

314729<sup>28</sup>

PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 765-Spain.



*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES  
ORGANICAS SOLUBLES DE MOLIBDENO Y VANADIO".

---

*Solicitante:* HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana,  
residente en 2 Park Avenue, New York, N.Y. 10016,  
EE.UU. de A.

---

Este invento se refiere a la prepara-  
ción de sales solubles orgánicas de molibdeno  
y vanadio; que contienen dichos metales en una -  
concentración apreciable y que son apropiados pa  
5. ra emplearse como catalizadores en un medio orgá

314729 28 JUN 1955



nico, refiriéndose también el invento a los procedimientos únicos en su género para la preparación de dichas sales utilizando ácido oxálico como reactivo.

5. En el mercado existen diversas sales metálicas pesadas y se utilizan extensamente como secantes y agentes de tratamiento de recubrimientos, películas, lacas y material semejantes. En general, dichas sales se pueden preparar mediante la así llamada precipitación o método húmedo, o por la fusión del óxido metálico apropiado y el ácido adecuado. No obstante, por lo que se sabe, la preparación de sales de molibdeno o similares que son solubles en un medio hidrocarburo es en extremo difícil, especialmente para la preparación de composiciones con un gran contenido metálico. Por consiguiente, las técnicas tienen que enfrentarse con el problema de proporcionar procedimientos aceptables para la preparación de sales de molibdeno o similares, especialmente en composiciones con una gran concentración del compuesto metálico y que estén relativamente libres de materiales no deseables.

25. Los descubrimientos asociados con el invento y relativos a la solución de dichos problemas y los fines y ventajas obtenidos con su solución se exponen en la descripción siguiente del invento que comprende:

30. Un procedimiento para la preparación de sales de molibdeno o vanadio solubles en un me-

314729 28 JUN 1948



- dio hidrocarburo, cuyo procedimiento comprende el calentamiento de un compuesto de molibdeno con una valencia de +6 ó de vanadio con una valencia de +5 con un ácido carboxílico que contenga de 4 a 50 átomos de carbono con al menos 4 átomos de carbono de hidrocarburo por grupo carboxílico, por el que se forma una sal de vanadio o molibdeno del citado ácido de hidrocarburo, cuyo compuesto es un oxalato;
5.                    dicho procedimiento en el que el metal es molibdeno;
10.                    dicho procedimiento en el que la composición final de la sal contiene un 5% de molibdeno por peso;
15.                    dicho procedimiento en el que el metal es vanadio;
- dicho procedimiento en el que el ácido orgánico es un ácido graso con hasta 20 átomos de carbono;
20.                    dicho procedimiento en el que el ácido orgánico es un ácido nafténico con 8 a 50 átomos de carbono;
- dicho procedimiento en el que el calentamiento se realiza a una temperatura de aproximadamente 140° a 240°C durante aproximadamente 2 a 6 horas;
25.                    dicho procedimiento en el que la composición de sal contiene un 5% de vanadio por peso;
- dicho procedimiento en el que el compuesto de oxalato se prepara calentando 0,5 moles a 1,2 moles
30.                    de compuesto inorgánico del metal pesado de la

28 JUN 1963



valencia indicada con una mol de ácido oxálico en presencia de 0,5 a 50 partes por peso de agua por parte de ácido oxálico a una temperatura que oscila entre 100° a 150°C y una presión correspondiente para mantener una fase líquida acuosa durante un tiempo de una a 2,5 horas; extrayendo entonces el agua;

5. dicho procedimiento realizado en presencia de un ácido carboxílico de 4 a 50 átomos de carbono;

10. dicho procedimiento en el que el compuesto inorgánico es  $\text{MoO}_3$  y el ácido carboxílico es ácido hexanoico;

15. dicho procedimiento en el que la composición final contiene un 5% de Mo por peso en forma soluble en hidrocarburo;

y otros fines y ventajas que se pondrán de manifiesto según se vayan exponiendo los detalles y formas de realización del invento.

20. Al objeto de explicar todavía con más detalle la naturaleza del invento presente, se exponen a continuación una serie de ejemplos de procedimientos típicos en los que las partes y porcentajes se dan por peso, a menos que se indique lo contrario, debiéndose entender que estos ejemplos son solamente ilustrativos y no intentan limitar el alcance del invento.

25.

EJEMPLO 1  
=====

30. Se prepara hexanonoato de molibdeno calentando  $\text{MoO}_3$  ( 144 grms ), agua ( 400 grms ),



dihidrato de ácido oxálico ( 126 gms ) y ácido hexanoico ( 90-95% de pureza ) ( 1940 gms ), a una temperatura de 100°C con agitación vigorosa durante una hora. Todo el MoO<sub>3</sub> entra en la so-

5. lución. Entonces se hace agotar el agua o se somete a vaporización instantánea y se eleva gradualmente la temperatura a 150-200°C, y se continúa el calentamiento a esta temperatura durante 4 a 6 horas con agitación vigorosa. La composición deseada de hexanoato se forma directamente con aproximadamente un 5% ( por peso ) de contenido del componente metálico ( Mo ) y se halla sensiblemente libre de materias extrañas.
- 10.

