

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 946 539**

51 Int. Cl.:

C01G 49/06 (2006.01)

C09C 1/24 (2006.01)

B01J 8/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2017 PCT/EP2017/055381**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2017 WO17153444**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2017 E 17708545 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2023 EP 3426605**

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

30 Prioridad:

09.03.2016 EP 16159506

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CZAPLIK, WALDEMAR y
HOLTMANN, UDO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 946 539 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 pigmento rojo de óxido de hierro

- 5 La presente invención se refiere a un dispositivo para llevar a cabo un procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con el procedimiento de Penniman con nitrato (denominado también procedimiento de nitrato o procedimiento de rojo directo), así como al uso del dispositivo para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con el procedimiento de Penniman con nitrato.
- 10 Los óxidos de hierro se usan en muchos campos técnicos. Así se emplean, por ejemplo, como pigmentos de color en cerámicas, materiales de construcción, plásticos, pinturas, barnices y papel, sirven de base para distintos catalizadores o materiales de soporte, pueden adsorber o absorber sustancias nocivas. Los óxidos de hierro magnéticos se usan en medios de memoria magnética, tóneres, ferrofluidos o en aplicaciones médicas, tales como por ejemplo como medio de contraste para la tomografía de resonancia magnética.
- 15 Los óxidos de hierro se pueden obtener mediante reacciones de precipitación e hidrólisis acuosas 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 sal de hierro y compuestos alcalinos en presencia de aire. Mediante un control específico de la reacción se pueden
- 20 preparar de este modo también partículas de partícula fina de goethita, magnetita y maghemita. Los pigmentos rojos preparados mediante este procedimiento presentan, sin embargo, una saturación de color comparativamente reducida y se usan por este motivo sobre todo en la industria de los materiales de construcción.
- 25 La preparación acuosa de hematita de partícula fina, que se corresponde con la modificación $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sin embargo, es claramente más compleja. Mediante el uso de una etapa de maduración se puede preparar, con adición de un óxido de hierro de partícula fina de la modificación maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, o lepidocrocita, $\gamma\text{-FeOOH}$, como germen también hematita mediante una precipitación acuosa directa [documentos US 5.421.878; EP0645437; WO 2009/100767].
- 30 Otro método para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro es el denominado proceso de Penniman (documentos US 1.327.061; US 1.368.748; US 2.937.927; EP 1106577A: US 6.503.315). A este respecto se preparan pigmentos de óxido de hierro al disolverse y oxidarse metal de hierro con adición de una sal de hierro y un germen de óxido de hierro. Así 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 que actúa ácido nítrico diluido a mayor
- 35 temperatura sobre hierro. En este caso se genera una suspensión de germen de hematita. La misma se estructura de forma en sí conocida hasta dar una suspensión de pigmento rojo, el pigmento se aísla de esta suspensión, en caso de que se desee, de una forma en sí habitual. Los pigmentos rojos preparados mediante este procedimiento presentan, sin embargo, una saturación de color comparativamente reducida, que es similar a la saturación de color de una norma de 130 comercial y, por tanto, se emplean sobre todo en la industria de los materiales de
- 40 construcción. La norma de 130 se corresponde con el estándar de referencia Bayferrox® 130 habitual para las mediciones de color de pigmento de óxido de hierro. El documento EP 1106577A divulga una variante del procedimiento de Penniman que comprende la acción de ácido nítrico diluido sobre hierro a mayor temperatura para la generación de gérmenes, es decir, óxidos de hierro de partícula fina con un tamaño de partícula menor de o igual a 100 nm. La reacción de hierro con ácido nítrico es una reacción compleja y puede conducir, en función de las
- 45 condiciones del ensayo, o bien a una pasivación del hierro y, por lo tanto, a una detención de la reacción, o bien a una disolución del hierro con formación de nitrato de hierro disuelto. Ninguna de las dos vías de reacción es deseada y la preparación de hematita de partícula fina se consigue solo en condiciones especiales. El documento EP 1106577A describe tales condiciones para la preparación de hematita de partícula fina. A este respecto se hace reaccionar 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 pigmentos rojos de óxido de hierro, en el que se ha mejorado la
- 50 etapa de reacción de la producción de los gérmenes, es decir, de hematita de partícula fina con un tamaño de partícula menor de o igual a 100 nm. El procedimiento de Penniman según el estado de la técnica se lleva a cabo a gran escala hasta ahora con medios sencillos. Por ejemplo, se lleva a cabo la generación de pigmento, es decir, la reacción de una suspensión de germen de hematita con hierro con gasificación con aire sin entremezclado mecánico o hidráulico. La gasificación con aire conduce en este caso a un entremezclado intenso de la mezcla de reacción. El
- 55 procedimiento de Penniman con ácido nítrico se lleva a cabo a gran escala (más de 10 m³ de tamaño de preparación) según el estado de la técnica normalmente con volúmenes de gasificación de 7 a 10 m³ por hora y m³ de mezcla de reacción, por lo que en la mezcla de reacción se genera una intensa convección y una intensa formación de burbujas, comparable a una intensa ebullición de un líquido, en la superficie de la mezcla de reacción.
- 60 Los pigmentos de hematita preparados según el procedimiento de Penniman presentan habitualmente en el denominado ensayo de barniz habitual para pigmentos de óxido de hierro en una resina alquídica de gran contenido de aceite tixotropizada (basándose en la norma DIN EN ISO 11664-4:2011-07 y la norma DIN EN ISO 787-25:2007) un valor de a* en tono puro de >25 unidades CIELAB.
- 65 El documento WO2015066905 divulga la preparación de hematita.

Estos procedimientos en sí eficaces, que posibilitan una preparación directa de óxidos de hierro rojos de alta calidad con una gran variación de los valores de color, presentan sin embargo las siguientes desventajas:

1. Emisión de óxidos de nitrógeno. Los óxidos de nitrógeno pueden ser venenosos (por ejemplo, los gases nitrosos NO, NO₂ y N₂O₄, denominados también en general "NO_x"), generan contaminación, destruyen con irradiación UV la capa de ozono de la atmósfera y son gases invernadero. Precisamente el monóxido de dinitrógeno es un gas invernadero aproximadamente un factor 300 más fuerte que el dióxido de carbono. Además, el monóxido de dinitrógeno se considera entre tanto el mayor destructor de ozono. En el procedimiento de Penniman con ácido nítrico se generan tanto los gases nitrosos NO y NO₂ como monóxido de dinitrógeno en cantidades significativas.

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

3. El procedimiento de Penniman con ácido nítrico requiere mucha energía, debido a que se tienen que calentar grandes volúmenes de soluciones acuosas a temperaturas de 60 °C a 120 °C mediante un aporte externo de energía. Adicionalmente, por el aporte de mayores cantidades de gases que contienen oxígeno como agentes de oxidación a la mezcla de reacción se emite energía de la mezcla de reacción (separación de vapor), que se tiene que volver a suministrar externamente 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 la fórmula general NO_x, pudiendo presentar el nitrógeno distintos números de oxidación entre +1 y +5. Son ejemplos de esto NO (monóxido de nitrógeno, número de oxidación +2), NO₂ (dióxido de nitrógeno, número de oxidación +4), N₂O₅ (número de oxidación +5). El NO₂ se encuentra con este dímero N₂O₄ (ambos, número de oxidación +4) en un equilibrio dependiente de temperatura y de presión. En lo sucesivo se ha de entender por NO₂ tanto NO₂ en sí como su dímero N₂O₄. El N₂O (monóxido de dinitrógeno, gas de la risa, número de oxidación +1) pertenece también al grupo de los óxidos de nitrógeno, pero no se encuentra entre los gases nitrosos.

Por tanto, existía el objetivo de facilitar un procedimiento eficaz y respetuoso con el medio ambiente para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro que evitase las desventajas que se han mencionado anteriormente, realizándose por un lado la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro con un amplio espectro de color con un alto rendimiento y minimizándose por otro lado la proporción de óxidos de nitrógeno emitidos al medio ambiente y de energía emitida al medio ambiente, y siendo necesaria con ello menos energía para la preparación de los pigmentos rojos de óxido de hierro.

Ahora se ha encontrado un dispositivo para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro que logra este objetivo. En cuanto a la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro se trata de un procedimiento que comprende la reacción de al menos

- hierro y
 - una suspensión de germen de hematita que contiene agua, que contiene gérmenes de hematita, que presentan un tamaño de partícula de 100 nm o menos y una superficie BET específica de 40 m²/g a 150 m²/g, (medida de acuerdo con la norma DIN 66131) y
 - una solución de nitrato de hierro (II) y
 - gas que contiene oxígeno
- a temperaturas de 70 a 120 °C, preferentemente de 70 a 99 °C, generándose una mezcla de reacción líquida que contiene al menos una fase líquida y hematita suspendida en su interior, añadiéndose el gas que contiene oxígeno con
- un volumen de gasificación de 0,5 a 2 m³ de gas que contiene oxígeno por m³ de volumen de reacción por hora y un volumen de gasificación de 8 a 32 m³, preferentemente de 8 a 24 m³ de gas que contiene oxígeno por m² de superficie de gasificación por hora o
 - un volumen de gasificación de 0,5 a 1 m³ de gas que contiene oxígeno por m³ de volumen de reacción por hora y un volumen de gasificación de 8 a 16 m³, preferentemente de 8 a 12 m³ de gas que contiene oxígeno por m² de superficie de gasificación por hora o
 - un volumen de gasificación de 1 a 2 m³ de gas que contiene oxígeno por m³ de volumen de reacción por hora y un volumen de gasificación de 16 a 32 m³, preferentemente de 24 a 32 m³ de gas que contiene oxígeno por m² de superficie de gasificación por hora

a la mezcla de reacción líquida.

Preferentemente se lleva a cabo este procedimiento sin un entremezclado mecánico adicional, por ejemplo sin un agitador de paletas, y/o sin un entremezclado hidráulico adicional, por ejemplo sin rebombeo de la mezcla de reacción líquida. En otra forma de realización preferente se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención con un entremezclado mecánico adicional de la mezcla de reacción líquida, por ejemplo mediante un agitador de paletas, y/o mediante un entremezclado hidráulico adicional de la mezcla de reacción líquida, por ejemplo mediante un rebombeo de la mezcla de reacción líquida.

