

(19)

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 387 434**

(21) Número de solicitud: 201130195

(51) Int. Cl.:

C01B 17/64

(2006.01)

C05D 9/00

(2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación: **14.02.2011**(30) Prioridad:
15.02.2010 US 12/705,953(43) Fecha de publicación de la solicitud: **21.09.2012**(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
21.09.2012(71) Solicitante/s:
TESSENDERLO KERLEY, INC.
2255 North 44th Street Suite 300
Phoenix, AZ Arizona 85008-3279, US(72) Inventor/es:
Massoud Hojjatie, Michael;
Frank Lockhart, Constance Lynn y
Fairweather, Thomas D.(74) Agente/Representante:
Arias Sanz, Juan(54) Título: **PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA PREPARAR DISOLUCIÓN DE TIOSULFATO DE MANGANESO (MnTS).**

(57) Resumen:

Se describe una preparación semicontinua eficaz de tiosulfato de manganeso (MnS_2O_3 , MnTS) a partir de hidrosulfito de manganeso y azufre a temperatura elevada. Se prepara hidrosulfito de manganeso a partir de carbonato de manganeso y dióxido de azufre comerciales. El producto resultante es una emulación de tiosulfato de manganeso líquido y subproductos sólidos. Se produce una disolución de tiosulfato de manganeso según la invención usando determinadas razones en moles de MgCO_3 con respecto a azufre, y determinados parámetros tales como la temperatura del procedimiento de reacción y las condiciones de pH, incluyendo la velocidad y duración del purgado con SO_2 , que provoca que se reduzcan los subproductos hasta menos del 2% en peso. El tiosulfato de manganeso resultante es un líquido de color rosa con concentración de hasta el 20%.

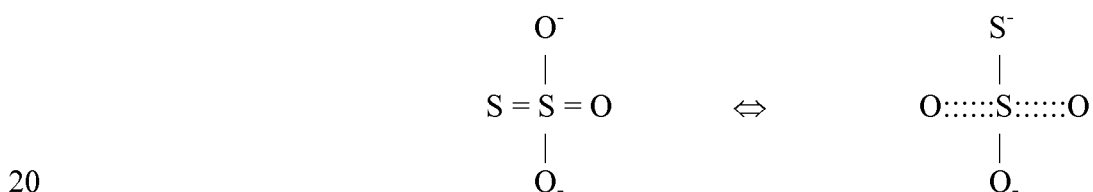
DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA PREPARAR DISOLUCIÓN DE TIOSULFATO DE MANGANESO (MnTS)**CAMPO DE LA INVENCION**

5 La presente invención se refiere a disoluciones nutritivas para plantas, y más particularmente, a disoluciones nutritivas para plantas que contienen tiosulfato de manganeso.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

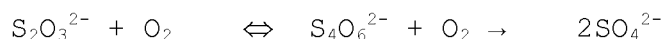
10 El ión tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, es un análogo estructural del ión SO_4^{2-} en el que un átomo de oxígeno se sustituye por un átomo de S. Sin embargo, los dos átomos de azufre en $S_2O_3^{2-}$ no son equivalentes. Uno de los átomos de S es un átomo de azufre de tipo sulfuro que da al tiosulfato sus propiedades reductoras y
15 capacidades complejantes.



Se usan tiosulfatos en el curtido del cuero, la fabricación de papel y de materiales textiles, la desulfurización de gas de combustión, aditivos para cemento, decoloración, extinción de
25 ozono y peróxido de hidrógeno, estabilizadores de recubrimiento, etc.

Debido a las capacidades de formación de complejos con metales, se han usado compuestos de tiosulfato en aplicaciones comerciales tales como aplicaciones de fotografía, tratamiento
30 de residuos y tratamiento de agua.

Los tiosulfatos se oxidan fácilmente para dar ditionato, luego tetrathionato y finalmente para dar sulfatos:



35 Debido a esta transformación, se usan tiosulfatos como fertilizantes en combinaciones con cationes tales como amonio, potasio, magnesio y calcio. Los tiosulfatos de metal alcalino,

metal alcalinotérreo y amonio son solubles en agua. Las solubilidades en agua de los tiosulfatos disminuyen desde los tiosulfatos de amonio hasta de metales alcalinos hasta de metales alcalinotérreos.

5 El manganeso es un elemento importante que se encuentra como un elemento libre en la naturaleza (a menudo en combinación con hierro), y en muchos minerales. En el presente documento se hace referencia a manganeso tanto como "manganeso" como "Mn". El elemento libre es un metal con usos para aleaciones metálicas
10 industriales importantes. Los iones de manganeso (II) funcionan como cofactores para varias enzimas; el elemento es por tanto un oligoelemento requerido para todos los organismos vivos conocidos. Se usa como nutriente para animales y plantas, por ejemplo en complementos alimenticios para animales y en
15 fertilizantes para plantas.

El manganeso es importante en el desarrollo de oxígeno fotosintético en los cloroplastos en las plantas, que también son evolutivamente de origen bacteriano. El complejo que desarrolla oxígeno, una enzima oxidante de agua contenida en la
20 membrana del cloroplasto, que participa en la fotooxidación terminal del agua durante las reacciones de fotosíntesis, tiene un núcleo de metalocoenzima que contiene cuatro átomos de manganeso (G. Charles Dismukes, y Rogier T. van Willigen, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley InterScience, 2008).
25 Por este motivo, la mayoría de los fertilizantes para plantas de amplio espectro contienen manganeso.

Los síntomas de deficiencia de manganeso varían entre las especies de cultivo. En semillas de soja, está extendida la deficiencia de manganeso. En primer lugar toma la forma de
30 aclaramiento del color verde de las hojas, que gradualmente se vuelven amarillas. La deficiencia de manganeso se extiende también a los tomates, ya se cultiven en invernaderos o en el campo. Se manifiesta en sí en primer lugar como un aclaramiento del color verde en la zona intervenal de las hojas, que
35 gradualmente se vuelven amarillas. En la berenjena, la deficiencia de Mn es común en los suelos con pH alto, y en

condiciones de suelo altamente oxidado tales como suelo seco con un bajo nivel de materia orgánica. Se han observado deficiencias de manganeso para sandía, uva, maracuyá, cítricos, té, mora y en la mayoría de los demás cultivos.

5 Las deficiencias de manganeso también se producen en los árboles. Esto se produce habitualmente en el suelo con pH alcalino alto. La deficiencia de manganeso se produce en huertos de manzanas plantados en suelos calizos. Los cultivadores a menudo aplican foliar de Mn cuando el análisis de tejido indica
10 bajos niveles o cuando el crecimiento del árbol es escaso debido a los bajos niveles del suelo. Los cultivadores de viveros han notificado deficiencias de manganeso en árboles de abeto plateado. Se han observado deficiencia de Mn en árboles de aguacate, melocotoneros, árboles de arce rojo y palmeras. Las
15 muestras de suelo de campos sembrados de pasto en los últimos años han indicado que los niveles de manganeso han disminuido. En la plantación, los cultivadores normalmente pulverizan una disolución de sulfato de manganeso (MnSO_4) una vez a la semana. Los campos más antiguos, sin embargo, se quedan cortos y son
20 necesarias aplicaciones complementarias.

Las plantas pueden absorber manganeso sólo cuando aparece en disolución como catión divalente (Mn^{2+}). El Mn^{2+} se denomina la forma reducida. El Mn también aparece en formas oxidadas (Mn^{3+} y Mn^{4+}), de las que ambas no están disponibles para su captación
25 por la planta. Los microorganismos del suelo oxidan Mn^{2+} para dar Mn^{3+} , lo que hace que no esté disponible para las plantas. Esta reacción biológica se produce lentamente cuando el pH del suelo está entre 5 y 6,5. Sin embargo, avanza más rápidamente cuando el pH aumenta hasta 7,5 (Russell E. W., Soil Conditions and
30 Plant Growth, 11ª edición, Longman Scientific & Technical, Essex, Inglaterra, 1988).

La forma del manganeso en un sistema de suelo depende en gran medida del funcionamiento de los microorganismos del suelo, y su actividad depende del pH del suelo. El manganeso puede
35 reducirse (desde Mn^{3+} hasta Mn^{2+}), haciéndolo disponible para las plantas, o bien químicamente o bien mediante otros

microorganismos del suelo que funcionan de manera más eficaz a pH bajo (Russell, 1988). La reducción de Mn aumentada para dar Mn^{2+} también puede resultar de la acción de materiales secretados por las raíces de las plantas. Estas secreciones son solutos que

5 ayudan a la adquisición de nutrientes, aumentan la tolerancia de la raíz a altas concentraciones de aluminio, y/o actúan como lubricante a medida que las raíces crecen del suelo. Los ácidos orgánicos contenidos en exudados de raíz, particularmente el ácido málico, aumentan la solubilidad de Mn en el suelo,

10 haciéndolo más disponible para las plantas. La unión de Mn^{2+} a los compuestos orgánicos en exudados de raíz (quelación) previene que el Mn^{2+} se vuelva a oxidar dando la forma no disponible (J. Atland, North Willamette Research and Extension Center, Oregon State University, 2006).

