



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	A1
	21	459.082	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		24.5.77	

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:	62 FECHA	63 PAIS
61 NUMERO		
2367512	25.5.76	U.R.S.S.
2375346	25.6.76	"

64 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25B	

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO ELECTROQUIMICO PARA OBTENER DIOXIDO DE MANGANESO"

71 SOLICITANTE (S)
INSTITUT NEORGANICHESKOI KHIMII I ELEKTROKHIMII AKADEMII NAUK GRUZINSKOI SSR (0802/I)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Ulitsa Z. Rukhadze, I, korpus 9, Tbilisi, Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas

72 INVENTOR (ES)
Levan Nikolaevich Dzhaparidze, Temuri Alexandrovich Chakhu- nashvili, Venera Romanovna Maisuradze, Raul Vladimirovich Chagunava, Zurab Yasonovich Keryalishvili, Nodar Georgievich Sikharulidze, Dal Georgievna Otiashvili, Yanzhe Markovich Dubov, Eduard Alimovich Bog- danov, Georgy Trofimovich Gogoladze, Alla Abelevna Meisheva, Galina Nikolaevna Ryzvereva, Mikhail Alexeevich (sigue en otra hoja)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 65.988)

INVENTORES

Melnikov y Temuri Valeyanovich Rokva

1 La presente invención se refiere a electroquímica y, más particularmente, a un procedimiento electroquímico para producir dióxido de manganeso.

5 El dióxido de manganeso producido conforme al procedimiento propuesto se usa como pasta de electrodos positivos de pilas voltaicas de manganeso-zinc.

10 Existen procedimientos electroquímicos ampliamente conocidos para producir dióxido de manganeso electrolizando una solución de sulfato de manganeso con el uso de ánodos y cátodos de plomo y grafito.

15 Tales métodos poseen cierto número de desventajas. En primer lugar el ánodo es de un sólo uso. En segundo lugar el ánodo y el cátodo poseen baja resistencia mecánica. En tercer lugar, el producto final está contaminado con el material del electrodo.

20 Asimismo existen procedimientos conocidos para producir dióxido de manganeso, donde la electrólisis se lleva a cabo a densidades de corriente anódica no superiores a 50 - 100 A/m². En tales procedimientos, se hace uso de ánodos de titanio limpiados al chorro de arena y cátodos de plomo o grafito (véase M.L.Fioshin, Uspekhi v oblasti electrosintez neorganicheskikh soyedineny ("Mejoras en la Electrosíntesis de Compuestos Inorgánicos"), p. 112, *Chimia Publishers*, Moscú, 1974). Tales procedimientos son desventajosos en un
25 bajo efecto útil específico de los electrolizadores debido a la baja densidad de corriente anódica; otra desventaja es el gran tamaño de los electrolizadores.

30 Hay todavía otro procedimiento conocido para producir dióxido de manganeso, en el que la electrólisis se lleva a cabo con el uso de ánodos de titanio completamente re-

1 cubiertos con capas de metales seleccionados de la familia
del platino (véase la Patente Checoslovaca No. 108.776).

5 El último procedimiento es desventajoso debido a
su alto coste y grandes pérdidas de metales nobles en el trans
curso de la separación del depósito de dióxido de manganeso
de los ánodos.

Es un objeto de la presente invención eliminar las
desventajas anteriores.

10 La invención tiende a seleccionar un recubrimiento
anódico protector y proporcionar de este modo un procedimien
to electroquímico para producir dióxido de manganeso, lo que
haría posible prolongar la vida de ánodos y cátodos y redu
ciría el consumo de materiales costosos.

15 Los objetos anteriores se obtienen proporcionando
un procedimiento electroquímico para producir dióxido de
manganeso electrolizando una solución que contiene 100 a 200
g/l de sulfato de manganeso y 20 a 100 g/l de ácido sulfúri
co, siendo la temperatura de la solución de 90 a 98°C, y la
densidad de corriente anódica de 100 a 300 A/m², llevándose
20 a cabo el procedimiento con el uso de un ánodo de titanio y
un cátodo, teniendo la superficie del ánodo un recubrimiento
para evitar la pasivación del ánodo, cuyo procedimiento se
caracteriza porque según la invención, la superficie del
ánodo está provista de huecos separados uniformemente cuya
25 área superficial total es no inferior al 10 por ciento de la
del ánodo, al tiempo que en el interior de dichos huecos se
proporciona un recubrimiento constituido por dos capas, sien
do la primera capa de un metal de la familia del platino,
dióxido de rutenio u óxido de platino y que tiene un espesor
30 de 0,8 a 5 μ m, o de dióxido de plomo, en cuyo caso tiene un

1 descomposición exotérmica.

La presente invención proporciona una solución a estos problemas y puede emplearse ventajosamente en combinación con el procedimiento reivindicado en
5 y en la Patente de Bélgica correspondiente 833.441. Dicho procedimiento utiliza la adición secuencial de aceite comestible durante el mezclado de la premezcla para reprimir la formación de polvo durante el mezclado y la manipulación subsiguiente de la premezcla.

10 Se ha encontrado ahora que la formación de polvo por los quinoxalin-1,4-dióxidos puede reprimirse durante la manipulación y la incorporación en premezclas cuando el quinoxalin-1,4-dióxido contiene una cantidad crítica de humedad. De acuerdo con ello, se describe un
15 procedimiento para la producción de una premezcla suplemento de alimentación animal que comprende mezclar íntimamente un vehículo comestible constituido por partículas junto con un quinoxalin-1,4-dióxido antibacteriano constituido por partículas que contiene desde aproximadamente
20 15 a 40 por ciento en peso de agua libre. Preferiblemente, tal premezcla contendrá propionato de calcio en la cantidad de aproximadamente 5 por ciento basada en el peso en seco del quinoxalin-1,4-dióxido.

Una característica preferida de la invención
25 es el uso de carbadox que tiene una longitud de cristal de aproximadamente 30 a 100 micras, lo que facilita la retención en el carbadox del contenido de humedad deseado. La invención abarca adicionalmente la producción de carbadox del tamaño de cristal y el contenido de humedad
30 descaados por un procedimiento que utiliza una adición

1 continua prolongada del ácido mineral empleado en la síntesis del carbadox a partir de sus precursores.

La presente invención suplementa la utilización previa de la adición de aceite secuencial para
5 controlar la formación de polvo en la premezcla, en el sentido de que la misma protege contra la formación de polvo durante la manipulación inicial del quinoxalin-1,4-
-dióxido antibacteriano y a través de toda la preparación de la premezcla. El uso de la forma húmeda no sólo minimiza la formación de polvo por el quinoxalin-1,4-dióxido
10 durante la manipulación y el mezclado para dar la premezcla, sino que elimina también el problema potencial de explosión asociado con la forma seca, como se ha expuesto anteriormente en esta memoria.

15 El contenido deseado de agua libre para una manipulación adecuada está comprendido entre aproximadamente 15 y 40 por ciento en peso. Por debajo de aproximadamente 15 por ciento, la inflamabilidad del carbadox se convierte en un problema grave. Con contenidos de
20 agua muy superiores a 40 por ciento, el carbadox se vuelve tixotrópico y por tanto difícil de manipular y mezclar.

El contenido de agua deseado puede obtenerse de numerosas maneras. En la preparación del carbadox,
25 proporciones aproximadamente equivalentes de 2-quinoxalin-carboxaldehído-dimetilacetal-1,4-dióxido y carbazato de metilo se hacen reaccionar convenientemente en un medio acuoso a una temperatura comprendida entre aproximadamente 50 y 80°C en presencia de aproximadamente dos equivalentes de ácido mineral, tal como ácido clorhídrico o
30

1 El producto final contiene de 90 a 92 por ciento
de KNO_2 .

5 El procedimiento propuesto hace posible reducir el
consumo de metales de la familia del platino, dióxido de ru-
tenio, óxido de platino o dióxido de plomo. Además, el pro-
cedimiento de esta invención hace posible evitar el daño
mecánico de la primera capa del recubrimiento, constituida
por un metal de la familia del platino, dióxido de rutenio,
10 óxido de platino o dióxido de plomo, al separar el depósito
del ánodo o al transportar los ánodos.

Igualmente importante, la composición catódica pro-
puesta es responsable de una vida en servicio de los cátodos,
que es varias veces mayor que la de los cátodos convenciona-
les.

15 Otros objetos y ventajas de la presente invención
serán comprendidos con mayor facilidad de los ejemplos si-
guientes de sus realizaciones preferidas.

Ejemplo 1

20 Se somete a electrólisis una solución que contiene
de 130 a 140 g/l de sulfato de manganeso y de 40 a 50 g/l
de ácido sulfúrico. La temperatura del electrolito es de 90
a 96°C. El ánodo es un cilindro de titanio con un diámetro
de 20 mm y una longitud de 160 mm, cuya superficie está pro-
vista de ranuras helicoidales que tienen una anchura de 1,5
25 mm y una profundidad de 2 mm. El área superficial total de
las ranuras asciende al 20 por ciento de la del ánodo. Se
aplica a las ranuras una capa de dióxido de rutenio que tie-
ne un espesor de 1 μ . Esta capa se aplica mediante descom-
posición térmica de hidroxiclorigenato de rutenio a una tempera-
30 tura de 450°C. Sobre la capa de dióxido de rutenio se aplica

1 una capa de dióxido de manganeso electrolítico extraído de
 una solución acuosa de sulfato de manganeso que contiene 100
 g/l de sulfato de manganeso y 20 g/l de ácido sulfúrico, que
 se prepara a una densidad de corriente anódica de 10 A/m^2 y
 5 a 90°C durante 100 horas. El cátodo es una placa que tiene
 una anchura de 30 mm, un espesor de 4 mm y una longitud de
 160 mm. La composición del cátodo, en tanto por ciento en
 peso, es la siguiente:

	cromo, 23	molibdeno, 2,5
10	níquel, 28	titanio, 0,5
	carbono, 0,06	cobre, 3,1
	silicio, 0,8	hierro, el resto.
	manganeso, 0,8	

La densidad de corriente anódica es de 150 A/m^2 y
 15 la densidad de corriente catódica de 200 A/m^2 . El voltaje
 a través del baño es de 2,6 a 3,1 V. El ácido sulfúrico pro-
 ducido durante el transcurso de la electrólisis se neutrali-
 za con manganeso metálico. La duración de la electrólisis
 es de 350 horas. Al término de la electrólisis, el ánodo con
 20 el depósito de dióxido de manganeso se retira del electroli-
 zador, después de lo cual el depósito del ánodo se separa
 mecánicamente del electrodo. Los grumos de dióxido de manga-
 neso producidos de este modo se muelen obteniéndose un polvo
 con un tamaño de partícula de menos de 0,20 mm. El polvo se
 25 lava después con una solución de sosa y se seca a una tempe-
 ratura de 90 a 105°C . La eficacia de la corriente es de 94
 por ciento. La composición en tanto por ciento en peso del
 producto final es la siguiente: MnO_2 , 90,7; Fe, 0,04; Ni,
 ausente; Cu, 0,002; Cr, 0,03; humedad 2,7.

30 La capacidad en amperios-hora de una pila Leclanché

1 de manganeso-zinc para linternas eléctricas, que incorpora
dióxido de manganeso producido conforme a la presente inven-
ción, asciende a 1,1 amperios-hora bajo las condiciones de
descarga continua en una resistencia de 3,33 ohmios; cuando
5 la célula se descarga continuamente en una resistencia de
117 ohmios su capacidad asciende a 1,38 amperios hora.

Ejemplo 2

Se somete a electrólisis una solución que contiene
de 150 a 160 g/l de sulfato de manganeso y de 20 a 25 g/l de
10 ácido sulfúrico. La temperatura del electrólito es de 90 a
98°C. El ánodo es un cilindro de titanio que tiene un diáme-
tro de 20 mm y una longitud de 180 mm, sobre cuya superficie
se proporcionan ranuras con una anchura de 1 mm y una profun-
didad de 1,5 mm. El área de las ranuras constituye el 25 por
15 ciento del área superficial total del ánodo. Se aplica a las
ranuras una capa de dióxido de rutenio que tiene un espesor
de 2 mp; esto se hace como en el Ejemplo 1. Se aplica sobre
la capa de dióxido de rutenio una capa de dióxido de manga-
neso electrolítico extraído de una solución acuosa que con-
20 tiene 80 g/l de sulfato de manganeso y 30 g/l de ácido sul-
fúrico, lo que se hace a una densidad de corriente de 40 A/m²
y a una temperatura de 90°C durante 80 horas.

El cátodo es una placa que tiene una anchura de
25 mm, un espesor de 6 mm y una longitud de 160 mm. La placa
25 es de una aleación cuya composición en tanto por ciento es la
siguiente:

30	romo, 23	molibdeno, 2,5
	níquel, 28	titanio, 0,5
	carbono, 0,06	cobre, 3,1
	silicio, 0,8	hierro, el resto

1 manganeso, 0,8

La densidad de corriente anódica es de 250 A/m²; la densidad de corriente catódica es de 300 A/m². El voltaje a través del baño es de 2,6 a 3,4 V. El ácido sulfúrico producido en el transcurso de la electrólisis se neutraliza con carbonato de manganeso. La duración de la electrólisis es de 350 horas. Cuando la electrólisis se completa, el ánodo con el depósito de dióxido de manganeso se retira del electrolizador, después de lo cual el depósito se separa del electrodo. Los grumos de dióxido de manganeso así producido se muelen obteniéndose un polvo con un tamaño de partícula de menos de 0,20 mm. El polvo se lava después con una solución de sosa y se seca a una temperatura de 90 a 105°C. La eficacia de la corriente asciende a 92 por ciento. La composición en tanto por ciento en peso del producto final es la siguiente: MnO₂, 90,2; Fe, 0,02; Ni, ausente; Cu, 0,002; Cr, 0,04; humedad, 2,1.

La capacidad en amperios-hora de una pila Leclanché de manganeso-zinc para linternas eléctricas, que incorpora dióxido de manganeso de la composición anterior, asciende a 1,02 amperios-hora bajo las condiciones de descarga continua en una resistencia de 3,33 ohmios; cuando se descarga continuamente en una resistencia de 117 ohmios, la capacidad de la pila asciende a 1,28 amperios-hora.

25 Ejemplo 3

El procedimiento se lleva a cabo como en el Ejemplo 1, pero los huecos en este caso son ranuras helicoidales.

La composición del producto final en términos de tanto por ciento en peso es la siguiente: MnO₂, 90,4; Fe, 0,03; Ni, ausente; Cu, 0,003; Cr, 0,04; humedad, 2,3.

1 Ejemplo 4

Se somete a electrólisis una solución que contiene 140 a 150 g/l de sulfato de manganeso y 30 a 35 g/l de ácido sulfúrico. La temperatura del electrólito es de 90 a 96°C.

5 El ánodo es una placa de titanio que tiene una longitud de 160 mm, una anchura de 90 mm y un espesor de 8 mm, sobre cuya superficie están dispuestas ranuras con una profundidad de 1 mm y una anchura de 1,5 mm. La superficie de las ranuras asciende al 10 por ciento del área superficial total del ánodo. En el interior de las ranuras se sueldan por puntos 10 piezas de hoja de platino con un espesor de 20 mp. La segunda capa del recubrimiento es de dióxido de manganeso electrolítico con un espesor de 1 mm, que se aplica como en el Ejemplo 1. El cátodo es el del Ejemplo 1.

15 La densidad de corriente anódica es de 300 A/m²; la corriente del cátodo es de 200 A/m². El voltaje a través del baño es de 3,0 a 3,5 V. El ácido sulfúrico producido en el transcurso de la electrólisis se neutraliza con manganeso metálico. La duración de la electrólisis es de 350 horas. El 20 dióxido de manganeso depositado sobre el ánodo se trata como en el Ejemplo 1.

La composición del producto final, en tanto por ciento en peso, es la siguiente: MnO₂, 90,5; Fe, 0,05; Ni, ausente; Cu, 0,003; Cr, 0,04; humedad, 2,6.

25 La capacidad de una pila Leclanché de manganeso-zinc para linternas eléctricas, que incorporará dióxido de manganeso de la composición anterior, asciende a 1,04 amperios-hora bajo las condiciones de descarga continua en una resistencia de 3,33 ohmios; cuando se descarga continuamente

1 con carbonato de manganeso. La duración de la electrólisis es de 350 horas. El dióxido de manganeso depositado sobre el ánodo se trata como en el Ejemplo 1.

5 La composición del dióxido de manganeso electrolítico así producido en tanto por ciento en peso, es la siguiente: MnO_2 , 90,7; Fe, 0,03; Ni, ausente; Cu, 0,002; Cr, 0,04; humedad, 2,8.

10 La capacidad de una pila Leclanché de manganeso-zinc para linternas eléctricas, que incorpora dióxido de manganeso de la composición anterior, asciende a 1,06 amperios-horas bajo las condiciones de descarga continua en una resistencia de 3,33 ohmios; cuando se descarga en una resistencia de 117 ohmios, la capacidad de la pila es de 1,28 amperios-hora.