En una forma de realización se lleva a cabo la reacción hasta que el pigmento de hematita presente el tono de color deseado. El tono de color deseado se realiza en pigmentos rojos de óxido de hierro habitualmente en un ensayo de barniz con una resina alquídica de gran contenido de aceite tixotropizada (basándose en la norma DIN EN ISO 11664-4:2011-07 y en la norma DIN EN ISO 787-25:2007). Para ensayar los valores de color de los pigmentos coloreados inorgánicos se dispersa el pigmento en una pasta de aglutinante a base de una resina alquídica de gran contenido de aceite (L64) no secante. La pasta pigmentada se esparce en un plato de pasta y a continuación se valora colorimétricamente en comparación con el pigmento de referencia. A este respecto se establecen los índices colorimétricos y las diferencias de color en el espacio cromático de colores CIELAB de aproximadamente la misma forma en tono puro y en aclaramiento. Para el tono de color del pigmento, los valores a^* y b^* en el ensayo de barniz representan los parámetros más adecuados. Ejemplos de tales valores de color y la forma en la que se consiguen se divulgan en el documento WO2016/038152A1.

En otra forma de realización, el procedimiento comprende la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita de acuerdo con 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 120 °C, preferentemente de 70 a 99 °C, se denomina también generación de pigmento.

La superficie de gasificación se define como la superficie que forma el soporte para hierro. Sobre el soporte se encuentra el hierro empleado normalmente en el recipiente de reacción. Esto se aplica en particular cuando una delimitación exterior se encuentra ortogonal al soporte para hierro, por ejemplo en el caso en el que el soporte para hierro y la delimitación exterior forman un cilindro abierto por arriba o un ortoedro abierto por arriba. En una forma de realización alternativa se define la superficie de gasificación de acuerdo con la invención como la superficie horizontal en el interior de la delimitación exterior, por encima de la cual se encuentra el 90 % del volumen que es abarcado por el soporte para hierro y la delimitación exterior. Esto se aplica en particular cuando una delimitación exterior no se encuentra de forma ortogonal con respecto al soporte para el hierro, por ejemplo en el caso de que el soporte para hierro y la delimitación exterior forman un embudo abierto por arriba o el soporte para hierro no es plano, sino que por ejemplo está abombado.

El volumen de gasificación de gas que contiene oxígeno se define a este respecto como el volumen que se introduce a través de dispositivos adecuados en la mezcla de reacción líquida. El volumen de reacción se define como suma del volumen de la mezcla de reacción líquida y del volumen del hierro.

Las soluciones de nitrato de hierro (II) empleadas en el procedimiento se conocen por el estado de la técnica. Para esto se hace referencia 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 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ (indicación de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ con respecto a la sustancia anhidra). Aparte de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, las soluciones de nitrato de hierro (II) pueden contener también cantidades de 0 a 50 g/l de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Sin embargo, son ventajosas las menores cantidades posibles de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Las suspensiones de germen de hematita acuosas empleadas en el procedimiento y los gérmenes de hematita contenidos en su interior se conocen por el estado de la técnica. Para esto se hace referencia 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 menos y una superficie BET específica de 40 m²/g a 150 m²/g, (medida de acuerdo con 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 menos, de forma particularmente preferente de 30 nm a 90 nm. Las suspensiones de germen de hematita acuosas empleadas en el procedimiento de acuerdo con la invención comprenden normalmente gérmenes de hematita con una forma de partícula redonda, oval o hexagonal. La hematita de partícula fina presenta normalmente una alta pureza.

Como metales extraños están contenidos en la chatarra de hierro empleada para la preparación de la suspensión de germen de hematita por norma general manganeso, cromo, aluminio, cobre, níquel, cobalto y/o titanio en las más diversas concentraciones, que con la reacción con ácido nítrico también se puede precipitar hasta dar óxidos u oxihidróxidos y se pueden incorporar en la hematita de partícula fina. 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 se pueden preparar pigmentos de óxido de hierro rojos de color intenso.

Como hierro se emplea en el procedimiento habitualmente hierro en forma de alambre, chapas, clavos, granallas o virutas gruesas. A este respecto, las piezas individuales son de una forma discrecional 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 milímetros. El tamaño de haces de alambres o de chapas que se emplean en el procedimiento se mide habitualmente según puntos de vista practicables. Así, el reactor se tiene que poder cargar

con este material de partida sin dificultades, lo que por norma general se realiza a través de un agujero de hombre. Tal hierro se genera entre otras cosas como chatarra o como producto secundario en la industria del procesamiento de metal, por ejemplo chapas troqueladas.

- 5 El hierro empleado en el procedimiento presenta por norma 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. Sin embargo, también se pueden emplear sin desventajas hierros 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 líquida al comienzo de la reacción de acuerdo con la invención. En otra forma de realización preferente, el hierro se distribuye, preferentemente en forma de chapas troqueladas o alambres, sobre el soporte para hierro a lo largo de su superficie con una densidad aparente preferente de menos de 2000 kg/m³, de forma particularmente preferente de menos de 1000 kg/m³. La densidad aparente se puede realizar por ejemplo doblando chapas de al menos una calidad de hierro y/o mediante colocación específica del hierro. Esto conduce a que normalmente más del 90 por cien en volumen del gas que contiene oxígeno insuflado debajo del soporte para hierro atraviesa el soporte para hierro sin que se acumule el gas que contiene oxígeno debajo del soporte para hierro.

El gas que contiene oxígeno empleado en el procedimiento es preferentemente oxígeno o aire, o bien en solitario o bien junto con otros gases, por ejemplo nitrógeno y/u óxidos de nitrógeno. El volumen de gasificación del gas que contiene oxígeno se mide a través de dispositivos adecuados en m³ y se relaciona con el volumen del gas en condiciones normales (1013 mbar, 0 °C, los denominados metros cúbicos normalizados). El volumen de gasificación en metros cúbicos normalizados se relaciona entonces con el volumen de la mezcla de reacción líquida, la superficie de gasificación y/o el tiempo. Se indica el parámetro "volumen de gasificación del gas que contiene oxígeno con respecto al volumen de la mezcla de reacción líquida y tiempo" en la unidad "m³ de gas que contiene oxígeno / m³ de mezcla de reacción líquida / hora" así como el parámetro "volumen de gasificación del gas que contiene oxígeno con respecto a la superficie de gasificación y tiempo" en la unidad "m³ de gas que contiene oxígeno / m² de superficie de gasificación / hora". Si se alimenta más de un gas de forma separada en la mezcla de reacción líquida, entonces se suman los volúmenes de gasificación del gas individual y se relacionan con los otros parámetros "volumen de la mezcla de reacción líquida", "superficie de gasificación" o "tiempo".

En el procedimiento se prepara la suspensión de pigmento de hematita y una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno. Esta corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno presenta normalmente de 1 a 200 g/m³ de gases nitrosos (calculado como g/m³ de NO₂, con respecto al gas anhidro) y/o de 0,5 a 50 g/m³ de N₂O (con respecto al gas anhidro). El contenido de gases nitrosos y monóxido de dinitrógeno puede variar en estas corrientes de sustancia dentro de amplios intervalos. Esta corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno presenta habitualmente una proporción de agua que se corresponde habitualmente con la saturación de vapor de agua a la temperatura de reacción dada. Por ejemplo, la proporción de agua en la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno asciende a aproximadamente el 50 % en peso a una temperatura de reacción de 80 °C. Ya que la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno escapa de la mezcla de reacción acuosa, que presenta habitualmente una temperatura de 70 a 120 °C, preferentemente de 70 a 99 °C, la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno en la salida de la mezcla de reacción acuosa tiene la misma temperatura. Después de la salida de la mezcla de reacción acuosa, la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno se pone en contacto con partes del dispositivo de reacción que presentan otra temperatura, por norma general una temperatura inferior. Por ello se puede producir la condensación del agua contenida en la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, que está presente en la misma o bien en forma de gas o bien en forma de vapor. Por ello cambia el contenido de agua en la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y dado el caso también el contenido de NO_x y/o N₂O disuelto en su interior. Por este motivo, en relación con la presente invención se determina e indica el contenido de NO_x y/o N₂O en % en peso con respecto al gas anhidro. En la práctica, se conduce una muestra del gas que se va a medir en primer lugar a través de un equipo de refrigeración, por ejemplo, una botella lavadora de gas refrigerada con agua helada, de tal manera que el gas secado presenta una temperatura de como máximo 40 °C. A este respecto, la proporción de agua disminuye normalmente a de 40 a 50 g de vapor de agua/m³ de aire. A continuación se produce la medición de la composición de gas con respecto a los componentes NO_x, N₂O y O₂ y dado el caso N₂. La determinación de las proporciones en peso de los gases individuales se describe con más detalle en la sección de la descripción "Ejemplos y Métodos".

En una forma de realización se realiza la reacción del hierro, de la suspensión 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 m²/g a 150 m²/g (medida según la norma DIN 66131) y de la solución de nitrato de hierro (II) en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 120 °C, preferentemente de 70 a 99 °C, de tal manera que se facilita el hierro sobre un soporte para hierro al distribuirse el hierro uniformemente con una densidad aparente preferente de menos de 2000 kg/m³, de forma particularmente preferente de menos de 1000 kg/m³ sobre el soporte para hierro. El hierro distribuido sobre el soporte para hierro se denomina también material a granel de hierro. La densidad aparente del material a granel de hierro se puede realizar doblando al menos una calidad de hierro y/o mediante colocación específica del hierro. En este caso se coloca el hierro sobre el soporte para hierro de tal manera que el al menos un gas que contiene oxígeno pueda fluir a través de los intersticios entre los trozos de hierro para ponerse en contacto con el hierro. El soporte para hierro posibilita un intercambio de al menos la mezcla

de reacción y gas que contiene oxígeno a través de aberturas presentes en el soporte. Pueden representar formas de realización típicas para el soporte para hierro fondos de tamizado, fondos perforados o rejillas. La relación entre la superficie acumulada de aberturas y la superficie total del soporte para hierro es normalmente al menos 0,1. El valor superior de la relación entre la superficie acumulada de aberturas y la superficie total se define por las condiciones límite técnicas, que están predefinidas por el hierro que se encuentra sobre el soporte para hierro **14**, por ejemplo, el tamaño y la forma de los trozos de hierro y el peso del material a granel de hierro. Preferentemente, la relación entre la superficie acumulada de aberturas y la superficie total del soporte para hierro **14** es tan grande como sea posible. Las aberturas que se necesitan para que fluya la mezcla de reacción a través del soporte para hierro son adecuadas normalmente para la selección de la materia prima de hierro. Por ello se evita normalmente en esencia que el hierro caiga a través del soporte. El soporte para hierro se puede corresponder en cuanto al diámetro al diámetro interno del reactor o también se puede diseñar de menor tamaño. Preferentemente el diámetro del soporte para hierro es menor que el diámetro interno del reactor. En este caso se coloca en el equipo de soporte para hierro una delimitación exterior que evita una caída de hierro.

