

3689.11

PATENTE DE INVENCION

Case No. 953-Spain.

SECCION TECNICA
ASOCIACION I. P. C.
Clase <u>C. 07</u>
Clase <u>F</u>

28 JUN 1969



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparación de un
carboxilato de molibdeno.

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

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

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

Este invento se refiere a la preparación de sales ácidas de molibdeno, Se relaciona más especialmente con un procedimiento para la preparación de sales de molibdeno, de ácidos carboxílicos, por reacción directa de

5. compuestos de molibdeno con un ácido monocarboxílico que

28 JUL 1954

- 2 -

contiene de 2 a 35 átomos carbonos.

- Para emplearse como catalizadores en una serie de procesos que incluyen la epoxidación de olefinas, tal como el propileno, se han usado distintos compuestos metálicos que incluyen sales de molibdeno para estos fines, se han utilizado distintas técnicas, todas ellas extremadamente difíciles y costosas, especialmente para preparar composiciones solubles de hidrocarburos que contengan un elevado porcentaje metálico. Hasta ahora la técnica no ha conseguido preparar directamente los carboxilatos de este invento y obtener, a la vez, una composición con un alto contenido metálico.

- En un método anterior de preparación de sales de molibdeno, de ácidos carboxílicos, se hace reaccionar MoO_3 con ácido oxálico en presencia de ácido hexanoico, el ácido carboxílico usado para el carboxilato eventual de molibdeno. Esta técnica lleva a la formación de hexanoato de molibdeno, con lo cual la composición final del molibdeno en forma de hidrocarburo soluble, es de 5% aproximadamente. En este proceso anterior, es imperativo que exista ácido oxálico en el sistema, a fin de obtener este 5% en la composición final. En otro método anterior, los carboxilatos de molibdeno se han preparado haciendo reaccionar molibdeno-hexacarbonilo en presencia de un exceso de un ácido carboxílico, y calentando la mezcla de reacción hasta cesar el desprendimiento de gases.

- Cada uno de estos procesos anteriores utiliza materiales de partida costosos, forma carboxilatos con los metales en porcentaje reducido y/o requiere varias etapas para el proceso. A la técnica se le planteó el

28 JUN 1958

- 3 -

- problema de encontrar un método sencillo y económico para preparar carboxilatos de molibdeno. Además, con objeto de obtener estos cuerpos más atractivos como catalizadores, es deseable una composición hidrocarburada soluble que contenga un elevado contenido de molibdeno. Constituye un objeto de este invento, por tanto, el preparar carboxilatos de molibdeno por un método directo y económico. Forma otro objeto el preparar carboxilatos de molibdeno con un gran contenido de metal. Otros objetos resultarán evidentes de la lectura de la Memoria.
- 5.
- 10.

- De acuerdo con el invento, se ha comprobado que un óxido de molibdeno, un molibdato alcalino o alcalino-térreo, un molibdato amónico o un haluro de molibdeno, o una combinación de los haluros de molibdeno, de metales alcalinos, alcalino-térreos o de óxidos de molibdeno y amoníaco, pueden hacerse reaccionar directamente, a temperaturas elevadas, con el ácido carboxílico deseado, mientras se extrae el agua, para formar composiciones de carboxilato de molibdeno que contengan elevados porcentajes de molibdeno soluble en hidrocarburos. Constituye una ventaja del invento, el que la preparación de carboxilatos de molibdeno precisa una sencilla etapa de caldeo sin ningún otro tratamiento ulterior y el que el coste de fabricación de este catalizador no difiere prácticamente del coste de la materia prima de los reactivos.
- 15.
- 20.
- 25.
- Otra ventaja es que el procedimiento del invento proporciona una composición de carboxilato de molibdeno de elevado contenido de este metal. Existe todavía otra ventaja la de poderse preparar estas composiciones usando compuestos de molibdeno corrientes en el comercio y relativamente económicos.
- 30.



- Ni el molibdeno metálico ni su sulfuro reaccionan directamente con un ácido carboxílico y, por tanto, no forman carboxilatos de molibdeno. Además, ninguno de los compuestos de molibdeno antes citados reacciona con un ácido carboxílico por el mero caldeo directo de uno con otro. Por tanto, no se esperaba que los compuestos de molibdeno mencionados pudieran reaccionar directamente con un ácido carboxílico, eliminando el agua, para formar compuestos de carboxilato de molibdeno.
- 5.
10. Detalles del Invento - El procedimiento de este invento comprende la reacción directa de un compuesto de molibdeno con un ácido carboxílico, a temperatura elevada, mientras se elimina el agua de la mezcla de reacción para formar un carboxilato de molibdeno. Constituye una característica taxativa de este invento la eliminación del agua durante la reacción; incluyendo el agua que pueda hallarse inicialmente presente y la que se forma durante la reacción.
- 15.
20. Los compuestos de molibdeno a que este invento se refiere, son haluros de este metal, por ejemplo hexafluoruro y pentacloruro de molibdeno, los distintos óxidos de molibdeno, tales como dióxido, trióxido y sesquióxido del mismo, y similares; los molibdatos alcalinos y alcalino-térreos, tales como molibdato de cesio, de sodio, de potasio, de calcio y análogos y molibdato amónico o ácido molibdico de 85%, (los dos últimos son el mismo compuesto, sin embargo, la especificación de ácido molibdico de 85%, acusa, corrientemente, un contenido de MoO_3 ligeramente inferior). En el aspecto preferido del invento, se emplean el molibdato amónico (ácido molibdico
- 25.
- 30.



del 85%) y el trióxido de molibdeno, y, especialmente, el molibdato amónico.

- Los ácidos carboxílicos previsto por este invento, son ácidos mono-carboxílicos, tales como ácidos
5. mono alifáticos, ácidos mono alicíclicos, y ácidos mono aromáticos. Los ácidos alifáticos pueden ser ácidos alifáticos inferiores de 2 a 6 átomos de carbono tales como acético, propiónico, butírico, isobutírico, valérico, caproico y análogos; ácidos alifáticos intermedios de 7 a
10. 11 átomos de carbono, tales como heptanoico, octanoico, decanoico y similares, y ácidos alifáticos superiores que contengan de 12 a 30 átomos de carbonos tales como dodecanoico, hexadecanoico, decosanoico, tetracosanoico, tricosanoico y semejantes. Los ácidos alicíclicos pueden
15. contener de 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ciclopropiónico, ciclohexanoico, ciclodecanoico, ciclododecanoico y similares. Los ácidos aromáticos pueden contener uno o dos anillos fundidos, y comprender de 7 a 14 átomos de carbono en los que el grupo carboxilo puede, o no
20. estar acoplado al anillo, tal como ácidos benzoico, 1 o 2 naftoico, o, -p-toluico, fenilacético, 1 o 2 naftaleno acético, fenilbutírico, y similares. En el aspecto más preferido de este invento, el ácido carboxílico es un ácido alifático inferior, alifático intermedio o mono
25. fenil aromático, y especialmente un ácido alifático intermedio, tal como ácido octanoico.

- El compuesto de molibdeno y el ácido carboxílico de partida pueden hacerse reaccionar en presencia de un disolvente inerte y en realidad, a menos que el ácido
30. carboxílico sea un líquido a la temperatura de reacción,

28 JUN



se emplea un disolvente inerte adecuado. Sin embargo, cuando se emplean los ácidos carboxílicos preferidos antes indicados, se prefiere utilizar el ácido carboxílico reactivo, también como disolvente.

5. Como antes se apuntó, la eliminación del agua es un rasgo crítico de este invento. Si la reacción se aplica sin esta eliminación, prácticamente no se forma compuesto de molibdeno. Sin embargo, aunque la eliminación del agua sea necesaria, el modo de eliminarla carece de importancia y por tanto puede emplearse cualquier técnica conocida para conseguirlo. Por ejemplo, el agua puede separarse mediante agentes deshidratantes tales como cloruro cálcico o, más preferiblemente, puede utilizarse un agente azeotrópico cualquiera que sea inerte para la verdadera reacción. Los azeotropos preferidos son el benceno o los compuestos aralquílicos tales como bencenos alquílicos inferiores que contengan de 1 a 3 grupos alquilo, y cada uno de estos comprenda de 1 a 4 átomos de carbono (etilbenceno, xileno, cumeno y similares)
10. o cualquier otro hidrocarburo de cadena lineal o ramificada, tal como un alcano de 5 a 12 átomos de carbono (hexano, octano, decano y análogos). En el método preferido de este invento, se emplea un alquil-benceno inferior tal como el etilbenceno. Es también conveniente que el azeotropo puede emplearse también como disolvente en el sistema o, si se desea, los azeotropos pueden utilizarse además de un disolvente. La cantidad de azeotropo necesaria, depende de la cantidad de agua a eliminar y variará de un sistema a otro, pudiendo determinarse fácilmente por un perito en la materia.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- La reacción se aplica adecuadamente a una temperatura de 100°C a 300°C . En sus aspectos preferidos, la reacción se realiza a una temperatura de 150 a 250°C y, especialmente de 190 a 225°C . Debe tenerse presente
5. que entre otros factores, la temperatura de la reacción dependerá del ácido carboxílico empleado, toda vez que la temperatura ha de ser igual o inferior al punto de ebullición del ácido carboxílico a la presión que se utilice. Así, el tiempo de reacción será o no taxativo, y ésta se llevará a cabo durante un lapso de tiempo suficiente para que se complete. Corrientemente, la reacción tarda de 2 a 48 horas o más. La concentración de reactivos no es taxativa y, por tanto, puede ajustarse adecuadamente con respecto a los reactivos específicos y a las condiciones.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 1

