



PATENTE DE INVENCIÓN

Your Case 1142

343218
Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANHIDRIDOS
DE FOSFORO TRIVALENTE".

Solicitante: THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, entidad norteamericana, residente en: 301 East Sixth Street, CINCINNATI, OHIO, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con un proceso para la preparación de compuestos químicos conteniendo fósforo trivalente. La invención en particular se relaciona con un proceso para la preparación de una composición de materia la cual comprende,

5.

343218



- esencialmente, anhídridos de fósforo trivalente, y en adición, se relaciona con el producto obtenido mediante este proceso. Además la invención provee una etapa de un proceso para la preparación de compuestos conteniendo fósforo trivalente los cuales hasta el presente, han sido difíciles de preparar, tales como trióxido de fósforo P_4O_6 , ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico $CH_3C(OH)(PO_3H_2)$ y sales del mismo, ácido fosforoso H_3PO_3 , y similares.
- 5.
10. El trióxido de fósforo, P_4O_6 , por ejemplo, no ha sido previamente preparado en escala comercial. Una preparación conocida en escala de laboratorio, mediante combustión de fósforo se describe por Wolf y Schmager en Berichte 62 (1), 771-786 (1929). El
15. rendimiento de trióxido de fósforo, obtenido por este procedimiento, raras veces excede del 50% aproximadamente y es usualmente sustancialmente menor que esta cantidad. El resto, 50% o más, consiste en productos tales como P_4O_{10} , fósforo rojo y similares.
20. El presente proceso, inesperadamente, hace posible unos rendimientos sustancialmente más altos, basados en el material de partida de fósforo, presentando así una valiosa mejora y progreso en el arte.
25. El ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico y sus sales solubles en agua son valiosos coadyuvantes para composiciones detergentes como se describe en la Patente de los Estados Unidos Nº 3.159.581, de fecha 1 de Diciembre de 1964.
30. Varias vías son conocidas para la preparación de este material, pero la presente invención,

20 JU



343218

representa un proceso útil nuevo y mejorado para la preparación de este valioso material coadyuvante.

5. De la misma manera, el ácido fosforoso H_3PO_3 , es todavía un compuesto químico relativamente caro a causa que los métodos de preparación conocidos son también costosos e ineficientes. La presente invención, representa una mejora sustancial en el sentido de que provee altos rendimientos de ácido fosforoso de manera relativamente inexpensiva con el resultado de una posible disminución en el precio comercial de este importante compuesto químico.
10. Así, se verá que la presente invención, es ampliamente útil para la preparación de compuestos químicos valiosos.
15. La preparación de compuestos conteniendo fósforo trivalente ha resultado difícil, en parte, por la naturaleza compleja del átomo de fósforo el cual puede tener varias valencias diferentes en la escala desde -3 como en la fosfina PH_3 , hasta +5, como en el pentóxido de fósforo P_2O_5 , en el ácido pirofosfórico $H_4P_2O_7$, en las sales de fosfato M_3PO_4 , y en las sales de metafosfatos MPO_3 . Se conocen muchos compuestos que contienen fósforo que funciona con valencias entre -3 y +5, tales como, por ejemplo, monóxido de fósforo P_2O , trióxido de fósforo P_4O_6 , sales de fosfito M_3PO_3 , tetraóxido de fósforo P_2O_4 , ácido hipofosfórico $H_4P_2O_6$, y similares.
20. En cualquier reacción dada que involucre fósforo, es preciso tener cuidado de alcanzar el conjunto correcto de condiciones de reacción que
- 25.
- 30.

- 4 -
34321820 " "



favorezca la preparación de cualquier compuesto deseado.

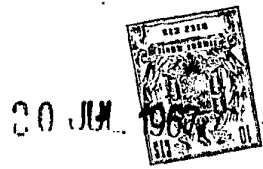
5. Ha sido especialmente difícil preparar compuestos químicos conteniendo fósforo trivalente a causa de la tendencia de tales compuestos, siendo intermedio el espectro de valencia para el fósforo, a desproporcionarse formando otros compuestos de valencia más alta o más baja. Esto puede quizás apreciarse mejor por el hecho, mencionado anteriormente, de que el trióxido de fósforo P_4O_6 , no ha sido preparado previamente en escala comercial.
10. Se ha descubierto ahora, que una composición de materia comprendiendo esencialmente anhídridos de fósforo trivalente es preparada por un procedimiento el cual comprende el paso de hacer reaccionar fósforo elemental, oxígeno, y por lo menos, un óxido de carbono, a una temperatura superior a $1500^{\circ}C$, aproximadamente, hasta alcanzar un equilibrio químico sustancialmente completo.
15. Para los propósitos de la presente invención, el término "equilibrio químico sustancialmente completo" significa que un producto de reacción se forma, en el cual más del 50%, aproximadamente, del fósforo en el producto de reacción está presente como fósforo trivalente, y preferiblemente más del 70%, aproximadamente, está presente como fósforo trivalente. Como tal, el producto de reacción consiste esencialmente en anhídridos de fósforo trivalente.
20. El equilibrio químico, como se define anteriormente, puede ser alcanzado de acuerdo con esta
- 25.
- 30.

- 5 -
343218

20



- invención, dentro de tiempos de reacción tan breves como una milésima de segundo o menos, debido a la gran rapidez de la reacción y dependiendo del calor de reacción. Más usualmente, el equilibrio químico se alcanza dentro de 50 milésimas de segundo aproximadamente, bajo condiciones usuales de operación.
5. El tiempo de reacción es dependiente de los reactantes específicos empleados y de las condiciones especificadas aquí. En este contexto, sin embargo, puede afirmarse que la reacción para alcanzar el equilibrio requiere ampliamente desde 1 milésima de segundo hasta 1 segundo, aproximadamente, y preferiblemente desde 5 milésimas de segundo hasta 50 milésimas de segundo, aproximadamente. Una vez que el equilibrio químico es alcanzado, el producto de reacción puede mantenerse indefinidamente con la única condición de que la temperatura se mantenga en un valor superior a 1500°C, aproximadamente. La reacción es altamente exotérmica y rápida. Por esta razón, la
10. reacción no requiere una fuente externa de calor o un paso de precalentamiento. La reacción se inicia al poner en contacto los materiales reactantes. Si se desea, sin embargo, los materiales reactantes, especialmente el fósforo elemental, puede ser precalentado a una temperatura desde 200°C hasta 400°C
15. aproximadamente, y preferiblemente desde 250°C hasta 375°C aproximadamente, antes de ser alimentados a la zona de reacción. El fósforo elemental y el gas oxígeno reaccionan tan enérgicamente que la ignición
20. ocurre tomando la forma de una llama azul visible.
- 25.
- 30.



343218

La reacción puede tener lugar en cualquier forma de reactor, diseñado para soportar las condiciones vigorosas de la reacción descrita aquí. El término "zona de reacción" es usado de aquí en adelante para designar el sitio de la reacción. El término "zona de reacción" no implica algún recipiente particular, o área limitada, sino solamente el lugar en el cual ocurre la reacción dinámica.

- 5.
10. La temperatura de reacción debe ser superior a 1500°C aproximadamente, y preferiblemente superior a 2500°C aproximadamente. Por debajo de 1500°C el rendimiento en anhídridos de fósforo trivalente formados empieza a disminuir, especialmente si el óxido de carbono empleado es dióxido de carbono, por
15. razones que se explicarán más adelante. El límite superior para la temperatura de reacción se fija por consideraciones prácticas más que por requerimientos de la propia reacción. Generalmente, ninguna ventaja se ha encontrado cuando se exceden los 5000°C aproximadamente, y por esto, es preferible permanecer por
20. debajo de 4500°C aproximadamente. Como se menciona anteriormente, una fuente de calor externo puede ser empleada para alcanzar o mantener las temperaturas de reacción superiores a 1500°C. Usualmente, la naturaleza exotérmica de la reacción provee una temperatura de reacción suficientemente alta, desde 1500°C
25. hasta 5000°C aproximadamente. Por otra parte, no es necesario limitar o controlar la temperatura por debajo de 5000°C. Si la temperatura de reacción, debido a la naturaleza exotérmica de ésta o por alguna
- 30.

20 JUL 1957



343218

otra razón, excede el límite de 5000°C no se perjudican las especies de fósforo trivalente formadas durante la reacción.

5. El fósforo elemental es un elemento no metálico que existe en varias formas alotrópicas (blanco, amarillo, rojo o negro). Cualquiera de todas estas formas puede ser usada en la presente invención, pero el fósforo blanco o amarillo (los términos son intercambiables) son las formas preferidas. El término fósforo elemental, como se usa aquí, designa estas formas alotrópicas.

10. El fósforo blanco (fósforo amarillo) existe como P_4 , teniendo una estructura molecular tetraédrica. Es un sólido quebradizo ceroso, el cual tiene un punto de fusión de 44,1°C, y un punto de ebullición de 280°C. Su densidad de vapor corresponde a la fórmula del P_4 . Es virtualmente insoluble en agua y en alcohol, moderadamente soluble en cloroformo y benceno, y muy soluble en bisulfuro de carbono.

15. Como el fósforo elemental se funde a 44,1°C, se alimenta convenientemente a la reacción en forma líquida, o alternativamente se vaporiza y se alimenta a la reacción, bien en forma de vapor puro o diluido con un diluyente inerte o gas portador, tal como nitrógeno, argón y similares.

20. El gas oxígeno puede ser alimentado a la reacción también como gas oxígeno puro o diluido con un diluyente o gas portador, tal como nitrógeno, argón y similares. El oxígeno puro es la forma
- 25.
- 30.



343218

preferida a causa de que produce una temperatura de llama más alta que una corriente de oxígeno diluído. Diluciones tan altas como 5 partes de diluyente o más por parte de oxígeno pueden ser usadas, si es posible mantener la temperatura de la llama por encima de la temperatura de reacción descrita previamente.

5.

El óxido de carbono es seleccionado entre monóxido, dióxido de carbono, o una mezcla de los mismos. Los óxidos de carbono pueden ser usados en forma pura o en una mezcla con un gas portador inerte, tal como nitrógeno, argón y similares. Los óxidos de carbono pueden también ser formados in situ reaccionando cantidades apropiadas de carbón y oxígeno.

10.

15.

Los materiales reactantes se pueden alimentar a la zona de reacción de cualquier forma conveniente. Muchas variaciones, para aportar los materiales reaccionantes a la reacción, se harán aparentes a través de la siguiente discusión y ejemplos.

20.

Como el fósforo elemental y el oxígeno reaccionan tan abruptamente, es conveniente alimentarlos a la reacción en corrientes separadas. El óxido de carbono puede también ser alimentado separadamente, pero por otra parte, puede ser mezclado, ya sea con la corriente de alimentación del fósforo elemental o con la corriente de alimentación del oxígeno antes de llegar a la zona de reacción.

25.

30.

Se ha descubierto que las proporciones molares de los materiales reactantes tienen un efecto vital sobre la obtención de altos rendimientos de



343218

fósforo trivalente y por esta razón las proporciones molares usadas son críticas para lograr los objetivos primarios de esta invención. Por razones que se dan más adelante, las proporciones molares de los materiales reactantes dependen en gran parte de que el óxido de carbono específico que se usa, sea monóxido de carbono o dióxido de carbono.

5. Cuando los materiales reactantes son fósforo elemental: oxígeno: monóxido de carbono, las proporciones molares deben estar comprendidas, respectivamente, desde 1:2,5:1 hasta 1:6:15, aproximadamente y preferiblemente desde 1:3:2 hasta 1:5:10 aproximadamente.
10. Cuando los materiales reactantes son fósforo elemental: oxígeno: dióxido de carbono, las proporciones molares deben estar comprendidas, respectivamente, desde 1:1:10 hasta 1:4:1, aproximadamente, y preferiblemente desde 1:2:8 hasta 1:3:2, aproximadamente.
15. Como se ha mencionado anteriormente estas proporciones molares esenciales están basadas en el descubrimiento del comportamiento y funciones interrelacionadas del oxígeno y del óxido de carbono durante la reacción. Primeramente debe estar presente suficiente oxígeno para oxidar sustancialmente todo el fósforo elemental hasta, por lo menos, un estado trivalente. El gas oxidante puede ser alimentado al sistema en la corriente de alimentación de oxígeno.
20. Una porción puede también ser suministrada mediante
- 25.
- 30.

343218



- un material reactante de dióxido de carbono, el cual se disocia a temperaturas elevadas en oxígeno y monóxido de carbono. Por otra parte, aunque el mecanismo exacto de la reacción no es completamente entendido, se cree que el monóxido de carbono sirve como un agente reductor para el fósforo pentavalente P_4O_{10} , el cual se forma durante la reacción. El monóxido de carbono también parece disminuir la cantidad de fósforo trivalente que tiene una tendencia a volver al estado de fósforo elemental. El monóxido de carbono es también capaz de funcionar como un agente oxidante, pero no tan efectivamente como el oxígeno. Se verá, por lo tanto, que la presencia de un agente reductor de monóxido de carbono sirve principalmente para disminuir la cantidad de especies de fósforo trivalente, tales como P_4O_6 que resulten desproporcionadas con relación al P_4O_{10} y al fósforo elemental. Las proporciones molares dadas anteriormente también aseguran que suficiente monóxido de carbono sea suministrado para reaccionar con cualquier exceso de oxígeno que pueda estar presente, para formar dióxido de carbono y para proveer una cantidad residual de monóxido de carbono en la reacción.
5. En el caso de una alimentación de monóxido de carbono, es este óxido de carbono el que funciona como un agente reductor. En el caso de una alimentación de dióxido de carbono, el dióxido de carbono se disocia a elevada temperatura en oxígeno y monóxido de carbono. El oxígeno así formado está
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



343218

20 JUN 1967

- disponible para oxidar fósforo elemental, y el monóxido de carbono así formado está disponible para reducir efectivamente cualquier fósforo pentavalente al estado trivalente, por ejemplo, P_4O_6 . En vista de esta disociación que sufre el dióxido de carbono, se tiene que alimentar una cantidad menor de oxígeno a la reacción cuando el dióxido de carbono constituye el óxido de carbono reactante.
- 5.
- Si se usan menos de las proporciones más bajas de oxígeno y óxidos de carbono mencionadas anteriormente, se producen bajos rendimientos en anhídridos de fósforo trivalente, lo cual no es deseable. Por otra parte, si se usan más de las proporciones más altas, el resultado es un considerable desperdicio de materiales sin beneficio alguno apreciable para el proceso.
- 10.
- 15.
- Los requerimientos esenciales para las proporciones molares de los materiales reactantes pueden ser explicadas también señalando que teóricamente 3 moles de oxígeno son necesarias para oxidar 1 mol de fósforo P_4 , al estado trivalente, tal como está presente, por ejemplo, en un anhídrido de fósforo trivalente, por ejemplo, P_4O_6 , y que la reacción de equilibrio debe, preferiblemente, contener monóxido de carbono y dióxido de carbono. Para propósitos de cálculo, los materiales reactantes pueden ser considerados como portadores de fósforo, oxígeno y carbono.
- 20.
- 25.
- La proporción molar de carbón a fósforo debe estar comprendida entre 1:1 hasta 15:1, aproxi-
- 30.



20 JUL 1967

343218

madamente, preferiblemente entre 2:1 y 10:1. La cantidad de oxígeno puede ser generalmente determinada por la desigualdad: $\frac{1}{2}$ (moles de carbón) + 2 \leq moles $O_2 \leq$ (moles de carbón) + 4; y preferi-

- 5. blemente el valor oxígeno debe cumplir con la siguiente desigualdad: $\frac{1}{2}$ (moles de carbón) + 3 \leq (moles de O_2) \leq (moles de carbón) + 3. Puede verse, por lo tanto, dentro del esquema que el carbón y el oxígeno pueden ser suministrados por una mezcla de monóxido de carbono y oxígeno, una mezcla de dióxido de carbono y oxígeno o una mezcla de monóxido de carbono, dióxido de carbono y oxígeno.

Como se menciona anteriormente, se trata

- 15. de una reacción muy dinámica cuyo producto de reacción es imposible, describir definitivamente. Se postula, sin embargo, que un estado de equilibrio dinámico es alcanzado durante la reacción en el cual un átomo de fósforo se está oxidando repetidamente de un estado trivalente a un estado pentavalente y reduciéndose entonces a un estado trivalente. El ciclo es, por tanto, repetido. La presencia de monóxido de carbono y dióxido de carbono, tanto durante la reacción como en el equilibrio químico, parece promover y favorecer, inesperadamente, la
- 20. formación de una composición que consiste esencialmente en anhídridos de fósforo trivalente. Así, la composición formada por la reacción contiene más del 50%, aproximadamente, del fósforo presente como fósforo trivalente, y preferiblemente más del 70%,
- 25: aproximadamente, presente como fósforo trivalente.
- 30.

- 13 -
343218



20 JUL 1951

- El fósforo trivalente está presente como anhídridos de fósforo trivalente, principalmente trióxido de fósforo P_4O_6 , pero también como anhídridos, tales como P_4O_7 y P_4O_8 . Controlando cuidadosamente la reacción, la composición del producto de reacción puede estar formada totalmente por anhídridos de fósforo trivalente y típicamente de 85% - 95% aproximadamente de anhídridos de fósforo trivalente, de 5% - 25% aproximadamente, de anhídridos de fósforo pentavalente y de 0% - 5% aproximadamente, de fósforo no oxidado.
- 5.
- 10.
- Además de la formación de la mezcla de reacción constituida esencialmente por anhídridos de fósforo trivalente procedentes de la reacción del fósforo elemental, oxígeno y un óxido de carbono, la presente invención tiene modalidades especiales que involucran un paso adicional del proceso.
- 15.
- Este paso adicional comprende "extinguir" muy rápidamente el producto de reacción caliente constituido esencialmente por anhídridos de fósforo trivalente y el cual ha alcanzado sustancialmente el equilibrio químico. El tiempo de extinción no debe exceder los 3 segundos aproximadamente, y preferiblemente debe ser menor que 1 segundo. El término tiempo de extinción, tal como se emplea en esta invención,
- 20.
- 25.
- es el tiempo requerido para reducir la temperatura de la mezcla de reacción, la cual está sustancialmente en equilibrio químico y a una temperatura superior a $1500^{\circ}C$ aproximadamente, llevándola hasta una temperatura por debajo de $500^{\circ}C$ aproximadamente.
- 30.
- Se ha descubierto que si se usan tiempos de



- 14 -
343218

- extinción más largos, ésto es, si la mezcla de reacción se deja enfriar más lentamente hasta una temperatura por debajo de 500°C aproximadamente, los anhídridos de fósforo trivalente que forman la mezcla
5. de reacción son expuestos por un tiempo indeseablemente largo a un nivel de temperatura en el cual los anhídridos de fósforo trivalente, por ejemplo, P_4O_6 , son térmicamente inestables y dentro de la cual los óxidos de carbono reactantes resultan inefectivos
10. para prevenir la formación desproporcionada de productos intermedios. Este descubrimiento está basado en el hecho de que a medida que aumentan los tiempos de extinción, decrece la cantidad de fósforo trivalente en el producto extinguido mientras que el rendimiento en fósforo pentavalente, no deseado, y en formas alotrópicas de fósforo, por ejemplo, fósforo rojo son incrementados.
15. Es importante que el paso de extinción reduzca efectivamente la temperatura del producto de reacción caliente constituido esencialmente por anhídridos de fósforo trivalente llevándolo hasta una
20. temperatura de 500°C aproximadamente, y preferiblemente por debajo de 400°C aproximadamente. La reacción que produce cantidades desproporcionadas de productos intermedios, discutida anteriormente, y a la cual son muy sensitivos los anhídridos de fósforo
25. trivalente, es favorecida y se vuelve más pronunciada a temperaturas por encima de 500°C aproximadamente. Por esta razón, 500°C es la temperatura máxima
30. permisible después de la extinción para preservar las

343218



especies de fósforo trivalente.

5. Una de las ventajas especiales de la presente invención es el aspecto de flexibilidad de que se dispone en el paso de extinción y el producto obtenido como resultado del paso de extinción. El paso de extinción puede ser realizado de varias maneras.

10. En la siguiente discusión, se revelan 3 modalidades diferentes de extinción, estando sujeta cada una a las condiciones de extinción señaladas anteriormente. Las tres modalidades de extinción son: (1) extinción del producto de reacción caliente constituido esencialmente por anhídridos de fósforo trivalente haciendo pasar dicho producto de

15. reacción caliente a través de una zona de enfriamiento que comprende un tubo enfriado y con la recuperación de trióxido de fósforo, P_4O_6 ; (2) extinción del producto de reacción caliente constituido esencialmente por anhídridos de fósforo trivalente

20. por el tratamiento de dicho producto de reacción caliente, por ejemplo, mediante un rociado de agua con la formación de ácido fosforoso; y (3) extinción

25. del producto de reacción caliente constituido esencialmente por anhídridos de fósforo trivalente tratando dicho producto de reacción caliente con ácido acético con la formación de ácido etan-1-hidrox-1,1-difosfónico. Cada una de estas modalidades se discute e ilustra a continuación.

EXTINCION POR MEDIO DE UNA ZONA DE ENFRIAMIENTO -

La extinción de la mezcla de reacción ca-



343218

20 MAR 1957

- liente mediante el paso del producto de reacción caliente a través de una zona de enfriamiento da por resultado la recuperación de trióxido de fósforo. Esto representa probablemente el primer método conocido comercialmente factible para preparar y recuperar trióxido de fósforo.
5. El trióxido de fósforo P_4O_6 , está presente en la mezcla de reacción caliente como un anhídrido de fósforo trivalente, y representa el grueso del producto de reacción caliente una vez alcanzado el equilibrio químico. La recuperación de este material es muy simple por el procedimiento de esta invención y se realiza pasando la mezcla de reacción caliente, la cual está en la forma de una composición gaseosa incandescente, incolora, desde la zona de reacción a través de una boquilla de expansión hacia una zona relativamente fría la cual puede, por ejemplo, tener la forma de un tubo enfriado. El tubo puede ser un tubo de metal, o de otro material adecuado, el cual está rodeado por un medio refrigerante, tal como agua fría, etc. La temperatura del tubo refrigerado debe de estar solamente a la temperatura ambiente aproximadamente, para efectuar la extinción satisfactoria. El único requerimiento de temperatura en la zona de enfriamiento es que ésta tiene que realizar el paso de extinción dentro de los límites de tiempo descritos anteriormente. Este procedimiento reduce la temperatura de la mezcla de reacción gaseosa caliente por debajo de $500^{\circ}C$ y el P_4O_6 puede ser recogido haciendo pasar
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

343218



20 JUN 1967

los gases extinguidos a través de una serie de trampas frías. Las trampas frías contienen esencialmente trióxido de fósforo puro, P_4O_6 . Antes de entrar en las trampas frías, los gases extinguidos se pueden pasar a través de un filtro de lana de vidrio el cual sirve para remover cualesquiera anhídridos pentavalentes, tales como P_4O_{10} , así como cualquier fósforo rojo que pueda estar presente.

5.

10.

15.

20.

Según otro procedimiento para recuperar producto de trióxido de fósforo sólido puro, después del paso de extinción la corriente de gas extinguido puede ser aún más enfriada hasta una temperatura de 0-100°C y pasando a continuación a través de una serie de recipientes de contacto para remover los productos sólidos y líquidos de la corriente gaseosa, siguiendo técnicas convencionales de separación. Un paso final, en este procedimiento, incluye una depuración en una columna de destilación y condensador operando a, por ejemplo, 25-30°C, para separar de la corriente gaseosa el P_4O_6 remanente.

EXTINCION POR MEDIO DE TRATAMIENTO CON AGUA -

25.

30.

La extinción de la mezcla de reacción caliente mediante tratamiento con agua produce la formación de los ácidos, correspondientes a los anhídridos de fósforo presentes en la mezcla de reacción caliente. Ya que, de acuerdo con esta invención, la mezcla de reacción caliente comprende esencialmente anhídridos de fósforo trivalente, el resultado es que un tratamiento con agua produce esencialmente

343218 20



ácido fosforoso y cantidades menores de ácido fosfórico (procedente de los anhídridos de fósforo pentavalente).

5. El tratamiento con agua de la mezcla de reacción caliente puede incluir una serie de rociadores de agua los cuales al mismo tiempo lavan los compuestos de fósforo de la corriente gaseosa de reacción. El agua de estos rociadores que contiene el ácido de fósforo, puede entonces reciclarse hacia las boquillas de los rociadores con lo cual se obtiene una elevada concentración de ácido fosforoso en la solución acuosa. Los rociadores de agua, pueden estar a la temperatura ambiente o a cualquier otra temperatura relativamente fría que sea suficiente para realizar el paso de extinción dentro de los límites de tiempo requeridos indicados anteriormente.
10. El líquido que sale del tratamiento con agua es una mezcla ácida fumante clara.
- 15.

20. La cantidad de agua empleada no es crítica y cualesquiera cantidades pueden ser usadas siempre que reunan los requerimientos para la extinción.

EXTINCIÓN POR MEDIO DEL ACIDO ACETICO -

25. La extinción de la mezcla de reacción caliente mediante tratamiento con ácido acético produce la formación de ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico. El tratamiento con ácido acético puede ser llevado a cabo reemplazando el agua con ácido acético en el método anterior. Así, un rociador de ácido acético, o una serie de tales rociadores, conduce
30. a la formación de ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico.

343218

- 19 -



343218

20 JUL 1967

- Más particularmente, para practicar este proceso para la preparación de ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico, de acuerdo con la reacción descrita en la aplicación de patente Holandesa 66-10762 registrada en 29 de Julio de 1966, los anhídridos de fósforo trivalente pueden ser recuperados separándolos de la fase gaseosa monóxido de carbono-dióxido de carbono con ácido acético usando una torre rellena convencional. Las velocidades de alimentación del ácido acético y de los anhídridos de fósforo trivalente, por ejemplo, P_4O_6 , son controlados de manera que el líquido que sale de la torre contenga las proporciones molares deseadas de ácido acético a anhídrido de fósforo trivalente, P_4O_6 , como se describe en la aplicación de patente copendiente mencionada anteriormente. Se pretende que por esta modalidad de la presente invención, es decir, formación de ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico, el descubrimiento de la aplicación copendiente quede incorporado aquí por referencia al mismo.
- Como se explica más ampliamente en la aplicación de patente copendiente, la mayor proporción del producto de reacción entre el ácido acético y el anhídrido de fósforo trivalente P_4O_6 es ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico o condensados del mismo los cuales pueden ser fácilmente convertidos en ácido libre. Las proporciones molares de ácido acético a anhídrido de fósforo trivalente son desde 0'75:1 hasta 50:1 aproximadamente, y más preferiblemente, desde 2:1 hasta 20:1 aproximadamente.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



343218

- Debido al hecho de que el tiempo de reacción entre el ácido acético y los anhídridos de fósforo trivalente está limitado por la necesidad de tener un paso de extinción tan corto, el producto de reacción de estos dos materiales produce la formación de una proporción sustancial de precursores de ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico, tales como compuestos de fosfito acetilados. Un paso de digestión puede ser usado para convertir estos precursores en ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico. El paso de digestión comprende mantener el producto de la reacción de fósforo trivalente y anhídrido acético a una temperatura desde 70°C hasta 170°C aproximadamente, preferiblemente desde 90°C hasta 150°C aproximadamente, por un período de tiempo desde 1 minuto hasta 4 horas aproximadamente, y preferiblemente desde 5 minutos hasta 1-½ horas aproximadamente. El producto de reacción digerido es entonces hidrolizado por la adición de agua a la mezcla de reacción para formar una solución que contiene ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico y ácido acético. La cantidad de agua empleada en el paso de hidrolisis debe, preferiblemente, igualar o exceder la cantidad estequiométrica necesaria para formar el ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

El paso de hidrolisis puede ser llevado a cabo a la temperatura ambiente, pero usualmente se usan temperaturas más altas. Una velocidad de hidrolisis satisfactoria está comprendida entre 90°C y 170°C aproximadamente, preferentemente, entre 100°C

- 30.

3432180 JUL 1947



y 150°C aproximadamente. Típicamente, la hidrólisis puede ser llevada a cabo en un período que va desde unos cuantos segundos hasta 4 horas, y preferiblemente desde 3 minutos hasta 2 horas aproximadamente.

5. Después de la reacción de hidrólisis, el producto de reacción hidrolizado contiene el ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico deseado.

10. La separación y recuperación del ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico puede ser de cualquier manera. Si la hidrólisis se realiza de manera que el material hidrolizado contiene solamente una pequeña cantidad de agua, por ejemplo, 1% o menos, la mezcla puede ser enfriada a una temperatura desde 10°C-50°C, típicamente a 30°C, aproximadamente, mientras se agita suavemente. El ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico empieza a cristalizar a medida que la mezcla hidrolizada se enfría. Cerca de 30°C la formación del cristal requiere 1 a 2 horas aproximadamente. La mezcla puede ser sembrada con cristales de ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico para acelerar el proceso de cristalización. El ácido cristalizado puede entonces ser recuperado por filtración, y neutralizado por reacción con una base adecuada, tal como hidróxido de sodio.

25. Además de proveer un método factible y comercial para preparar trióxido de fósforo en una base continua, esta invención también resulta en rendimientos más altos de anhídridos de fósforo trivalente que los que son obtenidos por cualquier método previamente conocido. Así, mientras que el método de
- 30.

- 22 -
343218



20 JUL 1967

Wolf y Schmager previamente mencionado da un producto conteniendo un máximo de 50 - 55% de P_4O_6 y el método de Heinz y Thilo (Patente Nº 26.660 República Democrática Alemana) usando N_2O da rendimientos de

5. 40 - 50% P_4O_6 , el producto obtenido, según la presente invención contiene, por lo menos, 85 a 90% de fósforo trivalente. Puede verse que este proceso logra el alto rendimiento de fósforo trivalente y al mismo tiempo requiere un equipo relativamente simple y usa
10. materiales de partida comúnmente disponibles, es decir, fósforo, oxígeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la presente invención. No se intenta que dichos

15. ejemplos limiten en manera alguna el alcance total de la invención que se reclama más adelante.

- Los ejemplos muestran la preparación de una nueva composición de materia comprendiendo esencialmente anhídridos de fósforo trivalente y su uso
20. como un intermedio en la preparación de materiales útiles, tales como ácido fosforoso, trióxido de fósforo y ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico.

EJEMPLO I -

- Una composición de materia conteniendo 84%
25. de anhídridos de fósforo trivalente fue preparada por la combustión de vapor de fósforo con oxígeno y dióxido de carbono. El vapor de fósforo fue alimentado al quemador pasando 2,6 gms. por minuto (0,059 moles) de dióxido de carbono y 10 gms. por minuto
30. de nitrógeno (0,36 moles) a través de un lecho de

3432²³18 20 JUN 1967



- fósforo amarillo fundido a una temperatura de 216°C y a una presión de 2,95 Kgs/cm². Basado en el establecimiento del equilibrio entre las fases, esto dió por resultado una velocidad de alimentación de
5. fósforo de 4,9 gms. por minuto (0,0395 moles por minuto) en la mezcla de dióxido de carbono - nitrógeno. La corriente de alimentación de fósforo fue sobrecalentada hasta 285°C y pasada a través de una boquilla atomizadora en donde fue íntimamente mezclada con una
10. corriente de oxígeno de 4,6 gms por minuto (0,144 moles por minuto) a la temperatura de 250°C. Estas velocidades de alimentación crearon relaciones molares, P₄: O₂: CO₂ de 1:3.65:1.48. Al mezclarse, el fósforo espontáneamente entró en ignición y ardió en una sección de 10,16 cms. de un tubo de 1,9 cms. antes de
15. ser extinguido mediante un rociador de agua a 20°C. El tiempo de residencia en la zona de reacción fue de aproximadamente 15 milésimas de segundo durante el cual el equilibrio químico se alcanzó, y la extinción
20. a una temperatura por debajo de 30°C ocurrió tan rápidamente como para no poderse medir. Basándose en los cálculos, el tiempo de extinción fue del orden de unas cuantas milésimas de segundo, es decir, 10 milésimas de segundo aproximadamente. La solución acuosa
25. fue recogida y pesada. Una muestra de la solución acuosa fue hidrolizada durante dos horas a 100°C, filtrada, concentrada por evaporación al vacío, neutralizada a un pH 9 con NaOH y analizada mediante resonancia magnética nuclear (NMR) para determinar los porcentajes de fósforo trivalente y fósforo pentavalente. Otra
- 30.

343218 20 JUL 1967



muestra de solución acuosa fue hidrolizada, filtrada y tratada con NaOH para determinar la cantidad de ácido presente. La valoración ácida y el peso de la torta del filtro fueron usados para determinar

- 5. la conversión de fósforo. La conversión de fósforo resultó ser 98,3 moles por ciento, y de todo el fósforo reaccionado el rendimiento de fósforo trivalente mediante NMR fue 84% con el resto conteniendo especies de fósforo pentavalente. Un rendimiento global de 82% de ácido fosforoso fue obtenido.

Usando las velocidades de alimentación y el análisis del producto, es posible estimar exactamente la temperatura de llama adiabática en el quemador. Un balance de energía simple se escribe igualando la energía liberada en la reacción a la subida del calor sensible de los materiales presentes.

15.

$$m_r \bar{C}_p(\text{Tr}-298) - \Delta H_r = m_p \bar{C}_p(\text{T}-298)$$

donde m = moles gm. (r = reactantes, p = productos)

20.

\bar{C}_p = calor específico medio cal/moles gm. °K

Tr = temperatura de los reactantes - °K

T = temperatura de los productos - °K

ΔH_r = calor de reacción a 298 ° K cal

25.

Usando los datos anteriores, es posible utilizar la ecuación anterior para estimar exactamente la temperatura de la llama, T.

$$m_r \bar{C}_p(\text{Tr}-298) = (m \bar{C}_p)_{\text{N}_2} + (m \bar{C}_p)_{\text{CO}_2} + (m \bar{C}_p)_{\text{P}_4} (558-298) + (m \bar{C}_p)_{\text{O}_2} (523-298)$$

Substituyendo y efectuando las operaciones indicadas se tiene $m_r \bar{C}_p(\text{Tr}-298) = 1250 \text{ cal/min.}$

343218



El calor de reacción ΔH_r es calculado a partir de las velocidades de alimentación y de la composición y rendimiento del producto.

$$\Delta H_r = m_{P_4O_6} (\Delta H_{P_4O_6}) + m_{P_4O_{10}} (\Delta H_{P_4O_{10}})$$

5. utilizando los datos anteriores

$$\Delta H_r = 13.800 \text{ cal/min.}$$

En los productos, se asume que solamente O_2 ha sido usado para oxidar el P_4 , mientras que el CO_2 permanece sin cambio.

$$10. \quad m_{\bar{C}p}(T-298) = [(m_{\bar{C}p})_{N_2} + (m_{\bar{C}p})_{CO_2} + (m_{\bar{C}p})_{O_2} + (m_{\bar{C}p})_{P_4} + (m_{\bar{C}p})_{P_4O_6} + (m_{\bar{C}p})_{P_4O_{10}}] (T-298)$$

$$m_{\bar{C}p}(T-298) = 6.13 (T-298)$$

substituyendo:

$$1.250 + 13.800 - 6.13 (T-298)$$

$$15. \quad T-298 = \frac{15.050}{6.13} = 2450$$

$$T = 2750^\circ \text{ C.}$$

Esta temperatura de reacción es una aproximación, y una temperatura más exacta pudiera ser obtenida mediante la solución simultánea de las ecuaciones de equilibrio y de las ecuaciones del balance de energía.

20.

EJEMPLO II -

Una composición de materia conteniendo 83%

3432182



- de anhídridos de fósforo trivalente fue preparada por la combustión de vapor de fósforo con oxígeno y dióxido de carbono. El vapor de fósforo fue alimentado al quemador pasando 8,0 gms/min. de dióxido de carbono y 6,5 gms/min. de nitrógeno a través de un lecho de fósforo amarillo fundido a la temperatura de 215°C y a una presión de 3,09 Kg/cm².
5. Basándose en el establecimiento del equilibrio entre las fases, ésto dió por resultado una velocidad de alimentación de fósforo de 4,5 gms/min. en la mezcla de dióxido de carbono/nitrógeno. La corriente de alimentación de fósforo fue sobrecalentada hasta 290°C y pasada a través de una boquilla atomizadora en donde fue mezclada inicialmente con una corriente de 2,5 gms/min. de oxígeno a 260°C. Estas velocidades de alimentación crearon relaciones molares, P₄: O₂: CO₂, de 1:2.16:5.00. Al mezclarse, el fósforo entró espontáneamente en ignición y ardió en una sección de 10,16 cms. de un tubo de 1,9 cms. antes de ser extinguido mediante un rociador de agua a 20°C. El tiempo de residencia en la zona de reacción fue de 20 milésimas de segundo aproximadamente, durante el cual se alcanzó el equilibrio químico. La extinción fue realizada de la misma manera en unas cuantas milésimas de segundo a una temperatura de 30°C aproximadamente. La solución acuosa fue recogida y pesada. Una muestra de la solución acuosa fue hidrolizada durante 2 horas a 100°C, filtrada concentrada por evaporación al vacío, neutralizada a pH 9 con NaOH y analizada mediante NMR para
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

343218

20. III



- determinar los porcentajes de compuestos trivalentes y pentavalentes. Otra muestra de la solución acuosa fue hidrolizada, filtrada y valorada con NaOH para determinar la cantidad de ácido presente.
5. La valoración ácida y el peso de la torta del filtro fueron usados para determinar la conversión del fósforo. La conversión del fósforo resultó ser 98,6 moles por ciento, y el rendimiento de fósforo trivalente determinado mediante NMR fue 83%. Se obtuvo un rendimiento global del 82% de ácido fosforoso.
- 10.

La temperatura de reacción de la llama adiabática para estas condiciones es 1.800°C, aproximadamente.

EJEMPLO III -

15. Una composición de materia consistiendo esencialmente en anhídridos de fósforo trivalente es preparada por la combustión de vapor de fósforo y monóxido de carbono con oxígeno. El vapor del fósforo es alimentado al quemador pasando 2,2 gms/min.
20. de monóxido de carbono y 9,5 gms/min. de nitrógeno a través de un lecho de fósforo amarillofundido a una temperatura de 216°C y a una presión de 2,95 Kg/cm². Esto da por resultado una velocidad de alimentación de fósforo de 4,9 gms/min. en la mezcla de
25. monóxido de carbono-nitrógeno. La corriente de alimentación de fósforo es sobrecalentada hasta 285°C y pasada a través de una boquilla atomizadora en donde es íntimamente mezclada con una corriente de oxígeno de 4,4 gms/min. a 250°C. Estas velocidades de
30. alimentación crean relaciones molares, P₄:O₂:CO, de



343218₂₀ 11 1967.

- 1:3,5:2. Al mezclar, el fósforo entra espontáneamente en ignición y arde en una sección de 10,16 cms de un tubo de 1,9 cms. en donde su tiempo de residencia es de 15 milésimas de segundo, aproximadamente, antes de ser extinguido en un rociador de agua a 20°C.
5. La extinción ocurre a 100°C aproximadamente, en 15 milésimas de segundo, aproximadamente. La solución acuosa es recogida y pesada. Una muestra de la solución acuosa es hidrolizada durante 2 horas a 100°C, filtrada, concentrada por evaporación al vacío, neutralizada a pH 9 con NaOH y analizada mediante resonancia magnética nuclear P³¹ para determinar los compuestos de fósforo trivalentes y pentavalentes.
10. Otra muestra de la solución acuosa es hidrolizada, filtrada, y valorada con NaOH para determinar el ácido presente. La valoración ácida y el peso de la torta del filtro son usados para determinar la conversión del fósforo. La conversión de fósforo es de 98 moles por ciento y el rendimiento en fósforo trivalente, determinado mediante resonancia magnética nuclear, es del 90%. Esto representa un rendimiento global de 88% en ácido fosforoso.
- 20.

- Usando las velocidades de alimentación y los análisis del producto, la temperatura de la llama adiabática estimada es 2.800°C.
- 25.

EJEMPLO IV -

- Una composición de materia comprendiendo esencialmente anhídridos de fósforo trivalente es preparada por la combustión de vapor de fósforo y monóxido de carbono con oxígeno. El vapor de fósforo
- 30.

343218

20



5. es alimentado al quemador pasando 3,3 gms/min. de monóxido de carbono y 8,4 gms/min. de nitrógeno a través de un lecho fundido de fósforo amarillo a una temperatura de 216°C y una presión de 2,95 Kg/cm².

10. Esto da por resultado una velocidad de alimentación de fósforo de 4,9 gms/min. en la mezcla de monóxido de carbono y nitrógeno. La corriente de alimentación de fósforo es sobrecalentada hasta 285°C y pasada a través de una boquilla atomizadora en donde es íntimamente mezclada con una corriente de O₂ de 5,1 gms/min. a 250°C. Estas velocidades de alimentación crean relaciones molares, P₄: O₂: CO, de 1:4:3. Al mezclar, el fósforo entra espontáneamente en ignición y arde en una sección de 10,16 cms.

15. de un tubo de 1,9 cms. en donde el tiempo de residencia es 15 milésimas de segundo, aproximadamente, antes de ser extinguido en un rociador de agua a 20°C. hasta una temperatura de 75°C aproximadamente, en 10 milésimas de segundo aproximadamente. La solución acuosa es recogida y pesada. Una muestra de la solución acuosa es hidrolizada durante 2 horas a 100°C, filtrada, concentrada por evaporación al vacío, neutralizada a pH 9 con NaOH y analizada mediante resonancia magnética nuclear P³¹.

20. Otra muestra de la solución acuosa es hidrolizada, filtrada y valorada con NaOH para determinar el ácido presente. La valoración ácida y el peso de la torta del filtro son usados para determinar la conversión de fósforo. La

25. conversión de fósforo es de 98% molar y el rendimiento

30.



5. en fósforo trivalente determinado por resonancia magnética nuclear es 90%. Esto representa un rendimiento global del 88% en ácido fosfórico. Usando las velocidades de alimentación y el análisis del producto, la temperatura de la llama adiabática se estima en 2.800°C.

EJEMPLO V -

10. Se preparó trióxido de fósforo (P_4O_6) quemando vapor de fósforo con una mezcla de oxígeno y monóxido de carbono. El vapor de fósforo fue alimentado al quemador pasando 3,29 gms/min. (0,118 moles de monóxido de carbono) y 8,25 gms/min. (0,295 moles) de nitrógeno a través de un lecho de fósforo amarillo fundido a la temperatura de 209°C y a una presión de 3,09 Kg/cm².
15. Esto dió por resultado una velocidad de alimentación de fósforo de 3,9 gms/min. (0,0315 moles) en la mezcla de monóxido de carbono y nitrógeno. La corriente de alimentación de fósforo fue sobrecalentada hasta 260°C y pasada a través de una boquilla atomizadora en donde fue íntimamente mezclada con 5,12 gms/min. (0,160 moles) de oxígeno a 230°C. El fósforo entró en ignición y ardió a una temperatura de aproximadamente 2,800°C en una sección de 17,78 cms. de un tubo de 1,9 cms. El tiempo de residencia medio en la zona de reacción fue de 30 milésimas de segundo, aproximadamente.
- 20.
- 25.

30. Los gases calientes fueron entonces pasados a través de un orificio de expansión de 3,17 milímetros hacia un tramo de 45,72 cms. de tubo de acero inoxidable de 6,35 mm. La parte exterior del tubo fue

343218

30 JUL



- enfriada con agua a 20°C. A la salida del tubo, los gases habían sido enfriados hasta 50 - 150°C. El tiempo requerido para que los productos de la reacción pasaran a través del tubo de extinción fue de
5. 45 milésimas de segundo, aproximadamente. Los gases extinguidos pasaron entonces a través de 2 redomas de separación, un filtro de lana de vidrio, 3 trampas frías y un lavador con agua. Después de la operación, la sección de recuperación del aparato fue
10. desmantelada, y calentada (aproximadamente a 40°C), una corriente de nitrógeno fue pasada a través de las varias trampas y hacia una trampa fría en donde se recogió trióxido de fósforo puro. Después de completar esta purga de trióxido de fósforo, se pasó
15. agua por el residuo de las trampas, el líquido fue hidrolizado durante 2 horas a 100°C, filtrado, concentrado, neutralizado a pH 9, y analizado mediante resonancia magnética nuclear P^{31} . El análisis mos-tró un rendimiento del 75% aproximadamente en tri-
20. óxido de fósforo siendo el resto 20% aproximadamen-te, de óxidos de fósforo pentavalente y 5% de fósfo-ro elemental no reaccionado.

EJEMPLO VI -

- Este es un ejemplo realizado en una unidad
25. de tamaño industrial con capacidad para producir 1.460 kilos por hora de ácido etan-1-hidroxi-1,1-di-fosfónico a partir de una composición comprendiendo esencialmente anhídridos de fósforo trivalente pre-parados según la presente invención. Fósforo fundido
30. 455 kilogramos por hora, oxígeno 468 kilogramos por

hora , y monóxido de carbono 410 kilogramos por hora (1:4:4 relación molar) son alimentados a través de la boquilla de un quemador del tipo atomizador neumático haciéndolos reaccionar en una zona de reacción teniendo un volumen de aproximadamente 0,142 metros cúbicos.

5.

El tiempo de residencia medio en la zona de reacción es de 100 milésimas de segundo, aproximadamente. Los productos de reacción calientes que son principalmente trióxido de fósforo P_4O_6 , monóxido de carbono y dióxido de carbono, salen de la zona del reactor a través de un dispositivo de boquilla convergente-divergente desde el cual son directamente alimentados hacia el fondo de una torre de lavado cargada. La torre de lavado es de 0,61 metros de diámetro y 6,10 metros de altura y está cargada con formas Berl (saddles) de 2,54 centímetros.

10.

15.

20.

25.

30.

Acido acético, 2.380 kilogramos por hora, es alimentado a esta torre, y una porción del líquido que sale es recirculado hacia el tope de la torre para asegurar el humedecimiento adecuado de la carga. En esta torre el P_4O_6 es absorbido en el disolvente de ácido acético. La solución de P_4O_6 en ácido acético procedente de la torre es alimentado a una serie de tanques con agitación en donde es digerido durante 45 minutos a 120°C. Agua en cantidad de 455 kilogramos por hora es mezclada con el producto del paso de digestión efectuándose la hidrólisis durante 20 minutos a 140°C. Después de la hidrólisis, la solución hidrolizada es filtrada para remover cuales-

343³³218



5. quiera trazas de producto intermedio de fósforo rojo. Se añade entonces agua adicional para separar el exceso de disolvente de ácido acético, dejando una solución acuosa de ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico. La solución contiene embase de sólidos 95% de ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico y 5% de ácido fosfórico.

10. La descripción precedente de la presente invención ha sido presentada describiendo ciertas modalidades operables y preferidas. No se pretende que la invención sea limitada por esto, ya que variaciones y modificaciones de la misma, serán evidentes para aquellos expertos en el arte, todas las cuales caen dentro del espíritu y alcance de las reivindicaciones anexas.

- N O T A -

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 20 de julio de 1966, bajo el Nº Ser. 566.482, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANHIDRIDOS DE FOSFORO TRI-

343218



VALENTE"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la preparación de anhídridos de fósforo trivalente, caracterizado porque se hace reaccionar fósforo elemental, oxígeno, y, por lo menos, un óxido de carbono a una temperatura en exceso de 1.500°C aproximadamente, hasta alcanzar sustancialmente el equilibrio químico completo.
10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como óxido de carbono se emplea monóxido de carbono y la proporción molar de fósforo elemental: oxígeno: monóxido de carbono es del orden de 1:2,5:1 hasta 1:6:15 aproximadamente.
15. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la proporción molar de fósforo elemental: oxígeno: monóxido de carbono es del orden de 1:3:2 hasta 1:5:10 aproximadamente.
20. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como óxido de carbono se emplea dióxido de carbono y la proporción molar de fósforo elemental: oxígeno, dióxido de carbono es del orden de 1:1:10 hasta 1:4:1 aproximadamente.
25. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4ª, caracterizado porque la proporción molar de fósforo elemental: oxígeno: dióxido de carbono es del orden de 1:2:8 hasta 1:3:2 aproximadamente.
30. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura del orden de 1.500°C hasta 5.000°C aproximadamente.

343218

20 JUL 1967



- 7^a.- Procedimiento, según la reivindicación 6^a, caracterizado porque la temperatura es del orden de 2.500°C hasta 4.500°C aproximadamente.
- 8^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el tiempo de reacción para alcanzar el equilibrio químico es del orden de 1 milésima de segundo hasta 1 segundo aproximadamente.
- 9^a.- Procedimiento, según la reivindicación 8^a, caracterizado porque el tiempo de reacción para alcanzar el equilibrio químico es del orden de 5 milésimas de segundo hasta 50 milésimas de segundo aproximadamente.
- 10^a.- Procedimiento para la preparación de anhídridos de fósforo trivalente; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 15.

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 JUL 1967

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmador F. Hernández Ruiz