15 El manganeso (Mn) está relativamente inmóvil en el suelo. Por tanto, el Mn aplicado a la superficie del suelo permanecerá en la superficie. Para alterar los niveles de Mn en el suelo y prevenir la deficiencia de Mn, debe distribuirse el Mn por toda la zona de la raíz de modo que todas las raíces puedan

20 interceptarlo y absorberlo. Las plantas tienen un sistema vascular para mover el agua, metabolitos y solutos desde una parte hasta otra. El sistema vascular de la planta consiste en dos componentes, xilema y floema. El xilema transporta agua y nutrientes disueltos desde las raíces hacia arriba hasta los

25 brotes, sin prácticamente ningún movimiento hacia abajo. El floema transporta agua, metabolitos y solutos en todas las direcciones por toda la planta. El Mn se absorbe por las raíces y se mueve hacia arriba hasta las hojas a través del xilema; sin embargo, el Mn no puede transportarse a través del floema. Por

30 tanto, el Mn acumulado en las hojas no puede volver a movilizarse en ninguna cantidad significativa (Graham, R.D., Hannan, R. J., y Uren, N. C., Manganese in Soil and Plants, Kluwe Academic Publishers, Boston, MA, 1988).

De manera similar, el Mn absorbido por el follaje

35 directamente a través de pulverizaciones foliares no se moverá del follaje y volverá hacia el tejido de la raíz o del tallo.

Mientras que puede hacerse que el follaje parezca más verde y sano con Mn aplicado de forma foliar complementario, los sistemas de raíz en esas plantas serán aún deficientes. Igualmente, el Mn absorbido por una raíz no puede redistribuirse a otra parte del sistema de raíz (Nable, R. O., y Loneragan, J.F., "Translocation of Manganese in Subterranean Clover", Aust. J. Plant Physiol., 11, 113-118, 1984).

El manganeso desempeña cuatro papeles principales en crecimiento y desarrollo de la planta. Está implicado en la capacidad de la planta para capturar energía luminosa para su uso en la fotosíntesis. En el metabolismo del nitrógeno (N), desempeña un papel en la conversión de nitrato en amonio, probablemente a través de la interacción con una enzima conocida como nitrato reductasa (Marschner, H., Mineral Nutrition of Higher Plants, 2ª edición, Academic Press, Inc., San Diego, CA, 1997). Para la producción de cultivos en vivero es crítico el papel del Mn como precursor para la hormona vegetal auxina. El Mn activa el sistema de auxina oxidasa (Russell, Soil Conditions and Plant Growth, 11ª edición, Longman Scientific & Technical, Essex, Inglaterra, 1988)). La deficiencia de Mn reduce los niveles de auxina y provoca desequilibrio hormonal. Una disminución en la razón de auxina con respecto a otras hormonas vegetales provoca la extensión de la raíz y el desarrollo de la raíz lateral reducidos (Landis, T.D., y van Steenis, E., "Micronutrients-Manganese", Forest Nursery Notes, Winter: 8-12, 1998). Finalmente, el Mn desempeña un papel vital en la producción de hidratos de carbono. Los hidratos de carbono son moléculas que contienen carbono, hidrógeno y oxígeno que se usan por plantas para almacenamiento de energía. Un suministro abundante de hidratos de carbono se produce en las hojas a través de fotosíntesis. Estos hidratos de carbono pueden usarse localmente para alimentar los procesos celulares dentro de la hoja, o éstos pueden transportarse a otras partes de la planta para usarse como fuente de energía. Durante el invierno cuando se aletargan las plantas, se almacenan los hidratos de carbono en el tejido de la raíz y del tallo. Los hidratos de carbono

almacenados en el sistema de raíz son importantes para la regeneración de la raíz al año siguiente. La deficiencia de Mn reduce la capacidad de la planta para producir hidratos de carbono, reduciendo por tanto la capacidad de una planta cosechada para regenerar raíces y crecer vigorosamente cuando se replanta al año siguiente. Los cultivadores deben tratar el pH del suelo con el fin de mejorar la disponibilidad del Mn para las plantas. Por ejemplo, para el arce rojo, los cultivadores aumentan o reducen el pH del suelo hasta el nivel objetivo de 5,0 a 5,6.

Los vehículos más comunes de Mn (II) son sulfato de manganeso, MnSO_4 , carbonato de manganeso, MnCO_3 y cloruro de manganeso, MnCl_2 . Todas estas fuentes de nutrientes para plantas de Mn (II) están en formas sólidas. Éstos han de disolverse previamente para preparar una disolución apropiada. La formación de polvo es un problema usando estos materiales. Los valores de solubilidad en agua y los respectivos valores de pH de estas fuentes de nutriente para plantas de Mn se enumeran en la siguiente tabla 1.

20

Tabla 1. Solubilidad (en 100 g de agua a 25°C) y pH respectivo de algunos compuestos de manganeso

COMPUESTO	SOLUBILIDAD	PH
MnCl_2	77,3	6,9
MnCO_3	0,00008	6,4
MnSO_4	63,7	2,8

Un punto clave en la disponibilidad de manganeso (Mn) en el suelo depende principalmente del pH del suelo. El Mn no está móvil en el suelo; debe incorporarse al suelo antes de plantar. El Mn se mueve desde las raíces de la planta hasta el follaje pero no puede moverse de otro modo en las plantas. Debe estar

disponible para las raíces de la planta, donde puede absorberse y distribuirse por toda la planta. La deficiencia de Mn debe prevenirse con prácticas de tratamiento antes de plantar.

5 Tener un suelo con pH del suelo adecuadamente bajo y/o
ajustar el pH del suelo antes de plantar es muy importante para
evitar la deficiencia de manganeso. Se ha recomendado un pH
mínimo de 5,0 y pH máximo de 5,7 para la captación de Mn eficaz
por muchos cultivos y árboles (Atland, J., Oregon State
Extension Service Report, Marzo de 2006). Las tres fuentes
10 comunes anteriores (MnSO_4 , MnCO_3 y MnCl_2) de nutriente para
plantas de Mn son sólidas. La solubilidad del carbonato de
manganeso es muy baja. Mientras que la solubilidad de cloruro de
manganeso y sulfato de manganeso son altas, sus valores de pH en
disolución son superiores que el pH recomendado para la
15 captación de Mn eficaz por las plantas.

El tiosulfato de manganeso, también denominado en el
presente documento "MnTS", es una fuente líquida de Mn con hasta
el 20% de concentración. La ventaja de este material es que es
una fuente de alta concentración de Mn(II) en forma líquida que
20 podría usarse con facilidad sin mezclado previo, mientras que se
evita la generación de polvo peligroso. Una disolución de
tiosulfato de manganeso tiene un pH de 5-6 a 25°C. Su forma
líquida y sus características de pH apropiado hacen esta fuente
de Mn un producto único.

25 De manera sorprendente, no se describe en la bibliografía
un enfoque comercial viable para la producción de tiosulfato de
manganeso.

Kvasha, V., Vasillishin, N., Krivonos, V., y Kmita, I. en
Ukrainan Dairy Science Journal, 1991 ha mencionado el uso de
30 "tiosulfato de manganeso" como un componente de sustitución de
la leche en la cría de terneros. No se menciona ninguna fuente
de "tiosulfato de manganeso". La solicitud de patente n.º:
957638/02, GB-A, 1938, trata un procedimiento para obtener
compuestos de manganeso aproximadamente puro tratando sustancias
35 iniciales que contienen manganeso que se han tostado para dar su
forma de óxido MnO_2 con dióxido de azufre para producir

ditionato de manganeso y sulfato de manganeso a alta temperatura.

La presente invención se refiere a un procedimiento eficaz y rentable para preparar disoluciones de tiosulfato de manganeso. La presente invención se refiere además a la producción de altas concentraciones de disoluciones de producto de tiosulfato de manganeso que utilizan materiales de partida relativamente baratos y forman pocos subproductos.

10 **SUMARIO DE LA INVENCION**

Un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar tiosulfato de manganeso usando carbonato de manganeso, MgCO_3 , dióxido de azufre y azufre como materiales de partida. El procedimiento comprende proporcionar una suspensión de hidrosulfito de manganeso. Se purga dióxido de azufre en una disolución de carbonato de manganeso para producir una suspensión de mezcla de hidrosulfito de manganeso y carbonato de manganeso. El dióxido de carbono se forma como producto gaseoso. La mezcla de reacción se calienta. Entonces se añade azufre a la mezcla y se hace reaccionar en condiciones suficientes para formar tiosulfato de manganeso, y se recupera el tiosulfato de manganeso.

Pueden prepararse disoluciones líquidas que contienen alta concentración de tiosulfato de manganeso teniendo sólo cantidades mínimas de subproductos sólidos. Los subproductos sólidos opcionalmente pueden recircularse en el lote para su uso adicional. El subproducto de desecho consiste en carbonato de manganeso en exceso sin reaccionar, azufre r impurezas insolubles en el material de partida comercial MnCO_3 . Las condiciones para la reacción de carbonato de manganeso con dióxido de azufre y azufre, por ejemplo, razones en moles, pH, tiempo y temperatura, se seleccionan preferiblemente para minimizar la cantidad de subproductos y aumentar el rendimiento del producto, tiosulfato de manganeso.

Según otro aspecto de la invención, una disolución de tiosulfato de manganeso comprende un medio acuoso que contiene

al menos aproximadamente el 20% en peso de MnS_2O_3 , hasta aproximadamente el 7% en peso de azufre, y hasta aproximadamente el 6% en peso de Mn. El pH de dicha disolución es aproximadamente de 5-6 a 25°C. Los subproductos sólidos presentes en el procedimiento preferiblemente son inferiores al 2% en peso.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La presente invención se describirá ahora en más detalle con referencia a realizaciones preferidas de la invención, dadas sólo a modo de ejemplo, e ilustración en los dibujos adjuntos en los que:

la figura 1 es una ilustración gráfica de la cinética de reacción de la reacción de MnS_2O_3 para las razones en moles de $\text{MnCO}_3 = 1,00, 1,05, 1,10:1,00 \text{ SO}_2:1,20 \text{ S}$;

la figura 2 es una ilustración gráfica del tiempo de reacción frente a la concentración del producto de tiosulfato de manganeso en concentraciones del 15, 16, 17, 18 y 20 % en peso;

la figura 3 es una ilustración gráfica de la concentración objetivo de tiosulfato de manganeso (por materiales de partida) frente al peso de sólido y porcentaje de formas sólidas (por materiales de partida);

la figura 4 es una ilustración gráfica de la cinética de la reacción de tiosulfato de manganeso usando cantidades variadas de material de partida, y comparación de la cinética usando azufre de neumático (TS) frente a azufre purificado (PS);

la figura 5 es una ilustración gráfica del sólido residual para la reacción de tiosulfato de manganeso, usando materiales de partida para concentraciones proyectadas del 15-20%, la fuente de azufre es azufre de neumático o azufre industrial;

la figura 6 es una ilustración gráfica del avance de la reacción de tiosulfato de manganeso para concentraciones de producto proyectadas del 15-20%;

la figura 7 es una ilustración gráfica de la concentración del producto de reacción objetivo tiosulfato de manganeso frente al sólido residual;

la figura 8 es una ilustración gráfica de la cinética de la reacción de tiosulfato de manganeso a 97°C frente a 90°C;

la figura 9 es un diagrama de flujo del procedimiento, que incluye una ilustración esquemática de un procedimiento según una realización de la presente invención; y

la figura 10 es una ilustración esquemática del equipo y flujo, según una realización de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En la presente invención se describe que el procedimiento de la presente invención tiene lugar según la siguiente ruta de reacción:



15



La reacción (1) implica la síntesis del producto intermedio $\text{Mn}(\text{HSO}_3)_2$. El producto intermedio es una suspensión, que normalmente incluye una mezcla de $\text{Mn}(\text{HSO}_3)_2$ / MnCO_3 tanto en estado sólido como en disolución. Por conveniencia, el producto intermedio se denomina en el presente documento hidrosulfito de manganeso, $\text{Mn}(\text{HSO}_3)_2$ o MnHS , debido a que éste es la especie predominante que se ha medido en la disolución. La reacción (2) implica la utilización de este producto intermedio para la preparación del producto de tiosulfato de magnesio. Tal como se mostró anteriormente, la reacción estequiométrica total genera un mol de agua y dos moles de dióxido de carbono por cada dos moles de tiosulfato de manganeso generado.

A menos que se deduzca lo contrario por el contexto, todos los porcentajes expuestos en el presente documento se refieren a porcentajes en peso.

Con referencia a la figura 10, la primera etapa de la síntesis, la reacción (1), implica la síntesis de hidrosulfito de manganeso. El carbonato de magnesio, MnCO_3 , se carga en el

reactor. Se carga agua en el reactor a un volumen de acuerdo con la concentración de producto objetivo.

Se aplica agitación eficaz a la suspensión de MnCO_3 y durante todo el procedimiento. Se purga SO_2 preferiblemente en la suspensión de MnCO_3 para ajustar el pH a aproximadamente de 2 a 3. Debido a que el proceso de purgado genera calor, generalmente no es necesaria la aplicación de energía externa en esta fase del procedimiento.

Para el fin del cálculo de las cantidades de otros materiales de partida, la razón en moles de dióxido de azufre se considera 1. Además, las cantidades de materiales de partida se ajustan con respecto a su pureza. El material de partida nuevo (por ejemplo, MnCO_3 y S) también se reduce, por consiguiente, con respecto a la cantidad de sólidos residuales recirculados producidos en el procedimiento.

El producto de $\text{Mn}(\text{HSO}_3)_2$ es una suspensión ligera. La solubilidad de este producto intermedio depende de factores tales como la concentración de carbonato de manganeso inicial, el pH del producto y la temperatura. La cantidad de sólido de la suspensión aumenta con el aumento del pH.

La reacción (2) implica la conversión de $\text{Mn}(\text{HSO}_3)_2$ en MnS_2O_3 . Se carga la cantidad prescrita de S en el reactor. Se aplica calentamiento externo suficiente para llevar la disolución de reacción a una temperatura de aproximadamente 96 a aproximadamente 99°C (205-210°F). La aplicación de calor se limita preferiblemente a la mínima requerida para lograr el intervalo de temperatura prescrito. Cuando el calor aplicado (temperatura) es demasiado intenso, la temperatura de reacción no cambiará significativamente. Sin embargo, un aumento en el calor aplicado aumentará la evaporación de la disolución. La evaporación puede ser perjudicial para la reacción, particularmente hasta que el $\text{Mn}(\text{HSO}_3)_2$ escasamente soluble se haya convertido en tiosulfato de manganeso.

Una vez dentro del intervalo de temperatura de aproximadamente 96-99°C (205-210°F), se continua la reacción, con agitación, hasta que se completa la conversión en MnS_2O_3 . Se

demonstró que la cinética de reacción dependía del material de partida.

La reacción puede llevarse a cabo a temperaturas inferiores; sin embargo, para una disminución de 5-10°C (40-50°F) de temperatura, el tiempo de reacción aumenta desde 4-8 horas hasta 10-12 horas.

La reacción se lleva a cabo durante 4-8 horas a 96-99°C (205-210°F) o hasta que todo el producto intermedio $\text{Mn}(\text{HSO}_3)_2$ haya reaccionado. La mayor parte de la reacción se produce durante las primeras dos horas del procedimiento.

La reacción puede llevarse a cabo para concentraciones de producto, eficazmente, hasta aproximadamente el 19% de MnTS en peso. La reacción óptima es para el 15% de MnTS, siempre que se utilicen materiales de partida. La cinética de la reacción se mejora cuando se aumentan los materiales de partida, hasta los que concuerdan con un 19% de producto, a expensas de más sólidos residuales. (Un 15-19% de MnTS corresponde a un 4,9-6,2% de Mn y un 5,8-7,3% de S.)

La conversión de $\text{Mn}(\text{HSO}_3)_2$ en MnS_2O_3 se produce en el estado en suspensión. La consistencia de la suspensión disminuye a medida que avanza la reacción. El pH se mantiene preferiblemente desde aproximadamente 4-6 durante la reacción (2), añadiendo cantidades en aumento de MnCO_3 .

La pureza del material de partida, por ejemplo, carbonato de manganeso y azufre, influye en la concentración del producto tiosulfato de manganeso y la cantidad del subproducto sólido residual. Usando MnCO_3 de calidad de reactivo y materiales de partida S de calidad de neumático, los sólidos residuales oscilan desde el 0,5% del peso de material de partida para un 15% de producto hasta el 2% del peso de material de partida para un 18% de producto.

Con el fin de determinar la solubilidad de tiosulfato de manganeso (MnTS), se preparó MnTS mediante intercambio de sal de MnSO_4 con tiosulfato de calcio, y se evaporó hasta el punto de formación de cristales. Una disolución saturada de MnTS media el 5,85% de Mn (~ 17% de MnTS).

Con el fin de evaluar el material de partida apropiado para la producción de MnTS a partir de $\text{Mn}(\text{HSO}_3)$, se llevaron a cabo una serie de reacciones. Se preparó el producto intermedio purgando SO_2 en o bien $\text{Mn}(\text{OH})_2$ o bien MnCO_3 . Se añadieron todos

5 los materiales de partida MnO/MnCO_3 a agua al inicio de la reacción. La temperatura aumentó hasta $40\text{-}45^\circ\text{C}$ durante el purgado con SO_2 . Una indicación de que el procedimiento se había completado fue la disminución en la temperatura de la suspensión. Se llevaron a cabo las reacciones de MnTS a 96°C .

10 Los resultados mostraron que MnCO_3 era más adecuado para la preparación de la concentración de MnTS objetivo. Los datos aparecen en la tabla 2.

