

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 100**

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: **07.03.2017 PCT/EP2017/055249**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2017 WO17153368**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2017 E 17707936 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020 EP 3426604**

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

30 Prioridad:

**09.03.2016 EP 16159507**

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

**22.03.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CZAPLIK, WALDEMAR**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 813 100 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 procedimiento mejorado 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) y a un dispositivo para llevar a cabo este procedimiento, 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 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.
- 20 La preparación acuosa de hematita de partícula fina, que se corresponde con la modificación  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o lepidocrocita,  $\gamma$ -FeOOH, como germen también hematita mediante una precipitación acuosa directa [documentos US 5.421.878; EP0645437; WO 2009/100767].
- 25 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; Wujiyuan Gongye 1997, (6), 5 - 6 (CH), Wujiyuan Gongye Bianjib, (CA 128:218378n) un procedimiento en el que actúa ácido nítrico diluido a mayor 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 construcción. La norma de 130 se corresponde con el estándar de referencia Bayferrox® 130 habitual para las mediciones de color de pigmento de
- 30 óxido de hierro. El documento EP 1106577A desvela 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 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
- 35 hierro disuelto. Ninguna de las dos vías de reacción es deseada y la preparación de hematita de partícula fina se consigue solo en condiciones de ensayo 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 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.
- 40 El documento WO2015/066905 divulga un procedimiento para la preparación de hematita. Los gases que contienen óxido de nitrógeno son evacuados, pero después se alimentan a una unidad de depuración de gases. El dispositivo usado comprende una unidad de gasificación, una bomba y un dispositivo agitador.
- 45 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, nitrato de hierro (II) con hierro con gasificación con aire a temperaturas de 80-90 °C.
- 50 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.
- 55 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:
- 60
- 65

1. Emisión de óxidos de nitrógeno: Los óxidos de nitrógeno pueden ser venenosos (por ejemplo, los gases nitrosos NO, NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, denominados también en general "NO<sub>x</sub>"), 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 NO<sub>2</sub> 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 99 °C. Adicionalmente, por el aporte de grandes 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<sub>x</sub>, pudiendo presentar el nitrógeno distintos números de oxidación entre +1 y +5. Son ejemplos de esto NO (monóxido de nitrógeno, número de oxidación +2), NO<sub>2</sub> (dióxido de nitrógeno, número de oxidación +4), N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (número de oxidación +5). El NO<sub>2</sub> se encuentra con este dímero N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ambos números de oxidación +4) en un equilibrio dependiente de temperatura y de presión. En lo sucesivo se ha de entender por NO<sub>2</sub> tanto NO<sub>2</sub> en sí como su dímero N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. El N<sub>2</sub>O (monóxido de dinitrógeno, gas de la risa, número de oxidación +1) pertenece también al grupo de los óxidos de nitrógeno, 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 procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro que logra este objetivo y se facilita un dispositivo en el que se puede llevar a cabo este procedimiento también a escala industrial, que comprende la reacción de al menos

- hierro y
- una suspensión acuosa de germen de hematita, que contiene gérmenes de hematita, que presentan un tamaño de partícula de 100 nm o menos y una superficie BET específica de 40 m<sup>2</sup>/g a 150 m<sup>2</sup>/g, (medida de acuerdo con la norma DIN 66131) y
- una solución de nitrato de hierro (II) y
- al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno con una composición de al menos el 5-30 % en peso de O<sub>2</sub>, del 0,1-50 % en peso de NO<sub>x</sub> (calculado como % en peso de NO<sub>2</sub>), preferentemente del 1-50 % en peso de NO<sub>x</sub> (calculado como % en peso de NO<sub>2</sub>) y como resto otros gases, estando referidos los porcentajes en peso a gas anhidro y dando la suma de los porcentajes en peso de los gases O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> (calculado como % en peso de NO<sub>2</sub>) y otros gases el 100 % en peso,

a temperaturas de 70 a 120 °C, preferentemente de 70 a 99 °C, caracterizado por que se alimenta la al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno a la mezcla de reacción líquida, generándose una suspensión de pigmento de hematita y una segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, empleándose la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno al menos en parte para la generación de la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno o como primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno.

Normalmente se añade en el procedimiento de acuerdo con la invención adicionalmente oxígeno, preferentemente en forma de O<sub>2</sub> gaseoso o aire, a la mezcla de reacción líquida y/o a la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y/o a la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno cuando el contenido de O<sub>2</sub> en la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno disminuye hasta que se alcanza un contenido de O<sub>2</sub> del 5 % en peso, preferentemente del 10 % en peso con respecto a gas anhidro o más o se queda por debajo del contenido de O<sub>2</sub> del 5 % en peso, preferentemente el 10 % en peso, en cada caso con respecto a gas anhidro. A este respecto, mediante la adición de oxígeno se asegura que el contenido de O<sub>2</sub>, preferentemente en el presente documento durante todo el tiempo de reacción en la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno no quede por debajo del 5 % en peso, preferentemente del 10 % en peso con respecto a gas anhidro.

- 5 En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención por 1000 kg de hematita preparada (medido como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  anhidro) se añaden de 50 a 300 kg de  $\text{O}_2$ , preferentemente de 100 a 200 kg de  $\text{O}_2$ , de forma muy particularmente preferente de 120 a 170 kg de  $\text{O}_2$ , es decir, se suministra a la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y/o a la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y/o a la mezcla de reacción líquida. En las reacciones de Penniman conocidas por el estado de la técnica con nitrato de hierro (II) por el contrario normalmente por 1000 kg de hematita preparada (medido como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  anhidro) se emplean más de 1000 kg de  $\text{O}_2$ , en parte incluso más de 1200 kg de  $\text{O}_2$  o más de 1400 kg de  $\text{O}_2$ .
- 10 La cantidad de "oxígeno que se añade en el procedimiento" en este caso es la cantidad de  $\text{O}_2$  que se introduce en la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y/o la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y/o la mezcla de reacción líquida como gas, independientemente de si esta cantidad reacciona o no con un componente de la mezcla de reacción.
- 15 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 aproximada 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. Están desvelados ejemplos de tales valores de color y la forma en la que se consiguen en el documento PCT/EP2015/070745.
- 20
- 25 En otra forma de realización, 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.
- 30 La reacción de hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro (II) en presencia de al menos una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y dado el caso oxígeno a temperaturas de 70 a 120 °C, preferentemente de 70 a 99 °C, se denomina también generación de pigmento.
- 35 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 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  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .
- 40 Las suspensiones de germen de hematita acuosas empleadas en el procedimiento de acuerdo con la invención 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.
- 45 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  $\text{m}^2/\text{g}$  a 150  $\text{m}^2/\text{g}$ , (medida de acuerdo con la norma DIN 66131). El criterio del tamaño de partícula se cumple de acuerdo con la invención 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, por ejemplo de al menos el 90 %, preferentemente al menos el 95 % con respecto a sustancia anhidra.
- 50
- 55 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.
- 60
- 65 Como hierro se emplea en el procedimiento de acuerdo con la invención 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 de acuerdo con la invención 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 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 10 alambres, sobre el soporte para hierro a lo largo de su superficie con una densidad aparente preferente de menos de 2000 kg/m<sup>3</sup>, de forma particularmente preferente de menos de 1000 kg/m<sup>3</sup>. 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 óxido de nitrógeno insuflado debajo del soporte para hierro atraviesa el soporte para hierro sin que se acumule la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno debajo del soporte para hierro. 15

En el procedimiento de acuerdo con la invención se prepara la suspensión de pigmento de hematita y una segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno. Esta segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno presenta normalmente de 1 a 200 g/m<sup>3</sup> de gases nitrosos (calculado como g/m<sup>3</sup> de NO<sub>2</sub>, con respecto al gas anhidro) y/o de 0,5 a 50 g/m<sup>3</sup> de N<sub>2</sub>O (con respecto al gas anhidro). El contenido de gases nitrosos y monóxido de 20 dinitrógeno puede variar en estas corrientes de sustancia dentro de amplios intervalos. Esta segunda 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 segunda 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 segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno en la salida de la 25 mezcla de reacción acuosa tiene la misma temperatura. Después de la salida de la mezcla de reacción acuosa, la segunda 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 segunda 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. 30

Por ello cambia el contenido de agua en la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y dado el caso también el contenido de NO<sub>x</sub> y/o N<sub>2</sub>O disuelto en su interior. Por este motivo, en relación con la presente invención se determina e indica el contenido de NO<sub>x</sub> y/o N<sub>2</sub>O en % en peso con respecto al gas anhidro. Prácticamente se 35 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/m<sup>3</sup> de aire. A continuación se produce la medición de la composición de gas con respecto a los componentes NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> y otros gases, por ejemplo N<sub>2</sub>O o N<sub>2</sub>. Si una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno presenta por ejemplo el 20 % en peso de O<sub>2</sub>, el 30 % en peso NO y el 20 % en peso de N<sub>2</sub> (en este caso el único gas adicional), entonces la composición mediante una transformación de la proporción en masa de NO a NO<sub>2</sub>, mediante adición de 40 las proporciones en masa individuales O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> y con referencia a las proporciones en masa de los gases individuales con respecto a la masa total de la mezcla de gases se indica como el 17 % en peso de O<sub>2</sub>, el 40 % en peso de NO<sub>x</sub> (calculado con respecto a NO<sub>2</sub>) y el 17 % en peso de otros gases. 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". 45

La primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno presenta en una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención de 1 a 2000 g/m<sup>3</sup> de gases nitrosos (calculado como g/m<sup>3</sup> de NO<sub>2</sub> con respecto a gas anhidro) y/o de 1 a 1000 g/m<sup>3</sup> de N<sub>2</sub>O (con respecto a gas anhidro). El contenido de gases nitrosos y monóxido de dinitrógeno puede variar en esta corriente de sustancia dentro de amplios intervalos. La medición y las 50 indicaciones de la composición de gas se llevan a cabo tal como se ha descrito con la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno. 55

La primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, que se introduce según el procedimiento de acuerdo con la invención en la mezcla de reacción líquida, puede presentar la misma composición que la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno o una composición diferente de esto con respecto a los contenidos de gases nitrosos y/o N<sub>2</sub>O y/o agua y/o los demás componentes. 60

La primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno en una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede resultar a partir de la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno al suministrarse la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, que escapa de la mezcla de reacción, directamente a la mezcla de reacción líquida. El suministro directo se puede realizar por ejemplo a través de 65 conductos, que comunican con las entradas y salidas, del recipiente de reacción en el que se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. Para esto se requiere un medio adecuado que transporte y que dado el

caso comprima la corriente de sustancia. Son medios adecuados por ejemplo unidades de transporte tales como bombas, compresores o eyectores autoaspirantes. Estos medios están descritos de forma más detallada a continuación en diferentes formas de realización. Los medios adecuados para esto causan que la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno se introduzca en la mezcla de reacción líquida con una presión que es mayor que la presión hidrostática de la propia mezcla de reacción.

La primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno en otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede resultar al menos en parte a partir de una segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, que escapa de otro recipiente de reacción, al llevarse a cabo otra reacción de al menos hierro y solución de nitrato de hierro (II), habitualmente una generación de pigmento para la preparación de una suspensión de pigmento de hematita, o cualquier otra reacción que genere una corriente de sustancia que contenga óxido de nitrógeno. A este respecto se puede realizar la otra reacción al mismo tiempo o con desplazamiento temporal con respecto al procedimiento de acuerdo con la invención.

La primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno en otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede resultar a partir de una segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, que escapa de un recipiente de reacción, al llevarse a cabo otra reacción de al menos hierro y ácido nítrico, habitualmente la preparación de una solución de nitrato de hierro (II) o una suspensión de germen de hematita. A este respecto se puede realizar la otra reacción al mismo tiempo o con desplazamiento temporal con respecto al procedimiento de acuerdo con la invención.

En otra forma de realización, la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, que se genera durante la generación de pigmento, antes de la introducción en el reactor en el que se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de la suspensión de pigmento de hematita, se comprime previamente a una presión aumentada para superar en la introducción como primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno la presión hidrostática en el interior del mismo o de otro reactor en el que se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de la suspensión de pigmento de hematita. La presión hidrostática de la mezcla de reacción se debe a la separación de la unidad de gasificación de la superficie de la mezcla de reacción y la densidad de la mezcla de reacción y se encuentra normalmente con una separación de 10 metros y una densidad de 1 kg/dm<sup>3</sup> en 1000 hPa. Las densidades típicas de la mezcla de reacción del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentran en el intervalo de 1,0 a 1,3 kg/dm<sup>3</sup>.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se hacen reaccionar hierro, nitrato de hierro (II) y suspensión de germen de hematita con una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y dado el caso oxígeno, preferentemente en forma de O<sub>2</sub> gaseoso o aire. En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el oxígeno procede de una fuente externa, por ejemplo como el denominado aire externo. La fuente externa está definida de acuerdo con la invención como una fuente independiente de la preparación del pigmento de hematita, por ejemplo una botella de gas, un dispositivo de aspiración para aire, un compresor para aire o el entorno del propio reactor. El oxígeno de la fuente externa se transporta al espacio de gas y/o a la mezcla de reacción líquida en el interior del reactor a través de medios adecuados.

La adición del oxígeno, por ejemplo en forma de aire, se puede realizar tanto de forma continua como de forma discontinua. En una forma de proceder discontinua se introduce la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y dado el caso adicionalmente oxígeno en la mezcla de reacción. En este caso se mide por ejemplo la concentración de oxígeno en la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y en cuanto la misma asciende a menos del 10 % en peso, preferentemente a menos del 5 % en peso (con respecto a gas anhidro), se añade oxígeno a la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y/o a la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y/o a la mezcla de reacción líquida hasta que el contenido de oxígeno en la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno ascienda al menos al 5 % en peso, preferentemente al menos al 10 % en peso (con respecto al gas anhidro).

En una forma de proceder continua se añaden al mismo tiempo la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno a la mezcla de reacción líquida y oxígeno a la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y/o a la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y/o a la mezcla de reacción líquida, de tal forma que, promediado a lo largo de todo el tiempo de reacción, el contenido de oxígeno en la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno asciende al menos al 2 % en peso, preferentemente al menos al 5 % en peso, de forma particularmente preferente al menos al 10 % en peso (con respecto a gas anhidro).

A este respecto, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo también como forma mixta de las formas de proceder continua y discontinua.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo sin entremezclado mecánico adicional, por ejemplo sin agitador de paletas, y/o sin 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 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.

5 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.

Además, la invención comprende para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención dispositivos adecuados. Los mismos se explican con más detalle a continuación mediante las Figuras 1 a 5.

10 En las Figuras 1 y 2 está reproducida la representación de un dispositivo de acuerdo con la invención en el que se realiza la devolución de la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y el suministro de gas que contiene oxígeno a través de una válvula de varias vías.

15 En la Figura 3 está reproducida la representación de un dispositivo de acuerdo con la invención en el que se realiza la devolución de la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y el suministro del gas que contiene oxígeno a través de una válvula de varias vías mediante un compresor de gas de escape.

20 En la Figura 4 está reproducida la representación de un dispositivo de acuerdo con la invención en el que se realiza la devolución de la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno mediante un eyector autoaspirante que se opera con vapor directo.

25 En la Figura 5 está reproducida la representación de un dispositivo de acuerdo con la invención en el que se realiza la devolución de la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno mediante un eyector autoaspirante que se opera con suspensión de pigmento de hematita.

En las figuras 1 a 5 representan:

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| A                              | gas que contiene oxígeno  |
| Fe                             | hierro  |
| AQ- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ | solución de nitrato de hierro (II)  |
| S- $\text{Fe}_2\text{O}_3$     | suspensión de germen de hematita  |
| PAQ- $\text{Fe}_2\text{O}_3$   | suspensión de pigmento de hematita  |
| $\text{H}_2\text{O}$           | agua  |
| NOX-1                          | primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno para la introducción en la mezcla de reacción  |
| NOX-2                          | segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (gas de escape de la preparación de la suspensión de pigmento de hematita)   |
| NOX-3                          | tercera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (gas de escape de la preparación de la suspensión de pigmento de hematita) para la emisión al aire del entorno o para la depuración de gas de escape |
| DS                             | vapor directo para el calentamiento   |
| L-1 a L-4                      | conductos 1 a 4   |
| 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  |
| 16                             | válvula de varias vías  |
| 17                             | válvula de varias vías  |
| 18                             | compresor de gas de escape  |
| 19                             | eyector autoaspirante, operado por vapor  |
| 20                             | eyector autoaspirante, operado por suspensión   |
| 21                             | bomba   |
| 22                             | unidad de introducción para PAQ- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  |
| 111                            | entrada para solución de nitrato de hierro (II), suspensión de germen de hematita y dado el caso agua   |
| 112                            | salida para NOX-1   |
| 113                            | salida para suspensión de pigmento de hematita  |
| 114                            | salida para NOX-3   |
| 115                            | salida para PAQ- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  |
| 161                            | entrada para NOX-2  |
| 162                            | salida para NOX-3   |
| 163                            | entrada para A  |
| 164                            | salida para NOX-1   |
| 171                            | entrada para NOX-2  |

|     |   |
|-----|---|
| 172 | entrada para A                                  |
| 173 | salida para NOX-1                               |
| 181 | entrada para NOX-1                              |
| 182 | entrada para NOX-1                              |
| 191 | entrada para NOX-2                              |
| 192 | entrada para DS                                 |
| 193 | salida para NOX-1                               |
| 201 | entrada para NOX-1                              |
| 202 | entrada para PAQ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 203 | salida para PAQ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| 211 | entrada para PAQ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 212 | salida para PAQ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |

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 150 °C y para presiones de 0,05 MPa a 1,5 MPa.

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, el soporte para hierro 14, la sujeción 13 para 12 y 14, la unidad de gasificación 15 para la al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1**, 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 al menos una segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2** y la salida 113 para la suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Además, el reactor 1 presenta al menos una válvula de varias vías 16, una entrada **161** para **NOX-2**, una entrada **163** para **A**, una salida **164** para **NOX-1** y dado el caso la salida **162** para **NOX-3**. En una forma de realización puede estar colocada la salida 162 en lugar de en la válvula de varias vías también en otro punto del reactor 1, en el que se puede extraer la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno del sistema de reacción.

La válvula de varias vías 16 está configurada por ejemplo como válvula que presenta dos entradas y dos salidas y en la que los caudales se regulan por en cada caso dos corrientes de sustancia que entran mediante flujo y en cada caso dos que salen mediante flujo y mezclándose a este respecto las corrientes de sustancia. La válvula de varias vías 16 puede estar realizada a este respecto como una unidad o como varias unidades combinadas entre sí para cumplir la función requerida.

En una forma de realización, la delimitación exterior 12 está configurada normalmente por una pared impermeable, por una pared dotada de aberturas, por barras de rejilla, por un tamiz o por una combinación de estos elementos. Las posibles aberturas en la delimitación exterior 12 deberían estar diseñadas de tal modo que se evite la 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 12. En la zona superior, por ejemplo 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 de acuerdo con la invención 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 por el gas que fluye hacia arriba en el espacio interior, que se forma por la delimitación exterior 12.

El soporte para hierro **14** posibilita un intercambio de al menos la mezcla de reacción y de la al menos una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, por ejemplo de la al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** a través de aberturas presentes en el soporte. Representan 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. El soporte para hierro **14** se puede corresponder en cuanto al diámetro al diámetro interno del reactor o también se puede diseñar de menor tamaño. Por ejemplo, la relación entre el diámetro máximo del soporte para hierro **14** con respecto al diámetro interno de reactor máximo asciende a de 0,5 a 0,9. Si el diámetro del soporte para hierro

**14** es menor que el diámetro interno del reactor, se coloca preferentemente de forma lateral en el soporte para hierro **14** una pared, por ejemplo una delimitación **exterior 12**, que evita una caída de hierro. Esta pared puede ser permeable a suspensión, por ejemplo realizada como rejilla, o ser impermeable a suspensión y presentar por ejemplo la forma de un tubo o de un ortoedro abierto por arriba.

5 En una forma de realización, la base para hierro **14** normalmente es una rejilla o un tamiz que está unido mecánicamente a la sujeción **13** y la delimitación **exterior 12**.

10 En otra forma de realización, la sujeción **13** es una pared en parte o completamente impermeable a líquido y/o gas, compuesta preferentemente en parte o por completo de una rejilla o un tamiz, cuyas aberturas están dimensionadas de tal modo que la mezcla de reacción que contiene la suspensión de germen de hematita y/o la suspensión de pigmento de hematita atraviesa esta pared.

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

20 En una forma de realización a la altura y/o por debajo del soporte para hierro **14** se encuentra una unidad de gasificación **15** para la introducción del vapor de agua DS que se encuentra a presión, denominado también vapor directo, para el calentamiento directo de la mezcla de la reacción y está compuesta por ejemplo por uno o varios conductos tubulares perforados, conductos tubulares anulares, conductos tubulares colocados en forma de estrella, dispositivos de chorro de una o dos sustancias con los que se puede introducir el vapor directo para el calentamiento y el mantenimiento de la temperatura en la mezcla de reacción. 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.

25 En una forma de realización, la unidad de gasificación **15** para la introducción de vapor directo en lugar de por debajo o a la altura del soporte para hierro **14** puede estar colocada también en otro punto del reactor **1**, en el que se puede introducir el vapor directo en la mezcla de reacción.

30 En otra forma de realización se encuentran los límites superiores de las unidades de gasificación **15** en la mitad inferior, preferentemente en el tercio inferior de la extensión en altura interior del recipiente de reacción **11**.

35 En la forma de realización de acuerdo con la Figura 1, la unidad de gasificación **15** para la introducción de **NOX-1** así como la unidad de gasificación **15** para la introducción de vapor directo **DS** están colocadas por debajo del soporte **14**. Esto en la práctica se diseña de modo que fluye mayor igual o más del **90** por cien en volumen de la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** a través del soporte para hierro **14** y a través del hierro Fe y que fluye solo menos del **10** por ciento en volumen de la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** 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**. Por el aporte de la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** a la mezcla de reacción líquida por debajo del soporte **14** se genera una corriente de gas dirigida en dirección de la superficie de la mezcla de reacción, que para la convección de la mezcla de reacción pasa al lado del hierro que se encuentra sobre el soporte **14**, que se denomina también efecto de bomba de mamut. La mezcla de reacción líquida se hace avanzar a través de la corriente de gas dirigida hacia arriba sobre el borde de la delimitación exterior **12**. Mientras que el gas escapa hacia arriba desde la mezcla de reacción, la mezcla de reacción líquida fluye al espacio entre el borde de la delimitación exterior **12** y la pared interior del recipiente de reacción **11** de nuevo hacia abajo. Por ello se genera en el recipiente de reacción una corriente circular de mezcla de reacción líquida. La sujeción **13** presenta normalmente aberturas a través de las que puede fluir la mezcla de reacción líquida de nuevo en dirección al soporte para hierro **14**.

45 50 La primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** 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 de la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** 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 de la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** y de los óxidos de nitrógeno que se producen durante la reacción abandona la mezcla de reacción como segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2**.

60 65 La salida **112** del recipiente de reacción **11** está unido de forma comunicante a través de un conducto L-1 a la entrada **161** de la válvula de varias vías **16**. La salida **164** de la válvula de varias vías **16** está unida de forma comunicante a través de un conducto L-2 a la unidad de gasificación **15**. Por ello se puede devolver la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2** como primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** a través de la unidad de gasificación **15** a la mezcla de reacción. Dado el caso a través de la entrada **163** se puede añadir mediante mezcla un gas que contiene oxígeno A a la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2**. Por ello cambia el contenido de oxígeno en la primera corriente de sustancia que contiene óxido de

nitrógeno **NOX-1**. Dado el caso también se puede retirar una tercera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-3** de la mezcla de reacción y emitirse dado el caso al aire del entorno o a un dispositivo de depuración de gas de escape.

- 5 En la Figura 2 está reproducida otra forma de realización de un reactor 1. Esta forma de realización se diferencia de la forma de realización de acuerdo con la Figura 1 por el hecho de que el soporte para hierro 14 está unido en la totalidad del perímetro a la pared interior del recipiente de reactor 11 y por lo tanto se puede prescindir de la delimitación exterior 12 y la sujeción 13 para 12 y 14.
- 10 Las otras características de esta forma de realización por lo demás son idénticas a las de la forma de realización de acuerdo con la Figura 1.

En la Figura 3 está reproducida otra forma de realización de un reactor 1.

- 15 El reactor 1 presenta al menos el recipiente de reacción 11, el soporte para hierro 14, la unidad de gasificación 15 para la al menos una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1**, la entrada 111 para la solución de nitrato de hierro (II), suspensión de germen de hematita y dado el caso agua, la salida 112 para una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2**, la salida 113 para la suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** y la salida 114 para **NOX-3**. Además, el reactor 1 presenta al menos la válvula de varias vías 17, la entrada 171 para **NOX-2**, la entrada 172 para A y la salida 173 para **NOX-1**, el compresor de gas de escape 18, la entrada 181 para **NOX-1** y la salida 182 para **NOX-1**. En una forma de realización, la salida 114 puede estar colocada en lugar de en el recipiente de reacción 11 también en otro punto del reactor 1 en el que se puede extraer la tercera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno del sistema de reacción.
- 20
- 25 El compresor de gas de escape 18 sirve para comprimir la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1**, para posibilitar una mejor regulación de la presión con la que se puede conducir la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** a través de la unidad de gasificación 15 a la mezcla de reacción. Un compresor de gas de escape, denominado también compresor, puede estar realizado por ejemplo como compresor de émbolo, compresor de tornillo, turbocompresor, compresor de diafragma, soplante Roots o a través de otro medio
- 30 que aumente la presión de la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** de tal modo que supere la presión hidrostática de la mezcla de reacción líquida. Dado el caso, delante, en o detrás del compresor puede colocarse un separador de condensado que separa el líquido condensado de la corriente de gas. Además, delante del compresor de gas de escape 18 se puede calentar el gas de escape para evitar la condensación o se puede eliminar mediante condensación en parte el contenido de vapor por refrigeradores. En función del tipo de
- 35 compresor usado, esto se requiere o no.

- La salida 112 está unida a través de un conducto L-1 de forma comunicante a la entrada 171 de la válvula de varias vías 17. La salida 173 de la válvula de varias vías 17 está unida a través de un conducto L-2 de forma comunicante a la entrada 183 del compresor del gas de escape 18. La salida 182 del compresor de gas de escape 18 está unida a través de un conducto L-3 de forma comunicante a la unidad de gasificación 15. Por ello, la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2** se puede devolver como primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** después de la compresión por el compresor de gas de escape 18 a través de la unidad de gasificación 15 a la mezcla de reacción. Dado el caso, a través de la entrada 172 de la válvula de varias vías 17 se puede añadir mediante mezcla un gas que contiene oxígeno A a la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2**. Por ello cambia el contenido de oxígeno en la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1**. Dado el caso también se puede retirar una tercera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-3** de la mezcla de reacción a través de la salida 114 y emitirse dado el caso al aire del entorno o a un dispositivo de depuración de gas de escape. En una forma de realización de acuerdo con la Figura 3 puede estar presente una unidad de gasificación 15 para la introducción de vapor directo **DS** para el calentamiento directo de la mezcla de reacción. En una forma de realización preferente de acuerdo con la Figura 3, la unidad de gasificación 15 está colocada para la introducción de vapor directo **DS** por debajo del soporte para hierro 14. El vapor directo se puede introducir en otras formas de realización en otro punto del reactor 1 en la mezcla de reacción líquida.
- 40
- 45
- 50

Otra forma de realización de un reactor 1 está reproducida en la Figura 4.

- 55 El reactor 1 presenta al menos el recipiente de reacción 11, el soporte para hierro 14, la unidad de gasificación 15 para la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1**, la unidad de gasificación 15 para el gas que contiene oxígeno A, 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 la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2**, la salida 113 para la suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** y la salida 114 para la tercera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-3**. Además, el reactor 1 presenta al menos un eyector autoaspirante 19 operado por vapor, la entrada 191 para **NOX-2**, la entrada 192 para vapor de agua **DS** que se encuentra a presión y la salida 193 para el **NOX-1** comprimido. En una forma de realización, la salida 114 puede estar colocada en lugar de en el recipiente de reacción 11 también en otro punto del reactor 1 en el que se puede extraer la tercera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno del sistema de reacción.
- 60
- 65

La salida **112** está unida a través de un conducto **L-1** de forma comunicante a la entrada **191** del eyector autoaspirante **19** operado con vapor. El vapor directo **DS** se alimenta a través de la entrada **192** al eyector autoaspirante **19**. La salida **193** del eyector autoaspirante **19** está unida a través de un conducto **L-2** de forma comunicante a la unidad de gasificación **15**. Dado el caso se puede retirar la tercera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-3** de la mezcla de reacción a través de la salida **114** y emitirse dado el caso al aire del entorno o a un dispositivo de depuración de gas de escape. El eyector autoaspirante **19** operado con vapor aspira la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2**, mezclándose la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2** con vapor y comprimiéndose por la presión del vapor directo. En otra forma de realización, la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2** en primer lugar mediante un medio adecuado se puede comprimir hasta una presión por encima de la presión de vapor de calentamiento (por ejemplo 6 bar) y mezclarse después con el vapor directo. Después, la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno comprimida mezclada con vapor directo se alimenta como primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** a la mezcla de reacción en el recipiente de reacción **11** a través de un medio adecuado. En otra forma de realización se puede alimentar el gas que contiene oxígeno A también en otro punto del reactor 1 a través de una unidad de gasificación adecuada a la mezcla de reacción líquida o al espacio de gas.

En la Figura 5 está reproducida otra forma de realización de un reactor **1**.

El reactor **1** presenta al menos el recipiente de reacción **11**, el soporte para hierro **14**, una o varias unidades de gasificación **15** para el gas que contiene oxígeno A y para vapor directo **DS**, 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 la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2**, la salida **113** para la suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** y la salida **114** para la tercera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-3**. Además, el reactor **1** presenta al menos la salida **115** para la suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe<sub>2</sub>O**, el eyector autoaspirante **20** operado por suspensión, la entrada **201** para **NOX-2**, la entrada **202** para la suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** y la salida **203** para la suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** mezclada con la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2**. En una forma de realización, la salida **114** puede estar colocada en lugar de en el recipiente de reacción **11** también en otro punto del reactor **1** en el que se puede extraer la tercera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno del sistema de reacción. La suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** se transporta mediante una bomba **21** desde el recipiente de reacción **11** hasta el eyector autoaspirante **20** operado por suspensión.

La salida **112** está unida a través de un conducto **L-1** de forma comunicante a la entrada **201** del eyector autoaspirante **20** operado por suspensión. La salida **203** del eyector autoaspirante **20** operado por suspensión está unida a través de un conducto **L-3** de forma comunicante a la unidad de introducción **22** para **PAQ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. La salida **212** de la bomba **21** está unida a través de un conducto **L-4** de forma comunicante a la entrada **202** del eyector autoaspirante **20** operado por suspensión. Dado el caso, la tercera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-3** se puede retirar de la mezcla de reacción a través de la salida **114** y emitirse dado el caso al aire del entorno o a un dispositivo de depuración de gas de escape. La salida **115** para la suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** está unida a través del conducto **L-2** de forma comunicante a la entrada **211** de la bomba **21**. En esta forma de realización, la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2** es idéntica a la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1**, ya que se mezcla directamente sin cambio adicional de su composición a través del eyector autoaspirante **20** operado por suspensión con la suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** en el exterior del recipiente de reacción **11**. En otras formas de realización, el gas que contiene oxígeno A y/o el vapor directo **DS** se pueden introducir también en otro punto del reactor **1** a través de un medio adecuado en la suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, por ejemplo a través de un medio que comunica con el conducto **L-1**, el conducto **L-2**, el conducto **L-3** o el conducto **L-4**. Si se introduce el gas que contiene oxígeno A por ejemplo a través de un medio que comunica con el conducto **L-1** en la suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, en este caso la composición de la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2** extraída del recipiente de reacción **11** no es idéntica a la composición de la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1**.

En otras formas de realización, por ejemplo el recipiente de reacción **11** en las Figuras **2 a 5** se puede reemplazar por el recipiente de reacción **11** de acuerdo con la Figura 1, que comprende la delimitación exterior **12**, el soporte para hierro **14**, la sujeción **13** para **12** y **14**.

El procedimiento de acuerdo con la invención se describe a continuación de forma más detallada.

A continuación se describe a modo de ejemplo la realización del procedimiento de acuerdo con la invención. 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 entrada **111**, en el recipiente de reacción, por ejemplo el recipiente de reacción **11**.

En una forma de realización se realiza la reacción de acuerdo con la invención 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 m<sup>2</sup>/g a 150 m<sup>2</sup>/g (medida de acuerdo con la norma DIN 66131) y de la solución de nitrato de hierro (II) en presencia de al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y

dado el caso 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, por ejemplo el soporte para hierro **14**, al distribuirse el hierro uniformemente con una densidad aparente preferente de como máximo 2000 kg hierro/m<sup>3</sup>, de forma particularmente preferente como máximo 1000 kg hierro/m<sup>3</sup> sobre el soporte para hierro, por ejemplo el soporte para hierro **14**. El hierro distribuido sobre el soporte para hierro, por ejemplo el soporte para hierro **14** se denomina también material a granel de hierro. La densidad aparente del material a granel de hierro se puede realizar mediante doblamiento de al menos una calidad de hierro y/o mediante colocación dirigida del hierro. En este caso se coloca el hierro de tal forma sobre el soporte para hierro, por ejemplo el soporte para hierro **14** que la al menos una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno puede fluir a través de los intersticios entre los trozos de hierro para ponerse en contacto con el hierro.

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 al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno con una composición de al menos el 5-30 % en peso de O<sub>2</sub>, el 0,1-50 % en peso de NO<sub>x</sub> (calculado como % en peso de NO<sub>2</sub>), preferentemente el 1-50 % en peso de NO<sub>x</sub> (calculado como % en peso de NO<sub>2</sub>) y como resto otros gases, refiriéndose en los porcentajes del peso a gas anhidro y dando la suma de los porcentajes en peso de los gases O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> (calculado como % en peso de NO<sub>2</sub>) y otros gases el 100 % en peso y dado el caso oxígeno, preferentemente en forma de O<sub>2</sub> gaseoso o aire, se precipita hematita sobre el germen de hematita.

A este respecto, durante la reacción se extraen muestras de la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, por ejemplo de la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2** y se comprueba el contenido de oxígeno. Durante la reacción, según se sabe, el contenido de oxígeno y el contenido de óxidos de nitrógeno en la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, por ejemplo en la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2** disminuyen de forma continua. En caso de que el contenido de oxígeno caiga por debajo de un límite por debajo del 5 % en peso, preferentemente por debajo del 10 % en peso (con respecto al gas anhidro), se añade gas que contiene oxígeno, por ejemplo el gas que contiene oxígeno A a la mezcla de reacción líquida y/o a la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno que se suministra a la mezcla de reacción líquida, por ejemplo a la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1**.

La introducción del al menos un gas que contiene óxido de nitrógeno, por ejemplo del al menos un gas que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** a la mezcla de reacción tiene lugar preferentemente mediante una unidad de gasificación, por ejemplo la unidad de gasificación **15**. La unidad de gasificación **15** está configurada normalmente como anillo de gasificación, toberas, dispositivos de chorro de (dos) sustancias o un conducto tubular provisto de orificios que se encuentra en el interior de la mezcla de reacción. Así mismo tiene lugar preferentemente la devolución de al menos una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno mediante eyectores de vapor autoaspirantes a la mezcla de reacción líquida. En este caso, el vapor DS se puede usar como medio de calentamiento y como medio de propulsión para la aspiración del gas que contiene óxido de nitrógeno. Para esto, la al menos una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, por ejemplo la al menos una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** tiene que presentar una presión suficiente para poder actuar en contra de la presión hidrostática de la columna de líquido de la mezcla de reacción. La introducción del al menos un gas que contiene óxido de nitrógeno, por ejemplo del al menos un gas que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** tiene lugar preferentemente por debajo del soporte para hierro, por ejemplo por debajo del soporte para hierro **14**, de tal modo que la al menos una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, por ejemplo la al menos una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** fluye a través del material a granel de hierro. En comparación con la altura del reactor se encuentra una unidad de gasificación por ejemplo en la mitad inferior, preferentemente en el tercio inferior del reactor.

Durante el procedimiento de acuerdo con la invención se genera una segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, por ejemplo una segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2**. La misma sale de la mezcla de reacción líquida como corriente de sustancia gaseosa y se transporta a través de una salida, por ejemplo a través de la salida **112** desde el recipiente de reacción, por ejemplo el recipiente de reacción **11** a través del conducto **L-1** a la entrada, por ejemplo a la entrada **161** de la válvula de varias vías, por ejemplo de la válvula de varias vías **16**. En las formas de realización que se han descrito anteriormente, la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno se devuelve desde el mismo recipiente de reacción o desde otro recipiente de reacción en el que se realiza una reacción que genera una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno.

Durante el procedimiento de acuerdo con la invención 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 de acuerdo con la invención. El 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.

La suspensión de pigmento de hematita preparada de este modo, por ejemplo la suspensión de pigmento de hematita PAQ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se almacena temporalmente en un recipiente de almacenamiento opcional (no representado en las figuras) 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.

En una forma de realización preferente se realiza después de la reacción de acuerdo con la invención la separación del pigmento de hematita de la suspensión de hematita según métodos habituales, preferentemente mediante filtración y/o sedimentación y/o centrifugación. Asimismo preferentemente se realiza el lavado de la torta de filtro obtenida después de la separación 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.

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.

En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención 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 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, CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 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 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 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 de acuerdo con la invención con respecto al procedimiento según el estado de la técnica, en el que se realiza la generación de pigmento en presencia de cantidades de oxígeno claramente mayores, se genera claramente más pigmento de hematita por Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> empleado. En el procedimiento de acuerdo con la invención en comparación con el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica una mayor proporción del Fe<sup>3+</sup> contenido en el pigmento de hematita procede del hierro y una proporción menor del Fe<sup>3+</sup> contenido en el pigmento de hematita, del Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. En el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica, en el que se usan las cantidades de gasificación de 10 m<sup>3</sup> de volumen de gas/m<sup>3</sup> de volumen de preparación/hora de tiempo de reacción se generan habitualmente 1,7 kg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por kg de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. En el procedimiento de acuerdo con la invención se generan sin embargo al menos 2,0 kg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por kg de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o más, preferentemente de 2,0 a 4,0 kg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por kg de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Por ello, el procedimiento se hace más rentable, ya que para la preparación se necesita menos solución de nitrato de hierro (II), que se tendría que preparar por separado a diferencia del hierro empleado. Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención debido a los menores volúmenes de gasificación introducidos de forma externa en comparación con el estado de la técnica se emiten claramente menos óxidos de nitrógeno en la zona generados como de gas de escape del reactor. En el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica, en el que se emplea una gran cantidad de gasificación de más de 10 m<sup>3</sup> de volumen de gas/m<sup>3</sup> de volumen de preparación/hora de tiempo de reacción de gas que contiene oxígeno, se emiten normalmente 80 g de gases nitrosos tales como NO y NO<sub>2</sub> (siempre calculado como NO<sub>2</sub>) por kilogramo de pigmento generado o más, así como 40 g de monóxido de dinitrógeno por kilogramo de pigmento generado o más de la mezcla de reacción como gas de escape al entorno. En el procedimiento de acuerdo con la invención, los propios óxidos de nitrógeno disueltos en la fase líquida sirven de agentes de oxidación, tales como el al menos un gas que contiene óxido de nitrógeno que oxida el hierro hasta Fe<sup>3+</sup>. En este caso, los óxidos de nitrógeno en los que el oxígeno presenta los números de oxidación +1 a +5 se reducen hasta nitrógeno, es decir, hasta N<sub>2</sub> que presenta el número de oxidación 0 o hasta dar compuestos de amonio en los que el nitrógeno presenta el número de oxidación -3. Por ello, en el procedimiento de acuerdo con la invención se generan claramente cantidades menores de óxidos de nitrógeno y/o de compuestos de amonio que se tienen que emitir al entorno o retirar de forma compleja mediante lavados de gas u otros métodos de depuración de gas o de agua residual. En el procedimiento de acuerdo con la invención se generan menos de 50 g, preferentemente menos de 30 g de NO<sub>x</sub> (calculado como NO<sub>2</sub>) por kg de hematita generada y/o menos de 30 g, preferentemente menos de 20 g de N<sub>2</sub>O por kg de hematita generada como gas de escape, que se emite el entorno o que se tiene que retirar mediante lavados de gas u otros métodos de depuración de gas o de

agua residual. Además, mediante la devolución de la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno 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 del sistema de reacción. Ya que la cantidad de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formado por kg de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  aumenta claramente, por consiguiente se puede reducir sin pérdida de rendimiento de pigmento de hematita la cantidad de nitrato de hierro empleada en la generación de pigmento en la misma medida. Una reducción de la cantidad de oxígeno añadida a la mezcla de reacción sin introducción de una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, por el contrario, no conduce a una mejora de estos parámetros. Más bien, por ello en reducidos rendimientos se genera una mezcla de óxido de hierro que no cumple de ningún modo las exigencias a un pigmento rojo.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención y el dispositivo de acuerdo con la invención en el que se lleva cabo el procedimiento de acuerdo con la invención 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.

#### Ejemplos y métodos:

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

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 $\text{NO}_x$

Las mediciones de  $\text{NO}_x$  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  $\text{NO}_x$  se indicaron en relación con el rendimiento de pigmento (calculado como  $\text{NO}_2$ , en g de  $\text{NO}_2/\text{kg}$  de pigmento). En el analizador de gases se deshidrata la muestra de gas a través de una trampa de enfriamiento. Las emisiones de  $\text{NO}_x$  que se formaron durante la preparación de las sustancias de partida germen de hematita y nitrato de hierro no están incluidas.

#### Medición de $\text{N}_2\text{O}$

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 seco 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/ $\text{m}^3$  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  $\text{N}_2\text{O}$  se indicaron en relación con el rendimiento de pigmento (g de  $\text{N}_2\text{O}/\text{kg}$  de pigmento). No están incluidas las emisiones de  $\text{N}_2\text{O}$  que se formaron durante la preparación de las sustancias de partida germen de hematita y nitrato de hierro.

#### Medición de $\text{O}_2$

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 seco 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/ $\text{m}^3$  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 $\text{N}_2$

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 seco 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/ $\text{m}^3$  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.

### Ejemplos 1-8

5 Los ejemplos 1 a 8 se llevaron a cabo en el mismo reactor a una escala comparable (cantidades de partida de hierro entre 55 y 60 kg), ajustándose condiciones idénticas así como relaciones relativas idénticas entre las cantidades de las sustancias de partida y los volúmenes de las soluciones. El hierro empleado se encuentra en general en exceso. Como parámetros se variaron: cantidad de gasificación por volumen; agitación: sí o no, velocidad de agitación, rebombeo: sí o no, cantidad de rebombeo y devolución de la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno formada durante la reacción. Estos parámetros están indicados por separado para cada ejemplo en la Tabla 1.

Se indica una descripción de ensayo detallada a continuación para el ejemplo 1.

15 Se dispusieron 55 kg de chapa de hierro con un espesor de aproximadamente 1 mm en un reactor de 1 m<sup>3</sup>, equipado con fondo de tamiz (anchura de malla aproximadamente 10 mm), anillo de gasificación (en el fondo del reactor), rebombeo y agitador de paletas oblicuas. El anillo de gasificación y el agitador están colocados debajo del fondo del tamiz, la salida del rebombeo lateralmente en el material a granel de hierro, la aspiración del rebombeo en el fondo del reactor. La chapa de hierro con una densidad aparente de 0,6-0,8 kg/l se distribuyó uniformemente sobre el fondo de tamiz. A continuación se añadieron agua, solución de nitrato de hierro (II) (correspondiente a 19,2 kg de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> calculado como Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> anhidro) y suspensión de germen de hematita (correspondiente a 16 kg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en las cantidades de tal forma que se consiguió un volumen de preparación de 700 litros y la concentración de germen (calculada como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anhidro) ascendió a 23 g/l y la concentración de nitrato de hierro (calculado como Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> anhidro) ascendió a 28 g/l. La mezcla se calentó con el rebombeo conectado (rendimiento 12 m<sup>3</sup>/h) a 85 °C y a esta temperatura se dejó durante la reacción de generación. En este conducto de rebombeo se montó un eyector autoaspirante, que aspira del espacio de gas del reactor las cantidades indicadas en la Tabla 1 de corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (m<sup>3</sup> de corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno/m<sup>3</sup> de volumen de reacción/hora) y a continuación devuelve esto junto con la mezcla de reacción al reactor. La salida del conducto de rebombeo está sumergida y termina a la altura del fondo de tamizado. A través del anillo de gasificación se introdujo adicionalmente aire como gas que contiene oxígeno en la cantidad indicada en la Tabla 1 (m<sup>3</sup> de aire/m<sup>3</sup> de volumen de reacción/hora), de tal modo que el contenido de oxígeno en el espacio de gas por encima de la mezcla de reacción no queda por debajo de un intervalo de concentración del 5 % en volumen.

35 Después de que la concentración de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (medida como Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> anhidro) hubiese alcanzado una concentración de <10 g/l, se añadieron 23 litros de una solución de sulfato de hierro (II) con una concentración de 260 g/l y se llevó la preparación hasta una concentración medida de hierro (II) (medida como iones de Fe (II)) de 2 g/l. A continuación, a través del conducto de rebombeo se añadió solución de hidróxido de sodio (concentración 100 g/l) de tal modo que se mantiene un valor de pH en el intervalo de 3,5 a 4,5. Después de que la concentración de Fe (II) ascendiera a <0,1 g/l, mediante dosificación adicional de NaOH se ajustó un valor de pH de 5,0 y a continuación se detuvo la gasificación y se finalizó el calentamiento.

45 Después se filtró la mezcla de reacción a través de un filtro prensa y se lavó el pigmento de hematita obtenido con agua. A continuación se secó el pigmento de hematita a 80 °C hasta una humedad residual de menos del 5 % en peso. A continuación se trituró mecánicamente con una trituradora la torta de filtro secada.

50 En la Tabla 1 están indicados los parámetros de procedimiento variados para los Ejemplos 1-6 (de acuerdo con la invención) y los Ejemplos 7 a 8 (ejemplos comparativos), la cantidad añadida a la reacción de oxígeno y corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, la cantidad formada de NO<sub>x</sub> por kg de pigmento formado, la cantidad formada de N<sub>2</sub>O por kg de pigmento formado así como el cociente de kg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por kg de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

55 Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran claramente que la combinación de devolución de la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y la reducción del oxígeno empleado en la reacción aumenta la cantidad de hematita formada en comparación con el nitrato de hierro consumido y reduce la cantidad de gas de escape formado NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O que se tiene que emitir al medio ambiente o a dispositivos de depuración de gas de escape. Además, mediante el balance favorable de gas de escape se reduce también claramente la cantidad de energía emitida desde la reacción al medio ambiente, por lo que el balance energético del procedimiento de acuerdo con la invención es claramente más favorable que los de los procedimientos del estado de la técnica.

Tabla 1:

| Ejemplo | Tipo de entremezclado   | Gasificación por volumen de mezcla de reacción por tiempo [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h]  | Cantidad de oxígeno que se añade a la reacción [kg O <sub>2</sub> /kg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] | NO/NO <sub>2</sub> [calculado como NO <sub>2</sub> en g/kg de pigmento formado] | N <sub>2</sub> O [en g/kg de pigmento formado] | kg de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> formado/kg de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> consumido |
|---------|---|--|--|---|--|--|
| 1       | agitador: 140 rpm<br>rebombeo: (3,7 m/s)<br>12 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> de volumen de preparación/h | 0,66 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h de aire y 1,33 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h de devolución de la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno que se extrajo del mismo reactor  | 0,2  | 7   | 14   | 2,4  |
| 2       | ningún agitador<br>rebombeo: 12 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> y entremezclado de gas                     | 0,66 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h de aire y 1,33 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h de devolución de la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno que se extrajo del mismo reactor  | 0,19   | 5   | 12   | 2,5  |
| 3       | ningún agitador<br>rebombeo: 12 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> y entremezclado de gas,                    | discontinuo:<br>1,33 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h de devolución de la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y 0-0,66 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h de aire cuando el contenido de O <sub>2</sub> es menor del 5 % en peso  | 0,1  | 4   | 15   | 3,0  |
| 4       | Ningún agitador, ningún rebombeo, entremezclado de gas  | continuo:<br>1 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h de aire y 9 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h de devolución de la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno  | 0,3  | 10  | 17   | 2,1  |
| 5       | Ningún agitador, ningún rebombeo, entremezclado de gas  | discontinuo:<br>a) 3 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h de aire fresco (10 min) y a continuación b) 40 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h de devolución de la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, a través de compresor (50 minutos), repetición de las etapas a) y b) hasta el final de la reacción | 0,15   | 9   | 14   |  |

(continuación)

| Ejemplo | Tipo de entremezclado            | Gasificación por volumen de mezcla de reacción por tiempo [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h]   | Cantidad de oxígeno que se añade a la reacción [kg O <sub>2</sub> /kg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] | NO/NO <sub>2</sub> [calculado como NO <sub>2</sub> en g/kg de pigmento formado] | N <sub>2</sub> O [en g/kg de pigmento formado] | kg de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> formado/kg de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> consumido |
|---------|----------------------------------|---|--|---|--|--|
| 6       | entremezclado de gas             | 1 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h de aire fresco y 40 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h devolución de la corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno a través de compresor | 0,32   | 9   | 14   |  |
| 7       | Ningún agitador, ningún rebombeo | 1 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h de aire   |  | > 150 ¡No se ha conseguido ninguna calidad del pigmento!                        | >60  | 0,3  |
| 8       | Ningún agitador, ningún rebombeo | 10 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h de aire  | 2,9  | 114   | 57   | 1,7  |

REIVINDICACIONES

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

- 5
- un recipiente de reacción (11) y
  - un soporte para hierro (14) y
  - al menos una unidad de gasificación (15) para al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX-1) y/o vapor directo (DS) y
  - al menos una válvula de varias vías (16) y
- 10
- una entrada (111) para solución de nitrato de hierro (II), suspensión de germen de hematita y dado el caso agua y
  - una salida (112) para al menos una segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX-2) y
  - una salida (113) para la suspensión de pigmento de hematita (PAQ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), **caracterizado por que** el recipiente de reacción (11) está unido de forma comunicante a través del conducto (L-1) y la unidad de gasificación (15) para al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX-1) está unida de forma comunicante a través del conducto (L-2) a la al menos una válvula de varias vías (16).
- 15

2. Dispositivo para la preparación de hematita de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente al menos

- 20
- una entrada (161) para al menos una segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX-2),
  - una salida (162) para al menos una tercera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX-3),
- 25
- una entrada (163) para al menos un gas que contiene oxígeno (A) y
  - una salida (164) para al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX-1).

3. Dispositivo para la preparación de hematita que comprende al menos

- 30
- un recipiente de reacción (11),
  - un soporte para hierro (14),
  - al menos una unidad de gasificación (15) para al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX-1) y/o vapor directo (DS) y al menos un gas que contiene oxígeno (A),
  - al menos una válvula de varias vías (17) y
- 35
- al menos una unidad de transporte, **caracterizado por que** la al menos una unidad de transporte es un compresor de gas de escape (18) y por que el recipiente de reacción (11) está unido de forma comunicante a través del conducto (L-1) a la al menos una válvula de varias vías (17), el compresor de gas de escape (18) de forma comunicante a través del conducto (L-2) a la al menos una válvula de varias vías (17) y el compresor de gas de escape (18) de forma comunicante a través del conducto (L-3) a la al menos una unidad de gasificación (15).
- 40

4. Dispositivo para la preparación de hematita de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende adicionalmente al menos

- 45
- una entrada (171) para al menos una segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX-2),
  - una entrada (172) para al menos un gas que contiene oxígeno (A) y
  - una salida (173) para al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX-1),
- 50
- una entrada (181) para al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX-1) y
  - una salida (182) para al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX-1).

5. Dispositivo para la preparación de hematita de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** la al menos una unidad de transporte es un eyector autoaspirante (19).

55

6. Dispositivo para la preparación de hematita de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende adicionalmente al menos

- 60
- una entrada (191) para al menos una segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX-2),
  - una entrada (192) para vapor directo (DS) y
  - una salida (193) para al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX-1).

65

7. Dispositivo para la preparación de hematita de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado por que** el recipiente de reacción (11) está unido al eyector autoaspirante (19) de forma comunicante a través del conducto (L-1) y la al menos una unidad de gasificación (15) de forma comunicante a través del conducto (L-2).

8. Dispositivo para la preparación de hematita que comprende al menos

- 5 • un recipiente de reacción (11),
- un soporte para hierro (14),
- al menos una unidad de gasificación (15) para vapor directo (DS) y/o al menos un gas que contiene oxígeno (A),
- al menos un eyector autoaspirante (20)
- 10 • al menos una bomba (21) y
- al menos una unidad de introducción (22) para una suspensión de pigmento de hematita (PAQ-  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), **caracterizado por que** el recipiente de reacción (11) está unido de forma comunicante a través del conducto (L-1) y la al menos una unidad de introducción (22) de forma comunicante a través del conducto (L-3) al al menos un eyector autoaspirante (20) y el recipiente de reacción (11) está unido de forma comunicante a través del conducto (L-2) y al menos un eyector autoaspirante (20), de forma comunicante a través del conducto (L-4) a la
- 15 al menos una bomba (21).

9. Dispositivo para la preparación de hematita de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende adicionalmente al menos

- 20 • una entrada (201) para al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX-1),
- una entrada (202) para una suspensión de pigmento de hematita (PAQ- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
- una salida (203) para una suspensión de pigmento de hematita (PAQ- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),
- 25 • una entrada (211) para una suspensión de pigmento de hematita (PAQ- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y
- una salida (212) para una suspensión de pigmento de hematita (PAQ- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

10. Dispositivo para la preparación de hematita de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende adicionalmente al menos

- 30 • una delimitación exterior (12) y
- una sujeción (13) para la delimitación exterior (12) y el soporte (14).

11. Dispositivo para la preparación de hematita de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende adicionalmente al menos

- 35 • una salida (114) para al menos una tercera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno (NOX-3).

12. Procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro, que comprende la reacción de al menos

- 40 • hierro y
- 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  $\text{m}^2/\text{g}$  a 150  $\text{m}^2/\text{g}$  (medido según la norma DIN 66131) y
- 45 • una solución de nitrato de hierro (II) y
- al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno con una composición de al menos el 5-30 % en peso de  $\text{O}_2$ , el 0,1-50 % en peso de  $\text{NO}_x$  (calculado como % en peso de  $\text{NO}_2$ ), preferentemente el 1-50 % en peso de  $\text{NO}_x$  (calculado como % en peso de  $\text{NO}_2$ ) y como resto otros gases, refiriéndose los porcentajes en peso a gas anhidro y dando la suma de los porcentajes en peso de los gases  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_x$  (calculado como % en peso de  $\text{NO}_2$ ) y otros gases el 100 % en peso,
- 50

a temperaturas de 70 a 120 °C, preferentemente de 70 a 99 °C, **caracterizado por que** la al menos una primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno es introducida en la mezcla de reacción líquida, generándose una suspensión de pigmento de hematita y una segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, empleándose la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno al menos en parte para la generación de la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno o como primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno.

- 60 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, añadiéndose adicionalmente oxígeno, preferentemente en forma de  $\text{O}_2$  gaseoso o aire, a la mezcla de reacción líquida y/o a la primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno y/o a la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno, de tal modo que se asegura que el contenido de  $\text{O}_2$  en la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno no quede por debajo del 5 % en peso, preferentemente del 10 % en peso con respecto a gas anhidro.

- 65 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 13, **caracterizado por que** como primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno se devuelve a la mezcla de reacción la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno producida durante la reacción.

- 5 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado por que** como primera corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno se suministra a la mezcla de reacción la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno producida en otra reacción.
- 10 16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 15, **caracterizado por que** durante la reacción se suministra oxígeno a la mezcla de reacción líquida, de tal modo que el contenido de oxígeno en la segunda corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno asciende al menos al 5 % en peso, preferentemente al menos al 10 % en peso (con respecto a gas anhidro).
- 15 17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 16, que comprende además la separación del pigmento de hematita de la mezcla de reacción.
- 20 18. Procedimiento para la preparación de hematita de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 17, llevándose a cabo la reacción de al menos hierro, una suspensión de germen de hematita que contiene agua, una solución de nitrato de hierro (II) y una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno sin un entremezclado mecánico adicional y/o sin un entremezclado hidráulico adicional.
- 25 19. Procedimiento para la preparación de hematita de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 18, llevándose a cabo la reacción de al menos hierro, una suspensión de germen de hematita que contiene agua, una solución de nitrato de hierro (II) y una corriente de sustancia que contiene óxido de nitrógeno con un entremezclado mecánico adicional y/o con un entremezclado hidráulico adicional.
20. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 19, llevado a cabo en un dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.
21. Uso de un dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para la preparación de pigmentos de hematita.

Figura 1:

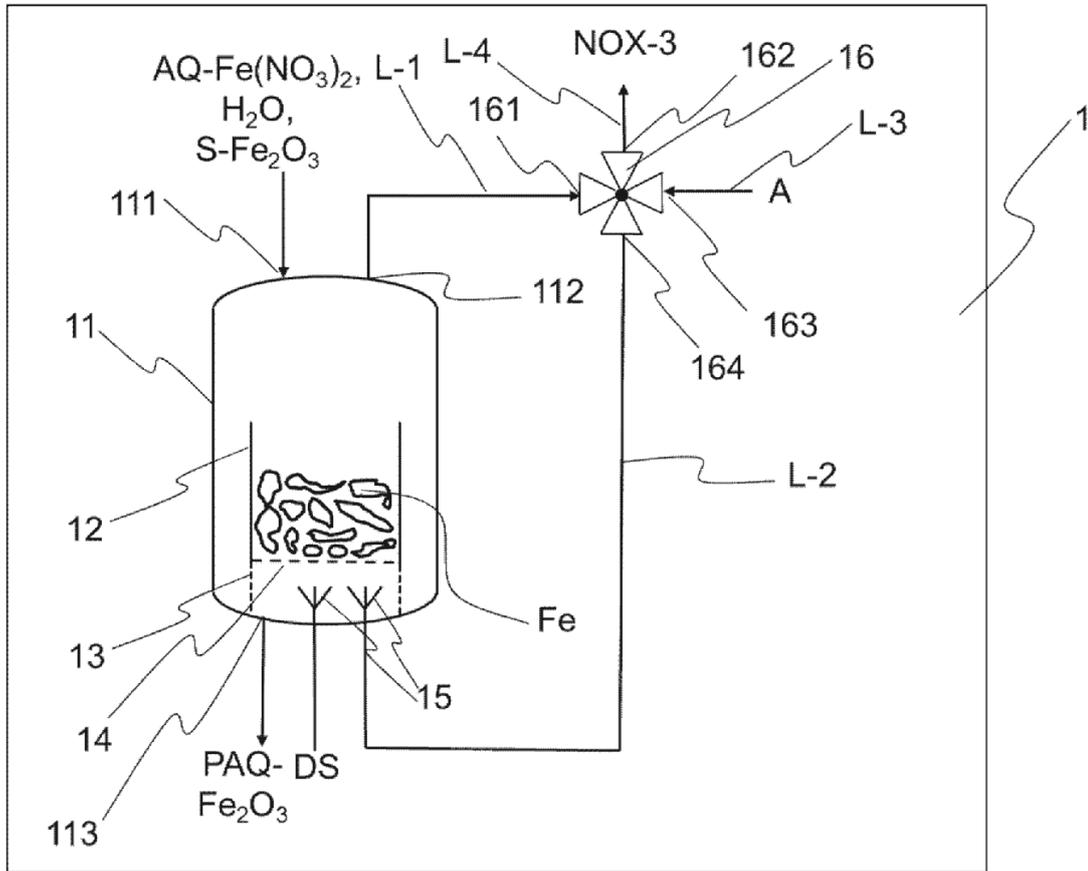


Figura 2:

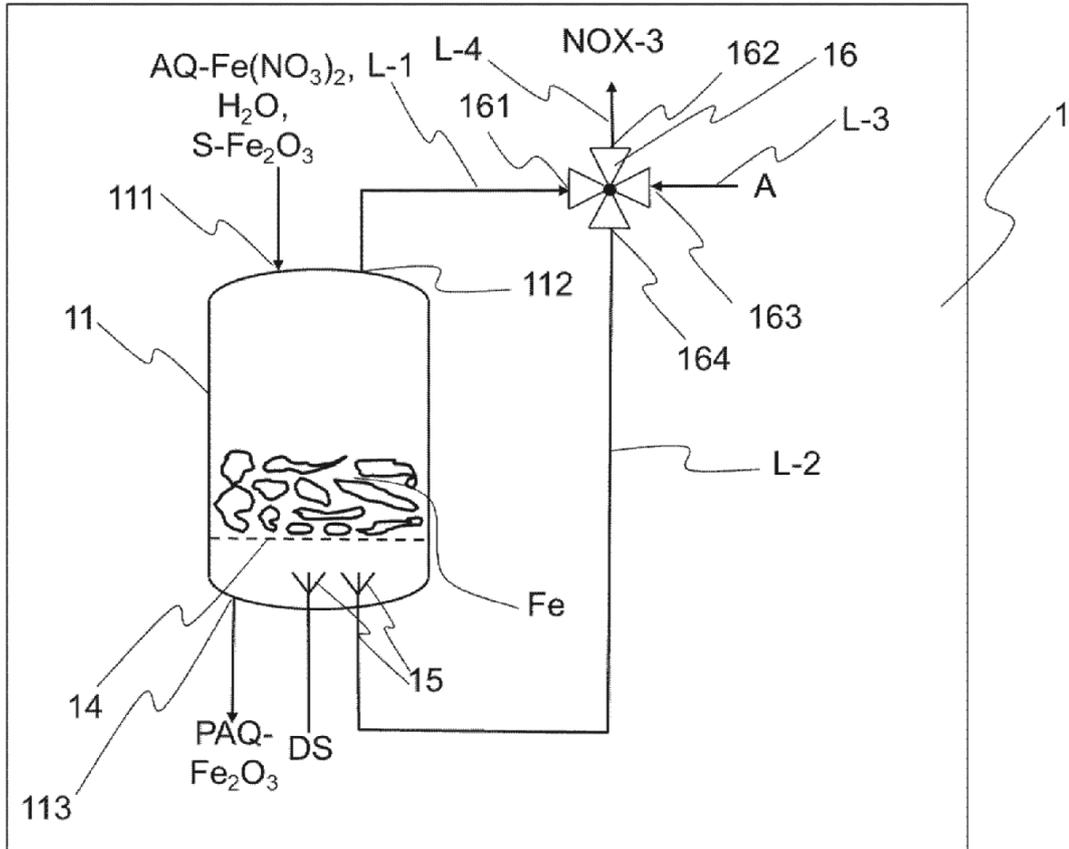


Figura 3:

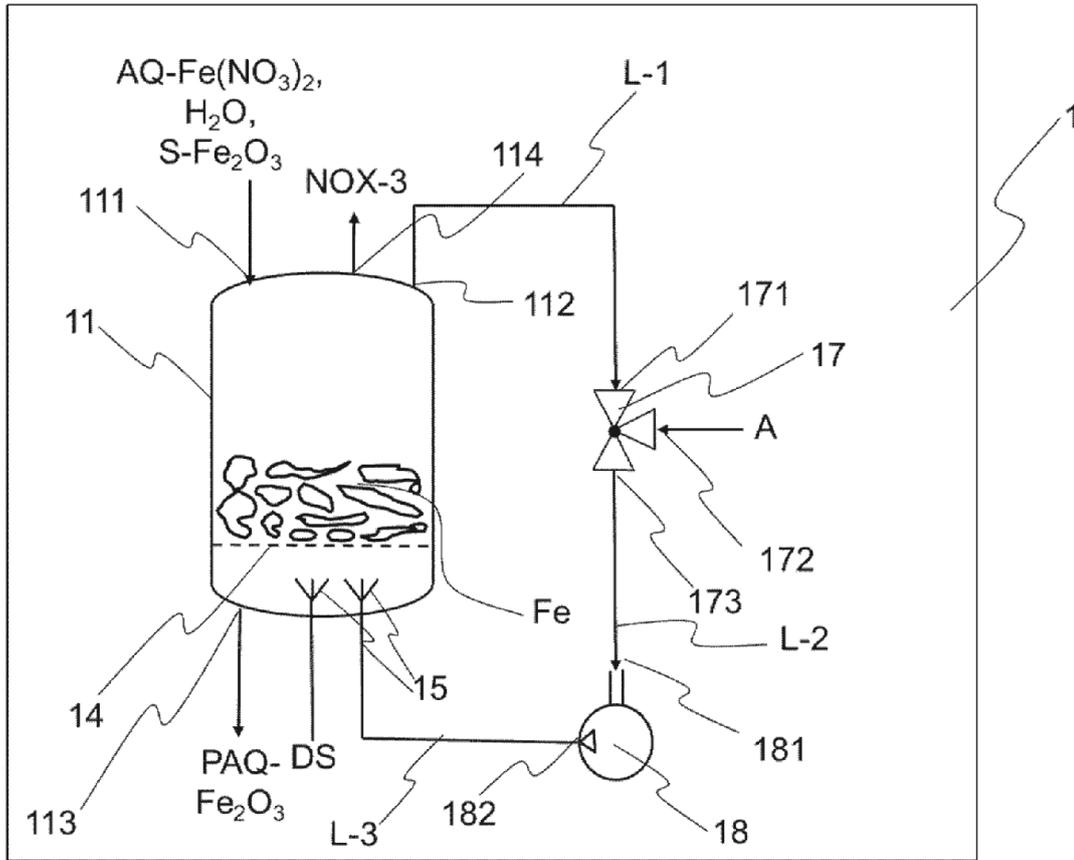


Figura 4:

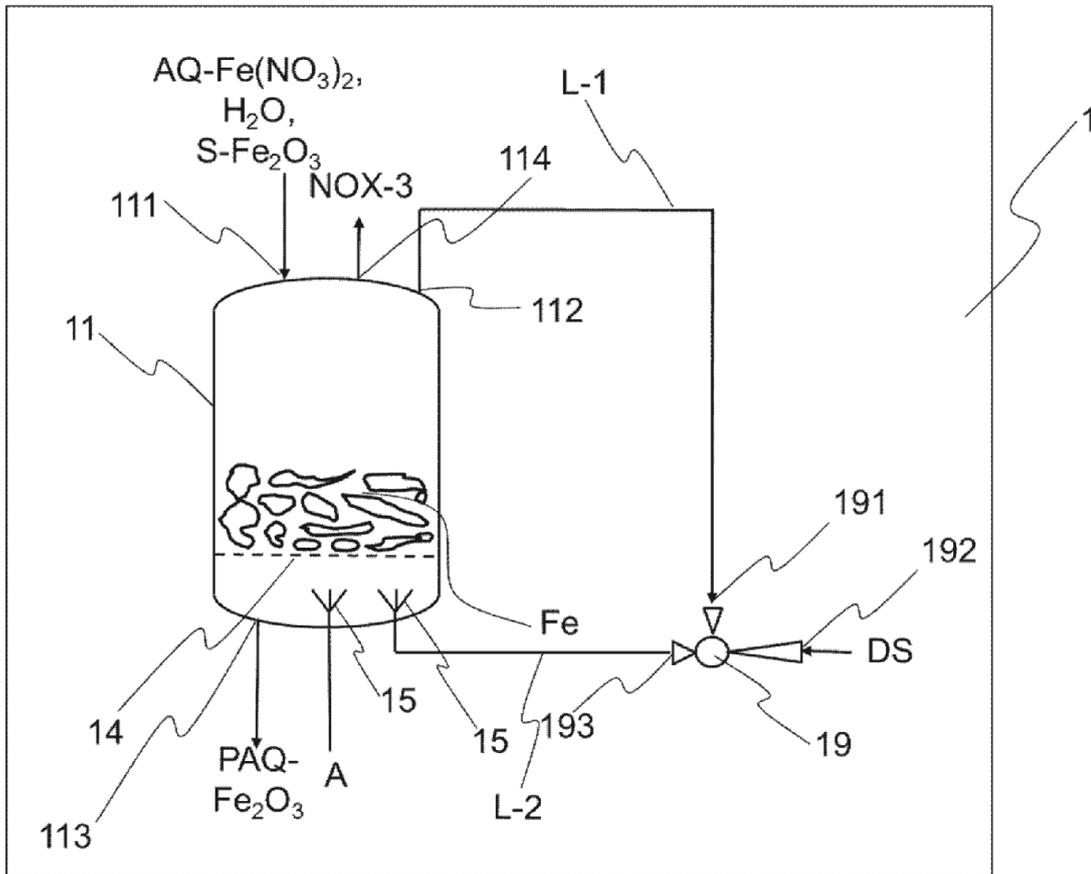


Figura 5:

