primero el difenilóxido y luego sulfurando la mezcla producto resultante. Un catalizador en polvo USY pre-secado (10 g) y difenilóxido (85 g) fueron mezclados en un frasco de 500 cc. La mezcla fue purgada con N₂ y calentada a 250°C por 3 horas. La temperatura de la mezcla fue entonces disminuida a 220°C. Cuando la temperatura de la mezcla llegó a 220°C, 112 g de 1-hexadeceno fueron añadidos durante un periodo de 3 horas. La reacción se dejó proceder por 12 horas. Para el ejemplo 12, una porción alícuota de 118 g de la mezcla fue mezclada con 5,7 g de azufre elemental y 8 g del catalizador del tipo USY. La mezcla fue purgada con N₂ para remover el aire disuelto y calentada a 220°C por 24 horas. El catalizador fue entonces removido mediante filtración. Una fracción del lubricante fue entonces aislada mediante destilación a 170°C al vacío (1 millitorr). Para el Ej. 13, una porción alícuota de 118 g de la mezcla fue mezclada con 1,9 g de azufre elemental y 1,2 g del catalizador de AlCl₃ en polvo. La mezcla fue purgada con N₂ para remover el aire disuelto y calentada a 80°C por 24 horas. La reacción fue terminada enfriando bruscamente el catalizador con una solución de NaOH al 5%.

Mediciones de la estabilidad oxidativa, el desgaste de cuatros bolas, y viscométricas fueron hechas en cada uno de los Ejemplos 12 y 13, los resultados de las cuales son mostrados en la Tabla 6. Los resultados para el Ej. Comparativo A (ver anteriormente) también son incluidos en la Tabla 6. Los datos en la Tabla 6 muestran que los Ejs. 12 y 13 tienen una estabilidad oxidativa mejorada y diámetros de las marcas de desgaste significativamente inferiores, en comparación con el Ej. Comparativo A.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 268 898 T3

TABLA 6

			Ejemplo		Ejemplo Comparativo A
			12	13	
Paso de sulfuración	Relación molar (ADPO/S)		1,7	5	0
	Temperatura (°C)		220	80	200
	Catalizador		USY	AlCl ₃	USY
Propiedades Viscométricas	Viscosidad a 100°C (cS)		4,33	4,90	4,45
	Viscosidad a 40°C (cS)		23,19	27,45	23,63
	Índice de Viscosidad		88	101	96
	Punto de congelación (°C)		-55	-48	-49
Prueba de desgaste de cuatro bolas	Marca de Desgaste (mm)		0,675	0,664	1,856
	k(x10 ⁸)		10,4	9,7	646
	Por prueba B10 (617°C, 40hrs)	incremento viscosidad %	3	2	103
		decrecimiento TAN	0,3	0,06	9,2
		pérdida de plomo % en peso	3	0,03	48
		Sedimento	Moderado	Ligero	Moderado

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la producción de difenilóxido sulfurado que comprende un paso de sulfuración de reaccionar un difenilóxido con azufre elemental en presencia de un catalizador de zeolita ácido sólido, **caracterizado** porque el paso de sulfuración es llevado a cabo a la temperatura ambiente, o ligeramente por encima, oscilando desde 20°C hasta 30°C.
- 10 2. Un método de acuerdo a la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador es pretratado antes de dicho paso para reducir el contenido de agua, el contenido de agua de hidratación y el contenido de oxígeno absorbido del catalizador.
- 15 3. Un método de acuerdo a la reivindicación 2, **caracterizado** porque el catalizador es pretratado por calentamiento por un tiempo suficiente para disminuir el contenido de agua, el contenido de agua de hidratación y el contenido de oxígeno absorbido del catalizador.
- 20 4. Un método de acuerdo a la reivindicación 3, **caracterizado** porque se calienta el catalizador a una temperatura entre 50°C y 500°C, preferiblemente entre 200°C y 400°C.
- 5 5. Un método de acuerdo a la reivindicación 3 o 4, **caracterizado** porque el catalizador es calentado por entre 0,5 y 24 horas, preferiblemente entre 1 y 5 horas.
- 25 6. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado** porque el catalizador es pretratado en un medio gaseoso inerte.
- 30 7. Un método de acuerdo a la reivindicación 1, **caracterizado** porque el paso de sulfuración produce una mezcla producto que comprende fenoxatiin, y adicionalmente comprende el paso de separar el fenoxatiin de la mezcla producto.
8. Un método de acuerdo a la reivindicación 1, **caracterizado** porque el paso de sulfuración produce una mezcla producto que comprende bis(fenilóxido) sulfuro, y adicionalmente comprende el paso de separar el bis(fenilóxido) sulfuro de la mezcla producto.
- 35 9. Un método de acuerdo a la reivindicación 1, **caracterizado** porque el difenilóxido es alquilado con un agente alquilante.
10. Un método de acuerdo a la reivindicación 9, **caracterizado** porque los pasos de sulfuración y alquilación son realizados de manera concurrente.
- 40 11. Un método de acuerdo a la reivindicación 9, **caracterizado** porque el paso de sulfuración produce una mezcla producto que comprende un fenoxatiin alquilado, y adicionalmente comprende el paso de separar el fenoxatiin alquilado de la mezcla producto.
- 45 12. Un método de acuerdo a la reivindicación 9, **caracterizado** porque el agente alquilante es una olefina, preferiblemente una olefina de C₆ a C₂₀.