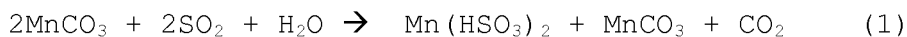
Tabla 2. Síntesis de MnTS

ID de RX	I	II	III	IV
Concentración de MnTS objetivo (% en peso)	10	10	15	15
Fuente de Mn	MnO	MnCO ₃	MnCO ₃	MnCO ₃
MnO/MnCO ₃ en exceso	0	0	0	10%
pH inicial de la suspensión de Mn(OH) ₂ /MnCO ₃	6,56	6,66	6,50	6,43
pH final de la suspensión de Mn(HSO ₃) ₂	2,60	2,24	1,95	1,99
S en exceso	20%	30%	20%	20%
Tiempo de las reacciones de tiosulfato (h)	10	7	8	7
Ensayo final - MnTS (% en peso)	7,05	8,66	13,85	15,34
Sólidos residuales (% de materiales de partida)	4	0,9	0,8	1,6
Comentarios	MnO/Mn(OH) ₂ es extremadamente insoluble, incluso a pH bajo	MnCO ₃ es más soluble. Ensayo final es bajo.	El ensayo es todavía bajo, pero la reacción muestra que la concentración puede elevarse mediante la adición de más MnCO ₃	El ensayo está en la concentración objetivo. Los sólidos residuales aumentan ligeramente a partir de la adición de MnCO ₃ en exceso

Se determinó la solubilidad de MnTS midiendo la cantidad de sólido generado a través de la evaporación de la disolución de MnTS que pudo disolverse de nuevo en disolución acuosa a

temperatura ambiente. Se determinó que la solubilidad máxima era aproximadamente el 17-18%, tal como se calculó a partir de la concentración de Mn. Se ha buscado optimizar la disolución de MnTS a través del procedimiento de reacción:

5



10 Se ha determinado que deben usarse MnCO_3 y S en exceso en los materiales de partida para optimizar la concentración del producto y la cinética del procedimiento. En una reacción, la razón en moles de los materiales de partida era $\text{MnCO}_3:\text{SO}_2:\text{S}$ 1,05:1,00:1,20, considerando que los moles relativos de SO_2 eran

15 1 para el cálculo de los materiales de partida S y MnCO_3 . Se añadió SO_2 hasta que el pH dejó de disminuir, la temperatura empezó a caer y el producto $\text{Mn}(\text{HSO}_3)_2$ estaba casi completamente en la disolución (es decir, disuelto). Los materiales de partida usados fueron:

20

65,10 g de MnCO_3

499,8 g de H_2O

SO_2 hasta pH ~ 1,8 (a partir de 6,36 inicial), temp. = 42°C

21,37 g de S

25

La evolución del procedimiento de tiosulfato asociado sigue en la tabla 3.

Tabla 3. Evolución de la preparación de MnTS

TIEMPO (H, MIN.)	PH	TEMPERATURA (°C)	% EN PESO DE ALCALINIDAD COMO $\text{MN}(\text{OH})_2$	% EN PESO DE $\text{MN}(\text{HSO}_3)_2$	% EN PESO $\text{MN}(\text{S}_2\text{O}_3)$
0,0	4,40	96			

0,41	4,51	96			
2,08	4,73	96	Ø	0,35	11,25
4,04	4,89	96	0,04	0,27	13,37
6,00	4,86	96	Ø	0,15	14,24
8,00	4,89	96	Ø	0,20	14,77
9,58	4,89	96	Ø	0,16	15,09

Los productos de estas reacciones consistían en 570,1 g de filtrado y 3,7 g de sólido. El filtrado medía el 14,89% de MnTS, el 0,06% de alcalinidad como $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Ø MnHS, el 4,88% de Mn, peso específico = 1,156 a 24°C y pH = 4,93.

El MnTS no puede prepararse a altas concentraciones simplemente ajustando las razones en moles de los materiales de partida (los reactivos), tal como se ilustra a continuación. Se llevaron a cabo la cinética de reacción con variación de concentraciones de producto objetivo. Se llevaron a cabo las reacciones de MnTS para comparar la cinética de reacción cuando se añadieron materiales de partida para producir desde el 15% hasta el 20% de MnTS (es decir, el 15-20 por ciento en peso de MnTS en agua). Las razones en moles teóricas = 1,05 MnCO_3 :1,00 SO_2 :1,20 S. La evolución de la reacción se demuestra en la figura 1. Cuando los materiales de partida se aumentan hasta un nivel en el que el producto proyectado (MnTS) va a tener una concentración del 20%, la concentración de MnTS es sólo del 3% tras 2 horas de reacción, en comparación en el uso de materiales de partida a un nivel en el que el producto proyectado (MnTS) va a tener una concentración del 15% y la concentración de MnTS es del 10,5% tras 2 horas de reacción. Además, cuando los materiales de partida se aumentan hasta un nivel en el que el producto proyectado (MnTS) va a tener una concentración del 20%, tras 10 horas la concentración de MnTS sólo alcanza el 9%. El producto de una reacción del 15% proyectado es el 15%. Estos datos ilustran el problema encontrado cuando los materiales de partida MnTS están a un nivel en el que la correspondiente

concentración de producto es demasiado alta. Debe existir una cantidad apropiada de disolvente acuoso presente en la mezcla de reacción para permitir que los productos intermedios relativamente insolubles entren en la disolución.

5 Preferiblemente, se produce hasta un 17% de concentración de MnTS mediante el procedimiento de la invención, y el concentrado puede aumentarse mediante evaporación del disolvente agua. Por tanto, la invención proporciona un procedimiento para producir MnTS con una concentración preferida de 17-20% en peso.

10 Se llevaron a cabo una serie de reacciones para medir la evolución de la reacción con el tiempo, así como las cantidades de sólido residual, en las que se añadieron los materiales de partida de acuerdo con las concentraciones objetivo del 15 al 20% en peso (15, 16, 17, 18 y 20% en peso) de MnTS. Se ha
15 determinado previamente que la solubilidad de MnTS era ~ del 17%. En todos los casos, se preparó MnCO_3 de calidad de reactivo como suspensión acuosa. Se purgó la suspensión con SO_2 hasta que el pH fue ~2. El producto resultante era una suspensión fina de hidrosulfito de manganeso. Entonces se añadió el azufre a este
20 producto intermedio y se aplicó el calor para alcanzar temperaturas de 97-98°C. Razón en moles = $\text{MnCO}_3:\text{SO}_2:\text{S}$ 1,05:1,00:1,20, en la que la cantidad molar de SO_2 es teóricamente 1,00 para los fines de cálculo. Se llevó a cabo cada reacción durante 10 horas. Se sometió a ensayo cada
25 producto que evolucionó cada dos 2 horas. La evolución de la reacción, para el ensayo de MnTS, se representa gráficamente en la figura 2.

Las mediciones indican que el procedimiento es más eficaz en las primeras dos horas de la reacción. La reacción se
30 completa tras 6 horas a 96-99°C. De acuerdo con estudios de solubilidad, el ensayo de MnTS no supera el 17%. El producto de ensayo objetivo, por materiales de partida añadidos, sólo se logra al 15%. Se trazan el peso real y el porcentaje en peso de materiales de partida totales restantes como sólido residual en
35 la figura 3. Los sólidos residuales oscilan desde 4 hasta 14 g, para el 15-18% de reacciones de producto objetivo,

respectivamente, para ~650 g de materiales de partida. Los porcentajes en peso de sólidos residuales con respecto a materiales de partida oscilan desde el 0,5 hasta el 2%. Puede producirse el 17% de MnTS con pérdida mínima de materiales de
5 partida.

Se continuaron los estudios cinéticos de la reacción de MnTS a concentraciones proyectadas de MnTS comparando materiales de partida de azufre, es decir, a concentraciones objetivo de cada uno de azufre puro y de neumático a 15, 16, 17, 18 y 20% en
10 peso. Se usaron tres tipos de material de partida de azufre, azufre purificado, industrial y "azufre de neumático". Se purgó SO₂ en la suspensión de MnCO₃ hasta que el pH fuera ~ 2. Se añadió azufre al hidrosulfito de manganeso, MnHS, producto intermedio y se calentó. Se llevó a cabo la reacción de MnTS
15 durante 10 horas a 96-99°C, evaluándose el producto cada 2 horas. La razón en moles de MnCO₃:SO₂:S = 1,05:1,00:1,20, en la que la cantidad teórica de SO₂ se basó en la estequiometría. La cinética de reacción comparativa, expresada como el % de MnTS en la disolución de producto, aparece en la figura 4 para
20 reacciones que usan azufre de neumático y azufre purificado como material de partida, y en la figura 5 para reacciones que usan azufre de neumático y azufre industrial. La expresión "azufre de neumático" se refiere a azufre que se recupera a partir de neumáticos usados, normalmente a través de la calcinación de
25 neumáticos usados y se recupera el azufre de los mismos. La expresión "azufre purificado" se refiere a azufre de calidad de reactivo, y la expresión "azufre industrial" se refiere al tipo de azufre comúnmente usado a partir de una fuente de refinería y usado en la industria como material de partida. Se ha
30 determinado que el azufre de neumático tiende a reaccionar más rápido y a proporcionar un nivel inferior de (subproductos) residuales, en comparación con el azufre industrial.

Basándose en la concentración del producto final, se logró la cinética de reacción óptima cuando los materiales de partida
35 concordaban con un 19% de producto MnTS. La mejor concentración lograda, en el 19% de reacción, fue el 17,9% de MnTS. La

reacción finalizó esencialmente tras 6 horas de reacción. Las figuras 4 y 5 muestran los efectos del material de partida de azufre, azufre purificado, azufre industrial, y azufre de neumático, sobre la cinética de reacción y formación de (subproducto) residual.

Con la excepción de la reacción llevada a cabo usando materiales de partida que concordaban el 20% de producto, la evolución de la reacción fue más del doble, en eficacia, cuando se usó azufre de neumático como material de partida de azufre.

La figura 5 ilustra las cantidades de sólido residual (subproducto) que se recuperaron en cada reacción.

De acuerdo con el ensayo, el sólido residual fue insignificante usando materiales de partida para la concentración proyectada hasta el 19% de MnTS, cuando se usó azufre de neumático como material de partida de azufre. (El producto residual osciló desde el 0,6 hasta el 2,1% de materiales de partida). Cuando se usó azufre purificado para las mismas concentraciones proyectadas de producto, los sólidos residuales oscilaron desde el 6,9 hasta el 15,3% de materiales de partida.

Se diseñaron una serie de reacciones para comparar la cinética relativa de concentraciones de producto objetivo variables (del 15 al 20%, es decir, a 15, 16, 17, 18, 19 y 20% en peso). Los materiales de partida consistían en calidad de reactivo de MnCO_3 y SO_2 y azufre de neumático. $\text{MnCO}_3:\text{SO}_2:\text{S} = 1,05:1,00:1,20$, en la que la concentración de SO_2 se basaba la en estequiometría para la determinación de los otros materiales de partida. Se purgó SO_2 en la suspensión de MnCO_3 hasta que el pH era ~ 2 . Se llevó a cabo la reacción de MnTS, en sí, durante 10 horas a temperaturas de reacción de 97-98°C. Se muestra el ensayo para MnTS frente al tiempo de reacción en la figura 6.

Para la figura 6, tanto las reacciones del 19% como el 20% objetivo dan como resultado el 17-18% de MnTS. La reacción de producto del 20% objetivo, sin embargo, se completó tras 4 horas, mientras que la reacción de producto del 19% objetivo se completó sólo tras 6 horas.

En la figura 7, se representa gráficamente la concentración de MnTS objetivo frente al sólido residual.

El sólido aumenta a medida que aumentan los niveles de material de partida. Los sólidos residuales son los más abundantes en la reacción del 20% objetivo. Sin embargo, incluso en la reacción del 20%, los sólidos residuales son sólo el 2,4% de los materiales de partida usados.

Se investigó también el efecto de la temperatura en la cinética del procedimiento de tiosulfato de manganeso. La concentración de producto objetivo era el 20%. Sin embargo, en esta reacción, la temperatura era de $90 \pm 2^\circ\text{C}$. En la figura 8 aparece la comparación de las reacciones para el producto objetivo del 20% producido a 97°C frente a 90°C .

La reacción de MnTS se produjo a 90°C , pero tras 10 horas la reacción aún no se había completado. El pH también discurrió más bajo (3,7-4,3 frente a 5,6-6,1), de acuerdo con los niveles superiores de hidrosulfito de magnesio (del 0,66 al 2,81% frente al 0-0,44%) y sin alcalinidad (el 0-0,05% frente al 0,09-0,15%) en la reacción llevada a cabo a 90°C . Los sólidos residuales pesaban 14,2 g, el 2,2% de los materiales de partida usados. Cuando se llevaron a cabo las reacciones a 97°C , el aspecto del sólido residual se asemejaba a los materiales de partida de manganeso. El sólido residual resultante en la reacción llevada a cabo a 90°C , por su aspecto, era todo azufre.

Se determinó la caracterización de subproductos sólidos a partir de reacciones de MnTS. Se extrajeron y analizaron tres sólidos diferentes de los procedimientos de MnTS. Los sólidos consistían en el sólido residual típico de síntesis llevadas a cabo a 97°C , el sólido residual de tipo azufre recogido de la reacción a 90°C y el sedimento que aparece en el filtrado del producto de MnTS en el que la concentración es superior al 17%. Se extrajeron los sólidos con HCl al 10% con el fin de someter a ensayo la presencia Mn^{++} mediante espectroscopía de absorción atómica, agua DI para valorar la alcalinidad, MnHS y MnTS o CS_2 para analizar el azufre libre. Los resultados se resumen en la tabla 4.

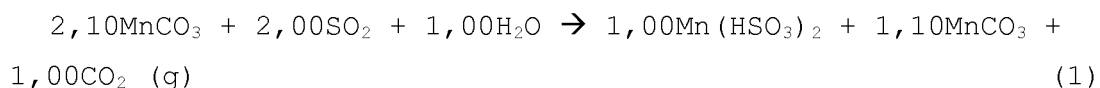
Tabla 4. Análisis de sólidos a partir del sedimento de filtrado y síntesis de MnTS

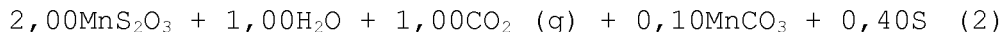
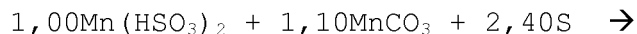
ID DE SÓLIDO	RESIDUO TÍPICO A 97°C	RESIDUO A 90°C	SEDIMENTO DE FILTRADO
% de Mn^{++}	23,4	2,0	12,8
% de alcalinidad como $Mn(OH)_2$	0,1	0,2	0,4
% de MnHS	0	0	0
% de MnTS	0,2	1,4	21,2
% de S^0	22,1	93,3	-

En el sólido típico, se detectan Mn^{++} que no es de MnTS o MnHS, mediante cálculo, y azufre sin reaccionar. El Mn^{++} es potencialmente material de partida $MnCO_3$ sin reaccionar. El producto residual de la reacción a 90°C era casi todo azufre. (A partir de la perspectiva de utilización del material de partida $MnCO_3$ caro óptimamente, la reacción de temperatura inferior puede ser más adecuada, a expensas de la cinética). Finalmente, el sedimento que se eliminó de 578 g de filtrado MnTS pesaba sólo 0,26 g. Basándose en el ensayo para MnTS, la cantidad pequeña de sedimento parece ser principalmente MnTS de las disoluciones superconcentradas. (La solubilidad de MnTS es del 17-18%).

EJEMPLOS

Se proporcionan los siguientes ejemplos para fines ilustrativos y no deben considerarse como limitativos del alcance de la invención. El ejemplo ilustra la preparación de disolución de MnS_2O_3 y productos sólidos. Las razones en moles de $MnCO_3:SO_2:S$ 1,05:1,00:1,20 era la base de las rutas de reacción representadas a continuación:





5

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra una reacción en un solo recipiente que sintetiza el producto intermedio hidrosulfito de manganeso, $(\text{Mn}(\text{HSO}_3)_2, \text{MnHS})$ y la posterior producción de tiosulfato de manganeso, $(\text{MnS}_2\text{O}_3, \text{MnTS})$ y productos sólidos. Los materiales de partida usados fueron 65,10 g de MnCO_3 (puro al 99%), 499,8 g de H_2O (DI), SO_2 suficiente para reducir el pH desde el pH inicial de 6,36 hasta el pH de $\sim 1,8$. Se transfirió MnCO_3 a un matraz de fondo redondo de 1000 ml. Se añadió la cantidad prescrita de agua. Se agitó la suspensión de manera suficiente usando un agitador superior (paleta vertical y varilla). El producto de suspensión era de espesor moderado y de color pardo.

Entonces se purgó con SO_2 , a una velocidad moderada de burbujas de gas de flujo constante, en la suspensión de MnCO_3 con agitación moderada. El pH original de MnCO_3 era 6,36. Se añadió SO_2 suficiente para reducir el pH hasta aproximadamente 1,8 unidades de pH. La adición de SO_2 era suavemente exotérmica y la temperatura aumentó desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 45°C . Se aplicó el calor externo cuando el pH alcanzó la unidad de pH prescrita y se añadieron 21,37 g de S. Se agitó la mezcla de reacción a $90\text{--}99^\circ\text{C}$ ($194\text{--}210^\circ\text{F}$) durante 6-10 h tras las que se enfrió y se filtró.

Los productos de estas reacciones consistían en 570,1 g de filtrado y 3,7 g de sólido. El filtrado medía el 14,89% de MnTS, el 0,06% de alcalinidad como $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\emptyset$ MnHS, el 4,88% de Mn, peso específico = 1,156 a 24°C y pH = 4,93. El tiosulfato de manganeso líquido tenía un color rosa agradable a la vista.

Ejemplo 2

Se añadieron 73,77 g de MnCO_3 puro al 99% a un matraz de fondo redondo de 1 litro. (Se llevó a cabo agitación con un

aparato de agitación superior de una sola paleta. Se realizó el calentamiento a través del uso de un manto térmico en la base del matraz). Entonces se añadieron 498,4 g de agua. Se añadieron 63,4 g de SO_2 a la suspensión. El pH, tras purgar con SO_2 , era 2,24. Se añadieron 23,61 g de S de neumático. Se llevó a cabo la reacción durante 10,5 horas dentro de un intervalo de temperatura de 97-98°C. El filtrado medía el 15,46% de MnTS. Se recuperaron 579,5 g de filtrado, junto con 12,6 g (el 1,9% de materiales de partida) de sólidos residuales.

10

Ejemplo 3

Se añadieron 480,8 g de MnCO_3 puro a un reactor Ace de 4 litros. (El reactor cilíndrico estaba rodeado por un manto térmico. Se usó un agitador superior de múltiples paletas para la agitación). Se añadieron 2576,1 g de agua para formar una suspensión. El pH inicial de la suspensión de MnCO_3 era 6,9. Se purgó con SO_2 en la suspensión durante 6 horas, hasta un pH final de 1,98. Se añadieron 154,54 g de S de neumático. Se llevó la temperatura de reacción hasta 96°C. Se mantuvo la temperatura de reacción a 96-99°C durante 4 horas. El filtrado medía el 19,6% de MnS_2O_3 .

20

Ejemplo 4

Se colocaron 3,45 kg de MnCO_3 del 96% de pureza en un reactor Ace de 30 litros. (El reactor cilíndrico se calentaba mediante un manto térmico en su base, así como una camisa de calefacción de envoltura. Se realizó la agitación mediante un aparato de agitación superior de múltiples paletas). Se añadieron 24,2 kg de agua para formar una suspensión. Se añadió lentamente SO_2 hasta $\text{pH} = 2,8$. El tiempo de purgado total fue de 5,5 horas. Se añadieron 1,1 kg de S a la suspensión de producto intermedio $\text{Mn}(\text{HSO}_3)_2$. Se llevó a cabo el calentamiento durante 4 horas dentro del intervalo de temperatura de 96-98°C. El ensayo del filtrado final fue el 15,2% de MnTS.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar disolución de tiosulfato de manganeso que comprende:
 - 5 (a) proporcionar una suspensión de carbonato de manganeso;
 - (b) añadir dióxido de azufre a la suspensión de carbonato de manganeso para formar una mezcla;
 - (c) hacer reaccionar la mezcla para formar suspensión de hidrosulfito de manganeso;
 - 10 (d) añadir azufre a la suspensión de hidrosulfito de manganeso, y hacer reaccionar para formar disolución de tiosulfato de manganeso; y
 - (e) recuperar la disolución de tiosulfato de manganeso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que
15 las etapas (b) y (c) comprenden además mantener un pH de aproximadamente 2 a 3, y
la etapa (d) comprende además mantener un pH de aproximadamente 4 a 6.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el
20 que la etapa (b) comprende además añadir el dióxido de azufre a la suspensión de carbonato de manganeso hasta que se alcance un pH de aproximadamente 2 a 3.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además una etapa inicial de preparar
25 la suspensión de carbonato de manganeso combinando carbonato de manganeso y agua.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa (b) se produce sin calentamiento externo.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa (d) comprende además calentar la suspensión de hidrosulfito de manganeso.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la etapa (d) comprende además calentar la suspensión de

hidrosulfito de manganeso para mantener una temperatura de al menos aproximadamente 90°C.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la etapa (d) comprende además calentar la suspensión de hidrosulfito de manganeso para mantener una temperatura de aproximadamente 96 a aproximadamente 99°C.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa (b) comprende además combinar carbonato de manganeso y dióxido de azufre en una razón en moles de carbonato de manganeso con respecto a dióxido de azufre de aproximadamente 1,00:1,00 a 1,10:1,00.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la etapa (d) comprende además añadir azufre a la suspensión de hidrosulfito de manganeso en una razón de azufre con respecto a hidrosulfito de manganeso de desde 1,0:1,0 hasta 1,2:1,0.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la etapa (d) comprende además añadir azufre seleccionado del grupo que consiste en azufre puro y azufre de neumático.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la razón en moles de carbonato de manganeso con respecto a dióxido de azufre con respecto a azufre usada es 1:05:1,00:1,20.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la etapa (d) comprende además la producción de subproducto de desecho que comprende carbonato de manganeso y azufre, y la etapa (e) comprende además la recuperación de cada uno de los subproductos de desecho carbonato de manganeso y azufre.

14. Procedimiento para preparar tiosulfato de manganeso que comprende:

- 5 (a) proporcionar una suspensión de carbonato de manganeso;
- (b) purgar dióxido de azufre en la suspensión de carbonato de manganeso para alcanzar un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, para producir una mezcla de suspensión de hidrosulfito de manganeso y carbonato de manganeso;
- 10 (c) calentar la mezcla de suspensión producida en la etapa (b) hasta una temperatura de aproximadamente 96 a aproximadamente 99°C a un pH de aproximadamente 4 a aproximadamente 6, para formar tiosulfato de manganeso; y
- (d) recuperar el tiosulfato de manganeso producido en la etapa (c).
- 15 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la razón en moles de carbonato de manganeso con respecto a dióxido de azufre con respecto a azufre usada es 1:05:1,00:1,20.
- 20 16. Procedimiento según la reivindicación 14 ó 15, en el que la etapa (c) comprende además la producción de subproducto de desecho que comprende carbonato de manganeso y azufre, y en el que la etapa (d) comprende además la recuperación de cada uno de los subproductos de desecho carbonato de manganeso y azufre.

25

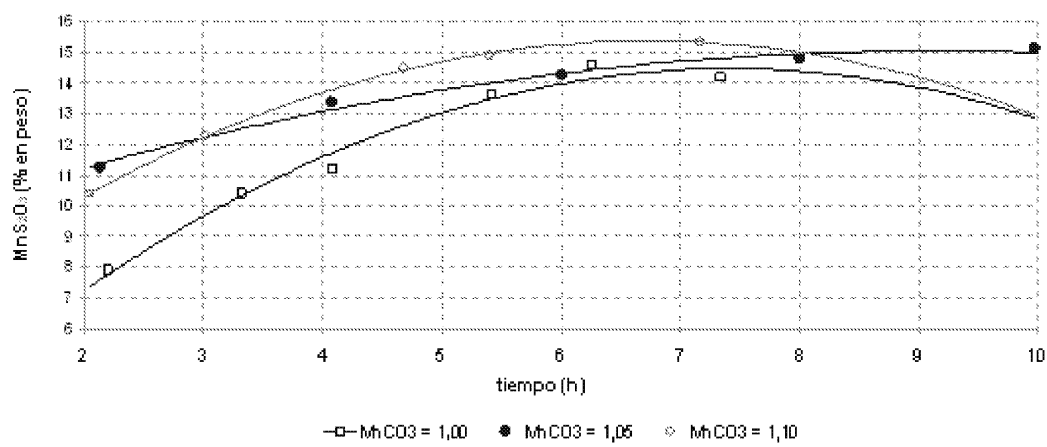


FIGURA 1

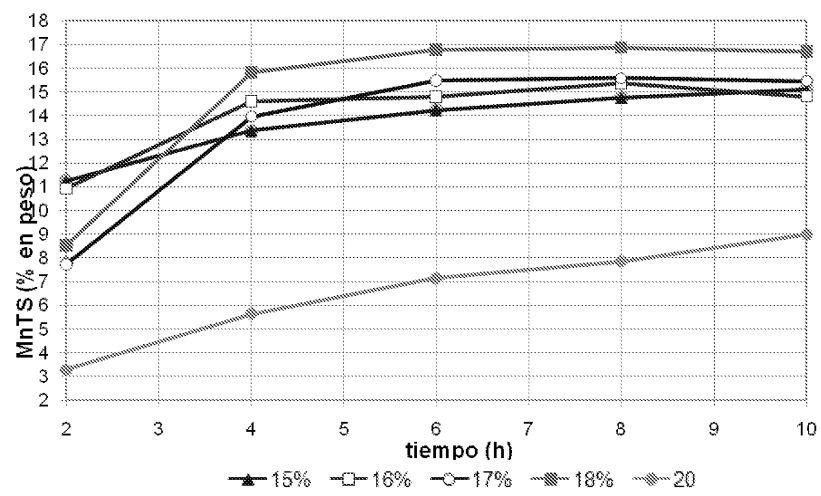


FIGURA 2

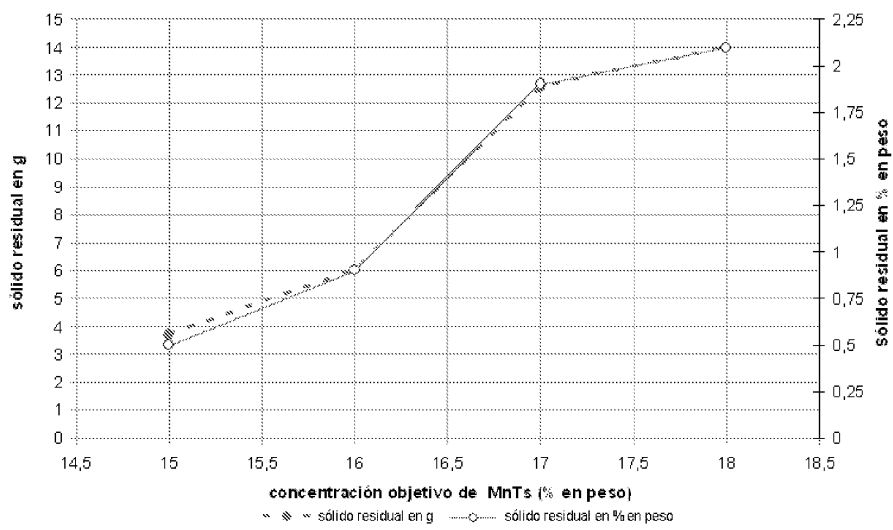


FIGURA 3

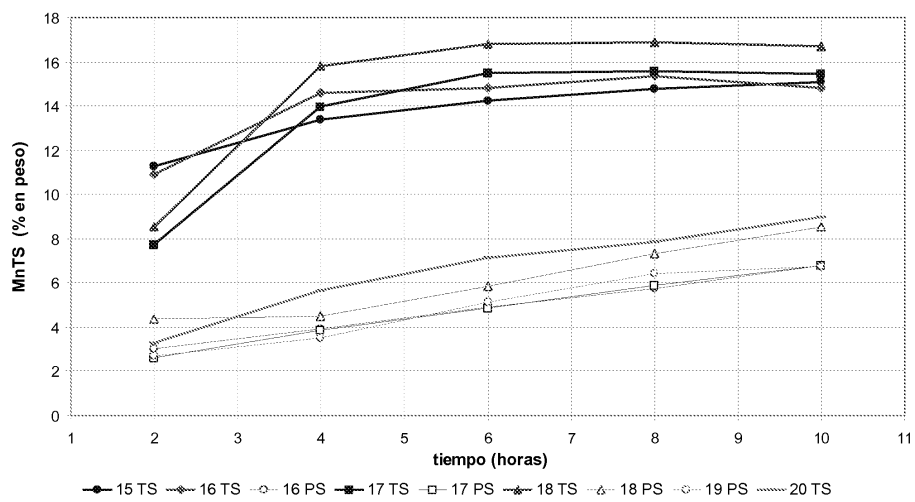


FIGURA 4

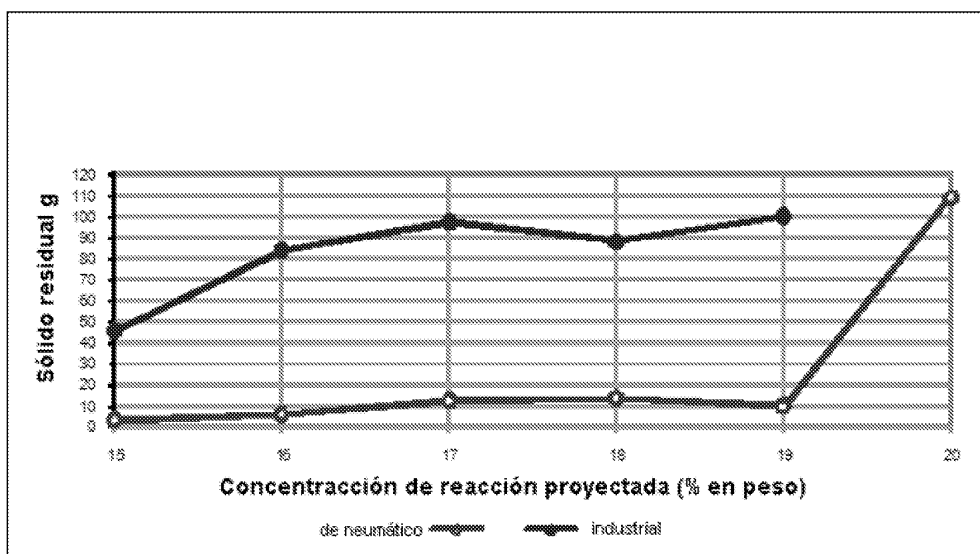


FIGURA 5

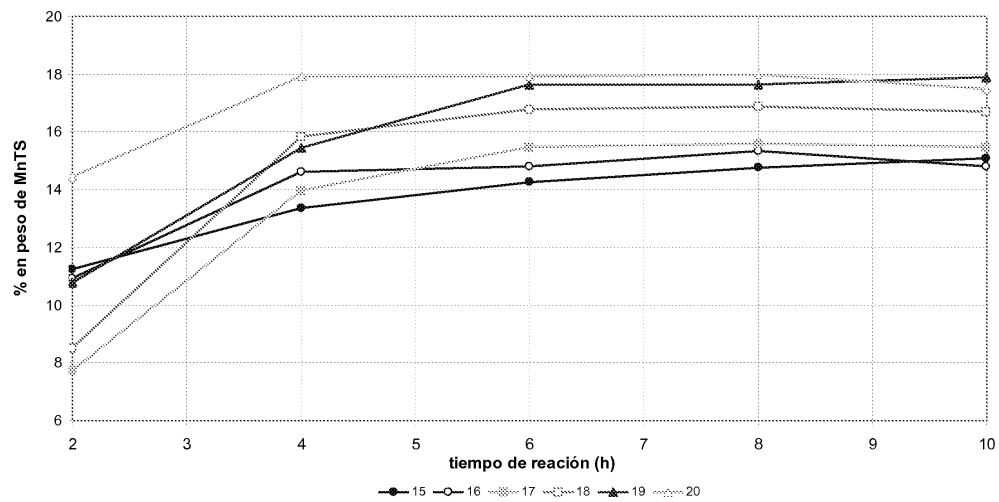


FIGURA 6

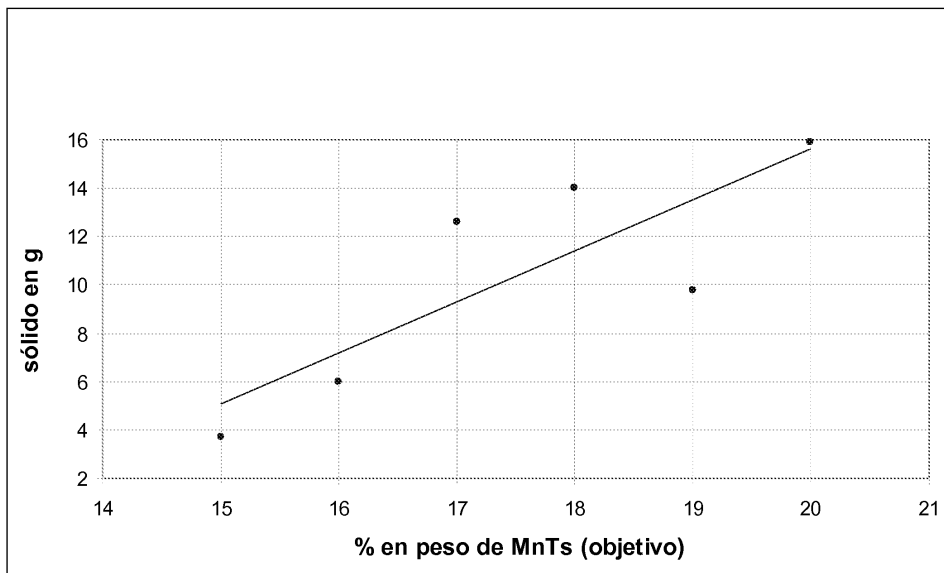


FIGURA 7

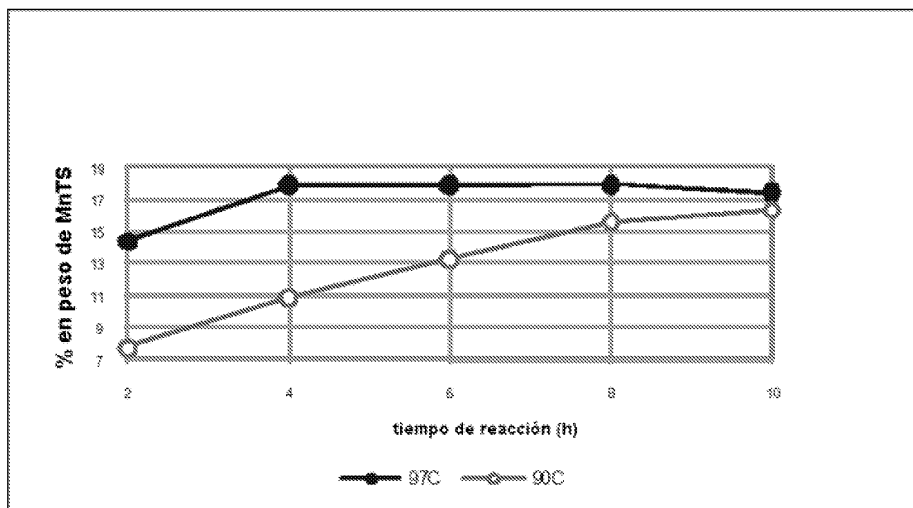


FIGURA 8

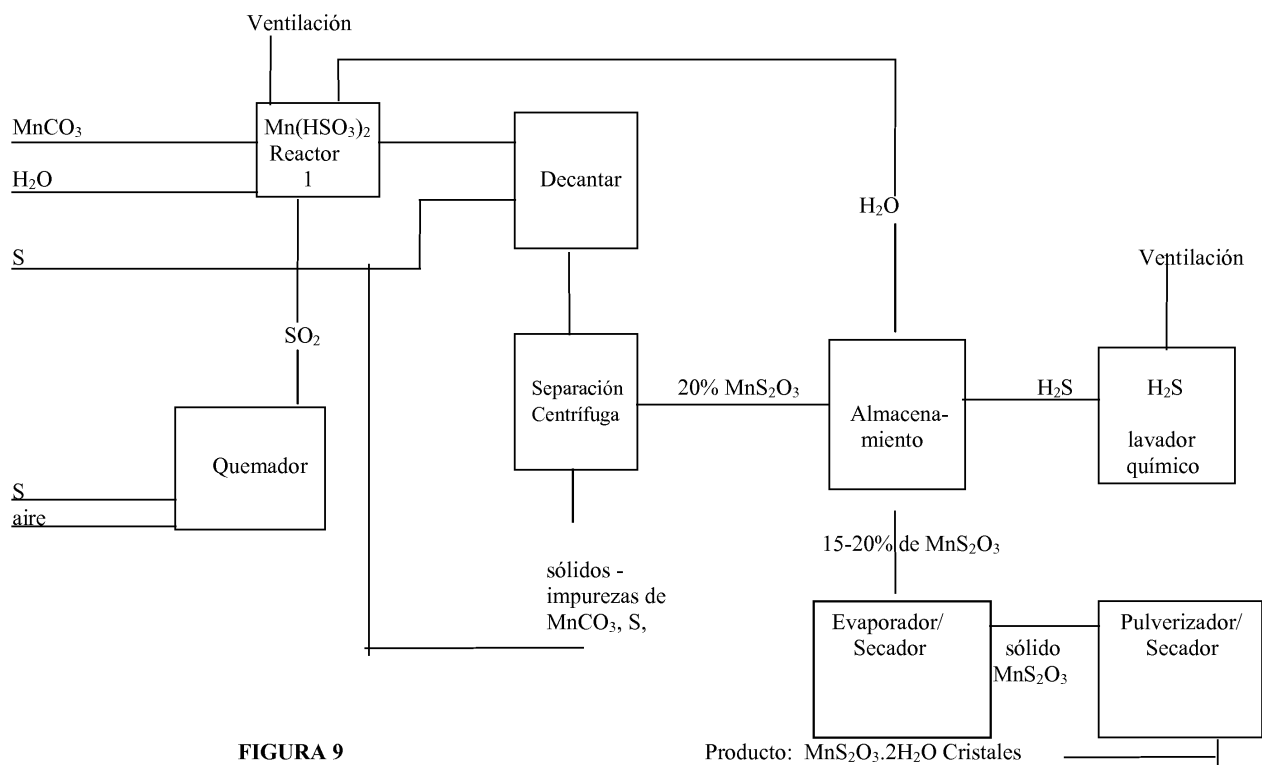
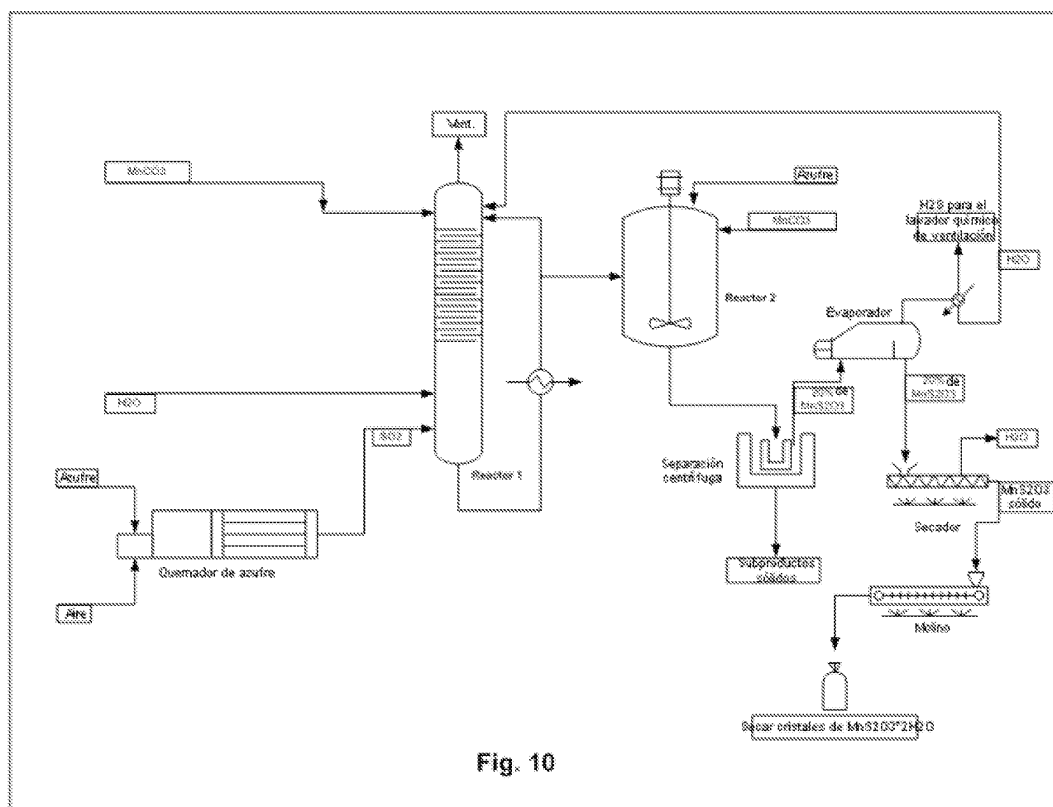


FIGURA 9





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

ES 2 387 434 A1

②① N.º solicitud: 201130195

②② Fecha de presentación de la solicitud: 14.02.2011

③② Fecha de prioridad: **15-02-2010**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B17/64** (2006.01)
C05D9/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	LACAL, R. "Preparación de tiosulfato de manganeso", Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, Serie B: Química, 1951, 47B, páginas 795-802; introducción y experimental.	1-16
A	LACAL, R. "Cristalización de tiosulfato de manganeso pentahidratado y características de sus disoluciones", Rev. acad. cienc. exact. fís.-quím. y nat., 1950, 5, páginas 77-151; introducción y experimental.	1-16
A	FOCK, A; KLUSS, K. "Thiosulphates", Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1890, 23, páginas 534-541; página 534.	1-16
A	GB 511877 A (ALFRED AUGUSTUS THORNTON) 25.08.1939, página 3, línea 11 – página 6, línea 33.	1-16
A	US 3752875 A (O HERN H et al.) 14.08.1973, columna 1, línea 29 – columna 3, línea 33.	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
07.09.2012

Examinador
M. García González

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, C05D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXT, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.09.2012

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 1-16
Reivindicaciones

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 1-16
Reivindicaciones

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	LACAL, R. "Preparación de tiosulfato de manganeso", Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, Serie B: Química, 1951, 47B, páginas 795-802; introducción y experimental.	1951
D02	LACAL, R. "Cristalización de tiosulfato de manganeso pentahidratado y características de sus disoluciones", Rev. acad. cienc. exact. fís.-quím. y nat., 1950, 5, páginas 77-151; introducción y experimental.	1950
D03	FOCK, A; KL USS, K. "Thiosulphates", Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1890, 23, páginas 534-541; página 534.	1890

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para preparar una disolución de tiosulfato de manganeso.

Los documentos D01 y D02 divulgan un proceso para obtener cristales de tiosulfato de manganeso en el que se tritura tiosulfato de bario con una disolución concentrada de manganeso, se separa mediante filtración el sulfato de bario que precipita y a la disolución que queda se añade una mezcla de alcohol-éter. Se obtiene un líquido aceitoso a partir del cual cristaliza tiosulfato de manganeso (ver introducción, D01; introducción, D02)

El documento D03 describe de manera general métodos para la obtención de tiosulfatos de manganeso, cadmio, amonio, entre otros, señalando la imposibilidad de obtención de tiosulfato de manganeso según los métodos descritos hasta ese momento. (ver páginas 534-541)

Ninguno de los documentos citados ni ninguna combinación relevante de los mismos divulga un procedimiento para la obtención de disolución de tiosulfato de manganeso a partir de la reacción de una suspensión de carbonato de manganeso con dióxido de azufre, y una etapa posterior de reacción del producto obtenido con azufre, tal y como se recoge en la reivindicación 1 de la solicitud.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-16 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 LP)



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201130195

②② Fecha de presentación de la solicitud: 14.02.2011

③② Fecha de prioridad: **15-02-2010**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B17/64** (2006.01)
C05D9/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	LACAL, R. "Preparación de tiosulfato de manganeso", Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, Serie B: Química, 1951, 47B, páginas 795-802; introducción y experimental.	1-16
A	LACAL, R. "Cristalización de tiosulfato de manganeso pentahidratado y características de sus disoluciones", Rev. acad. cienc. exact. fís.-quím. y nat., 1950, 5, páginas 77-151; introducción y experimental.	1-16
A	FOCK, A; KLUSS, K. "Thiosulphates", Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1890, 23, páginas 534-541; página 534.	1-16
A	GB 511877 A (ALFRED AUGUSTUS THORNTON) 25.08.1939, página 3, línea 11 – página 6, línea 33.	1-16
A	US 3752875 A (O HERN H et al.) 14.08.1973, columna 1, línea 29 – columna 3, línea 33.	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
07.09.2012

Examinador
M. García González

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, C05D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXT, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.09.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	LACAL, R. "Preparación de tiosulfato de manganeso", Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, Serie B: Química, 1951, 47B, páginas 795-802; introducción y experimental.	1951
D02	LACAL, R. "Cristalización de tiosulfato de manganeso pentahidratado y características de sus disoluciones", Rev. acad. cienc. exact. fís.-quím. y nat., 1950, 5, páginas 77-151; introducción y experimental.	1950
D03	FOCK, A; KLUSS, K. "Thiosulphates", Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1890, 23, páginas 534-541; página 534.	1890

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para preparar una disolución de tiosulfato de manganeso.

Los documentos D01 y D02 divulgan un proceso para obtener cristales de tiosulfato de manganeso en el que se tritura tiosulfato de bario con una disolución concentrada de manganeso, se separa mediante filtración el sulfato de bario que precipita y a la disolución que queda se añade una mezcla de alcohol-éter. Se obtiene un líquido aceitoso a partir del cual cristaliza tiosulfato de manganeso (ver introducción, D01; introducción, D02)

El documento D03 describe de manera general métodos para la obtención de tiosulfatos de manganeso, cadmio, amonio, entre otros, señalando la imposibilidad de obtención de tiosulfato de manganeso según los métodos descritos hasta ese momento. (ver páginas 534-541)

Ninguno de los documentos citados ni ninguna combinación relevante de los mismos divulga un procedimiento para la obtención de disolución de tiosulfato de manganeso a partir de la reacción de una suspensión de carbonato de manganeso con dióxido de azufre, y una etapa posterior de reacción del producto obtenido con azufre, tal y como se recoge en la reivindicación 1 de la solicitud.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-16 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 LP)