

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 681**

51 Int. Cl.:

**C01G 41/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2008 PCT/EP2008/050995**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2008 WO08092837**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2008 E 08708312 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2118017**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de hidratos de parawolframato de amonio y parawolframato de amonio decahidrato**

30 Prioridad:

**02.02.2007 DE 102007005286**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.04.2017**

73 Titular/es:

**H.C. STARCK GMBH (100.0%)  
IM SCHLEEKE 78-91  
38642 GOSLAR, DE**

72 Inventor/es:

**STOLLER, VIKTOR;  
ERB, MICHAEL;  
MEESE-MARKTSCHIEFFEL, JULIANE;  
LOHSE, MICHAEL;  
MARSCHALL, KLAUS-JÜRGEN y  
SCHRUMPF, FRANK**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 608 681 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de hidratos de parawolframato de amonio y parawolframato de amonio decahidrato

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de hidratos de parawolframato de amonio muy puros, así como a parawolframato de amonio decahidrato con una estructura cristalina seleccionada.

Hidratos de parawolframato de amonio (denominados en lo que sigue APW) son productos intermedios conocidos para la preparación de metal wolframato, de catalizadores con contenido en wolframio o de sustancias duras a base de wolframio, por ejemplo de carburos de wolframio.

10 La preparación de APW muy puro tiene lugar básicamente a través de la disgregación de ácidos o bien lejías o bien masas fundidas de concentrados con contenido en wolframio o bien desechos de wolframio con subsiguientes etapas de purificación a través de procesos de precipitación y extracción líquido-líquido. La disolución purificada se concentra, por norma general, mediante evaporación, separándose finalmente APW por cristalización.

15 En la publicación "Kristallographische Untersuchung der Ammoniumparawolframate (Zeitschrift für Kristallographie, Tomo 120, Págs. 216-228 (1964))" de M. Hähnert se describe que APW x 10 H<sub>2</sub>O se forma en el caso de lenta evaporación de una disolución de wolframato de amonio, preparada a partir de WO<sub>3</sub> y disolución de NH<sub>3</sub>. Los cristales presentan una morfología acicular. La densidad aparente del producto asciende a 0,7 g/cm<sup>3</sup>. En este caso, no se trata de un procedimiento a gran escala, sino de un procedimiento preparativo de laboratorio.

Otras vías para la preparación de APW x 10 H<sub>2</sub>O se describen en el artículo "Characterisation of various commercial forms of ammonium paratungstate powder, Journal of Material Science N° 10 (1975), páginas 571-577".

20 En una variante del procedimiento, una disolución de wolframato de amonio, preparada a partir de ácido W y disolución de NH<sub>3</sub> en exceso, se somete a una liofilización. El producto resultante presenta una morfología cristalina frágil y malamente marcada, y la densidad aparente asciende a 1,03 g/cm<sup>3</sup>. En el caso de una segunda variante del procedimiento, una disolución de wolframato de amonio, preparada como se ha descrito arriba, se neutraliza lentamente a temperatura ambiente con disolución de HCl. Los cristales aciculares resultantes presentan una longitud de 16-70 µm y una anchura de 2-14 µm, y la densidad aparente asciende a 1,46 g/cm<sup>3</sup>. En el caso de ambos procedimientos, resulta APW x 10 H<sub>2</sub>O con una densidad aparente pequeña, y la pureza necesaria del producto sólo puede alcanzarse con el empleo de ácido W limpio. Además, en este caso, la realización de una liofilización o bien, en el otro caso, el empleo de disolución de HCl limpia, conduce a costes del proceso muy elevados. En el caso de utilizar HCl, el producto presenta, condicionado por el procedimiento, una impureza de cloruro.

35 En el libro científico "Metallurgie der seltenen Metalle, Seligman, Krejn y Samsonov (1978), Verlag Metallurgia (URSS), págs. 62-63" se describe un procedimiento a gran escala para la preparación de APW x 10 H<sub>2</sub>O, como sigue. Concentrado de scheelita se disgrega con disolución de HCl a 90-100°C, de modo que resulta ácido W. El ácido W se disuelve a continuación con disolución de NH<sub>3</sub>, y la disolución se enfría. La disolución de wolframato de amonio resultante se neutraliza, bajo agitación, lentamente con disolución de HCl a un valor del pH de 7,3 a 7,4. Después de un tiempo de permanencia de 24 horas, se separa el producto APW x 10 H<sub>2</sub>O. Los cristales aciculares presentan una longitud de 15-25 µm y una anchura de 1-3 µm y la densidad aparente asciende a 0,98 g/cm<sup>3</sup>. El rendimiento de la cristalización asciende en este caso a 85-90%. Este producto contiene todavía cantidades considerables de impurezas. Otro inconveniente de este procedimiento es el elevado consumo de disolución de HCl limpia y la gran cantidad de disolución de NH<sub>4</sub>Cl con contenido en W a elaborar (aguas madre).

40 En la Figura 1 se representa una fotografía de microscopía de electrones de barrido (REM) de un producto preparado según este procedimiento.

45 Es conocido que para la preparación de sales de W muy puras se emplean disoluciones limpias de wolframato de amonio. Estas disoluciones se preparan a gran escala habitualmente de manera que después de la disgregación de lejía de sosa o bien sosa de concentrados de W y de la subsiguiente precipitación de impurezas de P, As, Si y Mo bajo la adición de sales de Mg, Al e hidrógeno-sulfuro de sodio se lleva a cabo una extracción líquido-líquido utilizando fases orgánicas con contenido en aminas. La formación parasitaria de APW x 10 H<sub>2</sub>O en la realización de una re-extracción líquido-líquido con disolución de NH<sub>3</sub> se menciona en los documentos US-A-4.450.144 y US-A-4.092.400. No obstante, el objetivo de estos procedimientos es la preparación de disolución más limpia de

wolframato de amonio que se reprocesa a través de una cristalización por evaporación para formar APW x 10 H<sub>2</sub>O. La formación de APW x 10 H<sub>2</sub>O en la re-extracción conduce en el caso de los procedimientos mencionados a un empeoramiento de la separación de fases, de la pureza del producto APW x 4 H<sub>2</sub>O y del rendimiento de cristalización. Por lo tanto, en los citados documentos de patente se describen posibilidades de cómo se puede reducir o bien evitar la formación de cristalizados de APW x 10 H<sub>2</sub>O en la re-extracción.

Un procedimiento para la preparación de APW a través de la disgregación de concentrados de W con subsiguiente extracción líquido-líquido de los compuestos de wolframio y la subsiguiente re-extracción con disolución de NH<sub>3</sub> se describe en el documento DE-AS-1.150.962. También aquí se utiliza una fase de amina orgánica (alquilamina terciaria) para la separación de wolframio a partir de disolución de disgregación con contenido en W. Según este procedimiento, como se puede deducir del ejemplo adjunto, la fase de amina orgánica cargada con 23-27 g/l de wolframio se dispone en un dispositivo de sedimentación, en forma de una torre larga y se re-extrae mediante la adición gota a gota de disolución de NH<sub>3</sub> al 5-29%. La re-extracción tiene lugar a una relación molar de NH<sub>3</sub>:W de las disoluciones de partida, en función de la realización, entre 3,6 : 1 y 50,1 : 1 y una relación de fase orgánica (OP) a disolución acuosa de NH<sub>3</sub> entre 2,1 : 1 y 5,5 : 1. El producto APW resultante se filtra finalmente y se seca. La realización de la re-extracción según este procedimiento conduce a un producto APW x 10 H<sub>2</sub>O acicular finamente cristalino con una OP adherida a la superficie y una baja densidad aparente de < 1,0 g/cm<sup>3</sup>. En la Figura 2 se representa una fotografía REM de un producto preparado según este procedimiento. Un análisis químico del producto muestra una elevada proporción de impurezas de carbono de 5000-10000 ppm. Por estos motivos, el material no es adecuado para etapas de re-procesamiento adicionales. Además, la separación de fases tiene lugar en la re-extracción, tal como se describe en el documento, sólo después de un prolongado reposo. Esto ha de atribuirse al carácter finamente cristalino del producto. En virtud del elevado contenido en W de las aguas madre, que resulta a partir de la relación molar de NH<sub>3</sub>:W utilizada en la re-extracción, el rendimiento de cristalización en este proceso asciende como máximo a 65% (véase la purificación arriba mencionada, Ensayo 4). La mala calidad del producto, la mala separación de fases así como el bajo rendimiento de cristalización conducen a que hasta la fecha no se haya puesto en práctica este procedimiento.

Por estos motivos, los desarrollos ulteriores de la re-extracción de W a partir de fases orgánicas con contenido en amina discurrieron en la dirección de una re-extracción líquido-líquido, evitando precipitaciones de APW y subsiguiente preparación de APW a través de la concentración por evaporación de las disoluciones limpias de extracto de wolframato de amonio tal como ya se describió en los documentos US-A-4.450.144 y US-A-4.092.400 ya mencionados.

Han. et. al describen en "Synthesis of the hexagonal form of tungsten trioxide from peroxopolytungstate via ammonium paratungstate decahydrate", Bull. Chem. Soc. Tomo 71, 1998, páginas 933-937 la preparación de óxidos de wolframio hexagonales a través de la descomposición térmica de wolframatos de amonio. Entre otros, se emplea también parawolframato de amonio decahidrato. El parawolframato de amonio decahidrato acicular se obtiene mediante cristalización y cristalización posterior hasta durante 40 horas. Este procedimiento es extremadamente complejo.

El documento DE 1244141 A describe la preparación de disoluciones limpias de wolframato de amonio a partir de las cuales se obtiene parawolframato de amonio a través de una cristalización por evaporación.

Hempel et al. describen en "Löslichkeit und stabile Kristallhydrate im System Ammoniumparawolfram-Wasser", Kristall und Technik, Tomo 2, N° 3, 1967, páginas 437-445, la preparación de parawolframato de amonio decahidrato mediante lenta evaporación de una disolución de wolframato de amonio. En este caso, resultan cristales de parawolframato de amonio aciculares.

Partiendo del estado de la técnica, es misión de la presente invención proporcionar un procedimiento relativamente más económico y sencillo que permita preparar, en un proceso continuo, hidrato de parawolframato de amonio de grano grueso muy puro con un elevado rendimiento de cristalización.

Otra misión de esta invención consiste en proporcionar un procedimiento para la preparación de parawolframato de amonio hidrato de grano grueso, en el que el producto cristalice directamente en la re-extracción.

Todavía otra misión de esta invención consiste en proporcionar un parawolframato de amonio decahidrato muy puro con una estructura cristalina seleccionada y una elevada densidad aparente.

Por parawolframato de amonio hidrato en el sentido de esta descripción se ha de entender el tetrahidrato, es decir  $(\text{NH}_4)_4 \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , y el decahidrato, a saber  $(\text{NH}_4)_{10} \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . La formación de estos hidratos tiene lugar en función de la temperatura de re-extracción.

5 En el estado de la técnica no se describe hasta la fecha procedimiento alguno en el que se pueda cristalizar APW cristalino tosco, directamente en la re-extracción. En el caso de los procedimientos antes conocidos, resultan disoluciones de re-extracción con una elevada relación  $\text{NH}_3:\text{W}$  que requieren concentrarse en procedimientos consumidores de energía y deben liberarse de un exceso de amoníaco o que requieren de otras medidas para el ajuste del valor del pH necesario, p. ej., mediante acidificación con un ácido mineral. En otro procedimiento, APW  
10 cristaliza ciertamente de forma directa en la re-extracción, pero el producto es muy finamente cristalino y sólo se puede liberar con dificultad de las impurezas orgánicas o bien sólo presenta una baja pureza. Además, el rendimiento de cristalización resultante en este procedimiento es muy bajo.

Sorprendentemente, se encontró ahora un procedimiento que permite la obtención de APW tosco cristalino muy puro directamente en la re-extracción con un muy elevado rendimiento de cristalización.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención presenta, junto al ahorro de etapas intermedias y del ahorro de energía y sistemas de aparatos unido al anterior, además otras ventajas. Se puede llevar a cabo fácilmente y la cantidad a emplear de amoníaco es considerablemente menor que en el caso de los procedimientos conocidos.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación continua de APW directamente en la re-extracción de una fase orgánica (OP) cargada con wolframio con una disolución acuosa (AP) con contenido en amoníaco en un dispositivo mezclador-sedimentador, caracterizado por que la re-extracción se lleva a cabo a una  
20 relación molar de  $\text{NH}_3:\text{W}$  de 0,83 a 1,30, preferiblemente de 0,85 a 0,95, una relación de dosificación en volumen de OP:AP de los precursores de 5 a 25, preferiblemente de 10 a 15.

En una forma de realización preferida, la re-extracción en el mezclador se lleva a cabo de manera que se ajusta una concentración de sólidos de APW, referida a la fase acuosa en el mezclador, de 100 a 1200 g/l, preferiblemente de 500 a 800 g/l.

25 La velocidad de agitación en el mezclador se ajusta de manera que la distribución de fase orgánica y fase acuosa con contenido en amoníaco no sea homogénea.

La dosificación de OP y AP tiene lugar, por lo general, en la mitad inferior del mezclador, preferiblemente en la zona del agitador, y la mezcla trifásica resultante se retira de la zona superior, preferiblemente a través de un rebosadero libre, y a partir de la zona inferior, preferiblemente de la zona del agitador, de modo que se ajusta una relación en  
30 fases OP:AP estacionaria en el mezclador entre 1:5 y 1:70.