- Aunque no se intenta limitar con la
15. teoría el alcance del invento, se cree que durante la reacción la valencia del molibdeno puede cambiar de +6 a un valor inferior y que se puede descomponer el ión de oxalato en dióxido de carbono y agua en una reacción de oxidación-reducción. Se desprenden vapores y contienen agua y dióxido de carbono ( determinado por análisis cuantitativo ).
- 20.

- Este resultado es sorprendente en alto grado, especialmente porque en ausencia del
25. ácido oxálico no se forma hexanoato, por ejemplo, no se forma hidrocarburo-material soluble. Además, la substitución de ácido fórmico por el ácido oxálico sobre una base de mol por mol no da el hexanoato, por ejemplo, no se forma material soluble-hidrocarburo. Asimismo si el molibdeno se halla en princi-
- 30.

314729

28



pio en una forma de valencia baja, por ejemplo una valencia de +4 , no se forma hexanoato; por ejemplo, no se forma hidrocarburo con material soluble.

5. El ácido hexanoico no necesita ser de gran pureza pero puede ser una fracción de destilación que contenga una pequeña porción de ácidos de 7 y/o 8 carbonos así como ácidos de 5 y/o 4 carbonos.

10. La composición de hexanoato de molibdeno resultante es en particular apropiada y eficaz para emplearse como catalizador en la oxidación de óxido de propileno mediante un agente oxidante de tipo peróxido. El hexanoato es soluble en hidrocarburos.

15.

EJEMPLO 2.

=====

20. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 utilizando 182 gms de  $V_2O_5$ , 252 gms de dihidrato de ácido oxálico, 500 gms de agua y 1900 gms de ácido hexanoico ( 90 al 95% de pureza ). Después de 2 horas a 100°C se destila por vaporización instantánea el  $H_2O$  y se eleva la temperatura. Se continúa el calentamiento a 180°-200°C durante 2 a 6 horas. El producto contiene aproximadamente un 5% de hexanoato en solución.

25.

EJEMPLO 3.

=====

30. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 empleando una fracción de ácido nafténico

destilado y se obtiene resultados similares.



EJEMPLO 4

5. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 empleando ácido octánico ( de aproximadamente un 90% de pureza ), siendo el balance de ácidos grasos de 6,7,9 y 10 átomos de carbono y se obtienen resultados similares.

10. Se obtienen resultados similares a los del Ejemplo 1 empleando ácido hexanoico con oxalato de molibdeno ( en la misma proporción de ácido hexanoico y Molibdeno ) y se calienta a una temperatura de 150º a 200ºC por espacio de 4 a 6 horas.

15. Asimismo el procedimiento del Ejemplo 1 se puede modificar añadiendo el ácido hexanoico después de la extracción del agua, obteniéndose resultados similares.

20. Se pueden obtener resultados comparables a los anteriores con diversas modificaciones de los procedimientos, cuyas modificaciones comprenden lo siguiente:

25. En lugar del trióxido de molibdeno o el pentóxido de vanadio, se pueden emplear compuestos de valencia más alta de estos metales o sus mezclas , por ejemplo, los peroxiácidos, ácidos, y similares, y el hexanoato correspondiente formado. Se pueden emplear las mezclas de dichos compuestos metálicos; en lugar del ácido hexanoico se puede  
30. usar un ácido de alquilo, alqueniilo, aralquilo y



los carboxílicos similares de hasta 50 átomos de carbono o bien sus mezclas. Los ácidos pueden contener 1,2 o más grupos carboxílicos; no obstante, es preferible que hayan presentes al me-

5. nos 4 átomos de carbono de hidrocarburo por carbono carboxílico para proporcionar la solubilidad deseada en un hidrocarburo o medio orgánico semejante. Los ácidos preferidos son los monocarboxílicos. Estos pueden ser ácidos grasos puros de la fórmula  $\text{RCOOH}$ , en la que R es un grupo alquilo de 4 a 30 átomos de carbono, las fracciones de destilación de ácidos grasos son mezclas, ácidos nafténicos, ácidos derivados de aceites y ceras naturales, ácidos de resina líquida, ácido abiético, ácidos de aceite de palo, ácido linoléico, ácido oléico, y otros similares.
- 10.
- 15.

Generalmente, se usa una mol de ácido oxálico por mol de óxido de metal pesado (por ejemplo,  $\text{MoO}_3$ ) o del compuesto usado; no obstante, también son apropiadas las cantidades algo mayores o algo menores, por ejemplo, 0,8 a 1,3 moles de este ácido por mol del compuesto metálico pesado. Todo el reactivo compuesto metálico que se emplee deberá ir en solución en agua.

20.

La proporción de grupos de ácido carboxílico ( por ejemplo, de ácidos de 5 a 50 átomos de carbono ) puede ser de 1 a 100 moles por mol del compuesto metálico pesado ( $\text{MoO}_3$  o el oxalato correspondiente ), siendo de desear la proporción de 1,5 a 50 moles y preferiblemente de 2 a

25.

30.



20 moles.

La proporción de agua empleada es de 0,5 partes a 50 partes por parte de ácido oxálico, siendo de desear la proporción de 0,75 a 30 partes y preferiblemente de 1 a 15 partes. La cantidad de agua se mantiene baja pero se usa suficiente agua para fluidificar la mezcla de la reacción. El calentamiento de la mezcla acuosa se realiza a 100°C durante una a 2,5 horas; extra-  
 5. yéndose después el agua, por ejemplo, por evaporación, pudiéndose emplear una temperatura más elevada con una presión mayor, por ejemplo, de 150°C.  
 10.

El calentamiento de la mezcla libre de agua se realiza a 140°C-240°C , durante 2 a 6 horas; descomponiéndose el oxalato a dicha temperatura.  
 15.

Los expertos en la materia verán con claridad que se pueden hacer variaciones y modificaciones del invento, a la vista de los descubrimientos anteriores, por lo que se pretende comprender en el invento todas esas variaciones y modificaciones a excepción de las que no queden comprendidas dentro de las reivindicaciones ad-  
 20. juntas  
 25.

N O T A  
 =====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son suscep-  
 30.



1965

tibles de modificaciones de detalle en cuanto

no alteren su principio fundamental. También

se hace constar que el invento se refiere a una

Solicitud de Patente, presentada en Norteaméri-

5. ca, con el número Ser. N<sup>o</sup>. 378.943, de fecha,

29 de junio de 1.964, acogiéndose por lo tanto

a los beneficios que conceden los Convenios In-

ternacionales en vigor, siendo lo que consti-

tuye la esencia del referido invento, y por lo

10. que se solicita Patente de Invención por 20 años

en España, sobre : " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPA-

RACION DE SALES ORGANICAS SOLUBLES DE MOLIBDENO

Y VANADIO "; caracterizándose por lo siguiente :

15. 1<sup>a</sup>.- " Procedimiento para la prepara-

ración de sales orgánicas solubles de molibdeno y

vanadio solubles en un medio de hidrocarburo, ca-

racterizádo porque comprende el calentamiento de

un compuesto de oxalato de un metal del grupo con-

sistente en molibdeno con una valencia de +6 y

20. de vanadio con una valencia de +5 con un ácido

carboxílico de hidrocarburo de 4 a 50 átomos de

carbono que tiene aproximadamente al menos 4 áto-

mos de carbono de hidrocarburo por grupo carbo-

xílico, por lo que se forma la citada sal solu-

25. ble en hidrocarburo.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivin-

dicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el metal es mo-

libdeno.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivin-

30. dicación 2<sup>a</sup>, cafactorizado porque el ácido orgáni-

314729



co es un ácido graso de hasta 20 átomos de carbono.

5. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado, porque el ácido orgánico es un ácido nafténico de 8 a 50 átomos de carbono.
10. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado, porque la temperatura se halla comprendida entre 140º a 240ºC y la duración de la reacción es de aproximadamente 2 a 6 horas.
15. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado, porque la composición final de la sal contiene al menos un 5% de molibdeno por peso.
20. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, porque el metal es vanadio.
25. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 7ª, caracterizado, porque el ácido orgánico es un ácido graso de hasta 20 átomos de carbono.
30. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado, porque el ácido orgánico es un ácido nafténico de 8 a 50 átomos de carbono.
- 10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 7ª, caracterizado, porque la composición de sal contiene al menos un 5% de vanadio por peso.

28 JUN



11ª.- Procedimiento, según la rei-

vindicación 1ª, caracterizado, porque el compues-  
to de oxalato se prepara calentando de 0,5 a 1,2

5. moles de un compuesto inorgánico del metal pe-  
sado de la valencia indicada con una mol de áci-  
do oxálico en presencia de 0,5 a 50 partes por  
peso de agua por parte de ácido oxálico a una  
temperatura comprendida entre 100 a 150°C y una  
presión correspondiente para mantener una fa-  
se líquida acuosa durante un espacio de una a  
10. 2,5 horas extrayendo entonces el agua.

12ª.- Procedimiento, según la rei-  
vindicación 11ª, caracterizado, porque se rea-  
liza en presencia del ácido carboxílico de 4 a  
15. 50 átomos de carbono.

13ª.- Procedimiento, según la rei-  
vindicación 11ª, caracterizado, porque el com-  
puesto inorgánico, es  $\text{MoO}_3$  y el ácido carboxí-  
lico es ácido hexanoico.

20. 14ª.-Procedimiento, según la rei-  
vindicación 13ª, caracterizado, porque la com-  
posición final contiene un 5% de molibdeno por  
peso en una forma soluble en hidrocarburo.

25. 15ª.- " Procedimiento para la pre-  
paración de sales orgánicas solubles de molib-  
deno y vanadio "; tal y como queda sustancial-  
mente descrito, en la presente Memoria.

Esta Memoria, consta de trece ho-

314729

28 JUN



jas, escritas a máquina por una sola cara.

28 JUN 1965

MADRID,

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO