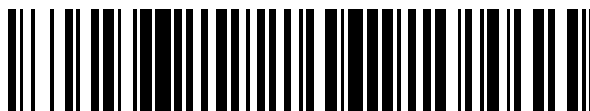


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 438**

51 Int. Cl.:

C01B 33/027 (2006.01)

B01J 8/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.11.2016 PCT/EP2016/077031**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.06.2017 WO17092985**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2016 E 16794302 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3288894**

54 Título: **Reactor de lecho turbulento y procedimiento para la producción de granulado de silicio policristalino**

30 Prioridad:

02.12.2015 DE 102015224120

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

15.02.2019

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**PEDRON, SIMON y
BAUMANN, BERNHARD**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 700 438 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

Reactor de lecho turbulento y procedimiento para la producción de granulado de silicio policristalino

La invención se refiere a un reactor de lecho turbulento y a un procedimiento para la producción de granulado de silicio policristalino.

5 El granulado de silicio policristalino se produce en un reactor de lecho turbulento, o bien de lecho fluidizado. Esto se efectúa mediante fluidización de partículas de silicio por medio de una corriente gaseosa en un lecho turbulento, calentándose éste a temperaturas elevadas a través de un dispositivo de calefacción. Mediante adición de un gas de reacción que contiene silicio se efectúa una reacción de precipitación en la superficie caliente de las partículas. En este caso precipita silicio elemental sobre las partículas de silicio, y las partículas individuales
10 aumentan en diámetro. Mediante la extracción regular de partículas aumentadas y la adición de partículas germen de silicio más reducidas, el procedimiento se puede realizar continuamente con todas las ventajas vinculadas al mismo. Como gas educto que contiene silicio se describen compuestos halogenados de silicio (por ejemplo clorosilanos o bromosilanos), monosilano (SiH_4), así como mezclas de estos gases con hidrógeno.

15 Tales procedimientos de precipitación y dispositivos a tal efecto son conocidos. El correspondiente estado de la técnica, así como los diversos requisitos en un material para un tubo de reactor de un reactor de lecho turbulento para la producción de granulado de silicio policristalino, se exponen en el documento DE 102014212049. Esta solicitud da a conocer un reactor de lecho turbulento con un tubo de reactor cuyo cuerpo básico está constituido al menos en un 60 % en peso por carburo de silicio, presentando el cuerpo básico, al menos en su lado interno, un revestimiento de CVD con un grosor de capa de al menos 5 μm , que está constituido al menos en un 99,995 % en
20 peso por carburo de silicio. El carburo de silicio presenta el comportamiento de rotura frágil típico de materiales cerámicos. Por lo demás, debido al elevado módulo E, por regla general > 200 Gpa, se pueden desarrollar tensiones elevadas inducidas térmicamente durante el funcionamiento del reactor. Para mantener reducidas estas tensiones, la estructura del reactor y el control del proceso se deben configurar de modo que los gradientes de temperatura en sentido axial, radial y tangencial sean lo menores posible.

25 Es tarea de la presente invención la mejora ulterior de un reactor de lecho fijo para la producción de granulado de silicio policristalino, así como del procedimiento para la producción de granulado de silicio policristalino.

Esta tarea se soluciona mediante un reactor de lecho turbulento que comprende un depósito de reactor (1), un tubo de reactor (2) y un fondo de reactor (15) dentro del depósito del reactor (1), estando constituido el tubo del reactor (2) por un cuerpo básico y un revestimiento superficial, y encontrándose una camisa intermedia (3) entre una pared
30 externa del tubo del reactor (2) y una pared interna del depósito del reactor (1), que comprende además un dispositivo de calefacción (5), al menos una tobera de gas de fondo (9) para la alimentación de gas de fluidización, así como al menos una tobera de gas secundaria (10) para la alimentación de gas de reacción, una instalación de alimentación (11) para alimentar partículas germen de silicio, un conducto de extracción (14) para granulado de silicio policristalino, así como una instalación para la descarga de gas de escape del reactor (16), caracterizado por
35 que el cuerpo básico del tubo del reactor está constituido por un material básico con un contenido en cenizas < 2000 ppmw y el revestimiento superficial es un revestimiento de CVD con un grosor de capa de 5 μm a 700 μm , que está constituido por carburo de silicio al menos en un 99,995 % en peso.

El cuerpo básico del tubo del reactor está constituido preferentemente por un material básico con un contenido en cenizas < 50 ppmw, de modo especialmente preferente por un material básico con un contenido en cenizas < 1
40 ppmw. El material básico tiene preferentemente un coeficiente de dilatación térmico (valor medio entre 20 y 1000°C) de $3,5 \cdot 10^{-6}$ a $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, preferentemente de $4 \cdot 10^{-6}$ a $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. De modo especialmente preferente, el coeficiente de dilatación térmica del material básico corresponde al coeficiente de dilatación térmica de carburo de silicio ($4,6 \cdot 10^{-6}$ a $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

45 Por consiguiente, de modo preferente, cuerpo básico y revestimiento tienen esencialmente los mismos coeficientes de expansión térmica.

Como material básico son apropiados grafito prensado por vía isotáctica, así como materiales cuyo componente principal es carbono y poseen las citadas propiedades. Éstos son, a modo de ejemplo, un carbono reforzado con fibra de carbono adaptado (material CFC), un material compuesto de carbono-carbono (C/C) o una lámina de grafito arrollada. En el caso del material básico se trata preferentemente de grafito prensado por vía isotáctica, que se
50 denomina también isografito de manera abreviada.

El revestimiento superficial con SiC se sitúa en el lado interior del tubo, o en el lado interior del tubo y exterior del tubo, del tubo del reactor. Las superficies frontales del tubo del reactor pueden presentar igualmente un revestimiento superficial.

La profundidad de penetración del revestimiento de CVD en el material básico es preferentemente menor que 2,5 veces la profundidad de rugosidad máxima R_{max} .

El revestimiento de CVD con Si tiene preferentemente un grosor de capa de 15 a 500 μm , de modo especialmente preferente un grosor de capa de 50 a 200 μm .

- 5 Los materiales para el tubo del reactor empleados según la invención posibilitan un empleo hasta una temperatura de al menos 1600°C, lo que representa una ventaja, por ejemplo frente al nitruro de silicio propuesto en el estado de la técnica, que es estable solo hasta 1250°C.

10 El tubo de grafito se puede producir en una pieza, pero también en varias piezas, es decir, a partir de dos o más secciones de tubo. De este modo, por una parte se puede facilitar la fabricación, por otra parte, en el caso de defecto, también se pueden sustituir solo secciones separadas. El revestimiento del tubo de grafito, o bien de partes del tubo de grafito con carburo de silicio, se efectúa en un reactor de CVD de modo conocido.

En el reactor de lecho turbulento según la invención, la camisa intermedia contiene preferentemente un material aislante y está cargada con un gas inerte, o bien se lava con un gas inerte. Como gas inerte se emplea preferentemente nitrógeno.

- 15 La presión en la camisa intermedia es preferentemente más elevada que en el espacio de reacción.

20 La elevada pureza del revestimiento de SiC, de al menos un 99,995 % en peso de SiC, asegura que las sustancias de dopaje (donadores y aceptores de electrones, a modo de ejemplo B, Al, As, P), metales, carbono, oxígeno o compuestos químicos de estas sustancias en las zonas próximas a la superficie del tubo del reactor, se presentan solo en bajas concentraciones, de modo que los elementos separados no pueden llegar al lecho turbulento en cantidad mencionable mediante difusión ni mediante abrasión.

En la superficie no está contenido silicio libre ni carbono libre. De este modo se da la inercia frente a H_2 , clorosilanos, HCl y N_2 .

Mediante el revestimiento de CVD altamente puro se impide una contaminación del granulado de silicio policristalino, ya que se transfirieron cantidades mencionables de carbono del SiC puro solo en contacto con silicio líquido.

- 25 La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de granulado de silicio policristalino en el reactor de lecho turbulento según la invención con tubo de reactor novedoso, que comprende fluidización de partículas germen de silicio de una corriente gaseosa en un lecho turbulento, que se calienta por medio de un dispositivo de calefacción, precipitando silicio policristalino en las superficies calientes de las partículas germen de silicio mediante adición de un gas de reacción que contiene silicio, mediante lo cual se produce el granulado de silicio policristalino.
- 30

El granulado de silicio policristalino producido se descarga del reactor de lecho turbulento. A continuación se eliminan preferentemente depósitos de silicio en paredes del tubo del reactor y otros componentes del reactor mediante alimentación de un gas corrosivo en la zona de reacción. El gas corrosivo contiene preferentemente cloruro de hidrógeno o tetracloruro de silicio.

- 35 Es igualmente preferente alimentar continuamente gas corrosivo durante la precipitación de silicio policristalino en las superficies de partículas germen de silicio para evitar depósitos de silicio en paredes del tubo del reactor y otros componentes del reactor. La alimentación del gas corrosivo se efectúa preferentemente de manera local en la denominada zona de alojamiento libre, que designa el espacio de gas sobre el lecho turbulento. Por lo tanto, el depósito de pared se puede corroer también cíclicamente en alternancia con el proceso de precipitación. De manera alternativa, en el proceso de precipitación se puede añadir continuamente gas corrosivo de manera local, para evitar la producción del depósito de pared.
- 40

El procedimiento se realiza preferentemente de manera continua descargándose del reactor partículas que han crecido en diámetro mediante precipitación, y añadiéndose con dosificación partículas germen de silicio frescas.

- 45 Como gas de reacción que contiene silicio se emplea preferentemente triclorosilano. La temperatura del lecho turbulento en la zona de reacción asciende en este caso a más de 900°C, y preferentemente más de 1000°C. La temperatura del lecho turbulento asciende preferentemente al menos a 1100°C, de modo especialmente preferente al menos a 1150°C, y de modo muy especialmente preferente al menos 1200°C. La temperatura del lecho turbulento en la zona de reacción puede ascender a 1300-1400°C. La temperatura del lecho turbulento en la zona de reacción asciende preferentemente a 1150°C hasta 1250°C. En este intervalo de temperaturas se obtiene un máximo de velocidad de precipitación, que desciende de nuevo a temperaturas aún más elevadas. Es igualmente preferente emplear monosilano como gas de reacción que contiene silicio. La temperatura del lecho turbulento en la zona de
- 50

reacción asciende preferentemente a 550-850°C. Además es preferente emplear diclorosilano como gas de reacción que contiene silicio. La temperatura del lecho turbulento en la zona de reacción asciende preferentemente a 600-1000°C. En el caso del gas de fluidización se trata preferentemente de hidrógeno.

5 El gas de reacción se atomiza en el lecho turbulento a través de una o varias toberas. Las velocidades de gas locales en la salida de las toberas ascienden preferentemente a 0,5 hasta 200 m/s. La concentración del gas de reacción que contiene silicio, referida a la cantidad de gas total que atraviesa el lecho turbulento, asciende preferentemente a un 5 % en moles hasta un 50 % en moles, de modo especialmente preferente un 15 % en moles a un 40 % en moles.

10 La concentración del gas de reacción que contiene silicio en las toberas de gas de reacción, referida a la cantidad de gas total que atraviesa las toberas de gas de reacción, asciende preferentemente a un 20 % en moles hasta un 80 % en moles, de modo especialmente preferente un 30 % en moles a un 60 % en moles. Como gas de reacción que contiene silicio se emplea preferentemente triclorosilano.

La presión del reactor absoluta oscila en el intervalo de 1 a 10 bar, preferentemente en el intervalo de 1,5 a 5,5 bar.

15 En el caso de un reactor con un diámetro, por ejemplo, de 400 mm, la corriente másica de gas de reacción que contiene silicio asciende preferentemente a 30 hasta 600 kg/h. La corriente volumétrica de hidrógeno asciende preferentemente a 100 hasta 300 Nm³/h. Para reactores mayores son preferentes cantidades más elevadas de gas de reacción que contiene silicio y H₂.

20 Para el especialista es evidente que algunos parámetros del proceso son idealmente dependientes del tamaño del reactor. Por lo tanto, a continuación se citan datos de funcionamiento normalizados al área de sección transversal del reactor, en los que se aplica preferentemente el procedimiento según la invención.

25 La corriente másica específica de gas de reacción que contiene silicio asciende preferentemente a 400 - 6500 kg/(h*m²). La corriente volumétrica de hidrógeno específica asciende preferentemente a 800-4000 Nm³/(h*m²). El peso del lecho específico asciende preferentemente a 700-2000 kg/m². La tasa específica de dosificación de partículas germen de silicio asciende preferentemente a 7-25 kg/(h*m²). El rendimiento específico de calefacción del reactor asciende preferentemente a 800-3000 kW/m². El tiempo de residencia del gas de reacción en el lecho turbulento asciende preferentemente a 0,1 hasta 10 s, de modo especialmente preferente a 0,2 hasta 5 s. Las características indicadas respecto a las formas de realización del procedimiento según la invención indicadas anteriormente se pueden transferir correspondientemente al dispositivo según la invención. Al contrario, las características indicadas respecto a las formas de realización del procedimiento según la invención se pueden transferir correspondientemente al procedimiento según la invención. Estas y otras características de las formas de realización según la invención se explican en la descripción de figuras y en las reivindicaciones. Las características individuales se pueden realizar por separado, o bien en combinación, como formas de realización de la invención. Además, éstas pueden describir realizaciones ventajosas, que son patentables de manera independiente.

Breve descripción de la figura

35 La Fig. 1 muestra la estructura esquemática de un reactor de lecho turbulento

Lista de signos de referencia

- | | | |
|----|----|--|
| | 1 | Depósito del reactor |
| | 2 | Tubo del reactor |
| | 3 | Camisa intermedia |
| 40 | 4 | Lecho turbulento |
| | 5 | Dispositivo de calefacción |
| | 6 | Gas de reacción |
| | 7 | Gas de fluidización |
| | 8 | Cabeza del reactor |
| 45 | 9 | Toberas de gas de fondo |
| | 10 | Toberas de gas secundario |
| | 11 | Instalación de alimentación de semilla |
| | 12 | Semilla |

- 13 Granulado de silicio policristalino
- 14 Conducto de extracción
- 15 Fondo del reactor
- 16 Gas de escape del reactor

5 El reactor de lecho turbulento está constituido por un depósito de reactor 1, en el que está insertado un tubo de reactor 2. Entre la pared interna del depósito del reactor 1 y la pared externa del tubo del reactor 2 se encuentra una camisa intermedia 3. La camisa intermedia 3 comprende material aislante y está cargada con un gas inerte, o bien se lava con un gas inerte. La presión en la camisa intermedia 3 es más elevada que en el espacio de reacción, que se limita por las paredes del tubo del reactor 2. En el interior del tubo del reactor 2 se encuentra el lecho turbulento 4 de granulado de polisilicio. El espacio de gas sobre el lecho turbulento (sobre la línea discontinua) se designa habitualmente "zona de alojamiento libre". El lecho turbulento 4 se calienta por medio de un dispositivo de calefacción 5. Como gases de alimentación se alimentan al reactor el gas de fluidización 7 y la mezcla de gases de reacción 6. En este caso, la alimentación de gas se efectúa selectivamente a través de toberas. El gas de fluidización 7 se alimenta a través de toberas de gas de fondo 9, y la mezcla de gases de reacción se alimenta a través de las denominadas toberas de gas secundario (toberas de gas de reacción) 10.

La altura de las toberas de gas secundario 10 se puede diferenciar de la altura de las toberas de gas de fondo 9. Mediante la disposición de toberas, en el reactor se forma un lecho turbulento borboteante 4 con inyección de gas secundario vertical adicional.

20 La cabeza del reactor 8 puede tener una sección transversal mayor que el lecho turbulento 4. A través de una instalación de alimentación de semillas 11 con motor eléctrico M se alimenta semilla 12 al reactor en la cabeza del reactor 8. El granulado de silicio policristalino 13 se extrae a través de un conducto de extracción 14 en el fondo del reactor 15. En la cabeza del reactor 8 se extrae el gas de escape del reactor 16.

Precipitación

25 En un reactor de lecho turbulento se precipita granulado de silicio altamente puro a partir de triclorosilano. Como gas de fluidización se emplea hidrógeno. La precipitación tiene lugar a una presión de 300 kPa (abs) en un tubo de reactor con un diámetro interno de 500 mm. Se extrae continuamente producto y se regula la alimentación de semilla de modo que el diámetro de Sauter del producto asciende a $1000 \pm 50 \mu\text{m}$. La camisa intermedia se lava con nitrógeno. En total se alimentan 800 kg/h de gas, estando constituido un 17,5 % en moles del mismo por triclorosilano, y el resto por hidrógeno.

30 Ejemplo 1

Si el tubo del reactor está constituido por isografito con un coeficiente de expansión térmica de $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ con revestimiento de CVD de un grosor de capa medio de 200 μm , se puede alcanzar una temperatura de lecho turbulento de 1200°C. El gas de reacción reacciona hasta equilibrio. Por consiguiente, se pudieron precipitar por hora 38,9 kg de silicio. Resulta un rendimiento referido a la superficie de $198 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ de silicio.

35 Ejemplo comparativo 1

40 Por el contrario, si el tubo de reacción está constituido por cuarzo se puede alcanzar únicamente una temperatura de lecho turbulento de 980°C, ya que, en caso contrario, a largo plazo se sobrepasa una temperatura de 1150°C en el lado externo del tubo del reactor. Se pudieron precipitar por hora 29,8 kg de silicio (90 % del rendimiento de equilibrio). Por consiguiente, resulta un rendimiento referido a la superficie de $152 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ de silicio. Las diferencias en los valores medios de contenidos en sustancia de dopaje, carbono y metal en el producto entre ambos procesos son menores que la variación estadística.

Ejemplo comparativo 2

45 No obstante, si el tubo de reacción está constituido por isografito sin tratamiento superficial, el hidrógeno ataca al carbono libre del tubo. Esto conduce a una merma de la estabilidad mecánica del tubo del reactor hasta el fallo del componente. La consecuencia es un intercambio de sustancias entre la camisa intermedia y el espacio de reacción. Durante el proceso, el hidrógeno puede reaccionar con un calentador que contiene carbono y el nitrógeno utilizado como gas inerte para dar el producto tóxico HCN. En el proceso de precipitación, el producto entra en contacto con contaminaciones del espacio de calefacción y el carbono del tubo del reactor. También se incorpora nitrógeno en el producto. Los silanos reaccionan en la superficie caliente del calentador para dar nitruro de silicio, que forma crecimientos blancos en el mismo. El contacto con granulado conductivo caliente puede llevar también a un cortocircuito a tierra del calentador en el caso extremo. Además, el reactor se debe retirar del servicio. El tubo del reactor ya no es empleable para otros procesos.

Ejemplo comparativo 3

- 5 Un tubo de grafito de vibración con un coeficiente medio de expansión térmica de 2,8 pm/K presenta grietas ya tras el revestimiento. Si bien se puede poner en funcionamiento un proceso con 1200°C de temperatura, el material básico es atacado lentamente por el hidrógeno. Los compuestos que se forman, metano y silanos carburados, conducen a la contaminación del producto con carbono y a la introducción de silanos carburados y metano en la fase de gas de escape, lo que conduce a problemas en la destilación subsiguiente.

Ejemplo comparativo 4

- 10 Si el tubo está constituido por SiSiC con revestimiento de SiC, el gradiente de temperatura radial en la zona de calefacción está limitado a 13 K/mm.
- 15 Si se emplea un tubo de reactor según la invención, el gradiente de temperatura radial está limitado a 21 K/mm. En la práctica, esto significa que, en un proceso con tubo de SiC, la zona de calefacción se calienta más tiempo que en un proceso con tubo de grafito revestido. Esto limita la libertad en el proceso, en especial en la selección de la altura del lecho turbulento. La anterior descripción de formas de realización ejemplares se debe entender a modo de ejemplo. La divulgación efectuada de este modo posibilita al especialista entender por una parte la presente invención, y las ventajas vinculadas a la misma.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Reactor de lecho turbulento para la producción de granulado de silicio policristalino, que comprende un depósito de reactor (1), un tubo de reactor (2) y un fondo de reactor (15) dentro del depósito del reactor (1), estando constituido el tubo del reactor (2) por un cuerpo básico y un revestimiento superficial, y encontrándose una camisa intermedia (3) entre una pared externa del tubo del reactor (2) y una pared interna del depósito del reactor (1), que comprende además un dispositivo de calefacción (5), al menos una tobera de gas de fondo (9) para la alimentación de gas de fluidización, así como al menos una tobera de gas secundaria (10) para la alimentación de gas de reacción, una instalación de alimentación (11) para alimentar partículas germen de silicio, un conducto de extracción (14) para granulado de silicio policristalino, así como una instalación para la descarga de gas de escape del reactor (16), caracterizado por que el cuerpo básico del tubo del reactor está constituido por un material básico con un contenido en cenizas < 2000 ppmw y el revestimiento superficial es un revestimiento de CVD con un grosor de capa de 5 µm a 700 µm, que está constituido por carburo de silicio al menos en un 99,995 % en peso.
- 10 2.- Reactor de lecho turbulento según la reivindicación 1, caracterizado por que el cuerpo básico del tubo del reactor (2) está constituido por un material básico con un contenido en cenizas < 50 ppmw, preferentemente por un material básico con un contenido en cenizas < 1 ppmw.
- 15 3.- Reactor de lecho turbulento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el material básico tiene un coeficiente de expansión térmica (valor medio entre 20 y 1000°C) de $3,5 \cdot 10^{-6}$ a $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
- 4.- Reactor de lecho turbulento según la reivindicación 3, caracterizado por que el coeficiente de expansión térmica del material básico corresponde al coeficiente de expansión térmica de carburo de silicio ($4,6 \cdot 10^{-6}$ a $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).
- 20 5.- Reactor de lecho turbulento según la reivindicación 3, caracterizado por que el material básico es grafito prensado por vía isotáctica o carbono reforzado con fibra de carbono (material CFC), o un material compuesto de carbono-carbono (C/C) o una lámina de grafito arrollada.
- 6.- Reactor de lecho turbulento según la reivindicación 5, caracterizado por que el material básico es grafito prensado por vía isotáctica.
- 25 7.- Reactor de lecho turbulento según una de las reivindicaciones 1 a 6, presentando el revestimiento de CVD un grosor de capa de 15 - 500 µm.
- 8.- Reactor de lecho turbulento según una de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo la camisa intermedia (3) un material aislante, y estando cargada o lavándose ésta con un gas inerte.
- 30 9.- Procedimiento para la producción de granulado de silicio policristalino que comprende fluidización de partículas germen de silicio por medio de una corriente gaseosa en un lecho turbulento, que se calienta por medio de un dispositivo de calefacción, precipitando silicio policristalino en las superficies calientes de las partículas germen de silicio mediante adición de un gas de reacción que contiene silicio, mediante lo cual se produce el granulado de silicio policristalino, caracterizado por que se lleva a cabo en un reactor de lecho turbulento según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 35 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, descargándose el granulado de silicio policristalino del reactor de lecho turbulento y eliminándose a continuación depósitos de silicio en paredes del tubo del reactor y otros componentes del reactor mediante alimentación de un gas corrosivo en la zona de reacción.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, conteniendo el gas corrosivo cloruro de hidrógeno o tetracloruro de silicio.

Fig. 1

