

MÉTODO PARA PRODUCIR PIGMENTOS DE ÓXIDO DE HIERRO

La presente invención se refiere a un método para producir pigmentos de óxido de hierro según el proceso Penniman, caracterizado por que no tiene lugar
5 ninguna etapa de nucleación separada, y al uso de tales pigmentos de óxido de hierro.

Los pigmentos de color de óxido de hierro, que se emplean como colorantes ambientalmente benignos en cerámica, materiales de construcción, plásticos, pinturas y papel, se pueden obtener fundamentalmente en tonos
10 negro, amarillo, rojo, naranja y marrón.

Se obtienen pigmentos de óxido de hierro, como se describe en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim 1992, vol. A20, pág. 298ff, mediante reacciones en fase sólida (pigmentos rojo, marrón y negro), reacciones de precipitación e hidrólisis de sales de hierro (pigmentos amarillo, rojo, naranja
15 y negro) y también mediante oxidación del hierro con nitrocompuestos aromáticos en presencia de sales polihídricas hidrolizables, el llamado proceso Laux, como se divulga, por ejemplo, en los documentos DE 4 63 773 A1 y DE 5 15 758 A1.

Las reacciones en fase sólida se utilizan principalmente para la
20 producción de óxidos de hierro rojos a partir de productos precursores negros (por calcinación) o de FeSO_4 (proceso Copperas).

a) Proceso Laux

El proceso Laux parte del nitrobenzeno y del Fe metálico y conduce primero al óxido de hierro negro o al óxido de hierro amarillo y anilina. Para
25 producir óxido de hierro rojo mediante este proceso, el óxido de hierro negro

obtenido se calcina. El proceso es técnicamente complejo y no fácil de gestionar, ya que se deben utilizar proporciones variables de productos químicos de control para establecer el tamaño de partícula deseado. Además, la tecnología de aparatos necesaria es exigente y, en consecuencia, costosa. La reacción
5 también produce anilina como segundo producto, lo que, debido a sus propiedades, requiere medidas especiales de higiene laboral.

b) Proceso de precipitación

Los pigmentos de óxido de hierro amarillo, naranja, rojo y negro se pueden producir mediante el proceso de precipitación (documento US 2.388.659 A1 para
10 pigmentos de óxido de hierro amarillo y documento US 5.421.878 A1 para óxido de hierro rojo mediante un proceso de precipitación directa).

Los pigmentos de óxido de hierro obtenidos mediante el proceso de precipitación se producen a partir de soluciones de sales de hierro y compuestos alcalinos en presencia de aire y tienen la desventaja de que se producen
15 cantidades estequiométricas de sales neutras, que deben eliminarse junto con las aguas residuales o procesarse de forma costosa y larga. El proceso de precipitación directa es técnicamente difícil, puesto que $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sólo es accesible en un intervalo estrecho y la reacción no es fácil de gestionar. El óxido de hierro rojo producido mediante el proceso de precipitación tiene la desventaja
20 de tener altas cargas de sal, que contaminan las aguas residuales y, por tanto, son perjudiciales para el medio ambiente.

c) Proceso hidrotérmico

Se describe el proceso hidrotérmico, por ejemplo, en el documento DE 19917786 A1. De acuerdo con el proceso hidrotérmico (b), se pueden producir
25 buenos pigmentos de óxido de hierro rojo para aplicaciones de mayor valor,

especialmente para pinturas y tintas. Sin embargo, en este caso, los elevados costes del proceso impuestos por la tecnología de presión tienen un efecto negativo. Por tanto, este proceso no es adecuado para aplicaciones más sencillas en las que se requieren productos económicos.

5 d) Proceso Penniman

Según el proceso Penniman (divulgado, por ejemplo, en los documentos US 1.327.061 y US 1.368.748), los pigmentos de óxido de hierro rojo se preparan disolviendo y oxidando hierro metálico con la adición de un núcleo de óxido de hierro rojo. Para la nucleación se utiliza habitualmente ácido nítrico, por lo que
10 en las aguas residuales se encuentran nitratos o amoníaco que deben eliminarse con un gran esfuerzo técnico. Esto conduce a un aumento en los costes de producción, como en el caso de los procesos hidrotérmico y de precipitación.

El documento WO 2016/038152 A1 también divulga un proceso Penniman, lo que requiere una etapa de nucleación separada. En este caso, el
15 núcleo se produce por separado en forma de una suspensión de núcleos de hematita con un tamaño de partícula de 100 nm o menos y una superficie específica BET de 40 m²/g a 150 m²/g, mediante la reacción del hierro metálico, oxígeno y ácido nítrico, y a continuación se acumula junto con hierro, solución de nitrato de hierro (II) y oxígeno para formar el pigmento.

20 Sin embargo, el proceso Penniman reduce la cantidad de sales neutras formadas durante el proceso de precipitación, utilizando hierro metálico como materia prima, el cual durante el proceso se disuelve por el ácido que se libera. Con el proceso Penniman, por lo tanto, existe un proceso rentable para la producción directa de pigmentos de óxido de hierro.

Otra ventaja del proceso Penniman es la producción de pigmentos que tienen tonalidades ventajosas formando al mismo tiempo una pequeña cantidad de sales neutras.

Sin embargo, una desventaja del proceso Penniman es la necesidad de
5 dos etapas del proceso:

1) nucleación y 2) acumulación de pigmento. Por lo tanto, esta producción requiere mucho esfuerzo operativo. Durante la nucleación, se forman gases nitrosos tóxicos, que requieren procesamiento. También se forman residuos que van a vertederos y aguas residuales que contienen metales pesados. El proceso
10 Penniman también requiere mucho tiempo para lograr el tono deseado. Establecer un tono específico también requiere un seguimiento constante y con esfuerzo del proceso de producción por parte de empleados capacitados.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención era producir pigmentos de óxido de hierro mediante un proceso Penniman sustancialmente simplificado.
15 Asimismo, un objeto de la invención era minimizar o prevenir las desventajas asociadas con la etapa de nucleación, tales como gases nitrosos tóxicos y residuos que se depositan en vertederos y aguas residuales que contienen metales pesados.

Sorprendentemente, este objetivo se logró mediante la producción de
20 pigmento de óxido de hierro según el proceso Penniman sin una etapa de nucleación separada.

En el contexto de la invención, la característica "etapa de nucleación separada" se define preferentemente de manera que la etapa de nucleación se lleve a cabo de tal manera que el núcleo - típicamente en forma de una
25 suspensión - esté presente como un producto, por ejemplo, en un reactor o

recipiente separado, y a continuación se inserta sólo como reactivo en el método de la invención para la producción de pigmento.

El pigmento de óxido de hierro se produce preferentemente de modo que

- a) se introduce una solución que contiene hierro, nitrato de hierro (II) y agua;
- 5 b) se calienta la solución;
- c) se suministran gases que contienen oxígeno a la solución durante y/o después del calentamiento para dar una suspensión de pigmento; y
- d) a continuación, se filtra, se lava y/o se seca la suspensión de pigmento.

La proporción de hierro con respecto al volumen total de la solución es
10 preferentemente de 1 a 250 g/l, más preferentemente de 40 a 85 g/l, muy preferentemente de 50 a 75 g/l.

La proporción de nitrato de hierro (II) con respecto al volumen total de la solución es preferentemente de 1 a 250 g/l, más preferentemente de 40 a 50 g/l, muy preferentemente de 44 a 46 g/l. Con preferencia particular, la proporción de
15 nitrato de hierro (II) con respecto al volumen total de la solución es de 45 g/l.

La solución se calienta preferentemente a presión atmosférica de 60 a 100 °C, preferentemente de 70 a 95 °C, muy preferentemente de 84 a 86 °C. Con especial preferencia, la solución se calienta a presión atmosférica hasta 85 °C.

20 Cuando se trabaja bajo presión, la solución se calienta preferentemente de 50 a 250 °C, más preferentemente de 100 a 200 °C.

Preferentemente se suministran de 1 a 200 l/h de gases que contienen oxígeno/l de solución, más preferentemente de 10 a 40 l/h de gases que contienen oxígeno/l de solución, muy preferentemente de 25 a 35 l/h de gases

que contienen oxígeno/l de solución, con especial preferencia 30 l/h de gases que contienen oxígeno/l de solución.

Preferentemente se utiliza aire como gas que contiene oxígeno.

El suministro de gas que contiene oxígeno se realiza preferentemente
5 durante un período de 5 a 150 horas, más preferentemente durante un período de 50 a 120 horas, muy preferentemente durante un periodo de 65 a 75 horas.

Esto significa que no sólo se puede establecer mejor el lugar del color deseado en comparación con el proceso Penniman convencional mediante una selección hábil de las condiciones iniciales y de reacción, sino que también se
10 puede reducir una gran parte de las complejas etapas de seguimiento del proceso de producción.

Además, se pueden abrir espacios de color que antes hubieran sido imposibles de lograr con el proceso Penniman existente. Algunos de estos valores colorimétricos están representados en el diagrama I.

15 El pigmento de óxido de hierro obtenido según el procedimiento se desaglomera y/o se muele y/o se trata térmicamente. Preferentemente, al pigmento se le añade un aditivo que favorece la procesabilidad.

La invención también abarca el uso del pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la invención para colorear materiales de construcción aglomerados
20 con cal y/o cemento, asfalto, pinturas, tintas, geles de colores, papel, plásticos, colorantes alimentarios y/o productos farmacéuticos. El pigmento de óxido de hierro se mezcla preferentemente con los materiales de construcción aglomerados con cal y/o cemento, asfalto, pinturas, tintas, geles de colores, papel, plásticos, colorantes alimentarios y/o productos farmacéuticos.

El pigmento de óxido de hierro se utiliza preferentemente como óxido técnico en el campo de los catalizadores, abrasivos, etc.

El objeto de la presente invención surge no sólo del objeto de las reivindicaciones individuales, sino también de la combinación de las
5 reivindicaciones individuales entre sí. Lo mismo se aplica a todos los parámetros descritos en la descripción y sus combinaciones según se desee.

Los siguientes ejemplos explican la invención con más detalle, sin que por ello se pretenda provocar restricción alguna de la invención.

I. Descripción de los métodos de medición utilizados

10 I.1 Aparato

Caldera de acero calefactable de 9 litros, inserto de fondo del tamiz, anillo de gaseado, agitador de paletas, electrodo de pH combinado, termopar.

I.2 Instrucciones de trabajo

Se introdujo la solución que contiene hierro, nitrato de hierro (II) y agua en
15 la caldera de acero. A continuación, se calentó esta solución. La solución calentada se gaseó con aire durante un tiempo determinado. Este gaseado de la solución se llevó a cabo hasta que la suspensión de pigmento alcanzó el espacio de color deseado. Después se filtró la suspensión de pigmento resultante y la torta de filtración de pigmento resultante se lavó con agua, se secó y se molió.

20 I.3 Colorimetría (tono completo)

La evaluación colorística de los pigmentos se realizó en Alkydal L 64® tixotrópico (resina alquídica no curable de Bayer AG) con una concentración en volumen de pigmento del 10 %. Los valores de remisión y los datos CIELAB (DIN 5033, parte 7) se determinaron mediante un dispositivo de medición con esfera
25 de Ulbricht (condiciones de iluminación d/8", iluminante estándar CI2") incluida

la reflexión de la superficie. Los valores de remisión obtenidos se convirtieron al sistema de datos de color CIELAB de acuerdo con DIN 5033, Parte 3.

Se utilizó un espectrofotómetro ("colorímetro") con la geometría de medición d/8 sin eliminador de brillo. Esta geometría de medición se describe en la norma ISO 7724/2-1984 (E), sección 4.1.1, en la norma DIN 5033 parte 7 (julio de 1983), sección 3.2.4 y en la norma DIN 53236 (enero de 1983), sección 7.1.1.

Se utilizó un dispositivo de medición DATAFLASH® 2000 (Datacolor International Corp., EE. UU.). El colorímetro se calibró frente a un estándar de trabajo de cerámica blanca como se describe en la sección 8.3 de la norma ISO 7724/2-1984 (E). Los datos de reflexión del estándar de trabajo frente a un cuerpo idealmente blanco mate se almacenan en el colorímetro de manera que, después de la calibración con el estándar de trabajo blanco, todas las mediciones de color se refieren al cuerpo idealmente blanco mate. La calibración del punto negro se realizó con un cuerpo negro hueco del fabricante del colorímetro.

El resultado de la medición de color es un espectro de reflexión. Para el cálculo de cantidades colorimétricas, no importa bajo qué iluminante se realizó la medición (excepto para muestras fluorescentes). A partir del espectro de reflexión se puede calcular cualquier cantidad colorimétrica deseada. Las cantidades colorimétricas utilizadas en este caso se calculan de acuerdo con la norma DIN 6174 (valores CIELAB). Entre otros valores, el valor colorimétrico "b*" se calcula de acuerdo con la norma DIN 6174. Para la impresión de color se aplica lo siguiente: cuanto más negativo sea b*, más azulado es el pigmento de color.

Se excluyó cualquier eliminador de brillo presente. La temperatura del colorímetro y de la muestra de ensayo fue de alrededor de $25\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$.

1.4 Hierro residual

El hierro residual se determinó después de la reacción, pesando nuevamente el hierro no utilizado en la estufa de secado por convección de aire después de enjuagar con agua y secar a 80 °C.

5 I.5 Análisis final de Fe

La determinación de Fe se realizó por cerimetría en condiciones inertes. Después de la digestión de 2 a 10 cm³ (dependiendo de la concentración de sólidos) de la muestra en 20 cm³ de agua y 20 cm³ de ácido clorhídrico (37 %), la solución de cloruro de hierro (II), (III) así obtenida se mezcló con 10 cm³ de ácido sulfúrico (aproximadamente 48,5 % en peso), se completó hasta 200 cm³ con agua desionizada y se valoró potenciométricamente en un valorador automático (Mettler Memotitrator DL70). Para la valoración se utilizó una solución de sulfato de cerio (IV) de valoración estable ($c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 0,25 \text{ mol/l}$), realizándose la valoración real en varias etapas, las cuales fueron controladas por el valorador automático.

En la primera etapa, el hierro (II) se oxidó a hierro (III) con una solución de sulfato de cerio (IV). En la segunda etapa, la reducción de hierro (III) a hierro (II) se lleva a cabo con un pequeño exceso de solución de cloruro de titanio (III) al 7 % (alrededor del 7 % en HCl al 10 %). En la tercera etapa, el hierro total se valoró con solución de sulfato de cerio (IV) en una valoración de 2 etapas, donde el exceso de titanio (III) resultante de la reducción se oxidó primero a titanio (IV) y después el hierro (II) a hierro (III). A continuación, los resultados de la valoración se determinaron a partir de los datos sin procesar y se emitieron mediante el valorador automático.

25 I. Ejemplo 1: Tiempo de desarrollo 116 h

Volumen de lote [cm ³]	Fe(NO ₃) ₂ [g/l]	Hierro [g]	Temperatura [°C]	Aire [l/h/l lote]	Valores colorimétricos CIELAB, tono completo		
					L*	a*	b*
5110	45	366	85	30	38,0	28,5	19,2

II. Ejemplo 2: Tiempo de desarrollo 106 h

Volumen de lote [cm ³]	Fe(NO ₃) ₂ [g/l]	Hierro [g]	Temperatura [°C]	Aire [l/h/l lote]	Valores colorimétricos CIELAB, tono completo		
					L*	a*	b*
7000	45	366	85	30	36,3	24,3	14,0

III. Ejemplo 3: Tiempo de desarrollo 72 h

Volumen de lote [cm ³]	Fe(NO ₃) ₂ [g/l]	Hierro [g]	Temperatura [°C]	Aire [l/h/l lote]	Valores colorimétricos CIELAB, tono completo		
					L*	a*	b*
7000	25	366	85	30	36,5	17,3	11,2

IV. Ejemplo 4: Tiempo de desarrollo 72 h

	Fe(NO ₃) ₂ [g/l]	Hierro [g]	Temperatura [°C]	Aire [l/h/l lote]	Valores colorimétricos
--	--	---------------	---------------------	----------------------	---------------------------

Volumen de lote [cm ³]					CIELAB, tono completo		
					L*	a*	b*
7000	85	366	85	30	38,7	25,9	19,3

V. Ejemplo 5: Tiempo de desarrollo 59 h

Volumen de lote [cm ³]	Fe(NO ₃) ₂ [g/l]	Hierro [g]	Temperatura [°C]	Aire [l/h/l lote]	Valores colorimétricos CIELAB, tono completo		
					L*	a*	b*
7000	45	366	75	30	42,4	20,3	19,8

VI. Ejemplo 6: Tiempo de desarrollo 59 h

Volumen de lote [cm ³]	Fe(NO ₃) ₂ [g/l]	Hierro [g]	Temperatura [°C]	Aire [l/h/l lote]	Valores colorimétricos CIELAB, tono completo		
					L*	a*	b*
7000	45	366	95	30	33,0	19,4	10,2

VII. Ejemplo 7: Tiempo de desarrollo 72 h

Volumen de lote [cm ³]	Fe(NO ₃) ₂ [g/l]	Hierro [g]	Temperatura [°C]	Aire [l/h/l lote]	Valores colorimétricos CIELAB, tono completo		
					L*	a*	b*
7000	45	366	85	10	35,2	22,2	12,6

VIII. Ejemplo 8: Tiempo de desarrollo 72 h

Volumen de lote [cm ³]	Fe(NO ₃) ₂ [g/l]	Hierro [g]	Temperatura [°C]	Aire [l/h/l lote]	Valores colorimétricos CIELAB, tono completo		
					L*	a*	b*
7000	45	366	85	60	37,4	26,4	18,0

IX. Ejemplo 9: Tiempo de desarrollo 72 h

Volumen de lote [cm ³]	Fe(NO ₃) ₂ [g/l]	Hierro [g]	Temperatura [°C]	Aire [l/h/l lote]	Valores colorimétricos CIELAB, tono completo		
					L*	a*	b*
7000	45	366	85	30	36,1	24,3	14,6

Tabla I Resumen de los ejemplos 1-9 con valores colorimétricos CIELAB:

Lote	Condiciones de ensayo				Lote terminado		
	Carga inicial		Temperatura [°C]	Agitación [rpm]	Gaseado Aire [l/h/l lote]	Tiempo de desarrollo [h]	Valores colorimétricos CIELAB, tono completo después de 60 segundos de molienda MDA *
	Nitrato de Fe (II) [g/l]	Fe [g]					
tamaño [cm³]							
5110	45	366	85	200	30	116	L* 38,0 a* 28,5 b* 19,2
7000	45	366	85	200	30	106	36,6 24,3 14,0
7000	25	366	85	200	30	72	36,5 17,3 11,2
7000	85	366	85	200	30	72	38,7 25,9 19,3
7000	45	366	75	200	30	59	42,4 20,3 19,8
7000	45	366	95	200	30	59	33,0 19,4 10,2
7000	45	366	85	200	10	72	35,2 22,2 12,6
7000	45	366	85	200	60	72	37,4 26,4 18,0
7000	45	366	85	200	30	72	36,1 24,3 16,6

*MDA = Molienda mediante microdesmembrador con revestimiento de ágata.

Tabla II **Resumen de las condiciones de ensayo de los ejemplos**

Ejemplo	Condiciones de ensayo							
	Lote tamaño [cm ³]	Carga inicial		Temperatura [°C]	Agitación [rpm]	Gaseado Aire [l/h/l lote]	Tiempo de desarrollo [h]	STY [g/l/h]
		Nitrato de Fe (II) [g/l]	Fe [g]					
1	5110	45	366	85	200	30	116	0,6
2	7000	45	366	85	200	30	106	0,9
3	7000	25	366	85	200	30	72	0,5
4	7000	85	366	85	200	30	72	1,7
5	7000	45	366	75	200	30	59	0,2
6	7000	45	366	95	200	30	59	0,4
7	7000	45	366	85	200	10	72	0,8
8	7000	45	366	85	200	60	72	0,8
9	7000	45	366	85	200	30	72	1,0

STY = Rendimiento espacio-temporal o cantidad de sustancia/hematita producida en g/l/h.

Tabla III **Resumen de las características del producto de los ejemplos**

Ejemplo	Lote terminado					
	Rendimiento volumen [l]	Hierro residual [g]	Análisis final de Fe		Valores colorimétricos CIELAB, tono completo después de 60 segundos de molienda MDA	
			Fe(NO ₃) ₂ [g/l]	Fe ₂ O ₃ [g/l]	L*	a* b*
1	3200	200,0	12,0	68,6	38,0	28,5 19,2
2	4800	91,0	5,3	91,4	36,6	24,3 14,0
3	6000	262,7	10,7	34,4	36,5	17,3 11,2
4	6100	65,1	40,2	120,7	38,7	25,9 19,3
5	6250	290,2	34,0	12,8	42,4	20,3 19,8
6	6100	252,4	30,8	21,3	33,0	19,4 10,2
7	6400	202,0	1,3	54,3	35,2	22,2 12,6
8	4000	253,0	33,4	55,1	37,4	26,4 18,0
9	4800	199,8	13,7	71,2	36,1	24,3 16,6