

AÑO 1957

Expediente núm. _____



23 8541

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

CIBA SOCIETE ANONYME, de nacionalidad

suiza

domiciliado en Basilea (Suiza).

calle de ===== núm. =====

por:

«PROCEDIMIENTO PARA EL ENRIQUECIMIENTO O LA SEPARACION DE LOS ELEMENTOS NIOBIO Y TANTALO».

Nº 3856

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.



238541

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

por "PROCEDIMIENTO PARA EL ENRIQUECIMIENTO O LA SEPARACION DE
LOS ELEMENTOS NIOBIO Y TANTALO", a favor de la firma suiza
CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la
obtención de halogenuros anhidros de los dos elementos niobio
y tántalo extrayéndolos de mezclas de pentahalogenuros nióbi-
cos y tantálicos, con el cual se logra una fracción de tántalo
5. o niobio comparativamente pura, mientras en la restante parte
componente se obtiene una amplia concentración del otro ele-
mento.

El procedimiento objeto de este invento se caracteri-
za por hacer reaccionar mezclas de pentahalogenuros, en espe-
10. cial mezclas de pentacloruro de niobio y pentacloruro de tán-



238541

talo, y halogenuros metálicos que forman sales dobles con el pentacloruro de tántalo, y por separar las sales dobles ricas en tántalo que se han formado en la reacción de una fracción enriquecida en niobio.

5. Las mezclas de pentahalogenuros de niobio y tántalo que deben emplearse como materias primeras en el procedimiento que aquí se expone pueden prepararse por métodos que ya se conocen. Así, por ejemplo, pueden obtenerse por cloración de materiales que contienen niobio y tántalo en forma oxidada,
10. tal como son las escorias y en especial los concentrados y menas que con fines de concentración se tratan a veces posteriormente, o bien mezclas de óxidos de dichos dos metales, que se tratan con gas cloro y un reductor, como por ejemplo el carbón. Para esta finalidad pueden por ejemplo elaborarse
15. con carbón, dándoles forma de briquetas, las mezclas de óxidos de niobio y tántalo que corrientemente suministra la industria o también los productos naturales que contienen ambos elementos, la mayoría de las veces en forma de óxidos, y tratarse luego las briquetas con gas cloro a temperatura de
20. 400 a 1000° en un horno de cuba o de tubo. Los productos de cloración obtenidos de este modo, los cuales en ciertos casos presentan respetables cantidades de oxiclورو de niobio, pueden ser sometidos a otra cloración más con gas cloro en presencia de carbón, para que se obtenga una transformación completa del oxiclورو en pentacloruro. La mayor parte de los
25. cloruros que se producen durante la cloración con los elementos que en determinados casos acompañan al niobio y al tántalo en los materiales empleados como materias primeras, cloruros cuyas combinaciones están ordinariamente presentes en cantidad de impurezas, como por ejemplo los cloruros de los ele-
- 30.



238541

- mentos titanio, estaño, manganeso, etc., pueden eliminarse parcialmente graduando la temperatura en el lugar de cloración y en el de condensación de los cloruros del niobio y del tántalo de tal modo que los cloruros de los elementos acompañantes, cuyos puntos de ebullición y de volatilización son la mayoría de las veces muy diferentes de los de los cloruros de niobio y de tántalo, sean en gran parte separados de los últimamente citados.
- 5.
10. En calidad de halogenuros metálicos que pueden formar sales dobles con el pentacloruro de tántalo deben considerarse, además de los halogenuros de talio, en primer lugar los halogenuros alcalinos y alcalinotérreos, y de éstos con mayor ventaja los halogenuros de litio, o los cloruros alcalinos y alcalinotérreos cuyos iones metálicos poseen mayor diámetro que el ion de sodio. Como especialmente ventajoso se ha revelado el cloruro potásico anhidro.
- 15.
20. La reacción a que, de conformidad a este invento, deben someterse las mezclas de pentahalogenuro de niobio y tántalo junto con los halogenuros metálicos alcalinos o alcalinotérreos para la obtención de las sales dobles ricas en tántalo estables a temperaturas inferiores, es decir, hasta unos 500°, puede efectuarse bajo presión o en vaso abierto. Lo más conveniente es efectuarla con exclusión de humedad y en atmósfera inerte, por ejemplo bajo una atmósfera seca de
25. nitrógeno o de bióxido de carbono. Se entiende, desde luego, que al efectuar esta reacción la temperatura ha de mantenerse por debajo de la temperatura de descomposición de las sales dobles que se han originado, o sea por debajo de 500° aproximadamente. A una temperatura de más de 300° aproximadamente
30. se obtiene ya una velocidad de reacción bastante grande. Tam-



238541

- bién es posible actuar por encima de 500° , es decir hasta unos 900° , en el caso de que se trabaje bajo presión y de esta manera se eleve en forma correspondiente la temperatura de descomposición de las sales dobles. Por consiguiente las mezclas de pentacloruro pueden llevarse ventajosamente a reacción con agitación mecánica en un dispositivo en que en caso dado se ha hecho precedentemente al vacío, poniéndolas con cloruro potásico seco finamente pulverizado, que eventualmente ha sido diluído en un vehículo inerte, como el carbón. En lugar de cloruro potásico pueden emplearse también mezclas de cloruro potásico con su sal doble de pentacloruro de tántalo o niobio, para lo cual la mezcla ha de presentar de preferencia un contenido de cloruro potásico correspondiente a la cantidad de $NbCl_5$ o $TaCl_5$ existente en la mezcla de pentacloruro.
5. También se puede, por ejemplo, llevar a reacción con KCl a temperatura de 300 a 500° en un horno de cuba o de tubo, que contenga cloruro potásico en forma pura o bien diluída en un vehículo indiferente, a los pentacloruros del niobio y del tántalo diluídos en un vehículo indiferente (como por ejemplo el nitrógeno). En este caso es ventajoso hacer circular varias veces sobre el KCl introducido los gases de escape de la primera reacción, para que reaccione en lo máximo que sea posible todo el pentacloruro de tántalo existente todavía en los gases de escape.
10. El quimismo de la reacción se explica verosímilmente en la siguiente forma: primariamente, se forman las dos sales dobles del cloruro potásico, a saber, la del pentacloruro de niobio y la del pentacloruro de tántalo. Sin embargo, las sales dobles del pentacloruro de tántalo son por lo general más estables que las correspondientes sales dobles del niobio, de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



238541

lo cual se deriva la posibilidad de separar la fracción de niobio y la fracción de tántalo.

Las sales dobles pueden prepararse también, en lugar de reacción entre fases gaseosas y sólidas, por reacción entre fases flúidas y sólidas.

5.

Con tal objeto se puede tratar, por ejemplo, cloruro potásico anhidro con los pentacloruros fundidos o en presencia de un disolvente inerte.

Igualmente el hecho de que el $TaCl_5$ forme con los halogenuros alcalinos y alcalinotérreos sales dobles más estables que el $NbCl_5$ puede aprovecharse para la refinación del pentacloruro de niobio haciendo que, en conformidad con el invento que presentamos, la refinación se efectúe por adsorción cromatográfica. En calidad de columna de adsorción se emplea una columna de halogenuros alcalinos o alcalinotérreos en estado pulverizado y en forma anhidra.

10.

15.

Para disolventes de los pentacloruros deben tenerse en cuenta los disolventes anhidros que no reaccionan con los pentacloruros, o que a lo sumo reaccionan con formación de solvato, sobre todo el $SOCl_2$, el S_2Cl_2 , el SCl_2 , el SO_2Cl_2 o el C_2H_5Br .

20.

Para lograr la exclusión más completa posible del tántalo es recomendable hacer pasar varias veces por la columna los diversos eluatos de la separación cromatográfica, con lo que se obtiene una fracción de niobio cada vez más pura, mientras que el tántalo queda retenido en la columna en forma de sal doble.

25.

Para la formación de las sales dobles hay que escoger las cantidades de material alcalino o alcalinotérreo de

30.

manera que para un mol del pentahalogenuro de tántalo existen-



238541

te en la mezcla se aplique por lo menos un mol de halogenuro alcalino o 2/5 de mol de halogenuro alcalinotérreo.

5. La separación de las sales dobles ricas en tántalo de la fracción rica en niobio no ofrece ninguna clase de dificultades especiales. En el caso de que la formación de las sales dobles se haya efectuado entre una fase vaporosa y una fase sólida, las sales dobles quedan en forma de residuo, mientras el NbCl_5 se concentra en la fase vaporosa. Si la formación de las sales dobles se ha efectuado por reacción en fase flúida, como por ejemplo por cromatografía en una columna compuesta de fluoruro potásico sólido, se pueden obtener pentahalogenuros de niobio, después de la separación por destilación del solvente empleado, del producto de reacción remanente, por medio de la disociación térmica, mientras que la sal doble tantálica, de mayor punto de fusión, permanece en la columna y puede extraerse igualmente de ésta.
- 10.
- 15.

20. Para regenerar los pentahalogenuros de tántalo contenidos en las sales dobles que se han formado pueden escindirse térmicamente dichas sales dobles, es decir, tratándolas a temperatura superior a 500° , de preferencia entre $550-800^\circ$, con lo cual se obtienen los halogenuros en forma de sublimato. Esta descomposición térmica de las sales dobles puede efectuarse también bajo presión reducida. Con empleo de dos "moving beds" (por ejemplo, una de 280 a 500° , para la formación de sal doble, y otra segunda para la disgregación térmica de la sal doble, de 550 a 800° por ejemplo) puede realizarse el procedimiento en forma continua, con lo que se obtiene por un lado una fracción de niobio concentrada y por el otro lado un pentahalogenuro de tántalo. Aplicando el cloruro potásico en un vehículo indiferente, o mediante dilución del cloruro potásico
- 25.
- 30.



238541

con una masa de dicha clase (por ejemplo, carbón), puede evitarse el peligro de la conglomeración.

Después de la disgregación de las sales dobles puede hacerse afluir de nuevo al proceso, sin más, el halogenuro metálico alcalino o alcalinotérreo que queda durante la escisión o disociación térmica. De esta manera se pueden preparar en un solo ciclo pentahalogenuros prácticamente puros, o sea muy concentrados, correspondientes a las mezclas de halogenuros indicadas, con lo cual sólo hay que alimentar de nuevo el proceso con las cantidades consumidas de halogenuros de niobio y de tántalo y en determinados casos las cantidades que falten de halogenuros metálicos alcalinos o alcalinotérreos a causa de posibles pérdidas, aparte, en el caso de que la separación se haya efectuado por cromatografía de una solución, las cantidades que falten de disolvente.

Los pentahalogenuros de los metales niobio y tántalo que se obtienen por el procedimiento que aquí exponemos pueden someterse a destilación o sublimación con el objeto de purificarlos más. Sin embargo, después de la sublimación disgregadora se obtienen ya de las sales dobles, en general, halogenuros fuertemente concentrados, cuya pureza es suficiente en todos los sentidos para muchas aplicaciones industriales.

Por consiguiente, el procedimiento que presentamos se ha revelado especialmente ventajoso para la obtención del pentacloruro de niobio al estado puro.

En los ejemplos que se dan a continuación, las temperaturas están registradas en grados Celsius.

E J E M P L O 1.

Se hace pasar por una capa de unos 40 cm de longitud, compuesta de cloruro potásico seco y granulado, una mezcla de



2385

pentacloruro de niobio y pentacloruro de tántalo (correspondiente a un contenido de 36.5% de Nb₂O₅ y 63.5% de Ta₂O₅) en una corriente de nitrógeno seca. Durante esto se mantiene el cloruro potásico a 300°.

5. El análisis del sublimado condensado tras de la capa de cloruro potásico da los siguientes contenidos:

Nb ₂ O ₅	92.0%
Ta ₂ O ₅	8.0%

10. En una serie de ensayos se determina la composición del sublimado en función de la temperatura de la capa de KCl absorbadora:

Temperatura del KCl	350°	400°	450°	500°
Composición del sublimado				
% de Nb ₂ O ₅	87.1	73.5	49.0	36.5
% de Ta ₂ O ₅	12.9	26.5	51.0	63.5

E J E M P L O 2.

15. Se disuelve en 200 g de cloruro de tionilo una mezola destilada de pentacloruros de niobio y de tántalo, compuesta de 4.2 g de NbCl₅ y 0.64 g de TaCl₅ (esto corresponde a una composición de 83.8% de Nb₂O₅ y 16.2% de Ta₂O₅), y se filtra la solución bajo atmósfera seca inerte. Luego se hace pasar esta solución por una columna de fluoruro potásico.

20. La columna de absorción, compuesta de una capa de 45 cm de altura de fluoruro potásico anhidro finamente pulverizado



23854

con 2 cm de diámetro, se acondiciona con cloruro de tionilo.

Se hace atravesar esta columna cuatro veces por la solución pentaclorurada, con una velocidad de unos 200 ml por hora.

5. De la solución que ha atravesado la columna se retira cada vez 10 ml, de los que se evapora el SOCl_2 , y se transforma el residuo en óxido después de la hidrólisis amoniaca.

Después de pasar la solución por cuarta vez, se lava la columna con 200 g de SOCl_2 fresco.

10. La Tabla que se presenta a continuación contiene las composiciones de los pentacloruros después de cada paso, averiguadas espectrográficamente, así como las composiciones de los pentacloruros extraídos por el lavado con SOCl_2 fresco, calculados como óxidos.

	% Nb_2O_5	% Ta_2O_5
Mezcla inicial	83.8	16.2
después del primer paso	96.6	3.1
después del segundo paso	98.9	1.1
después del tercer paso	99.3	0.7
después del cuarto paso	> 99.9	< 0.1
Líquido de lavado	> 99.9	< 0.1

15. Tiene lugar, por consiguiente, una absorción preferente del tántalo en KF ; después de la evaporación del SOCl_2 contenido en los eluatos queda como residuo principalmente la sal doble de fluoruro potásico del NbCl_5 . De esta sal doble se puede obtener por calentamiento en atmósfera inerte a tem-



23854

peratura de 550 a 800° pentacloruro de niobio o bien $NbCl_3F_2$ prácticamente exentos de tántalo.

E J E M P L O 3.

5. Se calientan bajo reflujo durante 2 1/2 horas 27 partes en peso de $NbCl_5$, 21 partes en peso de $TaCl_5$ y 3.75 partes en peso de KF seco. A continuación se eliminan todos los productos volátiles hasta cerca de 300° (sin columna de fraccionamiento).

10. Se obtienen 25.3 partes de destilado, mientras que quedan 26.33 partes de una masa de fusión amarilla como residuo.

El análisis que damos a continuación demuestra que el KF reaccionó predominantemente con $TaCl_5$, con formación de sal doble, y que el $NbCl_5$ está concentrado en el destilado.

	% Nb_2O_5	% Ta_2O_5
Composición inicial	50.7	49.3
Composición del destilado	81.5	18.5
Residuo de destilación	22.0	78.0

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 y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

20.



238541

NOTA

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas siguientes reivindicaciones, con prioridad suizas núms. 39.567 del 13 de Noviembre de 1.956 y 42.202 del 31 de Enero de 1.957, existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para el enriquecimiento y la separación de los elementos niobio y tántalo de sus mezclas pentahalogenúricas, c a r a c t e r i z a d o por el hecho de hacer reaccionar entre sí mezclas de pentahalogenuros, especialmente mezclas de pentacloruro de niobio y pentacloruro de tántalo, y halogenuros metálicos que forman sales dobles con el pentacloruro de tántalo, y por separar de una fracción enriquecida en niobio las sales dobles ricas en tántalo que se han formado.
10. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de emplear halogenuros metálicos alcalinos o alcalinotérreos para la formación de la sal doble.
15. 3. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de emplear para la formación de la sal doble halogenuros de litio o bien halogenuros metálicos alcalinos o alcalinotérreos cuyos iones metálicos poseen un diámetro mayor que el ion de sodio.
20. 4. Procedimiento en conformidad a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de emplear para la formación de la sal doble fluoruro potásico o cloruro potásico anhidros y exentos de oxígeno en todo lo posible.
- 25.



238541

5. Procedimiento en conformidad a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de efectuar la formación de la sal doble a una temperatura máxima de 500° , de preferencia entre 300 y 500° , o bien a una temperatura de 500 a 900° con el correspondiente aumento de presión.
5. 6. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de efectuar la formación de la sal doble en presencia de un disolvente inerte, de preferencia en presencia de cloruro de tionilo.
10. 7. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de hacer reaccionar, para la formación de la sal doble, pentacloruros en estado gaseoso con cloruro potásico sólido.
15. 8. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de hacer reaccionar, para la preparación de las sales dobles, los pentacloruros con una mezcla compuesta de cloruro potásico y la sal doble cloruradopotásica del pentacloruro de niobio o de tántalo.
20. 9. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de emplear, por cada mol de pentacloruro de tántalo presente en la mezcla de pentacloruro empleada, 1 mol, por lo menos, de cloruro potásico.
25. 10. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de diluir los pentacloruros gaseosos con un gas inerte, en especial el nitrógeno.
30. 11. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por el hecho de disgregar térmicamente a $550-800^{\circ}$ de temperatura, en caso dado bajo



238541

presión reducida, las sales dobles obtenidas, a fin de efectuar la regeneración del $TaCl_5$ o el $NbCl_5$.

5. 12. Procedimiento según la reivindicación 1, para la obtención de una fracción de niobio muy pura por la separación cromatográfica de una mezcla que contenga pentacloruro de niobio y pentacloruro de tántalo, caracterizado por el hecho de poner en contacto con halogenuros metálicos alcalinos o alcalinotérreos, en estado sólido y anhidro, la mezcla disuelta en disolventes inertes, y por separar de los halogenuros sólidos la solución.
- 10.

13. Procedimiento para el enriquecimiento o la separación de los elementos Niobio y Tántalo.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria la cual consta de 13 hojas foliadas y escritas a máquina por una de sus caras.

Madrid, a 12 de Noviembre de 1.957.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a. JAIME ISERN

D. P.

tr:sb.
N:m.m.
M:mr.