

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 085**

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/EP2008/051000**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2008 WO08092838**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2008 E 08708317 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2118018**

54 Título: **Método de fabricación de tetrahidrato de paratungstato de amonio y tetrahidrato de paratungstato de amonio de alta pureza**

30 Prioridad:

02.02.2007 DE 102007005287

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

27.02.2020

73 Titular/es:

**H.C. STARCK TUNGSTEN GMBH (100.0%)
Landsberger Strasse 98
80339 München, DE**

72 Inventor/es:

**STOLLER, VIKTOR;
ERB, MICHAEL;
MEESE-MARKTSCHIEFFEL, JULIANE;
LOHSE, MICHAEL y
MATHY, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 745 085 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

Método de fabricación de tetrahidrato de paratungstato de amonio y tetrahidrato de paratungstato de amonio de alta pureza

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de tetrahidrato de paratungstato de amonio de alta pureza.

10 **[0002]** Tetrahidratos de paratungstato de amonio (en adelante denominados APW) son conocidos intermedios para la posición de fabricación de metal de tungsteno, catalizadores que contienen tungsteno o materiales duros basados en tungsteno, p. ej., carburos de tungsteno, o placas de pulverización catódica. Para la última aplicación, se requiere un grado particularmente alto de pureza del APW.

15 **[0003]** La producción de APW de alta pureza se realiza a través de digestión por ácido, lejía o fusión de tungsteno o concentrados de tungsteno con etapas de purificación asociadas por los procesos de precipitación y extracción líquido-líquido. La solución purificada generalmente se concentra por evaporación, eventualmente cristalizando APW.

20 **[0004]** De acuerdo con la técnica anterior, concentrados de tungsteno (por ejemplo, scheelita, wolframita) y concentrados que contienen W se abren con soda y/o solución de hidróxido de sodio. La solución de Na-tungstato resultante se purifica previamente en varias etapas por precipitación o proceso de intercambio iónico de Si, P, F, Mo, As, Sb, Bi, Co, etc. Posteriormente, el tungstato de sodio se convierte en solución de tungstato de amonio mediante extracción líquido-líquido utilizando fases orgánicas que contienen amina. A partir de esta solución, el APW se prepara por cristalización por evaporación.

25 **[0005]** Alternativamente, se realiza el proceso de limpieza y conversión de soluciones de digestión utilizando resinas de intercambio iónico, p. ej. a gran escala en China o Uzbekistán. Aquí, el tungsteno y el molibdeno son absorbidos por un descongelador, mientras que las impurezas como Si, P y As permanecen en el refinado. Posteriormente, el tungsteno se separa del molibdeno por elución selectiva. A partir del eluato que contiene tungsteno, el APW también se produce por cristalización por evaporación. El contenido típico de impurezas de los productos APW producidos de esta manera se resume en la Tabla 2 en la sección de Ejemplos.

30 **[0006]** Los productos preparados de esta manera típicamente tienen un grado de pureza 99,9 a 99,99 % en peso (3-4N).

35 **[0007]** Las descripciones detalladas de los métodos de la técnica anterior para la preparación de APW están en los documentos de patente de aniones DE-AS-1,244,141, DE-A-196 28 816, DE-C-197 24 183 y US-A-4.115.513, así como en las publicaciones "Anion exchange method for preparation of ammonium paratungstate from soda solutions, Kholmogorov, Vaneeva, Yurkevich, Tsvetnye Metally (Moscow, Russian Federation) 7/1978, S. 59-62", "Use of extraction by amines during the preparation of ammonium paratungstate, Petrov, Maslenitskii, Davydova, Tsvetnye Metally (Moscow, Russian Federation) 3/1974, S. 38-39", "New process for production of high purity ammonium paratungstate from tungsten siimes with high content of impurities, Zhang, Gong, Huang, Huang, Zhongnan Kuangye Xueyuan Xuebao (1990), 21 (4), 389-96", "Preparation of Ammonium Paratungstate from a Sodium Tungstate-Sodium Chloride Phase, Raddatz, Gomes, Carnahan, Rep. Invest. US, Bur. Mines (1988), RI 9165" y en el libro "TUNGSTEN Properties Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds (ISBN 0-306-45053-4, 1999), Lassner, Schubert, S. 184-212.

40 **[0008]** En el procedimiento típico de la técnica anterior el concentrado W se digiere con lejía de sosa cáustica o soda, y la solución resultante se purifica con la adición de sales Mg, Al e impurezas de sulfuro de hidrógeno de sodio, tales como P, As, Si, V y Mo. Posteriormente, la solución de tungstato de sodio se purifica por extracción líquido-líquido usando una fase orgánica (por ejemplo, que contiene 7-10% en peso de diisotridecilamina, 10% en peso de isodecanol, resto: aguarrás) y se convierte en solución de tungstato de amonio. Esta solución se evapora fraccionadamente y el APW resultante se separa, se lava y se seca. El contenido típico de impurezas de un producto APW preparado de esta manera se resume en la Tabla 1 en la sección de Ejemplos.

55 **[0009]** Hempel et al describen estudios de la solubilidad e hidratos de cristal estables en el sistema paratungstato de amonio-agua (K. Hempel, M. Sara Shadow, " Löslichkeit und stabile Kristallhydrate im System Ammoniumparaolframat-Wasser; Kristalle und Technik, 2, 3, 1967, 437-445). Los paratungstatos investigados se preparan evaporando soluciones de tungstato de amonio a varias temperaturas. Una gran desventaja de los métodos conocidos anteriormente es que el grado de pureza de los productos que se pueden producir con ellos se utiliza para aplicaciones especiales, como por ejemplo, para placas de pulverización catódica. Además, los costos de fabricación de APW son muy altos debido al alto consumo de energía de la cristalización por evaporación.

60 **[0010]** Con base en este estado de la técnica, el objeto de la presente invención es proporcionar un método económico que hace que sea posible en un proceso sencillo un tetrahidrato de paratungstato de amonio de alta pureza con la fabricación de alto rendimiento de la presente invención.

65

5 [0011] La invención se basa en el sorprendente hallazgo de que paratungstato de amonio ("decahidrato APT") se convierte en una suspensión acuosa mediante el calentamiento cuantitativo del decahidrato APW suspendido en tetrahidrato de paratungstato de amonio de alta pureza ("APW tetrahidrato"). Como parámetros de proceso preferidos se pueden nombrar la relación de masa de decahidrato APT a la solución acuosa, la concentración del NH_3 de la solución acuosa resultante, la relación de cantidad de sustancia NH_3 : W de la solución acuosa resultante y la temperatura del tratamiento térmico.

10 [0012] La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de tetrahidrato de paratungstato de amonio con una pureza de al menos 99,999% mediante la conversión de decahidrato de paratungstato de amonio suspendido en fase acuosa por calentamiento en tetrahidrato de paratungstato de amonio por calentamiento a una temperatura de 85°C a 95°C.

15 [0013] Como material de partida para el presente procedimiento, se puede utilizar cualquier decahidrato APW producido.

20 [0014] En la misma solicitud de patente de prioridad con número de expediente interno STA 066 009 se describe un procedimiento para la preparación de decahidrato APT cristalino grueso. De acuerdo con este método, el APW se prepara por reextracción de una fase orgánica cargada de tungsteno con una solución acuosa que contiene amoníaco. Al seleccionar parámetros de proceso adecuados, es posible preparar un APW cristalino grueso directamente en el paso de reextracción. Esto puede cristalizarse en alta pureza y con alto rendimiento. Además, el proceso de fabricación es simple y ahorra energía. Por hidrato de paratungstato de amonio en el sentido de la descripción de esta prioridad de patente, se entiende el tetrahidrato, es decir $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \times 4(\text{H}_2\text{O})$, y el decahidrato, es decir $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \times 10(\text{H}_2\text{O})$. La formación de estos hidratos tiene lugar en función de las temperaturas durante la reextracción. Los productos que pueden obtenerse mediante el proceso a partir de la solicitud de patente con la misma prioridad tienen un grado de pureza comparativamente alto, por ejemplo, >4N. El rendimiento de la etapa de cristalización, basado en el contenido de W de la fase orgánica cargada, es >96%. Sin embargo, para aplicaciones especiales, no es suficiente este grado de pureza.

25 [0015] En el método de la presente invención, como decahidrato APT se utiliza preferiblemente el producto producido de acuerdo con el método descrito en la solicitud de prioridad STA 066009.

30 [0016] Se trata de un decahidrato de paratungstato de amonio, la cual es producida directamente por la reextracción de una fase orgánica cargada con tungsteno con una solución acuosa de amoníaco en un aparato mezclador-sedimentador, por lo que se realiza la reextracción con una relación de cantidad de NH_3 : W de 0, 83 a 1,30, preferiblemente 0,85 a 0,95, y con una relación de dosificación en volumen de la fase orgánica cargada de tungsteno a la solución acuosa que contiene amoníaco de 5 a 25, preferiblemente de 10 a 15.

35 [0017] Preferiblemente, se utiliza un decahidrato de paratungstato de amonio fabricado conforme a este procedimiento, en cuya preparación se ha llevado a cabo la reextracción en el mezclador de tal modo que se suspende una concentración de sólidos del hidrato de paratungstato de amonio, con respecto a la fase acuosa que contiene amoníaco en el mezclador, de 100 a 1200 g/l, particularmente preferiblemente de 500 a 800 g/l.

40 [0018] También se utiliza preferiblemente un decahidrato de paratungstato de amonio producido de acuerdo con este procedimiento, en cuya producción se ajusta la velocidad de agitación de tal modo que se obtiene una distribución no homogénea de fase orgánica y fase acuosa que contiene amoníaco en el mezclador.

45 [0019] En otra realización particularmente preferida, se utiliza un decahidrato de paratungsteno de amonio fabricado por este proceso, en cuya producción la velocidad de rotación del agitador se ajusta a la separación de la mezcla de fase en un sedimentador agitador, con lo que se separa la sedimentación de la fase orgánica arrastrada por hidrato de paratungstato de amonio, en donde la mezcla de fases del mezclador se introduce preferiblemente en la región límite de fase entre la fase orgánica y la fase acuosa que contiene amoníaco del sedimentador.

50 [0020] En otra realización particularmente preferida, se utiliza un decahidrato de paratungstato de amonio, el cual consiste al menos al 75% de cristales que tienen una longitud de al menos 200 μm , una relación de longitud a anchura inferior a 4,5:1, preferiblemente un producto que tiene una densidad aparente de al menos 1,7 g/cm^3 , preferiblemente 1,8 a 2,2 g/cm^3 .

55 [0021] En particular, se utiliza como decahidrato de paratungstato de amonio suspendido un producto que consiste al menos al 75% de cristales que tienen una longitud de 200 a 1000 μm , preferiblemente de 300 a 400 μm , teniendo una relación de longitud a anchura de 3,0:1 a 3.5:1.

60 [0022] En una realización preferida adicional del método de acuerdo con la invención, se usa como fase acuosa o como un constituyente de la fase acuosa para suspender la solución de decahidrato de paratungstato de amonio que contiene amoníaco y tungsteno y/o agua desionizada, preferiblemente a partir de la solución madre y/o el agua de lavado de la fabricación del tetrahidrato de paratungstato de amonio y/o las aguas madres y/o el agua de lavado de la preparación del decahidrato de paratungstato de amonio, muy particularmente preferiblemente las aguas madres y/o

el agua de lavado de la preparación del decahidrato de paratungstato de amonio del proceso descrito en la solicitud de patente con la misma prioridad STA 066009.

5 **[0023]** La concentración NH_3 de las aguas madres de la preparación del tetrahidrato de paratungstato de amonio es preferiblemente entre 1,5 a 12 g/l NH_3 , particularmente preferiblemente de 2,0 a 4,0 g/l NH_3 .

[0024] La relación de cantidad NH_3 :W en las aguas madres de la producción del tetrahidrato de paratungstato de amonio se establece preferiblemente de 0,5 a 1,8, más preferiblemente de 0,6 a 1,0.

10 **[0025]** Las concentraciones de NH_3 y las relaciones de cantidad NH_3 :W fuera de los intervalos indicados conducen a la incorporación de impurezas en el producto.

15 **[0026]** Además, el espectro de calorimetría diferencial (espectro DSC) del producto obtenido con concentraciones de NH_3 de más de 12 g/l en el intervalo de temperaturas entre 280-340°C tiene un pico endotérmico.

[0027] La relación de masas de decahidrato APT a la fase acuosa está preferiblemente entre 0,2:1 a 2,5:1, más preferiblemente entre 1:1 a 1,8:1.

20 **[0028]** En las relaciones de masa por debajo del intervalo indicado se forman depósitos en las paredes del reactor. Una relación de masa por encima del intervalo especificado conduce a un deterioro de la pureza del producto.

[0029] El tratamiento térmico de la suspensión acuosa de decahidrato APW tiene lugar a temperaturas de 85 al 95°C y en períodos de tiempo que sean suficientes para convertir el decahidrato APT en tetrahidrato de APW.

25 **[0030]** A temperaturas inferiores a 65°C no se produce tetrahidrato de APW de fase limpia. La mayor pureza del producto se logra en el intervalo de temperatura preferido.

30 **[0031]** La duración del tratamiento térmico debe ser suficiente para convertir por completo el decahidrato APW en tetrahidrato de APW. Los tiempos de tratamiento típicos están en el intervalo de 0,1 a 6 horas.

[0032] El tetrahidrato de paratungstato de amonio producido por la invención tiene una pureza de al menos 99,999%, en particular una pureza de al menos 99,9997%, en base a la masa total del producto. No han sido descritos hasta ahora los productos con estos grados de pureza.

35 **[0033]** Los tetrahidratos de paratungstato de amonio según el proceso de la invención difieren de la técnica anterior también en que no se produce una reacción endotérmica en el intervalo de temperatura entre 280 y 340°C en el análisis calorimétrico diferencial (análisis DSC, velocidad de calentamiento: 10 K/min). La caracterización diferencial calorimétrica del nuevo tetrahidrato de APW en comparación con los productos de la técnica anterior se muestra en la Figur 1.

40 **[0034]** Se describirá la invención en las siguientes realizaciones y dibujos. Por lo tanto, no se pretende una limitación a estos ejemplos y figuras.

Realización 1:

45 **[0035]** En un reactor de agitación calentable de 200 litros se añadieron 100 litros de amonio y una solución que contiene tungsteno con 3,5 g/l NH_3 , 45,2 g/l W y 50 litros de agua desionizada. Se añadieron 200 kg de decahidrato APW con agitación. Posteriormente, la suspensión se trató durante tres horas a 85°C con agitación. La concentración NH_3 de la fase líquida era 3,5 g/l en una relación de sustancia de NH_3 :W de 0,83:1. El pH a temperatura ambiente fue 6,9. La relación de masa entre la solución sólida y acuosa fue 1,14:1. Después del tratamiento, la suspensión se filtró, el producto se lavó con 10 litros de agua desionizada y finalmente se secó a 100°C. La cantidad del producto fue de 190 kg. Esto correspondió a un rendimiento del 98,1%.

50 **[0036]** En la Tabla 1 a continuación se muestran los datos de análisis determinados de producto. Además, esta tabla proporciona los datos analíticos de un tetrahidrato APW comercial.

Realización 2:

60 **[0037]** En un reactor de agitación de 200 litros calentable, se introdujeron 215 litros de agua desionizada. Se añadieron 200 kg de hidrato de descomposición APW con agitación. Posteriormente, la suspensión se trató durante dos horas a 90°C con agitación. La concentración NH_3 de la fase líquida era 2,1 g/l en una relación NH_3 :W de 0,77:1. El pH a temperatura ambiente fue 6,8. La relación de masa entre solución sólida y acuosa fue de 0,80:1. Después del tratamiento, la suspensión se filtró, el producto se lavó con 10 litros de agua desionizada y finalmente se secó a 100°C. La cantidad del producto fue de 184 kg. Esto correspondió a un rendimiento del 95,3%. La Tabla 1 muestra los datos de análisis determinados del producto.

65

[0038] En la Tabla 2, se muestran el análisis de datos de los productos de la técnica anterior. Además, esta tabla proporciona los datos analíticos de un tetrahidrato APW comercial.

Tabla 1: Datos de análisis de los productos de acuerdo con la invención, así como un producto APW disponible comercialmente

		Realización 1		Realización 2		Producto disponible comercialmente
		Decahidrato de APW ¹⁾	Tetrahidrato de APW	Decahidrato de APW ¹⁾	Tetrahidrato de APW	Tetrahidrato de APW
Al	ppm	<3	0,06	<3	<0,05	2,9
B	ppm		<0,05		<0,05	-
Ba	ppm		<0,02		<0,02	-
Bi	ppm		<0,02		<0,02	-
Ca	ppm	<3	0,22	<3	0,12	2,5
CD	ppm		<0,05		<0,05	-
Co	ppm		<0,02		<0,02	-
Cr	ppm	<2	0,05	<2	0,04	2,1
Cu	ppm		<0,02		<0,02	-
Fe	ppm	<2	0,07	<2	0,05	2
Ge	ppm		<0,2		<0,2	-
K	ppm	<1	0,15	<1	0,10	2
Li	ppm	<1	0,03	<1	0,01	3
Mg	ppm		<0,05		<0,05	-
Mn	ppm		<0,005		<0,005	-
Mo	ppm	<3	0,52	<3	0,30	4
Na	ppm	<1	0,15	<	0,13	2
Ni	ppm		<0,02		<0,02	-
P	ppm	<1	0,24	<1	0,21	3,4
Pb	ppm		<0,02		<0,02	-
Sb	ppm		<0,15		<0,05	-
Si	ppm	<2	0,3	<2	0,3	3,1
Sn	ppm		0,37		0,32	-
Sr	ppm		<0,02		<0,02	-
Te	ppm		<0,05		<0,05	-
Th	ppm		<0,0004		<0,0004	-
Ti	ppm		<0,02		<0,02	-
T	ppm		<0,0004		<0,0004	<1
V	ppm	<1	0,031	<1	0,022	2
Zn	ppm		<0,02		<0,02	-
Zr	ppm		<0,05		<0,05	-
Pureza	%		> 99,9998		> 99,9997	> 99,99
W	%	68,63	70,45	68,69	70,44	70,38
NH3	%	5,24	5,42	5,25	5,43	5,43

¹⁾ decahidrato de APW, preparado por procesos de acuerdo con la solicitud de patente prioritaria STA 066009

Tabla 2: Datos de análisis de productos de la técnica anterior

		1.)	2.)	3.)	4.)	5.)	6.)	7.)	
5	Al	ppm	5	1	5	1	5	7	5
	As	ppm	10	4	10	7	7	5	11
	Bi	ppm	1	0,1	-	-	1	0,5	<1
	Ca	ppm	10	1	5	1	5	5	10
10	Cd	ppm	-	-	5	-	1	-	<0,5
	Co	ppm	10	1	10	-	5	-	1
	Cr	ppm	10	1	10	1	5	-	7
	Cu	ppm	3	0,1	5	1	1	1	5
15	Fe	ppm	10	3	10	1	10	6	12
	K	ppm	10	10	10	2	9	7	<10
	Mg	ppm	7	1	5	1	5	7	<1
	Mo	ppm	10	1	5	1	5	1	<0,5
20	Mo	ppm	20	7	30	6	20	14	27
	Na	ppm	10	5	10	5	9	8	<10
	Ni	ppm	7	1	5	1	5	-	0,8
	P	ppm	7	5	7	7	5	7	12
25	Pb	ppm	1	0,5	5	-	1	0,5	1
	S	ppm	7	7	7	-	5	-	0,02
	Sb	ppm	8	1	-	-	2	-	0,4
	Si	ppm	10	3	10	1	8	6	8
30	Sn	ppm	1	0,3	10	1	1	0,5	4
	Ti	ppm	10	3	10	-	-	-	<1
	V	ppm	10	3	10	-	-	-	<1
	F	ppm	-	-	25	-	-	-	-
35	Li	ppm	-	-	5	-	-	-	-
	Nb	ppm	-	-	10	-	-	-	<3
	Pureza	%	99,9823	99,9941	99,9776	99,9963	99,9885	99,9925	> 99,9868
40	1.) Chinese National Standard GB 10116-88								
	2.) Excellent Chinese Grade (Hegdu Tungstend)								
	3.) Specification Wolfram Bergbau und Hüttengesellschaft m. b. H.								
	4.) Osram Sylvania								
	5.) Fujian Xiamen Tungsten Products Plant								
	6.) Chinese Production, Jiangxi Province								
45	7.) Muster: Alloys Plant Kirovgrad, Rußland								

[0039] Los datos para 1) - 6) se han tomado de "TUNGSTEN Properties Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compound (ISBN 0-306-45053-4, 1999), Lassner, Schubert, S. 210

50 Realización a modo de ejemplo 3:

[0040] Este ejemplo muestra la producción del tetrahidrato APW según la invención sobre la base del dispositivo descrito en la Figura 2. El método según la invención se lleva a cabo en una parte del dispositivo mostrado en la Figura 2.

55 **[0041]** El concentrado W se purificó previamente con lejía de sosa cáustica o soda, y la solución resultante con la adición de sales Mg y Al e impurezas de sulfuro de hidrógeno de sodio, tales como P, As, Si, V y Mo. Como una etapa de purificación adicional de impurezas aniónicas y catiónicas todavía contenidas, se realizó una extracción líquido-líquido usando una fase orgánica (diisotridecylamina al 7-10%, isodecanol al 10%, aguarrás residual). Se volvió a extraer con solución NH₃ la fase orgánica ("OP") cargada de tungsteno. El dispositivo utilizado para este propósito se muestra en la Figura 2.

60 **[0042]** En una mezcladora (1) equipada con un agitador (2), y deflectores (3) (también llamada recipiente) (volumen: 250 l, diámetro: 600 mm, agitadores de hojas inclinadas: 6 cuchillas, diámetro: 300 mm, 4 deflectores) se dosificaron continuamente a través de las líneas A, B y C 400 l/h de OP cargado de W y solución NH₃ en el área de agitación. Se suministró agua a través de la línea B para ajustar la concentración de NH₃ de una manera específica. La

concentración de W de la OP y la concentración de NH_3 de la solución NH_3 se midieron en línea de forma automática. La dosificación de la solución de NH_3 se controló automáticamente mediante la relación de sustancia NH_3 :W determinada a 0,90. La relación de dosificación de la solución OP/ NH_3 se ajustó a 15:1 y también se reguló automáticamente mediante un flujo de agua adicional en la línea de dosificación de NH_3 .

5 **[0043]** El flujo de la OP ha sido corregido. El flujo de volumen de la solución de NH_3 se controló en función del flujo de volumen del OP, las concentraciones de W y NH_3 medidas actualmente y la relación molar ajustada de NH_3 :W. El caudal H_2O era una función del flujo de volumen de la solución controlada NH_3 y la relación de alimentación de los materiales de partida. La temperatura en el recipiente (1) se ajustó a 48°C y se controló por la temperatura de las soluciones de educto.

15 **[0044]** La conversión de la mezcla de 3 fases del recipiente (1) en el sedimentador (6) se llevó a cabo desde la parte de agitación del recipiente por la salida (5) y la línea D, así como el desbordamiento libre (4) del recipiente y la línea E. La relación OP/AP estacionaria de 1/8 en el recipiente (1), el tipo de emulsión "aceite en agua", la concentración de sólidos en estado estacionario de 250 g/l estaba por encima de la velocidad del agitador (210 rpm), la eliminación de la mezcla de fase del área del tanque inferior (50 l/h) y el retorno de la fase acuosa del sedimentador (6) al contenedor (1) (20 l/h). El tiempo de estancia del AP en el contenedor (1) fue de 4,8 horas y el OP de 4,2 minutos. La mezcla de fases se separó en el sedimentador (6) equipado con agitador (7) (volumen: 600 l, diámetro: 750 mm (forma: cónica desde media altura; equipado con agitador del tipo de armadura montada en la pared (inclinada)). El OP asentado (6) se ajustó a 15 rpm. El OP descargado se separó a través de la línea de desbordamiento del sedimentador F, se lavó con agua y se devolvió a la etapa de carga de extracción líquido-líquido. Se descubrió que la suspensión del producto tenía un contenido de sólidos de 1314 g/L desde la parte inferior del sedimentador (6) a través de la línea G hasta un agitador (9) y deflectores (10) equipados con un recipiente intermedio (8), en el que se llevó a cabo el método de la invención. Este recipiente intermedio (8) contenía así una suspensión acuosa de cristales de decahidrato de paratungstato de amonio. El interior del recipiente intermedio (8) se calentó, lo que resultó en una conversión del decahidrato de APW en tetrahidratado de APW. Este producto se trasladó como mezcla cristalizada acuosa a través de la línea H en el filtro (11) y la APW x 4 H_2O se lavó con un poco de agua, para desplazar la solución madre. El producto se descargó del proceso a través de la línea 1, finalmente se secó a 60°C y se caracterizó.

25 **[0045]** La solución madre con 35 g/l W y 7,0 g/l NH_3 se descargó del filtro (11) a través de la línea J y, después de la eliminación del NH_3 , se llevó a la solución de digestión de concentrados W.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un proceso para la preparación de tetrahidrato de paratungstato de amonio que tiene una pureza de menos 99,999%, **caracterizado porque** el decahidrato de paratungstato de amonio se suspende en una fase acuosa y se convierte en nitrato de amonio al calentarse a una temperatura de 85 a 95°C.
- 10 **2.** El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la concentración de NH₃ es de 1,5 a 12 g/l de NH₃, preferiblemente de 2,0 a 4,0 g/l de NH₃, que está presente en las aguas madres formadas.
- 15 **3.** El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la relación molar NH₃:W de 0,5 a 1,8, preferiblemente de 0,6 a 1,0, está presente en las aguas madres formadas.
- 20 **4.** El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la relación de masa de decahidrato de paratungstato de amonio a las aguas madres se establece en el intervalo de 0,2:1 a 2,5:1, preferiblemente de 1:1 a 1.8:1.
- 25 **5.** El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** un producto ha sido preparado directamente por reextracción de una fase orgánica cargada de tungsteno con solución acuosa que contiene amoniaco en un aparato mezclador-sedimentador se emplea como dicho decahidrato de paratungstato de amonio, en donde la reextracción se llevó a cabo como una relación molar NH₃:W de 0,83 a 1,30, preferiblemente de 0,85 a 0,95, y en una relación de alimentación en volumen de la fase orgánica cargada de tungsteno al amoniaco de 5 a 25, preferiblemente de 10 a 15.
- 30 **6.** El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la reextracción en el mezclador se lleva a cabo de tal manera que se establece una concentración sólida del hidrato de parateungstato de amonio, basado en la fase acuosa que contiene amoniaco en el mezclador, de 100 a 1200 g/l, preferiblemente de 500 a 800 g/l.
- 35 **7.** El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** la velocidad de agitación en el mezclador se ajusta de manera que se logra una distribución no homogénea de la fase orgánica y la fase acuosa que contiene amoniaco en el mezclador.
- 40 **8.** El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7, **caracterizado porque** la separación de la mezcla de fase se realiza mediante el mezclado en un sedimentador provisto de un dispositivo de agitación y porque la velocidad rotacional del dispositivo de agitación se configura de modo que cualquier fase orgánica arrastrada en la sedimentación del hidrato de paratungstato de amonio se separa, introduciéndose la mezcla de fase del mezclador en la región límite de fase entre la fase orgánica y la fase acuosa que contiene amoniaco en el sedimentador.
- 45 **9.** El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** un producto de al menos 75% de cristales que tiene una longitud de al menos 200 µm y una relación de menos de 4,5:1, preferiblemente un producto que tiene una densidad aparente de al menos 1,7 g/cm³, preferiblemente de 1,8 a 2,2 g/cm³, se emplea como dicho decahidrato de paratungstato de amonio suspendido.
- 50 **10.** El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** un producto comprende al menos 75% de cristales que tienen una longitud de 200 a 1000 µm, preferiblemente de 300 a 400 µm, y una relación de longitud a anchura de 3,0:1 a 3,5:1, se emplea como dicho decahidrato de paratungstato de amonio suspendido.
- 55 **11.** El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la solución que contiene amoniaco y tungsteno y/o agua desionizada, las aguas madres y/o el agua de la preparación del tetrahidrato de paratungstato de amonio y/o las aguas madres y/o el agua de la preparación del decahidrato de fosfato de amonio se utilizan como fase acuosa o como constituyente de la fase acuosa para suspender el decahidrato de paratungstato de amonio.
- 60
- 65

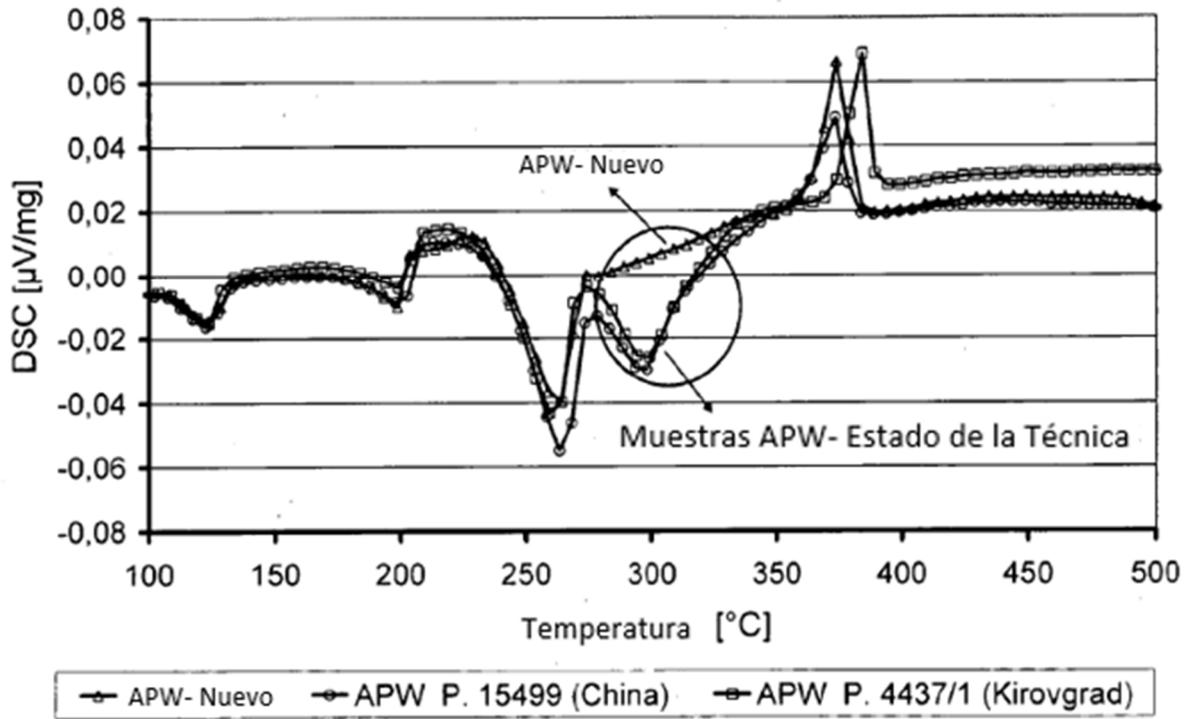


Figura 1

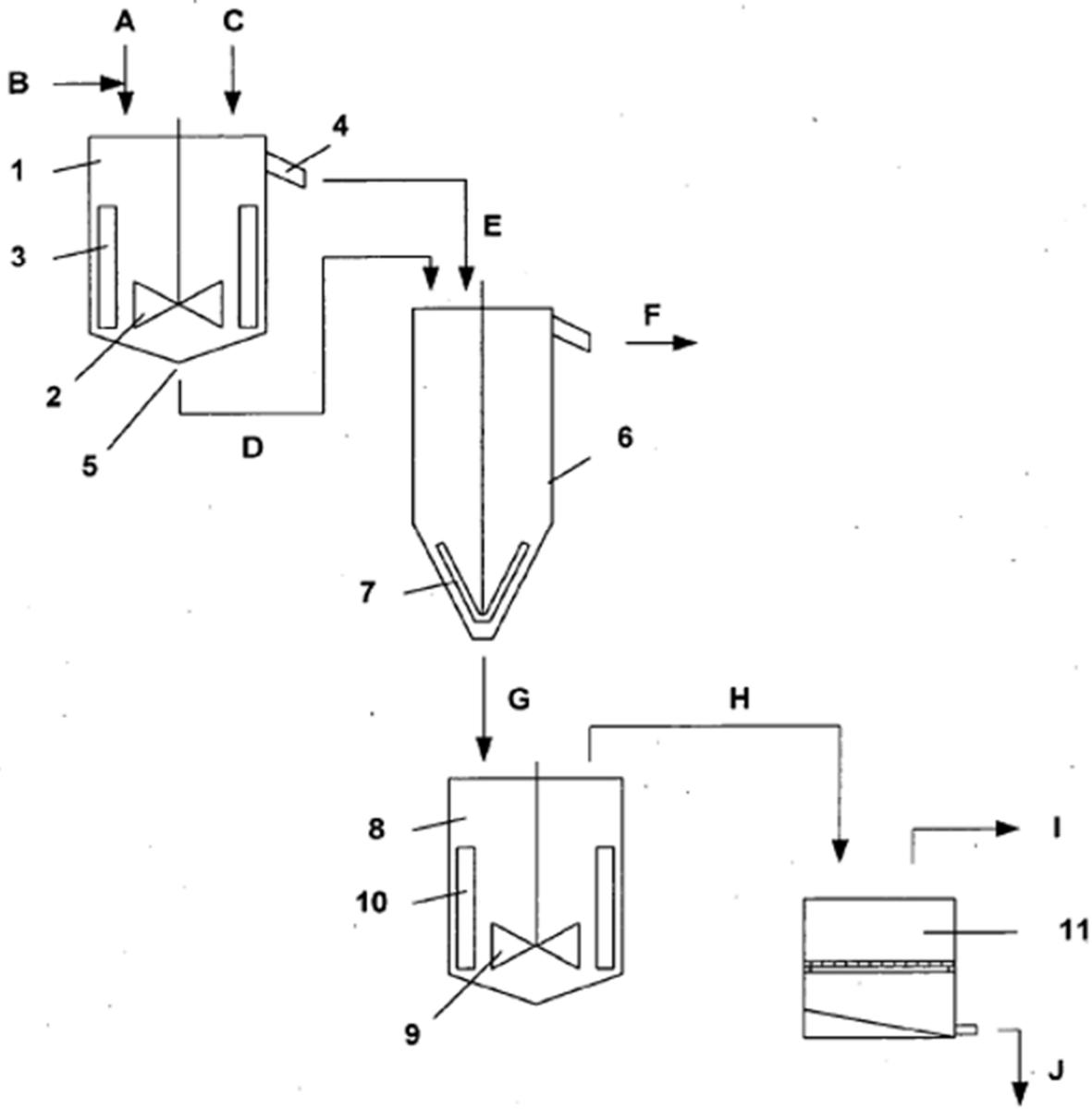


Figura 2