

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 962**

51 Int. Cl.:

C01G 49/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2012 PCT/EP2012/069181**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013 WO13045608**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2012 E 12766647 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2760795**

54 Título: **Procedimiento mejorado para la preparación de hematita finamente dividida y de pigmentos rojos de óxido de hierro**

30 Prioridad:

30.09.2011 EP 11183605

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

20.11.2017

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**KETTELER, GUIDO;
HOLTMANN, UDO y
KISCHKEWITZ, JUERGEN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 642 962 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento mejorado para la preparación de hematita finamente dividida y de pigmentos rojos de óxido de hierro

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de hematita finamente dividida y de pigmentos rojos de óxido de hierro formados a partir de la hematita finamente dividida.

10 Los óxidos de hierro se usan en muchos campos técnicos. Así se usan por ejemplo como pigmentos de color en cerámicas, materiales de construcción, plásticos, lacas y papel, sirven como base para distintos catalizadores o materiales de soporte, pueden adsorber o absorber sustancias nocivas. Los óxidos de hierro magnéticos se usan en medios de memoria magnética, tóners, ferrofluidos o en aplicaciones médicas como por ejemplo como medio de contraste para la tomografía por resonancia magnética.

15 Para muchas de estas aplicaciones, el tamaño de partícula de las partículas de óxido de hierro desempeña un papel decisivo. Las partículas que tienen un tamaño de partícula inferior a o igual a 100 nm son necesarias para aplicaciones en las que se determina el efecto técnico de la superficie de las partículas. Los óxidos de hierro con un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm se designan en relación con esta invención como óxidos de hierro finamente divididos o partículas de óxido de hierro finamente divididas, o cuando el óxido de hierro es hematita, como hematitas finamente divididas. Éstos se usan por ejemplo para aplicaciones catalíticas, o en los campos de adsorción o bien absorción o detectores. Los materiales superparamagnéticos o magnéticamente blandos se usan por ejemplo en aplicaciones médicas. Los pigmentos transparentes cuyo tamaño de partícula es menor que la longitud de onda de la luz visible producen, debido a la baja dispersión de la luz, una impresión de color transparente que se determina en primer lugar mediante la absorción.

25 Para todos estos ejemplos de aplicación es decisivamente importante la preparación de un tamaño de partícula definido. La preparación de óxido de hierro finamente dividido de alta calidad con un tamaño de partícula definido a escala técnica es sin embargo costosa.

30 Existe una serie de procedimientos de preparación para óxido de hierro finamente dividido, que pueden subdividirse esencialmente en los siguientes grupos:

1. procedimientos mecánicos
2. procedimientos en fase gaseosa
- 35 3. procedimientos en fase líquida

40 Tal como se expone a continuación, todos los procedimientos existentes están unidos con los inconvenientes de que el proceso de preparación o bien es muy costoso y requiere mucha energía, que los productos secundarios deben separarse de manera costosa, que deben exigirse altos requerimientos a los materiales y materias primas que van a usarse con respecto a su composición, que el óxido de hierro finamente dividido obtenido no puede obtenerse en alta pureza y / o que los productos pueden obtenerse sólo con un bajo rendimiento. Existe por tanto ahora como antes la necesidad de facilitar un procedimiento acuoso, económico, sencillo, que no dependa de una calidad de materia prima especial, y a pesar de ello proporcione óxido de hierro finamente dividido altamente puro, en especial óxido de hierro finamente dividido de la modificación de hematita. Este se usa por ejemplo en procedimientos de preparación de pigmentos para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro.

50 Mediante procedimientos mecánicos (moliendas) es difícilmente accesible óxido de hierro finamente dividido y se produce con frecuencia una impurificación mediante desgaste del cuerpo de molienda. El óxido de hierro finamente dividido, en especial óxido de hierro finamente dividido de la modificación hematita, tiene una alta energía de superficie, de modo que con tamaño de partícula decreciente debe aplicarse cada vez más energía para una trituración en partículas primarias finamente divididas, por tanto los procedimientos de preparación mecánicos para partículas finamente divididas requieren mucha energía y no son adecuados.

55 Los procedimientos de fases gaseosas incluyen la deposición química en fase gaseosa, la deposición por ablación por láser, técnicas de pulverización catódica, o recocidos a altas temperaturas. Si para ello se usa otro óxido de hierro finamente dividido y se sobrecalienta, entonces se encuentran por regla general condiciones de recocido, con las que se obtiene también una hematita finamente dividida [por ejemplo los documentos US5004504, US5614012]. Estas partículas pueden prepararse a escala técnica, y se usan como pigmentos transparentes. Estos procedimientos usan por regla general altas temperaturas, de manera que pueden formarse agregados duros, que requieren un tratamiento mecánico posterior y pueden disgregarse sólo difícilmente y con alto gasto de energía en las partículas primarias finamente divididas.

65 Mediante la descomposición térmica de carbonilo de hierro o compuestos precursores orgánicos de Fe pueden obtenerse sin embargo muy bien partículas de óxido de hierro muy finamente divididas a temperaturas moderadas [A. Shavel, L.M. Liz-Marzán, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009), 3762.]. Estas síntesis tienen el inconveniente de

que los compuestos organometálicos usados no están disponibles en grandes cantidades, son caros y que los productos secundarios orgánicos de la reacción requieran una separación costosa.

5 La síntesis en fase líquida es esencialmente más adecuada por regla general para la preparación de óxido de hierro finamente dividido. En esto se encuentra una serie completa de procedimientos como reacciones de precipitación e hidrólisis, síntesis hidrotérmicas y solvotérmicas, procesos sol-gel y procedimientos de microemulsión.

10 Para la preparación en fase líquida pueden diferenciarse síntesis en líquidos acuosos y no acuosos. Las síntesis en fase no acuosa tienen el gran inconveniente de que los disolventes no acuosos requieren una separación y purificación costosas del agua residual, y por regla general debido a su inflamabilidad exigen considerables requerimientos a la seguridad de trabajo. Es deseable desarrollar un procedimiento robusto, puramente acuoso que no exija altos requerimientos a las materias primera usadas.

15 Pueden obtenerse óxidos de hierro mediante reacciones acuosas de precipitación e hidrólisis de sales de hierro (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim 2006, capítulo 3.1.1. Iron Oxide Pigments, pág. 61-67). Los pigmentos de óxido de hierro a través del proceso de precipitación se generan a partir de soluciones de sales de hierro y compuestos alcalinos en presencia de aire. Mediante el control dirigido de la reacción pueden prepararse así también partículas de goetita, magnetita y maghemita finamente divididas.

20 La preparación acuosa de hematita finamente dividida, que corresponde a la modificación α -Fe₂O₃, es sin embargo claramente más costosa. Mediante el uso de una etapa de maduración, con adición de un óxido de hierro finamente dividido de la modificación maghemita, γ -Fe₂O₃, o lepidocrocita, γ -FeOOH, como germen puede prepararse hematita también mediante una precipitación acuosa directa [documentos US 5.421.878; EP0645437, WO 2009/100767], sin embargo de esta manera no puede obtenerse hematita finamente dividida en el sentido de esta invención, es decir con un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm.

30 Otro procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro es el denominado procedimiento de Penniman (documentos US 1.327.061; US 1.368.748; US 2.937.927, EP 1106577A, US 6.503.315). A este respecto se preparan pigmentos de óxido de hierro de manera que se disuelve y se oxida el metal hierro con adición de un germen de óxido de hierro. Así se ha conocido en SHEN, Qing; SUN, Fengzhi; Wujiyan Gongye 1997, (6), 5 - 6 (CH), Wujiyan Gongye Bianjib, (CA 128:218378n) un procedimiento, en el que el ácido nítrico diluido actúa a temperatura elevada sobre hierro metálico. Según esto se produce una suspensión de germen de hematita. Ésta se forma de manera en sí conocida para obtener una suspensión de pigmento rojo, el pigmento se aísla de esta suspensión en caso deseado de manera en sí habitual. Los pigmentos rojos preparados mediante este procedimiento presentan sin embargo una saturación de color comparativamente baja, que son similares a la saturación de color de un estándar 130 comercial, y se usan por tanto particularmente en la industria de materiales de construcción. El documento EP1106577A divulga una variante del procedimiento de Penniman que comprende la acción del ácido nítrico diluido sobre hierro metálico a temperatura elevada para la generación de gérmenes, es decir óxidos de hierro finamente divididos con un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm. La reacción de hierro metálico con ácido nítrico es una reacción compleja y puede conducir dependiendo de las condiciones de ensayo o bien a una pasivación del hierro y con ello a una detención de la reacción, o a una disolución del hierro con formación de nitrato de hierro disuelto.

45 Ambas vías de reacción no son deseables y la preparación de hematita finamente dividida se logra sólo en condiciones de ensayo limitadas. El documento EP 1106577A describe condiciones de ensayo de este tipo para la preparación de hematita finamente dividida. A este respecto se lleva a reacción el hierro metálico con ácido nítrico diluido a temperaturas entre 90 y 99 °C. Se encontró ahora que este procedimiento de preparación requiere un buen mezclado mecánico de la mezcla de reacción, dado que en estas condiciones pueden conseguirse, sin un mezclado mecánico de los componentes de la reacción, rendimientos sólo bajos con largos tiempos de reacción. Para garantizar un buen mezclado mecánico es necesario un diseño del reactor costoso. Además, en estas condiciones de reacción oscilan las conversiones de hierro en relación con el ácido nítrico usado, es decir el procedimiento no discurre de manera estable. Ha resultado que con estas condiciones también la calidad del hierro usado ejerce una influencia sobre las conversiones de hierro en relación al ácido nítrico usado y con ello hace que el desarrollo de la reacción sea aún imprevisible y poco fiable de reacción a reacción.

50 La invención se basaba en el objetivo de facilitar un procedimiento robusto, estable y económico, acuoso para la preparación de hematita finamente dividida, que proporcionara con un alto rendimiento hematita altamente pura, finamente dividida, a partir de la cual pudieran prepararse pigmentos rojos de óxido de hierro de color intenso y brillantes, químicamente de alta pureza en un procedimiento de preparación de pigmentos conectado posteriormente.

60 Se encontró ahora como solución de este objetivo complejo un procedimiento para la preparación de hematita finamente dividida con un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm y una superficie BET específica de 40 m²/g a 150 m²/g, medida según la norma DIN 66131, que comprende al menos las etapas

65

- 5 a) facilitar una mezcla de hierro metálico y agua con una temperatura de 60 a 120 °C,
 b) añadir ácido nítrico diluido a la mezcla de la etapa a), en el que la mezcla de reacción alcanza una temperatura máxima de 105 a 160 °C,
 c) separar la suspensión acuosa de hematita finamente dividida de hierro metálico eventualmente que no ha reaccionado,
 d) eventualmente aislar la hematita finamente dividida de la suspensión acuosa separada.

10 Preferentemente se considera cumplido el criterio del tamaño de partícula cuando el 90 % de las partículas presenta un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm, de manera especialmente preferente de 30 nm a 90 nm.

15 Preferentemente se realiza en la etapa b) la adición de ácido nítrico diluido con una velocidad de adición a la mezcla de la etapa a) tal que se caliente la mezcla de reacción al menos 15 °C, preferentemente también sin alimentación de calor externa en el intervalo inferior a 120 min tras finalizar la adición de ácido nítrico. Igualmente de manera preferente se realizan las etapas a) y b) en un recipiente cerrado, hermético a la presión. Igualmente de manera preferente, tras la finalización de la adición del ácido nítrico diluido en la etapa b) antes de la realización de la etapa c) se espera hasta que haya disminuido la temperatura de reacción hasta menos de 100 °C.

20 La invención comprende cualquier combinación concebible de los distintos parámetros de sustancia y procedimiento definidos y sus intervalos preferentes.

25 De manera especialmente preferente comprende el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de hematita finamente dividida, en el que la hematita finamente dividida presenta un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm y una superficie BET específica de 40 m²/g a 150 m²/g, preferentemente de 60 m²/g a 120 m²/g medido según la norma DIN 66131, las etapas

- 30 a) calentar una mezcla de hierro metálico y agua hasta de 60 a 120 °C, preferentemente de 75 a 120 °C, en un recipiente cerrado, hermético a la presión,
 b) añadir ácido nítrico diluido con una velocidad de adición a la mezcla de la etapa a) tal que la mezcla de reacción se caliente al menos 15 °C, preferentemente más de 20 °C, de manera especialmente preferente más de 30 °C, también sin alimentación de calor externa en el intervalo inferior a 120 min, preferentemente inferior a 90 min, tras finalizar la adición de ácido nítrico, y la mezcla de reacción alcanza una temperatura máxima de 105 a 160 °C, preferentemente de 120 a 160 °C,
 35 c) esperar hasta que haya disminuido la temperatura de reacción hasta menos de 100 °C,
 d) separar la suspensión acuosa de hematita finamente dividida del hierro metálico y
 e) eventualmente aislar la hematita finamente dividida de la suspensión acuosa separada.

40 Se encontró además que mediante el modo de procedimiento de acuerdo con la invención son posibles conversiones esencialmente más altas del hierro metálico usado. Con respecto a las sustancias de partida hierro y ácido nítrico es deseable alcanzar una conversión lo más alta posible de hierro en hematita finamente dividida con respecto al ácido nítrico usado. Esto conduce a un procedimiento claramente respetuoso con el medio ambiente, dado que se consume menos materia prima (HNO₃) y se producen menos productos secundarios nocivos en forma de nitrato de amonio (NH₄NO₃) y óxidos de nitrógeno (NO_x). Como índice característico para la conversión sirve para ello la proporción de hierro que ha reaccionado (calculado en mol) por ácido nítrico usado (calculado en mol). Este índice característico se designa en relación con esta invención como factor de conversión molar. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden conseguirse factores de conversión molares superiores a 1,3, es decir por mol usado de HNO₃ se convierten más de 1,3 mol de hierro en hematita finamente dividida. La determinación de este factor de conversión molar se ha descrito en la sección de procedimientos. Este factor de conversión molar alto se consigue también con una accesibilidad más alta que según los procedimientos del estado de la técnica. Además se consiguen estos factores de conversión molares altos también con distintas calidades de hierro como materia prima.

55 A continuación se describe más detalladamente el procedimiento de acuerdo con la invención.

60 En este procedimiento se dispone en la etapa a) en primer lugar hierro metálico y agua en un reactor, preferentemente en un reactor estable frente a ácidos y a la presión, y se calienta hasta una temperatura de 60 a 120 °C, preferentemente de 75 a 120 °C, de manera muy especialmente preferente de 75 a 95 °C. A este respecto se cerró el reactor, de modo que pueden producirse presiones superiores a 1000 hPa [1 bar] dentro del reactor. Por regla general se limita la presión dentro del reactor mediante medidas de seguridad técnica (por ejemplo una válvula de sobrepresión) a una presión técnicamente controlable. Las presiones típicas que se producen en el procedimiento ascienden por ejemplo a de 0,2 a 1 MPa.

Como hierro metálico se usa habitualmente chatarra de hierro en forma de alambre, chapas, clavos, o virutas gruesas. A este respecto, las piezas individuales son de cualquier forma y presentan habitualmente un espesor (por ejemplo medido como diámetro de un alambre o como espesor de una chapa) de aprox. 0,1 milímetros hasta aprox. 3 mm milímetros. El tamaño de los haces de alambres o de chapas, que se usan en el procedimiento, se calcula habitualmente según puntos de vistas practicables. Así debe poder llenarse el recipiente hermético a la presión con este material de uso sin dificultades, lo que se realiza por regla general mediante un orificio de acceso.

El hierro metálico usado en el procedimiento de acuerdo con la invención presenta por regla general un contenido de hierro de >90 %. Como impurezas aparecen en esta chatarra de hierro habitualmente metales extraños tales como por ejemplo manganeso, cromo, silicio, níquel, cobre y otros elementos. Sin embargo, puede usarse también sin inconvenientes hierro metálico con un grado de pureza más alto. Por el contrario, no son muy adecuados por ejemplo polvos de hierro para este procedimiento, ya que éstos tienen debido a la alta superficie una reactividad demasiado fuerte y podrían conducir a reacciones fuertes. El hierro metálico se designa en el contexto de la invención también como hierro elemental.

La facilitación de la mezcla de acuerdo con la etapa a) se realiza preferentemente mediante calentamiento de una mezcla de hierro metálico y agua. Tras el calentamiento se añade en la etapa b) preferentemente ácido nítrico diluido con una alta velocidad de adición a la mezcla calentada previamente de hierro metálico y agua, preferentemente en un reactor cerrado, hermético a la presión. Un mezclado mecánico de los componentes de reacción (por ejemplo mediante agitación o recirculación por bombeo) no es necesario. Preferentemente se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención sin mezclado mecánico de los componentes de reacción.

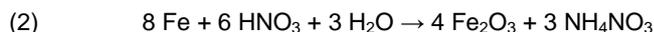
El ácido nítrico diluido añadido en el procedimiento de acuerdo con la invención en la etapa b) presenta preferentemente concentraciones del 10 % al 67 % en peso de HNO_3 , preferentemente entre el 20 % y el 67 % en peso de HNO_3 . Puede usarse además del ácido nítrico también otro ácido, por ejemplo ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Preferentemente, además del ácido nítrico diluido no se usa ningún otro ácido en esta etapa de procedimiento. Esto provoca la ventaja de que el óxido de hierro finamente dividido que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención presenta un contenido de azufre y cloro muy bajo. Esto es ventajoso para el uso en catalizadores, dado que azufre y cloro representan para algunas reacciones venenos de catalizador conocidos. El ácido nítrico se añade a la chatarra de hierro dispuesta en el agua y se diluye mediante el agua dispuesta. La concentración calculada de HNO_3 añadido, que se ajustaría sin otra reacción química en esta mezcla, se encuentra preferentemente entre el 2 y el 15 % en peso. Cuando la concentración de HNO_3 calculada se encuentra por debajo del 2 % en peso, no se realiza ninguna conversión suficiente en partículas de hematita.

Por regla general se disponen por mol de HNO_3 más de 1,33 a 16 mol de hierro, preferentemente de 1,5 a 4 mol, en la etapa a). Una cantidad mayor de 1,33 mol a 1,8 mol de Fe pro mol de HNO_3 (dependiendo del factor de conversión molar conseguido) significa para el procedimiento de acuerdo con la invención una cantidad deficiente de HNO_3 . En este caso permanece tras la reacción completa de HNO_3 habitualmente hierro metálico. Tras la separación de la suspensión de la hematita finamente dividida puede usarse de nuevo en la reacción siguiente el hierro metálico que queda en el recipiente de reacción. El hierro metálico que queda en el recipiente de reacción puede usarse también junto con hierro recientemente usado en la siguiente reacción, de modo que en un modo de conducción con cantidad deficiente de ácido nítrico, es decir exceso de hierro, se realiza a través de varias mezclas de reacción una conversión completa de las materias primas usadas y no queda ácido nítrico no consumido en la fase acuosa de la suspensión de la hematita finamente dividida, que deba neutralizarse o eliminarse de manera costosa o que pudiera conducir en conversiones posteriores a desarrollos de reacción indeseados.

La velocidad de adición del ácido nítrico en la etapa b) se selecciona de modo que debido a la reacción exotérmica del ácido nítrico con el hierro metálico se produce un aumento de la temperatura de al menos 15 °C, preferentemente 20 °C, de manera muy especialmente preferente de 30 °C, y que se consiga en el transcurso de la reacción en la mezcla de reacción una temperatura máxima de 105 °C a 160 °C, preferentemente de 120 °C a 160 °C. Preferentemente se realiza la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención sin una alimentación de calor externa. Esta temperatura máxima o la más alta temperatura debía alcanzarse preferentemente en el intervalo de menos de 120 min, de manera especialmente preferente en el intervalo de menos de 90 min tras finalizar la adición de ácido nítrico. A este respecto aumenta la presión en el reactor, preferentemente en el reactor cerrado, hermético a la presión hasta por encima de 0,1 MPa [1 bar], preferentemente hasta de 0,11 a 1 MPa [1,1 a 10 bar]. En esta reacción se producen como producto secundario entre otras cosas óxidos de nitrógeno. La indicación de una velocidad de adición absoluta en "x ml de HNO_3 / litro de volumen de mezcla de reacción" no es posible en esta reacción, dado que el aumento de la temperatura en la mezcla de reacción durante y tras la adición de ácido nítrico depende, además de la velocidad de adición en "x ml de HNO_3 / litro de volumen de mezcla de reacción", de distintos parámetros, tales como del tamaño de la mezcla de reacción, del aislamiento térmico del recipiente de reacción o del tipo de hierro metálico usado. Cuanto más grande sea el tamaño de la mezcla de reacción, más baja es la velocidad de adición de HNO_3 necesaria para llevar la mezcla de reacción al intervalo de temperatura requerido según las reivindicaciones. Cuanto más alto sea el aislamiento térmico del recipiente de reacción, más baja es la velocidad de adición de HNO_3 necesaria para llevar la mezcla de reacción al intervalo de temperatura requerido según las reivindicaciones. No es relevante para el alto factor de conversión, que se consigue con el procedimiento de acuerdo con la invención, una velocidad de adición absoluta en un determinado intervalo, sino el aumento de la

temperatura de la mezcla de reacción hasta los valores mencionados en las reivindicaciones, que se produce mediante la reacción exotérmica del ácido nítrico con el hierro metálico, es decir sin alimentación de calor externa. El experto determinará la velocidad de adición de HNO₃, que se requiere para conseguir el aumento de temperatura requerido según las reivindicaciones, en el respectivo recipiente de reacción mediante ensayos previos.

Se sabe que las altas concentraciones de ácido nítrico pueden provocar una pasivación de la chatarra de hierro. Sorprendentemente, sin embargo, el rápido aumento de la concentración de HNO₃ según el procedimiento de acuerdo con la invención mediante la alta velocidad de adición no provoca ninguna pasivación del hierro, sino la ventaja técnica de que la reacción del hierro metálico con el ácido nítrico discurre claramente de manera más rápida y más completa, sin embargo a pesar de ello de maneja controlable y a pesar de ello conduzca a hematita finamente dividida altamente pura. De esta manera aumenta el factor de conversión molar según el procedimiento de acuerdo con la invención hasta un valor entre 1,3 y 1,8. Para las dos reacciones estequiométricas conocidas de acuerdo con



se calculan los factores de conversión molares en 1,0 (ecuación de reacción 1) o bien 1,33 (ecuación de reacción 2). Con los factores de conversión más altos conseguidos con el procedimiento de acuerdo con la invención deben recorrerse según esto también otras reacciones. Los factores de conversión molares que se consiguen según el procedimiento divulgado en el documento EP 1106577A, se encuentran según estudios propios en menos de 1,3, parcialmente en menos de 1,0. Además son más largos allí los tiempos de reacción y con ello más bajos los rendimientos de espacio-tiempo. Según esto discurre la conversión del hierro durante este procedimiento probablemente según las ecuaciones de reacción (1) y/o (2). Dado que en la preparación de óxidos de hierro a escala industrial se usan cantidades de hierro en el intervalo de dos dígitos a cuatro dígitos de kg por mezcla de reacción, significa la combinación de los factores de conversión más altos conseguidos junto con los rendimientos de espacio-tiempo más altos y la elevada estabilidad de proceso una ventaja significativa en comparación con el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica.

Cuando en el procedimiento de acuerdo con la invención mediante la reacción del ácido nítrico con el hierro metálico disminuye la concentración de ácido nítrico, disminuyen también la temperatura y la presión en el intervalo del reactor, preferentemente del reactor cerrado, hermético a la presión. La reacción se continua hasta que la temperatura de la reacción haya disminuido hasta menos de 100 °C. Dado que la reacción tras conseguir la temperatura máxima está en gran parte finalizada, puede enfriarse el reactor también mediante medidas externas, por ejemplo refrigeración, hasta una temperatura inferior a 100 °C.

Tras finalizar la reacción se encuentra la hematita finamente dividida en suspensión acuosa y puede usarse o bien como suspensión en otros procedimientos o puede lavarse y / o puede aislarse como sólido mediante sedimentación, filtración o centrifugación.

La invención se refiere también a la hematita finamente dividida, que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención. La hematita finamente dividida así preparada o bien está constituida en más del 99 % en peso por α -Fe₂O₃ o puede contener eventualmente también proporciones de FeOOH, por ejemplo de α -FeOOH cristalino (goetita), de hasta el 5 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso. La hematita finamente dividida preparada según el procedimiento de acuerdo con la invención presenta una superficie BET específica de 40 m²/g a 150 m²/g, preferentemente de 60 m²/g a 120 m²/g (medida según la norma DIN 66131). La hematita preparada según el procedimiento de acuerdo con la invención presenta una forma de partícula redonda, ovalada o hexagonal y tiene un tamaño de partícula entre 20 y 100 nm. La hematita finamente dividida presenta una alta pureza, incluso cuando se usa hierro con contenidos de metales extraños más altos como materia prima. Como metales extraños están contenidos en la chatarra de hierro por regla general manganeso, cromo, aluminio, cobre, níquel, cobalto, y/o titanio en las más diversas concentraciones, que pueden precipitar durante la reacción con ácido nítrico también para dar óxidos u oxihidróxidos y pueden incorporarse en la hematita finamente dividida, siendo muy distintas las velocidades de incorporación. Según el procedimiento de acuerdo con la invención se incorpora por ejemplo manganeso con una velocidad de incorporación del 0,5 % o inferior en la hematita, es decir con respecto a la chatarra de hierro que ha reaccionado se incorpora el 0,5 % o menos del manganeso contenido en la chatarra de hierro en el pigmento. Cuando se usa por ejemplo hierro metálico con un contenido de manganeso de 1000 ppm como materia prima, entonces la hematita finamente dividida obtenida según el procedimiento de acuerdo con la invención contiene, con una velocidad de incorporación del 0,5 %, sólo 5 ppm de Mn, con respecto a la proporción de hierro en el pigmento.

La hematita finamente dividida altamente pura preparada según el procedimiento de acuerdo con la invención ofrece una ventaja para una serie de aplicaciones técnicas: permite el crecimiento de pigmentos especialmente puros y bien cristalizados, que debido a ello son especialmente de color intenso y brillantes. La hematita finamente dividida, altamente pura con una alta superficie es muy adecuada para aplicaciones técnicas, en las que la pureza desempeña un gran papel, por ejemplo en acumuladores, baterías, aplicaciones médicas, como detector y es de gran importancia técnica para catalizadores, dado que muchas impurezas actúan incluso en bajas cantidades como

venenos de catalizador.

La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro, en el que se usa la hematita finamente dividida descrita anteriormente como germen.

5

Este procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro comprende las etapas

i. preparar una suspensión acuosa de hematita finamente dividida de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención divulgado anteriormente

10

ii. hacer reaccionar la suspensión acuosa de hematita finamente dividida como germen con una sal de hierro, un agente de precipitación alcalino bajo el efecto de gases que contienen oxígeno o mediante reacción de hierro elemental, una sal de hierro y gases que contienen oxígeno para dar una suspensión de pigmento de hematita y

iii. eventualmente aislar el pigmento contenido en la suspensión o tampoco.

15

Como sales de hierro se usan por ejemplo sulfato de hierro(II), nitrato de hierro(II), nitrato de hierro(III) o cloruro de hierro(II). Preferentemente se usan nitrato de hierro(II) y sulfato de hierro(II), de manera especialmente preferente nitrato de hierro(II).

20

Las sales de hierro se usan habitualmente en forma de sus soluciones acuosas.

Como agentes de precipitación alcalinos pueden usarse por ejemplo NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, NH₃ o NH₄OH u otros hidróxidos y carbonatos alcalinos y alcalinotérreos. Preferentemente se usan hidróxidos alcalinos o carbonatos alcalinos, de manera especialmente preferente se usa NaOH.

25

Los gases que contienen oxígeno usados en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser por ejemplo aire, oxígeno, NO₂, O₃ o mezclas de los gases mencionados. Se prefiere aire.

El aislamiento del pigmento contenido en la suspensión se realiza mediante filtración y/o sedimentación y secado.

30

En formas de realización preferentes se realiza el procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro tal como se ha descrito anteriormente, en el que adicionalmente

35

- la reacción de la suspensión acuosa de hematita finamente dividida como germen con una sal de hierro se realiza en presencia de hierro metálico a temperaturas entre 70 y 100 °C, y/o

40

- como sal de hierro se usa una solución acuosa de nitrato de hierro(II) y eventualmente una solución acuosa de sulfato de hierro(II) y/o

45

- la suspensión acuosa de hematita finamente dividida se usa en una concentración entre 1 y 50 g/l, con respecto al volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción, preferentemente entre 5 y 40 g/l, con respecto al volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción y/o

50

- se usa hierro metálico en una concentración entre 20 y 100 g/l, con respecto al volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción y/o

- la mezcla de reacción se gasifica durante el calentamiento hasta la temperatura de reacción y / o durante la reacción con un gas que contiene oxígeno, preferentemente aire, entre 1 y 30 litros por hora y litro de volumen de reacción durante un espacio de tiempo entre 2 y 150 horas.

55

A este respecto se ajusta la concentración de la solución de nitrato de hierro(II) por regla general con una solución acuosa de nitrato de hierro(II) de concentración más alta de modo que ésta se encuentra con respecto al volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción entre 5 y 100 g/l, preferentemente entre 5 y 60 g/l.

60

En el caso del pigmento rojo de óxido de hierro, que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención en las distintas formas de realización, se trata de pigmentos de color puro y de color intenso, tal como se obtienen también según el procedimiento de acuerdo con el documento EP 1106577A. También los pigmentos rojos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención muestran en la prueba de color una saturación de color (C*) de más de 39 unidades CIELAB.

65

Preferentemente pueden usarse los pigmentos rojos de óxido de hierro preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención para la coloración de productos de la industria de pintura, laca, revestimiento, material de construcción, plástico o papel, de alimentos, lacas de secado al horno o de revestimiento en bobinas, granulados de arena, ladrillos silicocalcáreos, esmalte, esmaltes para cerámicas, asfalto o mantillo de cortezas, o de productos de la industria farmacéutica, preferentemente de comprimidos, o el uso como agente de adsorción, detector, catalizador, o el uso como componente en baterías o acumuladores, electrodos o para el uso como materia prima para la preparación de otros óxidos de hierro o productos químicos de hierro.

70

Con un procedimiento de este tipo para la coloración de productos de la industria de pintura, laca, revestimiento, material de construcción, plástico o papel, de alimentos, lacas de secado al horno o de revestimiento en bobinas, granulados de arena, ladrillos silicocalcáreos, esmalte, esmaltes para cerámicas, asfalto o mantillo de cortezas, o de

productos de la industria farmacéutica, preferentemente de comprimidos, que usa la hematita finamente dividida preparada según el procedimiento de acuerdo con la invención o el pigmento rojo de óxido de hierro preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención, realizándose la coloración según procedimientos en sí conocidos.

5

Ejemplos y procedimientos

I. Descripción de los procedimientos de medición y prueba usados

10 I.1 La superficie BET específica se midió según la norma DIN 66131.

I.2 Factor de conversión molar

15 El factor de conversión molar, que expresa cuantos moles de hierro se hacen reaccionar por mol de ácido nítrico usado, se determina pesándose el hierro usado en la reacción en estado seco antes del inicio de la reacción y pesándose el hierro que ha quedado tras la reacción en el reactor. Para ello se separa por lavado el hierro húmedo tras la reacción de restos de pigmento, y se seca a 80 °C durante 24 h, y se pesa tras el enfriamiento. La diferencia entre la chatarra de hierro usada y la chatarra de hierro secada, que queda tras la reacción se calcula en "mol de Fe" y se divide el valor de "mol de Fe" entre el valor de "mol de HNO₃" (con respecto a la cantidad de HNO₃ usado), de lo cual resulta el factor de conversión molar.

20

I.3 Contenido de manganeso

25 La muestra se mezcla con ácido y se disuelve en el microondas hasta que se disolvió completamente la muestra. A continuación se mide el contenido de manganeso mediante espectrometría de emisión óptica por medio de plasma acoplado de manera inductiva (ICP-OES). A través de este procedimiento pueden medirse también otros contenidos de metales extraños.

25

30 II. Ejemplos

Ejemplo 1:

30

35 Se disponen 8,44 kg (151,1 mol) de chapa para estampar de hierro (espesor 0,8 mm) en 61,3 kg de agua y se calientan hasta 80 °C. Se añaden 18,67 kg de ácido nítrico al 30 % en peso (88,9 mol) en el intervalo de 10 min con una velocidad de adición de 1851 g/min. La cantidad de ácido nítrico añadido corresponde a una concentración inicial calculada del 7 % en peso en la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción aumenta en el intervalo de 20 min tras la finalización de la adición de ácido nítrico hasta un máximo de 151 °C, y la presión aumenta y se limita a 4,3 bar. Se produce una suspensión de la hematita, a partir de la cual se obtienen tras filtración y secado del residuo 12,06 kg de hematita finamente dividida. La hematita así obtenida presenta una superficie BET según la norma DIN 66131 de 48 m²/g. El factor de conversión molar de hierro metálico con respecto al ácido nítrico usado asciende a 1,7.

40

Ejemplo 2:

45 Se disponen 5,42 kg (97,1 mol) de clavos de alambre de hierro (clavos) en 68,2 kg de agua y se calientan hasta 80 °C. Se añaden 11,84 kg de ácido nítrico al 30,4 % en peso (57,1 mol) en el intervalo de 10 min con una velocidad de adición de 1174 g/min. La cantidad de ácido nítrico añadido corresponde a una concentración inicial calculada del 4,5 % en peso en la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción aumenta en el intervalo de 60 min tras la finalización de la adición de ácido nítrico hasta un máximo de 125 °C, y la presión aumenta y se limita a 4,5 bar. se produce una suspensión de la hematita, a partir de la cual se obtienen tras filtración y secado del residuo 6,54 kg de hematita finamente dividida. La hematita así obtenida presenta una superficie BET según la norma DIN 66131 de 73 m²/g. El factor de conversión molar de hierro metálico con respecto al ácido nítrico usado asciende a 1,43.

50

55 Ejemplo 3:

60 Se disponen 8,44 kg (151,1 mol) de clavos de alambre de hierro (clavos) en 61,3 kg de agua y se calientan hasta 95 °C. Se añaden 18,67 kg de ácido nítrico al 30 % en peso (88,9 mol) en el intervalo de 10 min con una velocidad de adición de 1851 g/min. La cantidad de ácido nítrico añadido corresponde a una concentración inicial calculada del 7 % en peso en la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción aumenta en el intervalo de 30 min tras la finalización de la adición de ácido nítrico hasta un máximo de 143 °C, y la presión aumenta y se limita a 3,4 bar. Se produce una suspensión de la hematita, a partir de la cual se obtienen tras filtración y secado del residuo 10,67 kg de hematita finamente dividida. La hematita así obtenida presenta una superficie BET según la norma DIN 66131 de 51 m²/g. El factor de conversión molar de hierro metálico con respecto al ácido nítrico usado asciende a 1,5.

60

65

Tamaño de partícula: las hematitas finamente divididas preparadas de acuerdo con la invención presentan un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm. El 90 % de las partículas de las hematitas finamente divididas preparadas de acuerdo con la invención presentan un tamaño de partícula de 30 a 90 nm. El tamaño de partícula se determina mediante microscopía electrónica.

5

Ejemplo de comparación 4:

Se disponen 5,42 kg (97,1 mol) de clavos de alambre de hierro (clavos) en 68,2 kg de agua y se calientan hasta 80 °C. Se añaden 11,84 kg de ácido nítrico al 30,4 % en peso (57,1 mol) en el intervalo de 59 min con una velocidad de adición de 200 g/min. La cantidad de ácido nítrico añadido corresponde a una concentración inicial calculada del 4,5 % en peso en la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción aumenta en el intervalo de 140 min tras la finalización de la adición de ácido nítrico hasta un máximo de 91 °C, y la presión aumenta y se limita a 4 bar. Se produce una suspensión de la hematita, a partir de la cual se obtienen tras filtración y secado del residuo 4,38 kg de hematita finamente dividida. La hematita así obtenida presenta una superficie BET según la norma DIN 66131 de 131 m²/g. El factor de conversión molar de hierro metálico con respecto al ácido nítrico usado asciende a 0,96.

10

15

Ejemplo de comparación 5:

Se disponen 319 g (5,71 mol) de chapa para estampar de hierro (espesor 1,6 mm) en 3,2 kg de agua y se calientan hasta 95 °C. Se añaden 803 g de ácido nítrico al 29,9 % en peso (3,81 mol) en el intervalo de 80 min con una velocidad de adición de 10 g/min. La cantidad de ácido nítrico añadido corresponde a una concentración inicial calculada del 6 % en peso en la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción aumenta en el intervalo de 1 min tras la finalización de la adición de ácido nítrico hasta un máximo de 99 °C, y la presión aumenta y se limita a 4 bar. Se produce una suspensión de la hematita, a partir de la cual se obtienen tras filtración y secado del residuo 320 g de hematita finamente dividida. La hematita así obtenida presenta una superficie BET según la norma DIN 66131 de 83 m²/g. El factor de conversión molar de hierro metálico con respecto al ácido nítrico usado asciende a 1,22.

20

25

Ejemplo de comparación 6

Se disponen 5,42 kg (97,1 mol) de chapa para estampar de hierro (espesor 2 mm) en 68 kg de agua y se calientan hasta 80 °C. Se añaden 12 kg de ácido nítrico al 30 % en peso (57,1 mol) en el intervalo de 10 min con una velocidad de adición de 1190 g/min. La cantidad de ácido nítrico añadido corresponde a una concentración del 4,5 % en peso en la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción aumenta en el intervalo de 10 min tras el final de la adición de ácido nítrico hasta un máximo de 83 °C. Se produce una suspensión de la hematita, a partir de la cual se obtienen tras filtración y secado del residuo 3,9 kg de hematita finamente dividida. La hematita así obtenida presenta una superficie BET según la norma DIN 66131 de 166 m²/g. El factor de conversión molar de hierro metálico con respecto al ácido nítrico usado asciende a 0,86.

30

35

Ejemplo 7 (pigmento rojo de óxido de hierro)

Se disponen 367 g de hierro, 0,66 mol de la suspensión de la hematita finamente dividida del ejemplo 1 (que corresponde a 15 g/l con respecto al volumen de reacción al inicio de la reacción), 1,56 mol de Fe(NO₃)₂ (40 g/l con respecto al volumen de reacción al inicio de la reacción) y se rellenan con agua hasta obtener un volumen de 7 l. La mezcla de reacción se calienta hasta 85 °C y se forma con 52,5 l/h de gasificación con aire durante 72 horas. El pigmento se filtra, y se lava en menos de 2 mS de conductividad, y se seca a 80 °C en el armario de secado. Se formó un pigmento rojo de hematita.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de hematita finamente dividida con un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm y una superficie BET específica de 40 m²/g a 150 m²/g, (medida según la norma DIN 66131), que comprende al menos las etapas de
- 10 a) facilitar una mezcla de hierro metálico y agua con una temperatura de 60 a 120 °C,
 b) añadir ácido nítrico diluido a la mezcla de la etapa a), en el que la mezcla de reacción alcanza una temperatura máxima de 105 a 160 °C,
 c) separar la suspensión acuosa de hematita finamente dividida del hierro metálico que eventualmente no ha reaccionado,
 d) eventualmente aislar la hematita finamente dividida de la suspensión acuosa separada.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa b) se realiza la adición de ácido nítrico diluido con una velocidad de adición a la mezcla de la etapa a) tal que la mezcla de reacción se calienta al menos 15 °C en el intervalo de menos de 120 min tras finalizar la adición de ácido nítrico.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la hematita finamente dividida presenta un tamaño de partícula entre 20 y 100 nm.
4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa a) se realiza el calentamiento de una mezcla de hierro metálico y agua hasta de 75 a 120 °C.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la etapa b) aumenta la presión en el recipiente cerrado hasta por encima de 1000 hPa.
6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa b) la proporción del Fe usado en moles con respecto a HNO₃ usado en moles asciende a más de 1,33:1 a 16:1.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la etapa b) la proporción del hierro usado en moles con respecto a HNO₃ usado en moles asciende a más de 1,5 a 4.
8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa b) la proporción del Fe usado en moles con respecto a HNO₃ usado en moles asciende a más de 1,33 a 1,8.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el ácido nítrico diluido presenta una concentración del 10 % al 67 % en peso de HNO₃, preferentemente del 20 % al 67 % en peso.
- 40 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la cantidad añadida de HNO₃ con respecto al peso de la mezcla de reacción asciende a del 2 % al 15 % en peso.
11. Procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro, que comprende las etapas
- 45 i. preparar una suspensión acuosa de hematita finamente dividida de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10,
 ii. hacer reaccionar la suspensión acuosa de hematita finamente dividida con una sal de hierro, un agente de precipitación alcalino bajo el efecto de gases que contienen oxígeno o mediante reacción de hierro elemental, una sal de hierro y gases que contienen oxígeno para dar una suspensión de pigmento de hematita y
 iii. eventualmente aislar el pigmento contenido en la suspensión.
- 50 12. Procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 11, en el que cuando en la etapa ii) se realiza la reacción de la suspensión acuosa de hematita finamente dividida como germen con una sal de hierro en presencia de hierro metálico, en la etapa ii) se usa hierro metálico en una concentración de entre 20 y 100 g/l con respecto al volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción.
- 55 13. Procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, en el que cuando en la etapa ii) se realiza la reacción de la suspensión acuosa de hematita finamente dividida como germen con una sal de hierro en presencia de hierro metálico, la etapa ii) se realiza a temperaturas de entre 70 y 100 °C.
- 60 14. Procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 11 a 13, en el que cuando en la etapa ii) se realiza la reacción de la suspensión acuosa de hematita finamente dividida como germen con una sal de hierro, un agente de precipitación alcalino bajo el efecto de gases que contienen oxígeno, en la etapa ii) se gasifica la mezcla de reacción durante el calentamiento hasta la temperatura de reacción y/o durante la reacción con un gas que contiene oxígeno, preferentemente aire, entre 1 y 30
 65 litros por hora y litro de volumen de reacción durante un espacio de tiempo de entre 2 y 150 horas.