

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 066**

51 Int. Cl.:  
**C01B 25/12** (2006.01)  
**C01B 25/163** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09734933 .6**  
96 Fecha de presentación: **24.04.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2276696**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.01.2011**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de ácido fosforoso concentrado**

30 Prioridad:  
**25.04.2008 EP 08155197**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.11.2012**

73 Titular/es:  
**STRAITMARK HOLDING AG (100.0%)**  
**Bundesplatz 1**  
**6300 Zug, CH**

72 Inventor/es:  
**NOTTÉ, PATRICK y**  
**DEVAUX, ALBERT**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 391 066 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

Procedimiento para la fabricación de ácido fosforoso concentrado.

La invención concierne a un procedimiento en un paso para la fabricación de ácido fosforoso concentrado a partir de hexaóxido de tetrafósforo sustancialmente puro. El  $P_4O_6$  se hidroliza en presencia de un ácido de Brønsted homogéneo mientras que en el medio de reacción se mantiene un pH inferior a 5, dando la adición de agua al mismo de 0 a 40% de agua libre en la mezcla de reacción final.

La tecnología de la fabricación de ácido fosforoso a partir de  $P_4O_6$  está bien establecida y la metodología es por tanto abundante. Si bien se han considerado múltiples enfoques para la fabricación, tales procedimientos conocidos tienden a ser deficientes porque la hidrólisis de  $P_4O_6$  origina, entre otras, dificultades en el control de las condiciones de reacción y porque hay niveles inaceptables de impurezas/subproductos. Si bien la hidrólisis de  $P_4O_6$  puede ser objeto de una reacción explosiva, según se dice, una disposición de procedimiento con recirculación puede reducir frecuentemente este inconveniente a expensas de la selectividad y la pureza del compuesto contrariamente a los deseos y objetivos.

En síntesis, la tecnología del  $P_4O_6$  ha sido básica durante mucho tiempo y se han hecho esfuerzos sustanciales para explotarla. Por ejemplo, se sabía que la preparación de ácido fosforoso por hidrólisis de  $P_4O_6$  era difícil, entre otras razones porque el  $P_4O_6$  tiene propiedades hidrófobas. A temperatura ambiente la hidrólisis transcurre lentamente y puede dar lugar a dificultades de explosión. Si bien temperaturas altas generalmente favorecen la hidrólisis, tales temperaturas también favorecen la formación de subproductos indeseables, incluidos fosfina y ácido fosfórico. El uso de disolventes puede conducir a una hidrólisis algo mejor controlable, aunque tal tecnología es económicamente poco significativa.

Sin embargo, en general, el  $P_4O_6$  no está disponible comercialmente y no ha encontrado una aplicación comercial. La tecnología actualmente usada para la fabricación de ácido fosforoso está basada en la hidrólisis de  $PCl_3$  con las correspondientes deficiencias bien conocidas que van desde la presencia de ácido clorhídrico, pérdidas de  $PCl_3$  debidas a la volatilidad y el atrapamiento por HCl. Además, el control de la temperatura de reacción es crítico para limitar las pérdidas de  $P_4O_6$  (p.ej. 76°C) y evitar la formación de LOOPS(\*). Si bien se usa comercialmente la hidrólisis de  $PCl_3$ , la hidrólisis de  $P_4O_6$  de acuerdo con la presente invención no tiene los múltiples inconvenientes de la hidrólisis del  $PCl_3$ .

(\*) "LOOPS" significa óxidos inferiores de fósforo que son próximos al fósforo elemental en cuanto a la composición pero que contendrán algo de oxígeno. A veces se ha sugerido una composición polímera que se aproxima a  $(P_4OH)_n$ .

El documento DD 206 363 da a conocer un procedimiento para convertir  $P_4O_6$  en ácido fosforoso en presencia de un catalizador de carbón vegetal. El carbón vegetal puede servir para, inter alia, separar impurezas, en particular fósforo elemental que no ha reaccionado. El documento DD 292 214 concierne también a un procedimiento para preparar ácido fosforoso. En esencia, el procedimiento realiza la preparación de ácido fosforoso por reacción de fósforo elemental, un gas oxidante y agua, sometiendo seguidamente la mezcla de reacción a dos etapas de hidrólisis, esto es, una inicial a una proporción de  $P_4 : H_2O$  de 1 : 10-50 a una temperatura de preferentemente 1600 -2000 °K y una segunda de hidrólisis a una temperatura de 283-343°K en presencia de una mínima cantidad de agua añadida.

El documento DOS 3238910 concierne a un procedimiento de preparación de ácidos hidroxialcanofosfónicos por reacción de un aldehído que presenta un resto alquilo, arilo o alquilarilo  $C_{1-18}$  con  $P_4O_6$ .

Los compuestos P-O y su hidrólisis se describen extensamente en la bibliografía. La solicitud de patente canadiense 2.070.948 divulga un procedimiento para la fabricación de ácido fosforoso o el correspondiente óxido  $P_2O_3$  por introducción de fósforo gaseoso y vapor de agua en una zona de reacción de plasma gas a una temperatura en el intervalo de 1500°K a 2500°K, efectuándose así la conversión a  $P_2O_3$ , a lo que sigue un enfriamiento rápido de los óxidos de fósforo a una temperatura por encima de 1500 °K con agua a una temperatura inferior a 1100°K resultando así  $H_3PO_3$  de buena pureza. En otro enfoque, se pueden preparar óxidos de fósforo(I) y (II) por reducción catalítica de óxidos de fósforo(V) como se describe en la patente US 6.440.380. Los óxidos se pueden hidrolizar, obteniéndose ácido fosfórico. El documento EP-A-1.008.552 da a conocer un procedimiento para la preparación de ácido fosforoso por oxidación de fósforo elemental en presencia de un alcohol, obteniéndose ésteres de P(III) y P(V), e hidrolizando selectivamente luego el éster fosfito en ácido fosforoso. El documento WO 99/43612 describe un procedimiento catalítico para la preparación de oxiácidos de P(III) con gran selectividad. Por las patentes US 6.476.256 y 6.238.637 es conocida la oxidación catalítica de fósforo elemental a niveles de oxidación de fósforo.

El documento DD 292639 da a conocer un procedimiento continuo para la fabricación de ácido fosforoso a partir del producto de oxidación  $P_4$  añadiendo, a una temperatura preferida en el intervalo de 1300-1700°K, agua o ácido

fosforoso diluido y recuperando el ácido fosforoso formado. La adición de agua o ácido fosforoso, en combinación con un gas inerte, sirve para mejorar el enfriamiento y la hidrólisis de los óxidos de P. Se dice que la reacción es beneficiosa en la supresión de la indeseable dismutación de  $\text{H}_3\text{PO}_3$  en fosfina y ácido fosfórico que se produce a temperaturas por encima de  $420^\circ\text{K}$ . La reacción de  $\text{P}_4\text{O}_6$  con ácidos monocarboxílicos es exotérmica y da una variedad de ácidos fosfónicos, en particular ácidos alcanohidroxidifosfónicos y anhídridos de ácidos carboxílicos. La reacción de  $\text{P}_4\text{O}_6$  con ácido acético conduce a monoacetil- y diacetilfosfonatos. Tales fosfonatos, incluso después de disolución en ácido acético, pueden ser explosivos a temperaturas por encima de  $0^\circ\text{C}$ . La reacción de  $\text{P}_4\text{O}_6$  con ácido fórmico puede conducir a sustancias que son explosivas a temperaturas superiores a  $-30^\circ\text{C}$  (D. Heinz, Pure Appld. Chem., vol. 44, nº. 2 (1975)).

La tecnología de la fabricación de ácido fosforoso generalmente requiere, a partir de  $\text{P}_4$ , aislar  $\text{H}_3\text{PO}_3$  con sus deficiencias inherentes, incluida la selectividad y el rendimiento, una secuencia de procesamiento significativamente acortada y más eficiente. Como ejemplo de la reactividad del  $\text{P}_2\text{O}_3$ , éste se oxida lentamente por el aire a pentóxido de fósforo a temperatura ambiente y arde espontáneamente al calentarlo a  $70^\circ\text{C}$ . Cuando se disuelve en agua fría con una agitación vigorosa se forma una solución diluida de  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . En agua caliente, la reacción del  $\text{P}_2\text{O}_3$  es violenta, formándose fosfina, ácido fosfórico y fósforo rojo (Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH).

El objetivo principal de esta invención es fabricar un ácido fosforoso muy concentrado y puro a partir de hexaóxido de tetrafósforo puro. Otro objetivo de esta invención es proporcionar una disposición de fabricación en un solo paso para hacer ácido fosforoso concentrado. Es otro objetivo de esta invención la fabricación de ácido fosforoso concentrado que contiene niveles reducidos y estables de impurezas/subproductos. Es otro objetivo más de esta invención la conversión de  $\text{P}_4\text{O}_6$  puro en ácido fosforoso concentrado que tiene un alto grado de pureza. Otro objetivo más de la presente invención se refiere a proporcionar una hidrólisis de óxido de P que excluye riesgos de inseguridad conocidos e indeseables. Los objetivos anteriores y otros se pueden alcanzar por un dispositivo de fabricación en el que un producto  $\text{P}_4\text{O}_6$  puro se convierte de manera regulada en ácido fosforoso.

El término "por ciento" o "%" tal como se usa a lo largo de esta solicitud significa, a no ser que se indique lo contrario, "porcentaje en peso" o "% en peso". El término "ppm" indica "partes por millón". Los términos " $\text{P}_2\text{O}_3$ " y " $\text{P}_4\text{O}_6$ " se pueden usar de forma intercambiable. A no ser que se defina diferentemente, los valores de pH se miden a  $25^\circ\text{C}$  en el medio de reacción como tal.

La invención en consideración se refiere básicamente a un procedimiento en un paso/no recirculatorio para la fabricación de ácido fosforoso concentrado por mezcla de  $\text{P}_4\text{O}_6$  puro y reactantes, esto es, agua y un ácido de Broensted homogéneo, mientras que en la mezcla de hidrólisis se mantiene un pH inferior a 5, con lo que al final de la hidrólisis de  $\text{P}_4\text{O}_6$  hay agua en una cantidad de 0 a 40% en relación a la mezcla de hidrólisis final. En realizaciones preferentes, el  $\text{P}_4\text{O}_6$  se añade bajo agitación al medio de reacción que contiene agua y el ácido de Broensted homogéneo. En otra ejecución preferente se recupera el ácido fosforoso concentrado.

El  $\text{P}_4\text{O}_6$  está representado por un compuesto sustancialmente puro que contiene como mínimo 85%, preferiblemente más de 90%, más preferiblemente como mínimo 95% y en una ejecución particular como mínimo 97% de  $\text{P}_4\text{O}_6$ . Si bien se puede fabricar hexaóxido de tetrafósforo adecuado para uso en el contexto de la presente invención por cualquier tecnología conocida, en ejecuciones preferentes el hexaóxido se puede preparar de acuerdo con el procedimiento dado a conocer en el documento WO 2009068636, titulado *Procedimiento para la Fabricación de  $\text{P}_4\text{O}_6$* . En detalle, se hacen reaccionar oxígeno, o una mezcla de oxígeno y un gas inerte, y fósforo gaseoso o líquido en cantidades esencialmente estequiométricas en una unidad de reacción a una temperatura en el intervalo de 1600 a  $2000^\circ\text{K}$ , eliminando el calor generado por la reacción exotérmica de fósforo y oxígeno mientras que se mantiene un tiempo de permanencia preferido de 0,5 a 60 segundos al que sigue el enfriamiento del producto de reacción a menos de  $700^\circ\text{K}$ . El hexaóxido así preparado es producto puro que usualmente contiene como mínimo 99% de  $\text{P}_4\text{O}_6$ . El tiempo de permanencia preferido es de 5 a 30 s, más preferiblemente de 8 a 30 s. En una ejecución preferente, el producto de reacción puede enfriarse a una temperatura inferior a  $350^\circ\text{K}$ .

El término "concentrado" en "ácido fosforoso concentrado" significa que el producto de reacción formado está representado casi cuantitativamente por ácido fosforoso, esto es, un subproducto principal puede estar representado por ácido fosfórico a un nivel de 4% o menos, en relación a la suma de ácido fosforoso y ácido fosfórico, preferiblemente de 2% o menos, en particular de 1% o menos. El nivel de impurezas que no son ácido fosfórico variará obviamente dependiendo de la tecnología usada para la fabricación de  $\text{P}_4\text{O}_6$ . En un enfoque preferente de fabricación, por ejemplo, de acuerdo con el documento WO 2009068636, los subproductos que no son ácido fosfórico generalmente se presentan a un nivel igual o inferior a 3%, usualmente inferior a 2%, preferiblemente inferior a 1%, expresado en relación al producto  $\text{P}_4\text{O}_6$ , (100%) a usar en la reacción de hidrólisis,  $\text{P}_4\text{O}_6$  que contiene fósforo sin reaccionar y otros óxidos de P como impurezas, la mayoría de  $\text{P}_4$ . Los subproductos similares de fósforo elemental generalmente se separan por técnicas bien conocidas. Por ejemplo, el fósforo elemental es insoluble en ácido fosforoso concentrado y se puede separar fácilmente por filtración.

El  $P_4O_6$  (p.f. 23,8°C, p.eb. 173°C) en forma líquida se añade al medio de reacción acuoso que contiene un ácido de Broensted homogéneo de manera que el pH del medio de reacción se mantenga siempre por debajo de 5, preferiblemente por debajo de 4, en particular igual o inferior a 2. El  $P_4O_6$  se añade al medio de reacción bajo agitación, inicialmente por lo general a temperatura ambiente.

5 El nivel de agua presente en el medio de reacción, finalizada la hidrólisis del  $P_4O_6$ , está en el intervalo de 0 a 40%, preferiblemente de 0 a 30%, calculado en relación a la mezcla de reacción (100%). Esta mezcla de reacción contiene así el hidrolizado de  $P_4O_6$  y el ácido de Broensted. El uso de niveles mínimos de agua libre, por ejemplo de 0 a 20%, constituye una realización particularmente preferida. Obviamente, se pueden seleccionar niveles de agua para que resulte y se facilite la formación de intervalos de concentración predeterminados del producto de reacción.

10 La concentración del producto de reacción, ácido fosforoso, se puede modificar selectivamente, por ejemplo concentrar, por destilación de agua libre. En este contexto, el producto de reacción se puede convertir, por enfriamiento, en una forma sólida mediante por cristalización seguida de filtración. El producto de reacción que está sustancialmente exento de agua se puede convertir rutinariamente en una forma sólida, por ejemplo en escamas.

15 La hidrólisis se realiza en condiciones de temperatura ambiente (20°C) hasta aproximadamente 150°C. Si bien se pueden usar temperaturas más altas, por ejemplo hasta 200°C o incluso más, tales temperaturas generalmente requieren el uso de un autoclave u operar en régimen continuo a presión. El aumento de temperatura al añadir  $P_4O_6$  puede deberse a la reacción exotérmica de hidrólisis y se encontró que proporcionó condiciones de temperatura favorables para la reacción. Se encontró que el ácido de Broensted, después de añadirlo, favorece la hidrólisis inmediata del  $P_4O_6$  sin una acumulación indebida de  $P_4O_6$  insoluble en agua, que se sabe que conduce a productos

20 de dismutación innecesarios y que favorece que la reacción transcurra en presencia de niveles estequiométricos de agua, o con un ligero exceso (respecto a los requerimientos estequiométricos) de agua en condiciones de temperatura muy por encima de la ambiente. El ácido de Broensted homogéneo confiere al medio de reacción durante la hidrólisis de  $P_4O_6$  un pH (a temperatura ambiente, por ejemplo, 20°C) que siempre estará por debajo de 5, preferiblemente por debajo de 4, en particular por debajo de 2.

25 Los valores del pH de prácticamente todas las sustancias ácido de Broensted son conocidos en la bibliografía o, si fuera necesario, se pueden determinar convenientemente. Los catalizadores homogéneos son catalizadores adaptados para formar una única fase líquida dentro del medio de reacción en las condiciones de reacción. Se entiende que los catalizadores que son insolubles o inmiscibles en el medio de reacción, y por ello no homogéneos, en condiciones ambiente, por ejemplo a 20°C, pueden ser miscibles o solubles a por ejemplo la temperatura de

30 reacción y ser así calificados de "homogéneos".

La naturaleza homogénea de un catalizador ácido se puede comprobar rutinariamente mediante, por ejemplo, inspección visible o propiedades de precipitación o separación de fase.

35 Se pueden citar como ejemplos representativos de especies adecuadas de ácidos de Broensted para uso en este contexto los ácidos sulfúrico, sulfuroso, trifluoroacético, trifluorometanosulfónico, HCl, HBr, HI, ácido metanosulfónico, ácido oxálico, ácido p-toluenosulfónico y ácido naftalenosulfónico. También se pueden usar mezclas de especies de catalizadores ácidos.

El ácido de Broensted homogéneo usado durante la hidrólisis de  $P_4O_6$  puede dejar un residuo dentro del producto de reacción final. Pero hay algunas técnicas para recuperar el catalizador ácido del medio de reacción, tales como intercambio iónico, nanofiltración o electrodiálisis que se pueden usar para resolver o mitigar los problemas.

40 Las variables de procedimiento anteriores muestran que la reacción se puede realizar mediante diversas disposiciones sustancialmente complementarias. La reacción se puede realizar por un procedimiento por lotes añadiendo el  $P_4O_6$  a agua que contiene el catalizador ácido de Broensted homogéneo en un (1) recipiente cerrado bajo presión autogenerada, o (2) en ausencia de presión, o (3) en régimen continuo posiblemente bajo presión autogenerada, de manera que el producto de reacción ácido fosforoso se extrae de manera continua. En ausencia

45 de presión, el aumento de la temperatura de reacción puede generar condiciones de reflujo. El funcionamiento en régimen continuo puede realizarse de manera intensificada. La temperatura de reacción está en el intervalo de 20°C a 150°C, preferiblemente en el intervalo de 70°C a 150°C.

El procedimiento de tecnología de fabricación de esta invención se ilustra como sigue mediante una serie de ejemplos.

50 1. A 30 g de solución acuosa diluida de HCl a pH 1 se añaden 55 g (0,25 mol) de  $P_4O_6$  de 99% de pureza agitando bajo nitrógeno en aproximadamente 45 min. Durante la adición de hexaóxido de tetrafósforo la temperatura se elevó hasta 105°C. Al final de la reacción de hidrólisis, el agua en exceso es de 11% p/p de la mezcla de reacción total. El análisis por RMN de  $^{31}P$  del líquido incoloro obtenido reveló 99% de ácido fosforoso y 0,8% de ácido fosfórico.

55 2. A 30 g de solución acuosa diluida de HCl a pH 4 se añaden 55 g (0,25 mol) de  $P_4O_6$  de 99% de pureza agitando bajo nitrógeno en aproximadamente 45 min. Durante la adición de hexaóxido de tetrafósforo la temperatura se elevó

hasta 117°C. Al final de la reacción de hidrólisis, el agua en exceso es de 11% p/p de la mezcla de reacción total. El análisis por RMN de  $^{31}\text{P}$  del líquido incoloro obtenido reveló 99% de ácido fosforoso y 0,8% de ácido fosfórico.

5 3. A 30 g de solución acuosa diluida de HCl a pH 5 se añaden 55 g (0,25 mol) de  $\text{P}_4\text{O}_6$  de 99% de pureza agitando bajo nitrógeno en aproximadamente 45 min. Durante la adición de hexaóxido de tetrafósforo la temperatura se elevó hasta 104°C. Al final de la reacción de hidrólisis, el agua en exceso es de 11% p/p de la mezcla de reacción total. El análisis por RMN de  $^{31}\text{P}$  del líquido incoloro obtenido reveló 99% de ácido fosforoso y 0,8% de ácido fosfórico.

10 Estos datos demuestran, contrariamente a lo que era de esperar de la técnica anterior, que la hidrólisis de  $\text{P}_4\text{O}_6$  de acuerdo con esta invención transcurre uniformemente sin demora, con una selectividad alta incluso con un exceso de agua a alta temperatura, por ejemplo de 117°C. Sobre la base de técnica relacionada, se aceptó que, a causa de la hidrofobia del  $\text{P}_4\text{O}_6$ , la hidrólisis se podría demorar y dar esto por resultado una acumulación de productos sin reaccionar en el reactor, generándose así productos de dismutación tales como fosfina y ácido fosfórico.

15

20

25

30

35

40

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un procedimiento para la fabricación en un solo paso de ácido fosforoso concentrado mezclando  $P_4O_6$  puro y un medio de reacción que contiene agua y un ácido de Broensted homogéneo, medio de reacción que tiene un pH inferior a 5 CON lo que, al final de la hidrólisis del  $P_4O_6$ , está presente agua libre en una cantidad de 0 a 40%, expresada en relación a la mezcla final de reacción.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se recupera el ácido fosforoso concentrado.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el  $P_4O_6$  puro se añade a la mezcla de reacción agitando.
- 10 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agua libre está presente a un nivel de 0 a 30% en peso.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el pH del medio de reacción es inferior a 4.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el  $P_4O_6$  puro contiene como mínimo 97% en peso de  $P_4O_6$ .
- 15 7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el  $P_4O_6$  contiene menos de 1% en peso de fósforo elemental.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el pH del medio de reacción se mantiene por debajo de 2.
- 20 9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el catalizador ácido de Broensted se selecciona entre el grupo de ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido trifluoroacético, ácido trifluorometanosulfónico, HCl, HBr, HI, ácido metanosulfónico, ácido oxálico, ácido p-toluenosulfónico, ácido naftalenosulfónico y mezclas de los mismos.
- 25 10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20°C a 200°C en un proceso añadiendo el  $P_4O_6$  a agua que contiene el catalizador ácido de Broensted, seleccionándose la disposición de procedimiento entre el grupo de:
  - (1) en una disposición de recipiente cerrado por lotes bajo presión autógena;
  - (2) en una disposición de recipiente por lotes en ausencia de presión, y
  - (3) en un procedimiento continuo posiblemente bajo presión autógena, en el que el producto de reacción ácido fosforoso se extrae en régimen continuo.
- 30 11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el  $P_4O_6$  usado se prepara por reacción de fósforo gaseoso o líquido con oxígeno o una mezcla de oxígeno y un gas inerte, en cantidades sustancialmente estequiométricas, en un reactor a una temperatura media en el intervalo de 1600°K a 2000°K eliminando el calor generado por la reacción exotérmica de fósforo y oxígeno con un tiempo de permanencia de 0,5 a 60 segundos seguido de enfriamiento del producto de reacción a una temperatura inferior a aproximadamente 700°K.
- 35 12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el tiempo de permanencia es de 5 a 30 segundos.
13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en el que el producto de reacción se enfría a una temperatura inferior a aproximadamente 350°K y en el que el tiempo de permanencia es de 8 a 30 segundos.

40