

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 721**

51 Int. Cl.:

**C01G 49/06** (2006.01)

**C09C 1/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2015 PCT/EP2015/070201**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2016 WO16034694**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2015 E 15759772 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 3189011**

54 Título: **Preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro**

30 Prioridad:

**05.09.2014 EP 14183797**

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

**26.10.2018**

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)**

**Kennedyplatz 1**

**50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**CZAPLIK, WALDEMAR;**

**KETTELER, GUIDO y**

**KISCHKEWITZ, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 687 721 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

Preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de pigmentos de rojo de óxido de hierro según el procedimiento de Penniman con nitrato (también denominado procedimiento de nitrato o procedimiento de rojo directo).

10 Los óxidos de hierro se aplican en muchos campos técnicos. Así se usan éstos por ejemplo como pigmentos de color en productos cerámicos, materiales de construcción, plásticos, pinturas, 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 almacenamiento magnéticos, tóners, ferrofluidos o en aplicaciones médicas tales como por ejemplo como medio de contraste para la tomografía de resonancia magnética.

15 Los óxidos de hierro pueden obtenerse 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 control dirigido de la reacción pueden prepararse así también partículas de goetita, magnetita y maghemita finamente divididas. Los pigmentos rojos  
20 preparados mediante este procedimiento presentan sin embargo una saturación de color comparativamente baja y se usan por tanto particularmente en la industria de materiales de construcción.

25 La preparación acuosa de hematita finamente dividida, que corresponde a la modificación  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es sin embargo claramente más costosa. Mediante uso de una etapa de maduración puede prepararse hematita, con adición de un óxido de hierro finamente dividido de la modificación maghemita,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o lepidocrocita,  $\gamma$ -FeOOH, como germen también mediante una precipitación acuosa directa [documentos US 5.421.878; EP0645437; WO 2009/100767].

Otro método para la preparación de pigmentos de rojo de óxido de hierro es el denominado proceso Penniman (documentos US 1.327.061; US 1.368.748; US 2.937.927; EP 1106577A: US 6.503.315; EP 1 293 480 A1; WO  
30 2013/045608 A1). A este respecto se preparan pigmentos de óxido de hierro debido a que el metal de hierro se disuelve con adición de una sal de hierro y de un germen de óxido de hierro y se oxida. 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 sobre hierro a temperatura elevada. Con esto se produce una suspensión de germen de hematita. Ésta se convierte de manera en sí conocida en una suspensión de pigmento  
35 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 una norma 130 comercial, y se usan por tanto particularmente en la industria de materiales de construcción. La norma 130 corresponde al estándar de referencia común para mediciones de color de pigmento de óxido de hierro Bayferrox® 130.

40 El documento EP 1106577A divulga una variante del procedimiento de Penniman que comprende la acción de ácido nítrico diluido sobre hierro a temperatura elevada para la generación de gérmenes, es decir óxidos de hierro finamente divididos con un tamaño de partícula inferior a o igual a 100 nm. La reacción de hierro con ácido nítrico es una reacción compleja y puede conducir dependiendo de las condiciones de ensayo o bien a una pasivación del  
45 hierro y con ello a una detención de la reacción o a una disolución del hierro con formación de nitrato de hierro disuelto. Los dos modos 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 este tipo para la preparación de hematita finamente dividida. A este respecto se lleva a reacción el hierro con ácido nítrico diluido a temperaturas entre 90 y 99 °C. El documento WO 2013/045608 describe un procedimiento para la preparación de  
50 pigmentos de rojo de óxido de hierro, en el que se mejoró la etapa de reacción de la preparación de los gérmenes, es decir de hematita finamente dividida con un tamaño de partícula inferior a o igual a 100 nm.

El procedimiento de Penniman según el estado de la técnica se realiza a escala técnica hasta ahora con medios sencillos. Por ejemplo se realiza la formación de pigmento, es decir la reacción de una suspensión de germen de  
55 hematita con hierro con gasificación con aire, sin mezclado mecánico o hidráulico. Sólo la gasificación con aire conduce en este caso a un fuerte mezclado de la mezcla de reacción. El procedimiento de Penniman con ácido nítrico se realiza a escala técnica (más de 10 m<sup>3</sup> de volumen de mezcla de reacción) según el estado de la técnica normalmente con volúmenes de gasificación de 7 a 10 m<sup>3</sup> por hora y m<sup>3</sup> de suspensión, de manera que en la mezcla de reacción se genera una fuerte convección y una fuerte formación de burbujas, comparable a una fuerte ebullición  
60 de un líquido, en la superficie de la mezcla de reacción. Los pigmentos de hematita preparados según el procedimiento de Penniman presentan habitualmente en el denominado testeo de laca habitual para pigmentos de óxido de hierro en una resina alquídica de aceite largo tixotrópica (de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11664-4:2011-07 y DIN EN ISO 787-25:2007) un valor a\* en tono puro de color de >25 unidades de CIELAB.

65 Estos procedimientos en sí eficientes, que permiten una preparación directa de óxidos de hierro rojos de alta calidad con una gran variación de los valores de color, presentan sin embargo los siguientes inconvenientes:

1. Emisión de óxidos de nitrógeno. Los óxidos de nitrógeno pueden ser tóxicos (por ejemplo los gases nitrosos NO, NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, también designado generalmente como "NO<sub>x</sub>"), generan humo, destruyen con radiación UV la capa de ozono de la atmósfera y son gases de efecto invernadero. Precisamente el monóxido de dinitrógeno es un gas de efecto invernadero más fuerte aproximadamente en el factor de 300 que el dióxido de carbono. El monóxido de dinitrógeno se calcula además entretanto como el agente destructor de ozono más fuerte. En el procedimiento de Penniman con ácido nítrico se producen tanto los gases nitrosos NO y NO<sub>2</sub> como también monóxido de dinitrógeno en cantidades notables.

2. En el procedimiento de Penniman con ácido nítrico se generan aguas residuales que contienen nitrógeno, que contienen en cantidades notables nitratos, nitritos y compuestos de amonio.

3. El procedimiento de Penniman con ácido nítrico requiere mucha energía, ya que deben calentarse grandes volúmenes de soluciones acuosas a temperaturas de 60 °C a 120 °C mediante alimentación de energía externa. Adicionalmente, mediante la entrada de gases que contienen oxígeno como agente de oxidación en la mezcla de reacción se descarga energía de la mezcla de reacción (destilación de vapor), que debe alimentarse de nuevo como calor.

Los óxidos de nitrógeno en el sentido de la presente invención son compuestos de nitrógeno-oxígeno. A este grupo pertenecen los gases nitrosos de fórmula general NO<sub>x</sub>, pudiendo presentar el nitrógeno distintos números de oxidación entre +1 y +5. Ejemplos de esto son NO (monóxido de nitrógeno, número de oxidación +2), NO<sub>2</sub> (dióxido de nitrógeno, número de oxidación +4), N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (número de oxidación +5). NO<sub>2</sub> se encuentra con su dímero N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (los dos números de oxidación +IV) en un equilibrio dependiente de la temperatura y presión. A continuación debe entenderse por NO<sub>2</sub> tanto el propio NO<sub>2</sub> como también su dímero N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. N<sub>2</sub>O (monóxido de dinitrógeno, gas de la risa, número de oxidación +1 ) pertenece también al grupo de los óxidos de nitrógeno, sin embargo no se encuentra en los gases nitrosos.

Por tanto existía el objetivo de facilitar un procedimiento eficaz y compatible con el medio ambiente para la preparación de pigmentos de rojo de óxido de hierro, que evitara los inconvenientes mencionados anteriormente, realizándose por un lado la preparación de pigmentos de rojo de óxido de hierro con un amplio espectro de color en alto rendimiento y minimizándose por otro lado la proporción de óxidos de nitrógeno emitidos al medioambiente y de energía emitida al medioambiente, y requiriéndose con ello menos energía para la preparación de los pigmentos de rojo de óxido de hierro.

Se encontró ahora un procedimiento para la preparación de pigmentos de rojo de óxido de hierro, que logra este objetivo, así como se proporcionó un dispositivo, en el que puede realizarse este procedimiento también a escala industrial, que comprende al menos la reacción de

- al menos hierro con
- una suspensión acuosa de germen de hematita, que contiene gérmenes de hematita que presentan un tamaño de partícula de 100 nm o menos y una superficie BET específica de 40 m<sup>2</sup>/g a 150 m<sup>2</sup>/g (medida según la norma DIN 66131), y
- una solución de nitrato de hierro(II)

en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C, generándose una suspensión de pigmento de hematita, añadiéndose la suspensión de germen de hematita a al menos hierro, y añadiéndose antes de la adición, tras la adición o de manera simultánea a la adición de la suspensión de germen de hematita la solución de nitrato de hierro(II) a la mezcla de al menos suspensión de germen de hematita y hierro de manera que del 80 % al 100 % del tiempo de reacción total asciende la concentración de nitrato de hierro(II) de 0,1 a 25 g / l de fase líquida, preferentemente de 1 a 20 g / l de fase líquida, calculada con respecto a Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> libre de agua.

El objeto de la presente invención está definido en las reivindicaciones 1-7. Las formas de realización descritas en el presente documento, que no están cubiertas por las reivindicaciones, sirven únicamente para la ilustración del contexto técnico de la presente invención.

En una forma de realización se realiza la reacción hasta que el pigmento de hematita presenta el tono de color deseado. El tono de color deseado se realiza en caso de pigmentos de rojo de óxido de hierro habitualmente en un testeo de laca con una resina alquídica de aceite largo tixotrópica (de acuerdo con las normas DIN EN ISO 11664-4:2011-07 y DIN EN ISO 787-25:2007). Para la comprobación de los valores de color de pigmentos de color inorgánicos se dispersa el pigmento en una pasta de aglutinante a base de una resina alquídica de aceite largo no secante (L64). La pasta pigmentada se unta en un disco de pastas y a continuación en comparación con el pigmento de referencia se evalúa colorimétricamente. A este respecto se determinan los índices colorimétricos y diferencias de color en el espacio cromático CIELAB aproximadamente uniforme en tono puro de color y aclaramiento. Para el tono de color del pigmento representan los valores a\* y b\* en el testeo de laca los parámetros más adecuados.

En otra forma de realización comprende el procedimiento de acuerdo con la invención la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita según métodos habituales.

5 La reacción de hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro(II) en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C se denomina también formación de pigmento.

10 Los pigmentos de rojo de óxido de hierro preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan la modificación de hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y se denominan por tanto también en relación con esta invención pigmentos de hematita.

10 La formación de pigmento de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en una forma de realización en un reactor de acuerdo con la figura 1.

15 La invención comprende además dispositivos adecuados para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención. Éstos se explican en más detalle a continuación por medio de la figura 1.

En la figura 1 está reproducida la representación de un dispositivo.

20 En la figura 1 significan:

20	A	gas que contiene oxígeno
	Fe	hierro
	AQ-Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	solución de nitrato de hierro(II)
	S-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	suspensión de germen de hematita
25	PAQ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	suspensión de pigmento de hematita
	H <sub>2</sub> O	agua
	NOX	flujo de materia que contiene óxido nítrico (gas de escape procedente de la preparación de la suspensión de pigmento de hematita)
	1	reactor para la preparación de suspensión de pigmento de hematita
30	11	recipiente de reacción
	12	recipiente para hierro
	13	unidad de gasificación
	111	entrada para solución de nitrato de hierro(II), suspensión de germen de hematita
	112	salida para NOX
35	113	salida para suspensión de pigmento de hematita
	114	salida para fase líquida
	115	entrada para fase líquida
	2	dispositivo de agitación
	21	accionamiento
40	22	conexión entre accionamiento y elemento de agitación
	23	elemento de agitación
	31	bomba

45 El reactor 1 comprende normalmente uno o varios recipientes de reacción de materiales, que son estables frente a las materias primas. De manera sencilla, los recipientes de reacción pueden ser por ejemplo recipientes mamposteados o enlosados empotrados en la tierra. Los reactores comprenden por ejemplo también recipientes de vidrio, plásticos resistentes a ácido nítrico, tales como por ejemplo politetrafluoroetileno (PTFE), acero, por ejemplo acero esmaltado, acero revestido de plástico o lacado, acero inoxidable con el número de material 1.44.01. Los recipientes de reacción pueden estar abiertos o cerrados. En formas de realización preferentes de la invención están los recipientes de reacción cerrados. Los recipientes de reacción están normalmente para temperaturas entre 0 y 150 °C y para presiones de 0,05 MPa (0,05 megapascal corresponden a 0,5 bar) a 1,5 MPa (1,5 megapascal corresponden a 15 bar). Un reactor 1 preferente está reproducido en la figura 1. El reactor 1 presenta al menos un recipiente de reacción 11, un recipiente 12 para hierro, una unidad de gasificación 13 para el al menos un gas que contiene oxígeno A, una entrada 111 para al menos una solución de nitrato de hierro(II) y suspensión de germen de hematita, una salida 112 para un flujo de materia que contiene óxido nítrico NOX, una salida 113 para la suspensión de pigmento de hematita, una salida para la fase líquida 114, una entrada para la fase líquida 115, un dispositivo de agitación 2 que comprende un accionamiento 21, una conexión entre el accionamiento y el elemento de agitación 22, un elemento de agitación 23, y una bomba 31. La salida 114, la entrada 115 y la bomba 31 están conectadas entre sí a través de un conducto de modo que la fase líquida pueda transportarse a través de éste en el circuito fuera del recipiente de reacción 11 y de nuevo hacia el interior del recipiente de reacción 11. Otro reactor 1 preferente presenta al menos un recipiente de reacción 11, un recipiente 12 para el hierro, una unidad de gasificación 13 para el al menos un gas que contiene oxígeno A, una entrada 111 para al menos la solución de nitrato de hierro(II) y la suspensión de germen de hematita, una salida 112 para un flujo de materia que contiene óxido nítrico NOX, una salida 113 para la suspensión de pigmento de hematita, un dispositivo de agitación 2 que comprende un accionamiento 21, una conexión entre el accionamiento y el elemento de agitación 22 y un elemento de agitación 23. Otro reactor 1 preferente presenta al menos un recipiente de reacción 11, un recipiente 12 para el

hierro, una unidad de gasificación **13** para el al menos un gas que contiene oxígeno **A**, una entrada **111** para al menos la solución de nitrato de hierro(II) y la suspensión de germen de hematita, una salida **112** para un flujo de materia que contiene óxido nítrico **NOX**, una salida **113** para la suspensión de pigmento de hematita, una salida para la fase líquida **114**, una entrada para la fase líquida **115** y una bomba **31**.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención se describe a continuación detalladamente. Las suspensiones de germen de hematita acuosas usadas en el procedimiento de acuerdo con la invención y los gérmenes de hematita contenidos en las mismas se conocen por el estado de la técnica. Para ello se remite a la descripción del estado de la técnica. Los gérmenes de hematita contenidos en las suspensiones de germen de hematita que contienen agua comprenden aquéllos con un tamaño de partícula de 100 nm o menos y una superficie BET específica de 40 m<sup>2</sup>/g a 150 m<sup>2</sup>/g, (medida según la norma DIN 66131). El criterio del tamaño de partícula se cumple entonces cuando al menos el 90 % de los gérmenes de hematita presenta un tamaño de partícula de 100 nm o menos, de manera especialmente preferente de 30 nm a 90 nm. La suspensión de germen de hematita acuosa usada en el procedimiento de acuerdo con la invención comprende normalmente gérmenes de hematita con una forma de partícula redonda, ovalada o hexagonal. La hematita finamente dividida presenta normalmente una alta pureza. Como metales extraños están contenidos en la chatarra de hierro usada para la preparación de la suspensión de germen de hematita por regla general manganeso, cromo, aluminio, cobre, níquel, cobalto y/o titanio en las más diversas concentraciones, que pueden precipitar en la reacción con ácido nítrico también para dar óxidos u oxihidróxidos y pueden incorporarse en la hematita finamente dividida. Normalmente, los gérmenes de hematita contenidos en la suspensión de germen de hematita que contiene agua presentan un contenido de manganeso del 0,1 % al 0,7 % en peso, preferentemente del 0,4 % al 0,6 % en peso. Con gérmenes de esta calidad pueden prepararse pigmentos de óxido de hierro rojo de color intenso.

25 Las soluciones de nitrato de hierro(II) usadas en el procedimiento de acuerdo con la invención se conocen por el estado de la técnica. Para ello se remite a la descripción del estado de la técnica. Normalmente, estas soluciones de nitrato de hierro(II) presentan concentraciones de 50 a 150 g/l de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (indicación de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> con respecto a la sustancia libre de agua). Además del Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pueden contener las soluciones de nitrato de hierro(II) también cantidades de 0 a 50 g/l de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Sin embargo, ventajosamente son posibles cantidades bajas de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

30 Como hierro se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención habitualmente hierro en forma de alambre, chapas, clavos, gránulos o virutas gruesas. A este respecto son las piezas individuales de cualquier forma y presentan habitualmente un espesor (por ejemplo medido como diámetro de un alambre o como espesor de una chapa) de aproximadamente 0,1 milímetros hasta aproximadamente 10 mm milímetros. El tamaño de haces de alambre o de chapas que se usan en el procedimiento se calcula habitualmente según puntos de vista practicables. Así debe poder llenarse el reactor con esta materia prima sin dificultades, lo que se realiza por regla general mediante un orificio de acceso. Tal hierro se genera entre otras cosas como chatarra, o como producto secundario en la industria del procesamiento de metales, por ejemplo chapa para estampar.

40 El hierro usado en el procedimiento de acuerdo con la invención presenta por regla general un contenido de hierro de >90 % en peso. Como impurezas aparecen en este hierro habitualmente metales extraños tales como por ejemplo manganeso, cromo, silicio, níquel, cobre y otros elementos. Puede usarse sin embargo también sin inconvenientes hierro con un grado de pureza más alto. Normalmente se usa hierro en una cantidad entre 20 y 150 g/l con respecto al volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción de acuerdo con la invención. En otra forma de realización preferente se distribuye el hierro, preferentemente en forma de chapas para estampar o alambres, en el recipiente de hierro sobre su superficie con una densidad aparente preferente inferior a 2000 kg/m<sup>3</sup>, de manera especialmente preferente inferior a 1000 kg/m<sup>3</sup>. La densidad aparente puede realizarse por ejemplo mediante flexión de chapas al menos de una calidad de hierro y/o mediante colocación dirigida del hierro. Esto conduce a que normalmente más del 90 por ciento en volumen del gas que contiene oxígeno introducido mediante soplado por debajo del recipiente de hierro pasa por el recipiente de hierro, sin que se acumule el gas que contiene oxígeno por debajo del recipiente de hierro.

50 El recipiente de hierro, por ejemplo recipiente **12**, permite un intercambio de la suspensión y el gas por orificios presentes en el recipiente de hierro. Pueden representar formas de realización típicas del recipiente de hierro bases de tamiz, bases perforadas o rejillas. En una forma de realización, la proporción entre la superficie acumulada de orificios y la superficie total del recipiente asciende a de 0,1 a 0,9, preferentemente a de 0,1 a 0,3. Las perforaciones u orificios necesarios para el intercambio de suspensión se seleccionan normalmente de modo que se evite en gran parte caídas del hierro por el recipiente de hierro. El recipiente de hierro, por ejemplo recipiente **12**, puede corresponder por el diámetro al diámetro interno del reactor, por ejemplo al diámetro interno del recipiente de reacción **11**, o también puede diseñarse más pequeño. En el último caso se coloca preferentemente de manera lateral en el dispositivo del recipiente de hierro una pared que evite una caída del hierro. Esta pared puede ser permeable a la suspensión, por ejemplo realizada como rejilla, o puede ser impermeable a la suspensión y por ejemplo corresponder a la forma de un tubo o de un paralelepípedo abierto por arriba.

65 En el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la reacción de al menos hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro(II) en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C.

El al menos un gas que contiene oxígeno se selecciona preferentemente de aire, oxígeno, aire calentado por la temperatura ambiente o aire enriquecido con vapor de agua.

5 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se dispone hierro y entonces se añade la suspensión de germen de hematita al hierro. En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se dispone una mezcla de hierro y agua y entonces se añade la suspensión de germen de hematita a la mezcla de hierro y agua. En otra forma de realización puede ascender a este respecto la temperatura de la mezcla que resulta de esto en cada caso a de 10 a 99 °C.

10 En otras formas de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, tras la adición o simultáneamente a la adición de la suspensión de germen de hematita se añade la solución de nitrato de hierro(II) a la mezcla de al menos el hierro y suspensión de germen de hematita de manera que la concentración de nitrato de hierro(II) asciende a de 0,1 a 25 g/l de fase líquida, preferentemente de 1 a 20 g/l de fase líquida, calculada con respecto a  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  libre de agua. En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, antes de la adición de la suspensión de germen de hematita se añade la solución de nitrato de hierro(II) a al menos el hierro de manera que la concentración de nitrato de hierro(II) asciende a de 0,1 a 25 g/l de fase líquida, preferentemente de 1 a 20 g/l de fase líquida, calculada con respecto a  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  libre de agua. En una forma de realización preferente asciende a este respecto la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de la solución de nitrato de hierro(II) a de 70 a 99 °C. El contenido de nitrato de hierro(II) se determina normalmente de manera indirecta a través de la medición del contenido de hierro(II) de una muestra de la fase líquida por medio de una titulación potenciométrica, de una muestra acidificada con ácido clorhídrico de la fase líquida con sulfato de cerio(III). La concentración máxima de nitrato de hierro(II) con respecto a la fase líquida se determina mediante la velocidad de la adición de la solución de nitrato de hierro(II) a la mezcla de al menos hierro y suspensión de germen de hematita. Durante el procedimiento de acuerdo con la invención se consume nitrato de hierro(II) por la reacción con el hierro. El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza de manera que del 80 % al 100 % de todo el tiempo de reacción ascienda la concentración de nitrato de hierro(II) a de 0,1 a 25 g/l de fase líquida, preferentemente de 1 a 20 g/l de fase líquida, calculada con respecto a  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  libre de agua. En otra forma de realización preferente se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención de manera que del 80 % al 100 %, del intervalo del tiempo de reacción de 0 a 50 horas ascienda la concentración de nitrato de hierro(II) a de 0,1 a 25 g/l de fase líquida, preferentemente de 1 a 20 g/l de fase líquida, calculada con respecto a  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  libre de agua. Como inicio del tiempo de reacción se define de acuerdo con la invención el inicio de la adición de la solución de nitrato de hierro(II) y como final del tiempo de reacción la finalización de la gasificación con el al menos un gas que contiene oxígeno. El inicio de la adición de la solución de nitrato de hierro(II) se define de acuerdo con la invención como el momento en el que se añadió ya el 1 % en peso de toda la cantidad de nitrato de hierro(II) a la mezcla de al menos hierro y suspensión de germen de hematita. La finalización de la gasificación con el al menos un gas que contiene oxígeno se define de acuerdo con la invención como el momento en el que la gasificación con el al menos un gas que contiene oxígeno asciende a por debajo de 0,1 m<sup>3</sup> de volumen de gas / m<sup>3</sup> de volumen de mezcla de reacción / hora.

40 Durante el procedimiento de acuerdo con la invención se forma el pigmento sobre el germen de hematita contenido en la fase líquida, de manera que se genera una suspensión de pigmento de hematita, cuyos valores de color, preferentemente sus valores a\* y b\* en el testeo de laca, se modifican durante la reacción mediante el tamaño y/o morfología de partícula que se modifica durante la formación de pigmento. Mediante medición de los valores de color del pigmento de hematita contenido en la suspensión de pigmento de hematita se determina el momento en el que se interrumpe el procedimiento de acuerdo con la invención. El procedimiento de acuerdo con la invención se interrumpe cuando el pigmento de hematita en el testeo de laca presenta el tono de color deseado, preferentemente los valores a\* y b\* deseados en el tono puro de color o en el aclaramiento. Esto se realiza mediante finalización de la gasificación, eventualmente mediante enfriamiento simultáneo de la mezcla de reacción hasta una temperatura por debajo de 70 °C. Los tiempos de reacción típicos para la reacción de acuerdo con la invención se encuentran en de 10 a 150 horas, dependiendo del tono de color deseado.

50 En una forma de realización preferente se realiza, tras la reacción de acuerdo con la invención, la separación del pigmento de hematita de la suspensión de hematita según métodos habituales, preferentemente mediante filtración y/o sedimentación y/o centrifugación. Igualmente de manera preferente se realiza el lavado de la torta de filtro obtenida tras la separación y el secado posterior de la torta de filtro. Igualmente de manera preferente, antes de la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita se realizan una o varias etapas de tamizado, de manera especialmente preferente con distintos anchos de malla y con anchos de malla decrecientes. Esto tiene la ventaja de que debido a ello se separan cuerpos extraños, por ejemplo piezas metálicas, de la suspensión de pigmento de hematita, que por el contrario impurificarían el pigmento de hematita.

60 Para la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita pueden realizarse todos los procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo sedimentación con separación final de la fase acuosa o filtración a través de prensas de filtro, por ejemplo a través de prensas de filtro de membrana.

65 En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención puede añadirse al menos una sal de sulfato, por ejemplo sulfato de hierro(II) y/o un sulfato alcalino o alcalinotérreo, preferentemente sulfato de hierro(II) y/o sulfato de sodio, a la suspensión de pigmento de hematita durante o antes del tamizado y/o durante o

antes de la separación. Esto tiene la ventaja de que se acelera la sedimentación del pigmento de hematita a partir de la suspensión de pigmento de hematita. Esto facilita la siguiente separación del pigmento de hematita.

Eventualmente se realiza a continuación al menos un lavado del sedimento o torta de filtro así separados.  
 5 Eventualmente se realiza tras la separación y/o el lavado un secado del pigmento de hematita así separado, por ejemplo con secadoras de filtro, secadoras de banda, secadoras amasadoras, secadoras giratorias instantáneas, armarios de secado o secadoras pulverizadoras. Preferentemente se realiza el secado con secadoras de banda, secadoras de disco, secadoras amasadoras y/o secadoras pulverizadoras.

10 Sorprendentemente se encontró que en el procedimiento de acuerdo con la invención, en comparación con el procedimiento según el estado de la técnica en el que se añade la solución de nitrato de hierro(II) al inicio de la formación de pigmento a la vez, se genera claramente más pigmento de hematita por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  usado. En el procedimiento de acuerdo con la invención, en comparación con el procedimiento según el estado de la técnica, procede una mayor proporción del  $\text{Fe}^{3+}$  contenido en el pigmento de hematita del hierro y una proporción menor del  $\text{Fe}^{3+}$  contenido en el pigmento de hematita del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ . En el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica, en el que se añade la solución de nitrato de hierro(II) a la vez a la mezcla de suspensión de germen de hematita, hierro y agua y la cantidad de gasificación asciende a por ejemplo  $10 \text{ m}^3$  de aire /  $\text{m}^3$  de volumen de mezcla de reacción / hora, se generan habitualmente  $1,7 \text{ kg}$  de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por  $\text{kg}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  o menos. Sin embargo si se reduce la cantidad de gasificación por ejemplo hasta  $2 \text{ m}^3$  de aire /  $\text{m}^3$  de volumen de mezcla de reacción / hora, se forman sólo  $0,6 \text{ kg}$  de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por  $\text{kg}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  o menos. Si se realiza la formación de pigmento de acuerdo con la invención con mezclado mecánico y/o hidráulico y una cantidad de gasificación de igualmente  $2 \text{ m}^3$  de aire /  $\text{m}^3$  de volumen de mezcla de reacción / hora y se añade a la vez la solución de nitrato de hierro(II) al inicio de la formación de pigmento, se generan sin embargo  $1,2 \text{ kg}$  de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por  $\text{kg}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  o más, preferentemente de  $1,2$  a  $2,2 \text{ kg}$  de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por  $\text{kg}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ .

25 En otra forma de realización comprende el procedimiento de acuerdo con la invención la reacción de hierro, suspensión de germen de hematita, que contiene gérmenes de hematita que presentan un tamaño de partícula de  $100 \text{ nm}$  o menos y una superficie BET específica de  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  (medida según la norma DIN 66131), y solución de nitrato de hierro(II) en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de  $70$  a  $99 \text{ }^\circ\text{C}$ , caracterizado por que se realiza la reacción con mezclado de la fase líquida por medio de mezclado mecánico y/o hidráulico y la gasificación con al menos un gas que contiene oxígeno con un volumen de gasificación de  $6 \text{ m}^3$  de volumen de gas /  $\text{m}^3$  de volumen de mezcla de reacción / hora o menos, preferentemente de  $0,2$  a  $6 \text{ m}^3$  de volumen de gas /  $\text{m}^3$  de volumen de mezcla de reacción / hora, de manera especialmente preferente de  $0,2$  a  $5 \text{ m}^3$  de volumen de gas /  $\text{m}^3$  de volumen de mezcla de reacción / hora, de manera muy especialmente preferente de  $0,2$  a  $3 \text{ m}^3$  de volumen de gas /  $\text{m}^3$  de volumen de mezcla de reacción / hora.

El procedimiento de acuerdo con la invención se describe en más detalle a continuación. Por mezclado mecánico y/o hidráulico se entiende el mezclado de la fase líquida por medio de dispositivos adecuados. De acuerdo con la invención contiene la fase líquida también sólidos suspendidos en ésta tal como los gérmenes de hematita o el pigmento de hematita así como otros sólidos, tales como por ejemplo partículas de hierro. En el caso del mezclado mecánico, los dispositivos adecuados comprenden dispositivos de agitación, por ejemplo agitadores axiales, agitadores radiales y agitadores tangenciales. Los dispositivos de agitación, tal como el dispositivo de agitación **2** en la figura 1, presentan al menos un elemento de agitación, tal como el elemento de agitación **23** en la figura 1, por ejemplo hélices, espirales o palas, que generan una corriente de la fase líquida. Los dispositivos de agitación presentan además normalmente un accionamiento, tal como el accionamiento **21** en la figura 1, por ejemplo un motor, y una conexión entre el elemento de agitación y el accionamiento **22**, por ejemplo un árbol o un acoplamiento magnético. Dependiendo del tipo de agitador se generan corrientes en dirección radial, es decir de manera perpendicular al eje del agitador, o en dirección axial, es decir de manera paralela al eje del agitador, o mezclas de las mismas. Por ejemplo, los agitadores de pala generan preferentemente corrientes radiales, los agitadores de palas inclinadas y los agitadores de hélice generan corrientes axiales. Las corrientes axiales pueden estar dirigidas hacia arriba o hacia abajo. En el contexto de la presente invención se prefiere un mezclado mecánico de la fase líquida, que está dirigido axialmente de abajo arriba con respecto al hierro. Debido a ello se garantiza que también se mezcla la fase líquida que se encuentra en las cavidades de las partículas de hierro, con la fase líquida que se encuentra fuera de las cavidades de las partículas de hierro. Preferentemente se encuentra el al menos un elemento de agitación por debajo y/o por encima del hierro. Igualmente como agitadores se prefieren agitadores axiales, de manera especialmente preferente agitadores de palas inclinadas o agitadores de hélices.

En una forma de realización están presentes, en el caso de elementos de agitación que actúan radialmente, adicionalmente disruptores de corriente en el lado interno de la pared del recipiente de reacción **1**. Debido a ello se evita la rotación conjunta de la fase líquida y la formación de trombas que se producen mediante esto.

El grado del mezclado mecánico se define a través de la velocidad periférica externa del elemento de agitación, por ejemplo del elemento de agitación **23**. Las velocidades periféricas preferentes ascienden a  $0,5$  -  $15 \text{ m/s}$ , medida en el perímetro del círculo que se forma por el diámetro del elemento de agitación. La entrada de potencia en la fase líquida, que puede deducirse por medio de la absorción de potencia del agitador, asciende de acuerdo con la invención a de  $0,1$  a  $5 \text{ kW}$  por  $\text{m}^3$  de volumen de mezcla de reacción, preferentemente de  $0,4$  a  $3 \text{ kW}$  por  $\text{m}^3$  de

volumen de mezcla de reacción. La proporción del diámetro de elemento de agitación con respecto al diámetro interno del reactor asciende preferentemente a de 0,1 a 0,9. La entrada de potencia en la fase líquida se calcula a partir de la absorción de potencia del agitador multiplicada por el grado de acción del agitador en porcentaje. Los grados de acción típicos de agitadores, que se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención, se encuentran entre el 70 y el 90 %.

En el contexto de la invención se prefieren especialmente velocidades periféricas de 1 a 15 m/s y una entrada de potencia de al menos  $0,4 \text{ kW/m}^3$  de volumen de mezcla de reacción.

Un mezclado hidráulico se realiza con ayuda de una bomba, por ejemplo la bomba **31**, que extrae la fase líquida del reactor en una salida, por ejemplo la salida **114**, y la alimenta al reactor de nuevo en otro sitio en una entrada, por ejemplo la entrada **115**. En la entrada y salida así como en toda la mezcla de reacción se generan según esto corrientes. En el contexto de la invención se prefieren cantidades de recirculación por bombeo de 0,1 a 20 volúmenes de mezcla de reacción/hora. Por ejemplo asciende la cantidad de recirculación por bombeo con  $30 \text{ m}^3$  de volumen de mezcla de reacción y un valor de 5 volúmenes de mezcla de reacción / hora a  $150 \text{ m}^3/\text{hora}$ . En otra forma de realización se prefieren cantidades de recirculación por bombeo que generen una velocidad de corriente en la entrada, por ejemplo la entrada **115**, de al menos 0,05 m/s, preferentemente de al menos 0,06 a 15 m/s. Según esto se miden las velocidades de corrientes en la entrada directamente en el paso del conducto, desde el que fluye la fase líquida bombeada en la mezcla de reacción hacia el espacio interno del reactor. En otra forma de realización está dirigida la corriente desde la entrada, por ejemplo la entrada **115**, hacia el recipiente de hierro, por ejemplo el recipiente de hierro **12**, preferentemente está dirigida desde por debajo del recipiente de hierro hacia el recipiente de hierro con una distancia de menos de 2 m, preferentemente menos de 1 m. En otra forma de realización está realizada la entrada, por ejemplo la entrada **115**, como tubería o como radiador de dos sustancias o como boquilla.

Ha de mencionarse en este punto que el contexto de la invención comprende todas las combinaciones discretas y posibles de los intervalos generales mencionados anteriormente y expuestos a continuación o componentes, intervalos de valores o parámetros de procedimiento mencionados en intervalos preferentes.

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la reacción de al menos hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro(II) de manera que al menos la fase líquida existente durante la reacción se mezcla por medio de mezclado mecánico y/o hidráulico. Dado que se encuentra hematita suspendida en la fase líquida, se realiza el mezclado mecánico y/o hidráulico preferentemente de manera que la hematita suspendida en la fase líquida permanece distribuida de manera uniforme en la fase líquida y no se acumula en la parte inferior de la fase líquida.

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la reacción de al menos hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro(II) de manera que ésta se realiza con una gasificación con al menos un gas que contiene oxígeno con un volumen de gasificación de  $6 \text{ m}^3$  de volumen de gas /  $\text{m}^3$  de volumen de mezcla de reacción / hora o menos, preferentemente de 0,2 a  $6 \text{ m}^3$  de volumen de gas /  $\text{m}^3$  de volumen de mezcla de reacción / hora, de manera especialmente preferente de 0,2 a  $5 \text{ m}^3$  de volumen de gas /  $\text{m}^3$  de volumen de mezcla de reacción / hora, de manera muy especialmente preferente de 0,2 a  $3 \text{ m}^3$  de volumen de gas /  $\text{m}^3$  de volumen de mezcla de reacción / hora. La mezcla de reacción comprende de acuerdo con la invención todas las materias primas y los productos sólidos, líquidos y gaseosos que se producen a partir de éstas. Durante la reacción se produce también un flujo de materia que contiene óxido nítrico **NOX**. En una forma de realización preferente se conduce el flujo de materia que contiene óxido nítrico **NOX** fuera del reactor, por ejemplo a través de la salida **112** del reactor **1**. El volumen de mezcla de reacción se define de acuerdo con la invención como el volumen total de las partes constituyentes líquidas y sólidas de la mezcla de reacción, que se encuentra en un respectivo momento de la reacción en el recipiente de reacción, por ejemplo en el reactor **1**. El volumen de mezcla de reacción puede determinarse por ejemplo en cualquier momento de la reacción a través de una visualización del nivel del reactor, en el que se realiza la reacción.

La gasificación con al menos un gas que contiene oxígeno se realiza preferentemente de manera que el al menos un gas que contiene oxígeno se introduce por debajo del recipiente de hierro, por ejemplo el recipiente **12**, en la fase líquida de la mezcla de reacción. Preferentemente se usa para la introducción del gas una unidad de gasificación, por ejemplo la unidad de gasificación **13**, tal como por ejemplo un anillo de gasificación, boquillas, radiadores de (dos) sustancias o una tubería dotada de orificios, que se encuentra dentro de la mezcla de reacción. Para ello debe presentar el al menos un gas que contiene oxígeno una presión suficiente para poder actuar contra la presión hidrostática de la columna de líquido de la mezcla de reacción.

Sorprendentemente se encontró que en el procedimiento de acuerdo con la invención, en comparación con el procedimiento según el estado de la técnica en el que la formación de pigmento tiene lugar con cantidades de gasificación bajas sin mezclado mecánico y/o hidráulico, se genera claramente más pigmento de hematita por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  usado. En el procedimiento de acuerdo con la invención, en comparación con el procedimiento según el estado de la técnica, una mayor proporción del  $\text{Fe}^{3+}$  contenido en el pigmento de hematita procede del hierro y una menor proporción del  $\text{Fe}^{3+}$  contenido en el pigmento de hematita procede del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ . En el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica, en el que se usan las cantidades de gasificación de  $6 \text{ m}^3$  de volumen de gas /

m<sup>3</sup> de volumen de mezcla de reacción / hora de tiempo de reacción o menos, sin embargo no se realiza ningún mezclado mecánico y/o hidráulico, se generan habitualmente 1,0 kg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por kg de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o menos. En el procedimiento de acuerdo con la invención se generan sin embargo 1,2 kg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por kg de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o más, preferentemente de 1,2 a 2,5 kg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por kg de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Debido a ello se vuelve el procedimiento más económico, dado que para la preparación se requiere menos solución de nitrato de hierro(II), que a diferencia del hierro usado debe prepararse por separado. Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención mediante los volúmenes de gasificación más bajos en comparación con el estado de la técnica se descargan claramente menos óxidos de nitrógeno en la fase gaseosa. En el procedimiento según el estado de la técnica, en el que se usa una alta cantidad de gasificación superior a 6 m<sup>3</sup> de volumen de gas / m<sup>3</sup> de volumen de mezcla de reacción / hora de tiempo de reacción de gas que contiene oxígeno, sin embargo no se realiza ningún mezclado mecánico y/o hidráulico, se emiten normalmente 80 g de gases nitrosos como NO y NO<sub>2</sub> (siempre calculado como NO<sub>2</sub>) por kilogramo de pigmento generado o más así como 40 g de monóxido de dinitrógeno por kilogramo de pigmento generado o más de la mezcla de reacción en el aire ambiente. Adicionalmente sirven los propios óxidos de nitrógeno disueltos en la fase líquida como agentes de oxidación como el al menos un gas que contiene oxígeno que oxida hierro para dar Fe<sup>3+</sup>. Según esto se reducen los óxidos de nitrógeno, en los que el nitrógeno presenta los números de oxidación +1 a +5, o bien para dar nitrógeno, es decir para dar N<sub>2</sub>, que presenta el número de oxidación 0, o para dar compuestos de amonio, en los que el nitrógeno presenta el número de oxidación -3. Mediante esto se producen en el procedimiento de acuerdo con la invención cantidades claramente más bajas de óxidos de nitrógeno y o compuestos de amonio, que deben eliminarse de manera costosa mediante lavado de gases u otros métodos de purificación de gases o aguas residuales. Además, mediante los volúmenes de gasificación más bajos en comparación con el estado de la técnica se descarga claramente menos energía desde la mezcla de reacción calentada hasta de 70 a 99 °C en la fase gaseosa. Dado que la cantidad de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formado por kg de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aumenta claramente con igual cantidad de gasificación, puede reducirse en igual medida de manera correspondiente a esto, sin pérdidas de rendimiento de pigmento de hematita, la cantidad de nitrato de hierro usado en la formación de pigmento.

### **Ejemplos y métodos:**

#### **Determinación por titulación de hierro(II) y hierro(III):**

El contenido de nitrato de hierro(II) puede determinarse indirectamente por medio de la medición del contenido de hierro(II) a través de una titulación potenciométrica de una solución de muestra acidificada con ácido clorhídrico con sulfato de cerio(III).

#### **Medición de NO<sub>x</sub>**

Se realizaron mediciones de NO<sub>x</sub> con un analizador de gases PG 250 de la empresa Horriba, (procedimiento de quimioluminiscencia). Las indicaciones sobre la formación de NO<sub>x</sub> se indicaron en relación con el rendimiento de pigmento (calculado como NO<sub>2</sub>, en g de NO<sub>2</sub> / kg de pigmento). Las emisiones de NO<sub>x</sub>, que se formaron en la preparación de las sustancias de partida germen de hematita y nitrato de hierro, no están incluidas conjuntamente.

#### **Medición de N<sub>2</sub>O**

Se realizaron mediciones del gas de la risa por medio de una determinación cuantitativa de cromatografía de gases y/o por medio de medición de infrarrojo. Las indicaciones sobre la formación de N<sub>2</sub>O se indicaron en relación con el rendimiento de pigmento (g de N<sub>2</sub>O/kg de pigmento). Las emisiones de N<sub>2</sub>O, que se formaron en la preparación de las sustancias de partida germen de hematita y nitrato de hierro, no están incluidas conjuntamente.

#### **Ejemplos 1-8:**

Los ejemplos 1 a 8 se realizaron en el mismo reactor a escala comparativa (cantidades de uso de hierro entre 55 y 60 kg), ajustándose las condiciones idénticas, así como las proporciones relativas idénticas entre las cantidades de las materias primas y de los volúmenes de las soluciones. El hierro usado se encuentra generalmente en exceso. Como parámetros se variaron: cantidad de gasificación por volumen; agitación: sí o no, velocidad de agitación, recirculación por bombeo: sí o no, cantidad de recirculación por bombeo, velocidad de flujo. Estos parámetros están indicados en la tabla 1 para cada ejemplo.

Una descripción de ensayo detallada está indicada a continuación para el ejemplo 7.

Se dispusieron 55 kg de chapa de hierro con un espesor de aproximadamente 1 mm en un reactor de 1 m<sup>3</sup>, equipado con fondo perforado (ancho de malla de aprox. 10 mm), anillo de gasificación (en el fondo del reactor), recirculación por bombeo y agitador de palas inclinadas. El anillo de gasificación y el agitador están colocados por debajo del fondo perforado, la salida de la recirculación por bombeo lateralmente en el apilamiento de hierro, la succión de la recirculación por bombeo en el fondo del reactor. La chapa de hierro con una densidad aparente de 0,6-0,8 kg/l se distribuyó de manera uniforme en el fondo perforado. A continuación se añadió agua, solución de nitrato de hierro(II) (que corresponde a 25,2 kg de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> calculados como Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> libre de agua, concentración de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 120 g/l,) y suspensión de germen de hematita (que corresponde a 16,1 kg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, concentración 130

g/l), en las cantidades de modo que se consiguiera un volumen de mezcla de reacción de 700 litros y la concentración de germen (calculado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  libre de agua) ascendiera a 23 g/l y la concentración de nitrato de hierro (calculado como  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  libre de agua) ascendiera a 36 g/l. La mezcla se calentó con agitador conectado (140 rpm, 3,7 m/s, agitador de palas inclinadas, 50 cm de diámetro) y recirculación por bombeo conectada hasta 85 °C y tras alcanzar la temperatura se gasificó con 2 m<sup>3</sup> de aire / volumen de mezcla de reacción / hora durante 70 horas, hasta que se consiguió una concentración de nitrato de hierro(II) inferior a 0,1 g/l de mezcla de reacción. La agitación y la recirculación por bombeo se continuó durante toda la duración de la reacción. Tras finalizar la gasificación se midió una concentración de nitrato de hierro(II) de <0,1 g/l de fase líquida. Entonces se filtró la mezcla de reacción a través de una prensa de filtro y se lavó el pigmento de hematita obtenido con agua. El pigmento de hematita se secó a continuación a 80 °C hasta obtener una humedad residual inferior al 5 % en peso. A continuación se trituró la torta de filtro secada mecánicamente con un triturador. El pigmento de hematita se obtuvo así en forma de polvo en un rendimiento de 67,0 kg. La cantidad de germen usada como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  asciende a 16,1 kg, la cantidad de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formado de nuevo (67,0 kg - 16,1 kg) asciende a 50,9 kg. La cantidad de nitrato de hierro(II) que ha reaccionado asciende a 25,2 kg. A partir de esto se calcula un cociente de 50,9 kg/25,2 kg = 2,0 kg de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por kg de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ .

En la tabla 1 están indicados los parámetros de procedimiento variados para los ejemplos 1-3 (ejemplos de comparación) y ejemplos 4 a 8 (ejemplos de referencia) así como el cociente de kg de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por kg de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ . En la tabla 2 están expuestos los resultados para las cantidades de gases de escape formados  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$ .

**Tabla 1:**

Ejemplo	Agitación	Recirculación por bombeo	Cantidad de gasificación por volumen [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h]	kg de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ formado / kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ consumido
1 (para la comparación)	no	no	1	0,3
2 (para la comparación)	no	no	2	0,6
3 (para la comparación)	no	no	10	1,7
4	50 RPM (1,3 m/s de velocidad periférica) (entrada de potencia 0,19 kW/m <sup>3</sup> )	no	2	1,3
5	80 RPM (2,1 m/s de velocidad periférica, entrada de potencia 0,3 kW/m <sup>3</sup> )	no	2	1,5
6	140 RPM (3,7 m/s de velocidad periférica, entrada de potencia 0,71 kW/m <sup>3</sup> )	no	2	1,8
7	140 RPM (3,7 m/s de velocidad periférica, entrada de potencia 0,71 kW/m <sup>3</sup> )	12 m <sup>3</sup> /h	2	2,0
8	no	12 m <sup>3</sup> /h	2	1,4

**Tabla 2:**

Ejemplo	Cantidad de $\text{NO}/\text{NO}_2$ [calculada como $\text{NO}_2$ en g/kg de pigmento de hematita]	Cantidad de $\text{N}_2\text{O}$ [en g/kg de pigmento de hematita]
3 (para la comparación)	114	57
7	9	14

**Ejemplos 9-12:**

Los ejemplos 9 (ejemplo de referencia), 11 (de acuerdo con la invención) y 12 (ejemplo de referencia) se realizaron en el mismo reactor en escala comparable (cantidades de uso de hierro entre 55 y 60 kg), ajustándose las condiciones idénticas, así como las proporciones relativas idénticas entre las cantidades de las materias primas y de los volúmenes de las soluciones. El hierro usado se encuentra generalmente en exceso. Como parámetros se variaron: cantidad de gasificación por volumen; agitación: sí o no, recirculación por bombeo: sí o no, dosificación de solución de nitrato de hierro(II): sí o no. Estos parámetros están indicados en la tabla 1 para cada ejemplo.

Una descripción de ensayo detallada está indicada a continuación para el ejemplo 11.

Se dispusieron 55 kg de chapa de hierro con un espesor de aproximadamente 1 mm en un reactor de 1 m<sup>3</sup>, equipado con fondo perforado (ancho de malla de aprox. 10 mm), anillo de gasificación (en el fondo del reactor), recirculación por bombeo y agitador de palas inclinadas. El anillo de gasificación y el agitador están colocados por debajo del fondo perforado, la salida de la recirculación por bombeo lateralmente en el apilamiento de hierro, la succión de la recirculación por bombeo en el fondo del reactor. La chapa de hierro se distribuyó de manera uniforme en el fondo perforado. A continuación se añadió agua y suspensión de germen de hematita (que corresponde a 16,1 kg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculado como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> libre de agua) en las cantidades de modo que se consiguiera un volumen de 490 litros. La mezcla se calentó con agitador conectado (140 RPM, 3,7 m/s, agitador de palas inclinadas, 50 cm de diámetro) y recirculación por bombeo conectada (12 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de volumen de mezcla de reacción/hora) hasta 85 °C y tras conseguir esta temperatura se gasificó con 2 m<sup>3</sup> de aire/m<sup>3</sup> de volumen de mezcla de reacción/hora. Tras conseguir la temperatura de 85 °C se dosificó una solución de nitrato de hierro(II) (210 litros, concentración 120 g/l, calculada con respecto a Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> libre de agua) en el intervalo de 24 h de manera que la concentración de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> no sobrepasara 20 g/l de fase líquida hasta el final de la adición de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El volumen tras realizar la dosificación de la solución de nitrato de hierro(II) ascendía a 700 litros. Durante la adición de la solución de nitrato de hierro(II) y después durante otras 46 h se continuó la gasificación, de modo que en total se gasificó durante 70 h. La agitación y la recirculación por bombeo se continuó durante toda la duración de reacción. Tras 70 h de gasificación se consiguió una concentración de nitrato de hierro(II) de <0,1 g/l de mezcla de reacción. Entonces se filtró la mezcla de reacción a través de una prensa de filtro y el pigmento de hematita obtenido se lavó con agua. El pigmento de hematita se secó a continuación a 80 °C hasta obtener una humedad residual inferior al 5 % en peso. A continuación se trituró la torta de filtro secada mecánicamente con un triturador. El pigmento de hematita se obtuvo así en forma de polvo en un rendimiento de 78,9 kg.

La cantidad de germen usada como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ascendía a 16,1 kg, la cantidad de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formado de nuevo (76 kg - 16,1 kg) asciende a 59,9 kg. La cantidad de nitrato de hierro(II) que ha reaccionado ascendía a 25,2 kg. A partir de esto se calcula un cociente de 59,9 kg/25,2 kg = 2,4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por kg de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

En la tabla 3 están expuestos los cocientes de kg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por kg de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para los ejemplos 7 así como los resultados de las cantidades de gases de escape formados NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O.

Tabla 3

Ejemplo	Dosificación de nitrato de hierro(II)	kg de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> formado / kg de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> consumido
7	Cantidad total se añadió a la vez, concentración inicial: 36 g/l	2,0
11	Dosificación, de modo que la concentración de nitrato de hierro(II) se encuentra por debajo de 20 g/l	2,4

Tabla 4:

Ejemplo	Mezclado	Gasificación por volumen m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h	Adición de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	de NO/NO <sub>2</sub> calculado como NO <sub>2</sub> en g/kg de pigmento	N <sub>2</sub> O en g/kg de pigmento
3	Ninguno	10 (aire)	Completamente en el recipiente	114	57
9	Ninguno	10 (aire)	Por debajo de 20 g/l mediante adición lenta	73	46
7	Agitador: 140 RPM (3,7 m/s) Recirculación por bombeo: 12 m <sup>3</sup> /h	2 (aire)	Completamente en el recipiente	9	14
11	Agitador: 140 RPM (3,7 m/s) Recirculación por bombeo: 12 m <sup>3</sup> /h	2 (aire)	Por debajo de 20 g/l mediante adición lenta	5	10
12	Recirculación por bombeo: 12 m <sup>3</sup> /h	6 (aire)	Completamente en el recipiente	78	44

Una cantidad de recirculación por bombeo de 12 m<sup>3</sup> / hora corresponde en el reactor de prueba a una cantidad de recirculación por bombeo de 17 volúmenes de mezcla de reacción / h y una velocidad de corriente en el punto de salida de 1,4 m/s. Una cantidad de recirculación por bombeo de 6 m<sup>3</sup>/ hora corresponde en el reactor de prueba a

## ES 2 687 721 T3

una cantidad de recirculación por bombeo de 8,5 volúmenes de mezcla de reacción / h y una velocidad de corriente en el punto de salida de 0,7 m/s.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de pigmentos de hematita, que comprende al menos la reacción de al menos hierro con una suspensión acuosa de germen de hematita, que contiene gérmenes de hematita que presentan un tamaño de partícula de 100 nm o menos y una superficie BET específica de 40 m<sup>2</sup>/g a 150 m<sup>2</sup>/g (medida según la norma DIN 66131), y una solución de nitrato de hierro(II), en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C, generándose una suspensión de pigmento de hematita, **caracterizado por que** la suspensión de germen de hematita se añade a al menos el hierro, y antes de la adición, tras la adición o simultáneamente a la adición de la suspensión de germen de hematita se añade la solución de nitrato de hierro(II) a la mezcla de al menos la suspensión de germen de hematita y hierro de manera que del 80 % al 100 % de todo el tiempo de reacción la concentración de nitrato de hierro(II) asciende a de 0,1 a 25 g/l de fase líquida, preferentemente a de 1 a 20 g/l de fase líquida, calculada con respecto a Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> libre de agua.
- 10
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la reacción se realiza hasta que el pigmento de hematita presenta el tono de color deseado.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además la separación del pigmento de hematita de la mezcla de reacción según métodos habituales.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el pigmento de hematita contenido en la suspensión de pigmento de hematita presenta la modificación  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** se dispone al menos hierro y después se añade la suspensión de germen de hematita al hierro.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se dispone una mezcla de hierro y después se añade la suspensión de germen de hematita a la mezcla de hierro.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** se añade en primer lugar la suspensión de germen de hematita a al menos el hierro a una temperatura de 10 a 99 °C y tras finalizar la adición se añade la solución de nitrato de hierro(II) a una temperatura de la mezcla de reacción de 70 a 99 °C.

Fig. 1

