



327015

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CLORUROS INORGANICOS"
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en
BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Existe la necesidad de procedimientos racionales y baratos para la preparación de los cloruros de los elementos vanadio, molibdeno, volframio, tantalio, niobio, titanio y boro, y en particular de los cloruros de los metales tantalio y niobio. Se sabe que algunos de estos cloruros pueden prepararse por cloración de aleaciones ferrosas de tales elementos. Con este procedimiento, además del cloruro del elemento de aleación, se origina siempre cloruro férrico. La separación de los cloruros originados ofrece dificultades. En los procedimientos conocidos hasta ahora, la

5.

10.

327015



- cloración de las aleaciones de hierro se efectúa mediante cloro gaseoso, que se hace pasar por un lecho de la aleación en trozos y calentada. Para separar el cloruro férrico, se hace pasar la mezcla de vapores de cloruro por un lecho de cloruro sódico calentado, con lo cual se retiene el cloruro férrico, y el cloruro del elemento de aleación queda en forma de vapor y puede condensarse por separado. Para la realización de este procedimiento se necesita un equipo complicado. Por otra parte, presenta desventajas en el aspecto de la técnica calórica. Estas desventajas proceden de que la cloración se efectúe en aleaciones de hierro en trozos. La cloración tiene curso exotérmico, de modo que deben establecerse dispositivos de refrigeración, cuya acción sin embargo no es eficaz en el grado deseado porque la descarga de calor del material en trozos resulta insuficiente e irregular. Por otra parte, es necesario calentar el lecho de cloruro sódico, que se requiere para la absorción de cloruro de hierro, a una temperatura elevada a la cual el complejo de cloruro sódico/cloruro de hierro esté líquido.
5. El invento que aquí se expone tiene por objeto superar las desventajas que se han descrito. Se refiere a un procedimiento para la preparación de cloruro de vanadio, molibdeno, wolframio, tantalio, niobio, titanio y boro por cloración de aleaciones de hierro, de carburo o desechos de metal duro de estos elementos y se caracteriza por aportarse una mezcla de una aleación tal, de un carburo o de desechos de metal duro con cloruro sódico a una fusión líquida de cloruro sódico y cloruro férrico, apartarse de la zona de reacción el clo-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

327015²¹



ruro gaseoso que se origina del elemento de la aleación o del carburo y condensársele.

- En el procedimiento aquí expuesto, la aleación de hierro o el carburo no se cloran por medio de cloro gaseoso, sino por medio del cloruro férrico complejo que se halla en la fusión y el que se origina. Si se procede en operación discontinua, la fusión es utilizable hasta que se ha reducido la mayor parte del cloruro férrico. Si ha de actuarse en forma continúa, es conveniente proceder a la cloración del cloruro de hierro mediante la introducción de cloro gaseoso en la fusión. Esto puede efectuarse dentro o fuera de la zona de reacción, con lo cual se logra un rendimiento de cloro prácticamente del 100 % y se evita el exceso de cloro ineludible en los procedimientos de cloración usuales. La ausencia de los gases extraños que caracterizan a una cloración convencional (CO , CO_2 , HCl , exceso de Cl_2), permite aquí la ventajosa condensación del cloruro de metal en forma de líquido; se evitan así los inconvenientes de equipo de una condensación sólida a partir de la fase de vapor.
5. La gama de temperatura en que puede realizarse el procedimiento aquí expuesto es bastante amplia y se extiende de los 155 a los 700° C; de preferencia se eligen temperaturas de la fusión de 400 a 600° C. Para que el procedimiento se desarrolle sin perturbaciones, tiene también importancia el tamaño granular de la aleación; es conveniente que cuando se actúa en forma discontinua el tamaño granular se halle entre 1 y 5 mm, mientras para el trabajo con-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

327015



- tinuo son apropiados tamaños granularse más finos. Las aleaciones demasiado finas suelen reaccionar con excesiva violencia, y las aleaciones con grano más grueso, demasiado lentamente. La adición del cloruro de sodio se efectúa convenientemente en cantidades estequiométricas, y de preferencia se emplea un exceso del 10 % aproximadamente.
- 5.

- El procedimiento de este invento sirve sobre todo para la preparación de pentacloruro de niobio y pentacloruro de tantalio a partir de las correspondientes aleaciones de hierro, en cuyo caso se emplean con particular ventaja aleaciones como las que se originan en el tratamiento de minerales oxidados con aluminio, silicio o carbono. Pueden utilizarse también aleaciones que, además de hierro, contengan varios metales, como ferro-niobio-tantalio.
- 10.

- El procedimiento, como ya se ha dicho, se presta también para la preparación de cloruros a partir de carburos o para la elaboración de desechos de metal duro con recuperación de wolframio, titanio, niobio y tantalio en forma de los correspondientes cloruros, que después de la conversión en óxidos y la carburación consecutiva pueden volver a
- 15.

- emplearse para la fabricación de metal duro. El procedimiento puede llevarse a cabo en equipo sencillo y permite una regulación/de ^{simple} la temperatura, porque el medio de reacción está constituido por una fusión líquida que facilita una buena transmisión de calor.
- 20.
- 25.



327015

EJEMPLO 1

- En un matraz de sulfonación de 500 cc, provisto de tubuladura de relleno y de tubo de descarga de gas, se calientan a 400°C 81,1 g de FeCl_3 sublimado, con 29,2 g de NaCl. Al complejo líquido que se origina se añade, agitando, una mezcla de 20 g de ferroniobio (67 % de niobio), de tamaño granular > 250 micras, y 8 g de NaCl (fundido previamente a 900°C). El ferroniobio reacciona con el complejo de FeCl_3 -NaCl con formación de NbCl_5 . Los vapores de NbCl_5 que se originan se descargan del matraz y se condensan. El rendimiento de NbCl_5 es de 27,2 g, o sea el 69,8 del teórico. El contenido de hierro es de 400 ppm de Fe.

EJEMPLO 2

- En un matraz de vidrio para sulfonación, de 10 litros y provisto de tubuladura de relleno y tubo para admisión y descarga de gas, se calienta a 400°C una mezcla de 3,24 kg de FeCl_3 sublimado y 1,17 kg de NaCl fundido. En el líquido que se origina se introducen 0,9 m³ de cloro por hora.
- Además se aporta a la fusión, cada 10 minutos, una mezcla de 300 g de ferroniobio de tamaño granular > 1 mm y 102 g de NaCl. Los vapores de cloruro que se originan se descargan del matraz y se condensan en forma líquida. Al cabo de 2 horas se interrumpe la prueba y se pesa el clo-

327015²¹ MA



ruro originado. El peso del material condensado es de 6,33 kg, o sea el 98,4 % de la teoría. El contenido de hierro del producto es de 130 ppm.

EJEMPLO 3

5. En un matraz de vidrio para sulfonación, de 2 litros y provisto de tubuladura de relleno y tubo para la admisión y la descarga de gas, se calientan a 550°C unos 400 cc de NaFeCl_4 . Luego se añade primeramente una mezcla de 9,75 g de NaCl y 30 g de ferrotantalio. Al cabo de unos 3
10. minutos se añade diez veces, a intervalos de 10 minutos cada uno, una mezcla de $32,5 \frac{\text{g}}{\text{de}}$ NaCl y 100 g de ferrotantalio. Al mismo tiempo se introducen en la fusión $0,2 \text{ m}^3$ de cloro. Se condensan los cloruros que se van originando y, terminada la prueba, se prosigue todavía la introducción de
15. cloro hasta que la fusión ya no lo absorbe más. El peso de los cloruros es de 1,23 kg, lo que corresponde a un rendimiento de 82,5 %. El contenido de hierro del producto obtenido es de 800 ppm.

Por el mismo método se tratan los siguientes

20. compuestos y metales:
- ferrotitanio,
 - ferrovolframio,
 - ferromolibdeno,
 - ferrovanadio,
25. tantalio metálico,
- niobio metálico,



327015

TaC y

NbC.

La tabla que sigue informa sobre la temperatura más favorable de reacción, el rendimiento, la composición de los cloruros obtenidos y el contenido de hierro de los cloruros.

	Compuesto de aleación	Temperatura de reacción, en ° C	Rendimiento %	Producto	Contenido de hierro
10.	Ferrotitanio	550	80,0	TiCl ₄	alrededor de 100 ppm
	Ferrovolframio	600	70,7	WCl _{5,3}	0,5 %
	Ferromolibdeno	580	85,3	MoCl _{4,25}	0,5 %
	Ferrovandio	540	85,1	VCl ₄	alrededor de 200 ppm
15.	Tantalio	430	95,7	TaCl ₅	0,94 %
	Niobio	360	86,0	NbCl ₅	0,3 %
	Carburo de tantalio	550	75,4	TaCl ₅	4,5 %
	Carburo de niobio	480	93,1	NbCl ₅	1,96 %
20.	Desechos de metal duro	650	85,3	{ TiCl ₄ TaCl ₅ NbCl ₅ WCl ₆	7,3 %

327015



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms.

7144/65 del 22.5.65 y 5515/66 del 14.4.66, existiendo en ellas
5. unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de cloruros inorgánicos, tales como de vanadio, el molibdeno, el wolframio, el tantalio, el niobio, el titanio y el boro, por cloración de aleaciones de hierro, de carburos o de desechos de metal duro
10. de estos elementos, que se caracteriza por introducirse en una fusión líquida, a base de cloruro sódico y cloruro férrico, una mezcla de una aleación tal, de un carburo o de desechos de metal duro con cloruro sódico, apartarse de la zona de reacción el cloruro gaseoso que se origina del elemento de la aleación
15. o del carburo y condensarse dicho cloruro gaseoso.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza por efectuarse la cloración a temperaturas entre 155 y 700° C, y preferentemente entre 400 y 600° C.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y
20. 2, que se caracteriza en que el tamaño granular de la aleación es de 1 a 5 mm aproximadamente.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por añadirse el cloruro sódico en un

327015



exceso del 10 % aproximadamente sobre la cantidad calculada estequimétricamente.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza por emplearse ferroniobio o ferrotantalio.

5. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza por emplearse aleaciones de hierro como las que se originan en el tratamiento de minerales con aluminio.

10. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza en que, dentro o fuera de la zona de reacción, se introduce cloro en la fusión de cloruro sódico y cloruro férrico, para clorar el cloruro ferroso formado y convertirlo en cloruro férrico.

15. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, que se caracteriza por condensarse en forma líquida el cloruro vaporoso del elemento de la aleación o del carburo.

9. Procedimiento para la preparación de cloruros inorgánicos.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de nueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 21 de Mayo de 1966
D.a.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