15 Ejemplo 6

Una solución que contiene 120 a 130 g/l de sulfato de manganeso y de 50 a 60 g/l de ácido sulfúrico se somete a electrólisis. La temperatura de la solución es de 90 a 96 °C. El ánodo es un cilindro de titanio que tiene un diámetro de 20 mm y una longitud de 170 mm, sobre el que se proporcionan ranuras helicoidales de 1,5 mm de ancho y 1,5 mm de profundidad. La superficie de las ranuras asciende al 30 por ciento del área superficial total del ánodo. En las ranuras se aplica una capa de dióxido de plomo que se electroliza partiendo de una solución acuosa que contiene 350 g/l de $Pb(NO_3)_2$ y 5 g/l de $Cu(NO_3)_2$. El proceso se lleva a cabo durante 10 horas a una densidad de corriente anódica aumentada paso a paso desde 1 A/m^2 hasta 20 A/m^2 . La temperatura del electrolito es de 70°C. Sobre la capa de dióxido de plomo se aplica electrolíticamente una capa de dióxido de mangane-

20

25

30

1 so que se extrae de una solución acuosa que contiene 100 g/l de sulfato de manganeso y 30 g/l de ácido sulfúrico durante 40 horas, a una densidad de corriente anódica de 30 A/m² y una temperatura de 90°C.

5 El cátodo es una placa de 25 mm de ancho, 6 mm de espesor y 160 mm de largo. La placa es de una aleación de la siguiente composición en tanto por ciento en peso:

10	romo, 23	molibdeno, 2,5
	níquel, 28	titanio, 0,5
	carbono, 0,06	cobre, 3,1
	silicio, 0,8	hierro, el resto.
	manganeso, 0,8	

La densidad de corriente anódica es de 150 A/m². La densidad de corriente catódica es de 250 A/m². El voltaje a través del baño es de 2,7 a 3,5V. El ácido sulfúrico producido en el curso de la electrólisis se neutraliza mediante manganeso metálico.

La duración de la electrólisis es de 400 horas.

20 El depósito anódico de dióxido de manganeso se trata como en el Ejemplo 1. El dióxido de manganeso electrolítico así producido contiene en tanto por ciento en peso: MnO₂, 91,4; Fe, 0,02; Ni, ausente; Cu, 0,001; Cr, 0,03; Pb, 0,02; humedad, 2,1.

25 La capacidad de una pila Leclanché de manganeso-zinc para linternas eléctricas, que incorpora dióxido de manganeso de la composición anterior, asciende a 1,11 amperios-hora bajo las condiciones de descarga continua en una resistencia de 3,33 ohmios; cuando se descarga en una resistencia de 117 ohmios, la capacidad de la pila es de 1,39 amperios-hora.

30

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

30

1ª.- Un procedimiento electroquímico para obtener dióxido de manganeso electrolizando una solución que contiene de 100 a 200 g/l de sulfato de manganeso y de 200 a 100 g/l de ácido sulfúrico, siendo la temperatura de la solución de 90 a 98°C, llevándose a cabo la electrólisis a una densidad de corriente anódica de 100 a 300 A/m² con el uso de un cátodo y un ánodo de titanio cuya superficie está provista de un recubrimiento para evitar la pasivación del ánodo, caracterizado porque sobre la superficie del ánodo se proporcionan huecos cuya área superficial total es no menor del 10 por ciento de la del ánodo, proporcionándose el recubrimiento protector en el interior de dichos huecos y estando constituido por dos capas, siendo la primera de un metal de la familia del platino, dióxido de rutenio u óxido de platino y teniendo un espesor de 0,8 a 5 μ m, o de dióxido de plomo, en cuyo caso tiene un espesor de 0,1 a 1 mm, al tiempo que la segunda capa es de dióxido de manganeso y tiene un espesor de 1 a 2 mm, siendo el cátodo de acero al cromo-níquel que contiene de 18 a 23 por ciento en masa de cromo, de 20 a 28 por ciento en masa de níquel, y adiciones de aleación que incluyen cobre, molibdeno, titanio, silicio y manga

1 neso.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque el ánodo es una placa con ranuras que
5 tienen una profundidad de 0,5 a 1,5 mm y una anchura de 1 a
2 mm.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque el ánodo es una placa provista de ori-
ficios pasantes que tienen un diámetro de 2,0 a 5,0 mm.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
10 caracterizado porque el ánodo tiene la forma de un cilindro
y está provisto de ranuras anulares, helicoidales o que se
extienden longitudinalmente, que tienen una anchura de 1 a
2 mm y una profundidad de 0,5 a 2,0 mm.

5ª.- Un procedimiento electroquímico para obtener
15 dióxido de manganeso.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de DIECISEIS hojas escritas a
20 máquina por una sola cara.

Madrid, 6 AGO. 1977

P.A.

Fernando de Elzaburu
Per Poder.

25

30
VAL. 