

AÑO 1957

Expediente núm.



2371AR

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** INVENCIÓN **237146**

## MEMORIA DESCRIPTIVA

*que se acompaña a la solicitud de*

una **PATENTE DE** invención por 20 años, en España

*a favor de*

la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, de nacionalidad

s u i z a domiciliado en BASILEA (Suiza)

calle de ----- núm. -----

*por:*

« PROCEDIMIENTO PARA LA DESTILACIÓN FRACCIONADA DE MEZCLAS DE  
HALOGENUROS »

Nº 1936

Agente Sr. Jaime Isern Miralles



237146

237146

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA DESTILACIÓN FRACCIONADA DE MEZCLAS DE HALOGENUROS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la destilación de halogenuros inorgánicos anhidros de los elementos del V grupo del sistema periódico. Se refiere, ante todo, por ejemplo a la destilación fraccionada de los pentacloruros de niobio y/o de tantalio.

5.

En la destilación fraccionada de mezclas de halogenuros inorgánicos de los elementos del V grupo del sistema periódico, como es sabido, estorba la presencia de halogenuros metálicos difícilmente volátiles que son sólidos a temperatura ambiente, o a temperatura más alta, presentando por consi-

10.



237 146

5. guiente tendencia a formación de costras. Después de la destilación de las porciones más fácilmente volátiles de una mezcla de halogenuros de esta naturaleza, a menudo la presencia de halogenuros de punto de fusión más elevado y difícilmente volátiles que quedan remanentes en el recipiente de destilación y que van enriqueciéndose en el mismo, ocasiona una incrustación más o menos pasajera que estorba sensiblemente el transcurso sin dificultad de la destilación, puesto que impide una transmisión térmica homogénea, o bien causa sobrecalentamiento local en las paredes del recipiente de destilación, excluyendo simultáneamente la posibilidad deseable, de la eliminación del residuo de destilación en fase líquida del recipiente de destilación. En la destilación de mezclas de pentacloruro de niobio y/o de tantalio que contienen cloruro férrico, el tricloruro férrico, por ejemplo, pasa por sublimación a la fase vapor en grado más alto de lo que su presión de vapor, a la temperatura indicada, permite esperar, dificultando, o bien impidiendo que se obtenga un destilado exento de hierro.
- 10.
- 15.

20. Ahora bien, se ha encontrado que estas desventajas pueden ser ampliamente eliminadas de modo sorprendente sencillo, llevando a cabo la destilación en presencia de un fundente. Según la invención, se mezcla con la mezcla de halogenuros a destilar un fundente y la destilación es efectuada bajo condiciones anhidras, preferentemente a presión normal, eventualmente también bajo presión disminuída, o bajo sobrepresión.
- 25.

30. Como fundentes entran en consideración en el presente procedimiento, sales anhidras y líquidas a la temperatura de destilación de los componentes a eliminar por destilación de las mezclas de halogenuros, y/o mezclas de dichas sales que



237146

- rebañan marcadamente, por una parte, la presión parcial de los cloruros que tienden a formación de costras y, por la otra, el punto de fusión de la mezcla de halogenuros. Como tales han de mencionarse, ante todo, halogenuros metálicos anhidros, de elevado punto de ebullición, o compuestos coordinados de halogenuros metálicos, como vg. sus sales dobles térmicamente estables o aductos. Convenientemente se selecciona tales fundentes o mezclas de los mismos que son líquidos a la temperatura de destilación, o bien que forman una masa fundida con los componentes más difícilmente volátiles de la mezcla de halogenuros a destilar, y que presentan un punto de fusión más alto que los componentes a separar por destilación de la mezcla de halogenuros. Ventajosamente son utilizados tales fundentes que no reaccionan con los halogenuros a separar por destilación, o que sólo se combinan formando compuestos que vuelven a desdoblarse en sus componentes de partida, a la temperatura de destilación. Así se selecciona, como fundentes, por ejemplo, en la destilación fraccionada de mezclas que contienen pentacloruro de niobio y de tantalio, halogenuros metálicos anhidros, o bien sus compuestos coordinados de orden superior, como por ejemplo sus sales dobles o aductos que no reaccionan con los pentacloruros y que presentan un punto de ebullición más alto que el pentacloruro de niobio.

Son inadecuados aquellos halogenuros que forman con los pentacloruros sales dobles estables o de fusión difícil o aquellos que dan compuestos coordinados sublimables.

Como fundentes particularmente valiosos se han demostrado en el presente procedimiento los aductos del oxiclорuro de fósforo que presentan un punto de ebullición más alto que el  $NbCl_5$ . Como tales ha de mencionarse, ante todo, el aducto



237 14614

- de oxiclорuro de fósforo con cloruro de aluminio anhidro y sus mezclas, o bien mezclas de tales aductos con halogenuros metálicos anhidros, particularmente una mezcla del aducto del oxiclорuro de fósforo cloruro de aluminio con cloruro de aluminio anhidro. En lugar de este aducto que contiene fósforo, el cual en sí es muy apropiado, pero que es volátil por encima de 300° bajo presión normal, pueden ser utilizadas ventajosamente como fundentes las sales dobles de halogenuros alcalinos, o bien alcalinotérreos de halogenuros de hierro, zirconio y/o hafnio, como por ejemplo la sal doble de fórmula  $\text{Na}[\overline{\text{FeCl}}_4]$  y aquella de fórmula  $\text{Na}[\overline{\text{AlCl}}_4]$ .
- Las mezclas de halogenuros que han de ser sometidos según el invento a la destilación fraccionada en presencia de un fundente son obtenidos según métodos ya conocidos. Entran en consideración, ante todo, mezclas de cloración obtenidas por cloración de productos naturales, particularmente de minerales oxidicos de los elementos del grupo V del sistema periódico con un agente fijador de oxígeno, como carbón. El presente procedimiento resulta particularmente apropiado para la destilación fraccionada de mezclas de halogenuros que contienen halogenuros de niobio y de tantalio. Tales mezclas pueden ser obtenidas por ejemplo por cloración de materiales que contienen niobio y tantalio en forma oxidada, por ejemplo escorias y, particularmente, concentrados y minerales que eventualmente hayan sido tratados posteriormente con la finalidad de enriquecimiento, o bien mezclas de óxidos de estos dos metales con gas cloro y un reductor, como carbón. Para esta finalidad, las mezclas, usualmente existentes en el arte, de óxidos del niobio y del tantalio, o también los productos naturales que en la mayoría de los casos contienen los dos
5.  
10.  
15.  
20.  
25.  
30.

237 146

14 AG 6



5. elementos en forma de sus óxidos, pueden ser elaboradas, por ejemplo con carbón, en briquetas que entonces son tratadas con gas cloro a 400-1000° en un horno de cubilote, o en un horno tubular. Los productos de cloración así obtenidos, que eventualmente presentan considerables cantidades de oxicluro de niobio, pueden ser sometidos a una cloración ulterior con gas cloro en presencia de carbón, para que se logre una transformación completa de los oxicluros en pentacloruros. Las cantidades principales de los cloruros, igualmente origina-
10. dos en la cloración, de los elementos presentes eventualmente además de niobio y tantalio en los materiales de partida, cuyos compuestos usualmente están presentes como impurezas, como vg. los cloruros de los elementos titanio, estaño, manganeso, etc. pueden ser parcialmente eliminados, por ejemplo ajustando la temperatura en el espacio de cloración y de condensación de los cloruros del niobio y del tantalio, de tal modo
15. que los cloruros de los elementos concomitantes, cuyos puntos de ebullición, o bien de volatilización, en la mayoría de los casos son ampliamente distintos de los de los cloruros de niobio y de tantalio, sean separados ampliamente de estos últimos.
20. En las mezclas así obtenidas, que contienen cloruro de niobio y de tantalio, quedan remanentes en la mayoría de los casos cantidades más o menos considerables de cloruro férrico, cuya tendencia a la formación de costras, o bien a la sublimación en la destilación fraccionada usual, causa dificultades
25. que, según el presente procedimiento, pueden ser fácilmente eliminadas. La destilación según el procedimiento, exenta de estorbos, de las mezclas así obtenidas de productos de cloración, es llevada a cabo mezclando con los productos de cloración, antes de la destilación, a lo menos uno de los fundentes
- 30.

237 146



5. indicados, por ejemplo el aducto de cloruro de aluminio-oxi-  
cloruro de fósforo, o la sal doble de cloruro férrico-cloruro  
sódico, o la sal doble de cloruro de aluminio-cloruro sódico.  
La cantidad de los fundentes a utilizar puede ser variada den-  
tro de amplios límites. Convenientemente se utiliza a lo menos  
tanto del aducto de cloruro de aluminio, cuanto se necesita  
para que la masa fundida quede fluída en el alambique de des-  
tilación hasta el final de la destilación. Se ha demostrado,  
por ejemplo, que en el caso en que la formación de costras  
10. haya sido causada por la presencia de cloruro férrico, basta  
con una cantidad de aducto de aproximadamente un tercio del  
halogenuro presente que forma costras. El aducto a utilizar  
como fundente en la destilación fraccionada de pentacloruros  
de niobio y de tantalio, del oxiclорuro de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ) al  
15. cloruro de aluminio ( $\text{AlCl}_3$ ), ventajosamente es adicionado a  
la mezcla antes del principio de la destilación. Pero también  
puede ser formado in situ, adicionando por ejemplo a una mez-  
cla que contiene cloruro de aluminio, oxiclорuro de fósforo o,  
adicionando a la mezcla de halogenuros a destilar, si no está  
20. presente  $\text{AlCl}_3$ , separadamente uno de otro, tanto  $\text{AlCl}_3$ , como  
 $\text{POCl}_3$ . La sal doble de fórmula  $\text{Na}[\text{FeCl}_4]$ , también puede ser  
formado in situ.

25. Así, la sal doble puede ser formada, por ejemplo, por  
adición de una cantidad dosificada de cloruro sódico seco, fi-  
namente pulverizado, durante la propia destilación en el alam-  
bique de destilación, si la mezcla bruta de halogenuros a des-  
tilar contiene  $\text{FeCl}_3$ . De esta manera la presión parcial del  
 $\text{FeCl}_3$ , queda reducida esencialmente y se facilita la separación  
de éste de los halogenuros más fácilmente volátiles. De modo  
30. análogo son formadas sales dobles entre  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4$  o  $\text{HfCl}_4$   
con cloruro sódico, de manera que los residuos de destilación



14  
237 146

después de efectuada la separación de los halogenuros más fácilmente volátiles consisten esencialmente en mezclas de tales sales dobles. Éstas presentan, según composición, intervalos de fusión de alrededor de 100 a 170°, por ejemplo las sales dobles de Fe, de 120 a 150°C.

5.

La cantidad de los cloruros sódicos adicionados puede ser modificada dentro de amplios límites y depende, como es natural, de la composición de la mezcla de cloruros bruta. Si los productos volátiles consisten principalmente en  $\text{FeCl}_3$ , entonces se adiciona a la mezcla bruta de halogenuros 0.02 a aproximadamente 1.5 moles de  $\text{NaCl}$  por mol de  $\text{FeCl}_3$ , pero preferentemente solamente 1 mol de  $\text{NaCl}$ .

10.

Aparte de cloruro sódico y de los aductos de oxiclorigenuro de fósforo mencionados, entran en consideración como fundentes, además todas aquellas sales que forman sales dobles con  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{ZrCl}_4$ , cuyo punto de fusión en estado puro o en mezcla con halogenuro de metal pesado en exceso es más bajo que el punto de ebullición del pentacloruro de niobio, pero que dan con los halogenuros metálicos difícilmente volátiles, a 200-300°, sales dobles más estables que con pentacloruro de niobio y pentacloruro de tantalio.

15.

20.

El cloruro potásico por ejemplo, forma sales dobles con  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$  y  $\text{TaCl}_5$ , a cuyo efecto la presión de descomposición de  $\text{K}[\overline{\text{TaCl}_6}]$  y  $\text{K}[\overline{\text{NbCl}_6}]$  a 200-300° es esencialmente menor que la de las correspondientes sales dobles de  $\text{NaCl}$ , en cambio mayor que la de  $\text{K}[\overline{\text{FeCl}_4}]$  y  $\text{K}_2[\overline{\text{ZrCl}_6}]$ .

25.

Por adición dosificada (referida a  $\text{FeCl}_3$ ), por consiguiente, entran en cuenta asimismo cloruro potásico, igualmente  $\text{LiCl}$ ,  $\text{RbCl}$  y  $\text{CsCl}$ ; estos últimos, no obstante, son menos interesantes por consideraciones económicas.

30.