Esta delimitación exterior puede ser permeable a suspensión, por ejemplo realizada como rejilla, o impermeable a suspensión y corresponderse por ejemplo con la forma de un tubo o de un ortoedro abierto por arriba. Las posibles aberturas en la delimitación exterior están diseñadas de tal manera que se evita una caída de hierro. Se prefiere una pared impermeable, al menos en la zona inferior, por ejemplo el 10-50 % de la altura de la delimitación. En la zona superior, por ejemplo del 50 % al 90 % de la altura de la delimitación exterior, medido desde el soporte para hierro, pueden colocarse aberturas laterales, por ejemplo en forma de rejillas, orificios que evitan una caída de hierro y que posibilitan un intercambio de suspensión. Esto tiene la ventaja de que en el reactor se puede trabajar con diferentes volúmenes de reacción, que conducen de forma natural a diferentes niveles de llenado del reactor. Incluso cuando la superficie de la mezcla de reacción líquida es más baja que el borde superior de la delimitación exterior puede realizarse un intercambio de la mezcla de reacción líquida desde el espacio en el interior y en el exterior de la delimitación exterior a través de las aberturas en la delimitación exterior.

Normalmente, la delimitación está diseñada de tal manera que con la realización del procedimiento de acuerdo con la invención llega como máximo el 10 % en volumen del gas que contiene oxígeno suministrado a la mezcla de reacción líquida desde el lado interior de la delimitación a través de las aberturas de la delimitación al otro lado de la delimitación.

El aporte del al menos un gas que contiene oxígeno a la mezcla de reacción tiene lugar preferentemente mediante una unidad de gasificación por debajo del soporte para hierro, de tal manera que fluye al menos un gas que contiene oxígeno a través del material a granel de hierro. En comparación con la altura del reactor se encuentra una unidad de gasificación preferentemente en la mitad inferior, preferentemente en el tercio inferior del reactor. Los pigmentos rojos de óxido de hierro preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan la modificación hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y se denominan por tanto también en relación con la presente invención pigmentos de hematita.

El dispositivo de acuerdo con la invención se explica con más detalle a continuación mediante las Figuras 1 a 7.

En las Figuras 1, 2, 5 y 6 está reproducida la representación de una forma de realización de un reactor de acuerdo con la invención como vista lateral de un corte transversal vertical central.

En la Figura 3 está reproducida la vista superior sobre el corte transversal horizontal del recipiente de reacción **11** de la Figura 1 a la altura del soporte para hierro **14**.

En la Figura 4 está reproducida la vista superior sobre el corte transversal horizontal sobre las superficies **GA** y **RA** a la altura de los niveles a del recipiente de reacción **11**.

En la Figura 7 está reproducido un compartimento 2 de un reactor **1**.

El dispositivo de acuerdo con la invención comprende al menos un reactor **1**, en el que se lleva a cabo el procedimiento anterior. Mediante el reactor **1** se describen de forma más detallada las formas de realización que se han mencionado anteriormente.

En las figuras significan:

A	gas que contiene oxígeno
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 ₂ O	agua
NOX	corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (gas de escape de la preparación de la suspensión de pigmento de hematita)
GA	superficie de gasificación

DGA diámetro de la superficie de gasificación GA
RA superficie interior del recipiente de reacción **11**
DRA diámetro interno del reactor

- 1 reactor para la preparación de suspensión de pigmento de hematita
- 11 recipiente de reacción
- 12 delimitación exterior
- 13 sujeción para 12 y 14
- 14 soporte para hierro
- 15 unidad de gasificación
- 21 compartimento
- 111 entrada para solución de nitrato de hierro (II), suspensión de germen de hematita y dado el caso agua
- 112 salida para NOX
- 113 salida para suspensión de pigmento de hematita
- 211 alimentación del compartimento 21 al recipiente de reacción 11
- 212 descarga del compartimento 21 al recipiente de reacción 11

5 El reactor **1** comprende normalmente uno o varios recipientes de reacción de materiales que son resistentes a las sustancias de partida. Pueden ser recipientes de reacción sencillos por ejemplo recipientes encastrados en el suelo con ladrillos o con baldosas. 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 con plástico o barniz, 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, los recipientes de reacción están cerrados. Los recipientes de reacción están diseñados normalmente para temperaturas entre 0 y 10 150 °C y para presiones de 0,05 MPa (0,05 megapascuales se corresponden con 0,5 bar) a 1,5 MPa (1,5 megapascuales se corresponden con 15 bar).

15 Una forma de realización de un reactor **1** está reproducida en la Figura 1. El reactor **1** presenta al menos el recipiente de reacción **11**, la delimitación exterior **12** del soporte para hierro **14**, la sujeción **13** para **12** y **14**, la unidad de gasificación **15** para el al menos un gas **A** que contiene oxígeno, la entrada **111** para la solución de nitrato de hierro (II), la suspensión de germen de hematita y dado el caso agua, la salida **112** para una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX** y la salida **113** para la suspensión de pigmento de hematita.

20 En una forma de realización, la delimitación exterior **12** está configurada normalmente como una pared impermeable, una pared dotada de aberturas, por barras de rejilla, un tamiz o una combinación de los mismos. Las posibles aberturas en la pared de delimitación deberían estar diseñadas de tal modo que se evite la caída de hierro. Se prefiere una pared impermeable para la mezcla de reacción líquida, al menos en la zona inferior, por ejemplo el 10-50 % de la altura de la delimitación **12**, medido desde el soporte para hierro **14**. En la zona superior, por ejemplo 25 del 50 % al 90 % de la altura de la delimitación **12**, medido desde el soporte para hierro **14**, pueden colocarse aberturas laterales por ejemplo en forma de rejillas, orificios que evitan una caída del hierro y que posibilitan un intercambio de suspensión. Normalmente, la delimitación está diseñada de tal modo que al realizar el procedimiento llega como máximo el 10 % en volumen de la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno desde el lado interior de la delimitación exterior **12** a través de las aberturas de la delimitación exterior **12** al otro lado de la delimitación exterior **12**. Sin embargo, por norma general esto se evita por el efecto de bomba mamut, que se causa 30 por el gas que fluye hacia arriba en el espacio interior, que se forma por la delimitación exterior **12**.

El borde superior de la delimitación exterior **12** se encuentra preferentemente por debajo de la superficie de la mezcla de reacción, que limita con el espacio de gas que se encuentra por encima de la mezcla de reacción, en particular cuando la misma no posee aberturas laterales (rejillas, orificios, tamiz) para un intercambio de sustancias. 35 Cuando el borde superior de la delimitación exterior **12** se encuentra por encima de la superficie de la mezcla de reacción que limita con el espacio de gas que se encuentra por encima de la mezcla de reacción y la delimitación exterior **12** es impermeable a suspensión, no es posible intercambio alguno de la mezcla de reacción líquida entre los volúmenes en el interior y en el exterior de la delimitación **12**. Esto conduce a que las partes de la mezcla de

reacción líquida que se encuentran en el interior y en el exterior de la delimitación exterior solo se pueden mezclar entre sí a través del soporte para hierro, lo que podría conducir a un empeoramiento del rendimiento espacio-tiempo, el rendimiento del producto y la calidad del producto. De acuerdo con la invención, el "volumen de gasificación por superficie por tiempo" se mide en la unidad "m³ de gas que contiene oxígeno por m² de superficie de gasificación por hora" con respecto a la superficie que se forma por el soporte para hierro **14**.

En las Figuras 1, 5 y 6, que representan una vista lateral de un corte transversal vertical del reactor **1**, está marcada mediante una flecha la dirección de observación indicada con la marca **a**. La Figura 3 muestra un corte transversal horizontal del recipiente de reacción **11** de la Figura 1 como vista superior representada a la altura del soporte para hierro **14**. En la Figura 1, la delimitación exterior **12** presenta la forma de un cilindro abierto por arriba y por abajo. En este caso, el soporte para hierro **14** presenta la superficie **GA** con el diámetro **DGA**. La superficie **GA** define la superficie de gasificación.

En diferentes formas de realización, el soporte para hierro **14** y, por tanto, también la delimitación exterior **12** puede presentar diferentes formas, tales como circular, oval, triangular, rectangular, pentagonal o poligonal (en cada caso con respecto al corte transversal horizontal de la delimitación exterior **12**). Por lo tanto, también la superficie de gasificación **GA** presenta la forma correspondiente. Preferentemente, el soporte para hierro **14** y la delimitación exterior **12** y, por tanto, también la superficie de gasificación **GA** son circulares u ovales. Asimismo preferentemente el soporte para hierro **14** y la delimitación exterior **12** se encuentran de forma ortogonal entre sí. La superficie del soporte para hierro y la superficie horizontal en el interior de la delimitación exterior por encima de la cual se encuentra el 90 % del volumen que se abarca por el soporte para hierro y la delimitación exterior en este caso son idénticas.

En otras formas de realización, la delimitación exterior **12** puede presentar a diferentes alturas diferentes diámetros. En la Figura 2, la delimitación exterior **12** por ejemplo se separa cónicamente hacia arriba y forma un embudo abierto hacia arriba. En estos casos, el soporte para hierro **14** y la delimitación exterior **12** no se encuentran de forma ortogonal entre sí. Para el parámetro superficie de gasificación es decisiva en este caso la superficie horizontal en el interior de la delimitación exterior **12** por encima de la cual se encuentra el 90 % del volumen que es abarcado por el soporte para hierro y la delimitación exterior.

En la Figura 4 está representada la vista superior sobre el corte transversal horizontal del recipiente de reacción **11** de la Figura 1 y sobre la delimitación exterior **12** a la altura del soporte para hierro **14** que se forma por el borde interior de la delimitación exterior **12** (dirección de observación **a**). La superficie formada por el soporte para hierro **14** es la superficie de gasificación **GA**, que presenta un diámetro **DGA** y que está representada en la parte superior de la Figura 4 como superficie cuadrículada. La superficie formada por el perímetro del borde interior del recipiente de reacción **11** es la superficie de reactor **RA**, que presenta un diámetro **DRA** y que está representada en la parte inferior de la Figura 4 como superficie sombreada.

El soporte para hierro **14** posibilita un intercambio de al menos la mezcla de reacción líquida y del gas que contiene oxígeno a través de aberturas presentes en el soporte. Pueden representar formas de realización típicas para el soporte para hierro **14** fondos de tamizado, fondos perforados o rejillas. La relación entre la superficie acumulada de aberturas y la superficie total del soporte para hierro es normalmente al menos 0,1. El valor superior de la relación entre la superficie acumulada de aberturas y la superficie total se define por las condiciones límite técnicas, que están predefinidas por el hierro que se encuentra sobre el soporte para hierro **14**, por ejemplo el tamaño y la forma de las piezas de hierro y el peso del material a granel de hierro. Preferentemente, la relación entre la superficie acumulada de aberturas y la superficie total del soporte para hierro **14** es tan grande como sea posible. Las aberturas requeridas para el flujo de la mezcla de reacción a través del soporte para hierro son adecuadas normalmente para la selección de la materia prima de hierro. Por ello se evita normalmente en esencia que el hierro caiga a través del soporte. Preferentemente, la superficie de gasificación **GA** es de menor tamaño que la superficie **RA**.

A este respecto se diseña la superficie de gasificación de tal manera que se consigue con un volumen de gasificación de 0,5 a 2 m³ de gas que contiene oxígeno por m³ de volumen de reacción por hora un volumen de gasificación de 8 a 32 m³, preferentemente de 8 a 24 m³ de gas que contiene oxígeno por m² de superficie de gasificación por hora o con un volumen de gasificación de 0,5 a 1 m³ de gas que contiene oxígeno por m³ de volumen de reacción por hora un volumen de gasificación de 8 a 16 m³, preferentemente de 8 a 12 m³ de gas que contiene oxígeno por m² de superficie de gasificación por hora o con un volumen de gasificación de 1 a 2 m³ de gas que contiene oxígeno por m³ de volumen de reacción por hora un volumen de gasificación de 16 a 32 m³, preferentemente de 24 a 32 m³ de gas que contiene oxígeno por m² de superficie de gasificación por hora. En función del dimensionado del reactor, la parte porcentual que representa la superficie de gasificación con respecto a la superficie del reactor es diferente. Cuanto menor sea el volumen del reactor, menor tiene que ser la parte porcentual de la superficie de gasificación con respecto a la superficie del reactor. La parte porcentual de la superficie de gasificación con respecto a la superficie del reactor se puede calcular al dividirse el valor pretendido "m³ de gas que contiene oxígeno por m² de superficie de gasificación por hora", por ejemplo, 8 m³ de gas que contiene oxígeno por m² de superficie de gasificación por hora, por el valor pretendido "m³ de gas que contiene oxígeno por m³ de volumen de reacción por hora", por ejemplo 1 m³ de gas que contiene oxígeno por m³ de volumen

de reacción por hora, calculándose en este ejemplo un valor de 8 m y dividiéndose la altura del volumen de reacción en el reactor por este valor. Con una altura ilustrativa del volumen de reacción de 1,05 m de un volumen de reacción de 1 m³ se calcula la parte porcentual de la superficie de gasificación con respecto a la superficie del reactor en el 13 % (calculado por 1,05 m : 8 m). Con una altura ilustrativa del volumen de reacción de 5,09 m de un volumen de reacción de 100 m³ se calcula la parte porcentual de la superficie de gasificación con respecto a la superficie del reactor en un 64 % (calculado por 5,09 m : 8 m).

La unidad de gasificación **15** se encuentra por debajo del soporte para hierro **14** y está compuesta por ejemplo por uno o varios anillos de gasificación, conductos tubulares perforados, conductos tubulares anulares, conductos tubulares colocados en forma de estrella, dispositivos de chorro de dos sustancias (inyectores, eyectores) o esteras de gasificación. La unidad de gasificación **15** puede estar también integrada en el soporte para hierro **14**. La integración de la unidad de gasificación **15** en el soporte para hierro **14** se realiza por ejemplo al unirse la unidad de gasificación mecánicamente con el soporte de forma directa o al configurarse como una rejilla de tubos perforados que se diseña al mismo tiempo como soporte para hierro.

El aporte de gas tiene lugar preferentemente por debajo del soporte para hierro **14**, de tal manera que el gas que fluye desde la unidad de gasificación **15** atraviesa el material a granel de hierro. En comparación con la altura del reactor, la unidad de gasificación se encuentra preferentemente en la mitad inferior, preferentemente en el tercio inferior del reactor.

En la forma de realización de acuerdo con la Figura 1, la unidad de gasificación **15** está colocada por debajo del soporte para hierro **14**. Esto garantiza que fluya mayor o igual o más del 90 por cien en volumen del al menos un gas **A** que contiene oxígeno a través del soporte para hierro **14** y a través del hierro **Fe** y que fluya solo menos del 10 por ciento en volumen del al menos un gas **A** que contiene oxígeno a través de la sujeción **13** y después entre la pared del recipiente de reacción **11** y la delimitación exterior de la superficie de gasificación **12** en dirección a la superficie de la mezcla de reacción líquida. Por norma general, sin embargo, esto se evita por el efecto de bomba mamut, que se causa por el gas que fluye hacia arriba en el espacio interior que se forma por la delimitación exterior **12**. Por el aporte del al menos un gas que contiene oxígeno por debajo del soporte para hierro **14** se genera una corriente de gas dirigida en dirección a la superficie de la mezcla de reacción, que para la convección de la mezcla de reacción líquida pasa al lado del hierro que se encuentra sobre el soporte para hierro **14**. El al menos un gas que contiene oxígeno que fluye al interior de la mezcla de reacción se disuelve parcialmente en la mezcla de reacción. Las partes disueltas en la mezcla de reacción del al menos un gas que contiene oxígeno reaccionan en parte con los demás componentes de la mezcla de reacción, por lo que se producen también compuestos de amonio y/u óxidos de nitrógeno disueltos en la mezcla de reacción. A su vez, una parte de los óxidos de nitrógeno reacciona con los componentes de reacción. Una parte del al menos un gas que contiene oxígeno y de los óxidos de nitrógeno que se producen abandona la mezcla de reacción como corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX**.

En una forma de realización, el soporte para hierro **14** es normalmente un tamiz o una rejilla que está unida mecánicamente con la sujeción **13** y la delimitación exterior **12**.

En otra forma de realización, la sujeción **13** es una pared parcialmente impermeable a líquido y/o a gas, que se compone preferentemente en parte o por completo por una rejilla o un tamiz.

En otra forma de realización, la sujeción **13** se compone de travesaños que están unidos al fondo o a la pared lateral del recipiente de reacción **11**.

Durante la realización del procedimiento se genera en el interior de la delimitación exterior **12** una corriente de sustancia dirigida hacia arriba y en el espacio entre la delimitación exterior **12** y la pared interior del reactor **11**, una corriente de sustancia dirigida hacia abajo, de tal manera que la mezcla de reacción líquida se mueve en un circuito pasando al lado del hierro.

En la forma de realización de acuerdo con la invención, el soporte para hierro **14** está unido mecánicamente solo con una parte de su perímetro con la delimitación exterior **12** y la sujeción **13** y con la otra parte de su perímetro directamente con el recipiente de reacción **11**, tal como se representa en la Figura 5. Durante la realización del procedimiento se genera entre la delimitación exterior **12** y la pared del recipiente de reacción **11** por encima del soporte para hierro **14** una corriente de sustancia dirigida hacia arriba y entre la delimitación exterior **12** y la pared del recipiente de reacción **11** lateralmente con respecto al soporte para hierro **14**, una corriente de sustancia dirigida hacia abajo, de tal manera que la mezcla de reacción se mueve en un circuito pasando al lado del hierro.

En otra forma de realización, el soporte para hierro **14** y la unidad de gasificación **15** están contenidos en al menos un compartimento **21** independiente del recipiente de reacción **11**, tal como se representa en las Figuras 6 y 7. El al menos un compartimento **21** independiente está unido mediante una alimentación **211** y una descarga **212** con el recipiente de reacción **11**. La alimentación **211** y la descarga **212** se encuentran preferentemente por debajo de la superficie de la mezcla de reacción que limita con el espacio de gas en el reactor. En esta forma de realización, la superficie de gasificación **GA** como en las formas de realización que se han indicado anteriormente de acuerdo con las Figuras 1 y 5 es idéntica a la superficie del soporte para hierro **14**. Si están presentes varios compartimentos

independientes, se calcula el parámetro "m³ de volumen de gasificación de gas que contiene oxígeno por m² de superficie de gasificación por hora" a través del cociente de la suma de los volúmenes individuales de gasificación de los compartimentos individuales y de la suma de las superficies de gasificación de los compartimentos individuales.

5 En formas de realización alternativas, la entrada **111** y/o la salida **112** y/o la salida **113** en el recipiente de reacción **11** también pueden estar diseñadas de tal manera que se realizan por la misma abertura, por en cada caso una entrada o salida para cada educto y/o producto individual o por cualquier combinación discrecional de las mismas.

10 En otras formas de realización, el reactor **1** comprende adicionalmente una mezcladora (no representada en las figuras), por ejemplo una mezcladora de paletas y/o una bomba que extrae la fase líquida del reactor por una salida y que suministra la misma al reactor a través de un conducto de nuevo en otro punto en una entrada, o no. En otra forma de realización preferente puede estar realizado un calefactor (no representado en las figuras) directamente en el recipiente de reacción **11**, por ejemplo como camisa calefactora, bujía calefactora y/o serpentín calefactor, o
15 mediante aporte directo de agua caliente y/o vapor de agua comprimido a la mezcla de reacción líquida.

A continuación se describe a modo de ejemplo la realización del procedimiento. Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se ponen las sustancias de partida hierro, dado el caso agua, solución de nitrato de hierro (II) y suspensión de germen de hematita a través de una entrada, por ejemplo la entrada **111**, en el
20 recipiente de reacción, por ejemplo el recipiente de reacción **11**. La mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 70 a 120 °C, preferentemente de 70 a 99 °C. A este respecto, mediante oxidación con un gas que contiene oxígeno, añadiéndose el gas que contiene oxígeno con un volumen de gasificación de 0,5 a 2 m³ de gas que contiene oxígeno por m³ de volumen de reacción por hora y un volumen de gasificación de 8 a 32 m³, preferentemente de 8 a 24 m³ de gas que contiene oxígeno por m² de superficie de gasificación por hora o un
25 volumen de gasificación de 0,5 a 1 m³ de gas que contiene oxígeno por m³ de volumen de reacción por hora y un volumen de gasificación de 8 a 16 m³, preferentemente de 8 a 12 m³ de gas que contiene oxígeno por m² de superficie de gasificación por hora o un volumen de gasificación de 1 a 2 m³ de gas que contiene oxígeno por m³ de volumen de reacción por hora y un volumen de gasificación de 16 a 32 m³, preferentemente de 24 a 32 m³ de gas que contiene oxígeno por m² de superficie de gasificación por hora a la mezcla de reacción líquida, se precipita
30 hematita sobre el germen de hematita, que aumenta durante la reacción hasta que el pigmento rojo de óxido de hierro haya alcanzado el tono de color deseado. La suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe₂O₃** preparada de este modo se almacena temporalmente en un recipiente de almacenamiento opcional (no representado en las figuras) y/o se transporta directamente a través de una salida, por ejemplo la salida **113**, a través de un conducto que comunica con el recipiente de reacción a un equipo de separación (no representado en las figuras), en el que se
35 realiza la separación del pigmento de la mezcla de reacción. En una forma de realización preferente se descarta, o no, el entremezclado mecánico adicional de la mezcla de reacción líquida, por ejemplo mediante un agitador de paletas y/o mediante un entremezclado hidráulico adicional, por ejemplo mediante un rebombeo de la mezcla de reacción líquida.

40 Durante el procedimiento, sobre el germen de hematita contenido en la fase líquida se genera el pigmento, por lo que se genera una suspensión de pigmento de hematita cuyos valores de color, preferentemente sus valores de a* y b* en el ensayo de barniz cambian durante la reacción por el tamaño y/o la morfología de partícula que cambia durante la generación 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. El
45 procedimiento de acuerdo con la invención se interrumpe cuando el pigmento de hematita en el ensayo de barniz presenta el tono de color deseado, preferentemente los valores de a* y b* deseados en tono puro o en aclaramiento. Esto se realiza mediante finalización de la gasificación, dado el caso mediante enfriamiento simultáneo de la mezcla de reacción a 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 La suspensión de pigmento de hematita preparada de este modo, por ejemplo la suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe₂O₃** se almacena temporalmente en un recipiente de almacenamiento opcional (no representado en las figuras) y/o se transporta directamente a través de una salida, por ejemplo la salida **113**, a través de un conducto a uno de los equipos de separación (no representado en las figuras), en el que se realiza la separación del pigmento de la mezcla de reacción.
55

En una forma de realización preferente se realiza después de la reacción la separación del pigmento de hematita de la suspensión de hematita según métodos habituales, preferentemente mediante filtración y/o sedimentación y/o centrifugación. Asimismo preferentemente se realiza el lavado de la torta de filtro obtenida después de la separación
60 y el posterior secado de la torta de filtro. Asimismo preferentemente antes de la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita se llevan a cabo una o varias etapas de tamizado, de forma particularmente preferente con diferentes anchuras de malla y con anchuras de malla decrecientes. Esto tiene la ventaja de que se separan por ello cuerpos extraños, por ejemplo trozos de metal, de la suspensión de pigmento de hematita que de lo contrario contaminarían el pigmento de hematita.

65 Para la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita se pueden llevar a cabo

todos los procedimientos conocidos por el experto en la materia, por ejemplo sedimentación con posterior separación de la fase acuosa o filtración a través de filtros prensa, por ejemplo a través de filtros prensa de membrana.

- 5 En una forma de realización preferente del procedimiento se puede añadir al menos una sal de sulfato, por ejemplo sulfato de hierro (II) y/o un sulfato de metal 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 de la suspensión de pigmento de hematita. Esto facilita la posterior separación del pigmento de hematita. Además, cuando se usa sulfato de hierro (II) se puede seguir realizando la reacción de generación. A continuación tiene lugar una precipitación de
- 10 hierro residual con solución de hidróxido de sodio, ajustándose el valor de pH con gasificación con aire mediante adición de un agente de precipitación alcalino (por ejemplo, NaOH, KOH, CaCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, etc.) a pH 3,5 a 6, preferentemente 4-5, hasta que el contenido de hierro (II) ascienda a <0,1 g/l. Después de la completa precipitación se detiene la gasificación y se ajusta el valor de pH mediante una adición adicional del agente de precipitación
- 15 alcalino a pH 4-6.

Dado el caso se realiza a continuación al menos un lavado de la torta de filtro o del sedimento separado de este modo. Dado el caso se realiza después de la separación y/o el lavado un secado del pigmento de hematita separado de este modo, por ejemplo con secadores-filtradores, secadores de paso continuo, secadores de amasado, secadores rotatorios instantáneos, estufas de secado o secadores de pulverización. Preferentemente se realiza el

20 secado por secadores de paso continuo, secadores de disco, secadores de amasado y/o secadores de pulverización.

Sorprendentemente, se ha encontrado que en el procedimiento anterior con respecto al procedimiento según el estado de la técnica, en el que se realiza la generación de pigmento con volúmenes de gasificación claramente mayores por volumen de reacción por hora, se emiten claramente menos óxidos de nitrógeno a la fase gas. Además, mediante los menores volúmenes de gasificación en comparación con el estado de la técnica se emite claramente menos energía de la mezcla de reacción calentada a de 70 a 120 °C, preferentemente de 70 a 99 °C a la fase gas que se tiene que introducir entonces de nuevo como energía externa, por ejemplo en forma de vapor, en la mezcla

25 de reacción. En el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica, en el que se usan las cantidades de gasificación de 10 m³ de volumen de gas/m³ de volumen de reacción/hora de tiempo de reacción se generan habitualmente 1,7 kg de Fe₂O₃ por kg de Fe(NO₃)₂. En el procedimiento de acuerdo con la invención en comparación con el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica al menos la misma proporción o una mayor proporción del Fe³⁺ contenido en el pigmento de hematita procede del hierro y una proporción igual o menor del Fe³⁺ contenido

30 en el pigmento de hematita, del Fe(NO₃)₂. Con el procedimiento se generan más de 1,7 kg de Fe₂O₃ por kg de Fe(NO₃)₂, preferentemente de 1,8 a 2,5 kg de Fe₂O₃ por kg Fe(NO₃)₂. Si la proporción de Fe³⁺ contenido en el pigmento de hematita del hierro es menor, el procedimiento se hace más rentable, ya que para la producción de la misma cantidad de hematita se necesita menos solución de nitrato de hierro (II), que se tendría que preparar por separado a diferencia del hierro empleado.

Con el dispositivo de acuerdo con la invención en el que se lleva cabo el procedimiento anterior ahora es posible preparar pigmentos rojos de óxido de hierro según el procedimiento de Penniman con nitrato con alta calidad, con altos rendimientos, con eficiencia energética y evitando gases de escape que contienen productos de reacción indeseados, tales como gases nitrosos o gas de la risa.

45 **Ejemplos y métodos:**

Titulación de hierro (II) y determinación de hierro (III):

- 50 Se puede determinar el contenido de nitrato de hierro (II) indirectamente a través 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_x

- 55 Las mediciones de NO_x se llevaron a cabo con un analizador de gases PG 250 de la empresa Horriba (procedimiento de quimioluminiscencia). Las indicaciones acerca de la formación de NO_x se indicaron en relación con el rendimiento de pigmento (calculado como NO₂, en g de NO₂/kg de pigmento). En el analizador de gases se deshidrata la muestra de gas a través de una trampa de enfriamiento. Las emisiones de NO_x que se formaron
- 60 durante la preparación de las sustancias de partida germen de hematita y nitrato de hierro no están incluidas.

Medición de N₂O

- 65 Para la preparación de la muestra se conduce una muestra del gas que se va a medir en primer lugar a través de un equipo de refrigeración, por ejemplo una botella lavadora gas refrigerada con agua helada, de tal manera que el gas secado presenta una temperatura de como máximo 40 °C. A este respecto disminuye la proporción de agua

normalmente a de 40 a 50 g de vapor de agua/m³ de aire. Se llevaron a cabo mediciones del gas de la risa a través de una determinación de cromatografía de gases cuantitativa y/o a través de medición de infrarrojos. Las indicaciones acerca de la formación de N₂O se indicaron en relación con el rendimiento de pigmento (g de N₂O/kg de pigmento). No están incluidas las emisiones de N₂O que se formaron durante la preparación de las sustancias de partida germen de hematita y nitrato de hierro.

Medición de O₂

Para la preparación de la muestra se conduce una muestra del gas que se va a medir en primer lugar a través de un equipo de refrigeración, por ejemplo una botella lavadora de gas refrigerada con agua helada, de tal manera que el gas secado presenta una temperatura de como máximo 40 °C. A este respecto disminuye la proporción de agua normalmente a de 40 a 50 g de vapor de agua/m³ de aire. La medición del contenido de oxígeno en la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno secada se realiza por ejemplo a través de un sensor electroquímico, que puede determinar de forma selectiva la concentración de oxígeno en la mezcla de gases. La medición del contenido de oxígeno en la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno secada es posible también con otros métodos. Ya que en el caso del contenido de oxígeno se trata de una magnitud de sustancia absoluta, que se puede determinar de forma absoluta a través de la comparación con muestras de referencia, el experto en la materia usa en el presente caso solo métodos que se han validado a través de muestras de referencia.

Medición de N₂

Para la preparación de la muestra se conduce la muestra del gas que se va a medir en primer lugar a través de un equipo de refrigeración, por ejemplo una botella lavadora de gas refrigerada con agua helada, de tal manera que el gas secado presenta una temperatura de como máximo 40 °C. A este respecto disminuye la proporción de agua normalmente a de 40 a 50 g de vapor de agua/m³ de aire. La medición del contenido de nitrógeno en la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno secada se realiza a través de cromatografía de gases. Para esto se toman muestras de gas por ejemplo mediante el llenado de frascos de muestra de gas sometidos a vacío con gas de escape y se determina cuantitativamente mediante cromatografía de gases. La medición del contenido de nitrógeno en la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno seca es posible también con otros métodos. Ya que en el caso del contenido de nitrógeno se trata de una magnitud de sustancia absoluta, que se puede determinar de forma absoluta a través de la comparación con muestras de referencia, el experto en la materia usa en el presente caso solo métodos que se han validado a través de muestras de referencia.

Ejemplo 1: (comparación)

Se dispusieron 69,9 kg de chapa de hierro con un espesor de aproximadamente 1 mm en un reactor de 1 m³ (diámetro interno 1,0 m), equipado con un fondo de tamizado circular (anchura de malla aproximadamente 10 mm) con diámetro de 0,98 m y una superficie resultante a partir de esto de 0,75 m² y un anillo de gasificación. El anillo de gasificación (20 cm de diámetro) estaba colocado por debajo del fondo de tamizado, distribuyéndose uniformemente la chapa de hierro sobre el fondo de tamizado. A continuación se añadieron agua, solución de nitrato de hierro (II) y suspensión de germen de hematita en las cantidades de forma que se alcanzó un volumen de 1000 litros y la concentración de germen (como Fe₂O₃) ascendió a 21 g/l y la concentración de nitrato de hierro (calculado como Fe(NO₃)₂ anhidro), a 44 g/l. La mezcla se calentó a 85 °C y se gasificó después de alcanzar la temperatura con 10 m³/h de aire (13 m³ de aire/m² de superficie de gasificación/h) durante 94 h. A continuación se filtra la mezcla de reacción a través de un filtro prensa y el pigmento de hematita obtenido se lava con agua. A continuación se seca el pigmento de hematita a 80 °C hasta una humedad residual de menos del 5 % en peso. A continuación la torta de filtro secada se tritura mecánicamente con una trituradora. El pigmento de hematita se obtiene de este modo en forma de polvo con un rendimiento de 93,1 kg (se corresponde con 1,7 kg de Fe₂O₃ por kg de Fe(NO₃)₂). El parámetro "kg de Fe₂O₃ por kg de Fe(NO₃)₂" se determina al medirse después de finalizar la reacción el volumen de la mezcla de reacción líquida y la concentración de Fe(NO₃)₂. A partir de la cantidad empleada de Fe(NO₃)₂ antes de la reacción y la cantidad restante de Fe(NO₃)₂ después de la reacción se calcula la cantidad del Fe(NO₃)₂ consumido durante la reacción, que se relaciona con la cantidad obtenida de pigmento de hematita.

Ejemplos 2 a 7

Los ejemplos 2 a 7 se llevaron a cabo en el mismo reactor a una escala comparable, ajustándose condiciones idénticas así como relaciones relativas idénticas entre las cantidades de las sustancias de partida y los volúmenes de las soluciones. Como único parámetro se variaron los volúmenes de gasificación. En la Tabla 1 están indicados los resultados de los ensayos.

Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención)

En un reactor de reacción con un volumen útil de 1 m³ se montó un inserto de forma cilíndrica (pared lateral sin aberturas) con fondo de tamizado (anchura de malla aproximadamente 10 mm) con diámetro 0,28 m y 0,8 m de altura y una unidad de gasificación por debajo de este dispositivo.

En este tubo abierto hacia arriba, que posee desde abajo el fondo del tamizado y la unidad de gasificación, se cargaron 25 kg de chapa de hierro. A continuación se añadieron agua, solución de nitrato de hierro (II) y suspensión de germen de hematita en las cantidades de forma que se alcanzó un volumen de 1000 litros y la concentración de germen (como Fe_2O_3) ascendió a 21 g/l y la concentración de nitrato de hierro (calculado como $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ anhidro), a 44 g/l. La mezcla se calentó a 85 °C y después de alcanzar la temperatura se gasificó con 0,5 m³/h de aire (se corresponde con 0,5 m³ de aire/m³ de volumen de reacción/h (se corresponde con 8 m³ de aire/m² de superficie de gasificación/h) durante 48 h. A continuación se filtra la mezcla de reacción a través de un filtro prensa y se lava el pigmento de hematita obtenido con agua. A continuación se seca el pigmento de hematita a 80 °C hasta una humedad residual de menos del 5 % en peso. A continuación la torta de filtro secada se tritura mecánicamente con una trituradora.

Los ejemplos 9 a 12 (de acuerdo con la invención) se llevaron a cabo en el mismo reactor a una escala comparable, ajustándose condiciones idénticas así como relaciones relativas idénticas entre las cantidades de las sustancias de partida y los volúmenes de las soluciones. Como único parámetro se variaron los volúmenes de gasificación. En la Tabla 2 están indicados los resultados de los ensayos.

Tabla 1: volúmenes de gasificación (ejemplos comparativos)

Ejemplo	Volumen de gasificación por volumen de reacción por tiempo [m ³ /m ³ /h]	Volumen de gasificación por superficie de gasificación por tiempo [m ³ /m ² /h]	Calidad de pigmento	kg de Fe_2O_3 formado/kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ consumido
1	1,3	1	insuficiente	0,4
2	2,7	2	insuficiente	0,6
3	10	7,5	buena	1,7
4	12,0	9	buena	2,1
5	17,3	13	buena	1,7
6	21,3	16	buena	1,8
7	28	21	buena	1,9

Tabla 2: volúmenes de gasificación (de acuerdo con la invención)

Ejemplo	Volumen de gasificación por volumen de reacción por tiempo [m ³ /m ³ /h]	Volumen de gasificación por superficie de gasificación por tiempo [m ³ /m ² /h]	Calidad de pigmento	kg de Fe_2O_3 formado/kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ consumido
8	0,5	8,0	buena	2,3
9	0,55	9,0	buena	2,3
10	0,8	13,0	buena	2,2
11	1	16,0	buena	2,1
12	1,3	21,0	buena	2,0

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para la preparación de hematita, que comprende al menos

- 5 • un recipiente de reacción (11),
 • una delimitación exterior (12)
 • un soporte para hierro (14),
 • una sujeción (13) para la delimitación exterior (12) y el soporte para hierro (14)
 • al menos una unidad de gasificación (15) para gas que contiene oxígeno
10 • una entrada (111) para solución de nitrato de hierro (II), suspensión de germen de hematita y dado el caso
 agua
 • una salida (112) para una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX) y
 • una salida (113) para la suspensión de pigmento de hematita
15 • estando unida la delimitación exterior (12) a una parte del perímetro al soporte para hierro (14) y la otra parte
 del perímetro del soporte para hierro (14), a la pared interior del reactor (11).

2. Dispositivo para la preparación de hematita de acuerdo con la reivindicación 1, estando configurada la delimitación exterior (12) como una pared impermeable, una pared dotada de aberturas, por barras de rejilla, un tamiz o una combinación de los mismos.

20 3. Dispositivo para la preparación de hematita de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, siendo la delimitación exterior (12) en la zona inferior, preferentemente del 10 al 50 % de la altura de la delimitación, medido desde el soporte para hierro (14), impermeable para la mezcla de reacción líquida.

25 4. Dispositivo para la preparación de hematita de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, siendo la delimitación exterior (12) en la zona superior, preferentemente del 50 al 90 % de la altura de la delimitación, medido desde el soporte para hierro (14), permeable para la mezcla de reacción líquida.

30 5. Uso de un dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 para la preparación de pigmentos de hematita.

Figura 1:

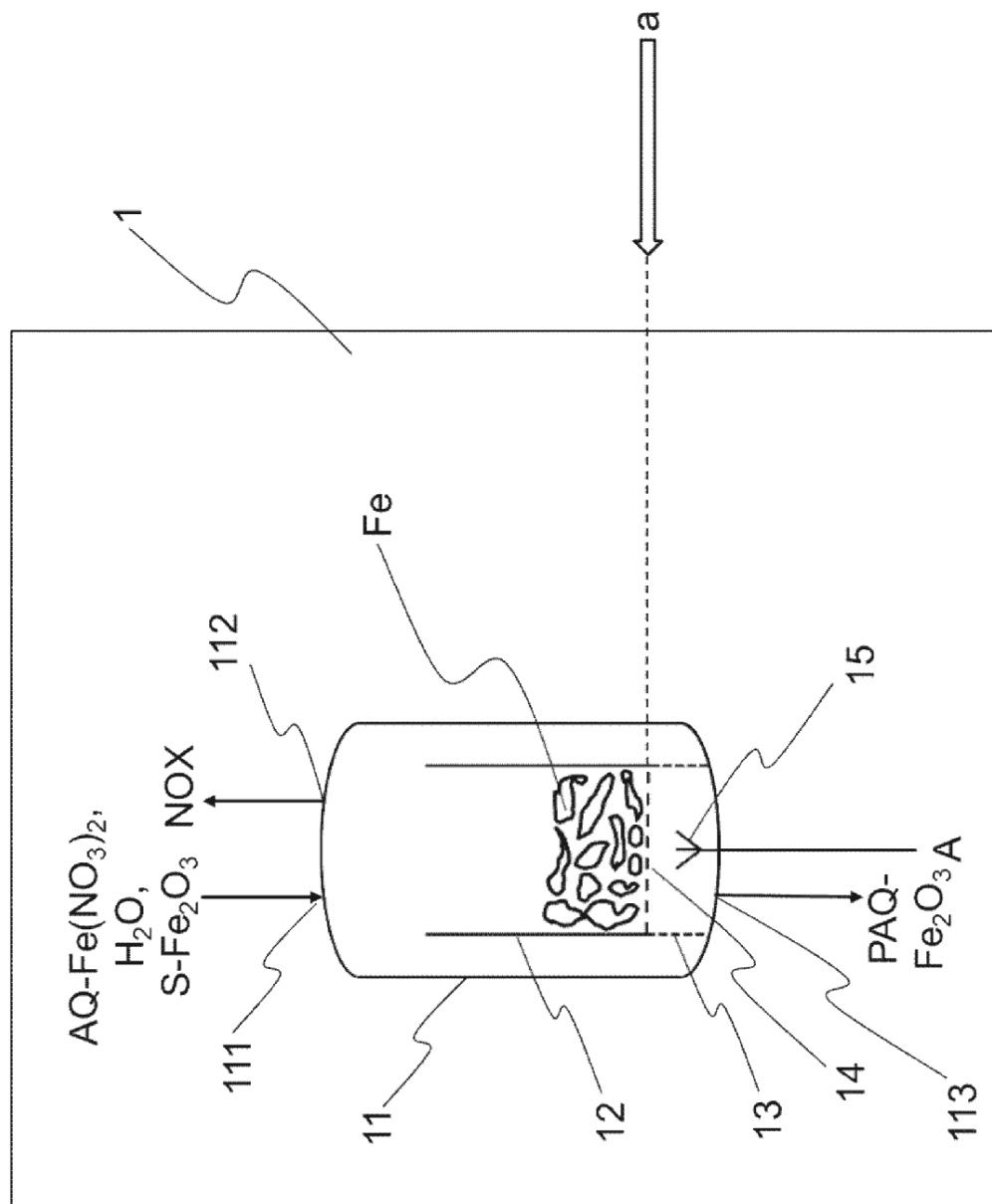


Figura 2:

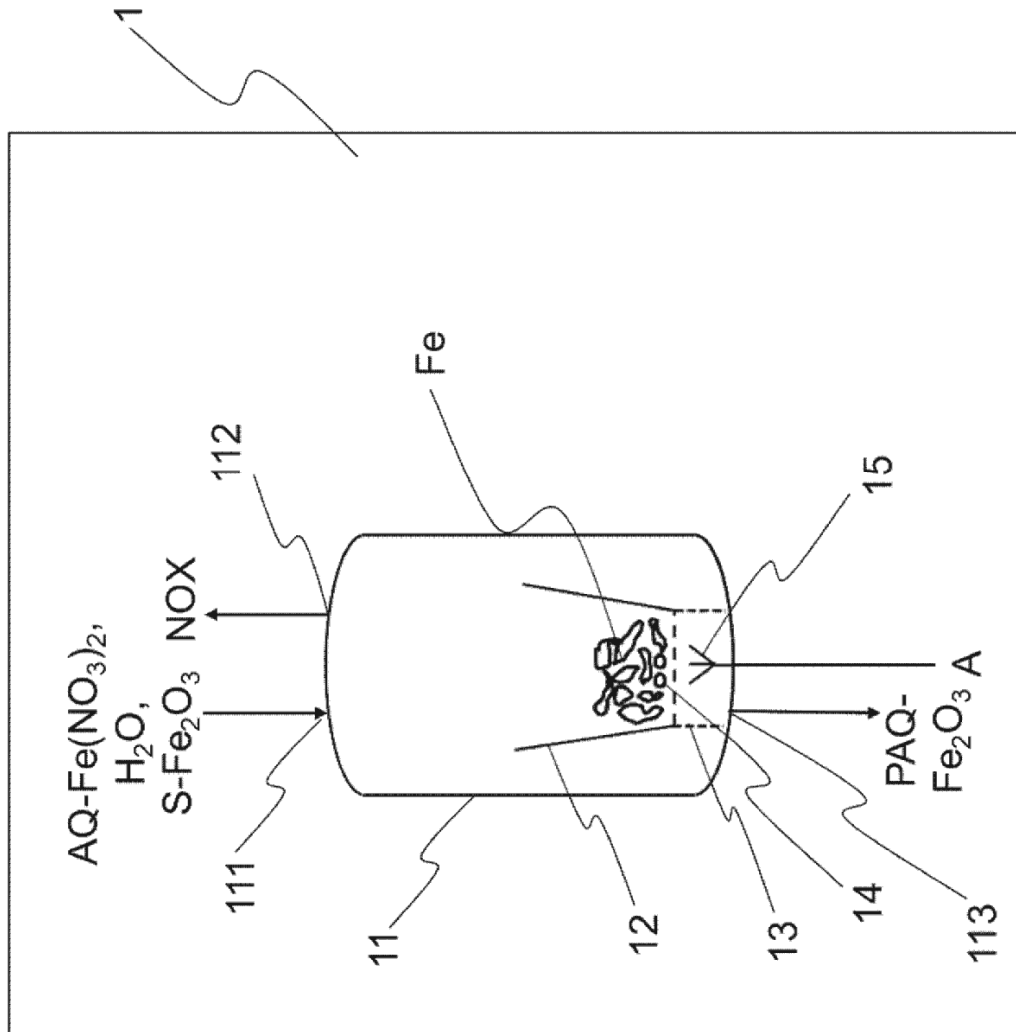


Figura 3:

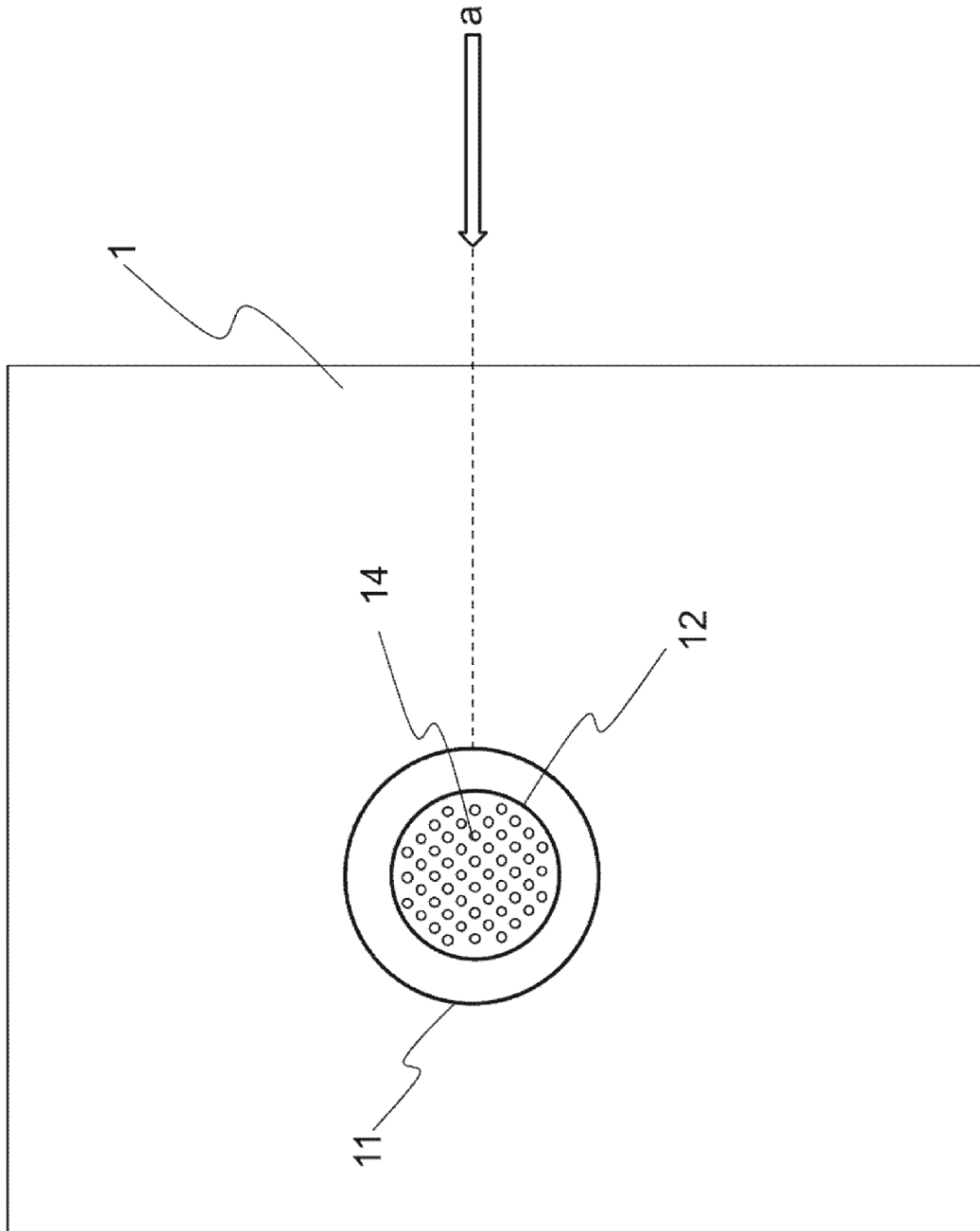


Figura 4:

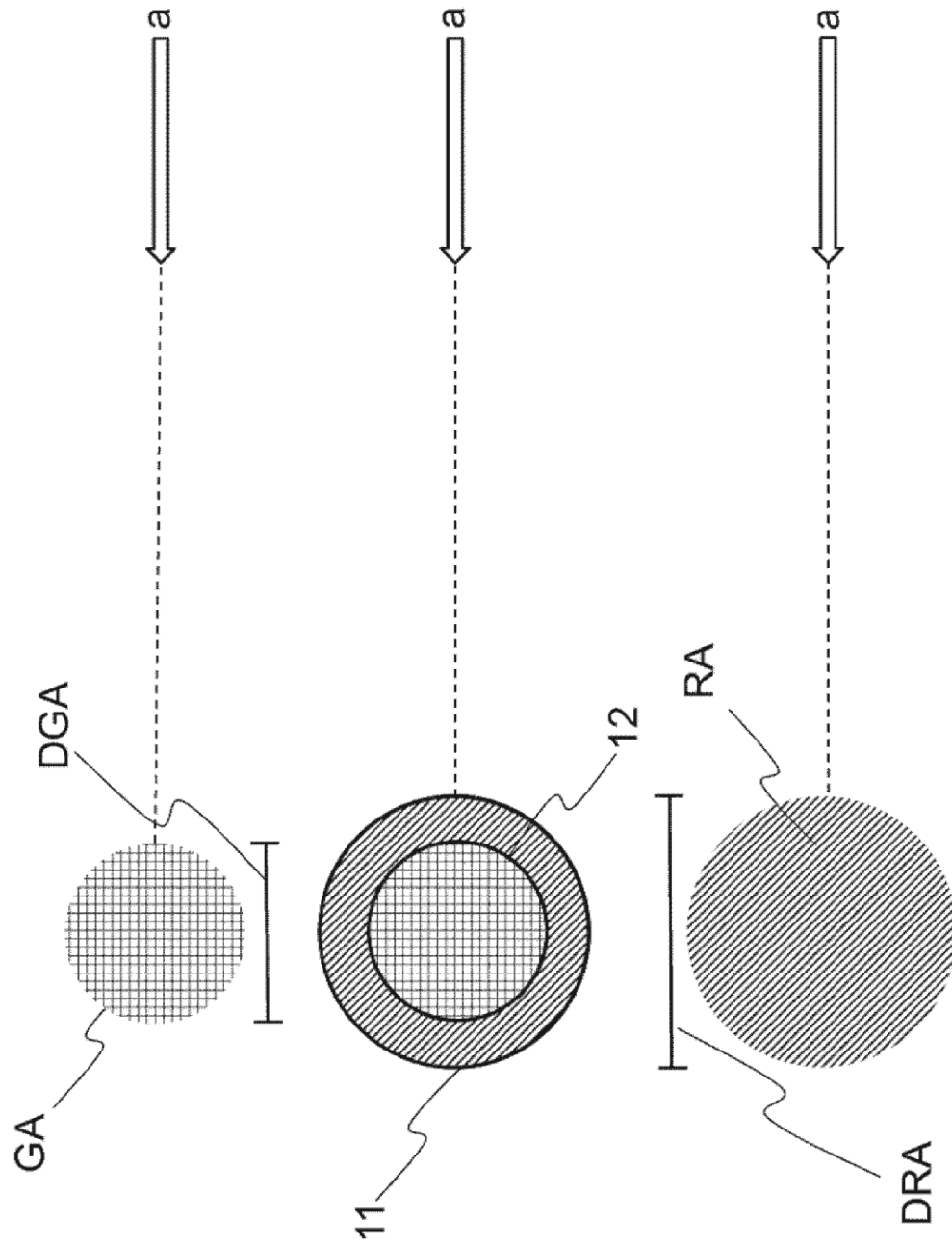


Figura 5:

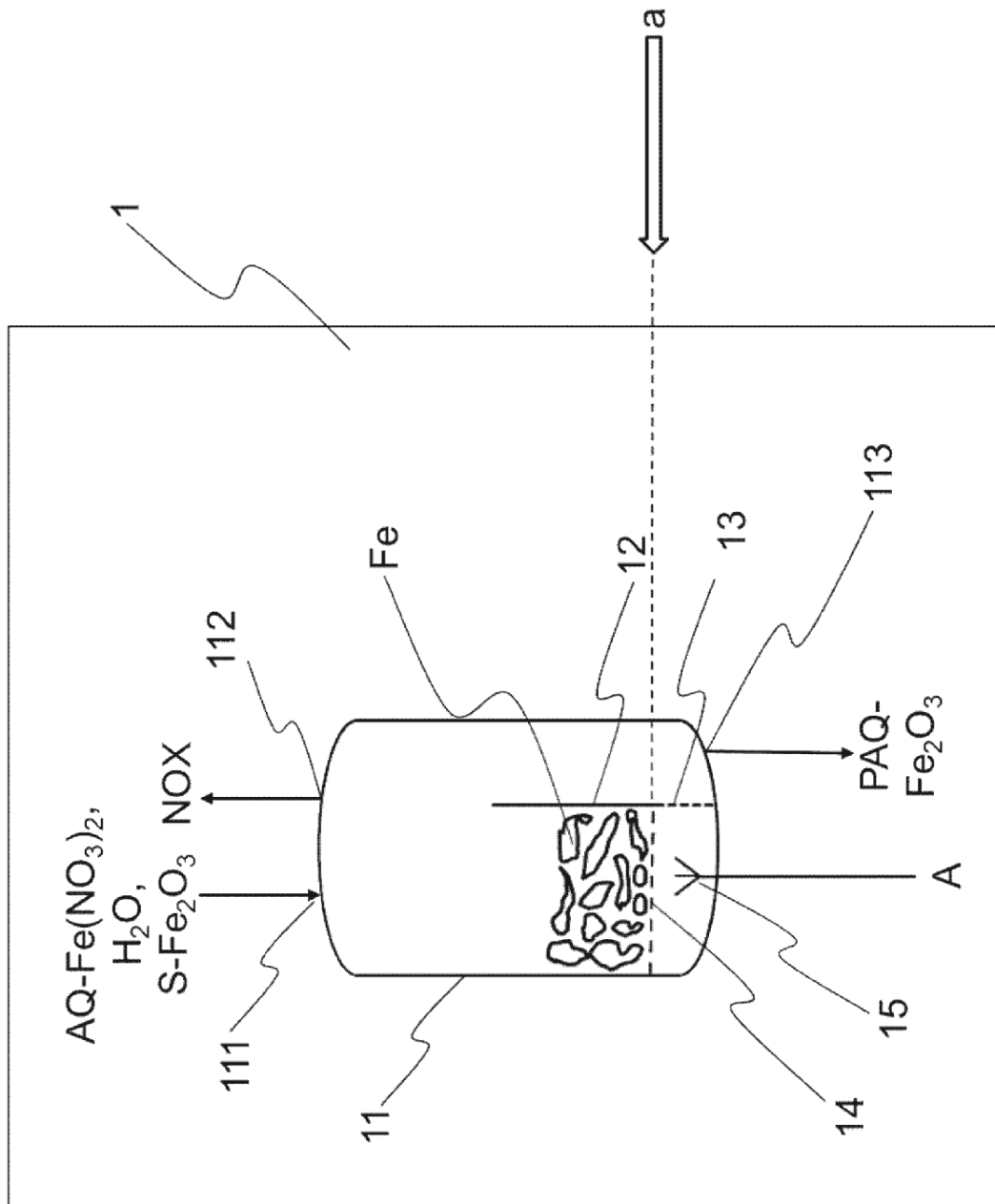


Figura 6:

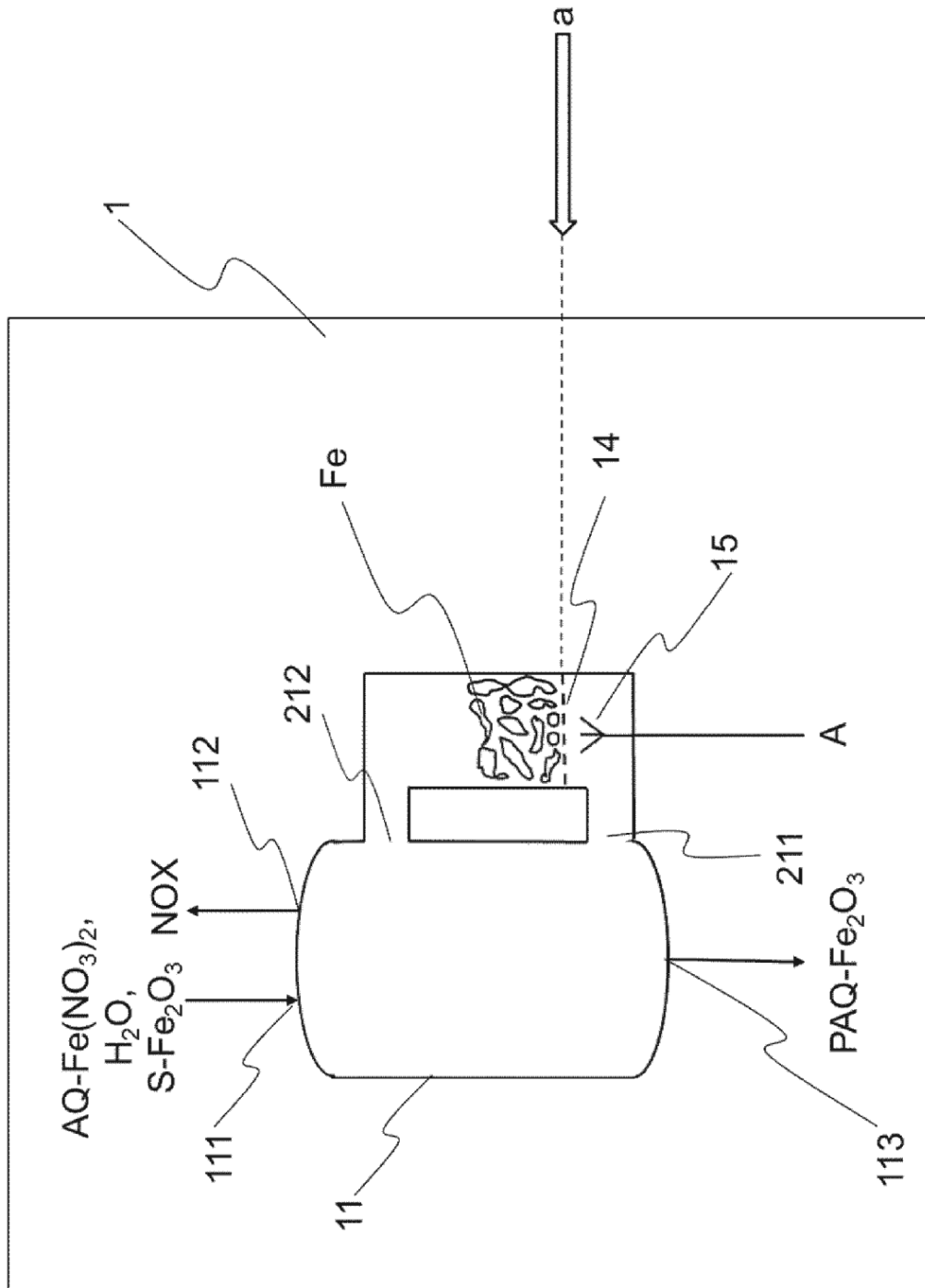


Figura 7:

