



273 005

16 FEB. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INTRODUCCION

formulada el 16 de Diciembre 1961, con el núm. 273.005

en

ESPAÑA

por DIEZ años

a nombre de CARUS CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 1375 Eighth Street, La Salle, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE MANGANATOS POTASICOS"

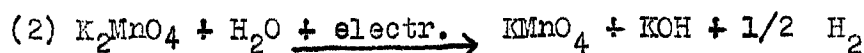
Este invento se refiere a la producción de manganatos potásicos por oxidación de compuestos de manganeso en un fundido de hidróxido potásico acuoso. Más particularmente, el invento se refiere a la producción de manganato potásico (V),  $K_3MnO_4$ , y a la producción de manganato potásico (VI),  $K_2MnO_4$ , por oxidación, partiendo de un compuesto de manganeso oxidico. El invento proporciona un procedimiento que hace la producción de esa manera factible comercialmente.

Con anterioridad al invento, el manganato potásico  $K_2MnO_4$ , se ha producido durante muchos años, y se han ideado diversos métodos de producción. Una gran parte del

273005



manganato potásico producido se convierte posteriormente en permanganato potásico. Fundamentalmente, las reacciones que intervienen en la producción anterior de manganato potásico y permanganato potásico se representan por las siguientes ecuaciones:



El presente invento concierne a la producción de  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  de acuerdo con diferentes ecuaciones, que también implica la producción de  $\text{K}_3\text{MnO}_4$ . Este último compuesto se puede recuperar para usarlo como tal o para la producción de  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  a partir de él.

De los diversos métodos propuestos para fabricar  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , el método comercial primero, aparentemente es el método de tostación. Esto implica el mezclado de hidróxido potásico concentrado caliente y dióxido de manganeso, el enfriamiento y molienda de la mezcla. El material de partida de hidróxido potásico concentrado se produce evaporando agua de hidróxido potásico acuoso hasta 385° C. Alternativamente, una papilla de KOH al 50% y dióxido de manganeso se rocía dentro de un horno caliente, y el producto se enfría y se muele. El producto molido se tuesta a unos 225°C., con aire, mientras intermitentemente se rocía con agua la mezcla. La tostación se verifica en grandes tubos o tambores giratorios. Esta Operación requiere un equipo abundante, acompañado de una gran inversión de capital, y gastos de fuerza, calor, mano de obra y entretenimiento. Además, el procedimiento es lento, de resultados no constantes y difícil de supervisar. La reacción no se puede verificar comple-



273005

tamente. Esto, aparentemente, se debe a la dificultad de suministrar agua suficiente a los reaccionantes, y a que no se puede suministrar hidróxido potásico suficiente.

5 Por lo que se refiere a la primera de las condiciones, la presencia de agua es necesaria para la reacción, aunque no aparece en la izquierda de la ecuación. La cantidad de hidróxido potásico es limitada, debido a que por encima de una determinada relación a dióxido de manganeso, el producto se aglomera considerablemente e impide la oxidación posterior.

10 Hace cierto número de años, se ideó un procedimiento en el que el dióxido de manganeso se oxidaba a  $K_2MnO_4$  con aire, en un fundido de hidróxido potásico acuoso concentrado. No obstante el atractivo potencial de un procedimiento semejante, aparentemente no se ha empleado nunca con éxito en escala comercial. Es muy posible que ésto se deba al hecho de que, durante el proceso, la mezcla se hace muy espesa o viscosa, de manera que es extremadamente difícil dispensar el oxígeno suficientemente para la reacción, y se necesita una gran provisión de energía para agitar la masa de reacción por completo. Este espesamiento se produce dentro de un período de varias horas, incluso con una cantidad muy reducida de dióxido de manganeso en el fundido.

25 Nosotros hemos proporcionada ahora un procedimiento que vence la dificultad anterior del proceso de oxidación de fundido precedente, y, al hacerlo, hemos descubierto las razones de la dificultad y hemos proporcionado una solución a los problemas.

30 Hemos encontrado que, aparentemente, el origen prin-

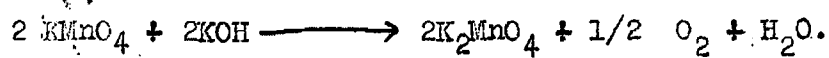


3005

5 ciplal del inconveniente está en que el dióxido de mangane-  
 so se hincha hasta un volumen muchas veces superior al su-  
 yo original después de un corto período de tiempo. Incluso  
 un pequeño exceso de dióxido de manganeso se hinchará has-  
 ta convertir en una pasta espesa el líquido que ya es algo  
 viscoso.

10 Nosotros hemos descubierto que la clave de la solu-  
 ción del problema está en añadir un óxido de manganeso a  
 un fundido de hidróxido potásico acuoso a una velocidad de  
 adición que no es mayor sustancialmente que su velocidad de  
 oxidación a una valencia superior a 4. En el nuevo proce-  
 dimiento, un compuesto de manganeso oxídico que tiene una  
 valencia del manganeso inferior a 5 se oxida a  $K_3MnO_4$ , don-  
 de el manganeso tiene una valencia de 5, añadiéndose el  
 15 compuesto de manganeso oxídico a una velocidad no mayor  
 sustancialmente que su velocidad de oxidación a  $K_3MnO_4$ .

20 Se pueden usar dos métodos preferidos en el inven-  
 to para oxidar el compuesto de manganeso de valencia infe-  
 rior a 5 a  $K_3MnO_4$ . En un método (A), se mezcla íntimamen-  
 te un gas, que contine oxígeno, con el fundido para oxidar  
 el compuesto. En el otro método (B), la oxidación a  $K_3MnO_4$ ,  
 se efectúa haciendo reaccionar el compuesto de manganeso de  
 valencia inferior a 5 con un manganato potásico que tiene  
 una valencia del manganeso de más de 5, por ejemplo, manga-  
 25 nato potásico (VI) o permanganato potásico. El último se  
 descompone a manganato potásico (VI) muy rápidamente, ba-  
 jo las condiciones de reacción, de acuerdo con la ecuación



30 De esta forma, la oxidación del óxido de manganeso no de-  
 pende de la oxidación con un gas, tal como aire, y se pue-

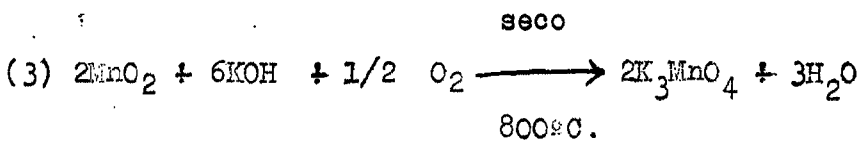


273005

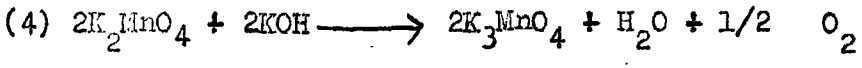
5 de emplear una temperatura favorable, relativamente baja para conseguir resultados óptimos. También se puede usar una combinación de los métodos precedentes, por ejemplo, mezclando íntimamente un gas que contenga oxígeno con el fundido, al llevar a cabo el método último B.

10 El  $K_3MnO_4$  producido se oxida nuevamente a  $K_2MnO_4$ . La oxidación posterior puede verificarse en la misma zona de reacción o vasija, simultáneamente con la oxidación del compuesto de manganeso que tiene una valencia inferior a 5, o después de la misma. Con preferencia, la oxidación de  $K_3MnO_4$  a  $K_2MnO_4$  se verifica en una zona de reacción o vasija separada, después de retirar el  $K_3MnO_4$  de la primera zona de reacción, preferentemente a una velocidad comparable a su producción.

15 En estudios químicos precedentes, se había producido  $K_3MnO_4$ , mediante la reacción siguiente, con materiales en polvo en estado seco a unos 800°C.



20 El compuesto se había producido también por una descomposición a temperatura alta de  $K_2MnO_4$ , como sigue:



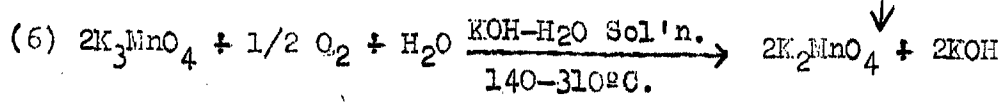
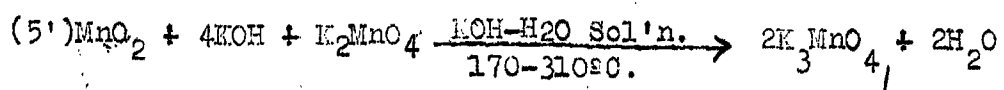
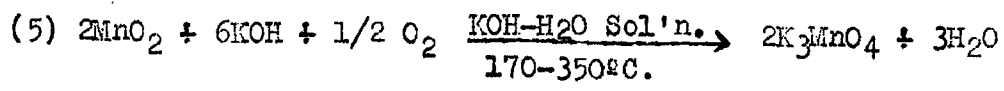
25 Ninguno de estos métodos es práctico técnicamente, y ambos dan como resultado un producto anhidro.

El presente invento se basa en las siguientes reacciones:

30



273005



Se observará que la ecuación (5) es comparable a la ecuación (3). Sin embargo, la ecuación (5) representa la reacción en un fundido acuoso a una temperatura mucho más baja, lo que proporciona un procedimiento comercial práctico, que da un producto acuoso que es tratado después fácilmente, y las condiciones operatorias, tales como temperatura, presión y concentración son interesantes comercialmente. La reacción (6) representa un procedimiento de fabricación muy útil y económico para  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , partiendo de  $\text{K}_3\text{MnO}_4$ ; ventajosamente, el producto de la ecuación (5) o la (5').

Que sepamos, ésta es la primera vez que se ha basado un procedimiento en la ecuación (5'), lo que es especialmente significativo en cuanto se refiere a su empleo en la producción de  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ . La ecuación representa la reacción en un fundido acuoso a una temperatura relativamente baja, lo que proporciona un procedimiento comercial práctico que da un producto acuoso que es tratado después fácilmente, y las condiciones operatorias, tales como temperatura, presión y concentración son comercialmente interesantes.

La reacción (6) se puede verificar en la misma zona de reacción con la reacción (5) o la (5'), proporcionando un suministro adecuado de oxígeno para aquel fin y separando el



167

27300

el  $K_2MnO_4$ , que cristaliza, a medida que se produce.

5 La reacción (6) puede verificarse mientras la reacción (5) o la (5') aparece con la adición continuada del óxido de manganeso. Alternativamente, la reacción (5) o la (5') puede completarse sin producción sustancial de  $K_2MnO_4$ , de acuerdo con la reacción (6), y, a partir de entonces, el  $K_3MnO_4$  puede oxidarse a  $K_2MnO_4$ , de acuerdo con la reacción (6).

10 En el invento se prefiere retirar el  $K_3MnO_4$  producido en la reacción (5) o (5') a una velocidad comparable a su velocidad de producción (o a una velocidad aproximadamente igual), y oxidarlo en una segunda zona separada, de acuerdo con la reacción (6). De esta forma, la reacción (6) y el producto  $K_2MnO_4$  no están complicados por la presencia de cantidades significativas de óxido de manganeso, material de partida en la reacción (5) o la (5'). Cuando 15 ambas reacciones se llevan a cabo en una zona al mismo tiempo, se encuentra óxido de manganeso sin reaccionar en el producto cristalino  $K_2MnO_4$ , no siendo este el caso cuando se llevan a cabo las reacciones en zonas separadas. 20

Nuevas ventajas resultan de llevar a cabo las reacciones (5) o (5') en zonas separadas. El  $K_3MnO_4$  se produce rápidamente por separado y con gran rendimiento, y se puede usar para otros fines, por ejemplo, como un agente oxidante. Cada reacción se controla individualmente, de manera que el óxido de manganeso se convierte a  $K_2MnO_4$  con un gran rendimiento y en un procedimiento comercial continuo satisfactorio. También, la reacción (6) es más favorable cuando se verifica a una temperatura inferior a la de la 25 reacción (5), siendo con preferencia la temperatura que pro- 30



273005

16

5 porciona la velocidad de reacción óptima unos 60 grados inferior. La solución de  $K_3MnO_4$  producida en la primera zona se puede enfriar por evaporación en la zona segunda, para este fin. La concentración de hidróxido potásico en la zona segunda puede ser entonces inferior, correspondiendo con la temperatura inferior.

10 En algunos de sus más amplios aspectos, el invento abarca, pues, un mejoramiento en la producción de  $K_2MnO_4$ , oxidando un óxido de manganeso en un fundido de hidróxido potásico acuoso. El mejoramiento comprende añadir el óxido de manganeso al fundido y oxidarlo en él a  $K_3MnO_4$ , y proporcionar una velocidad de adición de óxido de manganeso que no es mayor sustancialmente que su velocidad de oxidación a  $K_3MnO_4$ . El  $K_3MnO_4$  se oxida ventajosamente a  $K_2MnO_4$ , preferentemente en una zona de reacción separada. Por lo tanto, el invento proporciona ventajas importantes comercialmente en la producción de  $K_2MnO_4$  y proporciona un procedimiento práctico para la producción de  $K_3MnO_4$ . Los problemas anteriores han sido superados, de manera que ya no es necesario verificar la producción de  $K_2MnO_4$  por el molesto y costoso sistema de tostación. También la velocidad de producción por volumen unidad es muchas veces mayor.

25 El invento considera la oxidación de un compuesto de manganeso oxídico en el que el manganeso tiene una valencia inferior a 5. Diversos óxidos de manganeso que tienen una valencia del manganeso de 2 a 4 se pueden emplear solos o en combinación, puros o impuros. Por ejemplo, se pueden emplear pirolusita que contenga del orden de 87% de  $MnO_2$ , rodrosita calcinada, que es aproximadamente  $Mn_3O_4$ , óxidos de manganeso procedentes de reacciones de permanganato, por ejem-

30

273005



plo,  $5\text{MnO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3-5\text{H}_2\text{O}$ , óxidos de manganeso producidos electrolítica y químicamente, hidratos de óxido de manganeso y óxidos de manganeso o hidratos de óxido de manganeso combinados con metales alcalinos.

- 5 La reacción (5) se verifica en un fundido de hidróxido potásico acuoso a una temperatura de unos  $170^\circ\text{C}$ . a  $350^\circ\text{C}$ ., preferentemente unos  $240^\circ\text{C}$ . a  $300^\circ\text{C}$ . La velocidad de reacción es mayor a temperaturas más altas, en tanto que la corrosión se reduce a temperaturas inferiores.
- 10 La concentración de hidróxido potásico es, con preferencia, alrededor de 65% a 90%, en peso, y preferentemente alrededor de 70% a 90%, a temperaturas más altas. Sin embargo, se pueden variar la temperatura de reacción y la concentración. También se prefiere que el fundido contenga un
- 15 exceso de hidróxido potásico por encima de la relación molar teórica a dióxido de manganeso de 3:1. Se emplea preferentemente un considerable exceso molar de hidróxido potásico, del orden de 30 a 60: 1, o mayor, que proporciona un fundido de viscosidad adecuada. En relación con esto,
- 20 resultará evidente que la ecuación (5) se modificará de manera apropiada cuando el óxido de manganeso sea otro distinto al dióxido de manganeso, y las necesidades de hidróxido potásico y oxígeno se ajustarán de acuerdo con esto.

- La reacción transcurre con agitación vigoroso mientras se va mezclando íntimamente con el fundido un gas que contiene oxígeno. El aire es el gas que contiene oxígeno preferido, por razones económicas, pero se podrían emplear oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o una mezcla de oxígeno y un gas inerte. El gas que contiene oxígeno es preferible que esté bajo presión atmosférica sustancialmente,
- 25
- 30

273005<sup>16</sup>F



además de cualquier diferencia necesaria para vencer la resistencia a la corriente de gas, pero se pueden proporcionar presiones subatmosféricas o superatmosféricas, con ajuste apropiado de las condiciones de temperatura y concentración de hidróxido potásico. Cuando se emplea aire, es preferible poner en contacto el fundido con una cantidad equivalente a cuatro o más veces la cantidad de oxígeno requerida teóricamente.

La reacción (5') se lleva a cabo en un fundido de hidróxido potásico acuoso a una temperatura de unos 170°C-310°C., preferentemente alrededor de 220°C-260°C. La velocidad de reacción es mayor a las temperaturas más altas, mientras que la corrosión es menor a las más bajas. Es preferible evitar nuevos aumentos de temperatura, para evitar la posible descomposición del  $K_2MnO_4$ . La concentración de hidróxido potásico es preferentemente de 65% a 90%, aproximadamente, en peso. Sin embargo, la temperatura de reacción y la concentración se pueden variar.

También se prefiere que el fundido contenga un exceso de hidróxido potásico mayor que la relación molar teórica a dióxido de manganeso de 4:1. Se emplea con preferencia un exceso molar considerable de hidróxido potásico, del orden de 30 a 60:1, o mayor, que produce un fundido de viscosidad adecuada. Cuando el óxido de manganeso es distinto del dióxido de manganeso, las necesidades de hidróxido potásico y manganato potásico se ajustarán correspondientemente.

La reacción transcurre con agitación vigorosa mientras se va suministrando al fundido un manganato potásico que tiene una valencia del manganeso de más de 5. Se añade inicialmente una cantidad del manganato, y después se añade manganato

10 FEB



continúamente o intermitentemente a medida que transcurre la reacción. El manganato potásico se suministra muy ventajosamente haciendo circular parte del  $K_2MnO_4$  producido por oxidación de  $K_3MnO_4$ . Aún cuando se puede tolerar un pequeño exceso de óxido de manganeso, se prefiere mantener continuamente la valencia del manganeso promedio en el fundido a un valor de, por lo menos, 5, lo que hace necesario que se halle presente en todo momento una cantidad estequiométrica, o mayor, de manganato potásico (VI) o permanganato potásico, a lo largo de todo el proceso. Se prefiere mantener la relación molar de  $K_2MnO_4$  o  $KMnO_4$  a dióxido de manganeso en 1,4:1, o más, aproximadamente, y, mejor aún, en 2:1, o más. Como el  $K_2MnO_4$  es relativamente insoluble, es preferible no suministrar un gran exceso tal que pueda entorpecer la agitación y el mezclado.

Para cualquiera de las reacciones (5) o (5'), el óxido de manganeso se añade a una velocidad que no sea mayor sustancialmente, que la velocidad de oxidación del  $K_3MnO_4$ , u oxidación del manganeso, a una valencia de 5. El óxido se puede añadir intermitente o continuamente, teniendo cuidado de que en ningún momento se halle presente una cantidad considerable de  $MnO_2$  sin reaccionar. La velocidad a que se debe añadir el óxido de manganeso se determina mejor empíricamente, para cada serie de condiciones. Los ejemplos siguientes son ilustrativos de velocidades sustancialmente máximas de adición. También se puede analizar de cuando en cuando la mezcla de reacción para el contenido de  $K_3MnO_4$  y para el contenido de  $MnO_2$ , para determinar la velocidad de oxidación, y ajustar la velocidad de adición del óxido de manganeso.

Aunque la reacción (5') no requiere un gas que contiene



3005

16 FF

oxígeno, éste puede ser suministrado en dispersión íntima a través de la mezcla para reacción concomitante, de acuerdo con la ecuación (5). Sin embargo, la reacción (5') es aparentemente más rápida, de manera que, bajo las condiciones definidas, incluyendo mantener por lo menos una cantidad estequiométrica de manganato potásico con una valencia del manganeso de más de 5 en el fundido, la producción de  $K_3MnO_4$ , de acuerdo con la reacción (5), aparentemente no sería grande.

Las reacciones se pueden verificar en operaciones discontinuas, semicontínuas o contínuas. Para las operaciones de tipo continuo es necesario, por supuesto, reemplazar el hidróxido potásico consumido en la reacción (5) o (5'). Esto se puede hacer, por lo menos en parte, haciendo circular el hidróxido potásico producido en la zona segunda mediante la reacción (6) y el hidróxido potásico añadido a la zona segunda, y retirándolo subsiguientemente en forma más concentrada, cuando las reacciones se verifican en zonas separadas. El resto del hidróxido potásico necesario se puede añadir intermitente o continuamente en forma de una solución de hidróxido potásico acuosa, que contiene ventajosamente, aproximadamente, 50% de KOH, en peso, o más. Separando el agua por evaporación, se alcanza un equilibrio en el fundido, de manera que la concentración de KOH se mantiene fácilmente entre 65% y 90%.

El  $K_3MnO_4$  se puede oxidar nuevamente, con un gas que contenga oxígeno, a  $K_2MnO_4$  en la misma vasija, retirándose este último de cuando en cuando, a medida que cristaliza de la solución. El  $K_3MnO_4$  es muy soluble y se mantiene en solución. Se prefiere retirar el  $K_3MnO_4$ , intermitente o continuamente, aproximadamente tan pronto como se produce en su solución, y pasarlo a una segunda zona de reacción, que opera preferente-



273005

mente a una temperatura inferior más favorable que la reacción (5), enfriándose mediante la evaporación de su agua. Las reacciones (5') y (6) se verifican preferentemente a temperatura aproximadamente igual.

5 En la zona de reacción segunda, se prefiere de nuevo que el fundido contenga de 65% a 90%, aproximadamente, de hidróxido potásico, en peso. La reacción se puede verificar por encima del punto de solidificación de la mezcla, y se verifica con preferencia a unos 140° C-310° C. Es preferible  
10 evitar temperaturas más elevadas, para evitar la posible descomposición del  $K_2MnO_4$ . Asimismo, se prefiere que el fundido se mantenga a una temperatura de unos 210°-230° C. El fundido se agita vigorosamente, y se mezcla íntimamente con el aire u otro gas que contenga oxígeno, para proporcionar 4 veces o  
15 más, aproximadamente, la cantidad teórica de oxígeno.

La solución de  $K_3MnO_4$  procedente de la primera reacción se introduce intermitente o continuamente en el fundido. Es preferible mantener una concentración elevada de  $K_3MnO_4$  en el fundido, del orden de unos 200 a 400 gramos por litro,  
20 por ejemplo. El  $K_3MnO_4$  es muy soluble y, por consiguiente, se oxida fácilmente a  $K_2MnO_4$  en la solución homogénea, con más facilidad que en el caso de una mezcla heterogénea, como ocurre cuando la oxidación posterior se lleva a cabo concomitantemente y en la misma zona que la reacción (5) o (5').

25 El  $K_2MnO_4$  es relativamente insoluble y precipita de la mezcla de reacción. Se puede separar por métodos corrientes, tales como sedimentación y decantación, centrifugación o filtración. La reacción se puede verificar en operación discontinua, semicontinua o continua. Es preferible verificarla en  
30 una forma continua, suministrando solución de  $K_3MnO_4$  a la zona

273005

16 FEB 1951



de reacción y retirando cristales de  $K_2MnO_4$  continua o periódicamente, a medida que se producen. Se añade solución de hidróxido potásico acuosa, de KOH, al 50%, por lo menos, a la zona segunda para reemplazar el KOH retirado con el  $K_2MnO_4$ .

Llevando a cabo el procedimiento en fases sucesivas en la forma precedente, la conversión a  $K_3MnO_4$  y a  $K_2MnO_4$  se acerca a la cuantitativa. El producto de la reacción primera (5) puede ser, por ejemplo, una solución de hidróxido potásico acuosa que contenga unos 350-400 gramos de  $K_3MnO_4$  por litro. El producto de la reacción primera (5') puede ser, por ejemplo, una solución de hidróxido potásico acuosa que contenga unos 300-350 gramos de  $K_3MnO_4$  por litro. El producto de la reacción (6) inicialmente contiene líquido madre adherente, que comprende  $K_3MnO_4$ , hidróxido potásico y agua. Después de lavar, los cristales contienen de 80% a 90%, aproximadamente, de  $K_2MnO_4$ , hidróxido potásico, agua e impurezas secundarias. El  $K_3MnO_4$  se separa mediante lavado y se devuelve al sistema, de forma que el rendimiento de  $K_2MnO_4$  es prácticamente cuantitativo.

Las reacciones (5) o (5') y (6) se pueden llevar a cabo en aparatos corrientes, tales como una tina o tinajas equipadas con medios adecuados de agitación y medios para dispersar el aine por todo el conjunto. Se adoptan medidas para introducir los reactivos y para retirar los productos. En el procedimiento preferido, el  $K_3MnO_4$  y el  $K_2MnO_4$  se producen continua o semicontinua, en la forma ilustrada esquemáticamente en los dibujos adjuntos.

La figura 1 ilustra el procedimiento comenzando con

273005



la reacción (5). Se pone en una vasija 1 un fundido de hidróxido potásico acuoso, y se añade al fundido una cantidad inicial de óxido de manganeso. Se suministran agitación, aireación y calor, y el óxido de manganeso se añade de cuando en cuando o continuamente. También se añade hidróxido potásico acuoso de compensación, de acuerdo con su consumo. Los medios de desviación ilustrados esquemáticamente por una placa de desviación 2 se disponen en la vasija 1, entre las entradas y la salida para los materiales que entran y salen de la vasija.

A medida que prosigue la producción de  $K_3MnO_4$ , se puede dejar que la solución rebose a través de un conducto 3 hasta una segunda vasija de reacción 4, afectando así de manera favorable al equilibrio de reacción en la vasija primera 1, y suministrando el material inicial para la oxidación en la vasija segunda 4. La vasija segunda 4 contiene igualmente un fundido de hidróxido potásico acuoso y está provista de medios para introducir aire y para agitar. Se suministra a la vasija segunda 4, de cuando en cuando, solución de hidróxido potásico acuosa de 50%, o más, de concentración, para reemplazar el material retirado, y se concentra por evaporación. El  $K_2MnO_4$  cristaliza en la segunda vasija y se puede retirar en forma de una papilla y filtrar por medio de un filtro 5. El filtrado se hace circular hasta la vasija 1, a través de un conducto 6, para abastecer sus necesidades de hidróxido potásico y devolver  $K_3MnO_4$  al sistema. Se usan preferentemente lavados de torta de filtración como solución de KOH de compensación, suministrada a la vasija segunda 4.

El óxido de manganeso contenido en la vasija primera se evita sustancialmente que penetre en la vasija segunda 4,



73 00516

5 mediante la placa de desviación 2, y también debido a lo  
relativamente lento de la velocidad de flujo. La veloci-  
dad de flujo es tal que el tiempo promedio de permanencia  
o retención para cada partícula es mayor que el tiempo de  
reacción para el óxido de manganeso. El promedio de tiempo  
de permanencia puede ser, por ejemplo, de una a tres horas,  
en tanto que la oxidación del óxido de manganeso puede re-  
querir unos 15 minutos, según ejemplo que se presenta más  
adelante. En consecuencia, a lo sumo, llega a la segunda va-  
10 sija 4 una cantidad muy pequeña del óxido. En la segunda va-  
sija, el promedio de tiempo de permanencia puede ser de una  
a dos horas, durante las cuales se puede oxidar la pequeña  
cantidad de óxido de manganeso. El resultado es que, si apa-  
rece alguna cantidad de óxido de manganeso sin reaccionar  
15 en el producto de  $K_2MnO_4$ , será muy pequeña.

Una ventaja del procedimiento es que las necesida-  
des de calor se pueden suministrar enteramente a una vasija,  
la vasija primera 1. El fundido de hidróxido potásico ini-  
cial para ambas vasijas se puede preparar en la primera va-  
20 sija, evaporando agua de una solución de KOH al 50%. Mientras  
prosiguen las reacciones, se suministra calor a la primera  
vasija, proporcionando el calor necesario para mantener la  
temperatura de reacción, y concentrando algo la solución,  
por evaporación de agua. La solución caliente de  $K_3MnO_4$ ,  
25 conducida desde la primera vasija 1 hasta la segunda vasi-  
ja 4, proporciona el calor necesario para mantener la tempe-  
ratura de reacción en esta última. También la solución de  
KOH de compensación para la segunda vasija es concentrada  
de este modo, y esta separación de calor enfría el fundido  
30 hasta la temperatura inferior preferida para la reacción (6)  
en la segunda vasija.

273005



La figura 2 ilustra el procedimiento que comienza por la reacción (5'). Un fundido de hidróxido potásico acuoso se suministra a la vasija 1, y se añaden al fundido cantidades iniciales de óxido de manganeso y  $K_2MnO_4$  o  $KMnO_4$ . Se proporciona a la vasija 1, y el óxido de manganeso y el manganato potásico se añaden de cuando en cuando o continuamente. Se añade también hidróxido potásico acuoso de compensación, de acuerdo con su consumo. Los medios de desviación ilustrados esquemáticamente por una placa de desviación 2 se proporcionan en la vasija 1, entre las entradas y la salida para los materiales que entran y salen de la vasija.

Mientras la producción de  $K_3MnO_4$  prosigue, se puede dejar que la solución rebose a través de un conducto 3 hasta una segunda vasija de reacción 4, afectando así favorablemente al equilibrio de reacción en la vasija 1, y proporcionando el material inicial para la oxidación en la vasija segunda 4. Se suministra a la vasija segunda 4 un fundido de hidróxido potásico acuoso, y a la vasija se le dota de los medios necesarios para introducir aire y calor, y para la agitación. Se suministra a la vasija segunda 4, de cuando en cuando, solución de hidróxido potásico acuosa de concentración al 50% o más, para sustituir el material retirado, y se concentra por evaporación. El  $K_2MnO_4$  cristaliza en la vasija segunda y se puede retirar en forma de una papilla, y filtrar por medio de un filtro 5. El filtrado se devuelve a la vasija segunda a través de un conducto 6, para devolver el  $K_3MnO_4$  y el KOH al sistema. Se utilizan preferentemente lavados de torta de filtración como solución de KOH de compensación suministrada



273005

a la vasija segunda.

5 Parte de la papilla de  $K_2MnO_4$  separada de la segunda vasija 4 se hace circular con preferencia directamente a la vasija primera 1, a través de un conducto 7, sin filtrar. Este material sirve para la reacción en la vasija primera 1, suministrando las necesidades de  $K_2MnO_4$  y las de KOH. En la operación de tipo continuo, corresponde preferentemente a unos dos tercios del  $K_2MnO_4$  retirado de la vasija segunda 4. Del  $K_2MnO_4$  que se hace circular a la primera vasija, aproximadamente una mitad interviene en la reacción y el resto constituye un exceso, y se hace circular continuamente entre la primera y la segunda vasijas.

10 El óxido de manganeso contenido en la vasija primera se evita sustancialmente que penetre en la vasija segunda 4 mediante la placa de desviación 2 y debido también a una velocidad de flujo, relativamente lenta. La velocidad de flujo es tal que el promedio de permanencia o retención para cada partícula es mayor que el tiempo de reacción para el óxido de manganeso. El tiempo medio de permanencia puede ser, por ejemplo, de una a tres horas, mientras que la oxidación del óxido de manganeso puede requerir de unos 15 a 20 minutos o menos, como se ejemplifica más adelante. Consecuentemente, a lo sumo, llega a la caldera segunda 4 una cantidad muy pequeña de óxido.

25 En la vasija segunda el tiempo promedio de permanencia puede ser de una a dos horas, durante las cuales se puede oxidar la pequeña cantidad de óxido de manganeso. El resultado es que, si aparece algún óxido de manganeso sin reaccionar en el producto de  $K_2MnO_4$ , será muy poco.

30 Una ventaja de este procedimiento es también que las

273005



necesidades de calor se pueden suministrar enteramente a una vasija, la vasija segunda 4. Con las temperaturas relativamente bajas implicadas, la eficiencia térmica puede ser muy elevada. El fundido de hidróxido potásico inicial para ambas vasijas se puede preparar en la vasija segunda, evaporando agua de solución de KOH al 50%.

A medida que las reacciones prosiguen, se suministra calor a la vasija segunda, concentrando la solución adicional de hidróxido potásico al 50% añadida subsiguientemente, y suministrando el calor requerido para mantener la temperatura de reacción. La papilla caliente de  $K_2MnO_4$  que se ha hecho circular desde la vasija segunda 4 a la vasija primera 1, suministra el calor necesario para mantener la temperatura de reacción en la vasija última, operando entonces la vasija primera a una temperatura ligeramente inferior.

Un número de ventajas adicionales surgen del nuevo procedimiento, que es ahora eminentemente adecuado para operaciones comerciales. El procedimiento se puede llevar a cabo en operaciones de tipo discontinuo o continuo, bien en una o en dos tinajas, para producir grandes cantidades de  $K_3MnO_4$  y de  $K_2MnO_4$ . El equipo sencillo y barato sustituye a una serie completa de tostadores que tienen los inconvenientes antes mencionados. Los productos se obtienen en un estado de pureza elevada. Se elimina el problema del polvo de la tostación. Se reduce grandemente el tiempo de trabajo, y se proporciona un procedimiento mucho más eficaz. Se reducen considerablemente las necesidades de aire u otro gas que contenga oxígeno, y una ventaja aneja es que, correspondientemente, se forma menos carbonato por absorción de dióxi-



273005

16 FEB

do de carbono del aire. La dispersión del aire es mucho más íntima y las velocidades de reacción se mejoran correspondientemente. Cada uno de los fundidos se agita muy bien, de manera que la necesidad de energía es poca, como es poco el desgaste del aparato de agitación.

Los siguientes ejemplos se facilitan para ayudar a proporcionar una comprensión completa del invento, pero se debe entender que el invento no se limita a ellos ni a las cantidades, materiales, condiciones y procedimientos que en ellos se presentan, los cuales son simplemente ilustrativos.

EJEMPLO 1

Se evapora hidróxido potásico acuoso para producir KOH al 80%, con un volumen de 4 litros. La solución se mantiene a 300°C. y se añaden 50 gramos de pirolusita (87%  $MnO_2$ ) cada 15 minutos, durante 3 horas, o a una velocidad promedio de adición de unos 3 1/3 gramos por minuto. Esto representa 3/4 de gramo, aproximadamente, por litro de mezcla de reacción por minuto, aproximadamente la velocidad máxima de oxidación bajo las condiciones en cuestión.

El fundido se agita vigorosamente, y se mezcla con él, íntimamente, una cantidad de oxígeno más de cuatro veces mayor que la teórica, en forma de aire. Se obtiene la mezcla íntima mediante agitación violenta, mientras se introduce aire sobre la mezcla, de manera que se dispersen íntimamente las burbujas finas de aire en la suspensión. Alternativamente, se introduce aire por medio de un tubo directamente dentro de la mezcla.

El producto de la oxidación es una solución de hidróxido potásico acuosa que contiene aproximadamente 15% de  $K_3MnO_4$ , en peso, en un rendimiento aproximado de 98%, basado en el



3005 165

MnO<sub>2</sub>, unos 15 minutos después de haber añadido la última parte de pirolusita.

#### EJEMPLO 2

5 En una vasija de reacción equipada con un agitador eficaz, y provista con medios para introducir aire, se ponen 150 litros de una solución de hidróxido potásico al 80%, que contiene 300 gramos de K<sub>3</sub>MnO<sub>4</sub> por litro. La solución se puede preparar de acuerdo con el Ejemplo 1, o de acuerdo con los ejemplos sucesivos. La solución o fundido se mantiene a 10 una temperatura de 225°C. La mezcla se agita vigorosamente y se mezcla íntimamente con la misma, más de 4 veces la cantidad teórica de oxígeno, (aire) en la forma del Ejemplo 1. La oxidación prosigue a la velocidad de unos 2 gramos de K<sub>3</sub>MnO<sub>4</sub> por litro por minuto. El K<sub>3</sub>MnO<sub>4</sub> consumido se reemplaza 15 continuamente, como con la solución resultante del Ejemplo 1. El K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> cristaliza de la mezcla de reacción, se retira de cuando en cuando en forma de una papilla en solución de hidróxido potásico, y se separa del líquido madre por filtración. Se añade a la vasija solución de hidróxido potásico 20 de compensación, de 50%, o más, de concentración.

La torta de filtración de K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> se lava con solución de hidróxido potásico acuosa al 60% a 100° C., y el líquido se separa de la torta por succión. El filtrado se usa en el método del Ejemplo 1 para producir K<sub>3</sub>MnO<sub>4</sub>, y los lavados se 25 emplean como la solución de compensación antes mencionada.

El producto, después del lavado y de la aplicación de succión para separar el líquido, contiene de 82% a 90% de K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, algo de hidróxido potásico, agua e impurezas secundarias. El rendimiento, basado en el K<sub>3</sub>MnO<sub>4</sub>, es cuantitativo 30 prácticamente.



273005

EJEMPLO 3

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que la temperatura se mantiene a 180°C., y se añaden a la mezcla 10 gramos de dióxido de manganeso electrolítico cada 15 minutos, durante 10 horas. Se produce  $K_3MnO_4$  con un rendimiento de 98%, aproximadamente, 15 minutos después de haberse añadido la última parte de dióxido de manganeso.

EJEMPLO 4

10 Se repite el Ejemplo 1, excepto que se añaden 35 gramos de rodocrosita calcinada cada 15 minutos, durante 3 horas, en lugar de pirolusita. El rendimiento de  $K_3MnO_4$  es de 98%, aproximadamente.

EJEMPLO 5

15 200 litros de solución de hidróxido potásico acuosa al 80% se mantienen a 300° C. En la forma del Ejemplo 1, se añaden 2,268 kilos de la pirolusita cada 15 minutos, durante 3 horas, con agitación y aireación. El rendimiento de  $K_3MnO_4$  es de 98%, aproximadamente.

EJEMPLO 6

20 Se evapora hidróxido potásico acuoso para producir KOH al 80%, que tiene un volumen de cuatro litros. La solución se mantiene a 220°C., y se añaden inicialmente 500 gramos de  $K_2MnO_4$  o 400 gramos de  $KMnO_4$ . Se añaden 100 gramos de pirolusita (87%  $MnO_2$ ) y se dejan reaccionar durante unos 25 15 minutos, mientras se agita la mezcla. Entonces se añaden 200 gramos de  $K_2MnO_4$  y 100 gramos de pirolusita y se deja reaccionar durante 15 minutos, tres veces sucesivas.

30 Unos 15 minutos después de la última adición, se produce  $K_3MnO_4$ , con un rendimiento de 98%, aproximadamente, ba-

273005



sado en el  $MnO_2$ . El producto de la reacción de oxidación es una solución de hidróxido potásico acuosa, que contiene alrededor de 15% de  $K_3MnO_4$ , en peso.

EJEMPLO 7

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 6, excepto que un fundido de KOH al 85% se mantiene a una temperatura de unos 300° C. Los períodos de reacción se reducen de 15 minutos a unos 2 minutos. La solución del producto de  $K_3MnO_4$  es sustancialmente la misma.

EJEMPLO 8

10 Se repite el procedimiento del Ejemplo 6, excepto que se emplean 100 gramos de rodocrosita calcinada por cada adición, en lugar de 100 gramos de pirolusita. Las 15 condiciones restantes son las mismas, excepto que el tiempo de reacción es de unos 20 minutos, en lugar de 15 minutos. El producto es sustancialmente el mismo.

EJEMPLO 9

20 200 litros de hidróxido potásico acuoso al 80% se mantienen a 220° C. En la forma del Ejemplo 6, se añaden 27,21 kilos de  $K_2MnO_4$ , ó 22,67 kilos de  $KMnO_4$ . Se añaden 4,53 kilos de pirolusita, y se dejan reaccionar durante unos 15 minutos. A partir de entonces, se hacen tres adiciones 25 sucesivas de 9,07 kilos de  $K_2MnO_4$  y 4,53 kilos de pirolusita, con intervalos de reacción de 15 minutos. El producto y el rendimiento son sustancialmente iguales que en el Ejemplo 6.

30 En la producción de  $K_2MnO_4$ , de acuerdo con el Ejemplo 2, parte de la papilla de  $K_2MnO_4$  se puede usar en el método (5') de los ejemplos 6-9, para la producción de  $K_3MnO_4$  adicional. Esto se ilustra en la figura 2. El filtrado de la pa-

273005



pilla de  $K_2MnO_4$  se devuelve con preferencia a la vasija segunda 4, en el método que se representa en la figura 2, y a la vasija primera 1, en el método que se muestra en la figura 1.

5 Por tanto, el invento proporciona un nuevo procedimiento para producir  $K_3MnO_4$  y para producir  $K_2MnO_4$ , que constituye un mejoramiento sustancial sobre los métodos precedentes, y supera sus inconvenientes. Una característica importante del procedimiento es que el óxido de manganeso se añade a una velocidad que no es sustancialmente mayor que su velocidad de oxidación a  $K_3MnO_4$ . Cuando no se observa esta importante condición, y se añade el óxido de manganeso sustancialmente de modo más rápido que como se oxida, el exceso de óxido en la suspensión se hincha e impide la agitación adecuada y el contacto del oxígeno con la mezcla, de forma que el procedimiento es muy difícil o impracticable. La adición del óxido de manganeso de acuerdo con el invento, se beneficia también de la velocidad de reacción y proporciona un procedimiento continuo satisfactorio. El dióxido de manganeso se consume sustancialmente, de forma que la solución de  $K_3MnO_4$  que se lleva a la zona de reacción segunda para producir  $K_2MnO_4$ , contiene una cantidad despreciable de dióxido de manganeso, evitando la contaminación del producto de  $K_2MnO_4$ .

25 El procedimiento del invento es rápido y seguro, y proporciona productos de alta calidad con rendimientos elevados. El consumo de materiales es mínimo, y la operación se lleva a cabo simplemente en una instalación de equipo pequeña, con poca inversión de capital y poco gasto de energía, calor, mano de obra y de mantenimiento. El inven-

30



73005

16 FEB

to proporciona una solución muy ventajosa al problema de oxidación de un óxido de manganeso en un fundido acuoso, haciendo el procedimiento adecuado para funcionamiento comercial en gran escala.

5

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

10

15

1º.- Un procedimiento de producción de manganatos potásicos, que comprende añadir un óxido de manganeso que tiene una valencia de manganeso menor de 5 a una fusión acuosa de hidróxido potásico y oxidar dicho óxido de manganeso a  $K_3MnO_4$ , no siendo la velocidad de adición de dicho óxido de manganeso sustancialmente mayor que su velocidad de oxidación a  $K_3MnO_4$ .

20

2º.- El procedimiento del punto 1º, en el cual dicho óxido de manganeso se oxida mezclando íntimamente un gas oxigenado con dicha fusión.

25

3º.- El procedimiento del punto 2º, en el cual dicho gas oxigenado es aire.

4º.- El procedimiento de los puntos 2º ó 3º, en el cual dicha fusión se mantiene a una temperatura de 170 a 350º C aproximadamente.

30

5º.- El procedimiento del punto 1º, en el cual dicho óxido de manganeso se oxida por reacción con un manganato potásico que tiene una valencia de manganeso mayor de 5.



313005

16 FEB

6º.- El procedimiento del punto 5º, en el cual dicho manganato potásico es manganato de potasio (VI).

7º.- El procedimiento de los puntos 5º ó 6º, en el cual la valencia media del manganeso en dicha fusión se mantiene a un valor de 5 por lo menos.

8º.- El procedimiento de los puntos 5º ó 6º, en el cual dicha fusión se mantiene a una temperatura de aproximadamente 170 a 310°C.

9º.- El procedimiento que comprende añadir un óxido de manganeso que tiene una valencia de manganeso menor de 5 a una solución acuosa caliente de hidróxido potásico al 65-90%, aproximadamente que contiene un manganato potásico con una valencia de manganeso mayor de 5, mantener dicha solución a una temperatura de unos 170 a 310° C y oxidar dicho óxido de manganeso a  $K_3MnO_4$ , haciendo reaccionar dicho manganato potásico, no siendo la velocidad de dicha adición de óxido de manganeso sustancialmente mayor que su velocidad de oxidación a  $K_3MnO_4$ .

10º.- El procedimiento que comprende añadir dióxido de manganeso a una solución acuosa y caliente de hidróxido potásico que contiene un manganato potásico con una valencia en manganeso mayor que 5, mantener un exceso de dicho manganato potásico en dicha solución, y oxidar dicho dióxido de manganeso a  $K_3MnO_4$  por reacción con dicho manganato potásico, no siendo la velocidad de dicha adición de dióxido de manganeso sustancialmente mayor que su velocidad de oxidación a  $K_3MnO_4$ .

11º.- Un procedimiento que comprende añadir dióxido de manganeso a una solución acuosa caliente de aproximadamente 65 a 90% de hidróxido potásico que contiene un manganato po-

273005



tásico con una valencia del manganeso mayor que 5, mantener dicha solución a una temperatura de unos 220 a 260°C, mantener la relación molar de dicho manganato potásico a dióxido de manganeso en dicha solución a un valor de por lo menos 5 1,4:1 y oxidar dicho dióxido de manganeso a  $K_3MnO_4$  por reacción con dicho manganato potásico, no siendo la velocidad de adición de dicho dióxido de manganeso sustancialmente superior a su velocidad de oxidación a  $K_3MnO_4$ .

12<sup>a</sup>.— Un procedimiento para producir un manganato potásico por oxidación de un óxido de manganeso que tiene una valencia menor que 5 en una solución acuosa y caliente de hidróxido potásico, caracterizado por la mejora que comprende mantener continuamente en la solución una cantidad de manganato potásico que tiene una valencia de manganeso 15 mayor que 5 y que es por lo menos estequiométricamente equivalente aproximadamente a la cantidad de dicho óxido de manganeso en la solución.

13<sup>a</sup>.— Un procedimiento de producir un manganato potásico por oxidación de un óxido de manganeso que tiene una valencia menor de 5 en una solución acuosa y caliente de hidróxido potásico, caracterizado por la mejora que comprende proveer inicialmente en la solución una cantidad de manganato potásico que tiene una valencia del manganeso mayor que 5, añadir dicho óxido de manganeso a la solución y 20 mantener continuamente en la solución una cantidad de dicho manganato potásico que es por lo menos aproximadamente equivalente estequiométricamente a la cantidad de dicho óxido de manganeso en la solución.

14<sup>a</sup>.— Un procedimiento para producir  $K_2MnO_4$  oxidando un óxido de manganeso que tiene una valencia del manganeso 30



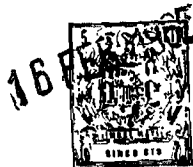
73005

menor que 5 en una solución acuosa y caliente de hidróxido potásico, caracterizado por la mejora que comprende añadir dicho óxido de manganeso a dicha solución que contiene un manganato potásico con una valencia del manganeso mayor que 5, oxidar dicho óxido de manganeso, a  $K_3MnO_4$  por reacción con dicho manganato potásico, no siendo la velocidad de adición de dicho óxido de manganeso sustancialmente mayor que su velocidad de oxidación a  $K_3MnO_4$ , retirar el  $K_3MnO_4$  producido, y oxidar el  $K_3MnO_4$  retirado a  $K_2MnO_4$  en una zona de reacción separada.

15<sup>a</sup>.— Un procedimiento de producir  $K_2MnO_4$  por oxidación de un óxido de manganeso que tiene una valencia del manganeso menor que 5 en una solución acuosa y caliente de hidróxido potásico, caracterizado por la mejora que comprende preparar una solución acuosa de hidróxido potásico al 65-90% aproximadamente y mantenerla a una temperatura de aproximadamente 220°C a 260°C, añadir dicho óxido de manganeso a dicha solución que contiene un manganato potásico con una valencia del manganeso mayor que 5, oxidar dicho óxido de manganeso a  $K_3MnO_4$  por reacción con dicho manganato potásico, no siendo la velocidad de adición de dicho óxido de manganeso sustancialmente mayor que su velocidad de oxidación a  $K_3MnO_4$ , retirar el  $K_3MnO_4$  producido y oxidar a  $K_2MnO_4$  el  $K_3MnO_4$  retirado en una solución acuosa de hidróxido potásico del 65 al 90% aproximadamente mantenida a una temperatura de unos 210 a 230°C en una zona de reacción separada.

16<sup>a</sup>.— Un procedimiento para producir  $K_2MnO_4$  oxidando dióxido de manganeso en una solución acuosa caliente de hidróxido potásico, caracterizado por la mejora que comprende añadir dicho óxido de manganeso a dicha solución que contiene un

273005



exceso de un manganato potásico que tiene una valencia del manganeso mayor que 5, oxidar dicho dióxido de manganeso a  $K_3MnO_4$  por reacción con dicho manganato potásico, no siendo la velocidad de dicha adición de dióxido de manganeso sustancialmente mayor que su velocidad de oxidación a  $K_3MnO_4$ , retirar el  $K_3MnO_4$  producido y oxidar el  $K_3MnO_4$  separado a  $K_2MnO_4$  en una zona de reacción separada.

17<sup>a</sup>.- Un procedimiento de producir  $K_2MnO_4$  por oxidación de dióxido de manganeso en una solución acuosa y caliente de hidróxido potásico, caracterizado por la mejora que comprende preparar una solución acuosa de 65 a 90% aproximadamente de hidróxido potásico y mantenerla a una temperatura de 220 a 260<sup>o</sup> C aproximadamente, añadir dicho dióxido de manganeso a dicha solución que contiene un manganato potásico con una valencia del manganeso mayor que 5, oxidar dicho dióxido de manganeso a  $K_3MnO_4$  por reacción con dicho manganato potásico, mantener la relación molar de dicho manganato potásico a dióxido de manganeso en dicha solución a un valor de por lo menos 1,4:1, no siendo la velocidad de adición del dióxido de manganeso sustancialmente mayor que su velocidad de oxidación a  $K_3MnO_4$ , retirar el  $K_3MnO_4$  producido, y oxidar el  $K_3MnO_4$  separado a  $K_2MnO_4$  en una solución acuosa de hidróxido potásico al 65-90% mantenida a una temperatura de 210 a 230<sup>o</sup> C. aproximadamente, en una zona de reacción separada.

18<sup>a</sup>.- El procedimiento de producir  $K_2MnO_4$ , que comprende añadir un óxido de manganeso que tiene una valencia menor de 5 a una solución acuosa y caliente de hidróxido potásico al 65-90% aproximadamente a una temperatura de aproximadamente 170 a 310<sup>o</sup> C, preparar un manga-

273005



5 nato potásico que tiene una valencia de manganeso mayor que  
5 en dicha solución, oxidar dicho óxido de manganeso a  $K_3MnO_4$   
por reacción con dicho manganato potásico, no siendo la ve-  
locidad de adición de dicho óxido de manganeso sustancialmen-  
te mayor que su velocidad de oxidación a  $K_3MnO_4$ , separar el  
10  $K_3MnO_4$  producido y oxidar el  $K_3MnO_4$  separado a  $K_2MnO_4$ , en  
una zona de reacción separada mezclando íntimamente un gas  
oxigenado con una solución acuosa de hidróxido potásico al  
65-90% del primero a una temperatura de aproximadamente 140  
10 a aproximadamente 310° C.

19.- Un procedimiento de producción de manganatos po-  
tásicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece-  
de, representado en dibujos que se acompañan, y con los fi-  
15 nes que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta hojas escritas a má-  
quina por una sola de sus caras.

Madrid, 16 FEB. 1962

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder.

20

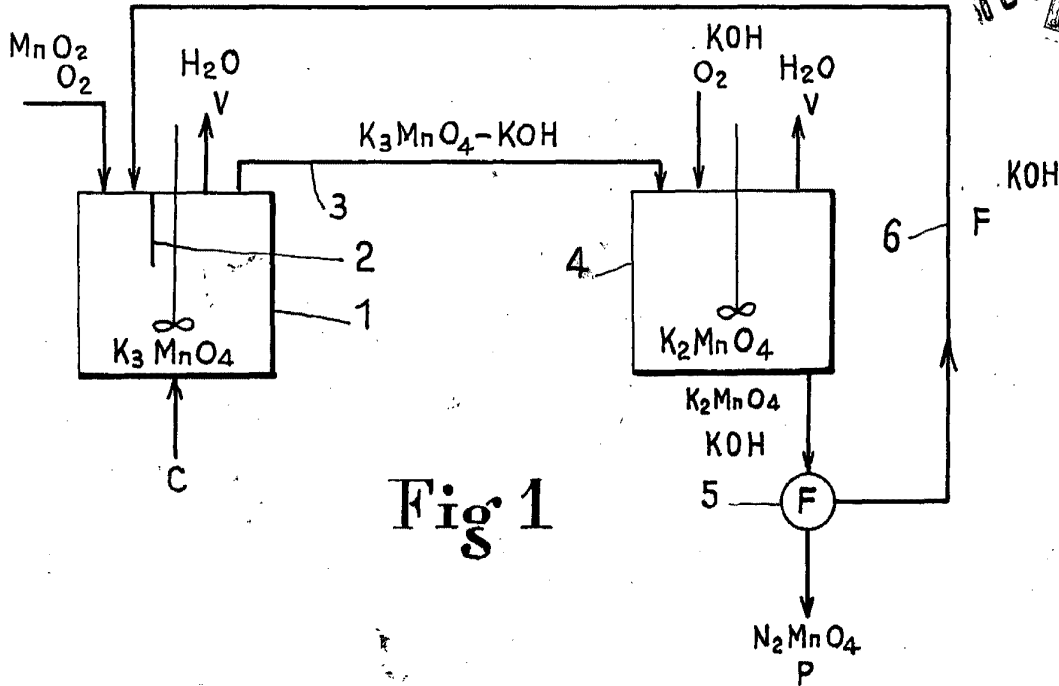


Fig 1

273005

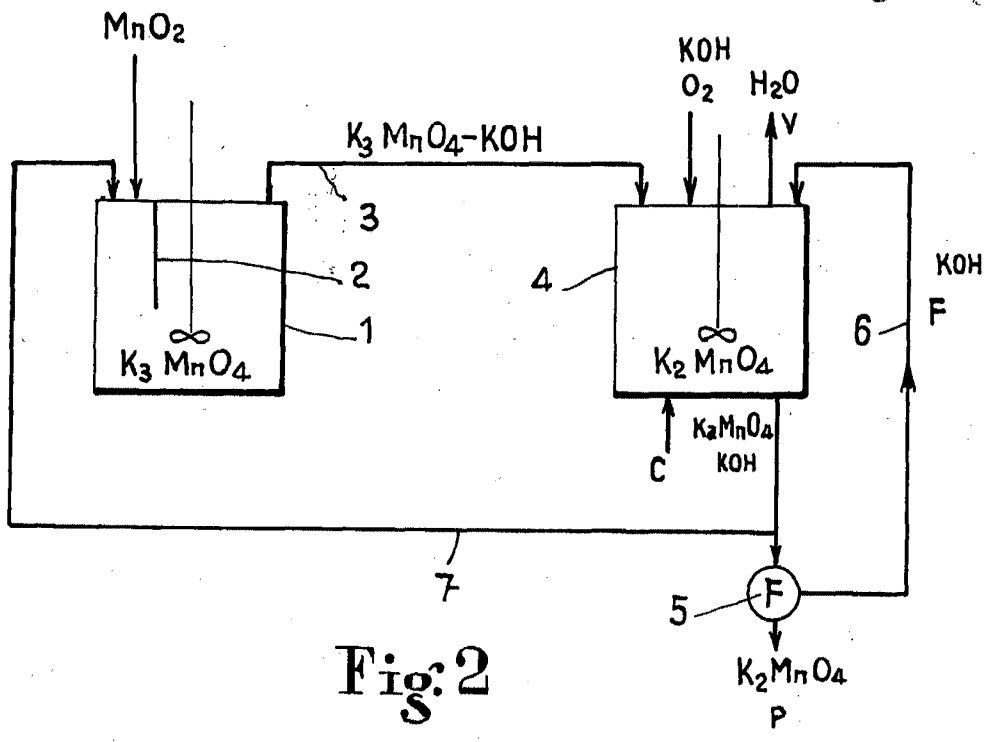


Fig: 2

Alberto de Elzaburu  
Por Poder