

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 286**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/107** (2006.01)

**C01B 33/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2011 PCT/NO2011/000194**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2012 WO12021064**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2011 E 11816670 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2603456**

54 Título: **Método para la producción de triclorosilano**

30 Prioridad:

**13.08.2010 NO 20101148**

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

**13.07.2017**

73 Titular/es:

**ELKEM AS (100.0%)  
Drammensveien 169  
0277 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

**HOEL, JAN-OTTO;  
KJENLI, HENNING;  
RONG, HARRY, MORTEN;  
RØE, TORBJØRN y  
BJØRDAL, JOSTEIN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 624 286 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**

Método para la producción de triclorosilano

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de triclorosilano por reacción de silicio con gas HCl y silicio para el uso en la producción de triclorosilano.

**Antecedentes de la técnica**

10 En el método de producción de triclorosilano (TCS), se hace reaccionar silicio de calidad metalúrgica con gas HCl en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho agitado o en un reactor de lecho sólido. El procedimiento se lleva a cabo generalmente a una temperatura entre 250° y 1.100°C. En la reacción se forman otros silanos volátiles además de TCS, principalmente tetracloruro de silicio (STC). Dado que el TCS es normalmente el producto preferido, la selectividad de la reacción, dada como la relación molar de TCS / (TCS + otros silanos) es un factor importante. El otro factor importante es la reactividad del silicio, medida como conversión de HCl de primer paso. Preferiblemente más que 90% del HCl es convertido en silanos, pero industrialmente puede observarse una reactividad más baja.

15 La selectividad y la reactividad dependerán en gran medida de la temperatura del procedimiento cuando se hace reaccionar silicio y HCl. Según el cálculo del equilibrio, la cantidad de TCS debe ser aproximadamente 20-40% (el resto es principalmente STC) en el intervalo de temperatura dado anteriormente. Sin embargo, en términos prácticos se observa una selectividad del TCS significativamente más alta, y a temperaturas por debajo de 400°C es posible observar una selectividad del TCS de más que 90%. La razón para esta gran desviación del equilibrio es que la composición del producto es dada por limitaciones cinéticas. Una temperatura más alta moverá la distribución del producto hacia la composición de equilibrio, y el espacio entre la selectividad observada y la selectividad calculada se hará más pequeño. La reactividad aumentará con temperaturas más altas. Por lo tanto pueden usarse partículas de silicio más gruesas (nódulos) cuando se aumenta la temperatura, y mantenerse aún un consumo de HCl cercano al 100%.

20 Una presión más alta moverá la composición de equilibrio hacia una selectividad del TCS ligeramente más alta. Sin embargo, en términos prácticos la principal influencia de la presión es una capacidad más alta del reactor y más calor que tiene que ser retirado del reactor.

25 El silicio de calidad metalúrgica contiene varios elementos contaminantes como Fe, Ca, Al, Mn, Ni, Zr, O, C, Zn, Ti, B, P y otros. Algunos contaminantes (como por ejemplo Fe y Ca) reaccionarán con el HCl y formarán compuestos sólidos, estables, como FeCl<sub>2</sub> y CaCl<sub>2</sub>. Los cloruros metálicos estables, dependiendo de su tamaño y densidad, serán soplados fuera del reactor con los gases del producto o bien se acumularán en el reactor. Otros contaminantes como Al, Zn, Ti, B y P forman cloruros volátiles, que abandonan el reactor junto con los silanos producidos.

30 El O y el C están enriquecidos en partículas de escoria del silicio que no reaccionan o reaccionan muy lentamente con el HCl, y tienden a acumularse en el reactor. Las partículas de escoria más pequeñas pueden ser sopladas fuera del reactor y atrapadas en los sistemas de filtración.

Muchos de los contaminantes en el silicio de calidad metalúrgica influyen en el rendimiento del silicio en el procedimiento para producir triclorosilano por reacción de silicio con gas HCl. Por tanto, tanto la reactividad del silicio como la selectividad pueden ser afectadas tanto positivamente como negativamente.

35 Se describen procedimientos para producir TCS haciendo reaccionar silicio con HCl en las patentes WO 2005/003030 A1, DE 10 2008 041974 y WO 03/018207 A1.

**Descripción de la invención**

40 Se ha encontrado ahora que suministrar silicio que tiene un contenido de bario aumentado al reactor para la producción de triclorosilano por reacción con HCl proporciona sorprendentemente una selectividad aumentada, y que la selectividad es aumentada adicionalmente si se añade cobre además de bario. Se ha encontrado además que si el contenido de bario en el reactor de triclorosilano es controlado dentro de ciertos límites se observa un aumento en la selectividad.

45 Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método para la producción de triclorosilano por reacción de silicio con gas HCl a una temperatura entre 250° y 1.100°C y una presión absoluta de 0,05 - 3,04 MPa (0,5 - 30 atm) en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho agitado o en un reactor de lecho sólido, método que se caracteriza por que el silicio suministrado al reactor contiene entre 40 y 10.000 ppm en peso de bario y opcionalmente entre 40 y 10.000 ppm en peso de cobre.

Preferiblemente el silicio suministrado al reactor contiene entre 60 y 1.000 ppm en peso de bario.

Preferiblemente, el bario y opcionalmente el cobre se alean con el silicio.

5 El bario y opcionalmente el cobre pueden ser aleados con el silicio en el procedimiento del horno para producir silicio, en la cuchara de refinado después de haber sacado el silicio del horno o en la etapa de colado. Añadir bario y opcionalmente cobre al horno puede hacerse por ejemplo por adición de materias primas que contienen bario y opcionalmente cobre al horno, o adiciones de compuestos que contienen bario, como barita ( $\text{BaSO}_4$ ), siliciuro de bario, cloruro de bario, óxido de bario, carbonato de bario, nitrato de bario, etc. y opcionalmente compuestos que contienen cobre, como cobre, aleaciones de cobre, siliciuro de cobre, óxido de cobre, cloruros de cobre, carbonato de cobre, nitrato de cobre, hidróxido de cobre, etc. al horno.

10 También puede añadirse bario o compuestos de bario y cobre y compuestos de cobre al silicio en la cuchara de refinado. Cualesquiera compuestos de bario y compuestos de cobre añadidos serán reducidos por el silicio a bario elemental y cobre elemental, que formarán diferentes fases intermetálicas cuando se solidifique el silicio.

También puede añadirse bario y cobre al silicio en la etapa de colado, por ejemplo añadiendo un compuesto de bario y un compuesto de cobre al silicio fundido, usando compuestos de bario o silicio que contiene bario en los moldes de colado o colando el silicio sobre una superficie de un material que contiene bario.

15 También se pueden mezclar mecánicamente bario o compuestos que contienen bario y cobre o compuestos que contienen cobre con el silicio antes de que se suministre el silicio al reactor.

Opcionalmente, el bario o compuestos de bario se añaden al reactor por separado del silicio.

20 El silicio según la presente invención se produce por un método convencional en hornos de reducción carbotérmica. El contenido de bario y opcionalmente de cobre en el silicio puede ser regulado y controlado por selección de materias primas, añadiendo bario y compuestos de bario y cobre o compuestos de cobre al horno o añadiendo bario y cobre al silicio fundido en la cuchara después de que el silicio ha sido sacado del horno de reducción.

25 Se ha encontrado, sorprendentemente, que la adición de bario al silicio mejora la selectividad del TCS en el procedimiento para producir triclorosilano. Se ha encontrado además que la selectividad del TCS es aumentada en gran medida si se añade cobre al silicio además de bario. Por tanto, se ha encontrado un efecto sinérgico de la adición tanto de bario como de cobre.

30 Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método para la producción de triclorosilano por reacción de silicio con gas HCl a una temperatura entre  $250^\circ\text{C}$  y  $1.100^\circ\text{C}$  y una presión absoluta de 0,05 - 3,04 MPa (0,5 - 30 atm) en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho agitado o en un reactor de lecho sólido, método que se caracteriza por que se añaden al reactor bario o compuestos de bario y opcionalmente cobre o compuestos de cobre en una cantidad necesaria para controlar un contenido de bario en el reactor a entre 100 y 50.000 ppm en peso y para controlar el contenido de cobre en el reactor a una cantidad entre 200 y 50.000 ppm en peso.

Los compuestos de bario pueden añadirse al reactor con el gas HCl.

35 Preferiblemente el bario o compuestos de bario se suministran al reactor en una cantidad necesaria para controlar el contenido de bario en el reactor a entre 250 y 5.000 ppm en peso.

Se ha encontrado, sorprendentemente, que controlando tanto el contenido de bario como el contenido de cobre en el reactor dentro de los límites anteriores se obtiene un aumento adicional muy sustancial en la selectividad.

Preferiblemente, el bario y el cobre suministrados al reactor se alean con el silicio.

40 Preferiblemente, el bario o compuestos de bario y el cobre o compuestos de cobre suministrados al reactor se mezclan mecánicamente con el silicio antes de que la mezcla se suministre al reactor.

Preferiblemente, si se selecciona un compuesto de bario, se selecciona de siliciuro de bario, cloruro de bario, óxido de bario, carbonato de bario, nitrato de bario y sulfato de bario, y/o si se selecciona un compuesto de cobre, se selecciona de cobre, aleaciones de cobre, siliciuro de cobre, óxidos de cobre, cloruros de cobre, carbonato de cobre, nitrato de cobre e hidróxido de cobre.

45 Preferiblemente, el bario y el silicio se añaden al reactor por separado.

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un diagrama para la selectividad de TCS producido a partir de una muestra A de silicio disponible en el mercado en un reactor de lecho fluido continuo a  $340^\circ\text{C}$ , y la selectividad de TCS para la misma muestra de silicio con adición de cobre, muestra B, de la técnica anterior.

50 La Figura 2 muestra un diagrama para la selectividad de TCS producido a partir de un silicio que contiene 80 ppm en peso de bario, muestra C, y un silicio que contiene 200 ppm en peso de bario, muestra D, en comparación con la

muestra A de silicio disponible en el mercado.

La Figura 3 muestra un diagrama para la selectividad de TCS producido a partir de un silicio que contiene 72 ppm en peso de bario y 46 ppm en peso de cobre, muestra E, un silicio que contiene inicialmente 4.032 ppm en peso de bario y 46 ppm en peso de cobre, muestra F, en comparación con la muestra B, y

- 5 La Figura 4 muestra un diagrama para la selectividad de TCS producido a partir de un silicio que contiene 40 ppm en peso de bario y 46 ppm en peso de cobre, muestra G, un silicio que contiene 80 ppm en peso de bario y 46 ppm en peso de cobre, muestra H, y un silicio que contiene 80 ppm en peso de bario y 200 ppm en peso de cobre, muestra I, en comparación con la selectividad obtenida con la muestra B.

**Descripción detallada de la invención**

- 10 Los siguientes ejemplos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fluidizado de laboratorio hecho de acero y encastrado en un bloque de aluminio calentado. El reactor se pone en marcha con 5 gramos de silicio que tiene un tamaño de partícula de entre 180 y 250 µm. Se suministró al fondo del reactor una mezcla de HCl y argón en cantidades de 280 Nml/min y 20 Nml/min respectivamente. La temperatura del reactor es mantenida a 340°C y la presión a 115 kPa (a) (1,15 bar (a)) durante la ejecución. Según avanza la reacción, se añade silicio nuevo
- 15 continuamente desde la parte superior del reactor para mantener una cantidad total de 5 gramos dentro del reactor. La composición del gas producto del reactor se midió con un cromatógrafo de gases (GC). La selectividad se midió como TCS / (TCS + otros silanos) y la reactividad se midió como conversión de HCl; esto es, la cantidad de HCl usada en la reacción.

**Ejemplos**

- 20 Ejemplo 1 (Técnica anterior)

Un silicio de calidad metalúrgica producido por Elkem AS se machacó, se molió y se cribó hasta un tamaño de partícula entre 180 y 250 µm, identificado como muestra A. Se preparó un silicio metalúrgico con una composición similar a la de la muestra A. Se alearon 46 ppm de cobre en la cuchara de refinado. Después el silicio se coló, se solidificó y se enfrió hasta la temperatura ambiente. Después la muestra se machacó y se molió hasta un tamaño de

25 partícula entre 180 y 250 µm. Esta muestra se ha identificado como muestra B.

El análisis químico de las muestras A y B de silicio se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

	Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D	Muestra E	Muestra F
Si, % en peso	99,49	99,49	99,49	99,49	99,49	99,49
Al, % en peso	0,14	0,16	0,14	0,14	0,16	0,16
Ca, % en peso	0,009	0,003	0,009	0,009	0,003	0,003
Fe, % en peso	0,25	0,23	0,25	0,25	0,23	0,23
Zr, ppm en peso	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Sr, ppm en peso	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Pb, ppm en peso	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Bi, ppm en peso	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
As, ppm en peso	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Zn, ppm en peso	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Cu, ppm en peso	< 10	46	< 10	< 10	46	46
Ni, ppm en peso	47	56	47	47	56	56
Mn, ppm en peso	34	40	34	34	40	40
Cr, ppm en peso	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
V, ppm en peso	61	79	61	61	79	79

## ES 2 624 286 T3

Ba, ppm en peso	< 10	< 10	80	200	72	4.032
Ti, % en peso	0,014	0,013	0,014	0,014	0,013	0,013
Mo, ppm en peso	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Sb, ppm en peso	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Sn, ppm en peso	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
K, ppm en peso	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
P, ppm en peso	15	15	15	15	15	15

Las muestras A y B se usaron para producir triclorosilano en el reactor de lecho fluidizado de laboratorio descrito anteriormente. La selectividad para el TCS producido a partir de las muestras A y B se muestra en la Figura 1.

5 Como puede verse a partir de la Figura 1, la adición de 46 ppm en peso de cobre a la muestra A, que no contenía bario, no cambió la selectividad. Por tanto la adición de cobre en solitario no tiene efecto sobre la selectividad. El 100% del HCl fue convertido en estas ejecuciones. Los resultados obtenidos con la muestra A y B representan la técnica anterior.

### Ejemplo 2 (Comparativo)

10 Se mezclaron 80 ppm en peso de bario en la forma de polvo de siliciuro de bario con la muestra A de silicio en la Tabla 1. Esta muestra se denotó como muestra C, mostrada en la Tabla 1. Se mezclaron 200 ppm en peso de bario en la forma de polvo de siliciuro de bario con la muestra A de silicio en la Tabla 1. Esta muestra se denotó como muestra D, mostrada en la Tabla 1.

Las muestras A, C y D se usaron para producir triclorosilano en el reactor de lecho fluidizado de laboratorio descrito anteriormente. La selectividad para el TCS producido a partir de las muestras A, C y D se muestra en la Figura 2.

15 Como puede verse a partir de la Figura 2, la adición de 80 y 200 ppm en peso de bario como siliciuro de bario al silicio dio como resultado un aumento en la selectividad. El 100% del HCl fue convertido en estas ejecuciones.

### Ejemplo 3

20 Se mezclaron 72 ppm en peso de bario, añadido como polvo de óxido de bario, con la muestra B de silicio en la Tabla 1. Esta muestra, que contenía tanto bario como cobre, se denotó como muestra E, mostrada en la Tabla 1. Se preparó una muestra F adicional mostrada en la Tabla 1 añadiendo 0,4% en peso de bario como polvo de óxido de bario a 5 gramos de la muestra B de silicio. La muestra F de silicio se usó como material de partida en el reactor. Según se consumió el silicio en el reactor, se añadió la muestra B de silicio exenta de bario para mantener 5 g de silicio en el reactor. Esto da un contenido de bario inicial de 0,4% en peso y ninguna adición posterior de bario durante la ejecución. El bario añadido en la puesta en marcha del experimento permanecerá parcialmente en el reactor, y por tanto el contenido de bario en el reactor usando la muestra F será esencialmente constante durante la ejecución del ensayo. El análisis químico de las muestras B, E y F de silicio se muestra en la Tabla 1.

Las muestras B, E y F se usaron para producir triclorosilano en el reactor de lecho fluidizado de laboratorio descrito anteriormente. La selectividad para el TCS producido a partir de las muestras B, E y F se muestra en la Figura 3.

30 Como puede verse a partir de la Figura 3, la adición de 72 ppm en peso de bario como óxido de bario y 46 ppm en peso de cobre al silicio dio como resultado un aumento sustancial en la selectividad. El experimento con alto contenido inicial de bario (identificado como muestra F en la Figura 3) muestra que la selectividad aumenta más rápido y permanece en un nivel muy alto en toda la ejecución. El 100% del HCl fue convertido en estas ejecuciones.

### Ejemplo 4

35 Un silicio de calidad metalúrgica aleado con 46 ppm en peso de cobre y 40 ppm en peso de bario se machacó, se molió y se cribó hasta un tamaño de partícula entre 180 y 250  $\mu\text{m}$ , identificado como muestra G en la Tabla 2.

Se preparó una muestra H de silicio, mostrada en la Tabla 2, añadiendo 80 ppm en peso de bario como polvo de siliciuro de bario con 26% en peso de bario a la muestra B de silicio en la Tabla 1. La muestra H contenía por tanto 80 ppm en peso de bario y 46 ppm en peso de cobre.

40 Se preparó una muestra I de silicio, mostrada en la Tabla 2, añadiendo 80 ppm en peso de bario como polvo de siliciuro de bario con 26% en peso de bario y 154 ppm en peso de cobre como silicio que contenía 3.000 ppm en peso de cobre a la muestra B de silicio en la Tabla 1. La muestra I contenía por tanto 80 ppm en peso de bario y 200

ppm en peso de cobre.

Tabla 2

	Muestra G	Muestra H	Muestra I
Si, % en peso	99,35	99,49	99,49
Al, % en peso	0,14	0,16	0,16
Ca, % en peso	0,029	0,003	0,003
Fe, % en peso	0,36	0,23	0,23
Zr, ppm en peso	11	< 10	< 10
Sr, ppm en peso	< 10	< 10	< 10
Pb, ppm en peso	< 10	< 10	< 10
Bi, ppm en peso	< 10	< 10	< 10
As, ppm en peso	< 10	< 10	< 10
Zn, ppm en peso	< 10	< 10	< 10
Cu, ppm en peso	46	46	200
Ni, ppm en peso	23	56	56
Mn, ppm en peso	57	40	40
Cr, ppm en peso	11	< 10	< 10
V, ppm en peso	47	79	79
Ba, ppm en peso	40	80	80
Ti, % en peso	0,021	0,013	0,013
Mo, ppm en peso	< 10	< 10	< 10
Sb, ppm en peso	< 10	< 10	< 10
Sn, ppm en peso	< 10	< 10	< 10
K, ppm en peso	< 10	< 10	< 10
P, ppm en peso	15	15	15

5 Las muestras B, G, H y I se usaron para producir triclorosilano en el reactor de lecho fluidizado de laboratorio descrito anteriormente. La selectividad para el TCS producido a partir de las muestras B, G, H y I se muestra en la Figura 4.

10 Como puede verse a partir de la Figura 4, la adición de 40 ppm en peso de bario aleado en silicio y 46 ppm en peso de cobre al silicio dio como resultado un aumento en la selectividad del TCS, mientras que la adición de 80 ppm en peso de bario como siliciuro de bario y 46 ppm en peso y 200 ppm en peso de cobre al silicio dio como resultado un aumento muy fuerte en la selectividad del TCS.

El 100% del HCl fue convertido en estas ejecuciones.

15 Los resultados muestran que el bario añadido al silicio da un claro aumento en la selectividad del TCS, mientras que la adición tanto de bario como cobre da como resultado un aumento muy fuerte en la selectividad del TCS incluso con una adición relativamente baja de bario. Como se muestra en la muestra B del ejemplo 1, la adición de cobre sin adición de bario no da un aumento en la selectividad del TCS.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método para la producción de triclorosilano por reacción de silicio con gas HCl a una temperatura entre 250° y 1.100°C, y una presión absoluta de 0,05 - 3,04 MPa (0,5 - 30 atm) en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho agitado o en un reactor de lecho sólido, caracterizado por que el silicio suministrado al reactor contiene entre 40 y 10.000 ppm en peso de bario y entre 40 y 10.000 ppm en peso de cobre.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que el silicio suministrado al reactor contiene entre 60 y 1.000 ppm en peso de bario.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el bario y el cobre se alean con el silicio.
- 10 4. Método según la reivindicación 1 - 2, caracterizado por que se mezclan mecánicamente bario o compuestos de bario y cobre o compuestos de cobre con el silicio antes de que se suministre el silicio al reactor.
- 5 6. Método para la producción de triclorosilano por reacción de silicio con gas HCl a una temperatura entre 250° y 1.100°C, y una presión absoluta de 0,05 - 3,04 MPa (0,5 - 30 atm) en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho agitado o en un reactor de lecho sólido, caracterizado por que se suministra al reactor bario o compuestos de bario y cobre en una cantidad necesaria para mantener un contenido de bario en el reactor de entre 100 y 50.000 ppm en base al peso del silicio en el reactor y para mantener un contenido de cobre en el reactor de entre 200 y 50.000 ppm en peso.
- 20 7. Método según la reivindicación 6, caracterizado por que se suministra al reactor bario o compuestos de bario en una cantidad necesaria para mantener el contenido de bario en el reactor a entre 250 y 5.000 ppm en peso.
8. Método según la reivindicación 6 - 7, caracterizado por que el bario y el cobre suministrados al reactor están aleados con el silicio.
- 25 9. Método según la reivindicación 6 - 7, caracterizado por que el bario o compuestos de bario y el cobre o compuestos de cobre suministrados al reactor se mezclan mecánicamente con el silicio antes de que se suministre la mezcla al reactor.
- 30 10. Método según la reivindicación 9, caracterizado por que el compuesto de bario es siliciuro de bario, cloruro de bario, óxido de bario, carbonato de bario, nitrato de bario y sulfato de bario, y/o por que el compuesto de cobre es cobre, aleaciones de cobre, siliciuro de cobre, óxidos de cobre, cloruros de cobre, carbonato de cobre, nitrato de cobre e hidróxido de cobre.
11. Método según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que el bario y el silicio se añaden por separado al reactor.
12. Método según la reivindicación 11, caracterizado por que los compuestos de bario se añaden al reactor con el gas HCl.

Selectividad a 340°C.

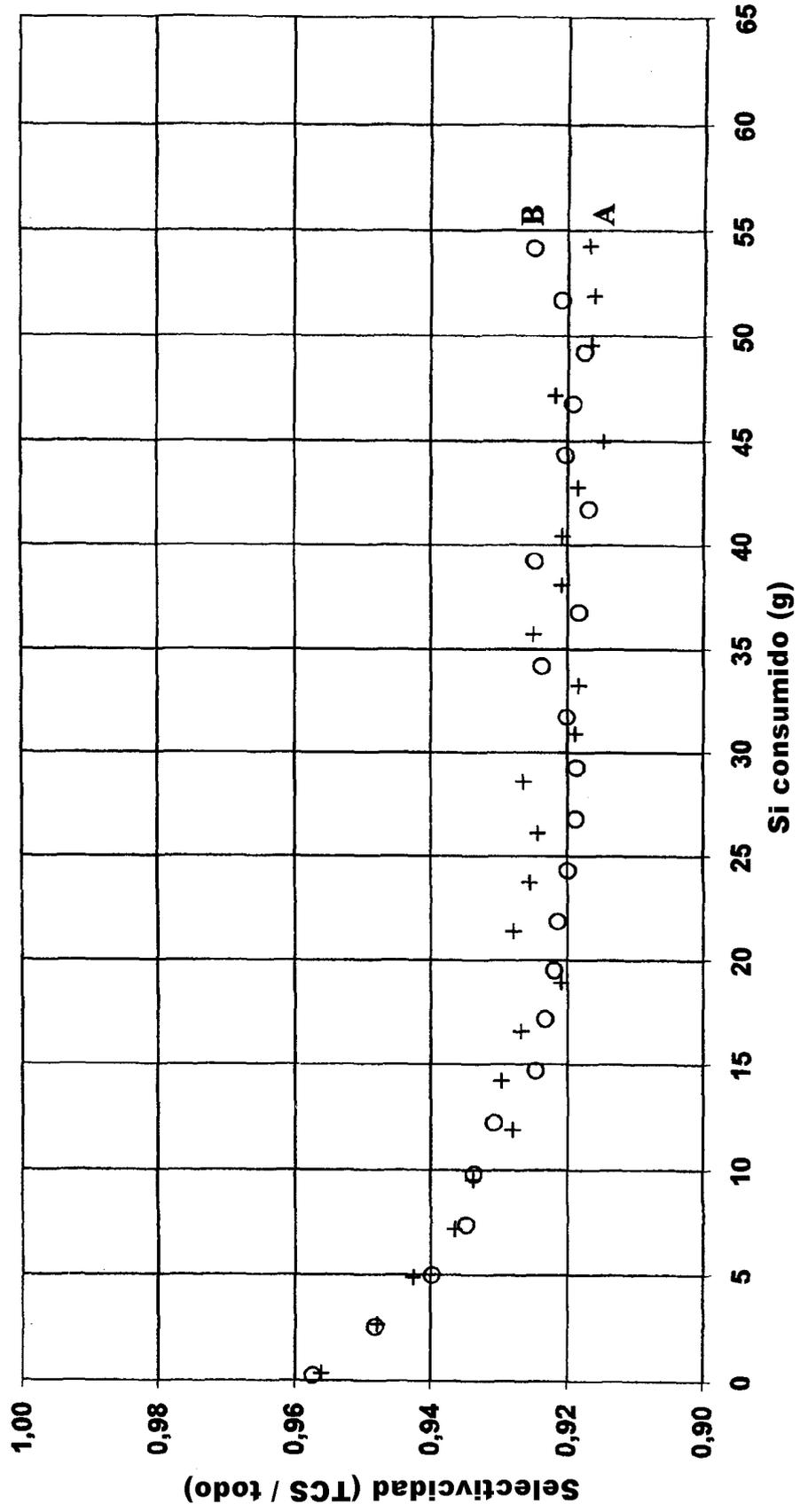


Fig.1

**Selectividad a 340°C.**

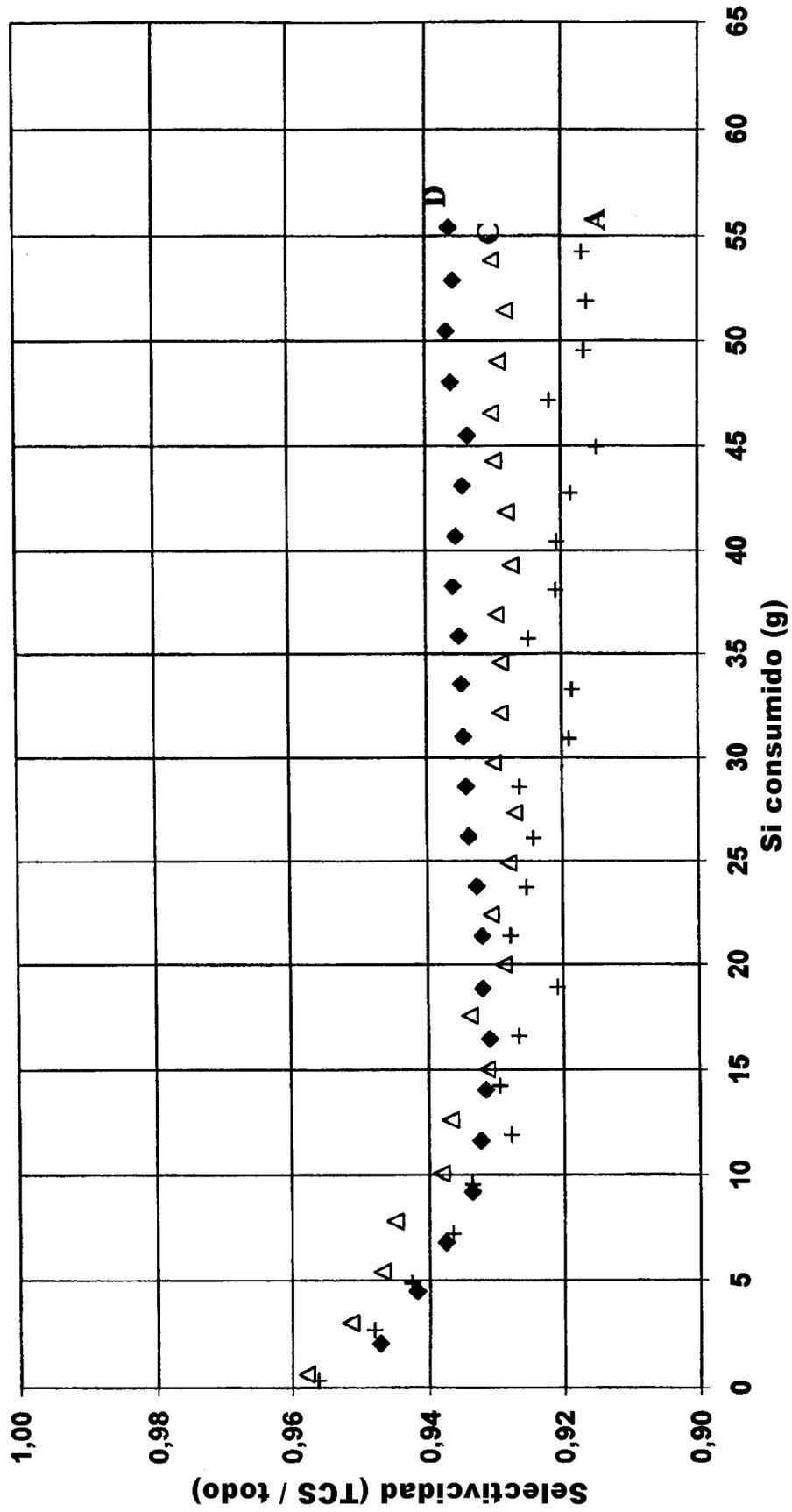


Fig.2

Selectividad a 340°C.

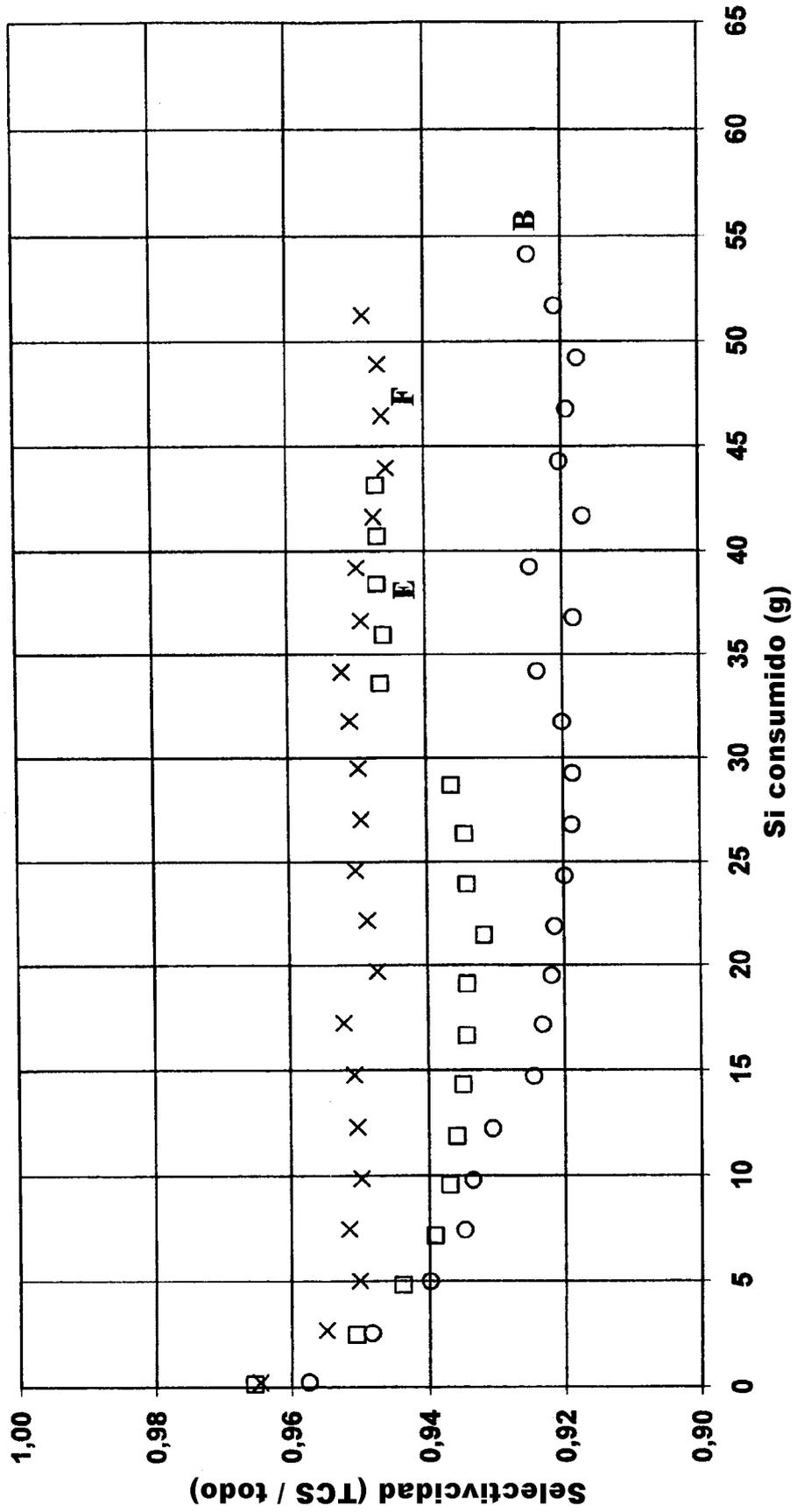


Fig. 3

Selectividad a 340°C.

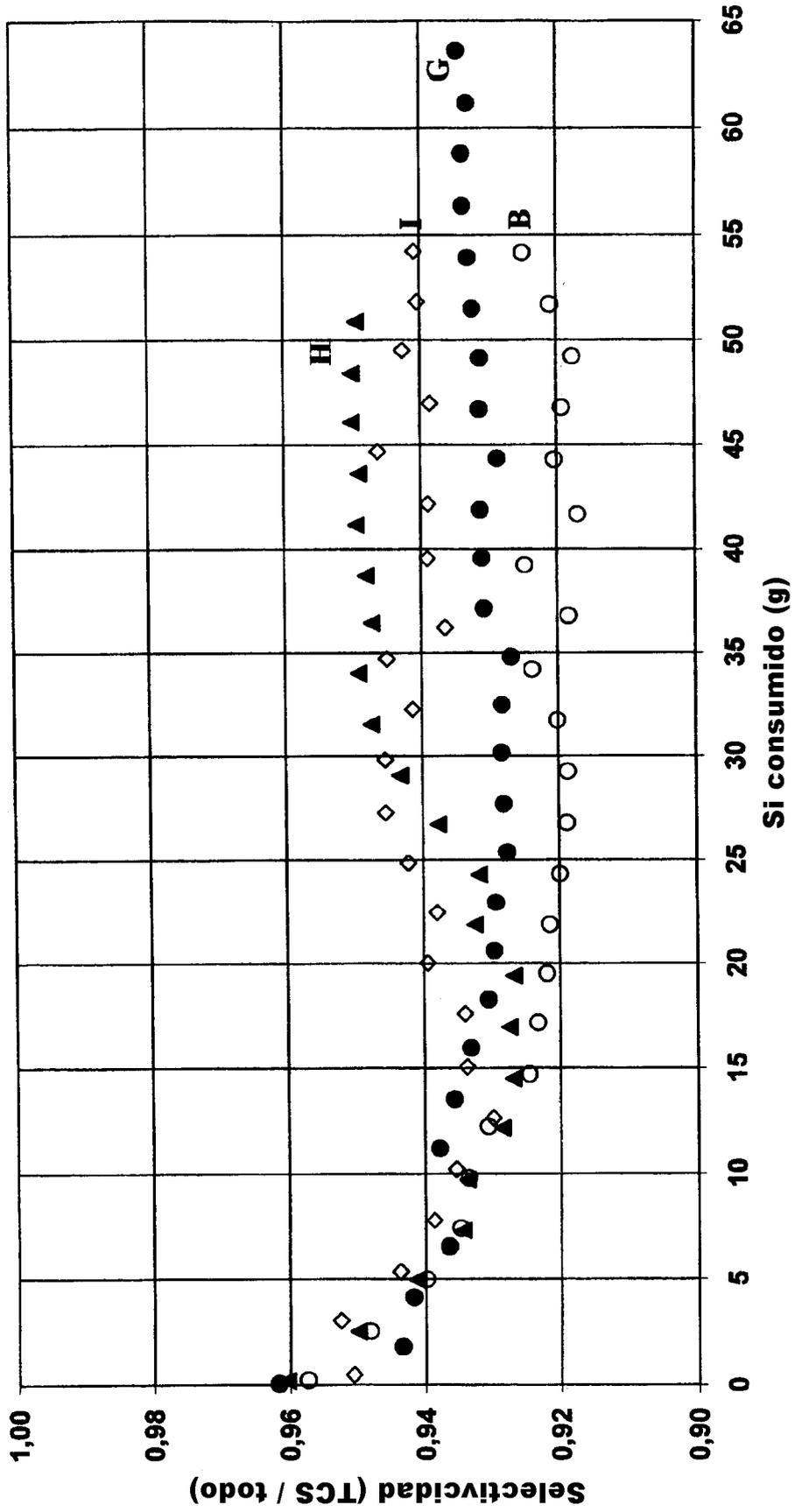


Fig.4