- a) Una mezcla constituida por 60 cc de ácido octanoico 17,7 g de "ácido molólibdico 85%" y 30 g de etilbenceno, se carga en un matraz de 250 cc equipado con termómetro, condensador de reflujo y tubo Dean-Stark. Este matraz se coloca luego en un baño de aceite de temperatura constante que se mantiene a 200°C . El contenido del matraz se somete a reflujo a la presión atmosférica, durante 48 horas, seguido por filtración a fin de separar cualesquiera sólidos no disueltos; rendimiento 15,2% en peso de molibdeno.
- 20.
- 25.

Análogamente, aplicada la reacción anterior a 110 , 150 , 250 y 300°C hasta no formarse más agua, se obtienen los mismos resultados.

30. b) Análogamente, cuando se utiliza una canti-



dad equivalente de trióxido de molibdeno en lugar del ácido molíbdico del Ejemplo la anterior, se obtiene octanoato de molibdeno; rendimiento, 34% en peso de molibdeno.

5. Análogamente, cuando se utiliza una cantidad equivalente de hexafluoruro de molibdeno, pentacloruro de molibdeno, dióxido de molibdeno, sesquióxido de molibdeno, molibdato potásico o molibdato cálcico, en lugar del trióxido de molibdeno, se obtienen resultados similares.

10. Cuando el Ejemplo 1 anterior se realiza utilizando una cantidad equivalente de trióxido de molibdeno en lugar de ácido molíbdico, y la reacción se aplica de tal modo que hace que la atraviese 1 litro de amoníaco por hora, se obtienen resultados semejantes.

15. Análogamente, cuando la reacción anterior se lleva a cabo con octano, cualquier isómero de xileno o cumeno en lugar de etil-benceno, se obtienen resultados parecidos.

20. Análogamente, cuando la reacción anterior, se realiza con ácido valérico, nafténico, dodecanoico, o ciclohexanoico, en lugar de ácido octanoico, se obtiene valerato de molibdeno, naftenato de molibdeno, dodecanoato de molibdeno, o ciclohexanoato de molibdeno respectivamente.

25. Al aplicar el ejemplo la utilizando molibdeno metálico o sulfuro de molibdeno en lugar de ácido molíbdico, se obtiene un octanoato que contiene 0,04 ó 0,02% en peso de molibdeno respectivamente.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la prácti-



ca, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a

5. una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el número Ser No. 740.975 de 28 de junio de 1968, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo
10. que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CARBOXILATO DE MOLIBDENO, caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la preparación de un
15. carboxilato de molibdeno, caracterizado porque comprende poner en íntimo contacto un óxido o un haluro de molibdeno, un molibdato alcalino o alcalino-térreo de amonio, o una mezcla de óxido y haluro de dicho metal, molibdato alcalino o alcalino-térreo y amoníaco, con
20. un ácido carboxílico, a temperaturas elevadas, mientras se elimina el agua.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación
- 1 caracterizado porque comprende la reacción directa de un compuesto de molibdeno elegido del grupo constituido por óxido o cloruro de molibdeno, molibdato alcalino o alcalino-térreo y molibdato amónico, con un ácido monocarboxílico, a temperatura elevada, mientras se elimina el agua.
- 25.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación
30. 1, caracterizado porque comprende el hacer reaccionar



un compuesto de molibdeno elegido del grupo constituido por óxido o haluro de molibdeno, molibdato alcalino o alcalino-térreo y molibdato amónico, con un ácido monocarboxílico elegido del grupo formado por ácidos monoalifático, monoalícíclico, y monoaromático, a temperaturas elevadas, mientras se retira el agua azeotrópicamente.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto de molibdeno se elige del grupo formado por trióxido de molibdato amónico; el ácido carboxílico se elige del grupo constituido por un ácido alifático inferior, un ácido alifático intermedio y un ácido alifático elevado; la temperatura es superior a 100°C y el agua se elimina azeotrópicamente con un compuesto elegido del grupo integrado por un alquilbenceno inferior y un alcano.

10. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque comprende el hacer reaccionar molibdato amónico con ácido octanoico a temperaturas elevadas, mientras se elimina el agua.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la temperatura de reacción es superior a 100°C y el agua se retira azeotrópicamente.

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la temperatura es de 150 a 250°C y el agua se retira azeotrópicamente con un alquilbenceno inferior o un alcano.

25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el azeotropo es un alquilben-

30.



ceno inferior.

5. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el alquilbenceno inferior es etilbenceno.

10.- Procedimiento para la preparación de un carboxilato de molibdeno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 JUN. 1969

HALCON INTERNATIONAL; INC.,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODER
C/ de Príncipe F. Hernández 22A