PREPARACIÓN DE PIGMENTO ROJO DE ÓXIDO DE HIERRO

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

Los óxidos de hierro tienen aplicación en muchos campos técnicos. Así, se emplean, por ejemplo, como pigmentos de color cerámicas, materiales de construcción, plásticos, pinturas, lacas y papel, sirven como sustrato para distintos catalizadores o materiales de soporte, pueden adsorber o absorber sustancias nocivas. Los óxidos de hierro magnéticos tienen aplicación en medios de almacenamiento magnéticos, tóneres, ferrofluidos o en aplicaciones médicas, tales como por ejemplo como agente de contraste para la tomografía de resonancia magnética.

Los óxidos de hierro pueden obtenerse mediante reacciones de precipitación e hidrólisis acuosas de sales de hierro (Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim 2006, capítulo 3.1.1. Iron Oxide Pigments, páginas 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 el control dirigido de la reacción pueden prepararse también de este modo partículas de goetita, magnetita y maghemita finamente divididas. Los pigmentos rojos producidos mediante este procedimiento presentan sin embargo una saturación de color relativamente baja y se emplean por lo tanto particularmente en la industria de los materiales de construcción.

La preparación acuosa de hematita finamente dividida, que corresponde a la modificación α-Fe_2O_3, es sin embargo claramente más costosa. Mediante el uso de una etapa de maduración, puede producirse hematita, con la adición de un óxido de hierro finamente dividido a la modificación maghemita, γ-Fe_2O_3, 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 preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro es el denominado proceso Penniman (documentos US 1.327.061; US 1.368.748; US 2.937.927; EP 1106577A: US 6.503.315). A este respecto, se producen pigmentos de óxido de hierro de tal manera que se disuelve y se oxida metal hierro con la adición de una sal de hierro y de un germen de óxido de hierro. Así, en SHEN, Qing; SUN, Fengzhi; Wujiyan Gongye 1997, (6), 5 - 6 (CH), Wujiyan Gongye Bianjib, (CA 128:218378n) se ha conocido un procedimiento en el que actúa ácido nítrico diluido a alta temperatura sobre hierro. En este caso se genera una suspensión de germen de hematita. Esta se construye de manera en sí conocida para dar una suspensión de pigmento rojo, el pigmento se aísla de esta suspensión de manera en sí conocida, si se desea. Los pigmentos rojos producidos mediante este procedimiento presentan sin embargo una saturación de color relativamente baja, que es similar a la saturación de color de una norma 130 comercial, y se emplean por lo tanto particularmente en la industria de los materiales industriales. La norma 130 corresponde a la norma 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 finamente divididos con un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm. La reacción de hierro con ácido nítrico es una reacción compleja y puede llevar, en función de las condiciones de ensayo, o bien a una pasivación del hierro y con ello a una parada de la reacción, o bien a una disolución del hierro con la formación de nitrato de hierro disuelto. Ambas rutas de reacción no son deseables, y la preparación de hematita finamente dividida se logra solamente en condiciones de ensayo restringidas. El documento EP 1106577A describe condiciones de este tipo para la preparación de hematita finamente dividida. 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 mejoró la etapa de reacción de la preparación de los gérmenes, es decir de hematita finamente dividida con un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm.

El procedimiento Penniman de acuerdo con el estado de la técnica se lleva a cabo a escala industrial hasta el momento con 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 lleva 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 m^3 de tamaño de preparación) de acuerdo con el estado de la técnica normalmente en volúmenes de gasificación de 7 a 10 m^3 por hora y m^3 de suspensión, mediante lo cual se genera en la mezcla de reacción una intensa

convección y una intensa formación de burbujas, de manera comparable a una intensa ebullición de un líquido, en la superficie de la mezcla de reacción. Los pigmentos de hematita producidos de acuerdo con el procedimiento Penniman presentan habitualmente en las denominadas pruebas de laca habituales para los pigmentos de óxido de hierro, en una resina alquídica de aceite larga 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 >25 unidades de CIELAB.

Estos procedimientos en sí eficientes que permiten una preparación directa de óxidos de hierro rojos valiosos con una gran variación de los valores tricromáticos, presentan sin embargo las siguientes desventajas:

1. emisión de óxidos de nitrógeno. Los óxidos de nitrógeno pueden ser tóxicos (por ejemplo los gases nitrosos NO, NO_2 y N_2O_4, también denominados en general “NO_x”), generan esmog, destruyen bajo radiación UV la capa de ozono de la atmósfera y son gases de invernadero. Precisamente el monóxido de dinitrógeno es un gas de invernadero aproximadamente 300 veces más fuerte que el dióxido de carbono. El monóxido de dinitrógeno se considera además entretanto el más fuerte destructor del ozono. En el caso del procedimiento Penniman con ácido nítrico se generan tanto los gases nitrosos NO y NO_2 como también monóxido de dinitrógeno en cantidades considerables.
2. En el caso del procedimiento Penniman con ácido nítrico se generan aguas residuales que contienen nitrógeno que contienen en cantidades considerables nitratos, nitritos y compuestos de amonio.
3. El procedimiento Penniman con ácido nítrico es de muy alto consumo

energético, porque deben calentarse grandes volúmenes de soluciones acuosas hasta temperaturas de 60 °C a 120 °C mediante aporte de energía externo. Adicionalmente, mediante la entrada 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.

Los óxidos de nitrógeno en el sentido de la presente invención son compuestos de nitrógeno-oxígeno. A este grupo pertenecen los gases nitrosos de fórmula general NO_x, pudiendo presentar el nitrógeno diferentes estados de oxidación entre +1 y +5. Ejemplos de ello son NO (monóxido de nitrógeno, estado de oxidación +2), NO_2 (dióxido de nitrógeno, estado de oxidación +4), N_2O_5 (estado de oxidación +5). NO_2 está, con su dímero N_2O_4 (ambos estado de oxidación +IV) en un equilibrio dependiente de la temperatura y la presión. En adelante por NO_2 se entenderá tanto NO_2 en sí como su dímero N_2O_4. N_2O (monóxido de dinitrógeno, gas hilarante, estado de oxidación +1) pertenece también al grupo de los óxidos de nitrógeno, pero no figura entre los gases nitrosos.

Por lo tanto, el objetivo consistía en proporcionar un procedimiento eficiente y respetuoso con el medio ambiente para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro, que evite las desventajas mencionadas anteriormente, teniendo lugar, por un lado, la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro con un amplio espectro de color con alto rendimiento y minimizando por otro lado el porcentaje de óxidos de nitrógeno emitidos al medio ambiente y de energía emitida al medio ambiente, y con ello sea necesaria menos energía para la preparación de los pigmentos rojos de óxido de hierro.

Se descubrió entonces un procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro que consigue este objetivo, así como un dispositivo en el que puede llevarse a cabo este procedimiento también a escala industrial, que comprende al menos la reacción de

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

en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C, generándose una suspensión de pigmento de hematita.

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 unas pruebas de laca con una resina alquídica de aceite largo trixotrópica (siguiendo la norma DIN EN ISO 11664-4:2011-07 y la norma DIN EN ISO 787-25:2007). Para examinar los valores tricromáticos de pigmentos de color inorgánicos se dispersa el pigmento en una pasta de aglutinante a base de una resina alquídica de aceite largo no secante (L64). La pasta pigmentada se extiende en un plato para pasta y a continuación se evalúa colorimétricamente en comparación con el pigmento de referencia. A este respecto, se determinan los índices colorimétricos y diferencias de color en el espacio cromático CIELAB aproximativamente uniforme en tono puro de color y aclaramiento. Para el tono de color del pigmento, los valores a* y b*

representan en las pruebas de laca los parámetros más adecuados.

En una forma de realización adicional el procedimiento de acuerdo con la invención 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 99 °C se denomina también estructura de pigmento.

En una forma de realización adicional el procedimiento de acuerdo con la invención comprende 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 m^2/g a 150 m^2/g (medida según la norma DIN 66131), y solución de nitrato de hierro (II) en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C, caracterizado por que la reacción tiene lugar mezclando la fase líquida por medio de mezclado mecánico y/o hidráulico y la gasificación con al menos un gas que contiene oxígeno con un volumen de gasificación de 6 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 especialmente preferente de 0,2 a 5 m^3 de volumen de gas / m^3 de volumen de preparación / hora, de manera muy especialmente preferente de 0,2 a 3 m^3 de volumen de gas / m^3 de volumen de preparación / hora.

Los pigmentos rojos de óxido de hierro producidos de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan la modificación hematita (α-Fe_2O_3) y se denominan por lo tanto también en relación con esta invención pigmentos de hematita.

La estructura de pigmento de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en una forma de realización en un reactor de acuerdo con la Figura 1.

La invención comprende además dispositivos adecuados para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. Estos se explican en detalle a continuación por medio de la Figura 1.

En la Figura 1 se reproduce la representación de un dispositivo de acuerdo con la invención.

En la Figura 1 significan:

A	gas que contiene oxígeno
Fe	hierro
AQ-$Fe(NO_3)_2$	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
NOX	corriente de materia que contiene nitrógeno (gas de escape procedente de la preparación de la suspensión de pigmento de hematita)
1	reactor para la preparación de suspensión de pigmento de hematita
11	recipiente de reacción
12	recipiente para hierro
13	unidad de gasificación
111	entrada para solución de nitrato de hierro (II), suspensión de germen de hematita

112	salida para NOX
113	salida para suspensión de pigmento de hematita
114	salida para fase líquida
115	entrada para fase líquida
2	dispositivo agitador
21	accionamiento
22	conexión entre accionamiento y órgano agitador
23	órgano agitador
31	bomba

El reactor **1** comprende normalmente uno o varios recipientes de reacción de materiales que son resistentes contra las sustancias de uso. Simplemente, los recipientes de reacción pueden ser por ejemplo recipientes introducidos en la tierra con ladrillos o azulejos. Los reactores comprenden por ejemplo también recipientes de vidrio, plásticos resistentes a ácido nítrico, tal como por ejemplo politetrafluoroetileno (PTFE), acero, por ejemplo acero esmaltado, acero recubierto con plástico o laca, acero fino con el número de material 1.44.01. Los recipientes de reacción pueden estar abiertos o cerrados. En formas de realización preferidas de la invención los recipientes de reacción están cerrados. Los recipientes de reacción están diseñados normalmente para temperaturas entre 0 y 150 °C y para presiones de 0,05 MPa (0,05 MPa corresponden a 0,5 bar) a 1,5 MPa (1,5 MPa corresponden a 15 bar).

Una forma de realización preferida de un reactor **1** se reproduce en la Figura 1. El reactor **1** presenta al menos recipiente 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 una para una corriente 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 agitador **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 modo que la fase líquida puede transportarse a través de la misma en el circuito desde el recipiente de reacción **11** y de nuevo hacia el recipiente de reacción **11**.

Una forma de realización preferida adicional de un reactor **1** presenta al menos recipiente 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 una corriente de material que contiene óxido de nitrógeno **NOX,** salida **113** para la suspensión de pigmento de hematita, un dispositivo agitador **2** que comprende un accionamiento **21,** una conexión entre accionamiento y órgano agitador **22** y un órgano agitador **23**.

Una forma de realización preferida adicional de un reactor **1** presenta al menos recipiente 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 una corriente 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**.

El procedimiento de acuerdo con la invención se describe más

detalladamente a continuación. Por mezclado mecánico y/o hidráulico se entiende el mezclado de la fase líquida por medio de dispositivos adecuados. De acuerdo con la invención, la fase líquida contiene también sólidos suspendidos en la misma tales como los gérmenes de hematita o el pigmento de hematita así como sólidos adicionales tales como por ejemplo partículas de hierro. En el caso del mezclado mecánico, los dispositivos adecuados comprenden dispositivos agitadores, por ejemplo agitadores axiales, agitadores radiales y agitadores tangenciales. Los dispositivos agitadores, tales como dispositivo agitador **2** en la Figura 1, presentan al menos un órgano agitador, tal como el órgano agitador **23** en la Figura 1, por ejemplo propulsor, hélice o paletas, que generan un flujo de la fase líquida. Los dispositivos agitadores presentan además normalmente un accionamiento, tal como el accionamiento **21** en 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 al eje de agitación, o en dirección axial, es decir en paralelo al eje de agitación, o mezclas de los mismos. Por ejemplo, los agitadores de paletas generan 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 está dirigida axialmente de abajo arriba al hierro. De esta manera se garantiza que también se mezcle la fase líquida, que se encuentra en las cavidades de las partes de hierro, con la fase líquida, que se encuentra fuera de las cavidades de las partes de hierro. Preferentemente, el al menos un órgano agitador se encuentra por debajo y/o

por encima del hierro. Así mismo se prefieren como agitador agitadores axiales, de manera especialmente preferente agitadores de paletas inclinadas o agitadores de hélice.

En una forma de realización, en el caso de los órganos agitadores de acción radial están presentes adicionalmente distorsionadores de flujo en el lado interior de la pared del recipiente de reacción **1**. De esta manera se evita la co-rotación 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 preferidas ascienden a 0,5-15 m/s, medidas en la circunferencia del círculo, que se forma por el diámetro del órgano agitador. La entrada de alimentación en la fase líquida, que puede derivarse por medio de la absorción de potencia del agitador, asciende de acuerdo con la invención a de 0,1 a 5 kW por m^3 de volumen de preparación, preferentemente de 0,4 a 3 kW por m^3 de volumen de preparación. La relación de diámetro de órgano agitador con respecto a diámetro interior de reactor asciende preferentemente de 0,1 a 0,9. La entrada de alimentación en la fase líquida se calcula a partir de la absorción de potencia del agitador multiplicado por el grado de acción del agitador en porcentaje. Los grados de acción típicos de agitadores, que se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención, se encuentra entre el 70 y el 90 %.

En el contexto de la invención se prefieren especialmente velocidades circunferenciales de 1 a 15 m/s y una entrada de alimentación de al menos 0,4 kW/m^3 de volumen de preparación.

Un mezclado hidráulico tiene lugar con ayuda de una bomba, por ejemplo la bomba **31,** que saca la fase líquida del reactor en una salida, por ejemplo la salida **114,** y conduce el reactor de nuevo a 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 contexto de la invención se prefieren cantidades de bombeo de 0,1 a 20 volúmenes de preparación/hora. Por ejemplo, la cantidad de bombeo asciende a 30 m^3 de volumen de preparación y un valor de 5 volúmenes de preparación / hora 150 m^3 /hora. En una forma de realización adicional se prefieren cantidades de bombeo que generan 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 sentido se miden las velocidades de flujo en la entrada directamente en la transición de la conducción, desde la que fluye la fase líquida bombeada en la mezcla de reacción en el espacio interior del reactor. En una forma de realización adicional, el flujo de la entrada, por ejemplo la entrada **115,** está dirigido al recipiente de hierro, por ejemplo recipiente de hierro **12**, preferentemente dirigido desde por debajo del recipiente de hierro hasta el recipiente de hierro con una distancia inferior a 2 m, preferentemente inferior a 1 m. En forma de realización adicional la entrada, por ejemplo la entrada **115,** está realizada como conducción tubular o como emisor de dos sustancias o como boquilla.

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

Las suspensiones acuosas de germen de hematita empleadas en el en el procedimiento de acuerdo con la invención y los gérmenes de hematita contenidas en las mismas se conocen por el estado de la técnica. Para ello se remite a la descripción del estado de la técnica. Los gérmenes de hematita contenidos en 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 m^2/g a 150 m^2/g, (medida según la norma DIN 66131). El criterio del tamaño de partícula entonces como satisfecho, cuando al menos el 90 % de los gérmenes de hematita presentan un tamaño de partícula de 100 nm o menos, de manera especialmente preferente de 30 nm a 90 nm. Las suspensiones acuosas de germen de hematita empleadas en el procedimiento de acuerdo con la invención comprenden normalmente gérmenes de hematita con una forma de partícula redonda, ovalada o hexagonal. La hematita finamente dividida presenta normalmente una elevada pureza. Como metales extraños están contenidos en la chatarra de hierro empleada para la preparación de la suspensión de germen de hematita, por regla general, manganeso, cromo, aluminio, cobre, níquel, cobalto y/o titanio en las más diversas concentraciones, que precipita con la reacción con ácido nítrico también para dar óxidos u oxihidróxidos y pueden incorporarse en la hematita finamente dividida. Normalmente, los gérmenes de hematita contenidos en la suspensión de germen de hematita que contiene agua presentan un contenido de manganeso del 0,1 al 0,7 % en peso, preferentemente del 0,4 al 0,6 % en peso. Con gérmenes de esta calidad pueden producirse pigmentos de óxido de hierro rojos de color intenso.

Las soluciones de nitrato de hierro (II) empleadas en el procedimiento de

acuerdo con la invención se conocen por el estado de la técnica. Para ello se remite a la descripción del estado de la técnica. Normalmente, estas soluciones de nitrato de hierro (II) presentan concentraciones de 50 a 150 g/l de $Fe(NO_3)_2$ (datos de $Fe(NO_3)_2$ con respecto a sustancia anhidra). Además de $Fe(NO_3)_2$, las soluciones de nitrato de hierro (II) pueden contener también cantidades de 0 a 50 g/l de $Fe(NO_3)_3$. Son ventajosas sin embargo cantidades lo más bajas posibles de $Fe(NO_3)_3$.

Como hierro se emplea el procedimiento de acuerdo con la invención habitualmente hierro en forma de alambre, chapas, clavos, granallas o virutas gruesas. A este respecto, las partes individuales son de forma aleatoria 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 según puntos de vista practicables. De este modo, el reactor debe poder llenarse con este material de uso sin dificultades, lo que tiene lugar por regla general mediante un agujero de hombre. 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 para estampar.

El hierro empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención presenta, por regla general, un contenido de hierro de >90 % en peso. Como impurezas aparecen en este hierro habitualmente metales extraños tales como por ejemplo manganeso, cromo, silicio, níquel, cobre y otros elementos. Sin embargo, puede emplearse también sin desventajas hierro con un mayor grado de pureza. Normalmente se emplea hierro en una cantidad entre 20 y 150 g/l

con respecto al volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferida adicional se distribuye el hierro, preferentemente en forma de chapas para estampar o alambres, en el recipiente de hierro a través de su superficie con una densidad aparente a granel preferida inferior a 2000 kg/m^3, de manera especialmente preferente inferior a 1000 kg/m^3. La densidad aparente a granel puede realizarse por ejemplo mediante flexión de chapas de al menos una calidad de hierro y/o mediante disposición dirigida del hierro. Esto lleva a que normalmente atraviesa más del 90 por ciento en volumen del gas que contiene oxígeno inyectado por debajo del recipiente de hierro 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. Formas de realización típicas para el recipiente de hierro pueden representar fondos tamizados, fondos perforados o rejillas. En una forma de realización, la relación entre la superficie acumulada de aberturas y la superficie de recipiente total asciende a de 0,1 a 0,9, preferentemente de 0,1 a 0,3. Los agujeros o aberturas necesarias para el intercambio de suspensión se seleccionan normalmente de modo que se evita en su mayor parte la caída del hierro por el recipiente de hierro. El recipiente de hierro, por ejemplo el recipiente **12,** puede corresponder por el diámetro al diámetro interior del reactor, por ejemplo el diámetro interno del recipiente de reacción **11,** o también puede diseñarse más pequeño. En el último caso se coloca preferentemente lateralmente en el dispositivo de recipiente de hierro una pared que evita una caída del hierro. Esta pared puede ser permeable a la

suspensión, por ejemplo realizada como rejilla, o impermeable a la suspensión y por ejemplo la forma puede corresponder a un tubo o paralelepípedo abierto por arriba.

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

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

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

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención la reacción de al menos hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro (II) tiene lugar 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 especialmente preferente de 0,2 a 5 m^3 de

volumen de gas / m^3 de volumen de preparación / hora, de manera muy especialmente preferente de 0,2 a 3 m^3 de volumen de gas / m^3 de volumen de preparación / hora. La mezcla de reacción comprende de acuerdo con 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 se genera también una corriente de materia que contiene nitrógeno NOX. En forma de realización preferida se extrae la corriente 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 de acuerdo con la invención como el volumen total de los constituyentes líquidos y sólidos de la mezcla de reacción, que se encuentra en un instante respectivo de la reacción en el recipiente de reacción, por ejemplo en el reactor **1**. El volumen de preparación puede determinarse por ejemplo en cualquier instante de la reacción a través de una indicación de nivel del reactor, en el que se lleva a cabo la reacción.

La gasificación con al menos un gas que contiene oxígeno tiene lugar 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 de acuerdo con la invención se forma el

pigmento sobre el germen de hematita contenido en la fase líquida, mediante lo cual se genera una suspensión de pigmento de hematita, cuyos valores tricromáticos, preferentemente sus valores a* y b* en las pruebas de laca, varían durante la reacción mediante el tamaño de partícula y/o la morfología de partícula que varía en la estructura de pigmento. Mediante la medición de los valores tricromáticos del pigmento de hematita contenido en la suspensión de pigmento de hematita se determina el instante en el que se interrumpe el procedimiento de acuerdo con la invención. El procedimiento de acuerdo con la invención se interrumpe cuando el pigmento de hematita en las pruebas de laca 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 tiene lugar finalizando la gasificación, opcionalmente mediante enfriamiento simultáneo de la mezcla de reacción hasta una temperatura inferior a 70 °C. Tiempos de reacción típicos para la reacción de acuerdo con la invención para la reacción de acuerdo con la invención se encuentra en de 10 a 150 horas, en función del tono de color deseado.

En una forma de realización preferida, de acuerdo con la reacción de acuerdo con la invención tiene lugar 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. Así mismo preferentemente tiene lugar el lavado de la torta del filtro obtenida después de la separación y posterior secado de la torta del filtro. Así mismo, 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 manera especialmente 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 presión, por ejemplo a través de filtros de presión de membrana.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención puede añadirse al menos una sal de sulfato, por ejemplo sulfato de hierro (ll) 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 a continuación tiene lugar al menos un lavado del sedimento así separado o torta del filtro. Opcionalmente, después de la separación y/o del lavado tiene lugar un secado del pigmento de hematita así separado, por ejemplo con secadores filtradores, secadores de cinta continua, secadores amasadores, secadores ultrarrápidos de centrifugación, estufas de secado o secadores por pulverización. Preferentemente el secado tiene lugar con secadores de cinta continua, secadores de platos, secadores amasadores y/o secadores por pulverización.

Sorprendentemente se descubrió que en el procedimiento de acuerdo con

la invención, con respecto al procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica, en el que tiene lugar la estructura de pigmento con cantidades de gasificación reducidas sin mezclado mecánico y/o hidráulico, se genera claramente más pigmento de hematita por $Fe(NO_3)_2$ empleado. En el procedimiento de acuerdo con la invención, en comparación con el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica, un mayor porcentaje del Fe^{3+} contenido en el pigmento de hematita procede del hierro y un menor porcentaje del Fe^{3+} contenido en el pigmento de hematita procede del $Fe(NO_3)_2$. En el procedimiento de acuerdo con 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 tiene lugar ningún mezclado mecánico y/o hidráulico, se genera habitualmente 1,0 kg de Fe_2O_3 por kg de $Fe(NO_3)_2$ o menos. En el procedimiento de acuerdo con la invención se generan sin embargo 1,2 kg de Fe_2O_3 por kg de $Fe(NO_3)_2$ o más, preferentemente de 1,2 a 2,5 kg de Fe_2O_3 por kg de $Fe(NO_3)_2$. De esta manera el procedimiento se vuelve más económico, dado que para la preparación se necesita menos solución de nitrato de hierro (II), que debe producirse por separado en contraposición al hierro empleado. Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención se extraen los volúmenes de gasificación más bajos en comparación con el estado de la técnica claramente menos óxidos de nitrógeno en la fase gaseosa. En el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica, en el que se emplea una alta cantidad de gasificación superior a 6 m^3 de volumen de gas/ m^3 de volumen de preparación/ hora de tiempo de reacción de gas que contiene oxígeno, pero no tiene lugar 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 del aire ambiente. Adicionalmente, los óxidos de nitrógeno disueltos en la fase líquida en sí como agente de oxidación tal como el al menos un gas que contiene oxígeno, que oxida el hierro para dar Fe^{3+}. En este sentido los óxidos de nitrógeno, en los que el nitrógeno presenta los estados de oxidación +1 a +5, o bien para dar nitrógeno, es decir para dar N_2, que presenta el estado de oxidación 0, o se reduce para dar compuestos de amonio, en los que el nitrógeno presenta el estado de oxidación -3. De esta manera en el procedimiento de acuerdo con la invención se generan cantidades claramente menores de óxidos de nitrógeno y o compuestos de amonio, que deben eliminarse de manera costosa mediante lavados de gas u otros métodos de depuración de gases o aguas residuales. Además, mediante los bajos volúmenes de gasificación en comparación con el estado de la técnica se descarga claramente menos energía de la mezcla de reacción calentada hasta 70 a 99 °C en la fase gaseosa. Dado que la cantidad de Fe_2O_3 formada por kg de $Fe(NO_3)_2$ se 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 estructura de pigmento en la misma medida.

La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación 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 m^2/g a 150 m^2/g (medida según la norma DIN

66131), y solución de nitrato de hierro (II) en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °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) 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 $Fe(NO_3)_2$ anhidro,

generándose una suspensión del pigmento de hematita.

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

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

En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se dispone previamente hierro y entonces se añade la suspensión de germen de hematita al hierro. En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con 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 una forma de realización adicional, a este respecto la temperatura de la mezcla resultante de ello en cada caso puede ascender a de 10 a 99 °C.

En formas de realización adicionales del procedimiento de acuerdo con la invención se añade después de la adición o al mismo tiempo que 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 al $Fe(NO_3)_2$ anhidro. En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con 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 al $Fe(NO_3)_2$ anhidro. En una forma de realización preferida, la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de la solución de nitrato de hierro (II) asciende a este respecto de 70 a 99 °C. El contenido de nitrato de hierro (II) se determina normalmente indirectamente a través de la medición del contenido de hierro (ll) a través de una titulación potenciométrica de una muestra acidificada con ácido clorhídrico de la fase líquida con sulfato de cerio (III). La concentración máxima de nitrato de hierro (II) con respecto a la fase líquida se determina mediante la velocidad de la adición de la solución de nitrato de hierro (II) a la mezcla de al menos hierro y suspensión de germen de hematita. Durante el procedimiento de acuerdo con la invención se consume nitrato de hierro (II) mediante la reacción con el hierro. En una forma de realización preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de tal manera que del 70 al 100 %, más preferentemente 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 $Fe(NO_3)_2$ anhidro. En una forma de realización preferida adicional, el procedimiento de acuerdo con 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 asciende a de 0 a 50 horas la concentración de nitrato de hierro (II) de 0,1 a 25 g / l de fase líquida, preferentemente de 1 a 20 g / l de fase líquida, calculada con respecto a $Fe(NO_3)_2$ anhidro. Como inicio del tiempo de reacción se define de acuerdo con la invención el inicio de la adición de la solución de nitrato de hierro (II) y como 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 de acuerdo con la invención como el instante en el que ya se añadió 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 de acuerdo con la invención como el instante en el que la gasificación con el al menos un gas que contiene oxígeno asciende a por debajo de 0,1 m^3 de volumen de gas / m^3 de volumen de preparación / hora.

Sorprendentemente se descubrió que en el procedimiento de acuerdo con la invención, con respecto al procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica, en el que la solución de nitrato de hierro (II) se añade de una vez al principio de la estructura de pigmento, se genera claramente más pigmento de hematita por $Fe(NO_3)_2$ empleado. En el procedimiento de acuerdo con la invención, en comparación con el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica, un mayor porcentaje del Fe^{3+} contenido en el pigmento de hematita

procede del hierro y un porcentaje menor del Fe^{3+} contenido en el pigmento de hematita procede del $Fe(NO_3)_2$. En el procedimiento de acuerdo con 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 asciende por ejemplo a 10 m^3 de aire / m^3 de volumen de preparación / hora, se generan habitualmente 1,7 kg de Fe_2O_3 por kg de $Fe(NO_3)_2$ o menos. Si, sin embargo, la cantidad de gasificación se reduce por ejemplo a 2 m^3 de aire / m^3 de volumen de preparación / hora, se forman solo 0,6 kg de Fe_2O_3 por kg de $Fe(NO_3)_2$ o menos. Si estructura de pigmento de acuerdo con la invención tiene lugar con mezclado mecánico y/o hidráulico y una cantidad de gasificación de así mismo 2 m^3 de aire / m^3 de volumen de preparación/hora y se añade la solución de nitrato de hierro (II) al principio de la estructura de pigmento de una vez, sin embargo se generan 1,2 kg de Fe_2O_3 por kg de $Fe(NO_3)_2$ o más, preferentemente de 1,2 a 2,2 kg de Fe_2O_3 por kg de $Fe(NO_3)_2$.

En una forma de realización adicional, el procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro comprende 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 m^2/g a 150 m^2/g (medida según la norma DIN 66131), y solución de nitrato de hierro (II) en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C, caracterizado por que la reacción tiene lugar

- mezclando la fase líquida por medio de mezclado mecánico y/o hidráulico y

- la gasificación con al menos un gas que contiene oxígeno con un volumen de gasificación de 6 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 especialmente preferente de 0,2 a 5 m^3 de volumen de gas / m^3 de volumen de preparación / hora, de manera muy especialmente preferente de 0,2 a 3 m^3 de volumen de gas / m^3 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 al mismo tiempo que 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 $Fe(NO_3)_2$ anhidro,

generándose una suspensión del pigmento de hematita.

Sorprendentemente, en esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se generan 1,5 kg de Fe_2O_3 por kg de $Fe(NO_3)_2$ o más, preferentemente de 1,8 a 3 kg de Fe_2O_3 por kg de $Fe(NO_3)_2$. Además, en esta forma de realización se emiten normalmente 20 g de gases nitrosos tales como NO y NO_2 (siempre calculado como NO_2) 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 ambiente.

Ejemplos y métodos:

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

El contenido de nitrato de hierro (II) puede determinarse 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

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 al rendimiento de pigmento (calculado como NO_2, en g de NO_2 / kg de pigmento). La emisión de NO_x, que se formó durante la preparación de los materiales de partida germen de hematita y nitrato de hierro, no están incluida.

Medición de N_2O

Se llevaron a cabo mediciones de gas hilarante a través de una determinación por cromatografía de gases cuantitativa y/o a través de medición de infrarrojos. Los datos sobre la formación de N_2O se indicaron en relación al rendimiento de pigmento (g de N_2O/ kg de pigmento). La emisión de N_2O, que se formó durante la preparación de los materiales de partida germen de hematita y nitrato de hierro, no están incluida.

Ejemplos 1-8:

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 relaciones relativas idénticas entre las cantidades de las sustancias de uso y los volúmenes de las soluciones. El

hierro empleado se encuentra generalmente en exceso. Como parámetros se variaron: cantidad de gasificación por volumen; agitación: sí o no, velocidad de agitación, bombeo: sí o no, cantidad de bombeo, velocidad de flujo. Estos parámetros están indicados en la Tabla 1 para cada Ejemplo.

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

Se dispusieron previamente 55 kg de chapa de hierro con un grosor de aproximadamente 1 mm en un reactor de 1 m^3, equipado con fondo de tamiz (ancho de malla aproximadamente 10 mm), anillo de gasificación (en el fondo del reactor), bombeo y agitadores de paletas inclinadas. El anillo de gasificación y el agitador están colocados por debajo del fondo de tamiz, la salida del bombeo lateralmente en el apilamiento de hierro, la succión del bombeo en el fondo del reactor. La chapa de hierro con una densidad aparente a granel de 0,6-0,8 kg/l se distribuyó de manera uniforme sobre el fondo de tamiz. A continuación se añadió agua, solución de nitrato de hierro (II) (de manera correspondiente 25,2 kg de $Fe(NO_3)_2$ calculado como $Fe(NO_3)_2$ anhidro, concentración de $Fe(NO_3)_2$ 120 g/l,) y suspensión de germen de hematita (de manera correspondiente 16,1 kg de Fe_2O_3, concentración 130 g/l), en las cantidades, de modo que se consigue un volumen de preparación de 700 litros y la concentración de germen (calculada como Fe_2O_3 anhidro) asciende a 23 g/l y la concentración de nitrato de hierro (calculada como $Fe(NO_3)_2$ 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 bombeo encendido hasta 85 °C y tras alcanzar la temperatura se gasificó con 2 m^3 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 el bombeo se continuó durante la duración de reacción total. 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 presión 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 del filtro secada mecánicamente con un Schroter. El pigmento de hematita se obtuvo así en forma de polvo en un rendimiento de 67,0 kg. La cantidad de germen empleada como Fe_2O_3 asciende a 16,1 kg, la cantidad de Fe_2O_3 recién formado (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 Fe_2O_3 por kg de $Fe(NO_3)_2$.

En la Tabla 1 están indicados los parámetros de procedimiento variados para los Ejemplos 1-3 (Ejemplos comparativos) y Ejemplos 4 a 8 (de acuerdo con la invención) así como el cociente de kg de Fe_2O_3 por kg de $Fe(NO_3)_2$. En la Tabla 2 se exponen los resultados para las cantidades de gases de escape formados NO_x y N_2O.

Tabla 1:

Ejemplo	**Agitación**	**Bombeo**	**Cantidad de gasificación por volumen [$m^3/m^3/h$]**	**kg de Fe_2O_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) (entrada de alimentación 0,19 kW/m^3)	No	2	1,3
5	80 rpm (2,1 m/s velocidad circunferencial, entrada de alimentación 0,3 kW/m^3)	No	2	1,5
6	140 rpm (3,7 m/s velocidad circunferencial, entrada de alimentación 0,71 kW/m^3)	No	2	1,8

7	140 rpm (3,7 m/s velocidad circunferencial, entrada de alimentación 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_2O [en g/kg de pigmento de hematita]**
3 (para comparación)	114	57
7	9	14

Ejemplos 9-12:

Los Ejemplos 9 a 12 se llevaron a cabo en el mismo reactor a una escala comparable (cantidades de uso hierro entre 55 y 60 kg), ajustándose las condiciones idénticas, así como las relaciones relativas idénticas entre las cantidades de las sustancias de uso y los volúmenes de las soluciones. El hierro empleado se encuentra generalmente en exceso. Como parámetros se variaron: cantidad de gasificación por volumen; agitación: sí o no, bombeo: sí o no, dosificación de solución de nitrato de hierro (II): sí o no. Estos parámetros están indicados en la Tabla 1 para cada Ejemplo.

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

Se dispusieron previamente 55 kg de chapa de hierro con un grosor de aproximadamente 1 mm en un reactor de 1 m^3, equipado con fondo de tamiz (ancho de malla aproximadamente 10 mm), anillo de gasificación (en el fondo del reactor), bombeo y agitador de paletas inclinadas. El anillo de gasificación y el agitador están colocados por debajo del fondo de tamiz, la salida del bombeo lateralmente en el apilamiento de hierro, la succión del bombeo en el fondo del reactor. La chapa de hierro se distribuyó de manera uniforme sobre el fondo de tamiz. A continuación se añade agua, y suspensión de germen de hematita (de manera correspondiente 16,1 kg de Fe_2O_3 calculado como Fe_2O_3 anhidro) en las cantidades, de modo que se calcula 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 bombeo encendido (12 m^3/m^3 de volumen de preparación/hora) hasta 85 °C y tras alcanzar esta temperatura se gasificó con 2 m^3 de aire /m^3 de volumen de preparación/hora. Tras alcanzar la temperatura de 85 °C se dosificó una solución de nitrato de hierro (II) (210 litros, concentración 120 g/l, calculada con respecto a $Fe(NO_3)_2$ anhidro) en el plazo de 24 h de tal manera que la concentración de $Fe(NO_3)_2$ no superó 20 g/l de fase líquida hasta el final de la adición de $Fe(NO_3)_2$. El volumen después de tener lugar 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 después durante 46 h adicionales, se continuó la gasificación de modo que se gasificó en total durante 70 h. La agitación y el bombeo se continuó durante la duración de reacción total. Después de 70 h de gasificación se consiguió una

concentración de nitrato de hierro (II) de <0,1 g/l de mezcla de reacción. Entonces se filtró la mezcla de reacción a través de un filtro de presión 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 del filtro secada mecánicamente con un Schroter. El pigmento de hematita se obtuvo así en forma de polvo en un rendimiento de 78,9 kg.

La cantidad de germen empleada como Fe_2O_3 ascendió a 16,1 kg, la cantidad de Fe_2O_3 recién formado (76 kg - 16,1 kg) asciende a 59,9 kg. La cantidad de nitrato de hierro (II) que ha reaccionado ascendió a 25,2 kg. A partir de esto se calcula un cociente de 59,9 kg/25,2 kg = 2,4 Fe_2O_3 por kg de $Fe(NO_3)_2$.

En la Tabla 3 se exponen los cocientes de kg de Fe_2O_3 por kg de $Fe(NO_3)_2$ para los Ejemplos 7 así como los resultados para las cantidades de gases de escape formados NO_x y N_2O.

Tabla 3

Ejemplo	**Dosificación de nitrato de hierro (II)**	**kg de Fe_2O_3 formado / kg de $Fe(NO_3)_2$ 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) inferior a 20 g/l	2,4

Tabla 4:

Ejemplo	**Mezclado**	**Gasificación por volumen $m^3/m^3/h$**	**Adición de $Fe(NO_3)_2$**	**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) bombeo: 12 m^3//h	2 (aire)	Por completo en el recipiente	9	14
11	agitador: 140 rpm (3,7 m/s) bombeo: 12 m^3/ h	2 (aire)	Inferior a 20 g/l mediante adición lenta	5	10

12	bombeo: 12 m^3/ h	6 (aire)	Por completo en el recipiente	78	44

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