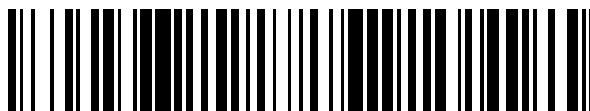


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 078**

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/EP2015/070198**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2016 WO16034692**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2015 E 15759771 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 3189010**

54 Título: **Producción de pigmento rojo de óxido de hierro**

30 Prioridad:

05.09.2014 EP 14183796

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

22.04.2019

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 2 710 078 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

Producción de pigmento rojo de óxido de hierro

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

10 Los óxidos de hierro se usan en muchos ámbitos técnicos. De esta manera se usan por ejemplo como pigmentos de color en cerámicas, materiales de construcción, materiales plásticos, pinturas, barnices y papel, sirven como base para diferentes catalizadores o materiales de soporte, pueden adsorber o absorber sustancias contaminantes. Los óxidos de hierro magnéticos se usan en medios de almacenamiento magnético, tóneres, ferrofluidos o en aplicaciones médicas como por ejemplo, como agente de contraste para la tomografía por 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, p. 61-67). Los pigmentos de óxido de hierro a través del proceso de precipitación se producen a partir de soluciones de sales de hierro y compuestos alcalinos en presencia de aire. Mediante un control preciso de la reacción pueden prepararse de esta manera también partículas finas de goetita, magnetita y maghemita. Los pigmentos rojos
20 producidos mediante este procedimiento presentan sin embargo una saturación de color comparativamente baja y se usan por lo tanto sobre todo en la industria de los materiales de construcción.

La producción acuosa de hematita de tamaño de partícula fino, que se corresponde con la modificación α -Fe₂O₃, es sin embargo claramente más laboriosa. Mediante el uso de un paso de maduración puede producirse hematita
25 mediante la adición de un óxido de hierro de tamaño de partícula fino a la modificación maghemita, γ -Fe₂O₃, o lepidocrocita, γ -FeOOH, como germen, también mediante una precipitación acuosa directa [documentos US 5,421,878; EP0645437; WO 2009/100767].

Un método adicional para la producción de pigmentos rojos de óxido de hierro es el denominado proceso Penniman
30 (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 2013/045608 A1). En este caso se producen pigmentos de óxido de hierro debido a que se disuelve y se oxida metal de hierro mediante la adición de una sal de hierro y de un germen de óxido de hierro. De esta manera se ha dado a conocer en SHEN, Qing; SUN, Fengzhi; Wujiyan Gongye 1997, (6), 5 - 6 (CH), Wujiyan Gongye Bianjib, (CA 128:218378n) un procedimiento en el cual actúa ácido nítrico diluido a alta temperatura sobre hierro. En este caso
35 resulta una suspensión de germen de hematita. Ésta se constituye de manera en sí conocida dando lugar a una suspensión de pigmento rojo, el pigmento se aísla de esta suspensión de manera en sí conocida, en caso de desearse. Los pigmentos rojos producidos mediante este procedimiento presentan sin embargo una saturación de color comparativamente baja, que es similar a la saturación de color de una norma 130 comercial, y se emplean por lo tanto sobre todo en la industria de los materiales de construcción. La norma 130 se corresponde con el estándar
40 de referencia común para mediciones de color de pigmentos de óxido de hierro Bayferrox® 130.

El documento EP 1106577A divulga una variante del procedimiento Penniman que comprende la acción de ácido nítrico diluido sobre hierro a temperatura elevada para generar gérmenes, es decir óxidos de hierro de tamaño de
45 partícula fina con un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm. La reacción de hierro con ácido nítrico es una reacción compleja y puede conducir, en función de las condiciones de ensayo, o bien a una pasivación del hierro y con ello a una detención de la reacción, o bien a una solución del hierro con la formación de nitrato de hierro disuelto. Ambas vías de reacción no son deseables, y la producción de hematita de tamaño de partícula fino se logra solo en condiciones de ensayo restringidas. El documento EP 1106577A describe condiciones de este tipo para la
50 producción de hematita de tamaño de partícula fino. En este caso se hace reaccionar el hierro con ácido nítrico diluido a temperaturas de entre 90 y 99 °C. El documento WO 2013/045608 describe un procedimiento para la producción de pigmentos rojos de óxido de hierro, en el que se mejoró el paso de reacción de la producción de los gérmenes, es decir, de hematita de tamaño de partícula fino con un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm.

El procedimiento Penniman según el estado de la técnica se lleva a cabo a escala industrial hasta el momento con
55 medios sencillos. Por ejemplo, la formación de pigmento, es decir, la reacción de una suspensión de germen de hematita con hierro, se lleva a cabo bajo gasificación con aire sin mezclado mecánico o hidráulico. Solo la gasificación con aire conduce en este caso a un intenso mezclado de la mezcla de reacción. El procedimiento Penniman con ácido nítrico se lleva a cabo a escala industrial (más de 10 m³ de tamaño de preparación) según el estado de la técnica normalmente en volúmenes de gasificación de 7 a 10 m³ por hora y m³ de suspensión, debido a lo cual se genera en la mezcla de reacción una intensa convección y una intensa formación de burbujas, comparable
60 con una intensa ebullición de un líquido, en la superficie de la mezcla de reacción. Los pigmentos de hematita producidos según el procedimiento Penniman presentan habitualmente en las denominadas pruebas de barniz habituales para los pigmentos de óxido de hierro, en una resina alquídica larga en aceite tixotrópica (siguiendo la norma DIN EN ISO 11664-4:2011-07 y la norma DIN EN ISO 787-25:2007) un valor a* en el tono puro de color de >
65 25 unidades de CIELAB.

Estos procedimientos en sí eficientes, los cuales permiten una producción directa de óxidos de hierro rojos de alta calidad con una gran variación de los valores cromáticos, presentan sin embargo las siguientes desventajas:

5 1. Emisión de óxidos de nitrógeno. Los óxidos de nitrógeno pueden ser tóxicos (por ejemplo, los gases nitrosos NO, NO₂ y N₂O₄, también denominados en general como "NO_x"), generan polución, destruyen bajo 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 aproximadamente a razón del factor 300 más fuerte que el dióxido de carbono. El monóxido de dinitrógeno se considera además de ello entretanto el más fuerte destructor del ozono. En el caso del procedimiento Penniman con ácido de nitrógeno resultan tanto los gases nitrosos NO y NO₂, como también monóxido de dinitrógeno en cantidades considerables.

10 2. En el caso del procedimiento Penniman con ácido de nitrógeno se generan aguas residuales que contiene nitrógeno, las cuales contienen en cantidades considerables nitratos, nitritos y compuestos de amonio.

15 3. El procedimiento Penniman con ácido de nitrógeno es de muy alto consumo energético, dado que deben calentarse grandes volúmenes de soluciones acuosas hasta temperaturas de 60 °C a 120 °C mediante aporte de energía externo. Adicionalmente, mediante la introducción de gases que contienen oxígeno como agente oxidante en la mezcla de reacción, se extrae energía de la mezcla de reacción (arrastre de vapor), que debe suministrarse de nuevo como calor.

20 Los óxidos de nitrógeno en el sentido de la presente invención son compuestos de nitrógeno-oxígeno. A este grupo pertenecen los gases nitrosos de la fórmula general NO_x, pudiendo presentar el nitrógeno diferentes números de oxidación entre +1 y +5. Ejemplos de ello son NO (monóxido de nitrógeno, número de oxidación +2), NO₂ (dióxido de nitrógeno, número de oxidación +4), N₂O₅ (número de oxidación +5). NO₂ está, con su dímero N₂O₄ (ambos número de oxidación +IV) en un equilibrio dependiente de la temperatura y la presión. En lo sucesivo se entenderá con NO₂ tanto NO₂ en sí, como también su dímero N₂O₄. N₂O (monóxido de dinitrógeno, óxido nitroso, número de oxidación +1) pertenece también al grupo de los óxidos de nitrógeno, pero no figura entre los gases nitrosos.

25 Por esta razón la tarea ha consistido en poner a disposición un procedimiento eficiente y respetuoso con el medio ambiente para la producción de pigmentos rojos de óxido de hierro, que evite las desventajas mencionadas anteriormente, teniendo lugar, por un lado, la producción de pigmentos rojos de óxido de hierro con un amplio espectro de color con alto rendimiento y minimizando por otro lado la proporción de óxidos de nitrógeno emitidos al medio ambiente y de energía emitida al medio ambiente, y siendo necesaria de esta manera menos energía para la producción de los pigmentos rojos de óxido de hierro.

30 Se ha encontrado ahora un procedimiento para la producción de pigmentos rojos de óxido de hierro que soluciona esta tarea, y se ha puesto a disposición un dispositivo, en el cual puede llevarse a cabo este procedimiento también a escala industrial, comprendiendo al menos la reacción de

- 35
- 40 • al menos hierro con
 - una suspensión de germen de hematita acuosa, que contiene gérmenes de hematita, los cuales presentan un tamaño de partícula de 100 nm o inferior y una superficie BET específica de 40 m²/g a 150 m²/g (medida según la norma DIN 66131), y
 - 45 • una solución de nitrato de hierro (II)

50 en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C, generándose una suspensión de pigmento de hematita, produciéndose la reacción mediante mezcla de la fase líquida mediante mezcla hidráulica con la ayuda de una bomba, extrayéndose la fase líquida del reactor en una salida, y suministrándose al reactor de nuevo en otro punto en una entrada, y produciéndose la gasificación con al menos un gas que contiene oxígeno con un volumen de gasificación de 6 m³ de volumen de gas/m³ volumen de preparación/hora o menos, preferentemente de 0,2 a 6 m³ de volumen de gas/m³ volumen de preparación/hora, de manera particularmente preferente de 0,2 a 5 m³ de volumen de gas/m³ volumen de preparación/hora, de manera muy particularmente preferente de 0,2 a 3 m³ de volumen de gas/m³ volumen de preparación/hora. El objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones 1-7. Las formas de realización que se describen aquí, que no quedan abarcadas por las reivindicaciones, sirven solo para la ilustración del contexto técnico de la presente invención.

55 En una forma de realización, la reacción se lleva a cabo hasta que el pigmento de hematita presenta el tono de color deseado. El tono de color deseado se lleva a cabo en el caso de los pigmentos rojos de óxido de hierro habitualmente en una prueba de barniz con una resina alquídica larga en aceite tixotrópica (siguiendo la norma DIN EN ISO 11664-4:2011-07 y la norma DIN EN ISO 787-25:2007). Para examinar los valores cromáticos de pigmentos de color inorgánicos se dispersa el pigmento en una pasta de aglutinante basada en una resina alquídica larga en aceite no secante (L64). La pasta pigmentada se extiende en un plato para pasta y a continuación se evalúa colorimétricamente en comparación con el pigmento de referencia. En este caso se determinan los índices colorimétricos y las diferencias de color en el espacio cromático CIELAB aproximadamente uniforme en tono puro de

ES 2 710 078 T3

color y aclaramiento. Para el tono de color del pigmento, los valores a^* y b^* representan en las pruebas de barniz los parámetros más adecuados.

5 En otra forma de realización el procedimiento según la invención comprende la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita conforme a métodos habituales.

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 composición de pigmento.

10 Los pigmentos rojos de óxido de hierro producidos conforme al procedimiento según la invención presentan la modificación hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y se denominan por lo tanto también en relación con esta invención pigmentos de hematita.

15 La composición de pigmento según el procedimiento según la invención se lleva a cabo en una forma de realización en un reactor según la figura 1.

La invención comprende además de ello dispositivos adecuados para llevar a cabo el procedimiento según la invención. Éstos se explican en detalle a continuación mediante la figura 1.

20 En la figura 1 se reproduce la representación de un dispositivo.

En la figura 1 significan:

A	Gas que contiene oxígeno
25 Fe	Hierro
AQ- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	Solución de nitrato de hierro (II)
S- Fe_2O_3	Suspensión de germen de hematita
PAQ- Fe_2O_3	Suspensión de pigmento de hematita
H_2O	Agua
30 NOX	Flujo de material que contiene nitrógeno (gas de escape procedente de la producción de la suspensión de pigmento de hematita)
1	Reactor para la producción de suspensión de pigmento de hematita
11	Depósito de reacción
12	Recipiente para hierro
35 13	Unidad de gasificación
111	Entrada para solución de nitrato de hierro (II), suspensión de germen de hematita
112	Salida para NOX
113	Salida para suspensión de pigmento de hematita
114	Salida para fase líquida
40 115	Entrada para fase líquida
2	Dispositivo de agitación
21	Accionamiento
22	Conexión entre accionamiento y órgano agitador
23	Órgano agitador
45 31	Bomba

El reactor **1** comprende normalmente uno o varios depósitos de reacción de materiales que son resistentes a las sustancias de uso. Los depósitos de reacción pueden ser por ejemplo simplemente depósitos introducidos en la tierra amurallados o revestidos de azulejo. Los reactores comprenden por ejemplo también depósitos de vidrio, 50 materiales plásticos resistentes a ácido nítrico, como por ejemplo politetrafluoroetileno (PTFE), acero, por ejemplo acero esmaltado, acero revestido de material plástico o barniz, acero fino con el número de material 1.44.01. Los depósitos de reacción pueden ser abiertos o cerrados. En formas de realización preferentes de la invención los depósitos de reacción son cerrados. Los depósitos de reacción están configurados normalmente para temperaturas de entre 0 y 150 °C y para presiones de 0,05 MPa (0,05 megapascuales corresponden a 0,5 bares) a 1,5 MPa (1,5 megapascuales corresponden a 15 bares).

Un reactor **1** preferente se reproduce en la figura 1. El reactor **1** presenta al menos depósito de reacción **11**, depósito **12** para hierro, unidad de gasificación **13** para el al menos un gas que contiene oxígeno **A**, entrada **111** para al menos solución de nitrato de hierro (II) y suspensión de germen de hematita, salida **112** para una para un flujo de material que contiene óxido de nitrógeno **NOX**, salida **113** para la suspensión de pigmento de hematita, salida para fase líquida **114**, entrada para fase líquida **115**, un dispositivo de agitación **2** que comprende un accionamiento **21**, una conexión entre accionamiento y órgano agitador **22**, un órgano agitador **23**, y una bomba **31**. La salida **114**, la entrada **115** y la bomba **31** están unidas entre sí a través de una conducción de tal manera que la fase líquida puede transportarse a través de la misma a modo de circuito hacia el exterior del depósito de reacción **11** y de nuevo hacia 65 el interior del depósito de reacción **11**.

Otro reactor **1** preferente presenta al menos depósito de reacción **11**, recipiente **12** para hierro, unidad de gasificación **13** para el al menos un gas que contiene oxígeno **A**, entrada **111** para al menos solución de nitrato de hierro (II) y suspensión de germen de hematita, salida **112** para un flujo de material que contiene óxido de nitrógeno **NOX**, salida **113** para la suspensión de pigmento de hematita, un dispositivo de agitación **2** que comprende un accionamiento **21**, una conexión entre accionamiento y órgano agitador **22** y un órgano agitador **23**.

Otro reactor **1** preferente presenta al menos depósito de reacción **11**, recipiente **12** para hierro, unidad de gasificación **13** para el al menos un gas que contiene oxígeno **A**, entrada **111** para al menos solución de nitrato de hierro (II) y suspensión de germen de hematita, salida **112** para un flujo de material que contiene óxido de nitrógeno **NOX**, salida **113** para la suspensión de pigmento de hematita, salida para fase líquida **114**, entrada para fase líquida **115** y una bomba **31**. A continuación se describe con mayor detalle el procedimiento según la invención. Con mezclado mecánico y/o hidráulico se entiende el mezclado de la fase líquida mediante dispositivos adecuados. Según la invención, la fase líquida contiene también sustancias sólidas suspendidas en la misma, tales como los gérmenes de hematita o el pigmento de hematita, así como sustancias sólidas adicionales 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, tales como el dispositivo de agitación **2** de la figura 1, presentan al menos un órgano agitador, tal como el órgano agitador **23** de la figura 1, por ejemplo propulsor, hélice o paletas, que generan un flujo de la fase líquida. Los dispositivos de agitación presentan además de ello normalmente un accionamiento, tal como el accionamiento **21** de la figura 1, por ejemplo un motor, y una conexión entre órgano agitador y accionamiento **22**, por ejemplo un árbol o un acoplamiento magnético. En función del tipo de agitador se generan flujos en dirección radial, es decir, en ángulo recto con respecto al eje de agitación, o en dirección axial, es decir, en paralelo con respecto al eje de agitación, o mezclas de los mismos. Los agitadores de paletas generan por ejemplo preferentemente flujos radiales, los agitadores de paletas inclinadas y agitadores de hélice, flujos axiales. Los flujos axiales pueden estar dirigidos hacia arriba o hacia abajo. En el contexto de la presente invención se prefiere un mezclado mecánico de la fase líquida que esté dirigido axialmente de abajo hacia arriba hacia el hierro. De esta manera se garantiza que también se mezcle la fase líquida, la cual se encuentra en los espacios huecos de las partes de hierro, con la fase líquida, la cual se encuentra fuera de los espacios huecos de las partes de hierro. De manera preferente el al menos un órgano agitador se encuentra por debajo y/o por encima del hierro. Así mismo se prefieren como agitadores, agitadores axiales, de manera particularmente preferente agitadores de paletas inclinadas o agitadores de hélice.

En el caso de los órganos agitadores de acción radial puede haber presentes adicionalmente perturbadores de flujo en el lado interior de la pared del depósito de reacción **1**. De esta manera se evita el arrastre de la fase líquida y la formación de trombos que aparece con ello. El grado del mezclado mecánico se define a través de la velocidad circunferencial exterior del órgano agitador, por ejemplo del órgano agitador **23**. Las velocidades circunferenciales preferentes son de 0,5 - 15 m/s, medidas en la circunferencia del círculo, que se forma por el diámetro del órgano agitador. La introducción de potencia en la fase líquida, que puede derivarse de la absorción de energía del agitador, es según la invención de 0,1 a 5 kW por m³ de volumen de preparación, preferentemente de 0,4 a 3 kW por m³ de volumen de preparación. La proporción de diámetro de órgano agitador con respecto a diámetro interior de reactor es de preferentemente 0,1 a 0,9. La introducción de potencia en la fase líquida se calcula a partir de la absorción de energía del agitador multiplicada por el grado de eficiencia del agitador en porcentaje. Los grados de eficiencia típicos de agitadores, que se emplean en el procedimiento según la invención, se encuentran entre el 70 y el 90 %. Son particularmente preferentes velocidades circunferenciales de 1 a 15 m/s y una introducción de potencia de al menos 0,4 kW/m³ de volumen de preparación.

El mezclado hidráulico según la invención se produce con la ayuda de una bomba, por ejemplo la bomba **31**, la cual extrae la fase líquida del reactor en una salida, por ejemplo la salida **114**, y la suministra al reactor de nuevo en otro punto en una entrada, por ejemplo la entrada **115**. En la entrada y salida, así como en toda la mezcla de reacción, se generan en este sentido flujos. En el marco de la invención son preferentes cantidades de recirculación por bombeo de 0,1 a 20 volúmenes de preparación/hora. La cantidad de recirculación por bombeo es por ejemplo con 30 m³ de volumen de preparación y un valor de 5 volúmenes de preparación/hora de 150 m³/hora. En una forma de realización son preferentes cantidades de recirculación por bombeo que dan lugar a una velocidad de flujo 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. En este caso se miden las velocidades de flujo en la entrada directamente en el paso de la conducción, desde la cual fluye la fase líquida bombeada a la mezcla de reacción en el espacio interior del reactor. En otra forma de realización el flujo de la entrada, por ejemplo la entrada **115**, está dirigido hacia el recipiente de hierro, por ejemplo recipiente de hierro **12**, preferentemente dirigido desde por debajo del recipiente de hierro hacia el recipiente de hierro con una separación inferior a 2 m, preferentemente inferior a 1 m. En otra forma de realización la entrada, por ejemplo la entrada **115**, está configurada como conducción tubular o como emisor de dos sustancias o como boquilla.

Ha de señalarse en este punto que el marco de la invención comprende todas las combinaciones cualesquiera y posibles de los ámbitos generales o componentes, intervalos de valores o parámetros de procedimiento mencionados en ámbitos preferentes, expuestos anteriormente y que serán mencionados a continuación.

Las suspensiones de germen de hematita acuosas empleadas en el procedimiento según la invención y los gérmenes de hematita contenidos en las mismas se conocen del estado de la técnica. Para ello se remite a la

descripción del estado de la técnica. Los gérmenes de hematita contenidos en la suspensión de germen de hematita que contiene agua comprenden aquellos con un tamaño de partícula de 100 nm o inferior y una superficie BET específica de 40 m²/g a 150 m²/g (medido según la norma DIN 66131). El criterio del tamaño de partícula se cumple cuando al menos el 90 % de los gérmenes de hematita presentan un tamaño de partícula de 100 nm o inferior, de manera particularmente preferente de 30 nm a 90 nm. Las suspensiones de germen de hematita acuosas empleadas en el procedimiento según la invención comprenden normalmente gérmenes de hematita con una forma de partícula redonda, ovalada o hexagonal. La hematita con tamaño de partícula fino presenta normalmente una alta pureza. Como metales extraños están contenidos en la chatarra de hierro empleada para la producción 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 en caso de la reacción con ácido nítrico también pueden precipitarse dando lugar a óxidos u oxihidróxidos y pueden incorporarse en la hematita con tamaño de partícula fino. Los gérmenes de hematita contenidos en la suspensión de germen de hematita que contiene agua presentan normalmente 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 producirse pigmentos de óxido de hierro rojos de color intenso.

Las soluciones de nitrato de hierro (II) empleadas en el procedimiento según la invención se conocen del estado de la técnica. Para ello se remite a la descripción del estado de la técnica. Estas soluciones de nitrato de hierro (II) presentan normalmente concentraciones de 50 a 150 g/l de Fe(NO₃)₂ (indicación de Fe(NO₃)₂ con respecto a sustancia anhidra). Además de Fe(NO₃)₂, las soluciones de nitrato de hierro (II) pueden contener también cantidades de 0 a 50 g/l de Fe(NO₃)₃. Son ventajosas sin embargo cantidades lo más bajas posibles de Fe(NO₃)₃.

Como hierro se emplea en el procedimiento según la invención habitualmente hierro en forma de alambre, chapas, clavos, granallas o virutas gruesas. En este caso las partes individuales tienen una forma cualquiera y presentan habitualmente un grosor (por ejemplo medido como diámetro de un alambre o como el grosor de una chapa) de aproximadamente 0,1 milímetros hasta aproximadamente 10 mm milímetros. El tamaño de los haces de alambres o de chapas, que se emplean en el procedimiento, se calcula habitualmente desde el punto de vista practicable. De este modo, el reactor debe poder llenarse con este material de uso sin dificultades, lo cual ocurre generalmente a través de una abertura. El hierro de este tipo se genera, entre otros, como chatarra, o como producto secundario en la industria del procesamiento de los metales, por ejemplo chapas de estampado.

El hierro empleado en el procedimiento según 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 no obstante también sin desventajas hierro con un mayor grado de pureza. Normalmente se emplea hierro en una cantidad de entre 20 y 150 g/l con respecto al volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción según la invención. En otra forma de realización preferente se distribuye el hierro, preferentemente en forma de chapas de estampado o alambres, por el recipiente de hierro por su superficie con una densidad aparente preferentemente inferior a 2000 kg/m³, de manera particularmente preferente inferior a 1000 kg/m³. La densidad aparente puede realizarse por ejemplo mediante flexión de chapas de al menos una calidad de hierro y/o mediante disposición precisa del hierro. Esto conduce a que normalmente pase más del 90 por ciento en volumen del gas que contiene oxígeno inyectado por debajo del recipiente de hierro, por el recipiente de hierro, sin que el gas que contiene oxígeno se acumule bajo el recipiente de hierro.

El recipiente de hierro, por ejemplo el recipiente **12**, permite un intercambio de suspensión y gas mediante aberturas presentes en el recipiente de hierro. Pueden representar formas de realización típicas para el recipiente de hierro, fondos de tamiz, fondos perforados o rejillas. En una forma de realización, la proporción entre la superficie acumulada de aberturas y la superficie de recipiente total es de 0,1 a 0,9, preferentemente de 0,1 a 0,3. Los agujeros o aberturas necesarios para el intercambio de suspensión se eligen normalmente de tal modo que se evita en su mayor parte la caída del hierro a través del recipiente de hierro. El recipiente de hierro, por ejemplo el recipiente **12**, puede corresponderse en lo que al diámetro se refiere, con el diámetro interior del reactor, por ejemplo con el diámetro interior del depósito de reacción **11**, o también puede configurarse más pequeño. En el último caso se coloca de manera preferente lateralmente en el dispositivo de recipiente de hierro una pared, la cual evita una caída del hierro. Esta pared puede ser permeable a la suspensión, por ejemplo estar configurada como rejilla, o impermeable a la suspensión, y corresponderse por ejemplo con la forma de un tubo o paralelepípedo abierto por arriba.

En el procedimiento según la invención la reacción de al menos hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro (II) se produce 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 encima de la temperatura del entorno o aire enriquecido con vapor de agua.

Según el procedimiento según la invención la reacción de al menos hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro (II) se produce de tal manera que al menos la fase líquida presente durante la reacción se mezcla mediante mezclado mecánico y/o hidráulico. Dado que en la fase líquida hay hematita suspendida, el mezclado mecánico y/o hidráulico se produce preferentemente de tal manera que la hematita suspendida en la fase líquida se mantiene distribuida de manera uniforme y no se enriquece en la parte inferior de la fase líquida.

Según el procedimiento según la invención la reacción de al menos hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro (II) se produce de tal manera que tiene lugar bajo una gasificación con al menos un gas que contiene oxígeno con un volumen de gasificación de 6 m^3 de volumen de gas/ m^3 de volumen de preparación/hora o menos, preferentemente de $0,2$ a 6 m^3 de volumen de gas/ m^3 de volumen de preparación/hora, de manera particularmente preferente de $0,2$ a 5 m^3 de volumen de gas/ m^3 de volumen de preparación/hora, de manera muy particularmente preferente de $0,2$ a 3 m^3 de volumen de gas/ m^3 de volumen de preparación/hora. La mezcla de reacción comprende según la invención todas las sustancias de uso y los productos sólidos, líquidos y gaseosos que se generan a partir de la misma. Durante la reacción resulta también un flujo de material que contiene nitrógeno **NOX**. En una forma de realización preferente se extrae el flujo de material que contiene nitrógeno **NOX** del reactor, por ejemplo a través de la salida **112** del reactor **1**. El volumen de preparación se define según la invención como el volumen total de los componentes líquidos y sólidos de la mezcla de reacción, que se encuentra en un correspondiente momento de la reacción en el depósito de reacción, por ejemplo en el reactor **1**. El volumen de preparación puede determinarse por ejemplo en cualquier momento de la reacción a través de una indicación de estado de llenado del reactor, en el que se lleva a cabo la reacción.

La gasificación con al menos un gas que contiene oxígeno se produce preferentemente de tal 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, para la introducción del gas se usa una unidad de gasificación, por ejemplo unidad de gasificación **13**, tal como por ejemplo anillo de gasificación, boquillas, emisores de (dos) sustancias o una conducción tubular dotada de agujeros, que se encuentra dentro de la mezcla de reacción. Para ello, el al menos un gas que contiene oxígeno debe presentar una presión suficiente para poder actuar contra la presión hidrostática de la columna de líquido de la mezcla de reacción.

Durante el procedimiento según la invención se forma el pigmento sobre el germen de hematita contenido en la fase líquida, debido a lo cual se genera una suspensión de pigmento de hematita, cuyos valores cromáticos, preferentemente sus valores a^* y b^* en las pruebas de barniz, varían durante la reacción debido al tamaño de partícula y/o la morfología de partícula cambiantes en la composición de pigmento. Mediante la medición de los valores cromáticos del pigmento de hematita contenido en la suspensión de pigmento de hematita se determina el momento en el que se interrumpe el procedimiento según la invención. El procedimiento según la invención se interrumpe cuando el pigmento de hematita en las pruebas de barniz presenta el tono de color deseado, preferentemente los valores de a^* y b^* deseados en el tono puro de color o en el aclaramiento. Esto ocurre mediante finalización de la gasificación, opcionalmente mediante enfriamiento simultáneo de la mezcla de reacción hasta una temperatura inferior a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Los tiempos de reacción típicos para la reacción según la invención se encuentran en de 10 a 150 horas, en función del tono de color deseado.

En una forma de realización preferente, tras la reacción según la invención se produce la separación del pigmento de hematita de la suspensión de hematita de acuerdo con métodos habituales, preferentemente mediante filtración y/o sedimentación y/o centrifugación. De igual manera se produce de manera preferente un lavado de la torta de filtro obtenida tras la separación y un posterior secado de la torta de filtro. Así mismo, antes de la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita, se llevan a cabo preferentemente uno o varios pasos de tamizado, de manera particularmente preferente con diferentes anchos de malla y con anchos de malla decrecientes. Esto tiene la ventaja de que de esta manera se separan cuerpos extraños, por ejemplo, piezas de metal, de la suspensión de pigmento de hematita, que de lo contrario contaminarían el pigmento de hematita.

Para la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita pueden llevarse a cabo todos los procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo, sedimentación con posterior separación de la fase acuosa o filtración a través de filtros de prensa, por ejemplo, a través de filtros de prensa de membrana.

En una forma de realización preferente del procedimiento según 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 posterior separación del pigmento de hematita.

Opcionalmente se produce a continuación al menos un lavado del sedimento o torta de filtro separados de esta manera. Opcionalmente, después de la separación y/o del lavado se produce un secado del pigmento de hematita separado de esta manera, por ejemplo con secadores filtradores, secadores de cinta, secadores amasadores, secadores ultrarrápidos de centrifugación, armarios de secado o secadores por pulverización. De manera preferente el secado se produce con secadores de cinta, secadores de plato, secadores amasadores y/o secadores por pulverización.

De manera sorprendente ha podido verse que en el procedimiento según la invención se produce con respecto al procedimiento según el estado de la técnica, en el cual la composición de pigmento ocurre con cantidades de gasificación reducidas sin mezclado mecánico y/o hidráulico, claramente más pigmento de hematita por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ empleado. En el procedimiento según la invención, en comparación con el procedimiento según el estado de la técnica, una mayor proporción del Fe^{3+} contenido en el pigmento de hematita procede del hierro y una menor proporción del Fe^{3+} contenido en el pigmento de hematita procede del $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$. En el procedimiento según el estado de la técnica, en el que se usan cantidades de gasificación de 6 m^3 de volumen de gas/ m^3 de volumen de preparación/hora de tiempo de reacción o menos, pero no se produce ningún mezclado mecánico y/o hidráulico, se producen habitualmente $1,0 \text{ kg}$ de Fe_2O_3 por kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ o menos. En el procedimiento según la invención se producen sin embargo, $1,2 \text{ kg}$ de Fe_2O_3 por kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ o más, preferentemente de $1,2$ a $2,5 \text{ kg}$ de Fe_2O_3 por kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$. Debido a ello el procedimiento se vuelve más económico, dado que para la producción se necesita menos solución de nitrato de hierro (II), que debe producirse por separado a diferencia del hierro empleado. Además de ello, en el procedimiento según la invención se emiten claramente menos óxidos de nitrógeno a la fase gaseosa debido a los volúmenes de gasificación más bajos en comparación con el estado de la técnica. En el procedimiento según el estado de la técnica, en el que se emplea una alta cantidad de gasificación de más de 6 m^3 de volumen de gas/ m^3 de volumen de preparación/ hora de tiempo de reacción de gas que contiene oxígeno, pero en el cual no se produce ningún mezclado mecánico y/o hidráulico, se emiten normalmente 80 g de gases nitrosos tales como NO y NO_2 (calculado siempre como NO_2) 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 al aire del entorno. De manera adicional los óxidos de nitrógeno disueltos en la fase líquida sirven como tales, como agentes de oxidación, tal como el al menos un gas que contiene oxígeno, que oxida el hierro para dar Fe^{3+} . En este caso los óxidos de nitrógeno, en los cuales el nitrógeno presenta los números de oxidación $+1$ a $+5$, se reducen o bien a nitrógeno, es decir a N_2 , que presenta el número de oxidación 0 , o a compuestos de amonio, en los cuales el nitrógeno presenta el número de oxidación -3 . Debido a ello en el procedimiento según la invención resultan cantidades claramente menores de óxidos de nitrógeno y o de compuestos de amonio, que deben eliminarse de manera laboriosa mediante lavados de gas u otros métodos de depuración de gases o de aguas residuales. Además de ello, mediante los bajos volúmenes de gasificación en comparación con el estado de la técnica se emite claramente menos energía de la mezcla de reacción calentada hasta 70 a $99 \text{ }^\circ\text{C}$ a la fase gaseosa. Dado que la cantidad de Fe_2O_3 formada por kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ aumenta claramente con la misma cantidad de gasificación, puede reducirse por consiguiente sin pérdidas de rendimiento de pigmento de hematita, la cantidad de nitrato de hierro empleado en la composición de pigmento en la misma medida.

La invención se refiere además a un procedimiento para la producción de pigmentos rojos de óxido de hierro que comprende al menos la reacción de hierro, suspensión de germen de hematita, que contiene gérmenes de hematita, que presentan un tamaño de partícula de 100 nm o inferior y una superficie BET específica de $40 \text{ m}^2/\text{g}$ a $150 \text{ m}^2/\text{g}$ (medido 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

- la suspensión de germen de hematita se añade a al menos hierro, y
- antes de la adición, después de la adición o al mismo tiempo que la adición de la suspensión de germen de hematita, la solución de nitrato de hierro (II) se añade a la mezcla de al menos suspensión de germen de hematita y hierro, de tal manera que la concentración de nitrato de hierro (II) es de $0,1$ a 25 g/l de fase líquida, preferentemente de 1 a 20 g/l de fase líquida, calculada con respecto a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ anhidro,

generándose una suspensión del pigmento de hematita y produciéndose la mezcla con la ayuda de una bomba tal como se ha descrito arriba.

En una forma de realización la reacción se lleva a cabo hasta que el pigmento de hematita presenta el tono de color deseado.

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

En una forma de realización del procedimiento según la invención se dispone previamente hierro y entonces se añade la suspensión de germen de hematita al hierro. En otra forma de realización del procedimiento según la invención se dispone previamente 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 la temperatura de la correspondiente mezcla resultante de ello puede ser en este caso de 10 a $99 \text{ }^\circ\text{C}$.

En otras formas de realización del procedimiento según la invención se añade después de la adición o simultáneamente a la adición de la suspensión de germen de hematita solución de nitrato de hierro (II) a la mezcla de al menos hierro y suspensión de germen de hematita, de tal 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 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ anhidro. En otras formas de realización del procedimiento según la invención, antes de la adición de la suspensión de germen de hematita se añade solución de nitrato de hierro (II) a al menos hierro, de tal 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 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ anhidro. En una forma de realización preferente, la temperatura de la mezcla de reacción es en este caso durante la adición de la solución de nitrato de hierro (II) 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) a través de una valoración 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 según la invención se consume nitrato de hierro (II) mediante la reacción con el hierro. En una forma de realización preferente, el procedimiento según la invención se lleva a cabo de tal manera que del 70 al 100 %, de manera más preferente del 80 al 100 %, del tiempo de reacción total, 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 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ anhidro. En otra forma de realización preferente, el procedimiento según la invención se lleva a cabo de tal manera que del 70 al 100 %, más preferentemente del 80 al 100 %, del intervalo del tiempo de reacción de 0 a 50 horas, la concentración de nitrato de hierro (II) es de 0,1 a 25 g/l de fase líquida, preferentemente de 1 a 20 g/l de fase líquida, calculada con respecto a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ anhidro. Como inicio del tiempo de reacción se define según la invención el inicio de la adición de la solución de nitrato de hierro (II) y como fin 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 según la invención como el momento en el que ya se ha añadido el 1 % en peso de la cantidad total 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 según la invención como el momento en el que la gasificación con el al menos un gas que contiene oxígeno es de menos de 0,1 m³ de volumen de gas/m³ de volumen de preparación/hora.

Ha podido verse de manera sorprendente que en el procedimiento según la invención, con respecto al procedimiento según el estado de la técnica, en el que la solución de nitrato de hierro (II) se añade de una vez al principio de la composición de pigmento, se genera claramente más pigmento de hematita por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ empleado. En el procedimiento según la invención, en comparación con el procedimiento según el estado de la técnica, una mayor proporción del Fe^{3+} contenido en el pigmento de hematita procede del hierro y una proporción menor del Fe^{3+} contenido en el pigmento de hematita procede del $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$. En el procedimiento según el estado de la técnica, en el que la solución de nitrato de hierro (II) se añade de una vez a la mezcla de suspensión de germen de hematita, hierro y agua, y la cantidad de gasificación es de por ejemplo 10 m³ de aire/m³ de volumen de preparación/hora, se generan habitualmente 1,7 kg de Fe_2O_3 por kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ o menos. En caso de reducirse sin embargo, la cantidad de gasificación por ejemplo a 2 m³ de aire/m³ de volumen de preparación/hora, se forman solo 0,6 kg de Fe_2O_3 por kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ o menos. Si la composición de pigmento se produce según la invención con mezclador mecánico y/o hidráulico y una cantidad de gasificación de también 2 m³ de aire/m³ de volumen de preparación/hora y se añade la solución de nitrato de hierro (II) al principio de la composición de pigmento de una vez, se generan sin embargo 1,2 kg de Fe_2O_3 por kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ o más, preferentemente de 1,2 a 2,2 kg de Fe_2O_3 por kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$.

En otra forma de realización el procedimiento para la producción de pigmentos rojos de óxido de hierro comprende la reacción de hierro, suspensión de germen de hematita, que contiene gérmenes de hematita, los cuales presentan un tamaño de partícula de 100 nm o inferior y una superficie BET específica de 40 m²/g a 150 m²/g (medido según la norma DIN 20 66131), y solución de nitrato de hierro (II) en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C, caracterizado por que la reacción se produce

- mediante mezclador de la fase líquida por medio de mezclador hidráulico y
- la gasificación con al menos un gas que contiene oxígeno con un volumen de gasificación de 6 m³ de volumen de gas/m³ de volumen de preparación/hora o menos, preferentemente de 0,2 a 6 m³ de volumen de gas/m³ de volumen de preparación/hora, de manera particularmente preferente de 0,2 a 5 m³ de volumen de gas/m³ de volumen de preparación/hora, de manera muy particularmente preferente de 0,2 a 3 m³ de volumen de gas/m³ de volumen de preparación/hora, y
- la suspensión de germen de hematita se añade a al menos hierro, y
- antes de la adición, después de 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 suspensión de germen de hematita y hierro, de tal 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 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ anhidro,

generándose una suspensión del pigmento de hematita y produciéndose la mezcla con la ayuda de una bomba, tal como se ha descrito arriba. De manera sorprendente se generan en esta forma de realización del procedimiento según la invención 1,5 kg de Fe_2O_3 por kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ o más, preferentemente de 1,8 a 3 kg de Fe_2O_3 por kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$. Además de ello, en esta forma de realización se emiten normalmente 20 g de gases nitrosos tales como NO y NO₂ (siempre calculado como NO₂) por kilogramo de pigmento de hematita generado o menos, así como 20 g de monóxido de dinitrógeno por kilogramo de pigmento de hematita generado o menos, de la mezcla de reacción al aire del entorno.

Ejemplos y métodos:**Valoración de hierro (II) y determinación de hierro (III):**

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

Medición de NO_x

- 10 Las mediciones de NO_x se llevaron a cabo con un analizador de gas PG 250 de la empresa Horriba, (procedimiento de quimioluminiscencia). Los datos sobre la formación de NO_x se indicaron en relación con el rendimiento de pigmento (calculado como NO₂, en g de NO₂/kg de pigmento). La emisión de NO_x, que se formó durante la producción de los materiales de partida germen de hematita y nitrato de hierro, no está incluida.

Medición de N₂O

- 15 Se llevaron a cabo mediciones de óxido nitroso a través de una determinación por cromatografía de gases cuantitativa y/o a través de medición de infrarrojos. Los datos sobre la formación de N₂O se indicaron en relación con el rendimiento de pigmento (g de N₂O/ kg de pigmento). La emisión de N₂O, que se formó durante la producción de los materiales de partida germen de hematita y nitrato de hierro, no está incluida.

Ejemplos 1-8:

- 25 Los ejemplos 1 a 8 se llevaron a cabo en el mismo reactor a una 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 sustancias de uso y 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 se indican en la tabla 1 para cada ejemplo.

Se indica a continuación una descripción de ensayo detallada para el ejemplo 7.

- 35 Se dispusieron 55 kg de chapa de hierro con un grosor de aproximadamente 1 mm en un reactor de 1 m³, equipado con fondo perforado (ancho de malla aproximadamente 10 mm), anillo de gasificación (en el fondo del reactor), recirculación por bombeo y agitadores de paletas inclinadas. El anillo de gasificación y el agitador están colocados por debajo del fondo perforado, la salida de recirculación por bombeo lateralmente de la carga 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 sobre el fondo perforado. A continuación se añadió agua, solución de nitrato de hierro (II) (correspondientemente 25,2 kg de Fe(NO₃)₂ calculado como Fe(NO₃)₂ anhidro, concentración de Fe(NO₃)₂ 120 g/l), y suspensión de germen de hematita (correspondientemente 16,1 kg de Fe₂O₃, concentración 130 g/l), en cantidades tales que se alcanza un volumen de preparación de 700 litros y la concentración de germen (calculada como Fe₂O₃ anhidro) asciende a 23 g/l y la concentración de nitrato de hierro (calculada como Fe(NO₃)₂ anhidro) asciende a 36 g/l. La mezcla se calentó con el agitador encendido (140 rpm, 3,7 m/s, agitador de paletas inclinadas, 50 cm de diámetro) y la recirculación por bombeo encendida hasta 85 °C y tras alcanzar la temperatura se gasificó con 2 m³ de aire/volumen de preparación/hora durante 70 horas, hasta que se alcanzó 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 continuaron durante la totalidad de la duración de 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 un filtro de prensa y se lavó con agua el pigmento de hematita obtenido. El pigmento de hematita se secó a continuación a 80 °C hasta 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 de esta manera en forma de polvo en un rendimiento de 67,0 kg. La cantidad de germen empleada como Fe₂O₃ asciende a 16,1 kg, la cantidad de Fe₂O₃ de nueva formación (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 Fe₂O₃ por kg de Fe(NO₃)₂.

- 60 En la tabla 1 se indican los parámetros de procedimiento variados para los ejemplos 1-3 (ejemplos de comparación), los ejemplos 4-6 (ejemplos de referencia) y los ejemplos 7 y 8 (según la invención), así como el cociente de kg de Fe₂O₃ por kg de Fe(NO₃)₂. En la tabla 2 se exponen los resultados para las cantidades de gases de escape NO_x y N₂O formados.

Tabla 1:

Ejemplo	Agitación	Recirculación por bombeo	Cantidad de gasificación por volumen [m ³ /m ³ /h]	kg de Fe ₂ O ₃ formado/kg de Fe(NO ₃) ₂ consumido
1 (para comparación)	No	No	1	0,3
2 (para comparación)	No	No	2	0,6
3 (para comparación)	No	No	10	1,7
4	50 rpm (1,3 m/s velocidad circunferencial) (introducción de potencia 0,19 kW/m ³)	No	2	1,3
5	80 rpm (2,1 m/s velocidad circunferencial, introducción de potencia 0,3 kW/m ³)	No	2	1,5
6	140 rpm (3,7 m/s velocidad circunferencial, introducción de potencia 0,71 kW/m ³)	No	2	1,8
7	140 rpm (3,7 m/s velocidad circunferencial, introducción de potencia 0,71 kW/m ³)	12 m ³ /h	2	2,0
8	No	12 m ³ /h	2	1,4

Tabla 2:

Ejemplo	Cantidad de NO/NO ₂ [calculada como NO ₂ en g/kg de pigmento de hematita]	Cantidad de N ₂ O [en g/kg de pigmento de hematita]
3 (para comparación)	114	57
7	9	14

5 Ejemplos 9-12:

Los ejemplos 9 (ejemplo de referencia), así como 11 y 12 se llevaron a cabo en el mismo reactor a una 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 sustancias de uso y los volúmenes de las soluciones. El hierro empleado se presenta 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.

Se indica a continuación una descripción de ensayo detallada para el ejemplo 11. Se dispusieron 55 kg de chapa de hierro con un grosor de aproximadamente 1 mm en un reactor de 1 m³, equipado con fondo perforado (ancho de malla aproximadamente 10 mm), anillo de gasificación (en el fondo del reactor), recirculación por bombeo y agitador de paletas inclinadas. El anillo de gasificación y el agitador están colocados por debajo del fondo perforado, la salida de recirculación por bombeo lateralmente de la carga de hierro, la succión de la recirculación por bombeo en el fondo del reactor. La chapa de hierro se distribuyó de manera uniforme sobre el fondo perforado. A continuación se añade agua y suspensión de germen de hematita (correspondientemente 16,1 kg de Fe₂O₃ calculado como Fe₂O₃ anhidro) en cantidades tales que se alcanza un volumen de 490 litros. La mezcla se calentó con el agitador encendido (140 rpm, 3,7 m/s, agitador de paletas inclinadas, 50 cm de diámetro) y la recirculación por bombeo encendida (12 m³/m³ de volumen de preparación/hora) hasta 85 °C y tras alcanzar esta temperatura se gasificó con 2 m³ de aire /m³ de volumen de preparación/hora. Tras alcanzarse 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(NO₃)₂ anhidro) en el plazo de 24 h de tal manera que la concentración de Fe(NO₃)₂ no superó 20 g/l de fase líquida hasta el final de la adición de Fe(NO₃)₂. El volumen después de realizarse la dosificación de la solución de nitrato de hierro (II) ascendió a 700 litros. Durante la adición de la solución de nitrato de hierro (II) y tras ello durante 46 h adicionales, se continuó la gasificación, de modo que se gasificó en total durante 70 h. La agitación y la recirculación por bombeo se continuaron durante la totalidad de la duración de reacción. Después de 70 h de gasificación se alcanzó 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 un filtro de prensa y se lavó con agua el pigmento de hematita obtenido. El pigmento de hematita se secó a continuación a 80 °C hasta 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 de esta manera en forma de polvo con un rendimiento de 78,9 kg.

ES 2 710 078 T3

La cantidad de germen empleada como Fe_2O_3 fue de 16,1 kg, la cantidad de Fe_2O_3 de nueva formación (76 kg - 16,1 kg) es de 59,9 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 $59,9 \text{ kg}/25,2 \text{ kg} = 2,4 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ por kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$.

- 5 En la tabla 3 se exponen los cocientes de kg de Fe_2O_3 por kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ para los ejemplos 7, así como los resultados para las cantidades de gases de escape NO_x y N_2O formados.

Tabla 3:

Ejemplo	Dosificación de nitrato de hierro (II)	kg de Fe_2O_3 formado/kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ consumido
7	La cantidad total se añadió de una vez, concentración inicial: 36 g/l	2,0
11	Dosificación, de modo que la concentración de nitrato de hierro (II) por debajo de 20 g/l	2,4

10

Tabla 4:

Ejemplo	Mezclado	Gasificación por volumen $\text{m}^3/\text{m}^3/\text{h}$	Adición de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	NO/NO_2 calculado como NO_2 en g/kg de pigmento	N_2O en g/kg de pigmento
3	Ninguno	10 (aire)	Por completo en el recipiente	114	57
9	Ninguno	10 (aire)	Inferior a 20 g/l mediante adición lenta	73	46
7	Agitador: 140 rpm (3,7 m/s) recirculación por bombeo: 12 m^3/h	2 (aire)	Por completo en el recipiente	9	14
11	Agitador: 140 rpm (3,7 m/s) recirculación por bombeo: 12 m^3/h	2 (aire)	Inferior a 20 g/l mediante adición lenta	5	10
12	recirculación por bombeo: 12 m^3/h	6 (aire)	Por completo en el recipiente	78	44

Una cantidad de recirculación por bombeo de 12 m^3/hora se corresponde en el reactor de prueba con una cantidad de recirculación por bombeo de 17 volúmenes de preparación/h y una velocidad de flujo en el punto de salida de 1,4 m/s. Una cantidad de recirculación por bombeo de 6 m^3/hora se corresponde en el reactor de prueba con una cantidad de recirculación por bombeo de 8,5 volúmenes de preparación/h y una velocidad de flujo en el punto de salida de 0,7 m/s.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de pigmentos de hematita, comprendiendo al menos la reacción de al menos hierro con una suspensión de germen de hematita acuosa que contiene gérmenes de hematita, que presentan un tamaño de partícula de 100 nm o inferior y una superficie BET específica de 40 m²/g a 150 m²/g (medido 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 reacción se produce mediante mezcla de la fase líquida por medio de mezclado hidráulico con la ayuda de una bomba, extrayéndose la fase líquida del reactor en una salida y suministrándose de nuevo al reactor en otro punto en una entrada y produciéndose la gasificación con al menos un gas que contiene oxígeno con un volumen de gasificación de 6 m³ de volumen de gas/m³ de volumen de preparación/hora o menos, preferentemente de 0,2 a 6 m³ de volumen de gas/m³ de volumen de preparación/hora, de manera particularmente preferente de 0,2 a 5 m³ de volumen de gas/m³ de volumen de preparación/hora, de manera muy particularmente preferente de 0,2 a 3 m³ de volumen de gas/m³ de volumen de preparación/hora.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la reacción se lleva a cabo hasta que el pigmento de hematita presenta el tono de color deseado.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, comprendiendo además de ello la separación del pigmento de hematita de la mezcla de reacción conforme a métodos habituales.
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 α -Fe₂O₃.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el mezclado hidráulico se produce con una cantidad de recirculación por bombeo de 0,1 a 20 volúmenes de preparación/hora.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el mezclado hidráulico se produce en un reactor con al menos una entrada y al menos una salida para la mezcla de reacción, de tal manera que la velocidad de flujo en la entrada del reactor es de al menos 0,05 m/s, preferentemente de al menos 0,06 m/s.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde
- la suspensión de germen de hematita se añade a al menos hierro, y
 - antes de la adición, después de la adición o simultáneamente con la adición de la suspensión de germen de hematita se añade la solución de nitrato de hierro (II) de tal manera a la mezcla de al menos suspensión de germen de hematita y hierro, que la concentración de nitrato de hierro (II) es de 0,1 a 25 g/l de fase líquida, preferentemente de 1 a 20 g/l de fase líquida, calculado con respecto a Fe(NO₃)₂ anhidro.

Fig. 1