237 146<sup>1</sup> 4

5. La destilación según el invento puede ser llevada a cabo bajo sobrepresión, bajo presión disminuída o, ventajosamente, bajo presión normal y, desde luego, bajo condiciones anhidras, eventualmente en atmósfera inerte. Así pueden ser separadas de una mezcla de cloración, obtenida por cloración de un mineral de niobio-tantalio en presencia de carbón, después de la adición de cloruro sódico, o del aducto de cloruro de aluminio- $\text{POCl}_3$ , primero las fracciones que presentan un punto de ebullición más bajo que, por ejemplo, el tetracloruro de titanio, tetracloruro de silicio o de estaño en una fracción previa, interceptando entonces eventualmente por separado entre sí, los pentacloruros de niobio y de tantalio que destilan a 230-260°. La masa fundida queda líquida hasta el final de la destilación; cloruro férrico, cloruro de aluminio y cloruro de zirconio son retenidos práctica y completamente en la masa fundida, juntamente con los cloruros de punto de fusión más elevado. La formación de costras y sublimación son reducidas a un mínimo.
- 10.
- 15.

20. Con la finalidad de recuperar de los residuos de destilación que contienen cloruro sódico, los halogenuros metálicos difícilmente volátiles, estos residuos pueden ser disociados térmicamente por calentamiento a 250-900°. Esto puede tener lugar en atmósfera inerte seca, por ejemplo en la corriente de nitrógeno, en la corriente de cloro, o en atmósfera cloradora, por ejemplo en presencia de fosgeno o de tetracloruro de carbono. Al efecto, los halogenuros metálicos se volatilizan de acuerdo con su punto de sublimación o bien de ebullición, o según la presión de descomposición de las sales dobles. Por apropiada selección de la temperatura se puede llevar a cabo, como es natural, una volatilización fraccionada por la que pueden ser
- 25.
- 30.

237 146<sup>14</sup>



enriquecidos o separados eventualmente de los residuos de destilación volátiles los diferentes halogenuros metálicos. Como residuo de esta descomposición queda remanente cloruro sódico que puede ser utilizado como adición para ulteriores destilaciones brutas de cloruros.

5.

Por otra parte existe la posibilidad de extraer los residuos finamente pulverizados, con tales disolventes anhidros en los que los halogenuros de metal pesado son fácilmente solubles mientras que el cloruro sódico es difícilmente soluble (vg. con alcoholes, cetonas, éteres, ésteres, etc.).

10.

En los siguientes ejemplos, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

15.

E J E M P L O 1.

Empleando un horno previamente calentado a 700°, con un diámetro interior de 60 mm son cloradas briquetas de 80 partes de mineral columbita y 20 partes de negro de humo en una corriente continua de cloro de 1 litro por minuto. La temperatura en el horno de cloración es mantenida durante la transposición a unos 750° y los productos de cloración calientes, con la finalidad de transformar los oxiclорuros en ellos presentes en pentacloruros, son tratados nuevamente con cloro en presencia de carbón, y clorados.

20.

25.

250 partes de los cloruros sólidos que contienen cloruro férrico, así obtenidos, son mezcladas con 50 partes del aducto preparado a base de oxiclорuro de fósforo y cloruro de aluminio anhidro y sometidas a destilación fraccionada en atmósfera de CO<sub>2</sub>. Las fracciones que presentan un punto de ebullición más bajo (TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, etc.), son intercep-

30.

237146

14



5. 10.   
tadas separadamente en una fracción previa. La mezcla de pentacloruro de niobio y de tantalio destilada entre 230-260° es enfriada a temperatura ambiente en un condensador refrigerado por aire, analizada con respecto a hierro, fósforo y aluminio. El fósforo sólo puede ser identificado en trazas, evidentemente por la razón de que el aducto de aluminio destilaba juntamente en grado reducido. El contenido en los demás componentes queda en el orden de magnitud de un 0.1%. La cantidad de pentacloruro de niobio y tantalio separada de esta manera, es de aproximadamente 97 a 98%.

15.   
En un ensayo ulterior puede ser obtenida, por aplicación de una columna fraccionadora mejor y de condiciones ampliamente adiabáticas una fracción de pentacloruro de niobio-pentacloruro de tantalio prácticamente exenta de fósforo que es igualmente prácticamente libre de aluminio y hierro.

20.   
En vez de enfriar hasta temperatura ambiente el condensador refrigerado por aire, los cloruros pueden ser enfriados solamente a unos 210°, por ejemplo por empleo de fosfato de trietilo hirviente como medio de enfriamiento. A esta temperatura los cloruros son aún líquidos y, por consiguiente, más fáciles de elaborar ulteriormente que en estado sólido.

EJEMPLO 2.

25. 30.   
Por cloración de minerales de columbita se obtiene una mezcla bruta de cloruros con un contenido de un 15% de cloruro de hierro (III) referido a la mezcla de cloruros sólidos. A 3000 partes de estos cloruros brutos son adicionados 185 partes de cloruro sódico seco finamente pulverizado. La mezcla así obtenida es cargada en el alambique de destilación y sometida a la destilación fraccionada a 240-260°, a cuyo efecto son obtenidas 2340 partes de una mezcla de pentacloruro de



237 146 14

niobio y de tantalio.

Después de terminada la destilación quedan como residuo en el recipiente de destilación 840 partes de una masa fundida parda fácilmente movable que se solidifica al enfriar.

5.

Con la finalidad de recuperación de los halogenuros metálicos más difícilmente volátiles y del cloruro sódico el residuo es calentado en corriente de cloro a  $480^{\circ}$ . Al efecto son obtenidas 210 partes de un sublimado con menos de 0.1% de hierro, la cual consiste preponderantemente en pentacloruro de niobio y reducidas cantidades de tetracloruro de zirconio.

10.

A continuación, la temperatura es llevada a  $650^{\circ}$ , interceptando una mezcla de  $FeCl_3$  con poco  $ZrCl_4$ . El cloruro sódico remanente contiene aún sólo reducidas cantidades de halogenuros metálicos volátiles, siendo utilizado directamente como adición, a una mezcla de cloruros, bruta ulterior.

15.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios, tiempos y temperaturas más convenientes, así como con los porcentajes más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

20.



237146

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 36.521 del 15 de Agosto de 1956, y 41.769 del 18 de Enero de 1957, existiendo en ambas unidad de invención.

5. 1. Procedimiento para la destilación fraccionada de mezclas de halogenuros, anhídros, de los elementos del V grupo del sistema periódico, c a r a c t e r i z a d o porque se lleva a cabo la destilación en presencia de fundentes anhídros, o bien de mezclas de los mismos.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, para la destilación fraccionada de mezclas de halogenuros que contienen hierro, de elementos del V grupo del sistema periódico, caracterizado porque se adiciona a la mezcla a destilar el fundente antes de la destilación.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza como mezclas de halogenuros productos de cloración de minerales que han sido previamente tratados con la finalidad de su enriquecimiento.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza como mezclas de halogenuros productos de cloración que contienen hierro, a base de óxidos de niobio y de tantalio técnicos.
25. 5. Procedimiento para la destilación de mezclas de halogenuros metálicos que contienen hierro, y que presentan pentacloruro de niobio y de tantalio, caracterizado porque se

237 146 14 AG



adiciona a la mezcla un aducto a base de cloruro de aluminio anhidro y oxiclорuro de fósforo, o bien una mezcla de este aducto con cloruro de aluminio anhidro, llevando a cabo la destilación bajo presión atmosférica.

5.                   6.    Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se adiciona a la mezcla a lo menos tanto aducto cuanto resulte necesario para que la mezcla a destilar quede líquida.
  
10.                  7.    Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza como fundente los aductos de oxiclорuro de fósforo o tetracloruro de zirconio o de hafnio.
  
15.                  8.    Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza como fundente sales dobles de halogenuro alcalino o bien alcalinotérreo de halogenuro de aluminio, de hierro, de zirconio y/o de hafnio.
  
20.                  9.    Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se utiliza como fundente sales dobles de cloruro sódico.
  
25.                  10.   Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque las sales dobles son formadas in situ.
  
30.                  11.   Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se añade a la mezcla a destilar 0.02 a 1.5 moles de cloruro sódico, por mol de tricloruro férrico existente.
  
12.   Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se lleva a cabo la destilación bajo condiciones anhidras en una atmósfera inerte.
  
13.   Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12,

237 146 14 A



5. caracterizado porque con la finalidad de rebajar el punto de fusión se utiliza como fundente mezclas de aductos de oxiclorigenuro de fósforo o mezclas de sales dobles de clorigenuro alcalino, o bien mezclas de tales aductos o sales dobles con sus halogenuros metálicos de partida.

14. Procedimiento para la destilación fraccionada de mezclas de halogenuros

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de catorce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10.

Madrid, a 14 de Agosto de 1957

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

p.a. JAIME ISERN

*P. P.*