La separación de fases tiene lugar preferiblemente en un dispositivo sedimentador dotado de agitador dispuesto a continuación, bajo lenta agitación, ajustándose el número de revoluciones del dispositivo agitador de manera que en el caso de la sedimentación del APW se separe de la fase APW OP arrastrada conjuntamente. La mezcla de fases a partir del mezclador se introduce preferiblemente en la zona límite de fases OP-AP del sedimentador.

35 Una porción de la fase acuosa que resulta en la separación de fases (aguas madre) se devuelve preferiblemente al mezclador, de modo que se ajusta una concentración de sólidos de APW en el mezclador entre 100-1200 g/l, preferiblemente 500-800 g/l.

Las velocidades de dosificación de las disoluciones de precursor para la re-extracción se eligen preferiblemente de manera que se ajusta un tiempo de permanencia de OP en el mezclador de al menos un minuto y un tiempo de  
40 permanencia de AP de más de 3 horas, debiéndose entender por tiempo de permanencia de OP la relación de 60 veces el volumen de la fase OP en el mezclador en litros con respecto a la velocidad de dosificación de OP en litros/hora, y por tiempo de permanencia de AP, la relación del volumen de la fase AP en el mezclador en litros a la velocidad de dosificación de la AP en litros/hora.

45 La idea del procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente realizado consiste en ajustar, en el caso de la re-extracción de una fase orgánica cargada con wolframio, una distribución de fases no homogénea por encima de la altura del mezclador entre fase orgánica y acuosa, ajustar una relación de dosificación de los precursores así como una relación molar seleccionada de amoníaco y wolframio en las corrientes de sustancias aportadas al dispositivo de extracción, y garantizar un tiempo de permanencia elegido de la fase acuosa y de la fase orgánica en el dispositivo de extracción.

Sorprendentemente, se comprobó que la realización de la re-extracción con una relación molar de  $\text{NH}_3:\text{W}$  baja, una elevada proporción de fase acuosa en la mezcla de fases estacionaria en el mezclador en el caso de una distribución de fases no homogénea y una elevada proporción de sólidos de APW conduce a un producto de APW de grano tosco muy puro.

5 También sorprendentemente, mediante la retirada combinada de la mezcla de fases del tercio superior y de la zona del agitador del mezclador en el caso de valencias elegidas adecuadamente de las dos corrientes de salida y en combinación con el número de revoluciones del agitador se puede ajustar la relación de fases estacionarias necesarias en el mezclador, independientemente de la relación de dosificación de las disoluciones de precursores OP/AP.

10 La realización del procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar preferiblemente en un dispositivo mezclador que está equipado con un agitador regulable y una extracción combinada del producto de la parte de la zona superior, preferiblemente a través de un rebosadero libre, y de una zona inferior, preferiblemente de la zona del agitador, y un dispositivo sedimentador que está dotado de un mecanismo raspador de funcionamiento lento.

15 Una variante la realización preferida para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención se representa en la Figura 3.

Se ha comprobado que son esenciales todas las medidas descritas en la reivindicación 1 del procedimiento de acuerdo con la invención para alcanzar la finalidad pretendida y que las medidas descritas en las reivindicaciones subordinadas del procedimiento de acuerdo con la invención para alcanzar la finalidad pretendida son particularmente necesarias.

20 Así, una relación molar de  $\text{NH}_3:\text{W}$  de  $< 0,83$  junto al empeoramiento del rendimiento de re-extracción y la separación de fases conduce a la formación de depósitos en partes de la instalación puestas en contacto con la OP. Una relación molar de  $\text{NH}_3:\text{W}$  de  $> 1,30$  conduce a la reducción del rendimiento de cristalización y a un empeoramiento de la pureza del producto.

25 Una relación estacionaria en el mezclador de OP:AP  $> 1:5$  conduce a la formación de un producto acicular finamente cristalino con una proporción muy elevada de impureza de carbono y a un empeoramiento de la separación de fases. Una relación OP:AP estacionaria en el mezclador de  $< 1 : 70$ , por el contrario, conduce a la reducción del rendimiento de re-extracción y a la formación de depósitos en partes de la instalación puestas en contacto con la OP.

30 El ajuste de una relación de dosificación de fases OP/AP de los precursores  $< 5 : 1$  conduce a la formación de una fase acuosa metaestable que conduce a la cristalización de APW en las paredes de los aparatos/tubos. Una relación de fases de  $> 25 : 1$ , por el contrario, conduce a un aumento drástico de los contenidos de impurezas en el producto.

En el caso de una distribución homogénea de fases en el mezclador, no es posible un ajuste de la relación de fases estacionaria en el mezclador independiente de la relación de dosificación de fases de los precursores.

35 El tipo del APW resultante depende de la temperatura de re-extracción. A temperaturas de hasta  $60^\circ\text{C}$  se forma un decahidrato, mientras que a temperaturas por encima de  $60^\circ\text{C}$  resulta el tetrahidrato. La temperatura preferida para la preparación de decahidrato asciende a  $45$  hasta  $55^\circ\text{C}$  y para la preparación de tetrahidrato a  $80$  hasta  $98^\circ\text{C}$ .

En una variante preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se devuelve al mezclador una parte de la fase acuosa que resulta después de la separación de fases en el sedimentador (aguas madre), de modo que se ajusta una concentración de sólidos APW en el mezclador entre  $100$  y  $1200$  g/l, preferiblemente de  $500$  a  $800$  g/l.

40 Un contenido en sólidos estacionario en el recipiente de  $< 100$  g/l conduce a la formación de depósitos en las paredes de los aparatos/tubos. Un contenido en sólidos estacionario en el recipiente de  $> 1200$  g/l, por el contrario, conduce al aumento de impurezas de carbono en el producto, al empeoramiento de la separación de fases y a productos finales finamente cristalinos.

45 En una variante asimismo preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la dosificación de la disolución de partida y de la disolución acuosa con contenido en amoníaco tiene lugar en la zona del agitador del mezclador. Una dosificación de la disolución de partida y de la o las disoluciones acuosas con contenido en amoníaco en la zona del agitador conduce a la mejora del rendimiento de re-extracción y a la reducción depósitos en las paredes de los aparatos/tubos.

- 5 En otra variante preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, las velocidades de dosificación de las disoluciones de precursores para la re-extracción se eligen de manera que se ajuste un tiempo de permanencia de OP en el mezclador de al menos un minuto y un tiempo de permanencia de AP de más de tres horas, debiéndose entender por tiempo de permanencia de OP la relación de 60 veces el volumen de la fase de OP en el mezclador en litros a la velocidad de dosificación de OP en litros/hora, y por tiempo de permanencia de AP, la relación del volumen de la fase AP en el mezclador en litros a la velocidad de dosificación de la AP en litros/hora.
- 10 Un tiempo de permanencia de OP en el mezclador menor que 1 minuto conduce a la reducción del rendimiento de re-extracción y a la formación de depósitos en partes de la instalación puestas en contacto con la OP. Un tiempo de permanencia de OP de más de 10 minutos no es favorable en virtud del empeoramiento del rendimiento espacio-tiempo.
- 15 Un tiempo de permanencia de AP en el mezclador de menos de 3 horas conduce a un producto finamente cristalino para la disminución del rendimiento de la cristalización y para la formación de depósitos en las paredes de los aparatos/tubos. Un tiempo de permanencia de AP de más de 10 horas, por el contrario, conduce, en el caso de propiedades del producto y rendimientos de cristalización equiparables, a la reducción del rendimiento espacio-tiempo.
- 20 La introducción de la mezcla de fases procedente del mezclador en el sedimentador tiene lugar ventajosamente en la proximidad de la zona límite de fases OP/AP, de modo que en el caso de una sedimentación de APW se reduce drásticamente un arrastre de la OP. Además, la separación de fases tiene lugar bajo lenta agitación, de modo que se separan del producto las partes de la OP arrastradas.
- Además, la separación de la mezcla de fases bajo lenta agitación conduce a una reducción clara del tiempo de separación y, con ello, a un aumento del rendimiento espacio-tiempo en el sedimentador.
- 25 La fase orgánica se compone, p. ej., de 7% en peso de diisotrideclamina, 10 a 15% en peso de isodecanol y 78-83% en peso de una mezcla de hidrocarburos alifáticos (p. ej. bencina de ensayo K60) y se carga, de una manera conocida por el experto en la materia, con 40 a 80 g/l de wolframio, preferiblemente 60 a 70 g/l. Además de aminas secundarias, también pueden emplearse aminas terciarias o bien sales de amonio cuaternario y otros modificadores en lugar de isodecanol, así como otras mezclas de hidrocarburos también con otras relaciones de la composición.
- 30 La invención se refiere también a un nuevo parawolframato de amonio decahidrato que se compone en al menos un 75% de cristales con una longitud de al menos 200  $\mu\text{m}$  que presentan una relación de longitud a anchura de  $< 4,5 : 1$ . Un producto de este tipo puede prepararse con el procedimiento arriba descrito. A diferencia de productos previamente conocidos, este producto es de un grano significativamente más grueso, presenta menos porciones de impurezas y se deja elaborar posteriormente mejor.
- El parawolframato de amonio decahidrato de acuerdo con la invención presenta preferiblemente una densidad aparente de al menos  $1,7 \text{ g/cm}^3$ , en particular de  $1,8$  a  $2,2 \text{ g/cm}^3$ . Densidades aparentes de este tipo no se pudieron alcanzar hasta ahora en el caso de este producto.
- 35 La densidad aparente se determinó mediante la norma ASTM B329.
- Preferiblemente, el parawolframato de amonio decahidrato posee una longitud de 200 a 1000  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferida de 300 a 400  $\mu\text{m}$ .
- Asimismo, de manera preferida, el parawolframato de amonio decahidrato posee una longitud de 300 a 400  $\mu\text{m}$  y una relación de longitud a anchura de 3,0:1 a 3,5:1.
- 40 Este parawolframato de amonio decahidrato es particularmente preferido como producto altamente puro, por ejemplo caracterizado por una pureza de al menos 99,99%, referido a la masa total del producto.
- En la Figura 4 y en el Ejemplo de Realización que sigue se describe la invención. Con ello no se pretende una limitación a este ejemplo y a esta figura.

Muestran:

Figura 1: un parawolframato de amonio decahidrato finamente cristalino, preparado conforme a "Metallurgie der seltenen Metalle, Seligman, Krejn y Samsonov (1978), Verlag Metallurgia (URSS), págs. 62-63".

Figura 2: un parawolframato de amonio decahidrato finamente cristalino preparado conforme al documento DE-AS-1.150.962.

5 Figura 3: una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de APW.

Figura 4: un APW decahidrato preparado conforme al procedimiento de acuerdo con la invención (fotografía de microscopía de barrido de electrones (REM))

Figura 5: un APW-decahidrato preparado conforme al procedimiento de acuerdo con la invención (fotografía de difracción de rayos X (RBA))

10 Ejemplo de realización:

Concentrado de W se disgregó con lejía de sosa, y la lejía resultante se purificó previamente, bajo la adición de sales de Mg, Al e hidrógeno-sulfuro de sodio, de impurezas tales como P, As, Si, V y Mo. Como etapa de purificación adicional de impurezas aniónicas y catiónicas todavía contenidas se llevó a cabo una extracción líquido-líquido utilizando una fase orgánica (7-10% en peso de diisotridecilamina, 10% en peso de isodecanol, resto bencina de ensayo). La OP cargada con wolframio se re-extrajo con disolución de  $\text{NH}_3$ . El dispositivo utilizado para ello se representa en la Figura 3.

En un recipiente de agitación (1), también denominado mezclador, equipado con agitador (2), placas de desviación (3), volumen: 250 l, diámetro: 600 mm, agitador de paletas inclinadas: 6 paletas, diámetro: 300 mm, 4 placas de desviación) se dosificaron en la zona de agitación, a través de las conducciones A, B y C de forma continua 400 l/h de OP cargada con W y una cantidad regulada de disolución de  $\text{NH}_3$ . A través de la conducción B se aportó agua. La concentración en W de la OP y la concentración de  $\text{NH}_3$  de la disolución de  $\text{NH}_3$  se midieron automáticamente en línea. La dosificación de la disolución de  $\text{NH}_3$  se reguló automáticamente a través de la relación molar de  $\text{NH}_3$ :W establecida en 0,90. La relación de dosificación OP/(disolución de  $\text{NH}_3$  + agua) se ajustó a 15:1 y se reguló asimismo automáticamente a través de la corriente de agua (B) en la conducción de dosificación de  $\text{NH}_3$  (A).

25 La corriente en volumen de la OP (carga media de W: 62,0 g/l) se ajustó firmemente. La corriente en volumen de la disolución de  $\text{NH}_3$  se reguló, en función de la corriente en volumen de la OP, de las concentraciones actualmente medidas de W y  $\text{NH}_3$  y de la relación molar  $\text{NH}_3$ :W ajustada. La corriente en volumen de  $\text{H}_2\text{O}$  se reguló en función de la corriente en volumen de la disolución de  $\text{NH}_3$  y de la relación de dosificación ajustada de los precursores. La temperatura en el mezclador (1) se ajustó a 50°C y se reguló a través del atemperamiento de las disoluciones de precursores.

30 La transferencia de la mezcla de 3 fases resultante en el mezclador (1) al sedimentador (6) tuvo lugar a partir de la zona del agitador del recipiente a través de la salida (5) y la conducción D, así como a través del rebosadero libre (4) del recipiente y de la conducción E.

35 La relación OP/AP estacionaria de 1/8 en el mezclador (1) y la concentración de sólidos estacionaria de 750 g/l, referida a la fase acuosa (disolución de  $\text{NH}_3$  + aguas madre + agua) se ajustó a través del número de revoluciones del agitador (210 rpm), la retirada de la mezcla de fases de la zona inferior del mezclador (50 l/h) y el retorno de la fase acuosa (aguas madre) del sedimentador (6) al mezclador (1) (20 l/h). El tiempo de permanencia en el mezclador (1) ascendió, referido a la porción de AP estacionaria en el mezclador, a 4,8 horas, y la de AP, referida a la porción estacionaria de OP en el mezclador a 4,2 minutos. La mezcla de fases se separó en el sedimentador (6) dotado de un mecanismo raspador (7) (volumen: 600 l, diámetro: 750 mm (forma: a partir de la mitad de la altura cónica; dotado de un mecanismo raspador del tipo de anclaje que discurre por la pared (oblicuo)). El número de revoluciones del mecanismo raspador se ajustó a 15 rpm. La OP descargada se separó a través de la conducción F por encima del rebosadero del sedimentador, se lavó con agua y se devolvió a la etapa de carga de la extracción líquido-líquido. La suspensión de producto con un contenido en sólidos de APW de 1314 g/l se transfirió de la zona inferior del sedimentador (6), a través de la conducción G, a un recipiente intermedio (8) en forma de recipiente de tampón, dotado de un agitador (9) y de placas de desviación (10), antes de la filtración. A partir de ello, la suspensión de APW acuosa se transfirió a través de la conducción H al filtro (11) y el APW x 10  $\text{H}_2\text{O}$  se lavó con un poco de agua, con el fin de expulsar las aguas madre. El producto se retiró del filtro de Büchner, a continuación se secó a 50°C y se caracterizó.

## ES 2 608 681 T3

Las aguas madre con 35 g/l de W y 7,0 g/l de  $\text{NH}_3$  se evacuaron del filtro (11) a través de la conducción J y, después de la separación del  $\text{NH}_3$ , se añadieron a la disolución de disgregación de los concentrados W. El rendimiento de cristalización asciende, referido al contenido en W de la OP, a 96,2%.

5 El APW x 10  $\text{H}_2\text{O}$  obtenido conforme a este ejemplo de realización se distinguía por una pureza muy elevada de > 99,99%. Los análisis de diferentes cargas diarias de este producto se encuentran en la siguiente Tabla. En la Figura 4 se representa una fotografía REM del producto preparado en el Ejemplo de Realización.

Tabla: Análisis químico y densidad aparente de diferentes cargas diarias del producto preparado conforme al Ejemplo de Realización

| Muestra | W     | NH <sub>3</sub> | F     | C     | P     | Si    | Al    | Ca    | Cr    | Fe    | K     | Li    | Mo    | Na    | V     | Densidad aparente    |
|---------|-------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------|
|         | [%]   | [%]             | [ppm] | [g/cm <sup>3</sup> ] |
| 1       | 68,36 | 5,23            | <10   | 18    | <1    | <2    | <3    | <3    | <2    | <2    | <1    | <1    | <3    | <1    | <1    | 1,98                 |
| 2       | 68,63 | 5,24            | <10   | 29    | <1    | <2    | <3    | <3    | <2    | <2    | <1    | <1    | <3    | <1    | <1    | 2,12                 |
| 3       | 68,67 | 5,27            | <10   | 23    | <1    | <2    | <3    | <3    | <2    | <2    | <1    | <1    | <3    | <1    | <1    | 1,79                 |

En las Figuras 5a a 5c se representan las fotografías de difracción de rayos X (RBA) correspondientes de las tres muestras.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación continua de parawolframato de amonio hidrato directamente en la re-extracción de una fase orgánica cargada con wolframio con una disolución acuosa con contenido en amoníaco en un dispositivo mezclador-sedimentador, caracterizado por que la re-extracción se lleva a cabo a una relación molar de  $\text{NH}_3:\text{W}$  de 0,83 a 1,30, y a una relación de dosificación en volumen de la fase orgánica cargada con wolframio a la disolución acuosa con contenido en amoníaco de 5 a 25.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la re-extracción se lleva a cabo a una relación molar de  $\text{NH}_3:\text{W}$  de 0,85 a 0,95, y a una relación de dosificación en volumen de la fase orgánica cargada con wolframio a la disolución acuosa con contenido en amoníaco de 10 a 15.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la re-extracción en el mezclador se lleva a cabo de manera que se ajusta una concentración de sólidos del parawolframato de amonio hidrato, referida a la fase acuosa con contenido en amoníaco en el mezclador, de 100 a 1200 g/l, preferiblemente de 500 a 800 g/l.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en el mezclador la velocidad de agitación se ajusta de manera que se alcanza una distribución no homogénea de fase orgánica y fase acuosa con contenido en amoníaco en el mezclador.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la dosificación de la fase orgánica cargada con wolframio con la disolución acuosa con contenido en amoníaco tiene lugar en la mitad inferior del mezclador, preferiblemente en la zona del agitador, y por que la mezcla trifásica resultante combinada a partir de la zona superior se retira preferiblemente a través de un rebosadero libre y a partir de la zona inferior, preferiblemente de la zona del agitador, del mezclador, de modo que en el mezclador se ajusta una relación estacionaria de fase orgánica cargada con wolframio y disolución acuosa con contenido en amoníaco entre 1:5 y 1:70.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la separación de la mezcla de fases tiene lugar en un sedimentador dotado de dispositivo agitador bajo agitación, y por que el número de revoluciones del dispositivo agitador se ajusta de manera que en el caso de la sedimentación del parawolframato de amonio hidrato se separa la fase orgánica arrastrada conjuntamente, introduciéndose la mezcla de fases procedente del mezclador preferiblemente en la zona límite de fases entre fase orgánica y fase acuosa del sedimentador.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que una parte de las aguas madre que resultan después de la separación de fases se conduce al mezclador, de manera que en el mezclador se ajusta una concentración de sólidos de parawolframato de amonio hidrato entre 100-1200 g/l, preferiblemente 500-800 g/l.
- 35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que las velocidades de dosificación de la fase orgánica cargada con wolframio y la disolución acuosa con contenido en amoníaco para la re-extracción se eligen de manera que en el mezclador se ajusta un tiempo de permanencia de la fase orgánica de al menos un minuto y un tiempo de permanencia de la fase acuosa con contenido en amoníaco en el mezclador de más de tres horas, debiéndose entender por tiempo de permanencia de la fase orgánica la relación de 60 veces el volumen de la fase orgánica en el mezclador en litros con respecto a la velocidad de dosificación de la fase orgánica cargada con wolframio en litros/hora, y por tiempo de permanencia de la fase acuosa con contenido en amoníaco, la relación del volumen de la fase acuosa con contenido en amoníaco en el mezclador en litros a la velocidad de dosificación de la disolución acuosa con contenido en amoníaco en litros/hora.
- 40 9. Parawolframato de amonio decahidrato que se compone, al menos en un 75%, de cristales con una longitud de al menos 200  $\mu\text{m}$  que presentan una relación de longitud a anchura menor que 4,5:1.
10. Parawolframato de amonio decahidrato según la reivindicación 9, caracterizado por que éste presenta una densidad aparente de al menos 1,7  $\text{g}/\text{cm}^3$ , preferiblemente de 1,8 a 2,2  $\text{g}/\text{cm}^3$ .
11. Parawolframato de amonio decahidrato según la reivindicación 9, caracterizado por que al menos el 75% de los cristales presenta una longitud de 200 a 1000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 300 a 400  $\mu\text{m}$ .
- 45 12. Parawolframato de amonio decahidrato según la reivindicación 9, caracterizado por que al menos el 75% de los cristales presenta una longitud de 300 a 400  $\mu\text{m}$  y una relación de longitud a anchura de 3,0:1 a 3,5:1.

13. Parawolframato de amonio decahidrato según una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por que éste presenta una pureza de al menos 99,99% referido a la masa total del producto.

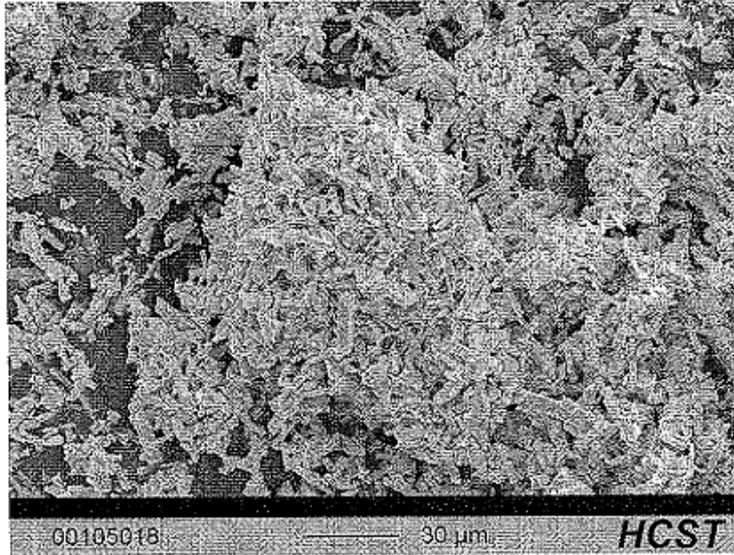


Figura 1

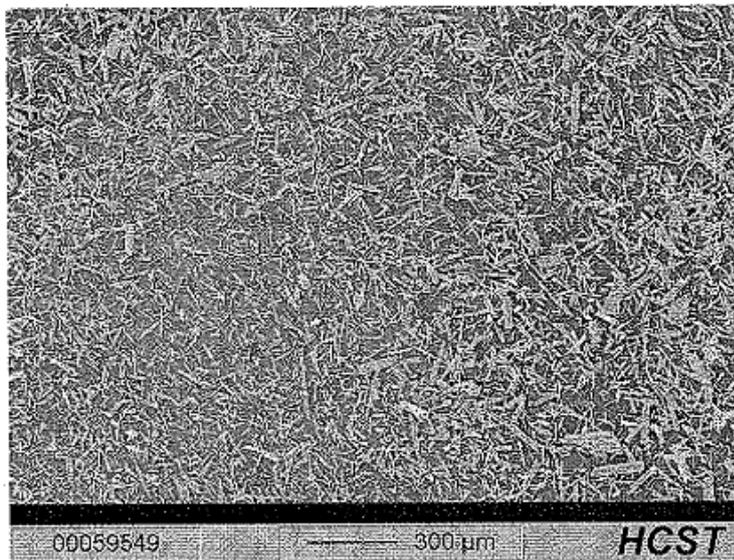


Figura 2

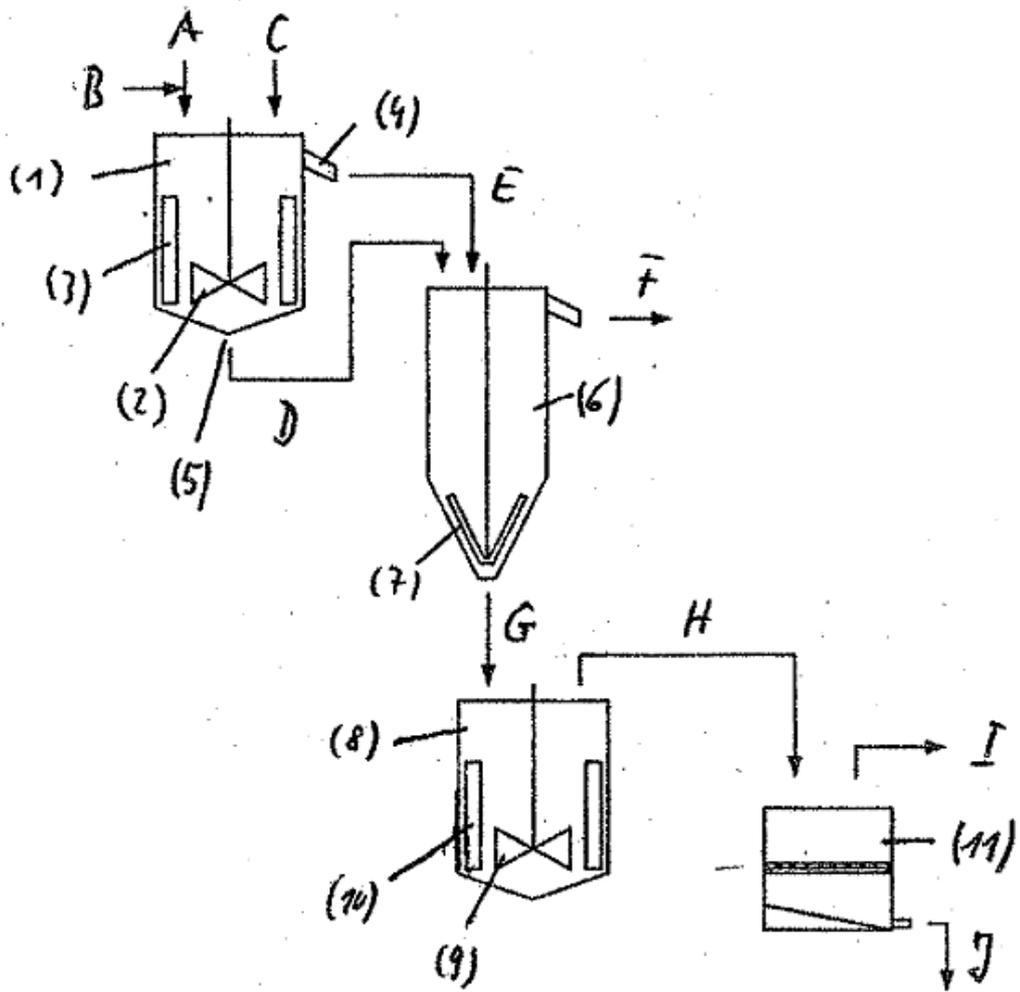


Figura 3

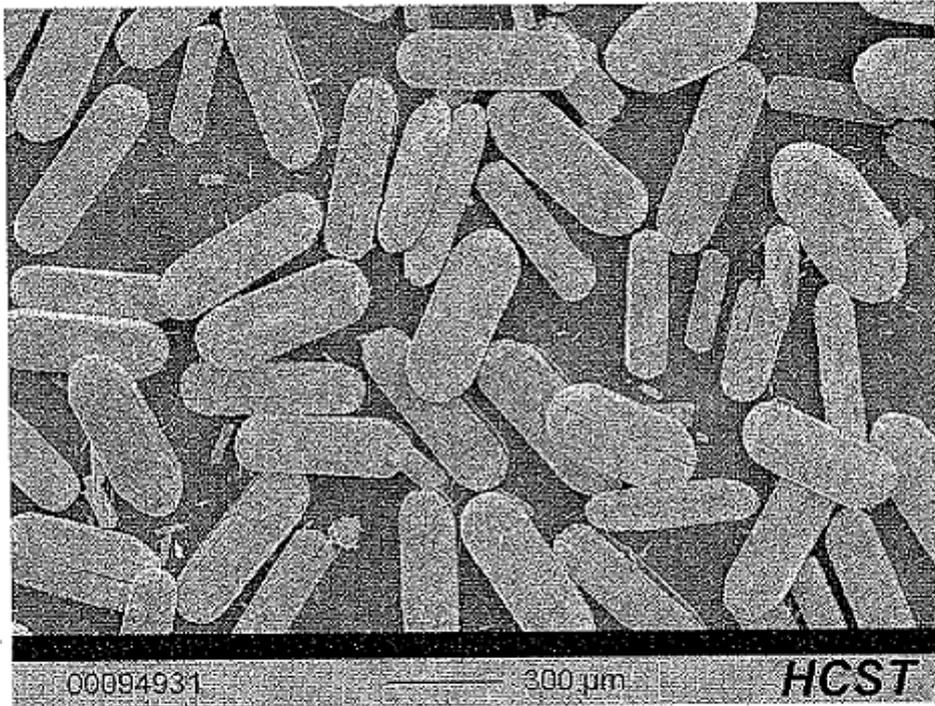


Figura 4

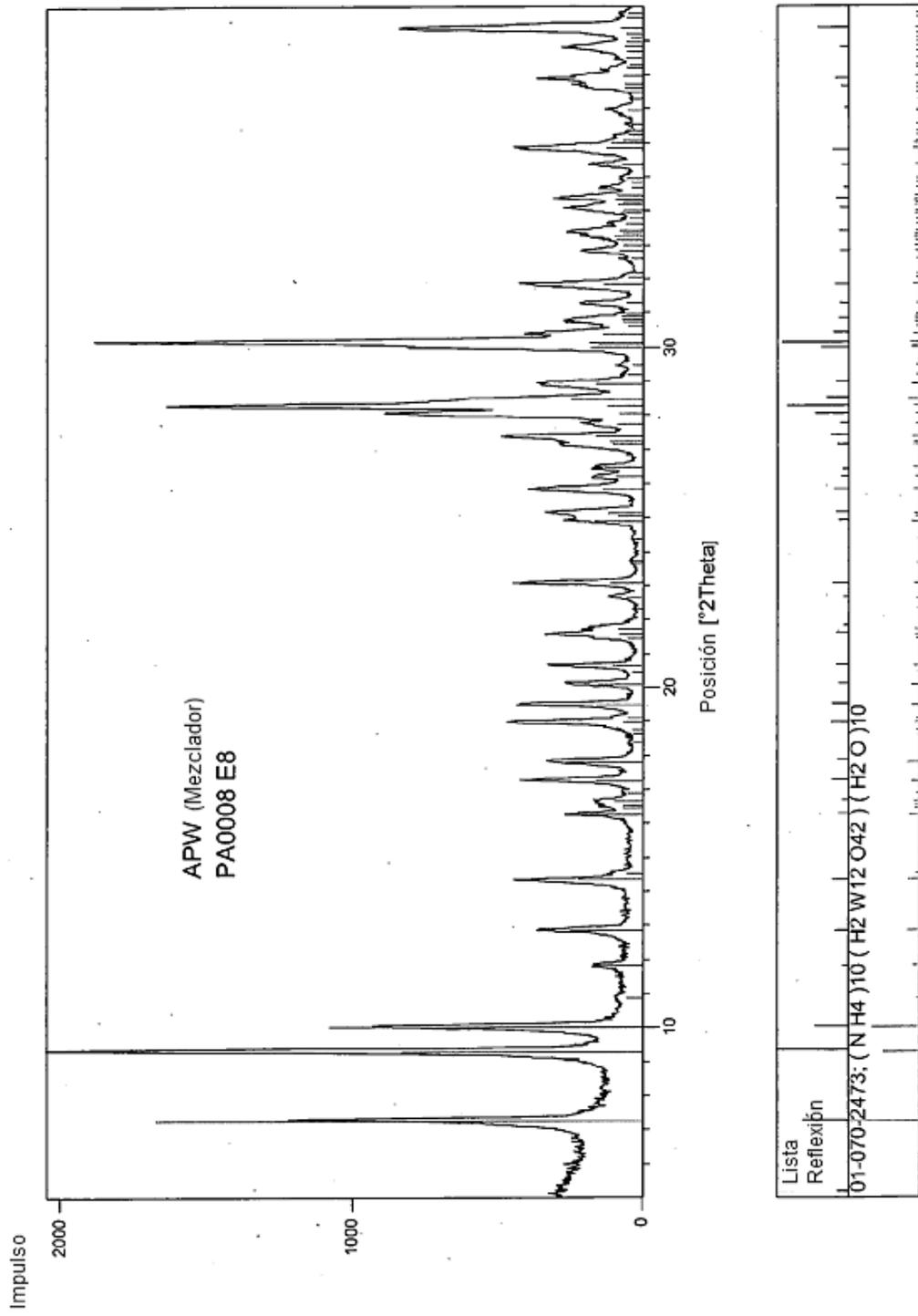


Figura 5a

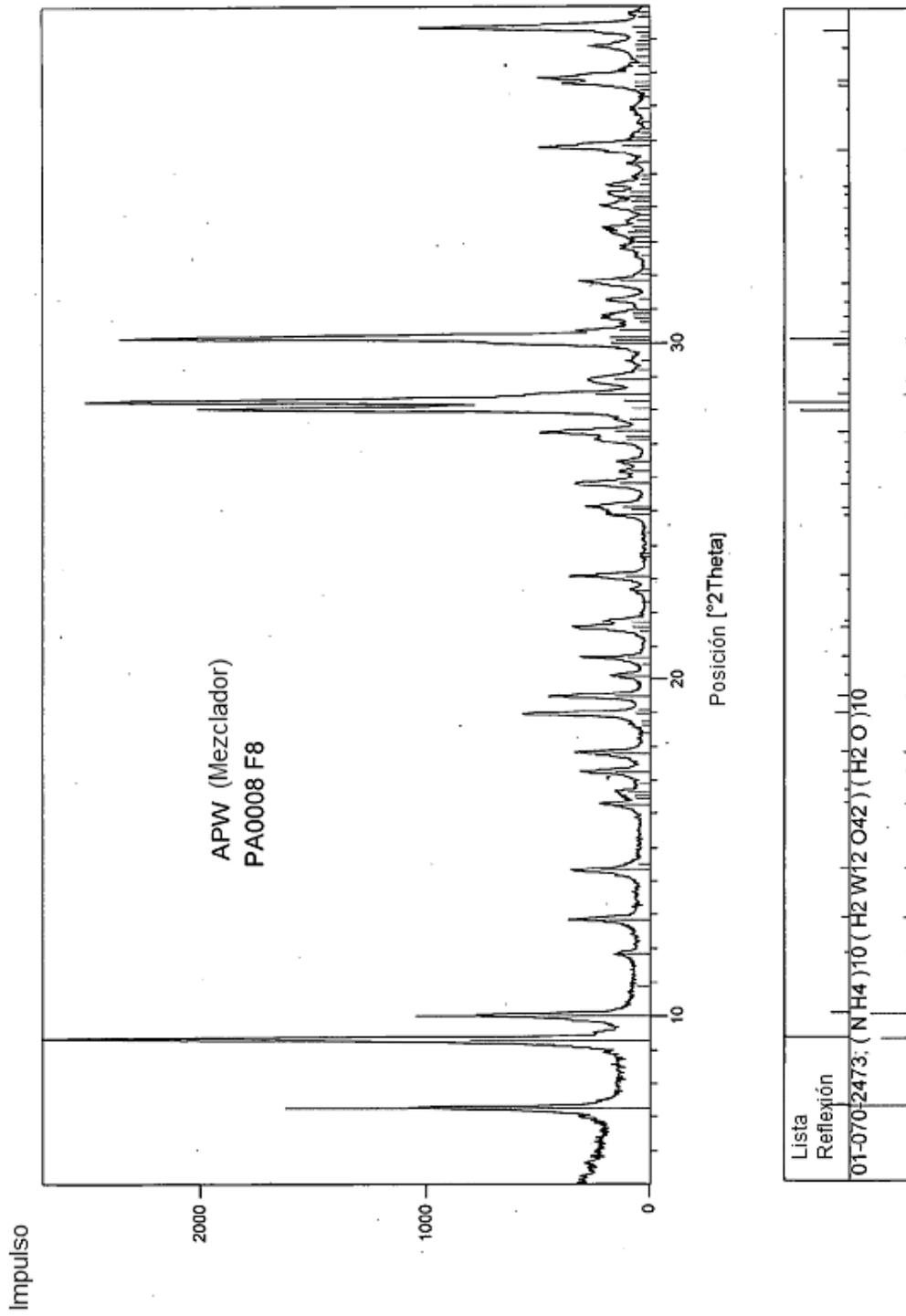
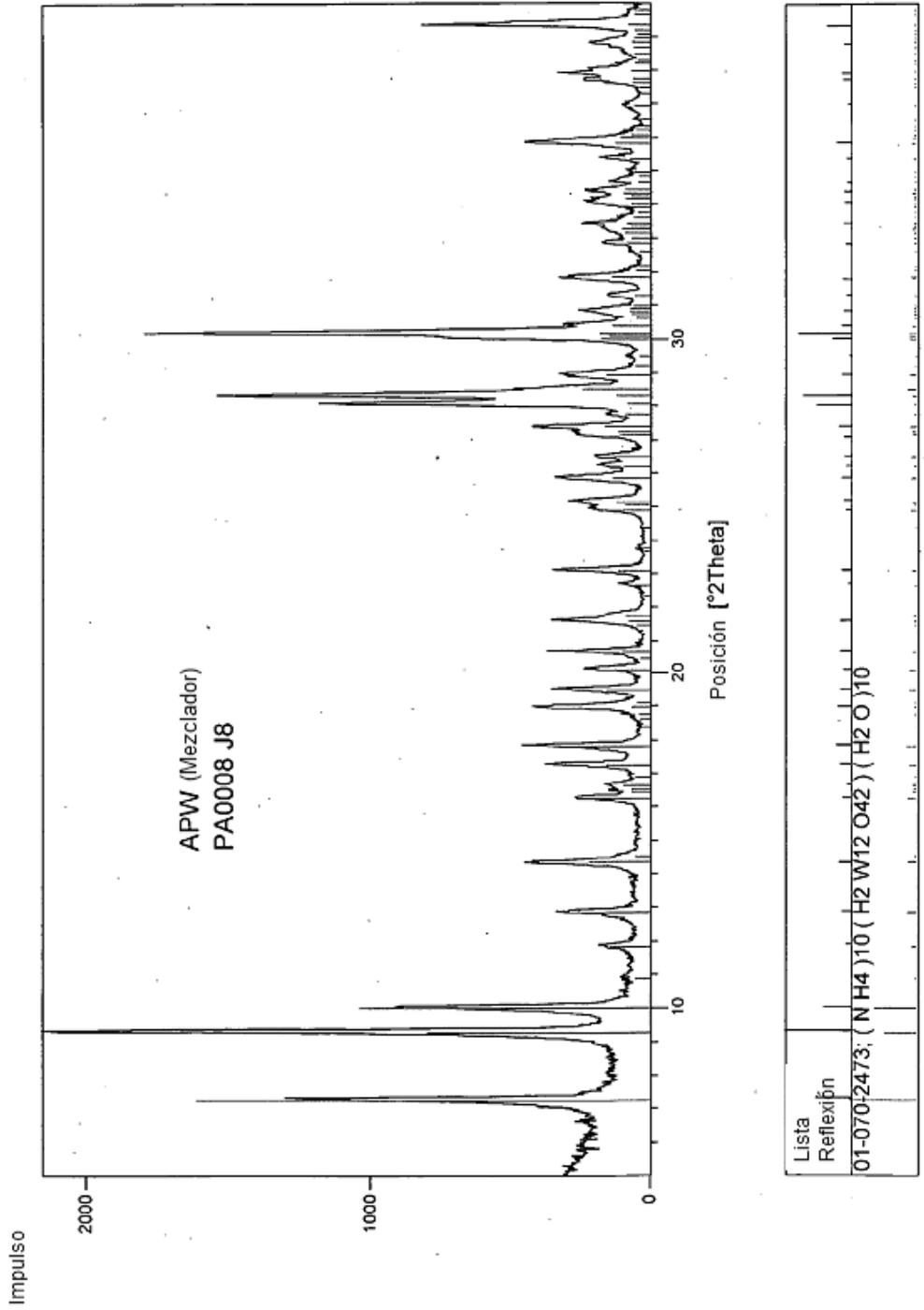


Figura 5b



(Figura 5c)